

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



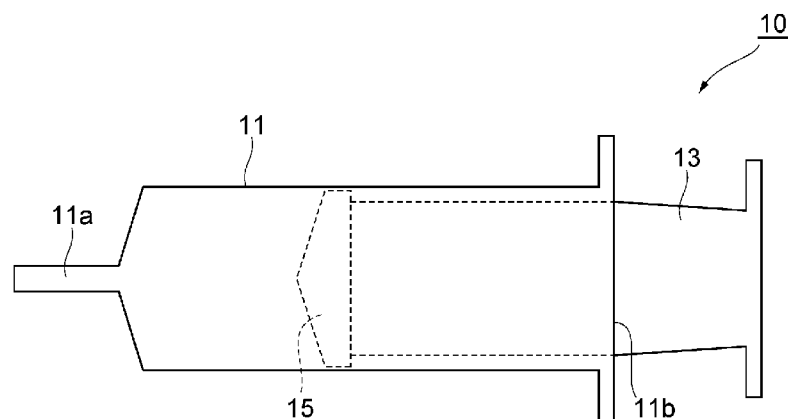
(10) 国際公開番号

WO 2017/014096 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) C08K 5/527 (2006.01)
A61M 1/14 (2006.01) C08L 25/10 (2006.01)
A61M 5/31 (2006.01) C08L 35/00 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070471
- (22) 国際出願日: 2016年7月11日(11.07.2016)
- (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 2015-143002 2015年7月17日(17.07.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片山 新悟(KATAYAMA Shingo); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY FOR MEDICAL USE, WHICH USES SAME

(54) 発明の名称: ポリプロピレン樹脂組成物、及びこれを用いた医療用成形体



(57) Abstract: Disclosed is a polypropylene resin composition which contains (A) a propylene polymer, (B) a styrene elastomer, (C) a hindered amine light stabilizer having a secondary amino group, and (D) a nucleator containing an aromatic metal phosphate salt. The content of the propylene polymer is more than 90% by mass but 99% by mass or less, and the content of the styrene elastomer is 1% by mass or more but less than 10% by mass.

(57) 要約: (A) プロピレン系重合体と、(B) スチレン系エラストマーと、(C) 2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤と、(D) 芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤と、を含有するポリプロピレン樹脂組成物が開示される。プロピレン系重合体の含有量が、90質量%より多く99質量%以下であり、スチレン系エラストマーの含有量が、1質量%以上10質量%未満である。

WO 2017/014096 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン樹脂組成物、及びこれを用いた医療用成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物、及びこれを用いた医療用成形体に関する。医療用成形体は、例えばシリンジの外筒又はダイライザーのハウジングとして用いることができる。

背景技術

[0002] シリンジの外筒、及びダイライザーのハウジングのような医療用成形体の樹脂材料として、一般に、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、ポリカーボネート（PC）のような材料が広く用いられてきた。しかし、より安価な材料であるポリプロピレン系重合体を含むポリプロピレン樹脂組成物の医療用成形体分野への適用も検討されている（例えば、特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-82698号公報

特許文献2：特開2015-44979号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ポリプロピレン樹脂組成物の医療用成形体に関して、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持することが望まれる。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一側面は、（A）プロピレン系重合体と、（B）スチレン系エラストマーと、（C）ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有するヒンダ

ードアミン光安定剤と、(D)芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤とを含有する、ポリプロピレン樹脂組成物に関する。プロピレン系重合体の含有量が、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、90質量%以上99質量%以下であり、スチレン系エラストマーの含有量が、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、1質量%以上10質量%以下である。

[0006] このポリプロピレン樹脂組成物から得られる成形体は、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持することができる。

[0007] ヒンダードアミン光安定剤は、2級アミノ基を有する構成繰返し単位を含む重合体であってもよい。係る重合体を用いることで、本発明の効果がより一層顕著に奏される。

[0008] ポリプロピレン樹脂組成物は、(E)ヒドロキシルアミノ基を有するヒドロキシルアミン化合物を更に含有していてもよい。ポリプロピレン樹脂組成物がヒドロキシルアミン化合物を含有することで、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持することができるという点でより一層顕著な効果が得られる。

[0009] プロピレン系重合体におけるエチレンに由来する単量体単位の含有量は、プロピレン系重合体の質量を基準として、5質量%未満であってもよい。エチレンに由来する単量体単位の含有量が少ないと、放射線に対する耐性と、耐熱性とのバランスに優れた成形体がより得られやすい。

[0010] 別の側面において、本発明は、上記ポリプロピレン樹脂組成物からなる医療用成形体に関する。本発明の更に別の側面は、係る医療用成形体を有する外筒を備えるシリンジ、及び係る医療用成形体を有するハウジングを備えるダイアライザーを提供する。

発明の効果

[0011] ポリプロピレン樹脂組成物の医療用成形体に関して、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]シリンジの一実施形態を示す平面図である。

[図2]ダイライザーの一実施形態を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下に挙げる要素は、任意に組み合わせることができる。例えば、数値範囲に関して例示される上限値及び下限値を任意に組み合わせることができる。

[0014] 1. ポリプロピレン樹脂組成物

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、(A)プロピレン系重合体と、(B)スチレン系エラストマーと、(C)ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤と、(D)芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤とを含有する。

[0015] (A) プロピレン系重合体

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、1種又は2種以上のプロピレン系重合体を含有する。プロピレン系重合体は、プロピレンに由来する単量体単位から主として構成される重合体である。プロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンとその他の共重合モノマーとの共重合体であってもよい。プロピレン系重合体は結晶性を有していてもよい。

[0016] プロピレン系重合体における、プロピレンに由来する単量体単位の含有量は、プロピレン系重合体の質量を基準として、85質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってもよい。プロピレンに由来する単量体単位の含有量の上限は100質量%である。

[0017] プロピレン系重合体を構成する共重合モノマーは、例えば、 α -オレフィンであってもよい。 α -オレフィンは、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンであってもよい。炭素数4～20の α -オレフィンの具体例としては、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテ

ン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、及びデセン-1が挙げられる。炭素数4～20の α -オレフィン、ブテン-1、ヘキセン-1、及びオクテン-1から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0018] プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体としては、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、及びプロピレン-エチレン-ヘキセン-1共重合体が挙げられる。プロピレン系重合体は、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、又はプロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体であってもよい。

[0019] プロピレン系重合体における、共重合モノマーに由来する単量体単位の含有量は、プロピレン系重合体の質量を基準として、通常、0質量%以上15質量%未満であり、成形体の剛性及び耐熱性等の観点から、10質量%未満、又は5質量%未満であってもよい。この含有量は0.01質量%以上であってもよい。

[0020] プロピレン系重合体の230℃におけるメルトフローレイト（MFR）は、0.5～500g/10分、10～100g/10分、22～80g/10分、又は25～50g/10分であってもよい。プロピレン系重合体が適切なメルトフローレイトを有していることにより、樹脂組成物を射出成形する場合に、良好な流動性が得られ易い。同様の観点から、プロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～4dl/g、1～3dl/g、又は1～2dl/gであってもよい。

[0021] ポリプロピレン樹脂組成物におけるプロピレン系重合体の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、通常、90質量%以上99質量%以下である。これにより、放射線による滅菌後においても溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できる、成形体を得ることができる。同様の観点から、プロピレン系重合体の含有量は、92質量%以上、又は94質量%以上であってもよいし、98質量%以下、又は97質量

%以下であってもよい。

[0022] プロピレン系重合体は、プロピレンを含むモノマーを、通常の方法で重合することにより製造できる。例えば、特開平 7-216017 号公報に記載のチタン原子及び電子供与性化合物を含む立体規則性重合用固体触媒の存在下、スラリー重合法、溶液重合法、オレフィンモノマーを媒体とする液相重合法、気相重合法による重合により、プロピレン系重合体を得ることができる。ここで用いられる電子供与性化合物の割合は、通常、固体触媒中に含まれるチタン原子 1 モルに対し 0.01~500 モルであり、0.01~100 モル、又は 0.01~50 モルであってもよい。

[0023] (B) スチレン系エラストマー

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、1 種又は 2 種以上のスチレン系エラストマーを含有する。スチレン系エラストマーは、スチレンを単量体単位として含むエラストマーである。スチレン系エラストマーにおけるスチレンに由来する単量体単位の割合は、スチレン系エラストマーの全体質量を基準として、5 質量%以上 80 質量%以下であってもよい。スチレン系エラストマーは、モノマーのアルカジエン等に由来する不飽和結合（通常、スチレンに由来するベンゼン環の不飽和結合は除く。）の一部又は全部が、水素添加により飽和結合に転化されている水素添加物であってもよい。水素添加により耐熱性が向上する傾向がある。

[0024] スチレン系エラストマーは、例えば、ポリスチレンブロックと、炭素数 2~10 の α -オレフィン及び／又は炭素数 4~10 のアルカジエンに由来する単量体単位からなるポリオレフィンブロックとから構成されるブロック共重合体、又はその水素添加物であってもよい。プロピレン系重合体との相溶性及び耐衝撃性の観点から、ポリオレフィンブロックは、エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、及びブタジエンから選ばれる 1 種以上の α -オレフィン及び／又はアルカジエンを単量体単位として含んでいてもよい。

[0025] スチレン系エラストマーは、ポリスチレンブロックとこれに結合したポリオレフィンブロックとからなるジブロックタイプの共重合体であってもよい。

し、両末端に配置されたポリスチレンブロックと、それらの間に配置されたポリオレフィンブロックとからなるトリブロックタイプの共重合体であってもよい。トリブロックタイプの共重合体は、成形体の耐衝撃性の向上に寄与することができる。

[0026] スチレン系エラストマーとしてのブロック共重合体における、上記ポリオレフィンブロックの割合は、ブロック共重合体の質量を基準として、20質量%以上、60質量%以上、又は75質量%以上であってもよいし、95質量%以下であってもよい。スチレン系エラストマーが適切な割合のポリオレフィンブロックを含むことで、透明性、耐衝撃性、剛性、及びベタツキに関して良好な特性を有する成形体を得られ易い。

[0027] スチレン系エラストマーのメルトフローレイト（MFR：230℃、2.16kg）は1～50g／10分であってもよい。MFRが高いと耐衝撃性の改良効果が低下する傾向、及び過度のベタツキが生じやすい傾向がある。MFRが低いと樹脂組成物中へのスチレン系エラストマーの分散性が低下するため、成形体の透明性が低下する可能性がある。

[0028] ポリプロピレン樹脂組成物における、スチレン系エラストマーの含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、通常、1質量%以上10質量%以下である。これにより、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できる成形体を得ることができる。同様の観点から、スチレン系エラストマーの含有量は、2質量%以上、又は3質量%以上であってもよく、6質量%以下、又は8質量%以下であってもよい。

[0029] スチレン系エラストマーは、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合などの通常の方法で製造することができる。スチレン系エラストマーは、市販品として入手することもできる。市販品の例としては、クレイトンポリマー社製商品名「クレイトン」、旭化成社製商品名「タフテック」、クラレ製商品名「セプトン」、「ハイブラー」、及びJSR社製商品名「ダイナロン」が挙げられる。

[0030] (C) ヒンダードアミン光安定剤

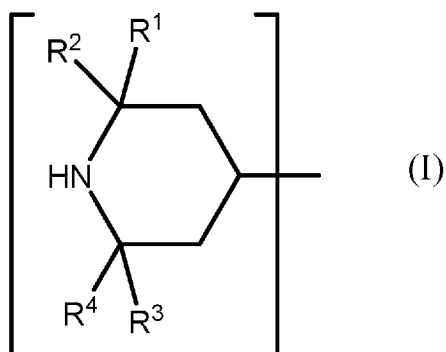
一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有する1種又は2種以上のヒンダードアミン光安定剤を含有する。

[0031] ヒンダードアミン光安定剤が有する2級アミノ基の酸解離定数 (pK_a) は、8未満、又は7以下であってもよい。これにより、放射線による滅菌後における溶出物抑制の点で、より優れた効果が得られる。酸解離定数 (pK_a) は、滴定法によって求められる値である。

[0032] ヒンダードアミン光安定剤の分子量は、1000以上であってもよい。ヒンダードアミン光安定剤の分子量が大きいと、放射線に対する耐性、及び成形体からの溶出物抑制の点で有利である。同様の観点から、ヒンダードアミン光安定剤の分子量は、1500以上、又は2000以上であってもよい。ヒンダードアミン光安定剤の分子量の上限は、特に制限されないが、例えば10000以下であってもよい。ここでの分子量は、重量平均分子量である。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって求められる標準ポリスチレン換算値であってもよい。

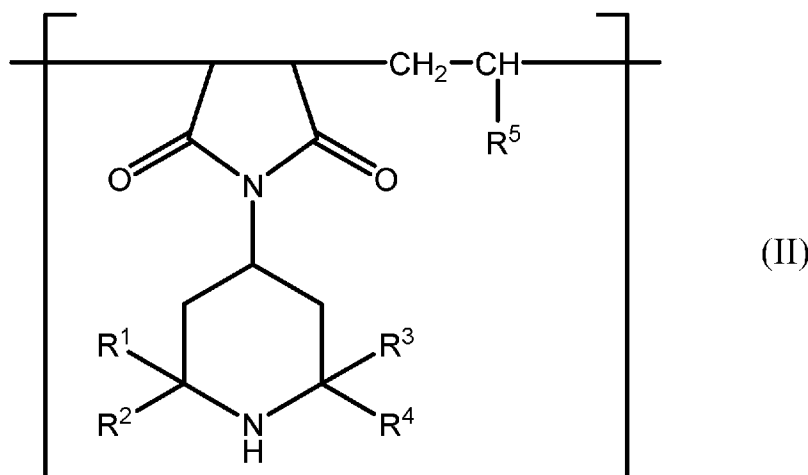
[0033] ヒンダードアミン光安定剤は、例えば下記式 (I) で表される2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がメチル基であってもよい。放射線に対する耐性の観点から、式 (I) の2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基は、酸素原子又は窒素原子と結合していてもよい。

[0034] [化1]



[0035] ヒンダードアミン光安定剤は、2級アミノ基を有する構成繰返し単位を含む重合体であってもよい。2級アミノ基を有する構成繰返し単位は、例えば下記式(II)で表される2価の構成単位であってもよい。

[化2]



[0036] 式(II)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は式(I)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 と同義である。 R^5 は炭素数10～30のアルキル基を示す。 R^5 は炭素数14～28、炭素数16～26、又は炭素数18～22のアルキル基であってもよい。このアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状、又はこれらの組み合わせのいずれの構造を有していてもよい。 R^5 は直鎖状のアルキル基であってもよい。

[0037] 放射線による滅菌後における溶出物抑制及び良好な機械特性維持の観点から、ポリプロピレン樹脂組成物におけるヒンダードアミン光安定剤の含有量は、ポリプロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量を基準として、0.001質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよく、1質量%以下、0.5質量%以下、又は0.3質量%以下であってもよい。

[0038] ポリプロピレン樹脂組成物は、以上挙げた2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤以外の光安定剤を更に含有してもよい。

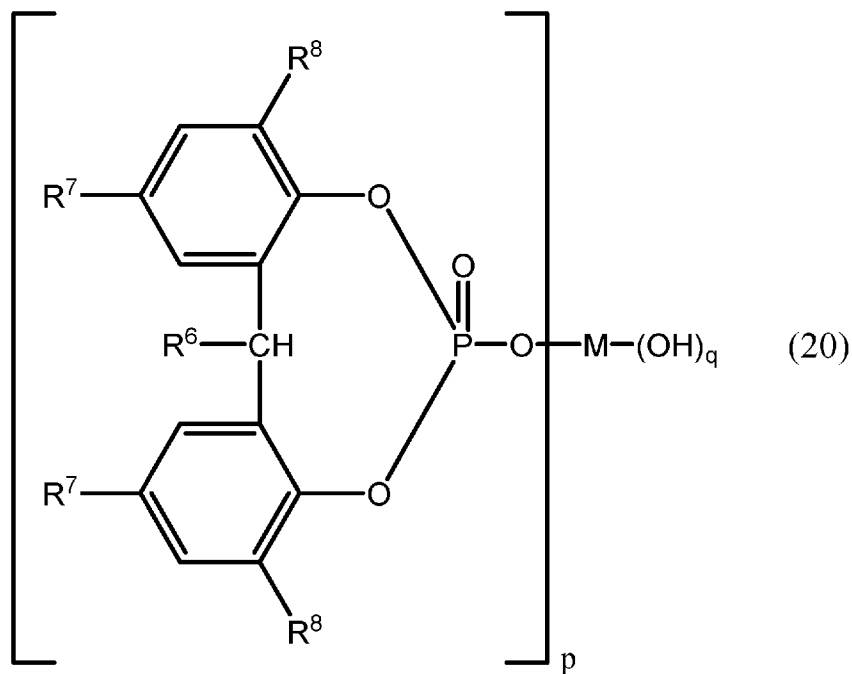
[0039] (D) 造核剤

ポリプロピレン樹脂組成物は、1種又は2種以上の芳香族リン酸エステル

金属塩を含む造核剤を含有する。造核剤は、通常、粒子の形態を有している。芳香族リン酸エステル金属塩は、芳香族リン酸エステルと金属とから形成される塩であり、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、又はアルミニウム塩であってもよい。アルカリ金属塩の例としては、リチウム塩、ナトリウム塩、及びカリウム塩が挙げられる。アルカリ土類金属塩の例としては、ベリリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、及びバリウム塩が挙げられる。耐抽出性に優れるという効果の観点から、芳香族リン酸エステル金属塩は、アルミニウム塩、リチウム塩、又はナトリウム塩であってもよく、リチウム塩であってもよい。

[0040] 芳香族リン酸エステル金属塩は、例えば下記式（20）で表される。

[0041] [化3]



[0042] 式（20）中、R⁶は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～12のシクロアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基又は炭素原子数7～12のアラルキル基を示し、Mはアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアルミニウム原子を示す。Mがアルカリ金属原子であるとき、pは1で、qは0であり、Mがアルカリ土類金属原子であると

き、 p は2で、 q は0であり、 M がアルミニウム原子であるとき、 p は1又は2で、 q は $3-p$ である。

[0043] R^6 で示される炭素原子数1～4のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i* s o oープロピル基、*n*ーブチル基、*sec*ーブチル基、及び*i* s o oーブチル基が挙げられる。 R^7 又は R^8 で示される炭素原子数1～12のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i* s o oープロピル基、*n*ーブチル基、*sec*ーブチル基、*tert*ーブチル基、アミル基、*tert*ーアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、*i* s o oーオクチル基、*tert*ーオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、*i* s o oーノニル基、デシル基、*i* s o oーデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、及び*tert*ードデシル基が挙げられる。 R^7 及び R^8 が共に*tert*ーブチル基であってもよい。

[0044] M で表されるアルカリ金属原子の例としては、リチウム、ナトリウム、及びカリウムが挙げられる。 M で表されるアルカリ土類金属原子の例としては、ベリリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムが挙げられる。

[0045] 式(20)で示され、 M がアルミニウム原子である芳香族リン酸エステルA1塩の具体例としては、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーメチレンービス(4, 6ージメチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーエチリデンービス(4, 6ージメチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーメチレンービス(4, 6ージエチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーエチリデンービス(4, 6ージエチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーメチレンービス(4, 6ージー*tert*ーブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーエチリデンービス(4, 6ージー*tert*ーブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス[2, 2'ーメチレンービス(4ーメチルー6ー*t*ーブチルフェニル)フ

オスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -エチリデンービス (4 -メチル -6 -tert -ブチルフェニル) フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -メチレンービス (4 -エチル -6 -tert -ブチルフェニル) フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -エチリデンービス (4 -エチル -6 -tert -ブチルフェニル) フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -メチレンービス (4 -isopropyl -6 -tert -ブチルフェニル) フォスフェート]、及びヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -エチリデンービス (4 -isopropyl -6 -tert -ブチルフェニル) フォスフェート] が挙げられる。これらの中から、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -メチレンービス (4, 6 -ジ -tert -ブチルフェニル) フォスフェート]、又はヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -エチリデンービス (4, 6 -ジ -tert -ブチルフェニル) フォスフェート] を選択してもよいし、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -メチレンービス (4, 6 -ジ -tert -ブチルフェニル) フォスフェート] を選択してもよい。これらを1種で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0046] 芳香族リン酸エステル金属塩は、市販品として入手することが可能である。市販品としては、例えば、ヒドロキシアルミニウムービス [2, 2' -メチレンービス (4, 6 -ジ -tert -ブチルフェニル) フォスフェート] と炭素数8~20の脂肪族モノカルボン酸リチウム塩の混合物（株式会社ADEKA製、商品名：アデカスタブNA21）が挙げられる。

[0047] 放射線による滅菌後における溶出物抑制の観点から、ポリプロピレン樹脂組成物における芳香族リン酸エステル金属塩の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量を基準として、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、又は0.05質量%以上であってもよく、1質量%以下、0.995質量%以下、0.8質量%以下、又は0.5質量%以下であってもよい。

[0048] (E) ヒドロキシルアミン化合物

ポリプロピレン樹脂組成物は、ヒドロキシルアミノ基を有するヒドロキシルアミン化合物を更に含有していてもよい。ヒドロキシルアミン化合物としては、例えばN, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン ($\text{HO}-\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$) のようなN, N-ジアルキルヒドロキシルアミンが挙げられる。

[0049] ポリプロピレン樹脂組成物におけるヒドロキシルアミン化合物の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量を基準として、0.01質量%以上、又は0.05質量%以上であってもよく、0.5質量%以下、又は0.3質量%以下であってもよい。

[0050] (その他の成分)

ポリプロピレン樹脂組成物は、必要に応じて、例えば、酸化防止剤、中和剤、耐候剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、及び銅害防止剤から選ばれる他の成分を含んでいてもよい。

[0051] (樹脂組成物の製造)

ポリプロピレン樹脂組成物は、例えば、プロピレン系重合体、スチレン系エラストマー、ヒンダードアミン光安定剤、芳香族リン酸エステル金属塩、及び必要によりその他の成分を、通常の方法によって溶融混練して得ることができる。製造されるポリプロピレン樹脂組成物は、成形用のペレットの形態を有していてもよい。例えば、原料をタンブラーミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等の混合機を用いて混合して混合物を調製し、これを一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて均一に溶融混練する方法により、ペレット化されたポリプロピレン樹脂組成物を得ることができる。

[0052] 2. 成形体

上述のポリプロピレン樹脂組成物を成形して得られる成形体は、 γ 線等の放射線滅菌、電子線滅菌、高圧蒸気滅菌等の滅菌処理に対して優れた耐性を有することから、使用時に各種薬剤と接触する医療用成形体として有用である。医療用成形体の例は、シリンジの外筒、及びダイアライザーのハウジングを含む。シリンジは、ディスポーザブルシリンジであってもよいし、予め

充填された薬液を含むプレフィルドシリンジであってもよい。

[0053] 図1は、シリンジの一実施形態を示す平面図である。図1に示すシリンジ10は、外筒11と、押し子13と、押し子13の先端に装着されたガスケット15とを備える。外筒11は、先端に形成された口部11aと、開口を形成している基端部11bとを有しており、基端部11bの開口から押し子13が外筒11内に挿入されている。

[0054] 外筒11は、ポリプロピレン樹脂組成物の成形体である。外筒11の肉厚、サイズ等は、通常の範囲で適宜設定される。押し子13、及びガスケット15は、シリンジの分野で通常使用されているものから選択することができる。

[0055] 図2は、ダイアライザーの一実施形態を示す平面図である。図2に示すダイアライザー20は、筒状のハウジング21と、ハウジング21の長手方向に沿って引き揃えられながらハウジング21内に収容された複数の中空糸膜25と、ハウジング21の両端に装着されたヘッダー22、23とを備える。ハウジング21は、一方の端部に設けられた透析液出口21aと、他方の端部に設けられた透析液入口21bとを有している。一方のヘッダー22は血液流入口22aを有しており、他方のヘッダー23は血液流出口23aを有している。

[0056] ハウジング21は、ポリプロピレン樹脂組成物の成形体である。ダイアライザー20の使用時に、ハウジング21の内部は透析液入口21bから導入される透析液で満たされる。ハウジング21の肉厚、サイズ等は、通常の範囲で適宜設定される。中空糸膜25、ヘッダー22、24は、透析用のダイアライザーの分野で通常使用されているものから選択することができる。

実施例

[0057] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0058] 1. 原料 実施例及び比較例では、以下の原料を使用した。

(A) プロピレン系重合体

特開平 7-216017 号公報の実施例 1 に記載の方法によって、 α -オレフィン重合用の固体重合触媒を準備した。この固体重合触媒の存在下で、プロピレン及びエチレンを気相重合することによって、パウダー状のプロピレン-エチレン共重合体を得た。得られたプロピレン-エチレン共重合体の特性を後述する方法によって測定したところ、メルトフローレイトは 25 g / 10 分で、エチレンに由来する単量体単位の含有量は 2.5 質量%で、融点は 144.1 °C であった。

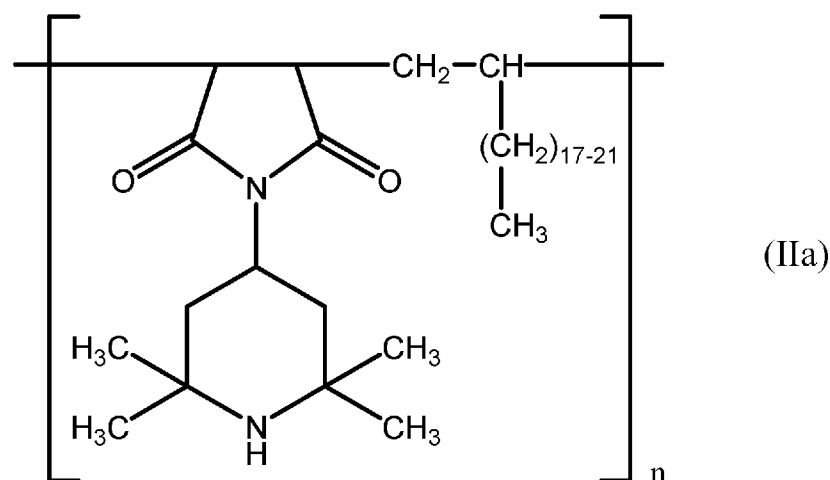
(B) スチレン系エラストマー

・スチレン-イソプレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物（ハイブラー 7311F、クラレ（株）製、スチレンに由来する単量体単位の含有量：12 質量%）

(C) ヒンダードアミン光安定剤

・N-（2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ピペリジン）マレイン酸イミド及び α -オレフィン（C20-24）の共重合体（式（IIa）（n は 2 以上の整数を示す。）で表される共重合体、Uvinul 5050H、BAS F ジャパン株式会社製、分子量：3500、pKa：7.0）

[0059] [化4]



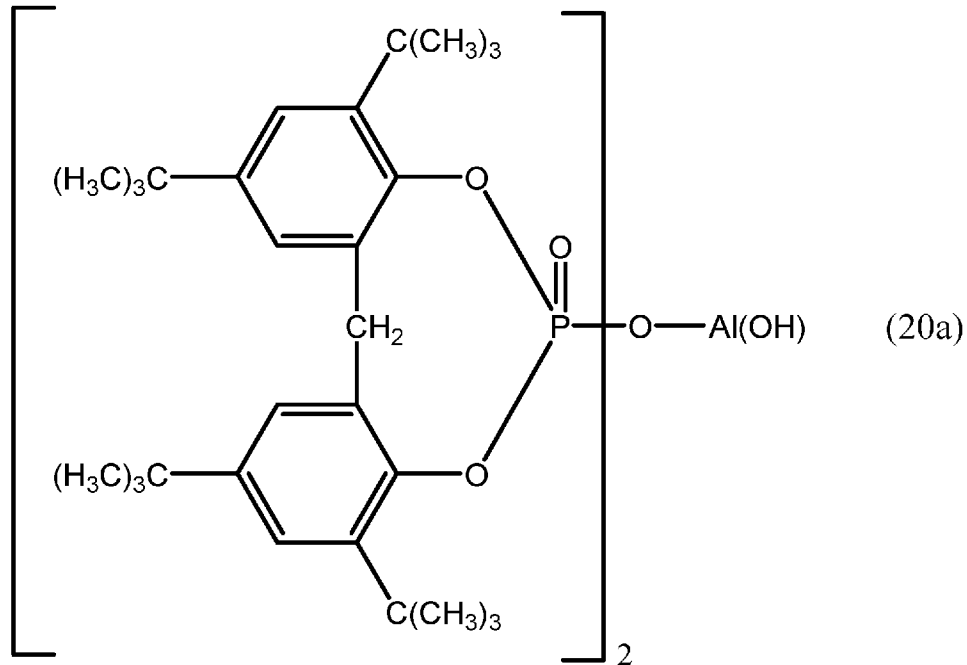
[0060] (D) 造核剤

芳香族リン酸エステル金属塩

・ヒドロキシアルミニウム-ビス[2, 2-メチレン-ビス(4, 6-ジ- t

tert-ブチルフェニル) フォスフェート] (式 (20a) で表される化合物) と炭素数8～20の脂肪族モノカルボン酸リチウム塩の混合物 (ADEK ASTAB NA-21、株式会社ADEKA製)

[0061] [化5]



[0062] ソルビトール系

・ 1, 2, 3-トリデオキシ-4, 6: 5, 7-ビス- [(4-プロピルフェニル) メチレン] -ノニトール (Millad NX8000J、ミリケンケミカル社製)

(E) 酸化防止剤

・ N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン50質量%とトリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト50質量%の混合物 (Irgastab FS301、BASFジャパン株式会社製)

(中和剤)

・ マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシド・カーボネート (DHT-4C、協和化学工業株式会社製)

[0063] 2. 試験方法

(1) プロピレン系重合体における単量体単位の含有量

プロピレン系重合体（プロピレンーエチレンランダム共重合体）のIRスペクトルを測定した。得られたIRスペクトルデータから、エチレンに由来する単量体単位の含有量（単位：質量％）を、高分子分析ハンドブック（1995年、紀伊国屋書店発行）の第616頁に記載されている「（i）ランダム共重合体に関する方法」に従って求めた。

[0064] 次いで、エチレンに由来する単量体単位の含有量を下記式に代入して、プロピレン系重合体におけるプロピレンに由来する単量体単位の含有量を算出した。

$$\text{プロピレンに由来する単量体単位の含有量（質量％）} = 100 \text{（質量％）} - \text{エチレンに由来する単量体単位の含有量（質量％）}$$

[0065] （2）メルトフローレイト（MFR、単位：g／10分）

JIS K 7210の条件14の方法に従って、温度230℃、荷重21.18Nの条件でメルトフローレイトを測定した。

[0066] （3）融点（単位：℃）

示差走査熱量計（TA Instruments社製 DSC Q100 V9.9 Build 303）を用いて、ISO 11357-3：98に基づいてプロピレン系重合体の融点を測定した。

[0067] （4）ポリプロピレン樹脂組成物の評価

（4-1）溶出物試験用ペレットの作成

表1に記載した組成（質量部）の原料を、ヘンシェルミキサーを用い、窒素雰囲気下にてドライブレンドした。得られた混合物を、二軸混練押出機（株式会社テクノベル製、スクリー径20mmφ）によって、窒素雰囲気下、210℃で溶融混練し、ポリプロピレン樹脂組成物の溶出物試験用のペレットを得た。

[0068] （4-2）引張試験用試験片の作成

表1に記載した組成（質量部）の原料を、ヘンシェルミキサーを用い、窒素雰囲気下にてドライブレンドした。得られた混合物を、単軸押出造粒機（田辺プラスチック機械株式会社製、スクリー径40mmφ、VS40-

28型)によって、窒素雰囲気下、210℃で熔融混練して、ポリプロピレン樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットをIS100EN-3A型射出成型機(東芝機械製株式会社製)を用いて、成形温度220℃、金型温度50℃で射出成形して、引張試験用の試験片(ADTM D638 Type 1、厚み3.2mm)を得た。

[0069] (5) ガンマ線照射

溶出物試験用のペレット、及び引張試験用の試験片に対して、空気雰囲気下、室温にてガンマ線を照射した。溶出物試験用のペレットには25kGy、引張試験用の試験片には50kGyの平均線量でガンマ線を照射した。

[0070] (6) 溶出物試験

(6-1) 試験液の調整

25kGyのガンマ線を照射したペレット30gを超純水で洗った後、室温で乾燥した。乾燥後のペレットを硬質ガラス製容器に入れ、超純水300mLを加え、密栓した。ペレット及び超純水が入った硬質ガラス製容器を、高圧蒸気滅菌器を用いて121℃で1時間加熱した後、室温になるまで放置した。放置後の容器内の液を試験液とした。超純水のみを入れた硬質ガラス製容器も同時に処理して、空試験液を準備した。

[0071] (6-2) 紫外吸収スペクトル測定

第一六改正日本薬局方 2.7.02 プラスチック製医薬品容器試験法 1.2 溶出物試験の「(iv) 紫外吸収スペクトル」に記載の試験方法に基づいて、試験液及び対照のための空試験液の紫外吸収スペクトルを測定し、波長220~240nmの区間および241~350nmの区間のそれぞれの区間の最大吸光度を記録した。

[0072] (7) 引張破断伸び

50kGyのガンマ線を照射した試験片について、ASTM D638に基づいて、引張速度50mm/分、測定温度23℃の条件で引張試験を行い、引張破断伸びを測定した。これを初期の引張破断伸びとした。

[0073] 50kGyのガンマ線を照射した試験片を、状態調整のために60℃で1

週間、又は60℃で2週間、放置した。その後、上記と同様の方法で引張破断伸びを測定し、60℃で1週間の促進試験後の引張破断伸び、及び60℃で2週間の促進試験後の引張破断伸びを求めた。引張破断伸び保持率を下記式により算出した。

$$\text{引張破断伸び保持率 (\%)} = \{ (\text{促進試験後の引張破断伸び}) / (\text{初期の引張破断伸び}) \} \times 100$$

[0074] [表1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
プロピレン系重合体	プロピレン-エチレンランダム共重合体	98	100	98
スチレン系エラストマー	スチレン-イソブレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物 ハイブラー7311F	2		2
ヒンダードアミン光安定剤	式(10)の共重合体 Uvinul5050H	0.25	0.25	0.25
酸化防止剤	ヒドロキシルアミン化合物 ／フォスファイト系 Irgastab FS301	0.2	0.2	0.2
造核剤	芳香族リン酸エステル Al 塩 ADEKASTAB NA-21	0.2	0.2	—
	ソルビトール系 Millad NX8000J	—	—	0.2
中和剤	DHT-4C	0.05	0.05	0.05
溶出物試験 (ガンマ線 25kGy 照射)	紫外吸収スペクトル 220—240nm 最大吸光度	0.041	0.041	0.054
	紫外吸収スペクトル 241—350nm 最大吸光度	0.024	0.026	0.043
引張破断伸び(%) (ガンマ線 50kGy 照射)	初期	178	171	—
	60℃1 週間促進試験後	174	80	—
	60℃2 週間促進試験後	140	28	—
引張破断伸び保持率(%) (ガンマ線 50kGy 照射)	60℃1 週間促進試験後	98	47	—
	60℃2 週間促進試験後	79	16	—

[0075] 実施例1の溶出物試験では、紫外線吸収スペクトルの最大吸光度が小さいことから、ガンマ線照射後のペレットからの溶出物が少ないことが確認された。また、実施例1のポリプロピレン樹脂組成物は、ガンマ線照射後にも引張破断伸びの大きな低下を示さなかった。これらの結果から、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の成形体は、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できることが確認された。

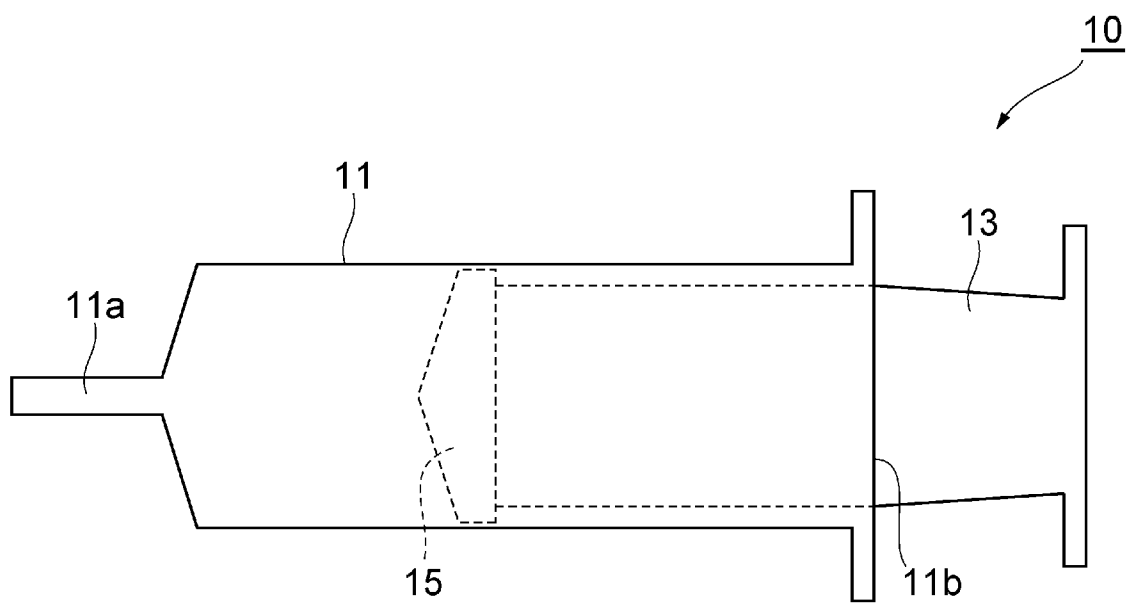
符号の説明

[0076] 10…シリンジ、11…外筒、11a…口部、11b…基端部、13…押し子、15…ガスケット、20…ダイアライザー、21…ハウジング、21a…透析液出口、21b…透析液入口、22, 23…ヘッダー、22a…血液流入口、23a…血液流出口、25…中空糸膜。

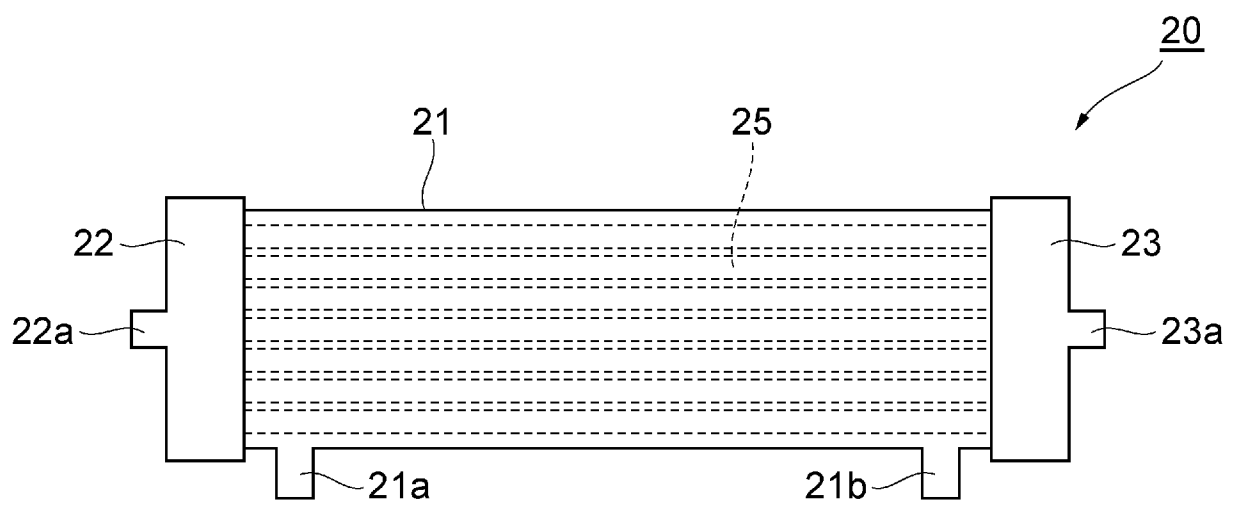
請求の範囲

- [請求項1] (A) プロピレン系重合体と、
 (B) スチレン系エラストマーと、
 (C) ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤と、
 (D) 芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤と、
 を含有し、
 前記プロピレン系重合体の含有量が、前記プロピレン系重合体及び前記スチレン系エラストマーの合計量に対して、90質量%以上99質量%以下であり、
 前記スチレン系エラストマーの含有量が、前記プロピレン系重合体及び前記スチレン系エラストマーの合計量に対して、1質量%以上10質量%以下である、
 ポリプロピレン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ヒンダードアミン光安定剤が、2級アミノ基を有する構成繰り返し単位を含む重合体である、請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
- [請求項3] (E) ヒドロキシルアミノ基を有するヒドロキシルアミン化合物を更に含有する、請求項1又は2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
- [請求項4] 前記プロピレン系重合体におけるエチレンに由来する単量体単位の含有量が、前記プロピレン系重合体の質量を基準として、5質量%未満である。請求項1～3のいずれか一項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のポリプロピレン樹脂組成物からなる医療用成形体。
- [請求項6] 請求項5に記載の医療用成形体を有する外筒を備える、シリンジ。
- [請求項7] 請求項5に記載の医療用成形体を有するハウジングを備える、ダイアライザー。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(2006.01)i, A61M1/14(2006.01)i, A61M5/31(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/527(2006.01)i, C08L25/10(2006.01)i, C08L35/00(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)

C08L23/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 9-87446 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 31 March 1997 (31.03.1997), paragraphs [0012], [0013]; examples 6, 9 (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-201793 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0037] to [0039] (Family: none)	1-7
Y	JP 2015-127405 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 July 2015 (09.07.2015), paragraph [0065] & US 2015/0152254 A1 paragraph [0119] & CN 104672625 A	1-7

☒ 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 August 2016 (29.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-173923 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 September 2013 (05.09.2013), paragraph [0130] & US 2013/0189462 A1 paragraph [0166] & CN 103214729 A	3, 5-7 1, 2, 4
Y A	JP 2015-44979 A (Japan Polypropylene Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraph [0002]; fig. 2, 3 (Family: none)	5-7 1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, A61M1/14(2006.01)i, A61M5/31(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/527(2006.01)i, C08L25/10(2006.01)i, C08L35/00(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（IPC））

Int.Cl. C08L23/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 9-87446 A（日本石油化学株式会社）1997.03.31, [0012], [0013], 実施例6、実施例9（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2012-201793 A（住友化学株式会社）2012.10.22, [特許請求の範囲], [0037] - [0039]（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2015-127405 A（住友化学株式会社）2015.07.09, [0065] & US 2015/0152254 A1 [0119] & CN 104672625 A	1-7

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡谷 祐哉

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4672

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
Y A	JP 2013-173923 A (住友化学株式会社) 2013. 09. 05, [0 1 3 0] & US 2013/0189462 A1 [0166] & CN 103214729 A	3, 5-7 1, 2, 4
Y A	JP 2015-44979 A (日本ポリプロ株式会社) 2015. 03. 12, [特許請求 の範囲], [0 0 0 2], [図 2], [図 3] (ファミリーなし)	5-7 1-4