

(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 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/002984 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 53/02 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067336
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013)
- (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 2012-143103 2012 年 6 月 26 日(26.06.2012) JP
- (71) 出願人: 旭化成ケミカルズ株式会社(ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 草ノ瀬 康弘(KUSANOSE, Yasuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 Tokyo (JP). 堀内 美花(HORIUCHI, Mika); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 Tokyo (JP). 八木 則子(YAGI, Noriko); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六

本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 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, 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, 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: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER PELLETS, POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION, AND MOLDED BODY OF SAME

(54) 発明の名称: 水添ブロック共重合体ペレット、ポリオレフィン系樹脂組成物、及びその成形体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide hydrogenated block copolymer pellets which are free from blocking with each other and formed into a molded body that has excellent transparency, flexibility, bleed-out properties and low combustion ash content. The hydrogenated block copolymer pellets contain 100 parts by mass of a pellet molded body that is formed of a hydrogenated block copolymer (A) and 0.01-1.5 parts by mass of flour that is formed of a polyethylene powder (B). The hydrogenated block copolymer (A) has at least one polymer block (a) that is mainly composed of a vinyl aromatic monomer unit and at least one polymer block (b) that is mainly composed of a conjugated diene monomer unit and has a total of the 1,2-bond content and the 3,4-bond content of 40-90% before hydrogenation. The hydrogenated block copolymer (A) has a hardness of 30-67°; the content of the polymer block (a) in the hydrogenated block copolymer (A) is 5-30% by mass; and the polyethylene powder (B) has a number average molecular weight of 15,000 or less, an average particle diameter of 1-15 µm and a repose angle of 45-70°.

(57) 要約: ペレット同士のブロッキングがなく、透明性、柔軟性、ブリードアウト性、及び低燃焼灰分量に優れた成形体となる水添ブロック共重合体ペレットを提供することを目的とする。水添ブロック共重合体 A のペレット成形体 100 質量部と、ポリエチレン系粉体 B の打ち粉 0.01~1.5 質量部とを有し、前記水添ブロック共重合体 A は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック a を少なくとも 1 個と、水素添加前の 1,2-結合量と 3,4-結合量との合計が 40~90% であり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック b を少なくとも 1 個と、を有し、前記水添ブロック共重合体 A の硬度は 30~67° であり、前記水添ブロック共重合体 A 中の前記重合体ブロック a の含有量は 5~30 質量% であり、前記ポリエチレン系粉体 B の数平均分子量は 15,000 以下であり、平均粒子径は 1~15 µm であり、安息角は 45~70° である、水添ブロック共重合体ペレット。

WO 2014/002984 A1

明 細 書

発明の名称：

水添ブロック共重合体ペレット、ポリオレフィン系樹脂組成物、及びその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、水添ブロック共重合体ペレット、ポリオレフィン系樹脂組成物、及びその成形体に関する。

背景技術

[0002] 共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体からなる水添ブロック共重合体は、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、耐候性、耐熱性に優れ、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の加工性を有する。このため、該水添ブロック共重合体は、家電部品、自動車部品、電線被覆、工業部品、粘接着材等や包装材料、医療器具等にも幅広く実用化されている。

[0003] また、比較的低い含有量のビニル芳香族単量体からなるブロックと、共役ジエン単量体のビニル結合量が比較的高いブロックと、を有する水添ブロック共重合体に、ポリプロピレン系樹脂を配合して得られるポリプロピレン系樹脂組成物は、透明性、柔軟性に優れた材料となり、特に医療用途、被覆材、包装材、玩具などの透明性を活かした用途で広く利用されている。

[0004] 近年、軟質塩化ビニル樹脂の代替検討が進められている。柔軟性を有する代替材料として、ビニル芳香族単量体からなるブロックと、共役ジエン単量体部のビニル結合量が62%以上であるブロックと、を有する共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体、及びポリプロピレン系樹脂を含む組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、ビニル結合量が高い共役ジエン単量体ブロックと、分子量分布が狭いビニル芳香族単量体ブロックと、を有し、且つ分子量分布が狭い水添ブロック共重合体を高生産率で得る製造方法が開示されている（例えば、特許文

献 2 参照)。

[0006] さらに、水添スチレン系エラストマー、ゴム用軟化剤、ポリプロピレンを溶融混合して得られる熱可塑性エラストマー組成物のペレットに、平均粒子径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポリプロピレン微粒子を粉打ちした熱可塑性エラストマーペレットが開示されている（例えば、特許文献 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：国際公開第 2000/15681 号

特許文献 2：国際公開第 2008/020476 号

特許文献 3：特開 2002-371136 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献 1 に記載の重合体では、ビニル芳香族単量体からなるブロックの分子量分布が広く、非常にペレットブロッキングのしやすい水添ブロック共重合体しか得られない。

[0009] また、特許文献 2 では、ある程度はブロッキング性が改良されているものの、ペレットブロッキング防止剤の配合がさらに必要である。例えば、水添ブロック共重合体のブロッキング性を改良するために、ペレットブロッキング防止剤を配合することが記載されており、ペレットブロッキング防止剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、エチレンビスステアリルアミド、タルク、アモルファスシリカ、金属石鹼等が記載されている。

[0010] さらに、特許文献 3 では、水添ブロック共重合体ペレットにポリプロピレン粒子を打ち粉として用いており、ブロッキング性は改良されているものの、特定の構造を有する共重合体を用いてポリオレフィン樹脂組成物としたときのポリオレフィン樹脂との相容性が良すぎて完全に組成物中に取り込まれてしまう為、一部の打粉が表面に出てきにくいことから、表面平滑性に改善

の余地がある。また、共重合体の構造によっては応力白化性についても問題がある。

[0011] 本発明は、上述した従来技術の問題に鑑みなされたものであり、ペレット同士のブロッキングがなく、さらに、透明性、表面平滑性、応力白化性、柔軟性、ブリードアウト性、及び低燃焼灰分量に優れた成形体を得られる水添ブロック共重合体ペレット、ポリオレフィン系樹脂組成物、及びその成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ある特定構造の水添ブロック共重合体ペレットに、特定の分子構造、物性、平均粒子径を有するポリエチレン系粉体を粉打ちすることで、水添ブロック共重合体ペレットのブロッキングを防止できること、及びこのようにしてブロッキングを防止した水添ブロック共重合体ペレット、及び該ペレットを含むポリオレフィン系樹脂組成物、及び該組成物を含む成形品が上記課題を効果的に解決することを見出し、本発明を完成した。

[0013] すなわち、本発明は下記の通りである。

[1]

水添ブロック共重合体Aのペレット成形体100質量部と、ポリエチレン系粉体Bの打ち粉0.01～1.5質量部とを有し、

前記水添ブロック共重合体Aは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックaを少なくとも1個と、水素添加前の1,2-結合量と3,4-結合量との合計が40～90%であり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックbを少なくとも1個と、を有し、

前記水添ブロック共重合体Aの硬度(JIS-A)は30～67°であり、

前記水添ブロック共重合体A中の前記重合体ブロックaの含有量は5～30質量%であり、

前記ポリエチレン系粉体Bの数平均分子量は15,000以下であり、平

均粒子径は $1 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、安息角は $45 \sim 70^\circ$ である、
水添ブロック共重合体ペレット。

〔2〕

前記ポリエチレン系紛体Bが前記水添ブロック共重合体Aの表面に付着している、前項〔1〕に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔3〕

前記ポリエチレン系紛体Bの融点が 110°C 以上である、
前項〔1〕又は〔2〕に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔4〕

前記重合体ブロックbのオレフィン性不飽和二重結合のうち80%以上が、水素添加されている、前項〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔5〕

前記ビニル芳香族単量体単位がスチレン単位を含み、
前記共役ジエン単量体単位がブタジエン単位を含む、前項〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔6〕

前記重合体ブロックbの水素添加前の1, 2-結合量と3, 4-結合量との合計が40～60%である、前項〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔7〕

前記重合体ブロックbの水素添加前の1, 2-結合量と3, 4-結合量との合計が60%を超え、90%以下である、前項〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔8〕

前記水添ブロック共重合体Aが、
前記重合体ブロックa-前記重合体ブロックb (b1)-前記重合体ブロックa-前記重合体ブロックb (b2)

の4型構造であり、

前記水添ブロック共重合体A全体に対して前記b2が0.5～9質量%であり、前記b1の質量が前記b2の質量よりも50質量%以上大きい、前項〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔9〕

前記ポリエチレン系粉体Bの平均粒子径が1～10 μ mであり、

前記ポリエチレン系粉体Bの安息角が50～65°である、前項〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

〔10〕

前項〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体ペレットを含む、成形体。

〔11〕

前項〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体ペレットと、ポリオレフィン系樹脂Cとを含有し、

前記水添ブロック共重合体ペレット／前記ポリオレフィン系樹脂C＝3～97質量部／97～3質量部である、

ポリオレフィン系樹脂組成物。

〔12〕

前項〔11〕に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を含む、成形体。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、ペレット同士のブロッキングがなく、さらに、透明性、表面平滑性、応力白化性、柔軟性、ブリードアウト性、及び低燃焼灰分量に優れた成形体を得られる水添ブロック共重合体ペレット、ポリオレフィン系樹脂組成物、及びその成形体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」と言う。）について、詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0016] [水添ブロック共重合体ペレット]

本実施形態に係る水添ブロック共重合体ペレット（以下、「水添ブロック共重合体ペレットX」ともいう。）は、

水添ブロック共重合体Aのペレット成形体100質量部と、ポリエチレン系粉体Bの打ち粉0.01～1.5質量部とを有し、

前記水添ブロック共重合体Aは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックaを少なくとも1個と、水素添加前の1,2-結合量と3,4-結合量との合計が40～90%であり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックbを少なくとも1個と、を有し、

前記水添ブロック共重合体Aの硬度（JIS-A）は30～67°であり、

前記水添ブロック共重合体A中の前記重合体ブロックaの含有量は5～30質量%であり、

前記ポリエチレン系粉体Bの数平均分子量は15,000以下であり、平均粒子径は1～15 μ mであり、安息角は45～70°である。

[0017] 本実施形態に係る水添ブロック共重合体ペレットXは、水添ブロック共重合体Aのペレット成形体に、ポリエチレン系粉体Bを粉打ちしたものである。ポリエチレン系粉体Bは水添ブロック共重合体Aの表面に付着していることが好ましい。これにより、ブロッキング性がより向上する傾向にある。

[0018] ポリエチレン系粉体Bの含有量は、水添ブロック共重合体Aのペレット成形体100質量部に対して、0.01～1.5質量部であり、好ましくは0.05～1.0質量部であり、より好ましくは0.1～0.8質量部であり、さらに好ましくは0.2～0.6質量部である。ポリエチレン系粉体Bの含有量が上記範囲内であることにより、ブロッキング防止効果により優れ、水添ブロック共重合体及び該水添ブロック共重合体ペレットをベースとしたポリオレフィン系樹脂組成物の成形体透明性により優れる傾向にある。

[0019] 水添ブロック共重合体Aのペレット表面にポリエチレン系粉体Bが付着していることを確認する手法としては、特に限定されないが、例えば、500

gの水添ブロック共重合体ペレットXをメタノールで洗浄し、メタノール洗浄液を蒸発させて、ポリエチレン系粉体Bを回収することによって確認できる。

[0020] 本明細書中において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、単量体単位が由来する単量体の命名に従う。例えば、「ビニル芳香族単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族化合物を重合した結果生ずる重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。また、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

[0021] <水添ブロック共重合体A>

本実施形態で用いる水添ブロック共重合体Aは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックaを少なくとも1個と、水素添加前の1, 2-結合量と3, 4-結合量との合計が40~90%であり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックbを少なくとも1個と、を有し、水添ブロック共重合体A中の前記重合体ブロックaの含有量は5~30質量%である。また、水添ブロック共重合体Aの硬度(JIS-A)は30~67°である。

[0022] (重合体ブロックa)

重合体ブロックaは、ビニル芳香族単量体単位を主体とし、水添ブロック共重合体Aに少なくとも1個含まれ、水添ブロック共重合体A中の含有量は5~30質量%である。本実施形態で用いるビニル芳香族単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチルーp-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチルーp-アミノエチルスチレン等が挙げられる。この中でも、好ましくはスチレンが挙げられる。これらは一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。ビニル芳香族単量

体単位がスチレン単位を含むことにより、入手性、製造性により優れる傾向にある。

[0023] なお、本明細書で用いる用語「主体とする」とは、所定の単量体単位の含有量が60質量%以上であることをいう。重合体ブロックaにおけるビニル芳香族単量体単位の含有量は、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上がよりさらに好ましい。ビニル芳香族単量体単位の含有量が上記範囲内であることにより、（重合体ブロックaと重合体ブロックbの相分離性が向上し、）機械的物性により優れる成形体を得られる傾向にある。

[0024] 水添ブロック共重合体Aにおける重合体ブロックaの含有量は、5～30質量%であり、10～25質量%が好ましく、12～23質量%がより好ましい。重合体ブロックaの含有量が上記範囲内であることにより、製造性、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、応力白化性、透明性により優れる傾向にある。

[0025] （重合体ブロックb）

重合体ブロックbは、水素添加前の1, 2-結合量と3, 4-結合量との合計が40～90%であり、共役ジエン単量体単位を主体とし、水添ブロック共重合体Aに少なくとも1個含まれる。本実施形態で用いる共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、例えば、1対の共役二重結合を有するジオレフィンが挙げられる。このような共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチルー1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン等のブタジエン類；1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。この中でも、ブタジエン類が好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらは一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。共役ジエン単量体単位がブタジエン単位を含むことにより、入手性、製造性により優れる傾向にある。

[0026] 水素添加前の1, 2-結合量と3, 4-結合量との合計は、40～90%

である。水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計が 40~90%であることにより、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、応力白化性、透明性により優れる傾向にある。

[0027] 第 1 の態様として、水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計は、40~60%が好ましく、43~58%がより好ましく、45~55%がさらに好ましい。水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計が上記範囲内であることにより、衝撃性、低温での柔軟性、低温での強靱性により優れる傾向にある。

[0028] 第 2 の態様として、水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計は、60%を超え 90%以下が好ましく、65~90%がより好ましく、70~90%がさらに好ましい。水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計が上記範囲内であることにより、得られる成形体の表面平滑性、柔軟性、透明性がより優れる傾向にある。

[0029] なお、水素添加前の 1, 2-結合量と水素添加前の 3, 4-結合量の合計は実施例に記載の方法により求めることができる。

[0030] 重合体ブロック b における共役ジエン単量体単位の含有量は、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上がよりさらに好ましい。共役ジエン単量体単位の含有量が上記範囲内であることにより、（重合体ブロック a と重合体ブロック b の相分離性が向上し、）機械的物性により優れる成形体を得られる傾向にある。

[0031] 重合体ブロック b はオレフィン性不飽和二重結合を有していてもよい。重合体ブロック b のオレフィン性不飽和二重結合の水素添加割合は、50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましく、90%以上がよりさらに好ましい。水素添加割合が上記範囲内であることにより、得られる水添ブロック共重合体や、ポリオレフィン系樹脂組成物の耐熱性、耐候性、機械強度、柔軟性、応力白化性、透明性、またポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂との相溶性により優れる傾向にある。水素添加

割合の上限は特に制限されないが、100%が好ましい。なお、水添ブロック共重合体中の共役ジエン単量体に基づくビニル結合量や水添ブロック共重合体の水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて求めることができる。

[0032] また、共役ジエン単量体部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができる。

[0033] 上記の中でも、ビニル芳香族単量体単位は一般的なものとしてスチレン単位であり、前記共役ジエン単量体単位は入手性、製造性の観点からブタジエン単位であることが好ましい。

[0034] 水添ブロック共重合体Aにおける重合体ブロックbの含有量は、70～95質量%が好ましく、75～90質量%がより好ましく、77～88質量%がさらに好ましい。重合体ブロックbの含有量が上記範囲内であることにより、製造性、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、応力白化性、透明性により優れる傾向にある。

[0035] （重合体ブロックc）

本実施形態で用いる水添ブロック共重合体Aは、水素添加前の1，2-結合量と3，4-結合量との合計が5～30%であり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックcをさらに有してもよい。水添ブロック共重合体Aが重合体ブロックcをさらに含むことにより、ポリエチレン系樹脂との相溶性や耐油性、及びベタツキ性がより向上する傾向にある。

[0036] なお、水添ブロック共重合体Aにおける重合体ブロックcの含有量は、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。重合体ブロックcの含有量が上記範囲内であることにより、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、透明性により優れる傾向にある。

[0037] （重合体ブロックd）

本実施形態で用いる水添ブロック共重合体Aは、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位のランダムからなる重合体ブロックdをさらに含んでもよい。水添ブロック共重合体Aが重合体ブロックdをさらに含むことに

より、得られる成形体の耐傷付き性や低反発性がより向上する傾向にある。
なお、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位は特に限定されず、
上記と同様のものを用いることができる。

[0038] なお、水添ブロック共重合体 A における重合体ブロック d の含有量は、3
5 質量%以下が好ましく、30 質量%以下がより好ましく、25 質量%以下
がさらに好ましい。重合体ブロック d の含有量が上記範囲内であることによ
り、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、透明性により優れる傾
向にある。

[0039] (水添ブロック共重合体 A の製造方法)

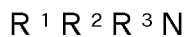
(水添前のブロック共重合体の製造方法)

水添前のブロック共重合体は、特に限定されないが、例えば、炭化水素溶
媒中でリチウム開始剤を用いてアニオンリビング重合することにより得られ
る。炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ブタン、イ
ソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の
脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタ
ン等の脂環式炭化水素類；又はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベン
ゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0040] また、リチウム開始剤としては、特に限定されないが、例えば、炭素数 1
から 20 の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物が挙げられる。該リチ
ウム化合物には、1 分子中に 1 個のリチウムを含む化合物、1 分子中に複数
のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム
化合物が含まれる。例えば、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、
sec-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウ
ム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリル
リチウム、ジイソプロペニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムとの反応生
成物、さらにジビニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムと少量の 1, 3-
ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。この中でも、重合活性の点で *n*-
ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

[0041] リチウム開始剤の使用量は、目的とするブロック共重合体の分子量によるが、一般的には0.01～0.5 phm（単量体100質量部当たりに対する質量部）が好ましく、より好ましくは0.03～0.3 phmであり、さらに好ましくは0.05～0.15 phmである。

[0042] 本実施形態において、リチウム開始剤を重合開始剤として共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とをブロック共重合する際に、極性化合物として第3級アミン化合物を添加することができる。第3級アミン化合物としては、特に限定されないが、例えば、下記式で示される化合物が挙げられる。



（式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、炭素数1から20の炭化水素基又は第3級アミノ基を有する炭化水素基である。）

[0043] このような化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N－ジメチルアニリン、N－エチルピペリジン、N－メチルピロリジン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラエチルエチレンジアミン、1，2－ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N，N，N'，N''，N''－ペンタメチルエチレントリアミン、N，N'－ジオクチル－p－フェニレンジアミン等が挙げられる。この中でもN，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミンが好ましい。

[0044] 第3級アミン化合物は、重合体ブロックbの水素添加前のビニル結合量を高くするために使用される。その使用量は、目的とする重合体ブロックbの水素添加前のビニル結合量（水素添加前の1，2－結合量と3，4－結合量との合計）によって調節することができる。重合体ブロックbの水素添加前のビニル結合量を40～90％に調整する場合の第3級アミン化合物の使用量は、特に限定されないが、例えば、リチウム開始剤に対し、好ましくは0.1～4（モル／Li）、より好ましくは0.2～3（モル／Li）である。

[0045] 本実施形態において、ブロック共重合の際、ナトリウムアルコキシドを共

存させてもよい。用いうるナトリウムアルコキシドとしては、特に限定されないが、例えば、下記式で示される化合物が挙げられる。この中でも、炭素原子数3～6のアルキル基を有するナトリウムアルコキシドが好ましく、ナトリウムt-ブトキシド、ナトリウムt-ペントキシドがより好ましい。



(式中、Rは炭素原子数2～12のアルキル基である。)

[0046] 本実施形態に用いるナトリウムアルコキシドの使用量は、第3級アミン化合物に対し、好ましくは0.010以上0.1未満(モル比)であり、より好ましくは0.010以上0.08未満(モル比)であり、さらに好ましくは0.010以上0.06未満(モル比)であり、よりさらに好ましくは0.015以上0.05未満(モル比)である。ナトリウムアルコキシドの使用量が上記範囲内であることにより、水素添加前のビニル結合量が高い重合体ブロックbと、分子量分布が狭い重合体ブロックaを有し、且つ分子量分布が狭く高強度のブロック共重合体を高生産率で得ることができる。

[0047] 本実施形態においてリチウム開始剤を重合開始剤として共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とをブロック共重合する方法は、特に制限されず、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布が狭く、高強度のブロック共重合体を得るにはバッチ重合方法が好ましい。重合温度は、一般に0℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃であり、より好ましくは40℃～100℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は24時間以内であり、好ましくは0.1～10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲で単量体及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲であればよく、特に限定されるものではない。さらに、重合系内に開始剤及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが存在しないことが好ましい。

[0048] 本実施形態では、上述のような方法で得たブロック共重合体のリビング末

端に、官能基含有原子団を付加する変性剤を付加反応させることもできるし、上述のような方法で得たブロック共重合体をカップリングさせるカップリング剤を反応させることもできる。官能基含有原子団としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボキシ基、チオカルボキシ酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。

[0049] 官能基を有する変性剤としては、特に限定されないが、例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルー1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、4-メトキシベンゾフェノン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルプロポキシシラン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチルー2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。本実施形態において、付加反応の反応温度は、好ましくは0~150℃であり、より好ましくは20~120℃である。変性反応に要する時間は他の条件によって異なるが、好ましくは24時間以内であり、より好ましくは0.1~10時間である。

[0050] カップリング剤としては、特に限定されないが、2官能カップリング剤としては、従来公知のものを適用でき、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、

ジクロロジエトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリクロロエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等のジハロゲン化合物；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。

[0051] また、3官能以上の多官能カップリング剤としては、特に制限されず従来公知のものを適用でき、例えば、3価以上のポリアルコール類；エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA、1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等の多価エポキシ化合物；一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ここで、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3～4の整数を示す）で表されるハロゲン化珪素化合物、例えば、メチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素及びこれらの臭素化物等；一般式 $R_{4-n}SnX_n$ （ここで、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3～4の整数を示す）で表されるハロゲン化錫化合物、例えば、メチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。また、その他、炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等が挙げられる。

[0052] （水添添加反応）

本実施形態で、好ましい水添触媒としては、特に限定されないが、例えば、チタノセン化合物、還元性有機金属化合物、又はチタノセン化合物と還元性有機金属化合物の混合物が挙げられる。チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できる。具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上持つ化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げ

られる。本実施形態において、水添反応は一般的に0～200℃であり、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。

[0053] 水添反応に使用される水素の圧力は一般的には0.1～15MPaであり、好ましくは0.2～10MPaであり、より好ましくは0.3～5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間であり、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも実施できる。

[0054] 上記のようにして得られた水添ブロック共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、共重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば反応液にアセトン又はアルコール等の共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、又は直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。なお、本実施形態で用いる水添ブロック共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

[0055] 本実施形態で用いる水添ブロック共重合体Aは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックaを少なくとも1個、水素添加前の1,2-結合量と3,4-結合量との合計が40～90%である共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロックbを少なくとも1個有し、さらに必要に応じて、重合体ブロックc、及び／又は重合体ブロックdを含んでもよい。このような水添ブロック共重合体Aのポリマー構造は特に限定されないが、例えば、下記式で表されるような構造を有するものが挙げられる。

$$\begin{aligned} & a-b-a, a-(b-a)_n, (a-b)_nX, a-b_1-a-b_2, a- \\ & -(b_1-a)_n-b_2, b_2-a-(b_1-a)_n-b_2, c-b-a, c- \\ & -a-b, (c-a-b)_nX, c-a-b-a, a-c-b-a, a-c- \\ & -b, (a-c-b)_nX, a-d-b, a-d-b-a, (a-d-b)_nX, \\ & a-b-d, a-b-d-a, (a-b-d)_nX, c-d-b-a, d- \end{aligned}$$

$c-b-a$ 、 $a-c-b-d$ 、 $a-d-c-b$ 、 $(a-d-c-b)_n X$ 、 $a-c-d-b$ 、 $(a-c-d-b)_n X$

[0056] 上式において、 a は重合体ブロック a であり、 b 、 b_1 、及び b_2 は水添された重合体ブロック b であり、 c は水添された共役ジエン単量体単位を含む重合体ブロック c であり、 d は水添された共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とランダムに含む重合体ブロック d である。なお、各重合体ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。また、 n はカッコ内の繰り返し数を表し、1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。 X は変性剤残基又はカップリング剤残基を表す。また、 a の質量は同じであっても、別であってもよい。

[0057] 本実施形態では耐ブロッキング性の関係からカップリング前のブロック共重合体100質量%に対して50質量%以上がカップリングされていることが好ましい。また、得られる水添ブロック共重合体や、ポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、応力白化性、表面平滑性、透明性の観点からブロック共重合体の構造は、 $a-b-a$ 、 $a-b_1-a-b_2$ 等の逐次重合された共重合体が好ましく、 $a-b_1-a-b_2$ がより好ましい。

[0058] 上記の中でも、水添ブロック共重合体Aが、重合体ブロック a —重合体ブロック b (b_1)—重合体ブロック a —重合体ブロック b (b_2)の4型構造であることが好ましい。

b_2 の含有量は、水添ブロック共重合体A100質量%に対して0.5～9質量%が好ましく、1～7.5質量%がより好ましく、2～6質量%がさらに好ましい。また、 b_1 の質量は、 b_2 の質量100質量%に対して、50質量%以上大きいものが好ましく、60質量%以上大きいものがより好ましく、65質量%以上大きいものがさらに好ましい。

このような構造を有する水添ブロック共重合体を用いることにより、ポリエチレン系粉体Bを打ち粉として用いた際に、ポリエチレン粉末が水添ブロック共重合体中に完全に取り込まれないことから表面性が良くなり、また、水添ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂は相溶性に優れる傾向にある。

これにより、得られる成形体の透明性、応力白化性、柔軟性、加工性がより優れる傾向にある。

[0059] 本実施形態で用いるブロック共重合体の重量平均分子量は、40,000～500,000が好ましく、50,000～300,000がより好ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定される単一ピークの分子量分布は1.3以下であることが好ましく、より好ましくは1.2以下であり、さらに好ましくは1.1以下であり、よりさらに好ましくは1.08以下である。なお、水添ブロック共重合体および重合体ブロックaの分子量は、GPCによる測定で得られるクロマトグラムと、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）と、に基づいて求めた重量平均分子量である。ブロック共重合体及び重合体ブロックaの分子量分布も、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量と数平均分子量の比率である。なお、数平均分子量、重量平均分子量、及び分子量分布は、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0060] 本実施形態で用いられる水添ブロック共重合体のメルトフローレート（ASTM D1238：230℃、2.16Kg荷重）は、水添ブロック共重合体の生産性、成形加工性の観点から、0.5～60（測定単位：g/10分）が好ましく、より好ましくは1～55であり、さらに好ましくは2～50であり、よりさらに好ましくは3～45である。なお、メルトフローレートは実施例に記載の方法で求めることができる。

[0061] 本実施形態で用いられる水添ブロック共重合体の硬度（JIS-A）は柔軟性とブロッキング防止効果の観点から30～67°であり、好ましくは30～65°であり、より好ましくは35～60°である。なお、硬度は実施例に記載の方法で求めることができる。

[0062] <水添ブロック共重合体Aのペレット成形体>

上記のようにして得られた水添ブロック共重合体Aを、ペレット化する。ペレット化は、従来公知の方法を用いて行うことができる。例えば、水添ブ

ロック共重合体 A を一軸又は二軸押出機から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；一軸又は二軸押出機のダイ部前面に回転刃を設置し、ダイより押出された直後のストランド状の水添ブロック共重合体 A を水流中又は水中で切断する方法；オープンロール、バンパリーミキサーにより溶融混合した後、ロールによりシート状に成形し、さらに該シートを短冊状にカットした後に、ペレタイザーにより立方状ペレットに切断する方法などが挙げられる。なお、水添ブロック共重合体 A のペレット成形体の大きさ、形状は特に制限されない。

[0063] また、用語「ペレット成形体」は、ペレット形状のみならずクラム形状の成形体も意味する。水添ブロック共重合体 A のクラム化は、従来公知の方法を用いて行うことができる。例えば、水添ブロック共重合体 A の溶液またはスラリーから溶媒をスチームストリッピングすることにより得る方法などが挙げられる。なお、水添ブロック共重合体 A のクラムの大きさ、形状は特に制限されない。

[0064] <ポリエチレン系粉体 B>

本実施形態で用いるポリエチレン系粉体 B は、数平均分子量が 15,000 以下であり、平均粒子が 1 ~ 15 μm であり、安息角が 45 ~ 70° である。粉体 B はポリエチレン系粉体であり、好ましくはホモポリエチレン粉体であり、より好ましくは高密度ポリエチレン粉体である。このような粉体を用いることにより、得られる成形体の表面平滑性、透明性、成形体表面の低ブリードアウト性、高 pH 下使用での低析出性、低燃焼灰分量に優れる。

[0065] また、ポリエチレン系粉体 B に含まれるポリエチレン触媒由来等の残存金属量は、30 ppm 以下が好ましく、25 ppm 以下がより好ましく、20 ppm 以下がさらに好ましい。残存金属成分としては、特に限定されないが、例えば、Ti、Mg、Fe、Al、Ca、これら金属を含む化合物が挙げられる。残存金属量が 30 ppm 以下であることにより、得られる成形体の、表面の低ブリードアウト性、高 pH 下使用での低析出性、低燃焼灰分量、及び安全性（食品・医療用途に対する）により優れる傾向にある。なお、残

存金属量は、実施例に記載の方法により求めることができる。

[0066] また、ポリエチレン系粉体Bに含まれる残存オリゴマー量は、0.3 wt %以下が好ましく、0.25 wt %以下がより好ましく、0.2 wt %以下がさらに好ましい。残存オリゴマー量が0.3 wt %以下であることにより、得られる成形体の、表面の低ブリードアウト性、低燃焼灰分量、及び安全性（食品・医療用途に対する）により優れる傾向にある。なお、残存オリゴマー量は、実施例に記載の方法により求めることができる。

[0067] さらに、ポリエチレン系粉体Bに含まれる灰分量は、0.01 wt %以下が好ましく、0.08 wt %以下がより好ましく、0.06 wt %以下がさらに好ましい。灰分量が0.008 wt %以下であることにより、得られる成形体の、表面の低ブリードアウト性、低燃焼灰分量、及び安全性（食品・医療用途に対する）により優れる傾向にある。なお、灰分量は、実施例に記載の方法により求めることができる。

[0068] また、ポリエチレン系粉体Bは、金属成分、残存オリゴマー、及び灰分以外の不純物（安定剤等）を含まないことが好ましい。これにより、得られる成形体の、表面の低ブリードアウト性、高pH下使用での低析出性、低燃焼灰分量、及び安全性（食品・医療用途に対する）により優れる傾向にある。

[0069] ポリエチレン系粉体Bに含まれるポリエチレンの、周波数1 Hzにおける動的粘弾性測定により得られる40℃の剛性率G'は、500 MPa以上が好ましい。このようなポリエチレンを用いることにより、ブロッキング防止効果により優れる傾向にある。

[0070] また、ポリエチレン系粉体Bの融点は、110℃以上が好ましく、115℃以上がより好ましく、117℃以上がさらに好ましく、120℃以上がさらに好ましく、123℃以上が最も好ましい。融点が上記範囲内であることにより、ブロッキング防止効果により優れる傾向にある。ポリエチレン系粉体Bの融点は実施例に記載の方法により求めることができる。

[0071] ポリエチレン系粉体Bの密度は0.94以上が好ましく、0.95以上がより好ましく、0.96以上がさらに好ましい。ポリエチレン系粉体Bの密

度が上記範囲内であることにより、ブロッキング防止効果により優れる傾向にある。

[0072] ポリエチレン系粉体Bの数平均分子量は、15,000以下であり、1,000~15,000が好ましく、1,000~10,000がより好ましく、1,000~5,000がさらに好ましく、1,000~3,000がよりさらに好ましい。ポリエチレン系粉体Bの数平均分子量が15,000以下であることにより、ブロッキング防止効果、得られる成形体の表面平滑性、及び透明性により優れる。

[0073] また、分子量分布カーブのピーク数は、数平均分子量が15,000以下で有れば1つであっても、2つであっても、複数であってもよい。分子量分布カーブのピーク数が1つの場合の分子量分布は1.5~5が好ましく、より好ましくは2~4.5、さらに好ましくは2.5~4であり、よりさらに好ましくは3~3.8である。また、分子量分布カーブのピーク数が複数の場合は、全体の数平均分子量が15,000以下であれば、数平均分子量が20,000~300,000の範囲であるピーク成分を30質量%以下の割合で含んでもよい。このようなポリエチレン系粉体Bを用いることにより、ブロッキング防止効果、得られる成形体の表面平滑性、及び透明性により優れる傾向にある。

[0074] なお、ポリエチレン系粉体Bの分子量は、GPCによる測定で得られるクロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）に基づいて求めた数平均分子量である。ポリエチレン系粉体Bの分子量分布も、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量と数平均分子量の比率である。

[0075] また、平均粒子径は1~15 μm であり、好ましくは1~10 μm であり、より好ましくは2~8 μm である。平均粒子径が上記範囲内であることにより、打ち粉であるポリエチレン系粉体Bは、水添ブロック共重合体Aのペレット成形体同士のブロッキングの防止、即ち水添ブロック共重合体ペレッ

トX同士のブロッキング防止効果や、ポリオレフィン系樹脂組成物の成形体の応力白化性、透明性等に優れる。

[0076] さらに、ポリエチレン系粉体Bの最大粒子径 ($< 99.9\%$) は $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $28\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $26\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $24\ \mu\text{m}$ 以下がよりさらに好ましい。最大粒子径が上記範囲内であることにより、打ち粉であるポリエチレン系粉体Bは、水添ブロック共重合体Aのペレット成形体同士のブロッキングの防止、即ち水添ブロック共重合体ペレットX同士のブロッキング防止効果や、ポリオレフィン系樹脂組成物の成形体の応力白化性、透明性等に優れる。

[0077] なお、「平均粒子径」、「最大粒子径」とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定器を用いて測定し、且つ「平均粒子径」とは、測定値の質量分布で50%の積算値になる粒径を意味する。なお、平均粒子径及び最大粒子径は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0078] ポリエチレン系粉体Bの安息角は、 $45\sim 70^\circ$ であり、好ましくは $50\sim 65^\circ$ であり、より好ましくは $52\sim 62^\circ$ である。ポリエチレン系粉体Bの安息角が上記範囲内であることにより、水添ブロック共重合体Aのペレット成形体同士のブロッキングの防止、ひいては水添ブロック共重合体ペレットX同士のブロッキング防止効果（水添ブロック共重合体ペレットAへの絡み易さ）やポリエチレン系粉体Bのフィード安定性により優れる。なお、安息角は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0079] （ポリエチレン系粉体Bの製造方法）

ポリエチレン系粉体Bの製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いて行うことができる。例えば、ポリエチレンを溶媒に溶かしてから粉砕して製法するケミカル粉砕や、ジェットミル粉砕などが挙げられる。

[0080] [水添ブロック共重合体ペレットXの製造方法]

また、水添ブロック共重合体Aのペレット成形体と、ポリエチレン系粉体Bとの混合の方法には特に制限はなく、タンブラー等のミキサーで両者を混合する方法；ポリエチレン系粉体Bを界面活性剤の存在下又は不存在下に水

に分散させた分散液を、水添ブロック共重合体Aのペレットに接触させる方法；水添ブロック共重合体Aを押出機からストランド状に押出して水冷し、ストランドカッターで切断する工程において、冷却水中に前記したポリエチレン系粉体Bの分散液を添加する方法などにより行うことができる。

[0081] 上述で得られたポリエチレン系粉体Bと、水添ブロック共重合体Aの4型構造 $a-b1-a-b2$ と、を用いることにより、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、応力白化性、表面平滑性、透明性のバランスがより優れる傾向にある。

[0082] [ポリオレフィン系樹脂組成物]

本実施形態に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、上記水添ブロック共重合体ペレットXと、ポリオレフィン系樹脂Cとを含有し、水添ブロック共重合体ペレットX／ポリオレフィン系樹脂（以下、「X／C」ともいう。）＝3～97質量部／97～3質量部である。目的とする用途の要求性能によるが、X／Cは、3～97質量部／97～3質量部であり、10～90質量部／90～10質量部が好ましく、20～80質量部／80～20質量部がより好ましい。X／Cが上記範囲内であることにより、柔軟性と機械物性のバランスにより優れる傾向にある。

[0083] ポリオレフィン系樹脂Cとしては、特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン系樹脂が好ましい。ポリプロピレンを含むことにより、ポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、応力白化性、透明性がより優れる傾向にある。

[0084] 使用されるポリプロピレン系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、結晶性プロピレン単独重合体、結晶性エチレンープロピレン共重合体、結晶性プロピレンー α -オレフィン共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0085] 結晶性エチレンープロピレン共重合体としては、特に限定されないが、例えば、プロピレン単独重合体部分とエチレンープロピレンランダム共重合体部分とからなる結晶性エチレンープロピレンブロック共重合体が挙げられる。

[0086] 結晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体に用いられる α -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、炭素数が4以上の α -オレフィンであり、好ましくは炭素数が4～20の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素数が4～12の α -オレフィンである。このような α -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1等が挙げられる。結晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体としては、特に限定されないが、例えば、結晶性プロピレン-ブテン-1共重合体、結晶性プロピレン-ヘキセン-1共重合体等が挙げられる。

[0087] このなかでも、結晶性プロピレン単独重合体、結晶性エチレン-プロピレンブロック共重合体、又はそれらの混合物が好ましい。

[0088] 本実施形態においてポリオレフィン系樹脂組成物の燃焼後の灰分は、0.05質量%以下が好ましく、より好ましくは0.04質量%以下であり、さらに好ましくは0.03質量%以下である。

[0089] 〔成形体〕

本実施形態に係る成形体は、水添ブロック共重合体ペレットXを含むものであり、又は上記ポリオレフィン系樹脂組成物を含むものである。本実施形態に係る成形体は、シート、フィルム、チューブ等各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、押出成形品用等として活用できる。特に、本実施形態に係るポリプロピレン系樹脂組成物を含む成形体は、柔軟性、応力白化性のバランスに優れ、且つ成形品表面にブリードアウト等の析出がなく、高pH下使用しても析出がなく、燃焼灰分量が少なく、荒れ性や透明性に優れており、自動車関係、建築関係、各種包装材料、日用品等に広く用いることができる。中でも、シート、フィルム等の各種包装材料、食品用途成形体、チューブ、輸液バック等の医療用途成形体、紙オムツ・生理用品等の不織布用材料・衛生材料用途成形体、光学用途成形体として好適に使用することができる。

実施例

[0090] 以下、実施例によって本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例においては、以下に説明する方法によって水添ブロック共重合体の調製を行い、ポリオレフィン系樹脂組成物を製造し、物性の比較を行った。その際、水添ブロック共重合体の特性やポリオレフィン系樹脂組成物の物性は次のように測定した。

[0091] [測定方法]

1) 重合体ブロック a の含有量（以下、「スチレン含有量」ともいう。）
、水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計（以下、「共役ジエンのビニル結合量」ともいう。）
、共役ジエン化合物に基づく不飽和結合の水添率

重合体ブロック a の含有量（スチレン含有量）、水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計（共役ジエンのビニル結合量）、共役ジエン化合物に基づく不飽和結合の水添率は、核磁気共鳴スペクトル解析（NMR）により測定した。測定機器に、JNM-LA400（JEOL 製、商品名）、溶媒に、重水素化クロロホルムを用い、サンプル濃度 50 mg/mL、観測周波数は 400 MHz、化学シフト基準に TMS（テトラメチルシラン）を用い、パルスディレイ 2.904 秒、スキャン回数 64 回、パルス幅 45°、及び測定温度 26°C で行った。

[0092] 2) 数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布、及びカップリング率の測定

水添ブロック共重合体 A の数平均分子量、及び重量平均分子量は、GPC 測定（装置：LC-10（島津製作所製、商品名）、カラム：TSK gel GMHXL（4.6 mm ID × 30 cm）2 本、溶媒：テトラヒドロフラン）により、市販の標準ポリスチレンによるポリスチレン換算分子量として求めた。また、水添ブロック共重合体 A の分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比として求めた。また、水添ブロック共重合体 A のカップリング率は、GPC 測定の分子量分布における、カップリング前のピーク面積とカップリング後のピーク面積を用いて求めた。

[0093] また、樹脂系ポリマー粉体Bの数平均分子量、及び重量平均分子量は、GPC測定（装置：HLC-8121（東ソー、商品名）、カラム：TSKGelGMHHR-H（20）HT（7.8mmID×30cm）2本、溶媒：o-ジクロロベンゼン（DCB））により、市販の標準ポリスチレンによるポリスチレン換算分子量として求めた。また、樹脂系ポリマー粉体Bの分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比として求めた。

[0094] 3) メルトフローレート（以下、「MFR」ともいう。）

水添ブロック共重合体AのMFRはASTM D1238に準拠して、230℃、2.16Kg荷重で測定した。

[0095] 4) 水添ブロック共重合体Aの硬度（JIS-A）

JIS K6253に従い、実施例1～4、比較例1～11で得られたシートを4枚重ねて、デュロメータタイプAで瞬間の値を測定した。

[0096] 5) 融点

樹脂系ポリマー粉体Bの融点は示差走査熱量測定装置（DSC、MACE Science DSC3200S）で測定した。

[0097] 6) 残存金属量

また、樹脂系ポリマー粉体B中の残存金属量は誘導結合プラズマ（inductivity coupled plasma（ICP）、株式会社島津製作所社製、ICPS-7510）を用いた元素分析で測定した。

[0098] 7) 平均粒子径及び最大粒子径

樹脂系ポリマー粉体Bの平均粒子径及び最大粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定器（（株）島津製作所社製、SALD-300V）を用いて測定した。

[0099] 8) 安息角

樹脂系ポリマー粉体Bの安息角は、JIS R-9301-2に準拠した注入法により測定した。

[0100] 9) 灰分量

樹脂系ポリマー粉体Bを、磁性ルツボに入れて秤量し、750℃で6時間

電気炉内で750℃、6時間、電気炉内で灰化した。灰分量は下記の計算式によって求めた。

$$\text{灰分量 (\%)} = [\text{灰分重量 (g)} / \text{樹脂系ポリマー粉体B重量 (g)}] \times 100$$

[0101] 10) オリゴマー量

樹脂系ポリマー粉体B中のオリゴマー量は、樹脂系ポリマー粉体Bのメタノール溶媒ソックスレー抽出による可溶分をGC/MS (Agilent Technologies 6890/5973MSD) と、抽出物重量測定とによって分析をして求めた。

[0102] 11) ブロッキング試験方法

実施例1～4、比較例1～11で得られた水添ブロック共重合体ペレットXの耐ブロッキング性は、水添ブロック共重合体Aのペレット60gと樹脂系ポリマー粉体Bの所定量をポリエチレン袋に入れて十分攪拌した後、直径6cmの円筒状の金属製容器に移し、1160gの荷重を掛けて60℃で20時間静置させ、その後に金属製容器からペレットを取り出し、振とう後、3連球以上のペレット重量の割合を測定して評価した。

[0103] 12) 水添ブロック共重合体ペレットXの硬度 (JIS-A)

JIS K6253に従い、実施例1～4、比較例1～11で得られたシートを4枚重ねて、デュロメータタイプAで瞬間の値を測定した。

[0104] 13) 透明性

実施例1～4、比較例1～11で得られたシート、及び実施例5～8、比較例12～22で得られたフィルムに対し、日本電色工業社製、装置名「NDH-1001DP」を用いて、ヘーズを測定して、評価した。

[0105] 14) 引張弾性率

JIS K6251に従い、実施例5～8、比較例12～22で得られたフィルムをJIS 5号試験片に打ち抜き、引張速度200mm/minで測定した。

[0106] 15) 応力白化性 (耐折り曲げ白化性) の評価方法

実施例 5～8、比較例 12～22 で得られたフィルムを、長さ 5 cm、幅 1 cm に細断し、長手方向を 180° 完全に折り曲げた後にもとに戻し、白化の程度を目測で判断した。

○：白化しない。

△：僅かにスジ跡が残る。

×：明らかに白いスジが残る。

[0107] 16) 表面平滑性

レーザー顕微鏡（キーエンス社製：VK-X8500）を用いて、実施例 5～8、比較例 12～22 で得られたフィルムの表面粗さ（10 点平均粗さ：Rz）を測定した。

[0108] 17) ブリード性

実施例 1～4、比較例 1～11 で得られたシート、及び実施例 5～8、比較例 12～22 で得られたフィルムを、長さ 5 cm、幅 1 cm に細断し、長手方向を 180° 折り曲げてクリップで固定して室温と 121℃ の雰囲気中で 24 時間放置し、低分子量物のブリード及びブルーミングの有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

○：ブリードは全くなし。

△：ブリードが僅かにあり。

×：ブリードがあり。

[0109] 18) 高 pH 下析出性

実施例 5～8、比較例 12～22 で得られたフィルムを、長さ 10 cm、幅 5 cm に細断した。得られた 2 枚のフィルムを、300 mL のガラス製容器に入れ、121℃ で 20 分加熱した。その後、水酸化カリウム水溶液（PH 8.5）200 mL を正確に加え、密栓した後室温で 1 週間放置し、析出物の有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

○：析出は全くなし。

△：析出が僅かにあり。

×：析出があり。

[0110] 19) 燃焼灰分量

実施例1～4、比較例1～11で得られたシート、及び実施例5～8、比較例12～22で得られたフィルムそれぞれ2gをサンプルとし、磁性ルツボに入れて秤量し、750℃で6時間電気炉内で灰化する。灰分量は下記の計算式を用いて算出した。

$$\text{灰分量 (\%)} = [\text{灰分重量 (g)} / \text{サンプル重量 (g)}] \times 100$$

[0111] 20) ダート衝撃試験

東洋精機製のダートインパクトテスターを用いて、JIS K7124に従い、実施例5～8、比較例12～22で得られたフィルムを、長さ30cm、幅30cmに細断し、下記条件でダート衝撃試験を実施した。得られた衝撃強さに基づいて次の基準で評価した。

ミサイル径=50mm、ミサイル重量=2.2kg、落錘高さ=45cm～150cmの条件で測定し、

◎：衝撃強さが32J以上

○：衝撃強さが28J以上32J未満

×：衝撃強さが28J未満

[0112] [使用原料]

また、実施例及び比較例で用いた水添ブロック共重合体A、打粉粉体B、ポリプロピレン系樹脂Cは次の通りであった。

[0113] <水添ブロック共重合体A>

(水添触媒の調製)

水添ブロック共重合体Aの水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1Lを仕込み、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

[0114] (水添ブロック共重合体Aの調製)

<A-1>

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を行った。はじめに1Lのシクロヘキサンを仕込み、その後n-ブチルリチウム（以下Bu-Liとする）を全モノマー100質量部に対して0.065質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下、「TMEDA」ともいう。）をBu-Li1モルに対して1.8モルと、ナトリウムt-ペントキシド（以下NaOAmとする）をTMEDAに対して0.04モル添加した。第1ステップとして、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を10分間かけて投入し、その後さらに10分間重合した（重合中、温度は60℃にコントロールした）。次に第2ステップとして、ブタジエン82質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を60分間かけて投入し、その後さらに10分間重合した（重合中、温度は60℃にコントロールした）。次に第3ステップとして、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を10分間かけて投入し、その後さらに10分間重合した（重合中、温度は60℃にコントロールした）。次に第4ステップとして、ブタジエン5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を5分間かけて投入し、その後さらに10分間重合した（重合中、温度は60℃にコントロールした）。

[0115] 得られたブロック共重合体は、スチレン含有量13質量%、ブタジエンブロック部の水素添加前のビニル結合量78%、重量平均分子量160,000、分子量分布1.05であった。

[0116] 次に、得られたブロック共重合体に、上記水添触媒をブロック共重合体100質量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度70℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。得られた水添ブロック共重合体（A-1）の水添率は98%、MFRは5g/10分であった。得られた水添ブロック共重合体（A-1）の解析結果を表1に示す。

[0117] <A-2>

水添ブロック共重合体 (A-1) と同様に水添ブロック共重合体 (A-2) を製造した。但し、Bu-Li を全モノマー 100 質量部に対して 0.11 質量部とし、TMEDA を Bu-Li 1 モルに対して 0.45 モルとし、NaOAm は添加せず、第 1、第 3 ステップのスチレン量を 9 質量部、第 2 ステップのブタジエン量を 79 質量部、第 4 ステップのブタジエン量を 3 質量部とした。

[0118] 得られた水添ブロック共重合体 (A-2) は、スチレン含有量 18 質量%、ブタジエンブロック部の水素添加前のビニル結合量 52%、重量平均分子量 110,000、分子量分布 1.03 であった。また、得られた水添ブロック共重合体 (A-2) の水添率は 99%、MFR は 4 g/10 分であった。得られた水添ブロック共重合体 (A-2) の解析結果を表 1 に示す。

[0119] <A-3>

水添ブロック共重合体 (A-2) と同様に水添ブロック共重合体 (A-3) を製造した。但し、Bu-Li を全モノマー 100 質量部に対して 0.13 質量部とし、TMEDA を Bu-Li 1 モルに対して 0.65 モルとし、NaOAm は添加せず、第 1、第 3 ステップのスチレン量を 9 質量部、第 2 ステップのブタジエン量を 82 質量部とした。

[0120] 得られた水添ブロック共重合体 (A-3) は、スチレン含有量 18 質量%、ブタジエンブロック部の水素添加前のビニル結合量 60%、重量平均分子量 130,000、分子量分布 1.04 であった。また、得られた水添ブロック共重合体 (A-3) の水添率は 99%、MFR は 6 g/10 分であった。得られた水添ブロック共重合体 (A-3) の解析結果を表 1 に示す。

[0121] <A-4>

水添ブロック共重合体 (A-2) と同様に水添ブロック共重合体 (A-4) を製造した。但し、Bu-Li を全モノマー 100 質量部に対して 0.13 質量部とし、TMEDA を Bu-Li 1 モルに対して 0.3 モルとし、第 1、第 3 ステップのスチレン量を 16 質量部、第 2 ステップのブタジエン

量を68質量部とし、3型構造とした。

[0122] 得られた水添ブロック共重合体（A-4）は、スチレン含有量32質量%、ブタジエンブロック部の水素添加前のビニル結合量35%、重量平均分子量80,000、分子量分布1.03であった。また、得られた水添ブロック共重合体（A-4）の水添率は99%、MFRは3g/10分であった。得られた水添ブロック共重合体（A-4）の解析結果を表1に示す。

[0123] <A-5>

水添ブロック共重合体（A-4）と同様に水添ブロック共重合体（A-5）を製造した。但し、Bu-Liを全モノマー100質量部に対して0.15質量部とし、TMEDAをBu-Li1モルに対して1.5モルとし、第1ステップのスチレン量を33質量部、第2ステップのブタジエン量を67質量部として、2型構造で重合終了後、2官能カップリング剤として安息香酸エチルの量が、Bu-Li1モルに対して0.38当量になるように、安息香酸エチルのシクロヘキサン溶液を添加し、反応機内温度を70℃に調整しながら10分間反応させた。

[0124] 得られた水添ブロック共重合体（A-5）は、スチレン含有量33質量%、ブタジエンブロック部の水素添加前のビニル結合量75%、カップリング率は40%、重量平均分子量100,000、分子量分布1.71であった。また、得られた水添ブロック共重合体（A-5）の水添率は45%、MFRは18g/10分であった。得られた水添ブロック共重合体（A-5）の解析結果を表1に示す。

[0125] [表1]

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
スチレン含有量	(wt%)	13	18	18	32	33
共役ジエンのビニル結合量	(%)	78	52	60	35	75
不飽和結合の水添率	(%)	98	99	99	99	45
MFR	(g/10min)	5	4	6	3	18
硬度	(JIS A)	42	60	66	79	73
カップリング率	(%)	-	-	-	-	40

[0126] <樹脂系ポリマー粉体B（打粉剤）>

使用した樹脂系ポリマー粉体（打粉剤）を表2に示す。

B-1 ポリエチレン系粉体（以下、「PE」ともいう。） 平均粒子径 $4\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-2 ポリエチレン系粉体 平均粒子径 $7\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-3 ポリエチレン系粉体 平均粒子径 $17\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-4 ポリエチレン系粉体 平均粒子径 $11\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-5 ポリエチレン系粉体 平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-6 ポリプロピレン系粉体（以下、「PP」ともいう。） 平均粒子径 $18\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-7 ポリプロピレン系粉体 平均粒子径 $8\ \mu\text{m}$ （（株）セイシン企業社製）

B-8 ステアリン酸カルシウム（以下、「Cast」ともいう。）
平均粒子 $11\ \mu\text{m}$ （日本油脂社製）

B-9 エチレンビスステアルアミド（以下、「EBS」ともいう。）
平均粒子径 $18\ \mu\text{m}$ （日本油脂社製）

[0127]

[表2]

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
種類		PE	PE	PE	PE	PE	PP	PP	Cast	EBS
融点	(°C)	121	126	105	115	105	160	145	156	145
残存金属量	(ppm)	3.7	18	0.8	81.5	0.8	119.3	35	—	—
数平均分子量	(Mn)	4500	2200	32000	16000	32000	4800	2500	—	—
平均粒子径	(μm)	4	7	17	11	25	18	8	11	18
最大粒子径	(μm)	13	22	61	44	87	64	28	—	—
安息角	(°)	59	58	47	57	43	54	62	—	—
灰分量		0.002	0.007	0.001	0.01	0.001	0.012	0.009	9.5	—
オリゴマー量		0.12	0.17	0.023	0.33	0.023	0.22	0.35	—	—

[0128] <ポリオレフィン系樹脂C>

ランダムPP樹脂（日本ポリプロ株式会社製、商品名「ノバテックEG6D」）

[0129] [実施例1～4、比較例1～11]

水添ブロック共重合体Aのペレット／粉体B＝100／0.5の配合比で、タンブラーを用いて両者を混合し、水添ブロック共重合体ペレットX1～X13を得た。得られた水添ブロック共重合体ペレットXを厚み2mmのシートに圧縮成形した。水添ブロック共重合体ペレットXの評価結果を表3に示す。

[0130] なお、実施例1～4の水添ブロック共重合体ペレットXをメタノールで洗浄し、メタノール洗浄液を蒸発させて、ポリエチレン系粉体Bを回収することによって、水添ブロック共重合体Aのペレット表面にポリエチレン系粉体Bが付着していることを確認した。

[0131]

[表3]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	実施例3	実施例4	比較例10	比較例11
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	X14	X15
水添ブロック共重合体A	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	添加量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂系ポリマー粉体B	種類	B-1	-	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-1	B-1	B-2	B-2
	添加量	0.5	0.5	0	1.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
耐ブロッキング性	(%)	0.7	0.9	99	0.1	42	25	5.3	1.8	1.2	2.2	0.3	0.1	0.1	29
透明性	ヘーズ	4.4	4.5	4.3	15.7	4.7	4.6	4.5	4.4	8.5	12.5	4.6	5.3	3.8	4.1
硬度(JIS A)	(JIS A)	42	43	42	44	42	42	43	43	43	42	61	66	79	73
燃焼灰分量	(wt%)	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.04	0.05	< 0.02	0.22	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
ブリード性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○	○

[0132] [実施例5～8、比較例12～22]

実施例1～4、比較例1～11の水添ブロック共重合体ペレットXと、ランダムPP樹脂と、を混合し実施例5～8、比較例2～22のポリオレフィ

ン系樹脂組成物を得た。ポリオレフィン系樹脂組成物（水添ブロック共重合体ペレットX／ランダムPP樹脂＝30／70）を、シリンダー温度200℃、Tダイ温度200℃に設定したスクリー径40mmのベント付き単軸押出機を用い、吐出量5kg／hr、Tダイスリットの厚み0.5mm、ダイスリットの幅400mm、圧延ローラ表面温度45℃、厚みが0.25mmになるように、引き取り速度を制御し、押出フィルム成形を実施し、ポリオレフィン系樹脂組成物のフィルムを得た。なお、フィルム厚みは、フィルム巾を300mm、長さ方向を200mmのサイズに裁断し、巾方向に5ヶ所、上辺と下辺の計10カ所測定し、さらにもう一枚同様の測定を実施し、合計20ヶ所の厚みを測定して、平均値をとって、求めた。ポリオレフィン系樹脂組成物の評価結果を表4に示す。

[0133]

[表4]

	実施例5	実施例6	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	実施例7	実施例8	比較例21	比較例22
水添ブロック共重合体ベレットX	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
水添ブロック共重合体A	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
樹脂系ポリマー粉末B	B-1	B-2	-	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-1	B-1	B-2	B-2
フィルム厚み (mm)	0.245	0.248		0.2-0.3		0.23-0.27		0.247	0.249	0.251	0.253	0.25	0.25	0.253	0.242
透明性	5	6.5		23.5		13.5		10.6	10.1	21.2	17.2	9	8	27.8	31.5
引張弾性率 (MPa)	360	358		378		365		359	357	361	364	590	650	1100	920
応力白化性	○	○		△		○		○	○	△	○	○	△	×	×
表面平滑性 (μm)	13.5	17.5		12.2		23.5		25	27	28.5	35	19.5	21.5	43.5	48
ブリード性	○	○		○		○		○	○	×	×	○	○	○	○
高pH下析出性	○	○		○		○		○	○	×	○	○	○	○	○
燃焼灰分量 (wt%)	<0.01	<0.01		<0.01		0.015		0.02	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ダート衝撃試験	○	○		×		○		○	○	○	○	◎	◎	×	×

[0134] なお、比較例12, 14, 16は、ブロッキングのため成形が不可であった。また、比較例13, 15は、成型性が不安定で、厚みにバラつきが生じた。

[0135] 本出願は、2012年6月26日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2012-143103）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明の、ポリエチレン系粉体Bが打粉された水添ブロック共重合体ペレット又はポリオレフィン系樹脂組成物を含む成形体は、シート、フィルム、チューブ等各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、押出成形品等として利用できる。特に、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の成形品の表面平滑性（シート成形時のロール転写性）、及び成形品の柔軟性、応力白化性のバランスに優れ、且つ成形品表面にブリードアウト等の析出がなく、高pH下で使用しても析出がなく、燃焼灰分量が少なく、透明性に優れたたており、自動車関係、建築関係、各種包装材料、日用品等に広く用いることができる。中でも、シート、フィルム等の各種包装材料、食品用途成形体、チューブ、輸液バック等の医療用途成形体、紙オムツ・生理用品等の不織布用材料・衛生材料用途成形体、光学用途成形体として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水添ブロック共重合体Aのペレット成形体100質量部と、ポリエチレン系粉体Bの打ち粉0.01～1.5質量部とを有し、
- 前記水添ブロック共重合体Aは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックaを少なくとも1個と、水素添加前の1,2-結合量と3,4-結合量との合計が40～90%であり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックbを少なくとも1個と、を有し、
- 前記水添ブロック共重合体Aの硬度(JIS-A)は30～67°であり、
- 前記水添ブロック共重合体A中の前記重合体ブロックaの含有量は5～30質量%であり、
- 前記ポリエチレン系粉体Bの数平均分子量は15,000以下であり、平均粒子径は1～15 μ mであり、安息角は45～70°である、
- 水添ブロック共重合体ペレット。
- [請求項2] 前記ポリエチレン系粉体Bが前記水添ブロック共重合体Aの表面に付着している、請求項1に記載の水添ブロック共重合体ペレット。
- [請求項3] 前記ポリエチレン系粉体Bの融点が110℃以上である、請求項1又は2に記載の水添ブロック共重合体ペレット。
- [請求項4] 前記重合体ブロックbのオレフィン性不飽和二重結合のうち80%以上が、水素添加されている、請求項1～3のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。
- [請求項5] 前記ビニル芳香族単量体単位がスチレン単位を含み、
- 前記共役ジエン単量体単位がブタジエン単位を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。
- [請求項6] 前記重合体ブロックbの水素添加前の1,2-結合量と3,4-結合量との合計が40～60%である、請求項1～5のいずれか1項に

記載の水添ブロック共重合体ペレット。

[請求項7] 前記重合体ブロック b の水素添加前の 1, 2-結合量と 3, 4-結合量との合計が 60%を超え、90%以下である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

[請求項8] 前記水添ブロック共重合体 A が、
前記重合体ブロック a-前記重合体ブロック b (b 1)-前記重合体ブロック a-前記重合体ブロック b (b 2)
の 4 型構造であり、
前記水添ブロック共重合体 A 全体に対して前記 b 2 が 0.5～9 質量%であり、前記 b 1 の質量が前記 b 2 の質量よりも 50 質量%以上大きい、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

[請求項9] 前記ポリエチレン系粉体 B の平均粒子径が 1～10 μm であり、
前記ポリエチレン系粉体 B の安息角が 50～65° である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体ペレット。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体ペレットを含む、成形体。

[請求項11] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体ペレットと、ポリオレフィン系樹脂 C とを含有し、
前記水添ブロック共重合体ペレット／前記ポリオレフィン系樹脂 C
= 3～97 質量部／97～3 質量部である、
ポリオレフィン系樹脂組成物。

[請求項12] 請求項 11 に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を含む、成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/02(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08L23/06(2006.01)i, C08L23/12(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, C08F297/04, C08J3/12-3/16, C08J5/00, C08L23/00-23/36

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2007-308525 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims (Family: none)	1-12
A	WO 2010/024382 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0016], [0042] & EP 2319875 A1 & US 2011/0245405 A1 & CN 102137879 A	1-12
A	JP 2000-238066 A (Bridgestone Corp.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0006] to [0007] & EP 1031608 A2 & US 6399696 B1 & KR 10-2000-0058192 A	1-12

☒ 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
11 September, 2013 (11.09.13)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067336

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 2001-64445 A (Bridgestone Corp.), 13 March 2001 (13.03.2001), claims; paragraphs [0005] to [0007], [0009] to [0010] & EP 1031608 A2 & US 6399696 B1 & KR 10-2000-0058192 A	1-12
A	JP 2006-219507 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), claims (Family: none)	1-12
A	JP 11-21314 A (Ube Industries, Ltd.), 26 January 1999 (26.01.1999), claims (Family: none)	1-12

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, C08F297/04(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i,
C08L23/06(2006.01)i, C08L23/12(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, C08F297/04, C08J3/12-3/16, C08J5/00, C08L23/00-23/36

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2007-308525 A (株式会社クラレ) 2007. 11. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2010/024382 A1 (株式会社クラレ) 2010. 03. 04, 請求の範囲, [0016], [0042] & EP 2319875 A1 & US 2011/0245405 A1 & CN 102137879 A	1-12

☒ 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

1 1 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

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)

内田 靖恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 5 5 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	JP 2000-238066 A (株式会社ブリヂストン) 2000.09.05, 特許請求の範囲, [0006] – [0007] & EP 1031608 A2 & US 6399696 B1 & KR 10-2000-0058192 A	1-12
A	JP 2001-64445 A (株式会社ブリヂストン) 2001.03.13, 特許請求の範囲, [0005] – [0007], [0009] – [0010] & EP 1031608 A2 & US 6399696 B1 & KR 10-2000-0058192 A	1-12
A	JP 2006-219507 A (住友精化株式会社) 2006.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-21314 A (宇部興産株式会社) 1999.01.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12