

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004631 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 297/04 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
A61J 1/10 (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025862
- (22) 国際出願日: 2019年6月28日(28.06.2019)
- (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 2018-125338 2018年6月29日(29.06.2018) JP
特願 2018-245574 2018年12月27日(27.12.2018) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: ▲高 ▼橋 直人(TAKAHASHI, Naoto);
〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式
会社クラレ内 Ibaraki (JP). 野島 裕介(NOJIMA,
Yusuke); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番
2 8 号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京
- 都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門
E Sビル 7階 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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).

(54) Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 水添ブロック共重合体

(57) Abstract: Provided is a hydrogenated block copolymer that is a hydrogenated product of a block copolymer containing: polymer blocks (A1) and (A2) mainly composed of structural units derived from aromatic vinyl compounds; and polymer blocks (B) and (C) mainly composed of structural units derived from conjugated diene compounds. At least one of the polymer blocks (B) and (C) is present between the polymer blocks (A1) and (A2). In the hydrogenated block copolymer, the total content of the polymer blocks (A1) and (A2) is 5-30 mass%; the content of the 3,4-bond and 1,2-bond of the polymer block (B) is 1-40 mol%; the content of the 3,4-bond and 1,2-bond of the polymer block (C) is 50-100 mol%; and the mass ratio [(C)/(B)+(C)] of the polymer block (C) with respect to the total amount of the polymer blocks (B) and (C) is 26/100 to 63/100.

(57) 要約: 芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック (A1) 及び (A2) と、共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック (B) 及び (C) とを含有し、前記重合体ブロック (A1) と (A2) との間に前記重合体ブロック (B) 及び (C) の少なくとも一方が存在するブロック共重合体の水素添加物であり、前記重合体ブロック (A1) 及び (A2) の合計含有量が5~30質量%であり、前記重合体ブロック (B) の3,4-結合及び1,2-結合の含有量が1~40モル%であり、前記重合体ブロック (C) の3,4-結合及び1,2-結合の含有量が50~100モル%であり、前記重合体ブロック (B) 及び (C) の合計に対する前記重合体ブロック (C) の質量比 [(C)/(B)+(C)] が26/100~63/100である、水添ブロック共重合体。

WO 2020/004631 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：水添ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、水添ブロック共重合体、樹脂組成物、液体包装容器用フィルム、液体包装容器、及び医療用具に関する。

背景技術

[0002] 医療用の液体包装容器、例えば輸液バッグとしては、ガラス製のものやプラスチック製のもの等が用いられている。輸液バッグに注入された薬液は、密封された後、一般的には水蒸気滅菌やオートクレーブ滅菌等の方法によって滅菌される。ガラス製のものはプラスチック製のものに比べて重く、且つ輸送時の衝撃や落下等によって破損し易いという問題があるため、プラスチック製の輸液バッグが広く用いられている。

プラスチック製の輸液バッグとしては、軟質塩化ビニル樹脂製のものや、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン製のものが用いられている。軟質塩化ビニル樹脂製の輸液バッグは、柔軟性を付与するために多量の可塑剤を含有させるため、輸液の種類によっては可塑剤が輸液中に溶出するおそれがあり、安全面での問題が指摘されている。また、医療用具は使い捨てられるため、軟質塩化ビニル樹脂製の輸液バッグも使用後には焼却されるが、軟質塩化ビニル樹脂に起因する有毒ガスが発生するという問題がある。また、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン製の輸液バッグは可塑剤を含まないために衛生面で好ましいものの、柔軟性が低く、且つ耐衝撃性が不十分であるため、取り扱い性の点で充分とはいえない。

[0003] 一方、特許文献1には、柔軟性、シール性及び耐ブロッキング性を改善することを課題として、結晶性ポリプロピレン系樹脂50～98質量%、特定のエチレン- α -オレフィン共重合体1～49質量%、及び特定の水添ブロック共重合体1～49質量%を含むポリプロピレン系樹脂組成物をシール層（内層）として用いた医療用多層フィルムが提案されている。

[0004] また、特許文献2には、柔軟性、透明性、高いヒートシール強度、及び破袋強度等に優れる液体包装容器として、樹脂組成物（Y）からなる内層、中間層、及び樹脂組成物（Z）からなる外層を有する少なくとも3層の積層体からなり、前記中間層が樹脂組成物（X）からなる液体包装容器であって、各樹脂組成物が、特定のポリプロピレン系樹脂と特定の熱可塑性エラストマーを含有することを特徴とする液体包装容器が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-149861号公報

特許文献2：特開2016-155604号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1～2に記載された多層フィルムや液体包装容器は、柔軟性に優れるものの、破袋強度は更なる改善が望まれていた。

そこで、本発明の課題は、医療用の液体包装容器として重要な高い破袋強度を有する液体包装容器用フィルムに好適な水添ブロック共重合体を提供することにある。また、本発明は、前記水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物、これを用いた液体包装容器用フィルム、液体包装容器、及び医療用具を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが鋭意検討した結果、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする2つの重合体ブロックと、3，4-結合及び1，2-結合の含有量が特定の範囲にある2種の共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロックとを、特定の順序で有する水添ブロック共重合体は、前記水添ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂とを混合した樹脂組成物中において、水添ブロック共重合体が微細な分散径の相を形成することが判明した。そして、微細な分散径の相を有する場合、この樹脂組成物を用いたフィルム

は界面剥離やフィルム破断よりも凝集破壊が生じやすくなる結果、破袋強度が高くなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明は、下記 [1] ~ [15] に関する。

[1] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック (A1) 及び (A2) と、共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック (B) 及び (C) とを含有し、前記重合体ブロック (A1) と (A2) との間に前記重合体ブロック (B) 及び (C) の少なくとも一方が存在するブロック共重合体の水素添加物であり、前記重合体ブロック (A1) 及び (A2) の合計含有量が 5 ~ 30 質量% であり、前記重合体ブロック (B) の 3, 4-結合及び 1, 2-結合の含有量が 1 ~ 40 モル% であり、前記重合体ブロック (C) の 3, 4-結合及び 1, 2-結合の含有量が 50 ~ 100 モル% であり、前記重合体ブロック (B) 及び (C) の合計に対する前記重合体ブロック (C) の質量比 $[(C) / (B) + (C)]$ が $26 / 100 \sim 63 / 100$ である、水添ブロック共重合体。

[0009] [2] 前記重合体ブロック (A1) 及び (A2) と、前記重合体ブロック (B) 及び (C) との 4 つのブロックからなる、[1] に記載の水添ブロック共重合体。

[3] 前記重合体ブロック (A1) 及び (A2) と、前記重合体ブロック (B) 及び (C) とが、(A1) - (B) - (A2) - (C) の順に存在する、[1] 又は [2] に記載の水添ブロック共重合体。

[4] 重量平均分子量が 60,000 ~ 500,000 である、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体。

[5] [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体 (X) 及びポリプロピレン系樹脂 (Y) を含有する樹脂組成物 (Z) であり、水添ブロック共重合体 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) とが、下記条件を満たす樹脂組成物。

<条件>

水添ブロック共重合体 (X) 30 質量部とポリプロピレン系樹脂 (Y) 7

0質量部とを、230℃、せん断速度30～150 s⁻¹の条件下で混練した際に、水添ブロック共重合体(X)が分散相となる海島構造を形成し、その分散相の大きさが0.1 μm以上1.0 μm以下である。

[6] [1]～[4]のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体(X)及びポリプロピレン系樹脂(Y)を含有する樹脂組成物(Z)であり、水添ブロック共重合体(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計に対するポリプロピレン系樹脂(Y)の質量比[(Y) / {(X) + (Y)}]が61/100～95/100である樹脂組成物。

[0010] [7] 230℃、せん断速度60 s⁻¹における、前記ポリプロピレン系樹脂(Y)の粘度($\eta_{(Y)}$)に対する前記水添ブロック共重合体(X)の粘度($\eta_{(X)}$)の比 $[\eta_{(X)} / \eta_{(Y)}]$ が0.6～8.0である、[5]又は[6]に記載の樹脂組成物。

[8] [5]～[7]のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる、液体包装容器用フィルム。

[9] [8]に記載の液体包装容器用フィルムを用いた液体包装容器。

[10] 内層と外層とを有する少なくとも2層以上の構造の液体包装容器用フィルムからなる液体包装容器であって、

前記内層が前記樹脂組成物(Z)からなり、

前記外層がプロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂(Y')を60質量%以上含有する樹脂組成物(P)からなる、[9]に記載の液体包装容器。

[0011] [11] 内層と外層との間に中間層を少なくとも1層有する、3層以上の構造の液体包装容器用フィルムからなる液体包装容器であって、

前記内層と中間層のいずれか又は両方が前記樹脂組成物(Z)からなり、

前記外層がプロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂(Y')を60質量%以上含有する樹脂組成物(P)からなる、[9]に記載の液体包装容器。

[0012] [12] 前記内層、中間層及び外層それぞれの厚みが、内層5～30 μm

、中間層90～300 μ m、外層15～120 μ mの範囲である、[11]に記載の液体包装容器。

[13] 前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記中間層を構成する樹脂成分の融点 MP_{mid} が、下記式

$$MP_{in} < MP_{mid}$$

を満たす、[11]又は[12]に記載の液体包装容器。

[14] 前記内層を構成する樹脂組成物(Z)の融点 MP_z と、前記外層を構成する樹脂組成物(P)の融点 MP_p が、下記式(2)

$$0 < MP_p - MP_z \leq 50 \quad \text{式(2)}$$

を満たす、[10]～[13]のいずれか1項に記載の液体包装容器。

[15] [9]～[14]のいずれか1項に記載の液体包装容器からなる医療用具。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、医療用の液体包装容器として重要な高い破袋強度を有する液体包装容器用フィルムに好適な水添ブロック共重合体を提供できる。また、本発明は、前記水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物、これを用いた液体包装容器用フィルム、液体包装容器、及び医療用具を提供できる。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書において、好ましいとする規定は任意に選択でき、好ましいとする規定同士の組み合わせはより好ましいといえる。

[水添ブロック共重合体]

本発明の水添ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック(A1)及び(A2)と、共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック(B)及び(C)とを含有し、前記重合体ブロック(A1)と(A2)との間に前記重合体ブロック(B)及び(C)の少なくとも一方が存在するブロック共重合体の水素添加物であり、前記重合体ブロック(A1)及び(A2)の合計含有量が5～30質量%であり、前記重合体ブロック(B)の3,4-結合及び1,2-結合の含有量

が1～40モル%であり、前記重合体ブロック(C)の3,4-結合及び1,2-結合の含有量が50～100モル%であり、前記重合体ブロック(B)及び(C)の合計に対する前記重合体ブロック(C)の質量比 $[(C)/(B) + (C)]$ が $26/100 \sim 63/100$ である。

本発明の水添ブロック共重合体は、前述のとおり、前記重合体ブロック(A1)と(A2)との間に前記重合体ブロック(B)及び(C)の少なくとも一方が存在するブロック共重合体の水素添加物であるため、前記水添ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂とを混合した樹脂組成物中において、前記水添ブロック共重合体が微細な分散径の相を形成する。そして、微細な分散径の相を有する場合、この樹脂組成物を用いたフィルムは界面剥離やフィルム破断よりも凝集破壊が生じやすくなる結果、破袋強度が高くなる。

また、本発明の水添ブロック共重合体からなるシートと、ポリオレフィン系樹脂からなるシートとを熱融着した後の、該熱融着部分の引張せん断接着強さが上記破袋強度の指標となる場合がある。引張せん断接着強さは、例えばJIS K 6850(1999年)に準じて、水添ブロック共重合体からなる幅25mm、長さ10mm、厚さ0.3mmのシートを、2枚のポリプロピレン系樹脂からなる幅25mm、長さ40mm、厚さ3mmのシートではさんで、140℃、5分間、非加圧条件で熱融着させて得られるサンプルを、接着面(熱融着面)に対し平行に引張速度500mm/分で引っ張って測定される最大荷重を、接着面積(熱融着面積)で割った値を、引張せん断接着強さ(MPa)としてもよい。上記引張せん断接着強さ(MPa)が4.5MPa以下であることが好ましく、1.5～4.5MPaがより好ましく、2～4MPaが更に好ましい。この場合、水添ブロック共重合体とポリオレフィン系樹脂とを含む樹脂組成物からなるフィルムの破袋強度がより高くなる。

上記指標に用いるポリオレフィン系樹脂としては、例えばMFR5.8g/10分(230℃、21.6N)、融点130℃、プロピレン含有量90モル%のプロピレン-ブテンランダム共重合体であってもよい。

以下、本発明の水添ブロック共重合体が有する各重合体ブロックについて詳細に説明する。

[0015] <芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック (A1) 及び (A2) >

本発明の水添ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック (A1) 及び (A2) を有する。

[0016] 重合体ブロック (A1) 及び (A2) は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック (A1) 及び (A2) 中に、それぞれ芳香族ビニル化合物由来の構造単位を50質量%超含むことをいう。該重合体ブロック (A) 中の芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、本発明の水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物の透明性及び機械的特性を向上させる観点から、重合体ブロック (A1) 及び (A2) 中に、それぞれ、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0017] 上記芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 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-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,4-ジメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、 α -クロロ-*p*-クロロスチレン、 β -クロロ-*o*-クロロスチレン、 β -クロロ-*m*-クロロスチレン、 β -クロロ-*p*-クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、

α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-ブロモメチルスチレン、*m*-ブロモメチルスチレン、*p*-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、ビニルナフタレン等が挙げられる。中でも、製造コストと物性バランスの観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、及びこれらの混合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

[0018] 但し、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、重合体ブロック（A1）及び（A2）は芳香族ビニル化合物以外の他の不飽和単量体由来の構造単位を含有していてもよい。該他の不飽和単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8, 9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等から選択される少なくとも1種が挙げられる。重合体ブロック（A1）及び（A2）が該他の不飽和単量体由来の構造単位を含有する場合の結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー状のいずれでもよい。

重合体ブロック（A1）及び（A2）が芳香族ビニル化合物以外の他の不飽和単量体由来の構造単位を含有している場合、その含有量は、重合体ブロック（A1）及び（A2）中に、それぞれ、10質量%以下であることが好ましい。

[0019] 重合体ブロック（A1）及び（A2）の重量平均分子量は、それぞれ、好

ましくは2, 500~100, 000であり、より好ましくは2, 500~50, 000、更に好ましくは3, 000~30, 000、より更に好ましくは3, 000~20, 000、より更に好ましくは3, 000~15, 000、より更に好ましくは3, 000~12, 000、より更に好ましくは3, 000~10, 000である。なお、本明細書及び請求の範囲に記載の「重量平均分子量」は全て、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0020] <共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック（B）>

重合体ブロック（B）は、共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とし、3, 4-結合及び1, 2-結合の含有量が1~40モル%である重合体ブロックである。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック（B）中に、共役ジエン化合物由来の構造単位を50質量%超含むことをいう。該重合体ブロック（B）中の共役ジエン化合物由来の構造単位の含有量は、重合体ブロック（B）中に、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0021] 重合体ブロック（B）を構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等から選択される少なくとも1種が挙げられる。中でも、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物が好ましく、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物が更に好ましい。

また、重合体ブロック（B）が2種以上の共役ジエン化合物（例えば、ブタジエンとイソプレン）由来の構造単位から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、又はそれらの2種以上の組合せからなることができる。

[0022] 重合体ブロック（B）の重量平均分子量は、本発明の水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物の柔軟性を向上させる観点から、好ましくは10,

000~300, 000であり、より好ましくは20, 000~270, 000、更に好ましくは35, 000~240, 000、より更に好ましくは60, 000~240, 000、特に好ましくは61, 000~220, 000、より更に好ましくは61, 000~170, 000、より更に好ましくは61, 000~150, 000、より更に好ましくは61, 000~120, 000、より更に好ましくは61, 000~100, 000である。

[0023] 重合体ブロック (B) においては、3, 4-結合及び1, 2-結合の含有量 (以下、「ビニル結合量」という場合がある) が1~40モル%である。3, 4-結合及び1, 2-結合の含有量が前記範囲内であると、水添ブロック共重合体と前記ポリプロピレン系樹脂との引張せん断接着強さを低く保つことができる。この観点から、3, 4-結合及び1, 2-結合の含有量は、1~20モル%が好ましく、2~10モル%がより好ましい。

なお、本発明における「3, 4-結合及び1, 2-結合の含有量 (ビニル結合量)」とは、水素添加前のブロック共重合体中の重合体ブロックにおける、3, 4-結合、1, 2-結合、及び1, 4-結合の結合様式で組み込まれている共役ジエン化合物由来の構造単位の総モル量に対する、3, 4-結合及び1, 2-結合で組み込まれている共役ジエン化合物由来の構造単位の割合であり、後述する実施例に記載の方法により算出することができる。

[0024] 更に、重合体ブロック (B) は、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体由来の構造単位を含有していてもよい。該他の重合性の単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物並びにメタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 N -ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8, 9- p -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等から選択される少なくとも1種の化合物が好ましく挙げられる。重合体ブロック (B) が共役ジエン化合物以外の他の重合体の単量体由

来の構造単位を含有する場合、その結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー状のいずれでもよい。

重合体ブロック（B）が共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体由来の構造単位を含有している場合、その含有量は、重合体ブロック（B）中に30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0025] <共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック（C）>

重合体ブロック（C）は、共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とし、3，4-結合及び1，2-結合の含有量が50～100モル%である重合体ブロックである。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック（C）中に、共役ジエン化合物由来の構造単位を50質量%超含むことをいう。該重合体ブロック（C）中の共役ジエン化合物由来の構造単位の含有量は、重合体ブロック（C）中に、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0026] 重合体ブロック（C）を構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン等から選択される少なくとも1種が挙げられる。中でも、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物が好ましい。

また、重合体ブロック（C）が2種以上の共役ジエン化合物（例えば、ブタジエンとイソプレン）由来の構造単位から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、又はそれらの2種以上の組合せからなることができる。

[0027] 重合体ブロック（C）の重量平均分子量は、本発明の水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物の柔軟性を向上させる観点から、好ましくは5，000～240，000であり、より好ましくは10，000～220，000、更に好ましくは20，000～200，000、より更に好ましくは27，000～180，000、特に好ましくは28，000～140，000

0、より更に好ましくは28,000~90,000、より更に好ましくは28,000~70,000である。

[0028] 重合体ブロック(C)においては、3,4-結合及び1,2-結合の含有量が50~100モル%である。3,4-結合及び1,2-結合の含有量が前記範囲内であると、本発明の重合体ブロック(C)とポリプロピレン系樹脂との相容性が高くなる。これにより、樹脂組成物中の水添ブロック共重合体の分散径が小さくなるため、この樹脂組成物からなるフィルムは界面剥離が生じにくくなり、結果として液体包装容器の破袋強度が向上する。この観点から、3,4-結合及び1,2-結合の含有量は、54~90モル%が好ましく、57~80モル%がより好ましい。

[0029] 更に、重合体ブロック(C)は、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体由来の構造単位を含有していてもよい。該他の重合性の単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物並びにメタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 N -ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9- p -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等から選択される少なくとも1種の化合物が好ましく挙げられる。重合体ブロック(C)が共役ジエン化合物以外の他の重合体の単量体由来の構造単位を含有する場合、その結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー状のいずれでもよい。

重合体ブロック(C)が共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体由来の構造単位を含有している場合、その含有量は、重合体ブロック(C)中に30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0030] <重合体ブロック(B)及び(C)の質量比>

本発明の水添ブロック共重合体は、前記重合体ブロック(B)及び(C)

の合計に対する前記重合体ブロック (C) の質量比 $[(C) / (B) + (C)]$ が $26 / 100 \sim 63 / 100$ である。前記質量比が前記範囲内であると、上述した水添ブロック共重合体とポリプロピレン系樹脂との引張せん断接着強さが 4.5 MPa 以下であり、且つ、これらからなる樹脂組成物中の水添ブロック共重合体の分散径が微細化するため、この樹脂組成物からなる層を有するフィルムは界面剥離やフィルム破断が生じにくくなり、結果として液体包装容器の破袋強度が向上する。前記重合体ブロック (C) の質量比が前記下限値より少ないと前記水添ブロック共重合体の分散径が微細化せず、前記上限値より多いとポリプロピレン系樹脂との引張せん断接着強さが上がりすぎてしまう問題がある。これらの観点から、質量比 $[(C) / (B) + (C)]$ は $26 / 100 \sim 60 / 100$ が好ましく、 $26 / 100 \sim 56 / 100$ がより好ましく、 $27 / 100 \sim 52 / 100$ が更に好ましく、 $27 / 100 \sim 45 / 100$ がより更に好ましく、 $27 / 100 \sim 40 / 100$ がより更に好ましく、 $27 / 100 \sim 35 / 100$ が更に好ましい。また、特に液体包装容器の破袋強度を向上させる観点から、前記質量比 $[(C) / (B) + (C)]$ は $26 / 100 \sim 60 / 100$ が好ましく、 $26 / 100 \sim 56 / 100$ がより好ましく、 $27 / 100 \sim 52 / 100$ が更に好ましく、 $27 / 100 \sim 45 / 100$ がより更に好ましく、 $27 / 100 \sim 40 / 100$ がより更に好ましく、 $27 / 100 \sim 35 / 100$ が更に好ましい。前記質量比 $[(C) / (B) + (C)]$ が前記範囲内であると、後述する樹脂組成物 (Z) の耐衝撃性が向上し、破袋強度が向上する。

[0031] <重合体ブロック (B) 及び (C) の水素添加率>

本発明の水添ブロック共重合体における重合体ブロック (B) 及び (C) の水素添加率 (以下、水添率と略称することがある。) は、耐熱性及び耐候性を向上させる観点から、 $80 \text{ モル}\%$ 以上が好ましく、 $85 \text{ モル}\%$ 以上がより好ましく、 $90 \text{ モル}\%$ 以上が更に好ましく、 $93 \text{ モル}\%$ 以上がより更に好ましい。水素添加率の上限値に特に制限はないが、上限値は $99 \text{ モル}\%$ であってもよく、 $98 \text{ モル}\%$ であってもよい。

なお、上記の水素添加率は、重合体ブロック（B）及び（C）中の共役ジエン化合物由来の構造単位中の炭素－炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて算出した値であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。本明細書において「重合体ブロック（B）及び（C）の水素添加率」は重合体ブロック（B）及び（C）のそれぞれの水素添加率の平均値を指す。

[0032] <水添ブロック共重合体中の各重合体ブロックの量>

本発明の水添ブロック共重合体中の重合体ブロック（A1）及び（A2）の合計含有量は5～30質量%である。重合体ブロック（A1）及び（A2）の合計含有量が前記下限値未満であると、本発明の水添ブロック共重合体のゴム弾性及び粘度が低下する。一方、前記合計含有量が前記上限値を超えると、本発明の水添ブロック共重合体とポリプロピレン系樹脂とを含む樹脂組成物から形成される層の柔軟性が低下する。これらの観点から、重合体ブロック（A1）及び（A2）の合計含有量は、7～30質量%であることが好ましく、10～28質量%であることがより好ましく、15～25質量%であることが更に好ましい。なお、重合体ブロック（A1）及び（A2）の合計含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより求めた値であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0033] 本発明の水添ブロック共重合体中の前記重合体ブロック（B）の含有量は、20～65質量%が好ましく、25～60質量%がより好ましく、30～58質量%が更に好ましい。前記重合体ブロック（B）の含有量が前記範囲内であると、ポリプロピレン系樹脂との引張せん断接着強さを低く保つことができる。

また、本発明の水添ブロック共重合体中の前記重合体ブロック（C）の含有量は、10～50質量%が好ましく、20～45質量%がより好ましく、24～42質量%が更に好ましい。前記重合体ブロック（C）の含有量が前記範囲内であると、ポリプロピレン系樹脂と水添ブロック共重合体との相容性が向上する。

[0034] <重合体ブロックの結合様式>

本発明の水添ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（A1）と（A2）との間に前記重合体ブロック（B）及び（C）の少なくとも一方が存在する。これにより、本発明の水添ブロック共重合体は、ペレット化可能な粘度と凝集力とを維持しつつ、水添ブロック共重合体の分散性を向上させることができる。分散性が向上すると、水添ブロック共重合体を含む樹脂組成物からなる液体包装容器の破袋強度が向上する。

なお、本発明の水添ブロック共重合体においては、前記重合体ブロック（A1）と（A2）との間に前記重合体ブロック（B）及び（C）の少なくとも一方が存在すれば、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、又はこれらの2つ以上が組合わさった結合様式のいずれでもよい。

重合体ブロック（A1）、（A2）、重合体ブロック（B）及び（C）の結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては、重合体ブロック（A1）をA1、重合体ブロック（A2）をA2、重合体ブロック（B）をB、重合体ブロック（C）をCで表したときに、A1-B-A2-Cで示されるテトラブロック共重合体、A1-C-A2-Bで表されるテトラブロック共重合体、A1-B-C-A2で表されるテトラブロック共重合体等が挙げられ、これらの中でも、A1-B-A2-Cがこの順に存在するテトラブロック共重合体が、水添ブロック共重合体とポリプロピレン系樹脂との引張せん断接着強さを低く保ちつつ分散相の大きさを微細化させる観点で好ましい。

[0035] ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが二官能のカップリング剤等を介して直線状に結合している場合、結合している重合体ブロック全体は一つの重合体ブロックとして取り扱われる。これに従い、上記例示も含め、本来、厳密にはY-X-Y（Xはカップリング剤残基を表す）と表記されるべき重合体ブロックは、特に単独の重合体ブロックYと区別する必要がある場合を除き、全体としてYと表示される。本明細書においては、カップリング剤残基を含むこの種の重合体ブロックを上記のように取り扱うので

、例えば、カップリング剤残基を含み、厳密にはA 1 - B - X - B - A 2 - C (Xはカップリング剤残基を表す)と表記されるべきブロック共重合体はA 1 - B - A 2 - Cと表記され、テトラブロック共重合体の一例として取り扱われる。

また、水添ブロック共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲内で、重合体ブロック(A 1)、重合体ブロック(A 2)、重合体ブロック(B)及び重合体ブロック(C)以外の、他の重合性単量体からなる重合体ブロック(D)が存在していてもよいが、本発明の水添ブロック共重合体を用いた液体包装容器の破袋強度を向上させる観点から、前記重合体ブロック(A 1)及び(A 2)と、前記重合体ブロック(B)及び(C)との4つのブロックからなるテトラブロック共重合体が好ましい。

[0036] 水添ブロック共重合体は、必要に応じて好ましくはそのペレットに、ペレットブロッキングの防止を目的としてブロッキング防止剤を配合することができる。ブロッキング防止剤としては、以下に限定されないが、例えば、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、ポリエチレン、ポリプロピレン、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等が挙げられる。

[0037] <水添ブロック共重合体の特性>

本発明の水添ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは60,000~500,000であり、より好ましくは70,000~400,000、更に好ましくは80,000~300,000、より更に好ましくは90,000~200,000、より更に好ましくは95,000~160,000である。重量平均分子量が前記範囲内であると、機械強度が向上すると共に、成形加工性が向上する。

また、本発明の水添ブロック共重合体の分子量分布(Mw/Mn)に特に制限はないが、得られる樹脂組成物の機械強度の観点から、1.0~1.4であることが好ましく、1.0~1.2であることがより好ましく、1.00~1.10であることが更に好ましく、1.00~1.05であることが

最も好ましい。なお、該分子量分布 (M_w/M_n) は実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0038] 前記水添ブロック共重合体の流動性は、樹脂組成物の成形加工性を向上させる観点から、 230°C 、 21.6N で測定したメルトフローレートが $0.1\sim 80\text{g}/10\text{分}$ であることが好ましく、 $1\sim 50\text{g}/10\text{分}$ であることがより好ましく、 $1.5\sim 20\text{g}/10\text{分}$ であることが更に好ましい。

[0039] 本発明の水添ブロック共重合体の重合体ブロック (B) 及び重合体ブロック (C) に由来するガラス転移点 (T_g) は、柔軟性、透明性、及び破袋強度を向上させる観点から、 -56°C 以上が好ましく、 -53°C 以上がより好ましく、 -50°C 以上が更に好ましく、 -30°C 以下が好ましく、 -35°C 以下がより好ましく、 -40°C 以下が更に好ましい。

[0040] <水添ブロック共重合体の製造方法>

水添ブロック共重合体は、溶液重合法、乳化重合法又は固相重合法等により製造することができる。中でも溶液重合法が好ましく、例えば、アニオン重合やカチオン重合等のイオン重合法、ラジカル重合法等の公知の方法を適用できる。中でも、アニオン重合法が好ましい。アニオン重合法では、溶媒、アニオン重合開始剤、及び必要に応じてルイス塩基の存在下、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次添加して、ブロック共重合体を得、次いでブロック共重合体を水素添加することにより、水添ブロック共重合体を得ることができる。

[0041] 上記方法において重合開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ペンチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のモノリチウム化合物及びテトラエチレンジリチウム等のジリチウム化合物等が挙げられる。

溶媒としては、アニオン重合反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭

化水素等が挙げられる。また、重合反応は、通常、0～100℃で0.5～50時間行う。

ルイス塩基は共役ジエン化合物由来の構造単位におけるミクロ構造を制御する役割がある。かかるルイス塩基としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ピリジン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、N-メチルモルフォリン等が挙げられる。ルイス塩基は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] 上記した方法により重合を行なった後、アルコール類、カルボン酸類、水等の活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水素添加物とすることができる。

[0043] 水添反応は、水添触媒の存在下に、反応温度20～100℃、水素圧力0.1～10MPaの条件下で行うことができる。

水添触媒としては、例えば、ラネーニッケル；白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、ニッケル（Ni）等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルト等の第8族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物又は有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛又はマグネシウム等の有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒等が挙げられる。

[0044] このようにして得られた水添ブロック共重合体は、重合反応液をメタノール等に注ぐことにより凝固させた後、加熱又は減圧乾燥させるか、重合反応液を沸騰水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストリッピングを施した後、加熱又は減圧乾燥することにより得ることができる。

[0045] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、本発明の水添ブロック共重合体（X）及びポリプロピレン系樹脂（Y）を含有する樹脂組成物（Z）であり、水添ブロック共重合体（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）とが、下記条件を満たす樹脂組成物である。

<条件>

水添ブロック共重合体（X）30質量部とポリプロピレン系樹脂（Y）70質量部とを、230℃、せん断速度30～150 s⁻¹の条件下で混練した際に、水添ブロック共重合体（X）が分散相となる海島構造を形成し、その分散相の大きさが0.1 μm以上1.0 μm以下である。

[0046] 本発明の樹脂組成物において前記分散相は大きさが小さいほど、分散相と連続相との界面積が増え、凝集破壊によるエネルギー吸収効果が高くなるため、破袋強度が高くなる。この観点から、分散相の大きさは1.0 μm以下であり、0.5 μm以下であることが好ましく、0.4 μm以下であることがより好ましい。一方、分散相の大きさが小さすぎると、ゴム粒子として耐衝撃性を発揮する効果が小さくなる。したがって、分散相の大きさが0.1 μm以上であり、0.15 μm以上であることが好ましく、0.2 μm以上であることがより好ましい。なお、本明細書及び請求の範囲に記載の「分散相の大きさ」は全て、実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0047] また、本発明の樹脂組成物は、本発明の水添ブロック共重合体（X）及びポリプロピレン系樹脂（Y）を含有する樹脂組成物（Z）であり、水添ブロック共重合体（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計に対するポリプロピレン系樹脂（Y）の質量比 $[(Y) / \{(X) + (Y)\}]$ が61/100～95/100である樹脂組成物である。

[0048] 以下、樹脂組成物（Z）に用いられる各成分について説明する。本発明の樹脂組成物に用いる水添ブロック共重合体（X）の好適態様は、前述のとおりである。

<ポリプロピレン系樹脂（Y）>

樹脂組成物（Z）で用いるポリプロピレン系樹脂（Y）としては、プロピレン由来の構造単位の含有量（以下、「プロピレン含有量」と略称することがある。）が60モル%以上であれば特に制限はなく、公知のポリプロピレン系樹脂を用いることができる。プロピレン由来の構造単位の含有量は、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85～100モル%、更に好ましくは90～100モル%である。

[0049] プロピレン以外の単量体由来の構造単位としては、例えば、エチレン由来の構造単位、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ノネン、及び1-デセン等の α -オレフィン由来の構造単位のほか、後述の変性剤由来の構造単位等も挙げられる。

[0050] ポリプロピレン系樹脂（Y）としては、例えば、ホモポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体、プロピレン-ペンテンランダム共重合体、プロピレン-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン-オクテンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ペンテンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ヘキセンランダム共重合体、及びこれらの変性物等が挙げられる。該変性物としては、ポリプロピレン系樹脂に変性剤をグラフト共重合して得られるものや、ポリプロピレン系樹脂の主鎖に変性剤を共重合させて得られるもの等が挙げられる。該変性剤としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、ハロゲン化マレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボン酸のエステル、アミド又はイミド；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ハロゲン化無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、無水エンド-シス-ビシクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；不飽和モノカルボン酸のエ

ステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等）、アミド又はイミド等が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂（Y）としては、変性されていないものが好ましい。

中でも、比較的安価、かつ容易に入手できるという観点から、ホモポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、及びプロピレン-ブテンブロック共重合体が好ましく、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、及びプロピレン-ブテンブロック共重合体がより好ましく、プロピレン-ブテンランダム共重合体が更に好ましい。

ポリプロピレン系樹脂（Y）は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0051] ポリプロピレン系樹脂（Y）の230℃、21.6Nの条件下で測定されるメルトフローレート（MFR）は、樹脂組成物（Z）の成形加工性の観点から、0.1～30g/10分であることが好ましく、1～20g/10分であることがより好ましく、1～10g/10分であることが更に好ましい。なお、本明細書及び請求の範囲に記載の「メルトフローレート」は全て、JISK 7210に準拠して測定した値である。

また、ポリプロピレン系樹脂（Y）の融点は120～160℃であることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Y）の融点が120℃以上であることにより、内層膠着が抑制され易い。また、ポリプロピレン系樹脂（Y）の融点が160℃以下であることにより、ヒートシール性が良好となる。なお、本明細書及び請求の範囲に記載の「融点」は全て、実施例に記載の方法で測定したものである。

[0052] <水添ブロック共重合体（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との粘度比>
230℃、せん断速度60s⁻¹における、前記ポリプロピレン系樹脂（Y）の粘度（ $\eta_{(Y)}$ ）に対する前記水添ブロック共重合体（X）の粘度（ $\eta_{(X)}$ ）の比 [$\eta_{(X)}/\eta_{(Y)}$] が0.6～8.0であることが好ましい。前記粘度

比が前記範囲内であると、水添ブロック共重合体とポリプロピレン系樹脂とを含む樹脂組成物における、前記水添ブロック共重合体の分散径が微細化し、結果として本発明の樹脂組成物を用いた液体包装容器の破袋強度が向上する。この観点から、前記比 $[\eta_{(X)} / \eta_{(Y)}]$ は、0.6~7.0が好ましく、0.7~6.0がより好ましく、0.8~5.0が更に好ましい。本明細書において、230℃、せん断速度 60 s^{-1} における粘度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

また、水添ブロック共重合体 (X) の粘度 ($\eta_{(X)}$) は、生産性及び成形性の観点から、100~10,000 Pa·sであることが好ましく、300~5,000 Pa·sであることがより好ましく、500~3,000 Pa·sであることが更に好ましい。

[0053] <各成分の質量比、及び含有量>

本発明で用いる樹脂組成物 (Z) において、前記水添ブロック共重合体 (X) と前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計に対する前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) の質量比 $[(Y) / \{(X) + (Y)\}]$ は $61 / 100 \sim 95 / 100$ である。前記質量比が前記下限値未満であると、成形加工性が悪化する。一方、前記上限値を超えると柔軟性及び透明性が低下する。これらの観点から、質量比 $[(Y) / \{(X) + (Y)\}]$ は、 $63 / 100 \sim 90 / 100$ が好ましく、 $65 / 100 \sim 85 / 100$ がより好ましく、 $67 / 100 \sim 80 / 100$ が更に好ましい。

[0054] 樹脂組成物 (Z) 中のポリプロピレン系樹脂 (Y) の含有量は、50~90質量%であることが好ましく、55~85質量%がより好ましく、60~80質量%が更に好ましい。ポリプロピレン系樹脂 (Y) の含有量が前記範囲内であると、柔軟性、透明性、及び成形加工性が向上する。

[0055] 樹脂組成物 (Z) 中の前記水添ブロック共重合体 (X) の含有量は、10~50質量%が好ましく、15~45質量%がより好ましく、20~40質量%が更に好ましい。水添ブロック共重合体 (X) の含有量が前記範囲内であると柔軟性、透明性、及び成形加工性が向上する。

[0056] <その他の成分>

樹脂組成物（Z）は、水添ブロック共重合体（X）及びポリプロピレン系樹脂（Y）以外に、本発明の効果が損なわれない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、及び結晶核剤等の添加剤；水添クマロン・インデン樹脂、水添ロジン系樹脂、水添テルペン樹脂、及び脂環族系水添石油樹脂等の水添系樹脂；オレフィン及びジオレフィン重合体からなる脂肪族系樹脂等の粘着付与樹脂；水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添スチレンーブタジエンランダム共重合体、水添スチレンーイソプレンランダム共重合体、水添ポリスチレンーポリ（イソプレン／ブタジエン）ーポリスチレンブロック共重合体、水添ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体、水添ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、 α -オレフィン共重合体、ブチルゴム、ポリイソブチレン、及びポリブテン等の他の重合体を含有していてもよい。

なお、樹脂組成物（Z）中、水添ブロック共重合体（X）及びポリプロピレン系樹脂（Y）の合計含有量は、本発明の効果の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

[0057] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、例えば、各成分を、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の混練機を用いて混練することにより製造することができる。

[0058] [液体包装容器用フィルム、及び液体包装容器]

本発明の液体包装容器用フィルムは本発明の樹脂組成物からなるものであり、本発明の液体包装容器は、本発明の液体包装容器フィルムを用いたものである。

<液体包装容器（1）>

本発明の液体包装容器の第1の態様は、内層と外層とを有する少なくとも

2層以上の構造の液体包装容器用フィルムからなる液体包装容器であって、前記内層が前記樹脂組成物（Z）からなり、前記外層がプロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂（Y'）を60質量%以上含有する樹脂組成物（P）からなるものである。以下、各層を構成する材料について説明する。

[0059] 〔液体包装容器（I）の内層〕

まず、液体と接する層である内層の材料について説明する。本実施の態様に用いられる液体包装容器の内層は、前記樹脂組成物（Z）からなる。前記樹脂組成物（Z）の好適な態様については、前述のとおりである。

[0060] 〔液体包装容器（I）の外層〕

外層は内層の外側に設けられる層であって、外気と接する層であり、樹脂組成物（P）からなるものである。

（樹脂組成物（P））

本発明に用いる樹脂組成物（P）は、プロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂（Y'）を60質量%以上含有するものである。

[0061] ポリプロピレン系樹脂（Y'）としては、前記樹脂組成物（Z）中のポリプロピレン系樹脂（Y）の説明と同じように説明される。

中でも、ポリプロピレン系樹脂（Y'）のプロピレン由来の構造単位の含有量は、好ましくは80モル%以上、より好ましくは80～100モル%、更に好ましくは80～99モル%、特に好ましくは85～98モル%である。

[0062] また、ポリプロピレン系樹脂（Y'）の融点は、好ましくは120～180℃、より好ましくは125～175℃、更に好ましくは130～170℃である。ポリプロピレン系樹脂（Y'）の融点が前記下限値を下回ると、フィルムのヒートシール性が低下する。

また、ポリプロピレン系樹脂（Y'）としては、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-ブ

テンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーブテンランダム共重合体、プロピレンーペンテンランダム共重合体、プロピレンーヘキセンランダム共重合体、プロピレンーオクテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーペンテンランダム共重合体及びプロピレンーエチレンーヘキセンランダム共重合体から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0063] 前記樹脂組成物（P）は、ポリプロピレン系樹脂（Y'）以外に、本発明の効果が損なわれない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、結晶核剤等の添加剤；水添クマロン・インデン樹脂、水添ロジン系樹脂、水添テルペン樹脂、脂環族系水添石油樹脂等の水添系樹脂；オレフィン及びジオレフィン重合体からなる脂肪族系樹脂等の粘着付与樹脂；水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添スチレンーブタジエンランダム共重合体、水添スチレンーイソプレンランダム共重合体、水添ポリスチレンーポリ（イソプレン／ブタジエン）ーポリスチレンブロック共重合体、水添ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体、水添ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、ブチルゴム、ポリイソブチレン、ポリブテン等の他の重合体を含有していてもよい。

なお、樹脂組成物（P）中、前記ポリプロピレン系樹脂（Y'）の含有量は、本発明の効果の観点から、60質量%以上、好ましくは62質量%以上、より好ましくは64質量%以上である。

[0064] [液体包装容器（I）における、内層及び外層の厚み]

前記内層及び外層の厚みに特に制限はなく、用途に応じて適宜調整することができる。内層の厚みは5～30 μm が好ましく、10～30 μm がより好ましい。外層の厚みは100～300 μm が好ましく、100～200 μm がより好ましく、100～180 μm が更に好ましい。

[0065] <液体包装容器（II）>

本発明の液体包装容器の第2の態様は、内層と外層との間に中間層を少なくとも1層有する、3層以上の構造の液体包装容器用フィルムからなる液体包装容器であって、

前記内層と中間層のいずれか又は両方が前記樹脂組成物（Z）からなり、前記外層がプロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂（Y'）を60質量%以上含有する樹脂組成物（P）からなるものである。

[0066] 〔液体包装容器（II）の内層、及び中間層〕

液体包装容器（II）の内層及び中間層を構成する樹脂組成物に特に制限はないが、いずれか一方が前記樹脂組成物（Z）からなることが好ましく、両方が前記樹脂組成物（Z）からなることがより好ましい。ただし、内層及び中間層がいずれも樹脂組成物（Z）からなる場合、内層と中間層とは互いに異なる配合の樹脂組成物（Z）を用いる。樹脂組成物（Z）の好適な態様は前述のとおりである。

[0067] 〔液体包装容器（II）の外層〕

液体包装容器（II）の外層は前記樹脂組成物（P）からなるものであり、樹脂組成物（P）の好適な態様は前述のとおりである。

[0068] 液体包装容器（II）においては、前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記中間層を構成する樹脂成分の融点 MP_{mid} とが、式： $MP_{in} < MP_{mid}$ を満たすことが好ましい。融点 MP_{in} と MP_{mid} とが前記式を満たすことにより、ヒートシール性が向上する。

前記 MP_{in} の融点は $120 \sim 180^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $125 \sim 180^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。また、 MP_{in} と MP_{mid} との融点の差は、ヒートシール性を向上させる観点から、 10°C 以上あることが好ましく、 20°C 以上あることがより好ましい。

[0069] 本発明の液体包装容器（I）又は（II）において、前記内層を構成する樹脂組成物（Z）の融点 MP_z と、前記外層を構成する樹脂組成物（P）の融点 MP_p が下記式（2）

$$0 < MP_p - MP_z \leq 50 \quad \text{式（2）}$$

を満たすことが好ましい。上記式（2）を満たすことにより、ヒートシール性が向上する。前記式（2）の下限値は、ヒートシール性を向上させる観点

から、5以上が好ましく10以上がより好ましく、上限値は、40以下が好ましく、30以下がより好ましい。

[0070] [液体包装容器 (II) における、内層、中間層及び外層の厚み]

前記内層、中間層及び外層の厚みに特に制限はなく、用途に応じて適宜調整することができる。ヒートシール強度や破袋強度の観点から、内層の厚みは5~30 μm が好ましく、10~30 μm がより好ましい。柔軟性や透明性、経済性の観点から、中間層の厚みは90~300 μm が好ましく、100~300 μm がより好ましく、100~200 μm が更に好ましく、100~180 μm がより更に好ましい。バリア性の観点から、外層の厚みは15~120 μm が好ましく、15~80 μm がより好ましく、15~70 μm が更に好ましい。

なお、本発明の液体包装容器 (II) が4層以上の構成である場合、すなわち内層、外層及び複数の中間層や後述する他の層などを含む構成の場合、上記中間層の厚みは、各中間層の厚みの合計、つまり内層と外層の間にある各層の厚みの合計である。

[0071] 前記内層、中間層、外層の層間や、外層の表面には、本発明の効果を損なわない限り、更に他の層を有していてもよい。他の層としては、接着層、保護層、コーティング層、光反射層、光吸収層等が挙げられる。

本発明の液体包装容器としては、前記内層と前記中間層とが接していることが好ましく、前記中間層と前記外層とが接していることが好ましい。

[0072] <液体包装容器の製造方法>

本発明の液体包装容器の製造方法としては特に制限はなく、公知の積層体の製造方法を利用して積層体を形成し、次いでヒートシールを行った後、切り離す(切り出す)ことによって液体包装容器とし、医療用途の場合には更に滅菌処理される。ここで、前記各層の樹脂組成物を用いるとフィルム成形性が良好となるため、フィッシュアイ及び異物等が無いフィルム(積層体)を形成し易いというメリットがある。

積層体の製造方法としては、例えば次の方法が好ましく挙げられる。まず

、各層の材料を、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の混練機を用いて混練して各層の樹脂組成物を調製する。得られた各樹脂組成物を、多層Tダイを用いた共押し成形や、多層円形Tダイを用いた空冷又は水冷インフレーション成形等により、フィルム状、シート状又はチューブ状等に成形する。成形時の樹脂温度は、好ましくは150～300℃、より好ましくは180～250℃、更に好ましくは180～220℃である。空冷又は水冷インフレーション成形時の冷却温度は、好ましくは7～70℃、より好ましくは10～40℃である。また、液体包装容器の製造容易性の観点からは、チューブ状に成形するのが好ましい。チューブ状の成形体であれば、ヒートシールした後、切り離す（切り出す）ことによって、液体包装容器を製造できる。一方、フィルム状又はシート状の成形体の場合には、2枚を重ね合わせてからヒートシールする必要がある。

医療用途の場合には更に滅菌処理として、水蒸気滅菌やオートクレーブ滅菌等がなされる。オートクレーブ滅菌の場合には、加熱温度は、好ましくは100～150℃、より好ましくは110～140℃である。

なお、液体を注入するためのポート、液体を取り出すためのゴム栓を含むキャップ等を有することで、輸液バッグ等の医療容器として有効に利用される。このように、本発明は、前記液体包装容器を有する医療容器をも提供する。

[0073] [医療用具、及び用途]

本発明の液体包装容器は、医療用具をはじめ、種々の用途に使用できる。医療用具の他、例えば、レトルト食品、マヨネーズ、ケチャップ、清涼飲料水、アイス等を包装する食品包装容器等としても有効に利用できる。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例等により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されない。なお、実施例及び比較例中の各物性は、以下の方法により測定又は評価した。

[0075] [測定方法]

<重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) >

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により標準ポリスチレン換算分子量として求めた。

- ・装置：GPC装置「HLC-8020」（東ソー株式会社製）
- ・分離カラム：東ソー株式会社製の「TSK gel GMHXL」、「G4000HXL」及び「G5000HXL」を直列に連結した。
- ・溶離剤：テトラヒドロフラン
- ・溶離剤流量：1.0 mL/分
- ・カラム温度：40℃
- ・検出方法：示差屈折率 (RI)

[0076] <水添ブロック共重合体 (X) における、重合体ブロック (A1)、(A2)、(B)、及び (C) の含有量、並びに重合体ブロック (B) 及び (C) の水素添加率 (モル%) >

$^1\text{H-NMR}$ 測定によって求めた。

- ・装置：核磁気共鳴装置「Lambda-500」（日本電子株式会社製）
- ・溶媒：重水素化クロロホルム

[0077] <水添前の重合体ブロック (B) 及び (C) のビニル結合量 (1, 2-結合及び3, 4-結合の合計含有量) (モル%) >

水素添加前のブロック共重合体の $^1\text{H-NMR}$ 測定を測定し、1, 2-結合及び3, 4-結合のピーク面積と1, 4-結合のピーク面積の合計に対する1, 2-結合及び3, 4-結合のピーク面積の割合を算出し、ビニル結合量 (モル%) とした。

[0078] <粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) >

キャピラリーレオメーター「Instron SR20」にて、直径1 mm、長さ10 mmのキャピラリーダイを用いて、230℃、せん断速度60 s^{-1} における見かけの粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) を製造例1~6の水添ブロック共重合体及びポリプロピレン系樹脂について測定した。

また、得られたポリプロピレン系樹脂の粘度 ($\eta_{(Y)}$) に対する水添ブロッ

ク共重合体の粘度 ($\eta_{(X)}$) の比から、粘度比 [$\eta_{(X)} / \eta_{(Y)}$] を算出した。

[0079] <融点 (°C) >

セイコー電子工業株式会社製、示差走査型熱量計「DSC6200」を用い、サンプルを30°Cから250°Cまで昇温速度10°C/分で加熱して融解させたのち、250°Cから30°Cまで降温速度10°C/分で冷却後、昇温速度10°C/分で再度30°Cから250°Cまで昇温した際に測定されるメイン吸熱ピークのピークトップ温度を融点 (°C) とした。なお、2層以上のフィルムについては、各層を削り取って得られるサンプルについて上記と同様に測定した。

[0080] [評価方法]

<分散相の大きさ (μm) >

下記 (1) ~ (2) に従って、分散相の大きさの測定を行った。

(1) 水添ブロック共重合体 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との溶融混練

水添ブロック共重合体 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) とを、230°C、ローター回転数100rpm (せん断速度60s⁻¹相当)、5分間の条件で溶融混練することにより、(Y) / (X) ブレンド樹脂 (質量比70 / 30) を作製した。

[0081] (2) 走査型電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) 「JSM-6510」 (日本電子株式会社製) を用いて、(Y) / (X) ブレンド断面のモルフォロジーを観察した。液体窒素を用いてサンプルを凍結した状態で破断し、室温のシクロヘキサンに1分間浸漬し、島を形成する水添ブロック共重合体 (X) を溶出させた。その後、サンプルの表面に白金を蒸着させたのち、真空条件下で観察を行った。

具体的には、(Y) / (X) ブレンド樹脂断面の走査型電子顕微鏡写真について、画像処理ソフトImage-Pro PLUS6.1 (Media

Cybernetics社製)を用いて2値化処理することにより水添ブロック共重合体(X)の粒子の数平均直径を求め、分散相の大きさ(μm)とした。

分散相の大きさが小さいほど、分散相と連続相との界面積が増え、凝集破壊によるエネルギー吸収効果が高くなるため、破袋強度が高くなる。具体的には、分散相の大きさが $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。一方、分散相の大きさが小さすぎると、ゴム粒子として耐衝撃性を発揮する効果が小さくなる。したがって、分散相の大きさが $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0082] <水添ブロック共重合体(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との間の引張せん断接着強さ(MPa)>

水添ブロック共重合体(X)を接着層とし、ポリプロピレン系樹脂(Y)を被着体とし、JIS K 6850(1999年)に準じて引張せん断試験を行い、最大荷重を接着面積で割った値を水添ブロック共重合体(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との間の引張せん断接着強さ(MPa)とした。

引張せん断試験方法を以下に示す。

水添ブロック共重合体(X)製シート(幅 25mm 、長さ 10mm 、厚さ 0.3mm)を、2枚のポリプロピレン系樹脂(Y)製シート(幅 25mm 、長さ 40mm 、厚さ 3mm)で挟み、接着面積が 250mm^2 となるように 140°C 、5分間、非加圧条件で熱融着させたサンプルを、引張試験機(INSTRON社製5566試験機、荷重容量 10kN)にて、接着面と平行方向に速度 $500\text{mm}/\text{分}$ で引っ張り、最大荷重(N)を測定した。

引張せん断接着強さ(MPa)は、好ましくは $1.5\sim 4.5$ 程度、より好ましくは $2\sim 4$ 程度であると破袋強度が高くなる傾向になる。

[0083] [実施例で使用した原料重合体]

以下に、実施例及び比較例で用いた各成分の詳細又は製造方法を示す。

<ポリプロピレン系樹脂 (Y) 及び (Y') >

ポリプロピレン系樹脂 (Y-1) : 「SFC-750D」 (LOTTE CHEMICAL社製)、プロピレン-ブテンランダム共重合体、MFR 5.8 g/10分 (230℃、21.6N)、融点130℃、プロピレン含有量90モル%

ポリプロピレン系樹脂 (Y'-1) : 「SB-520Y」 (LOTTE CHEMICAL社製)、プロピレン-エチレンランダム共重合体、MFR 2.4 g/10分 (230℃、21.6N)、融点154℃、プロピレン含有量97モル%

ポリプロピレン系樹脂 (Y'-2) : 「PT-100」 (LCY CHEMICAL社製)、ホモポリプロピレン、MFR 1.6 g/10分 (230℃、21.6N)、融点164℃、プロピレン含有量100モル%

以下の表1にも物性をまとめた。

[0084] [表1]

表1

ポリプロピレン系樹脂 (Y)	(Y-1)	(Y'-1)	(Y'-2)
種類	プロピレン-ブテンランダム共重合体	プロピレン-エチレンランダム共重合体	ホモポリプロピレン
融点 (°C)	130	154	164
MFR [230°C、21.6N] (g/10分)	5.8	2.4	1.6
プロピレン含有量 (モル%)	90	97	100
粘度 η (Y) (Pa·s)	605	—	—

[0085] [水添ブロック共重合体 (X) 及び水添ブロック共重合体 (W) の製造]

実施例及び比較例に使用した水添ブロック共重合体 (X-1)、(W-1) ~ (W-5) の製造例を以下に示す。

また、表2に各製造例に使用した化合物の使用量をまとめた。

[0086] (製造例1：水添ブロック共重合体(X)の製造)

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)133g(sec-ブチルリチウム14g相当)を仕込んだ。50℃に昇温した後、スチレン(1)1.75kgを加えて1時間重合させ、引き続いて40℃にてイソプレン(1)9.0kgを加えて2時間重合を行い、更に50℃に昇温した後、スチレン(2)1.75kgを加えて1時間重合させた。40℃にてルイス塩基としてテトラヒドロフラン313gを仕込み、イソプレン(2)4.2kgを加えて2時間重合を行うことにより、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリイソプレンテトラブロック共重合体を含む反応液を得た。

この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量：5質量%)を前記ブロック共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。

放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリイソプレンテトラブロック共重合体の水素添加物(以下、水添ブロック共重合体(X-1)と称する)を得た。得られた水添ブロック共重合体(X-1)について、物性評価を前記方法に従って行った。なお、水添ブロック共重合体の粘度 $\eta_{(X)}$ とポリプロピレン系樹脂(Y-1)の粘度 $\eta_{(Y-1)}$ との比から粘度比 $[\eta_{(X)} / \eta_{(Y-1)}]$ を算出した。その結果を表3に示す。

[0087] (製造例2～5：水添ブロック共重合体(X)の製造)

表2に記載のとおりに変更したこと以外は、製造例1と同様にして水添ブロック共重合体(X-2)～(X-5)を製造した。得られた水添ブロック共重合体(X-2)～(X-5)について、物性評価を前記方法に従って行った。その結果を表3に示す。

[0088] (製造例6～8、10：水添ブロック共重合体(W)の製造)

表2に記載のとおりに変更したこと以外は、製造例1と同様にして水添ブ

ロック共重合体（W-1）～（W-3）、（W-5）を製造した。得られた水添ブロック共重合体（W-1）～（W-3）、（W-5）について、物性評価を前記方法に従って行った。その結果を表3に示す。

[0089]（製造例9：水添ブロック共重合体（W-4）の製造）

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）76g（sec-ブチルリチウム8.0g相当）、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン313gを仕込んだ。50℃に昇温した後、スチレン（1）0.5kgを加えて1時間重合させ、引き続いて40℃にてイソプレン（1）8.2kgとブタジエン（1）6.5kgの混合液を加えて2時間重合を行い、更に50℃に昇温した後、スチレン（2）1.5kgを加えて1時間重合させることにより、ポリスチレンーポリ（イソプレン／ブタジエン）ーポリスチレンブロック共重合体を含む反応液を得た。

この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を前記ブロック共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。

放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、水添ブロック共重合体（W-4）を製造した。得られた水添ブロック共重合体（W-4）について、物性評価を前記方法に従って行った。その結果を表3に示す。

[0090] [表2]

表2

		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
使用量 (kg)	シクロヘキサン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	sec-ブチルリチウム	0.133	0.122	0.133	0.114	0.140	0.311	0.195	0.133	0.076	0.166
	スチレン(1)	1.75	1.50	1.75	1.50	1.50	2.50	2.50	1.75	0.50	1.50
	イソプレン(1)	9.00	5.25	6.70	3.00	5.48	11.65	11.65	11.50	8.20	13.70
	ブタジエン(1)	0.00	4.30	0.00	2.46	4.48	0.00	0.00	0.00	6.50	0.00
	スチレン(2)	1.75	1.50	1.75	1.50	1.50	2.50	2.50	1.75	1.50	1.50
	イソプレン(2)	4.20	2.25	6.50	4.50	2.03	0.00	0.00	1.70	0.00	0.00
	ブタジエン(2)	0.00	1.84	0.00	3.68	1.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	テトラヒドロフラン	0.31	0.33	0.31	0.33	0.33	0.0	0.0	0.31	0.31	0.00

[0091] [表3]

表3

水添ブロック共重合体X ポリマー構造	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
	製造例1 ABAC	製造例2 ABAC	製造例3 ABAC	製造例4 ABAC	製造例5 ABAC	製造例6 ABA	製造例7 ABA	製造例8 ABAC	製造例9 ACA	製造例10 ABA
{A1}+{A2} (質量%)	21	18	21	18	18	30	30	21	12	18
{B} (質量%)	54	57	40	33	60	70	70	69	0	72
{C} (質量%)	25	25	39	49	22	0	0	10	88	0
{C} / [{B} + {C}] [質量比]	32/100	30/100	49/100	60/100	27/100	0/100	0/100	13/100	100/100	0/100
{B}のビニル結合量(モル%)	6	6	6	6	6	6	6	6	-	7
{C}のビニル結合量(モル%)	57	60	60	60	60	-	-	65	60	-
{A1}の重量平均分子量[Mw]	7,500	7,500	7,500	8,000	6,500	5,000	7,800	8,000	4,000	5,600
{A2}の重量平均分子量[Mw]	7,500	7,500	7,500	8,000	6,500	5,000	7,800	8,000	12,000	5,600
{B}の重量平均分子量[Mw]	62,900	81,900	39,800	50,200	73,000	40,200	58,400	88,200	-	84,800
{C}の重量平均分子量[Mw]	29,100	35,100	38,800	73,800	27,000	-	-	12,800	131,200	-
水添ブロック共重合体の重量平均分子量[Mw]	107,000	132,000	94,000	140,000	113,000	50,200	74,000	117,000	147,300	96,000
水添ブロック共重合体の分子量分布[Mw/Mn]	1.04	1.04	1.04	1.04	1.03	1.03	1.06	1.02	1.06	1.04
{B}及び{C}の水素添加率(モル%)	96	95	94	93	97	99	99	98	90	98
粘度 η_{sp} (Pa·s)	1815	1900	541	700	1900	82	2639	3380	1146	1042
粘度比 [$\eta_{sp} / \eta_{sp(1)}$]	3.00	3.10	0.89	1.16	3.10	0.14	4.36	5.58	1.89	1.72
分散相の大きさ (μm)	0.39	0.35	0.35	0.23	0.37	0.76	0.48	0.5	< 0.1	0.55
{X}と{Y-1}との間の引張せん断接着強さ(MPa)	3.86	3.44	2.78	2.99	3.01	4.09	4.01	3.64	5.81	2.61

[0092] [実施例1～5、比較例1～4：積層フィルムの製造]

表4に記載の材料を用いて、内層用の材料及び外層用の材料それぞれについて、表4に示す配合割合で、230℃に設定された30mm Tダイ単軸押出機により成形を行い、厚さ約200μmの2層の積層体を成形し、積層フィルムを得た。各層の厚みは、スクリー回転数、巻き取り速度を変えることにより内層約20μm、外層約180μmに調整した。

[0093] [実施例6～10、比較例5～9：3層の積層フィルムの作製]

表5に記載の材料を用いて、内層用の材料、中間層用の材料、及び外層用の材料それぞれについて、下記表5に示す配合割合で、水冷式下向インフレーション成形機を用いて、樹脂温度230℃、冷却水温度20℃、ライン速度9m/分の条件で、厚さ180μmの3層の積層体（液体包装容器用フィルム）を成形した。前記各層の厚みは、内層20μm、中間層120μm、外層40μmとした。

[0094] 各実施例及び比較例で製造した厚さ200μm又は180μmの積層フィルムを用いて、以下の方法に従って、各測定及び評価を行った。

[0095] <引張衝撃値 (kJ/m²) >

作製した積層フィルムを15mm幅の短冊状に切り出し、内層同士を重ね

合わせて140℃、0.15MPa、1秒間の条件で熱融着させ、室温、湿度50%の条件下で16時間以上放置した。デジタル衝撃試験機（DG-TB、株式会社東洋精機製作所製）に熱融着部を上にして積層フィルムの断面が逆T字型になるようにセットし、熱融着部を剥離する方向に3.8m/sの速度でハンマーで打撃し、熱融着部をハンマーで破損させ、ヒートシール部の引張衝撃値（kJ/m²）を調べた。その結果を表4に示す。引張衝撃値が高いほど、破袋強度に優れていることを示す。

[0096] <液体包装容器の破袋強度の評価方法>

破袋強度は、以下に示す試験により評価した。すなわち、実施例6～10又は比較例5～9で得た積層フィルムを20cm×15.5cmの大きさに切り出し、内層同士が向かい合うように2枚重ね、4辺のうち3辺を、140℃、ゲージ圧0.4MPa、加熱時間1秒間の条件下にてヒートシールした。次に、シールしていない一辺から約500ccの水を注入し、該1辺を上記同様の条件下にてヒートシールを行うことにより、内容量500ccの液体包装容器を作製した。

得られた液体包装容器を鉄板上に23℃の環境下で静置した後、重さ2.5kgの鉄板を高さ5cmから液体包装容器の上に落とした。液体包装容器からの水漏れがなかった場合、高さを5cmずつ上昇させて鉄板を落とすことを繰り返し、水漏れが発生したときの鉄板の高さを破袋高さとした。各例につき10回前記の試験を行い、破袋高さが90cm以上である確率を求め、破袋強度とした。その結果を表5に示す。

破袋高さが90cm以上であると、輸送時や取扱い時に破袋しにくくなる。破袋高さが90cm以上である確率は、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

[0097]

[表4]

表4

			実施例					比較例			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
外層 [樹脂組成物(P)]	Y'-1	質量部	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	W-4	質量部	35	35	35	35	35	35	35	35	35
内層 [樹脂組成物(Z)]	Y-1	質量部	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	X-1	質量部	30								
	X-2	質量部		30							
	X-3	質量部			30						
	X-4	質量部				30					
	X-5	質量部					30				
	W-1	質量部						30			
	W-2	質量部							30		
	W-3	質量部								30	
	W-4	質量部									30
評価	積層フィルムの引張衝撃値 (kJ/m ²)		3356	3450	3220	3100	3456	826	2334	2669	190

[0098] [表5]

表5

			実施例					比較例				
			6	7	8	9	10	5	6	7	8	9
外層 [樹脂組成物(P)]	Y'-2	質量部	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	W-4	質量部	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
中間層 [樹脂組成物(P)]	Y'-1	質量部	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	W-4	質量部	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
内層 [樹脂組成物(Z)]	Y-1	質量部	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	X-1	質量部	30									
	X-2	質量部		30								
	X-3	質量部			30							
	X-4	質量部				30						
	X-5	質量部					30					
	W-1	質量部						30				
	W-2	質量部							30			
	W-3	質量部								30		
	W-4	質量部									30	
液体包装容器の破袋強度	破袋高さ90cm以上である確率(%)		80	90	80	80	90	40	30	30	20	20

[0099] <考察>

実施例1～5の結果より明らかなように、重合体ブロック(A1)と(A2)との間に前記重合体ブロック(B)及び(C)の少なくとも一方が存在し、前記重合体ブロック(B)及び(C)の合計に対する前記重合体ブロック(C)の質量比[(C)/(B)+(C)]が26/100～63/100

0である水添ブロック共重合体を用いた本発明の液体包装容器は、積層フィルムの引張衝撃値が大きいことから、破袋強度に優れていることが分かる。また、実施例6～10で得られた液体包装容器は破袋強度に優れている。これらは、水添ブロック共重合体（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との引張せん断接着強さが低く、また水添ブロック共重合体（X）からなる分散相の大きさが適切な範囲であるため、凝集破壊によるエネルギー吸収が大きくなったためであると考えられる。

一方、本発明の水添ブロック共重合体を用いない比較例1～4は積層フィルムの引張衝撃値が低く、破袋強度が劣っていることが分かる。また、比較例5～9で得られた液体包装容器は、破袋強度が低い。比較例では、フィルムが破損する際に界面剥離やフィルム破断が起こりやすく、凝集破壊による耐破袋性能向上効果が不足しているためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の液体包装容器は、種々の用途に使用できる。例えば、前述の医療容器のほか、レトルト食品、マヨネーズ、ケチャップ、清涼飲料水、アイス等を包装する食品包装容器等としても有効に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック（A1）及び（A2）と、共役ジエン化合物由来の構造単位を主体とする重合体ブロック（B）及び（C）とを含有し、前記重合体ブロック（A1）と（A2）との間に前記重合体ブロック（B）及び（C）の少なくとも一方が存在するブロック共重合体の水素添加物であり、前記重合体ブロック（A1）及び（A2）の合計含有量が5～30質量％であり、前記重合体ブロック（B）の3，4－結合及び1，2－結合の含有量が1～40モル％であり、前記重合体ブロック（C）の3，4－結合及び1，2－結合の含有量が50～100モル％であり、前記重合体ブロック（B）及び（C）の合計に対する前記重合体ブロック（C）の質量比 $[(C) / (B) + (C)]$ が $26 / 100 \sim 63 / 100$ である、水添ブロック共重合体。
- [請求項2] 前記重合体ブロック（A1）及び（A2）と、前記重合体ブロック（B）及び（C）との4つのブロックからなる、請求項1に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項3] 前記重合体ブロック（A1）及び（A2）と、前記重合体ブロック（B）及び（C）とが、（A1）－（B）－（A2）－（C）の順に存在する、請求項1又は2に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項4] 重量平均分子量が60,000～500,000である、請求項1～3のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体（X）及びポリプロピレン系樹脂（Y）を含有する樹脂組成物（Z）であり、水添ブロック共重合体（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）とが、下記条件を満たす樹脂組成物。
- <条件>
- 水添ブロック共重合体（X）30質量部とポリプロピレン系樹脂（Y）70質量部とを、230℃、せん断速度30～150 s⁻¹の条

件下で混練した際に、水添ブロック共重合体（X）が分散相となる海島構造を形成し、その分散相の大きさが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体（X）及びポリプロピレン系樹脂（Y）を含有する樹脂組成物（Z）であり、水添ブロック共重合体（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計に対するポリプロピレン系樹脂（Y）の質量比 $[(Y) / \{(X) + (Y)\}]$ が $61/100 \sim 95/100$ である樹脂組成物。

[請求項7] 230°C 、せん断速度 $60\ \text{s}^{-1}$ における、前記ポリプロピレン系樹脂（Y）の粘度 $(\eta_{(Y)})$ に対する前記水添ブロック共重合体（X）の粘度 $(\eta_{(X)})$ の比 $[\eta_{(X)} / \eta_{(Y)}]$ が $0.6 \sim 8.0$ である、請求項5又は6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項5～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる、液体包装容器用フィルム。

[請求項9] 請求項8に記載の液体包装容器用フィルムを用いた液体包装容器。

[請求項10] 内層と外層とを有する少なくとも2層以上の構造の液体包装容器用フィルムからなる液体包装容器であって、

前記内層が前記樹脂組成物（Z）からなり、

前記外層がプロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂（Y'）を60質量%以上含有する樹脂組成物（P）からなる、請求項9に記載の液体包装容器。

[請求項11] 内層と外層との間に中間層を少なくとも1層有する、3層以上の構造の液体包装容器用フィルムからなる液体包装容器であって、

前記内層と中間層のいずれか又は両方が前記樹脂組成物（Z）からなり、

前記外層がプロピレン由来の構造単位の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂（Y'）を60質量%以上含有する樹脂組成物（P）からなる、請求項9に記載の液体包装容器。

- [請求項12] 前記内層、中間層及び外層それぞれの厚みが、内層5～30 μm 、中間層90～300 μm 、外層15～120 μm の範囲である、請求項11に記載の液体包装容器。
- [請求項13] 前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記中間層を構成する樹脂成分の融点 MP_{mid} が、下記式 $MP_{in} < MP_{mid}$ を満たす、請求項11又は12に記載の液体包装容器。
- [請求項14] 前記内層を構成する樹脂組成物（Z）の融点 MP_z と、前記外層を構成する樹脂組成物（P）の融点 MP_p が、下記式（2） $0 < MP_p - MP_z \leq 50$ 式（2）を満たす、請求項10～13のいずれか1項に記載の液体包装容器。
- [請求項15] 請求項9～14のいずれか1項に記載の液体包装容器からなる医療用具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F297/04 (2006.01) i, A61J1/10 (2006.01) i, B32B27/30 (2006.01) i, B65D65/40 (2006.01) i, C08L23/10 (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)

Int.Cl. C08F297/04, A61J1/10, B32B27/30, B65D65/40, C08L23/10, C08L53/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2016-155604 A (KURARAY CO., LTD.) 01 September 2016, paragraphs [0062], [0066] & US 2016/0287474 A1, paragraphs [0194], [0202] & TW 201542195 A & KR 10-2016-0057497 A & CN 105705427 A	1-15
A	JP 2014-520928 A (KRATON POLYMERS U.S. LLC) 25 August 2014, paragraph [0286] & US 2013/0015071 A1, paragraph [0326] & CN 103717677 A & KR 10-2014-0043810 A	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 September 2019 (19.09.2019)	Date of mailing of the international search report 01 October 2019 (01.10.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F297/04(2006.01)i, A61J1/10(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F297/04, A61J1/10, B32B27/30, B65D65/40, C08L23/10, C08L53/02</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019年											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-155604 A (株式会社クラレ) 2016.09.01, [0062], [0066] & US 2016/0287474 A1, [0194], [0202] & TW 201542195 A & KR 10-2016-0057497 A & CN 105705427 A</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-520928 A (クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・ エル・シー) 2014.08.25, [0286] & US 2013/0015071 A1, [0326] & CN 103717677 A & KR 10-2014-0043810 A</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>				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 2016-155604 A (株式会社クラレ) 2016.09.01, [0062], [0066] & US 2016/0287474 A1, [0194], [0202] & TW 201542195 A & KR 10-2016-0057497 A & CN 105705427 A	1-15	A	JP 2014-520928 A (クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・ エル・シー) 2014.08.25, [0286] & US 2013/0015071 A1, [0326] & CN 103717677 A & KR 10-2014-0043810 A	1-15
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 2016-155604 A (株式会社クラレ) 2016.09.01, [0062], [0066] & US 2016/0287474 A1, [0194], [0202] & TW 201542195 A & KR 10-2016-0057497 A & CN 105705427 A	1-15										
A	JP 2014-520928 A (クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・ エル・シー) 2014.08.25, [0286] & US 2013/0015071 A1, [0326] & CN 103717677 A & KR 10-2014-0043810 A	1-15										
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.09.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.10.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>楠 祐一郎</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										
		4 J	6289									