

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 12 日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/087935 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 65/00 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
A61J 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082197
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 29 日(29.11.2013)
- (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 2012-265867 2012 年 12 月 5 日(05.12.2012) JP
特願 2013-171819 2013 年 8 月 22 日(22.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤口太一(SAWAGUCHI Taichi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 足達慧(ADACHI Satoshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 宮澤慎介(MIYAZAWA Shinsuke); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 相澤希(AIZAWA Nozomi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 野田直人, 外(NODA Naoto et al.); 〒1160014 東京都荒川区東日暮里三丁目 4 3 番 9 号ビジュアル・シティー 401 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MEDICAL DRUG CONTAINER USING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びそれを用いた医療用薬剤容器

(57) Abstract: A medical drug container which adsorbs very little protein over time is manufactured using a resin composition which comprises 50 to 99 weight% of a norbornene polymer and 1 to 50 weight% of a hydrogenated styrene thermoplastic elastomer, wherein the content of low-molecular weight component which has a weight-average molecular weight of 1000 or less is 3 weight% or less.

(57) 要約: ノルボルネン系重合体 50～99 重量%と水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー 1～50 重量%とを含有する、重量平均分子量が 1000 以下の低分子量成分含量が 3 重量%以下である樹脂組成物を用いて、タンパク質の経時吸着のきわめて少ない医療用の薬剤容器を製造する。



WO 2014/087935 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及びそれを用いた医療用薬剤容器

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及びそれを用いたタンパク質の吸着の少ない医療用薬剤容器に関するものである。

背景技術

[0002] 薬剤容器の材料として、環状オレフィン系樹脂を用いた多層フィルムが知られている（特許文献1）。この場合、低分子量成分含量について、何も開示されていないし、ましてや、該フィルムへのタンパク質の吸着については何も開示されていない。また、環状オレフィン系樹脂は、バリア層、接着層の一成分として用いられており、薬剤に接触する最内面のシール層はオレフィン系樹脂が用いられている。

[0003] 包装袋などの容器を形成可能な、基材層とシーラント層とを含む積層フィルムにおいて、シーラント層が、主成分として環状ポリオレフィン系樹脂を含むことが知られている（特許文献2）。この場合、内容物の成分が容器内壁に吸着したり、容器から内容物へ低分子量成分（残留モノマーやその多量体など）が溶出したりすることによる、内容物の組成変化や内容物汚染のおそれが可及的に低減されることが開示されている。しかし、環状ポリオレフィン系樹脂に配合する水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーや、低分子量成分含量などについて何も開示されていない。

[0004] また、ブロー成形容器の製造に用いる脂環式構造含有重合体樹脂材料として、脂環式構造含有重合体樹脂以外に、軟質重合体として、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーであるスチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体の水素添加物を配合することができることは知られている（特許文献3）。しかし、これらの軟質重合体を配合した具体例は開示されていない。また、低分子量成分含量について何も開示されていない。

[0005] また、透明性と耐衝撃性と低応力白化のバランスに優れたシクロオレフィ

ン系共重合体樹脂組成物として、シクロオレフィン系共重合体に、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと、イソブチレンを主体とする重合体ブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体を配合することができることは知られている（特許文献４）。しかし、この場合、低分子量成分含量について何も開示されていない。

[0006] ところで、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーのペレットを乾燥して、低揮発成分量を低減した成形用材料から成形された成形品は、成形時の発泡によるミクロボイドが生じず、強度低下のないフィルム状又はシート状成形品を与えることが知られている（特許文献５）。しかし、この場合、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーを配合することは、何も開示されていない。

[0007] また、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂に、それと非相溶な配合剤を微小なミクロドメインとして分散させた樹脂組成物からなる光学材料が、各種の塗料や膜との接着性が改良でき、透明性などの外観も良好であることが知られている（特許文献６）。この場合、配合剤の配合量は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂１００重量部に対し、０．００１～０．８重量部であり、１重量％未満である。また、低分子量成分含量について何も開示されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献１：特開２００９－０５６７７５号公報
特許文献２：特開２００５－２５４５０８号公報
特許文献３：特開２０００－１５４２３８号公報
特許文献４：特開２０１２－０９７１４６号公報
特許文献５：特開平３－２２３３２８号公報
特許文献６：特開平５－２４７３２４号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] かかる従来技術の下、本発明者らは、ノルボルネン系重合体に、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーを配合した樹脂組成物からなる容器に、タンパク質を含有する薬剤を入れた場合に、容器へのタンパク質の吸着量が経時的に増加することを確認した。

[0010] そこで本発明者らは、ノルボルネン系重合体に、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーを配合した樹脂組成物からなる容器へのタンパク質の吸着をより低減するべく鋭意検討した結果、前記樹脂組成物において、重量平均分子量1000以下の低分子量成分含量が3重量%以下である樹脂組成物を用いると、タンパク質の吸着を劇的に抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

課題を解決するための手段

[0011] かくして本発明によれば、ノルボルネン系重合体50～99重量%と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー1～50重量%とを含有する、重量平均分子量が1000以下の低分子量成分含量が3重量%以下である樹脂組成物が提供される。

[0012] また、本発明によれば、ノルボルネン系重合体が、ノルボルネン系開環重合体水素添加物である前記の樹脂組成物が提供される。

[0013] また、本発明によれば、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体、スチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体、部分水添スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体、及びスチレン・（エチレンーエチレン／プロピレン）ースチレンブロック共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一つの水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーである前記の樹脂組成物が提供される。

[0014] また、本発明によれば、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体である前記の樹脂組成物が提供される。

[0015] また、本発明によれば、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体である前記の樹脂組成物が提供される。

[0016] また、本発明によれば、樹脂組成物が、(Ⅰ) ノルボルネン系重合体の低分子量成分の蒸発除去、(ⅠⅠ) ノルボルネン系重合体の良溶媒と貧溶媒とを用いた再沈、(ⅠⅠⅠ) 成形加工前のペレットに対する予備乾燥、のいずれかの方法の単独で、又は組み合わせにより得た、重量平均分子量が1000以下の低分子量成分含量が3重量%以下の樹脂組成物である前記の樹脂組成物が提供される。

[0017] また、本発明によれば、前記のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる医療用薬剤容器が提供される。

[0018] また、本発明によれば、医療用薬剤がタンパク質を含むものである前記の医療用薬剤容器が提供される。

発明の効果

[0019] 本発明の樹脂組成物を用いてなる医療用薬剤容器は、医療用薬剤がタンパク質を含むものである場合に、容器へのタンパク質の吸着が劇的に抑制できるという著効が得られる。

発明を実施するための形態

[0020] <ノルボルネン系重合体>

ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン骨格を有する単量体であるノルボルネン系単量体を重合してなるものであり、開環重合によって得られるものと、付加重合によって得られるものに大別される。

[0021] 開環重合によって得られるものとして、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びノルボルネン系単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環重合体、ならびにこれらの水素化物などが挙げられる。付加重合によって得られるものとしてノルボルネン系単量体の付加重合体及びノルボルネン系単量体とこれと共重合可能なその他の単量体との付加重合体などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素化物が、耐

熱性、機械的強度、及び防湿性などの観点から好ましい。

[0022] ノルボルネン系単量体としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）及びその誘導体（環に置換基を有するもの）、トリシクロ [4. 3. 0^{1, 6}. 1^{2, 5}] デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）及びその誘導体、7, 8-ベンゾトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカ-3-エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう）及びその誘導体、並びにテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）及びその誘導体、などが挙げられる。

[0023] 置換基としては、アルキル基、アルキレン基、ビニル基、アルコキシカルボニル基、アルキリデン基などが例示でき、上記ノルボルネン系単量体は、これらを2種以上有していてもよい。具体的には、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、及び8-エチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどが挙げられる。

[0024] これらのノルボルネン系単量体は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0025] ノルボルネン系単量体と開環共重合可能な他の単量体としては、シクロヘキセン、シクロヘブテン、及びシクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体などを挙げることができる。

[0026] これらの、ノルボルネン系単量体と開環共重合可能なその他の単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。ノルボルネン系単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体とを開環共重合する場合は、開環重合体中のノルボルネン系単量体由来の構造単位と開環共重合可能なその他の単量体由来の構造単位との割合が、重量比で通常70 : 30 ~ 99 : 1、好ましくは80 : 20 ~ 99 : 1、より好ましくは90 :

10～99：1の範囲となるように適宜選択される。

[0027] ノルボルネン系単量体と付加共重合可能なその他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの炭素数2～20の α -オレフィン、及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、及びこれらの誘導体；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, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

[0028] これらの、ノルボルネン系単量体と付加共重合可能なその他の単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。ノルボルネン系単量体とこれと付加共重合可能なその他の単量体とを付加共重合する場合は、付加重合体中のノルボルネン系単量体由来の構造単位と付加共重合可能なその他の単量体由来の構造単位との割合が、重量比で通常30：70～99：1、好ましくは50：50～97：3、より好ましくは70：30～95：5の範囲となるように適宜選択される。

[0029] ノルボルネン系単量体の開環重合体、又はノルボルネン系単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環重合体は、単量体成分を、公知の開環重合触媒の存在下で重合して得ることができる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、オスミウムなどの金属のハロゲン化物と、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物、及び還元剤とからなる触媒、又は、チタン、ジルコニウム、タングステン、及びモリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

[0030] ノルボルネン系単量体の開環重合体水素化物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に、ニッケル及びパラジウムに代表される遷移金属を含む公知の水素化触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより得ること

ができる。

[0031] ノルボルネン系単量体の付加重合体、又はノルボルネン系単量体とこれと共重合可能なその他の単量体との付加重合体は、これらの単量体を、公知の付加重合触媒、例えば、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合させて得ることができる。

[0032] <水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー>

本発明で使用される水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーにおける「水素添加」の意味は、水素添加したもののこと、又は、重合性単量体としてブチレンなどの炭素－炭素二重結合を1個有するものを用い、重合後、結果として水素添加したものと同等なもののことを言う。本発明において、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーには、「水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体」と、「芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体」とがある。

[0033] <水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体>

水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体は、ハードセグメントであるポリスチレンブロックと、ソフトセグメントである共役ジエン重合体ブロックとを有するものであり、低温では加硫ゴム状物性を示し、加熱状態では加熱溶融して流動性を示すものである。

[0034] 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体としては、スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン－エチレン／プロピレン－スチレンブロック共重合体（SEPS）、部分水添スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロック共重合体（部分水添SEBS）、及びスチレン－（エチレン－エチレン／プロピレン）－スチレンブロック共重合体（SEEPS）などが例示される。これらの中でも、樹脂組成物の透明性や耐光性の観点か

らスチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）、及びスチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体（SEPS）などの共役ジエン部分の水素転化率が実質的に100%であるものが好ましく、特にスチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）が、特に好ましい。

[0035] 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、容器に使用した場合の機械的強度や透明性の観点から、一般に、40,000～1,000,000の範囲であると好ましく、40,000～800,000の範囲であるとより好ましく、40,000～500,000の範囲であると特に好ましい。

[0036] そして、本発明において、本発明の樹脂組成物を容器に用いた場合の機械的強度や加工性を考慮すると、ノルボルネン系重合体と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーの芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体との重量割合は、ノルボルネン系重合体が50～99重量%、好ましくは60～95重量%、より好ましくは70～90重量%、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが1～50重量%、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%である。

[0037] <芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体>

本発明における芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体とは、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック及びイソブチレンを主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体である。

[0038] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*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 -メチルー*o*-メチルスチレン、 α -メチルー*m*-メチルスチレン、 α -メチルー*p*-メチルスチレン、 β -メチル

ーオームチルスチレン、 β ーメチルー m ーメチルスチレン、 β ーメチルー p ーメチルスチレン、2, 4, 6ートリメチルスチレン、 α ーメチルー2, 6ージメチルスチレン、 α ーメチルー2, 4ージメチルスチレン、 β ーメチルー2, 6ージメチルスチレン、 β ーメチルー2, 4ージメチルスチレン、 o ー、 m ー又は p ークロロスチレン、2, 6ージクロロスチレン、2, 4ージクロロスチレン、 α ークロロー o ークロロスチレン、 α ークロロー m ークロロスチレン、 α ークロロー p ークロロスチレン、 β ークロロー o ークロロスチレン、 β ークロロー m ークロロスチレン、 β ークロロー p ークロロスチレン、2, 4, 6ートリクロロスチレン、 α ークロロー2, 6ージクロロスチレン、 α ークロロー2, 4ージクロロスチレン、 β ークロロー2, 6ージクロロスチレン、 β ークロロー2, 4ージクロロスチレン、 o ー、 m ー又は p ー t ーブチルスチレン、 o ー、 m ー又は p ーメトキシスチレン、 o ー、 m ー又は p ークロロメチルスチレン、 o ー、 m ー又は p ー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、及びビニルナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、工業的な入手性やガラス転移温度の点から、スチレン、 α ーメチルスチレン、及びこれらの混合物が好ましく、特にスチレンが好ましい。

[0039] また、イソブチレン系重合体ブロックは、イソブチレンに由来するユニットが60重量%以上、好ましくは80重量%以上から構成される重合体ブロックである。

[0040] いずれの重合体ブロックも、共重合成分として、相互の単量体を使用することができるほか、その他のカチオン重合可能な単量体成分を使用することができる。このような単量体成分としては、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 β ーピネン、及びアセナフチレンなどの単量体が例示できる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0041] 脂肪族オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1ーブテン、2ーメチルー1ーブテン、3ーメチルー1ーブテン、ペンテン、ヘキセン

、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、及びノルボルネンなどが挙げられる。

[0042] ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、及びエチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

[0043] ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ) プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ) ブチルビニルエーテル、メチルプロピニルエーテル、及びエチルプロピニルエーテルなどが挙げられる。

[0044] シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、及びγ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

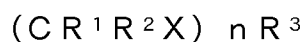
[0045] 本発明の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとから構成されている限り、その構造には特に制限はなく、例えば、直鎖状、分岐状、及び星状などの構造を有するブロック共重合体、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、及びマルチブロック共重合体などのいずれも選択可能である。好ましい構造としては、物性バランス及び成形加工性の点から、芳香族ビニル系重合体ブロック-イソブチレン系重合体ブロック-芳香族ビニル系重合体ブロックで構成されるトリブロック共重合体が挙げられる。これらは所望の物性及び／又は成形加工性を得る為に、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0046] 芳香族ビニル系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとの割合

に関しては、特に制限はないが、柔軟性、屈折率及びゴム弾性の点から、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体における（a）芳香族ビニル系重合体ブロックの含有量が15重量%以上であることが好ましく、30重量%超過35重量%以下であることがさらに好ましい。

[0047] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体の分子量にも特に制限はないが、流動性、成形加工性、及びゴム弾性などの面から、GPC測定による重量平均分子量で30,000～300,000であることが好ましく、30,000～250,000であることが特に好ましい。重量平均分子量が30,000よりも低い場合には機械的な物性が十分に発現されない傾向があり、一方300,000を超える場合には流動性、加工性が悪化する傾向がある。さらには加工安定性の観点からイソブチレン系ブロック共重合体の重量平均分子量／数平均分子量が1.4以下であることが好ましい。

[0048] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体の製造方法については特に制限はないが、例えば、下記一般式で表される化合物の存在下に、単量体成分を重合させることにより得られる。



（式中Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基又はアシロキシ基から選ばれる置換基、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～6の1価炭化水素基で R^1 、 R^2 は同一であっても異なっても良く、 R^3 は一価若しくは多価芳香族炭化水素基又は一価若しくは多価脂肪族炭化水素基であり、 n は1～6の自然数を示す。）

[0049] 上記一般式で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸などの存在下、炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。

[0050] 本発明で用いられる一般式の化合物の例としては、（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン、1,4-ビス（1-クロル-1-メチルエチル）ベ

ンゼン、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン、及び1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(t-ブチル)ベンゼンなどが挙げられる。これらの中でも、特に好ましいのはビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン $[C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2]$ 、及びトリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン $[(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3]$ である。

[0051] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体を製造する際には、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ 、 VCl_5 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、及び $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 及び $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物；などを好適に使用することができる。中でも触媒の反応性の高さ及び工業的な入手の容易さから、 $TiCl_4$ 、 BCl_3 、及び $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度などを考慮して設定することができる。上記一般式で表される化合物に対して、通常0.1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～50モル当量の範囲である。

[0052] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体の製造に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって、分子量分布の狭い、構造が制御された重合体を生成することができる。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、及び金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物などを挙げる

ことができる。

[0053] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体の重合は必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ、特に制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油；などを挙げることができる。

[0054] これらの溶媒は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性などのバランスを考慮して、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1～50 wt %、好ましくは5～35 wt %となるように決定される。

[0055] 実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃～-80℃である。

[0056] 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体の配合量は、ノルボルネン系重合体50～99重量%に対して、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体1～50重量%である。好ましくは、ノルボルネン系重合体100重量部に対して1～50重量部が好ましく、

3～25重量部がさらに好ましい。ブロック共重合体が少なすぎると耐衝撃性が不十分となり、逆に多すぎると剛性と耐衝撃性のバランスが悪くなるおそれがある。

[0057] <その他配合剤>

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、その他の各種配合剤（樹脂工業において通常用いられる配合剤）を単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

[0058] その他の配合剤としては、熱可塑性樹脂材料で通常用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料などの着色剤、可塑剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、及びその他の樹脂などの配合剤が挙げられる。

[0059] 老化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、及びイオウ系酸化防止剤などが挙げられるが、これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、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。酸化防止剤の配合量は、本発明の目的を損なわれない範囲で適宜選択されるが、ノルボルネン系重合体と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとを含有する樹脂組成物100重量%に対して通常0.001～5重量%、好ましくは0.01～3重量%、より好ましくは0.1～1重量%の範囲である。

[0060] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリレート系紫外線吸収剤、及び金属錯体系紫外線吸収剤などが挙げられる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。

[0061] 近赤外線吸収剤は、例えば、シアニン系近赤外線吸収剤；ピリリウム系赤外線吸収剤；スクワリリウム系近赤外線吸収剤；クロコニウム系赤外線吸収剤；アズレニウム系近赤外線吸収剤；フタロシアニン系近赤外線吸収剤；ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤；ナフトキノン系近赤外線吸収剤；アン

トラキノン系近赤外線吸収剤；インドフェノール系近赤外線吸収剤；アジ系近赤外線吸収剤；などが挙げられる。

[0062] 染料としては、均一に分散・溶解するものであれば特に限定されないが、本発明で用いられる樹脂組成物との相溶性が優るので油溶性染料（各種C. I. ソルベント染料）が広く用いられる。油溶性染料の具体例としてはThe Society of Dyers and Colourists社刊Color Index vol. 3に記載される各種のC. I. ソルベント染料などが挙げられる。

[0063] 顔料としては、ジアリリド系顔料、アゾレーキ系顔料、縮合アゾ系顔料、ペンズイミダゾロン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、及びアントラキノン系顔料などが挙げられる。

[0064] 可塑剤としては、燐酸トリエステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤、二価アルコールエステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤、及び主骨格が主にC-C又はC=C構造である常温で液状の炭化水素ポリマーなどが使用できるが、これらの中でも燐酸トリエステル系可塑剤が好ましく、トリクレジルフォスフェート及びトリキシリルフォスフェートが特に好ましい。

[0065] 帯電防止剤としては、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの長鎖アルキルアルコール、グリセリンモノステアレート、及びペンタエリスリトールモノステアレートなどの多価アルコールの脂肪酸エステルなどが挙げられるが、ステアリルアルコール及びベヘニルアルコールが特に好ましい。

[0066] その他の樹脂としては、柔軟性を付与するためのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

[0067] これらの配合剤の配合量は、本発明の目的を損なわれない範囲で適宜選択されるが、ノルボルネン系重合体と水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとの合計量100重量%に対して、通常0.001～5重量%、好ましくは0.01～1重量%の範囲である。

[0068] <樹脂組成物の製造方法>

本発明では、上記各成分を必要に応じて混合して使用される。混合方法は、重合体中に配合剤が十分に分散する方法であれば、特に限定されない。例えば、ミキサー、一軸混練機、二軸混練機、ロール、ブラベンダー、及び押出機などで樹脂を熔融状態で混練する方法、適当な溶剤に溶解して分散させて凝固法、キャスト法、又は直接乾燥法により溶剤を除去する方法などがある。

[0069] 二軸混練機を用いる場合、混練後は、通常は熔融状態で棒状に押出し、ストランドカッターで適当な長さに切り、ペレット化して用いられることが多い。

[0070] 重量平均分子量が1000以下の低分子量成分含量が3重量%以下である樹脂組成物を得るためには、(I) ノルボルネン系重合体の低分子量成分の蒸発除去（以下、この方法を「直接乾燥法」という）、(II) ノルボルネン系重合体の良溶媒と貧溶媒とを用いた再沈（以下、「再沈法」という）、(III) 成形加工前の樹脂組成物（通常はペレット状態）に対する予備乾燥が挙げられる。これらの方法は、単独でも、適宜組み合わせでも用いることができるが、ノルボルネン系重合体に配合するスチレン系熱可塑性エラストマー由来の低分子量成分をも除去できることから(III)の方法が好ましい。

[0071] 低分子量成分の分子量は、通常、シクロヘキサンを溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によりポリイソプレン換算値として測定した重量平均分子量（Mw）である。本発明においては、樹脂組成物中、重量分子量1000以下の低分子量成分の含有量が3重量%以下であり、2重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましい。

[0072] (I) 直接乾燥法

直接乾燥法は、ノルボルネン系重合体の合成後の反応溶液を、減圧下（常圧以下の圧力）で加熱して、溶媒及びノルボルネン系重合体中に含まれる低

分子量成分を蒸発除去する方法である。直接乾燥法における、反応溶液などの有機溶媒溶液の加熱温度は、通常270～340℃、好ましくは275～330℃の範囲である。加熱温度が低すぎると、ノルボルネン系重合体中の低分子量成分や残留溶媒の除去効率が低下する。加熱温度が高すぎると、熱によるノルボルネン系重合体の分解を生じるおそれがある。直接乾燥法において、減圧時の圧力は、通常26.7 kPa以下、好ましくは13.4 kPa以下、より好ましくは6.7 kPa以下である。直接乾燥法を適用するに際して、加熱温度及び減圧時の圧力を段階的又は連続的に変化させて乾燥させることができる。特に、2段階で加熱温度及び／又は減圧時の圧力を変化させることが好ましい。

[0073] 2段階での乾燥は、加熱及び減圧可能な溶媒除去装置を2基以上用いることにより容易に実施することができる。溶媒除去装置としては、掻き取り式薄膜蒸発器及び遠心式薄膜蒸発器を用いるのが好ましい。好ましい2段階乾燥法としては、ノルボルネン系重合体の合成後の反応溶液などの有機溶媒溶液を、第1段目として、270～340℃の温度で、6.7～26.7 kPaの減圧下に加熱することにより、有機溶媒とともに、その他の低分子量物を除去し、次いで、第2段目として、270～340℃の温度で、6.7 kPa未満の減圧下に加熱することにより、残りの低分子量物をさらに除去する乾燥方法を挙げることができる。

[0074] 直接乾燥法において、ノルボルネン系重合体の合成後の反応溶液などの有機溶媒溶液に、酸化防止剤を添加してから、減圧下に加熱乾燥することがノルボルネン系重合体の分解を抑制する上で好ましい。酸化防止剤の添加量は、ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.01～1重量部、好ましくは0.02～0.8重量部、より好ましくは0.03～0.5重量部である。酸化防止剤の添加量が多すぎると、それ自体又はその分解物が低分子量成分となって、ガス発生の原因となるおそれがある。

[0075] (11) 再沈法

再沈法とは、良溶媒にノルボルネン系重合体を溶解させた後、貧溶媒を用

いて析出させると、貧溶媒中に溶解した低分子量成分が除去されるという方法である。上記良溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、及び1-メトキシ-2-プロパノール等のセロソルブ系溶媒；乳酸メチル、及び乳酸エチル等のエステル系溶媒；シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、及び1,2-ジメチルシクロヘキサン等のシクロオレフィン系溶媒；2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、及びクロロホルム等のハロゲン含有溶媒；テトラヒドロフラン、及びジオキサン等のエーテル系溶媒；などが挙げられる。

[0076] また、上記貧溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、及び1-ブタノール等のアルコール系溶媒；ジアセトンアルコール、アセトン、2-ブタノン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；などが挙げられる。

[0077] 上記再沈法の具体的条件は、ノルボルネン系重合体を上記良溶媒中に、温度5～50℃、好ましくは10～30℃下で、濃度0.1～30重量%、好ましくは0.5～15重量%の条件で溶解し、次いで、この溶液を、該溶液の5～50重量倍、好ましくは10～30重量倍で、温度が5～50℃、好ましくは10～30℃の上記貧溶媒中に投入して再沈する。再沈は、1回でもよいが、必要に応じて、2～5回程度、繰り返すこともできる。

このようにすると、ノルボルネン系重合体の低分子量成分を低減することができる。

[0078] (111) 成形加工前の予備乾燥

本発明のノルボルネン系重合体の押出加工、成形加工方法としては、分解による低分子量成分の生成を防止するために、加工前に予備乾燥する方法が挙げられる。予備乾燥の条件としては、温度が高く、乾燥時間の長い方が効果的であるが、温度が樹脂のガラス転移温度を超えて高すぎるとノルボルネン系重合体のペレットどうしが熱融着して使用しにくくなること、及び数時間で効果が飽和することから、好ましくは(T_g-30)～(T_g-5)℃

、特に好ましくは $(T_g - 20) \sim (T_g - 5)^\circ\text{C}$ で、好ましくは2時間以上24時間以下、特に好ましくは4時間以上12時間以下で処理することが望ましい。予備乾燥の方法が、真空乾燥であっても、空気又は窒素雰囲気下での常圧乾燥であっても、分解による低分子量成分の生成の防止効果が得られる。

[0079] また、本発明のノルボルネン系重合体の押出加工、成形加工の工程は、低酸素濃度雰囲気下で行うことが好ましく、特に、樹脂溶融工程を低酸素濃度雰囲気下で行うことによって、ノルボルネン系重合体の分解による低分子量成分の生成を防止することができる。ここで、「低酸素濃度雰囲気」とは、通常、酸素分圧で100hPa以下、好ましくは50hPa以下、より好ましくは20hPa以下の雰囲気をいう。低酸素濃度雰囲気とするには、装置を減圧状態にするか、不活性ガスなどを使用して、装置内の空気をこれらのガスで置換することで達成される。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン、クリプトン、及びキセノンなどが挙げられるが、入手の容易さから窒素ガスを使用することが好ましい。

[0080] 例えば、加工機の原料供給用のホッパー部分に窒素を吹き込む方法、ホッパー部分を減圧状態にする方法が挙げられる。

[0081] <樹脂組成物の形成加工>

本発明の樹脂組成物の成形加工方法としては、成形が可能な限り特定の成形方法に限定されないが、例えば、射出成形法、エクストルージョンブロー成形法、インジェクションブロー成形法、二段ブロー成形法、多層ブロー成形法、コネクションブロー成形法、延伸ブロー成形法、回転成形法、真空成形法、押出成形法、カレンダー成形法、溶液流延法、熱プレス成形法、及びインフレーション法などが挙げられる。

[0082] また、本発明の樹脂組成物のフィルムの成形方法としては、溶剤キャスト法（溶液流延法）や溶融押出法などが挙げられるが、製造コスト面においては溶融押出法が好ましい。

[0083] <医療用薬剤容器>

医療用薬剤容器の具体例としては、広口瓶、狭口瓶、バイアル瓶、プレフィラブル・シリンジ、プレフィルド・シリンジ、ワクチン用プレフィルド・シリンジ、抗がん剤用プレフィルド・シリンジ、ニードルレス・シリンジ、アンプル及びプレス・スルー・パッケージ、輸液用バッグ、点滴薬容器、及び点眼薬容器などの液体、粉体、又は固体の薬品容器、血液検査用のサンプリング用試験管、採血管、及び検体容器などのサンプル容器などが挙げられる。

[0084] 中でも、本発明の樹脂組成物からなるバイアル、プレフィルド・シリンジは、タンパク質の吸着性が低く薬剤の保存性が良好であるため、これらの成形品に好適に用いられる。

実施例

[0085] 以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明する。ただし本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例において、部又は％は、特に断りがない限り、重量基準である。

[0086] 各種物性の測定法は次のとおりである。

(1) ノルボルネン系重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、シクロヘキサンを溶離液とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による標準ポリイソプレン換算値として測定した。

(2) 水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

[0087] (3) ガラス転移温度は、JIS K 7121に基づき、示差走査熱量分析計 (ナノテクノロジー社製、製品名「DSC 6220S11」) を用い、ガラス転移温度より 30°C 以上に加熱した後、冷却速度 $-10^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温まで冷却し、その後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温する過程で測定した。

[0088] (4) 低分子量成分比率は、(1) 記載のシクロヘキサンを溶媒とする GPC を用い、樹脂組成物の分子量を測定した際の重量平均分子量 1000 以上のピーク面積 (M_1) 及び重量平均分子量 1000 以下のピーク面積 (M_2) を求め、 $M_2 / (M_1 + M_2) \times 100$ より、低分子量成分の比率を計算

した。

[0089] (5) タンパク質吸着性は、1%シクロヘキサン溶液を作成後、センサーチップ上にキャストし、窒素雰囲気中、70℃、2時間の過熱で溶媒を揮発させ、膜厚1μmのキャストフィルムを作成し、分子間相互作用測定装置（コニカミノルタオプト社製、製品名「MI-Affinity（登録商標）」）を用いて、送液速度20μl/min、測定温度25℃の条件で、インスリン水溶液（濃度：3.53mg/ml、pH：7.8）をキャストフィルム上に300秒間流し、吸着による膜厚の増加を測定した。

[0090] (6) 耐衝撃性は、射出成形によって作成した厚さ4.0mm×長さ80mm×幅10.0mmの試験片（ノッチ付き）を用い、JIS K 7110に基づいてアイゾッド衝撃試験を行なった。

[0091] [製造例1]

窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン0.82部、ジブチルエーテル0.15部、及びトリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン、以下、「DCP」と略記する。）76部と、8-メチルーテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー3-エン（以下「TCD」と略す）70部と、テトラシクロ[7.4.0.0^{2,7}.1^{10,13}]トリデカー2,4,6,11-テトラエン（以下「MTF」と略す）54部と、六塩化タングステン（0.7%トルエン溶液）80部とを、並行して2時間かけて連続的に添加し重合した。次いで、重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。得られた開環重合体を含有する反応溶液をガスクロマトグラフィー分析したところ、各モノマーの重合転化率は、99.5%であった。

[0092] 次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素添加触媒としてケイソウ土担持ニッ

ケル触媒（ニッケル担持率 5.8 重量%、細孔容積 0.25 ml/g、比表面積 180 m²/g）5 部を加え、水素により 5 MPa に加圧して攪拌しながら温度 200℃ まで加温した後、8 時間反応させ、DCP/TCD/MTF 開環共重合体水素添加物を含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去し、次いで、円筒型濃縮乾燥器（日立製作所社製）を用いて、温度 270℃、圧力 1 kPa 以下で、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を除去し、次いで水素化物を溶融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化してペレットを得た。このペレット化された開環共重合体水素添加物（ノルボルネン系重合体 A）の Mw は 34,000、重合体中の炭素－炭素結合の内、水素添加率は 99.8%、Tg は 136℃、比重は 1.01 g/cm³ であった。

[0093] [製造例 2]

シクロヘキサン 258 リットルを装入した反応容器に、常温、窒素気流下でビシクロ [2.2.1] ヘプト－2－エン（以下、「NB」という）（120 kg）を加え、5 分間攪拌を行った。さらにトリイソブチルアルミニウムを系内の濃度が 1.0 ml/リットルとなるように添加した。続いて、攪拌しながら常圧でエチレンを流通させ系内をエチレン雰囲気とした。オートクレーブの内温を 70℃ に保ち、エチレンにて内圧がゲージ圧で 6 kg/cm² となるように加圧した。10 分間攪拌した後、予め用意したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド及びメチルアルモキサンを含むトルエン溶液 0.4 リットルを系内に添加することによって、エチレンと NB との共重合反応を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対してイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリドが 0.018 mmol/リットルであり、メチルアルモキサンが 8.0 mmol/リットルである。

[0094] 重合中、系内にエチレンを連続的に供給することにより、温度を 70℃、内圧をゲージ圧で 6 kg/cm² に保持した。60 分後、イソプロピルアルコールを添加することにより、重合反応を停止した。脱圧後、ポリマー溶液を

取り出し、その後、水 1 m³ に対し濃塩酸 5 リットルを添加した水溶液と 1 : 1 の割合で強撹拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに水洗を 2 回行い、重合液相を精製分離した。

[0095] 次いで精製分離された重合液を 3 倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のモノマーを抽出するため、この固体部を 40 kg / m³ となるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒素流通下、130℃、350 mmHg で12時間乾燥し、エチレン・NB共重合体（ノルボルネン系重合体B）を得た。

[0096] [製造例3]

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックからなるブロック共重合体（C）の製造方法

2 リットルのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、注射器を用いて n-ヘキサン 456.4 ml 及び塩化ブチル 656.3 ml（いずれもモレキュラーシーブスで乾燥したもの）を加え、重合容器を -70℃ のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した。イソブチレンモノマー 235 ml（2910 mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。ビス（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン 0.733 g（3.2 mmol）及び α-ピコリン 1.30 g（14 mmol）を加えた。次にさらに四塩化チタン 8.67 ml（79.1 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から3時間同じ温度で撹拌を行なったのち、あらかじめ -70℃ に冷却しておいたスチレンモノマー 149 g（1433 mmol）、n-ヘキサン 14.1 ml 及び塩化ブチル 20.4 ml の混合溶液を重合容器内に添加した。さらに 2.5 時間後大量の水を加えて反応を終了させた。

[0097] 反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することによりMwが160000であるブロック共重合体(C)を得た。

[0098] [製造例4]

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックからなるブロック共重合体(D)の製造方法

2リットルのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)456.1ml及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)656.5mlを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー196ml(2425mmol)が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にポリテトラフルオロエチレン製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。ビス(1-クロルー1-メチルエチル)ベンゼン0.647g(2.8mmol)及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g(14mmol)を加えた。次にさらに四塩化チタン8.67ml(79.1mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で撹拌を行ったのち、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー124g(1194mmol)、n-ヘキサン23.9ml及び塩化ブチル34.3mlの混合溶液を重合容器内に添加した。この混合溶液を添加してから45分後に、約40mlのメタノールを加えて反応を終了させた。

[0099] 反応溶液から溶剤を留去した後、析出した固形物をトルエンに溶解し、2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することによりMwが100000であるブロック共重合体(D)を得た。

[0100] [実施例1]

製造例1で得られたノルボルネン系重合体A99部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとして芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体

(E) (旭化成ケミカルズ社製、タフテック (登録商標) H1043) 1部、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 0.5部とを、ブレンダーで混合し、次いで75℃で6時間、0.1hPaで真空乾燥した。ホッパーを窒素置換した2軸混練機を用い、245℃のシリンダー温度で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物1を得た。このペレット化した樹脂組成物1について、低分子量成分量の測定を行った。

[0101] このペレットを、シクロヘキサンに溶解し、1%溶液を作成し、1μmのキャストフィルムを作成した。このキャストフィルムを用い、タンパク質吸着性試験を行った。

[0102] また、このペレットを樹脂温度280℃、型温度75℃で射出成形し、厚さ4.0mm×長さ80mm×幅10.0mmの試験片を作成した。成形した試験片を用い、耐衝撃性を測定した。

[0103] [実施例2]

ノルボルネン系重合体A95部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(E)5部に変えた以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物2を得た。

[0104] [実施例3]

ノルボルネン系重合体A90部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(E)10部に変えた以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物3を得た。樹脂組成物3の成形時の型温度は60℃とした。

[0105] [実施例4]

ノルボルネン系重合体A80部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体(E)20部に変えた以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物4を得た。樹脂組成物4の成形時の型温度は50℃とした。

[0106] [実施例5]

ノルボルネン系重合体 A 50 部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E) 50 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物 5 を得た。樹脂組成物 5 の成形時の型温度は 50℃とした。

[0107] [実施例 6]

製造例 2 で得られたノルボルネン系重合体 B 70 部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E) 30 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物 6 を得た。樹脂組成物 6 の成形時の型温度は 50℃とした。

[0108] [比較例 1]

水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E) を含まないこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物 15 を得た。

[0109] [比較例 2]

ノルボルネン系重合体 A 30 部と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (EC) 70 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物 16 を得た。樹脂組成物 16 の成形時の型温度は 30℃とした。

[0110] [比較例 3]

真空乾燥及びポッパ室素置換を行わず、シリンダー温度を 300℃にした以外は実施例 3 と同様にして、樹脂組成物 17 を得た。

[0111] [比較例 4]

真空乾燥及びホッパー室素置換を行わない以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物 18 を得た。

[0112] [比較例 5]

真空乾燥及びホッパー室素置換を行わない以外は実施例 2 と同様にして、樹脂組成物 19 を得た。

実施例 1～6、比較例 1～5 の結果を表 1 に示す。

[0113] [表1]

		実施例						比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
樹脂組成物		1	2	3	4	5	6	15	16	17	18	19
真空乾燥		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	無し	無し	無し
ノルボルネン系 重合体(部)	A	99	95	90	80	50		100	30	90	99	95
	B						70					
水素添加スチレン系熱可 塑性エラストマーとしての 芳香族ビニル・共役ジエン ブロック共重合体(E)(部)		1	5	10	20	50	30	0	70	10	1	5
低分子量成分含量(%)		0.5	0.8	1.2	1.3	1.3	2.1	0.3	1.5	3.4	3.1	3.1
タンパク質吸着性(μm)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.2	0.7	0.9	0.7	0.8
アイゾット衝撃強度(J/m)		240	390	450	520	600	350	40	630	450	240	380

[0114] [実施例7]

製造例1で得られたノルボルネン系重合体(A)99部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック

共重合体（C） 1 部、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕 0. 5 部とを、ブレンダーで混合し、次いで 7 5℃で 6 時間、0. 1 h P a で真空乾燥した。ホッパーを窒素置換した 2 軸混練機を用い、2 4 5℃のシリンダー温度で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物 7 を得た。このペレット化した樹脂組成物 7 について、低分子量成分量の測定を行った。

[0115] このペレットを、シクロヘキサンに溶解し、1 % 溶液を作成し、1 μ m のキャストフィルムを作成した。このキャストフィルムを用い、タンパク質吸着性試験を行った。

[0116] また、このペレットを樹脂温度 2 8 0℃、型温度 7 5℃で射出成形し、厚さ 4. 0 m m × 長さ 8 0 m m × 幅 1 0. 0 m m の試験片を作成した。成形した試験片を用い、耐衝撃性を測定した。

[0117] [実施例 8]

ノルボルネン系重合体 A 9 5 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体（C） 5 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 8 を得た。

[0118] [実施例 9]

ノルボルネン系重合体 A 9 0 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体（C） 1 0 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 9 を得た。樹脂組成物 9 の成形時の型温度は 6 0℃とした。

[0119] [実施例 1 0]

ノルボルネン系重合体 A 8 0 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体（C） 2 0 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 1 0 を得た。樹脂組成物 1 0 の成形時の型温度は 5 0℃とした。

[0120] [実施例 1 1]

ノルボルネン系重合体 A 50 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体 (C) 50 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 11 を得た。樹脂組成物 11 の成形時の型温度は 50℃とした。

[0121] [実施例 12]

ノルボルネン系重合体 A 90 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体 (D) 10 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 12 を得た。樹脂組成物 12 の成形時の型温度は 60℃とした。

[0122] [実施例 13]

ノルボルネン系重合体 A 50 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体 (D) 50 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 13 を得た。樹脂組成物 13 の成形時の型温度は 50℃とした。

[0123] [実施例 14]

製造例 2 で得られたノルボルネン系重合体 (B) 90 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体 (C) 10 部に変えた以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 14 を得た。樹脂組成物 14 の成形時の型温度は 50℃とした。

[0124] [比較例 6]

ノルボルネン系重合体 A 35 部と芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックからなるブロック共重合体 (C) 65 部に変えた以外は実施例 9 と同様にして、樹脂組成物 20 を得た。樹脂組成物 20 の成形時の型温度は 30℃とした。

[0125] [比較例 7]

真空乾燥及びホッパー窒素置換を行わず、シリンダー温度を 300℃にした以外は実施例 9 と同様にして、樹脂組成物 21 を得た。

[0126] [比較例 8]

真空乾燥及びホッパー窒素置換を行わない以外は実施例 7 と同様にして、樹脂組成物 2 2 を得た。

[0127] [比較例 9]

真空乾燥及びホッパー窒素置換を行わない以外は実施例 8 と同様にして、樹脂組成物 2 3 を得た。

実施例 7 ～ 1 4、比較例 6 ～ 9 の結果を表 2 に示す。

[0128]

[表2]

		実施例										比較例				
		7	8	9	10	11	12	13	14	6	7	8	9			
樹脂組成物		7	8	9	10	11	12	13	14	20	21	22	23			
真空乾燥		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	無し	無し	無し			
ノルボルネン系 重合体(部)	A	99	95	90	80	50	90	50		35	90	99	95			
	B								90							
芳香族ビニル化合物系重 合体ブロックとイソブチレ ン系重合体ブロックとからなる ブロック共重合体(C)(部)		1	5	10	20	50			10	65	10	1	5			
芳香族ビニル化合物系重 合体ブロックとイソブチレ ン系重合体ブロックとからなる ブロック共重合体(D)(部)							10	50								
低分子量成分含量(%)		0.3	0.7	1.3	1.5	1.9	1.1	1.8	1.5	1.8	3.8	3.1	3.3			
タンパク質吸着性(μm)		0.3	0.2	0.2	0.3	0.5	0.2	0.5	0.5	0.7	1.0	0.8	0.9			
アイゾット衝撃強度(J/m)		220	380	460	510	600	450	550	250	650	470	220	360			

[0129] この結果から、以下のことがわかる。

本発明の樹脂組成物を用いた成形体は、耐衝撃性とタンパク質吸着性に優れることがわかる(実施例1～14)。

[0130] それに対して、ノルボルネン系重合体のみでは、耐衝撃性が劣る(比較例1)。水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーとしての芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の割合が高い場合には、タンパク質吸着性が劣る(比較例2)。また、真空乾燥などを行わず、2軸混練による分解が生じ、低分子量成分の割合が増加した場合には、タンパク質吸着性が劣ることがわかる(比較例3～5)。

[0131] また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体の割合が高い場合には、タンパク質吸着性が劣る(比較例6)。また、真空乾燥などを行わず、2軸混練による分解が生じ、低分子量成分の割合が増加した場合には、タンパク質吸着性が劣ることがわかる(比較例7～9)

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の樹脂組成物を用いてなる医療用薬剤容器は、医療用薬剤がタンパク質を含むものである場合に、容器へのタンパク質の吸着が劇的に抑制できるという著効が得られるため、本発明の樹脂組成物は、医療用薬剤容器の用途に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ノルボルネン系重合体50～99重量%と、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー1～50重量%とを含有する、重量平均分子量が1000以下の低分子量成分含量が3重量%以下である樹脂組成物。
- [請求項2] ノルボルネン系重合体が、ノルボルネン系開環重合体水素添加物である請求項1記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体、スチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体、部分水添スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体、及びスチレン・（エチレンーエチレン／プロピレン）ースチレンブロック共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一つの水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーである請求項1又は2記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体である請求項3記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体である請求項1又は2記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 樹脂組成物が、
(I) ノルボルネン系重合体の低分子量成分の蒸発除去、
(II) ノルボルネン系重合体の良溶媒と貧溶媒とを用いた再沈、又は
(III) 成形加工前の樹脂組成物に対する予備乾燥、
のいずれかの方法の単独かあるいは組み合わせにより得た、重量平均分子量が1000以下の低分子量成分含量が3重量%以下の樹脂組成物である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の樹脂組成物を用いてなる医

療用薬剤容器。

[請求項8] 医療用薬剤がタンパク質を含むものである請求項7記載の医療用薬剤容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L65/00(2006.01)i, A61J1/10(2006.01)i, C08L53/02(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)

C08L1-00-101/16, A61J1/10, C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-183361 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims 1 to 8; paragraphs [0014], [0019] to [0020], [0036], [0039] to [0040], [0043] to [0045] (Family: none)	1-8 6
Y	JP 2002-179775 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), claims 1 to 3; paragraph [0011] (Family: none)	6
Y	JP 2002-097259 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims 1 to 6; paragraph [0009] (Family: none)	6

☒ 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
21 February, 2014 (21.02.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082197

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-217481 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 August 1999 (10.08.1999), paragraph [0024] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-306597 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 October 2003 (31.10.2003), claims 1 to 10 (Family: none)	1-8
A	WO 96/010596 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 April 1996 (11.04.1996), claims 1 to 9 & JP 3672315 B & US 5905129 A & EP 784066 A1 & DE 69525057 D & DE 69525057 T	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L65/00(2006.01)i, A61J1/10(2006.01)i, C08L53/02(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. C08L1-00-101/16, A61J1/10, C08G61/00-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-183361 A（日本ゼオン株式会社）2003.07.03, 請求項1－8、【0014】、【0019】－【0020】、【0036】、【0039】－【0040】、【0043】－【0045】（ファミリーなし）	1-8 6
Y	JP 2002-179775 A（日本ゼオン株式会社）2002.06.26, 請求項1－3、【0011】（ファミリーなし）	6
Y	JP 2002-097259 A（日本ゼオン株式会社）2002.04.02, 請求項1－6、【0009】（ファミリーなし）	6

☒ 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 1 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 2 0 1 4

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井津 健太郎

4 J

4 1 6 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 11-217481 A (日本ゼオン株式会社) 1999. 08. 10, 【0 0 2 4】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-306597 A (日本ゼオン株式会社) 2003. 10. 31, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 96/010596 A1 (日本ゼオン株式会社) 1996. 04. 11, 請求項 1 - 9 & JP 3672315 B & US 5905129 A & EP 784066 A1 & DE 69525057 D & DE 69525057 T	1-8