

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5367249号
(P5367249)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E R
C O 8 J 5/00 (2006.01)	C O 8 J 5/00 C E R
C O 8 L 45/00 (2006.01)	C O 8 L 45/00
B 2 9 C 47/78 (2006.01)	B 2 9 C 47/78
B 2 9 C 49/06 (2006.01)	B 2 9 C 49/06

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-275237 (P2007-275237)	(73) 特許権者	390006323
(22) 出願日	平成19年10月23日(2007.10.23)		ポリプラスチックス株式会社
(65) 公開番号	特開2009-102509 (P2009-102509A)		東京都港区港南二丁目18番1号
(43) 公開日	平成21年5月14日(2009.5.14)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成22年10月18日(2010.10.18)		弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(72) 発明者	中根 敏雄
			静岡県富士市宮島973番地 ポリプラス
			チックス株式会社内
		(72) 発明者	池田 大作
			大阪府大阪市北区梅田三丁目3番20号
			ポリプラスチックス株式会社内
		審査官	中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン樹脂フィルム及び環状オレフィン樹脂プリフォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

T gが10℃以上異なる3種以上の環状オレフィン共重合体樹脂を含有する環状オレフィン樹脂組成物であって、

50℃における貯蔵弾性率(E'50)に対する120℃における貯蔵弾性率(E'120)の比(E'120/E'50)が0.15~0.65の範囲である環状オレフィン樹脂組成物を、溶融押出成形により製膜して環状オレフィン樹脂フィルムを得る製膜工程を含み、

前記環状オレフィン樹脂フィルムは、前記製膜工程において、前記環状オレフィン樹脂組成物を構成する環状オレフィン樹脂の中で最もT gが高い環状オレフィン樹脂のT gよりも低い温度で腑型される、

環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記環状オレフィン樹脂組成物の150℃における貯蔵弾性率(E'150)が、 1×10^8 以上であることを特徴とする請求項1記載の環状オレフィン樹脂フィルムの製造方法。

【請求項3】

T gが10℃以上異なる3種以上の環状オレフィン共重合体樹脂を含有する環状オレフィン樹脂組成物であって、

50℃における貯蔵弾性率(E'50)に対する120℃における貯蔵弾性率(E'1

20) の比 (E'_{120} / E'_{50}) が 0.15 ~ 0.65 の範囲である環状オレフィン樹脂組成物を、射出成形により成形して環状オレフィン樹脂プリフォームを得る成形工程を含み、

前記環状オレフィン樹脂プリフォームは、前記成形工程において、前記環状オレフィン樹脂組成物を構成する環状オレフィン樹脂の中で最も T_g が高い環状オレフィン樹脂の T_g よりも低い温度で腑型される、

環状オレフィン樹脂プリフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、高温環境での使用に好適な環状オレフィン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

環状オレフィン共重合体樹脂は、優れた透明性により光学的な用途に利用される。また、環状オレフィン重合体は耐熱性や水蒸気バリア性が良好なことから、包装材料や一般工業用シート分野でも注目されている。特に非晶性ポリマーである特徴を生かして、ガラス転移点付近の軟化処理温度にまでシートやプリフォームを加熱して成形を行う真空成形、圧空成形、等の手法も応用されている。

【0003】

しかしながら、環状オレフィン共重合体樹脂は昇温時のガラス転移点前後での軟化挙動が急激なため、例えばガラス転移点付近での使用時や軟化成形の際にフィルム・シートが局所的に破れたり、射出延伸ブロー成形時にプリフォームが破裂したりすることがあった。

20

【0004】

環状オレフィン樹脂の柔軟性を制御するために、ガラス転移点の異なる環状オレフィン樹脂を組み合わせる試みがいくつか行われている。

【0005】

特開平 9-278974 では、周波数 10 Hz、温度 30 °C で測定した貯蔵弾性率が $5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以上のオレフィン系樹脂と、環状オレフィン系ランダム共重合体とを混合した、主たるガラス転移温度が 55 ~ 90 °C の範囲にある組成物からなる熱収縮性環状オレフィン系重合体チューブが腰強さに優れるとしている。

30

【0006】

また特開平 11-80492 では、ガラス転移点が 140 ~ 105 °C の環状オレフィン系共重合体とガラス転移点が 100 ~ 60 °C の環状オレフィン系共重合体とをブレンドしてなる環状オレフィン系共重合体組成物による延伸ブロー成形ボトルが耐衝撃性と耐熱性との組み合わせに優れ、熱間充填後の透明性にも優れるとされている。

【0007】

しかしながら、これらの方法は比較的低温領域での成形や実使用を想定しており、140 °C を超える環境では使用できない。例えば熱硬化性樹脂の硬化型に用いる離型フィルムが挙げられる。

40

【特許文献 1】特開平 9-278974 号公報

【特許文献 2】特開平 11-80492 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、環状オレフィン樹脂の柔軟性を制御し、140 °C を超える環境で成形可能な環状オレフィン樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の環状オレフィン共重合体をブレンドすることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

【0010】

(1) T_g が 10°C 以上異なる環状オレフィン共重合体樹脂を含有する環状オレフィン樹脂組成物であって、 50°C における貯蔵弾性率 (E'_{50}) に対する 120°C における貯蔵弾性率 (E'_{120}) の比 (E'_{120}/E'_{50}) が $0.15\sim0.65$ の範囲であることを特徴とする環状オレフィン樹脂組成物。

【0011】

(1) の発明によれば、 50°C における貯蔵弾性率 (E'_{50}) に対する 120°C における貯蔵弾性率 (E'_{120}) の比 (E'_{120}/E'_{50}) が $0.15\sim0.65$ 、好ましくは $0.35\sim0.60$ の範囲にあることで、昇温時のガラス転移点前後での軟化挙動を緩和することができる。このため、 140°C を超える高温環境であっても、柔軟性があり、軟化成形の際の成形性も向上させることができる。

10

【0012】

本発明の環状オレフィン樹脂組成物は、通常、高い貯蔵弾性率を持つ。従来のものはガラス転移点付近における急激な貯蔵弾性率の低下までは、ほぼ一定の貯蔵弾性率を示し、高温での柔軟性が悪い。しかし、本発明の環状オレフィン樹脂組成物を用いれば成形時には低い貯蔵弾性率になるので容易に成形することができる。これは、ガラス転移点付近の温度で急激に貯蔵弾性率が低下する前に、 90°C から 120°C 付近で貯蔵弾性率が低下しその後、ガラス転移点である 150°C 付近まではその貯蔵弾性率を維持するからである。また、貯蔵弾性率が下がった後、一定の温度範囲では貯蔵弾性率が変化しないため生産性を向上することもできる。

20

【0013】

比 (E'_{120}/E'_{50}) は、比を算出する基準として 120°C での貯蔵弾性率と 50°C での貯蔵弾性率を用いる。前者については、さらに高温での値を基準にすると、その温度がガラス転移点に近ければ急激に貯蔵弾性率が低下する。したがって、低下の程度によって、上記比は大きく変化するので、基準に用いることはできない。一方、本発明の環状オレフィン樹脂組成物は 120°C から 155°C 程度までは、貯蔵弾性率にほとんど変化は見られない。その結果 120°C は成形時の貯蔵弾性率を示すものとなる。 50°C を基準にするのも同様に、減少前は貯蔵弾性率にほとんど変化がないので、これが減少前の環状オレフィン樹脂の貯蔵弾性率を示すといえるからである。

30

【0014】

一番高い T_g を持つ環状オレフィン樹脂と一番低い T_g を持つ環状オレフィン樹脂の T_g の差は $30^\circ\text{C}\sim130^\circ\text{C}$ であることが好ましい。より好ましくは $70^\circ\text{C}\sim120^\circ\text{C}$ である。 30°C 未満ではブレンド物の T_g の中間域に単一 T_g が現れて、その付近の温度で貯蔵弾性率が急激に低下するため好ましくない。 130°C を超えると耐熱性が低下するので好ましくない。

【0015】

一番高い T_g を持つ環状オレフィン樹脂の T_g の値は $120^\circ\text{C}\sim200^\circ\text{C}$ であることが好ましい。より好ましくは $140^\circ\text{C}\sim190^\circ\text{C}$ である。 120°C 以上であれば実用耐熱性が十分期待できるため好ましく、 200°C 以下であれば熔融成形性に優れるので好ましい。

40

【0016】

一番低い T_g を持つ環状オレフィン樹脂の T_g の値は $70^\circ\text{C}\sim100^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 70°C 未満では耐熱性が不足するため好ましくない。 100°C を超えると貯蔵弾性率の段階的な変化の調整が困難となるので好ましくない。

【0017】

(2) 150°C における貯蔵弾性率 (E'_{150}) が、 1×10^8 以上であることを特徴とする (1) 記載の環状オレフィン樹脂組成物。

50

【0018】

(2)の発明によれば150℃における貯蔵弾性率(E'_{150})が、 1×10^8 以上であれば剛性が保たれて耐熱性に優れる。

【0019】

(3) Tgが10℃以上異なる環状オレフィン樹脂を3種類以上含有することを特徴とする(1)又は(2)記載の環状オレフィン樹脂組成物。

【0020】

(3)の発明によれば、Tgが10℃以上異なる環状オレフィン樹脂を3種類以上用いることで昇温時の貯蔵弾性率が段階的に低下するため、軟化挙動をより細かく制御できる。

10

【0021】

「Tgが10℃以上異なる環状オレフィン樹脂を3種類以上含有する」とは、例えば、ある環状オレフィン樹脂のTgが、一番低いもののTgよりも10℃以上高く、一番高いもののTgよりも10℃以上低い場合が挙げられる。しかし、このような場合に限定されるものではなく、一番Tgの低い環状オレフィン樹脂と一番Tgの高い環状オレフィン樹脂のTgの差が10℃以上あり、かつ他に環状オレフィン樹脂を一種以上含む環状オレフィン樹脂組成物であれば特に限定されない。

【0022】

3種類含めることで2種類含める場合と比べて、急激な貯蔵弾性率の低下を防ぐことができ、昇温時の貯蔵弾性率がより段階的に低下するため、軟化挙動をより細かく制御できる点は有利である。これに対し、2種類含めることは、より高温まで貯蔵弾性率を一定に保つことができるので有利である。

20

【0023】

一番高いTgを持つ環状オレフィン樹脂と一番低いTgを持つ環状オレフィン樹脂の差は30℃～130℃であることが好ましい。より好ましくは70℃～120℃である。30℃以下であればブレンド物のTgの中間域に単一のTgが現れて、その付近の温度で貯蔵弾性率が急激に低下するため好ましくない。130℃以上であれば耐熱性が低下するので好ましくない。

【0024】

一番高いTgを持つ環状オレフィン樹脂のTgの値は120℃～200℃であることが好ましい。より好ましくは140℃～190℃である。120℃以上であれば実用耐熱性が十分期待できるため好ましく、200℃以下であれば熔融成形性に優れるので好ましい。

30

【0025】

一番低いTgを持つ環状オレフィン樹脂のTgの値は70℃～100℃であることが好ましい。70℃未満であれば耐熱性が不足するため好ましくない。100℃を超えると貯蔵弾性率の段階的な変化の調整が困難となるので好ましくない。

【0026】

(4) (1)から(3)いずれか記載の環状オレフィン樹脂組成物を、熔融押出成形により製膜した、環状オレフィン樹脂フィルム。

40

【0027】

(4)の発明によれば、環状オレフィン樹脂組成物をフィルム状にすることで、耐熱性と高温での成形容易性を利用して様々な用途がある。耐熱性、高温での成形容易性が必要なフィルムとしては例えば、離型フィルムを挙げることができる。

【0028】

(5) (4)記載の環状オレフィン樹脂フィルムを、その構成する環状オレフィン樹脂の中で最もTgが高い環状オレフィン樹脂のTgよりも低い温度で腑型することを特徴とする腑型フィルムの製造方法。

【0029】

(5)の発明によれば、上記の条件で軟化成形すれば、必ず急激な貯蔵弾性率の低下前

50

に成形することができる。したがって、成形時のフィルムの破裂等を防ぐことができるので生産性を向上することができる。

【0030】

(6) (1) から (3) いずれか記載の環状オレフィン樹脂組成物を、射出成形により成形した、環状オレフィン樹脂プリフォーム。

【0031】

(7) (6) 記載の環状オレフィン樹脂組成物プリフォームを、その構成する環状オレフィン樹脂の中で最も T_g が高い環状オレフィン樹脂の T_g よりも低い温度で成型することを特徴とする射出延伸ブロー成形品の製造方法。

【0032】

(6)、(7) の発明によれば、成形時に柔軟性のよい、成形しやすい環状オレフィン樹脂組成物を用いて、環状オレフィン樹脂プリフォームを作り、それを用いてブロー成形すると、膨張する過程でプリフォームが破裂することを防ぐことができる。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば環状オレフィン樹脂組成物の柔軟性を制御し、 140°C を超える環境で容易に成形することができる。成形時には貯蔵弾性率が低下し柔軟性が良くなり成形が容易になるので、環状オレフィン樹脂の耐熱性等の利点を生かし、様々な形に成形することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があるが、発明の要旨を限定するものではない。

【0035】

すなわち本発明は、 T_g が 10°C 以上異なる環状オレフィン樹脂を含有することにより、 50°C における貯蔵弾性率 (E'_{50}) に対する 120°C における貯蔵弾性率 (E'_{120}) の比 (E'_{120}/E'_{50}) が $0.15 \sim 0.65$ の範囲であることを特徴とする環状オレフィン樹脂組成物に関するものである。

【0036】

環状オレフィン樹脂とは、主鎖が炭素-炭素結合からなり、主鎖の少なくとも一部に環状炭化水素構造を有する高分子化合物である。この環状炭化水素構造は、ノルボルネンやテトラシクロドデセンに代表されるような、環状炭化水素構造中に少なくとも一つのオレフィン性二重結合を有する化合物（環状オレフィン）を単量体として用いることで導入される。

【0037】

環状オレフィン樹脂は、環状オレフィンの付加（共）重合体又はその水素添加物（1）、環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体又はその水素添加物（2）、環状オレフィンの開環（共）重合体又はその水素添加物（3）に分類される。

【0038】

環状オレフィンの具体例としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン；シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等の1環の環状オレフィン；

【0039】

ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5, 5-ジメチル-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-エチル-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ブチル-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-エチリデン-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ヘキシル-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-オクチル-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-オクタデシル-ビスシクロ[2. 2. 1]

10

20

30

40

50

〕ヘプター-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-プロベニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン等の2環の環状オレフィン；

【0040】

トリシクロ〔4. 3. 0. 12, 5〕デカー-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 12, 5〕デカー-3-エン；トリシクロ〔4. 4. 0. 12, 5〕ウンデカー-3, 7-ジエン若しくはトリシクロ〔4. 4. 0. 12, 5〕ウンデカー-3, 8-ジエン又はこれらの部分水素添加物（又はシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物）であるトリシクロ〔4. 4. 0. 12, 5〕ウンデカー-3-エン；5-シクロペンチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-シクロヘキセニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エン、5-フェニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター-2-エンといった3環の環状オレフィン；

【0041】

テトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン（単にテトラシクロドデセンともいう）、8-メチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-エチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-メチリデンテトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-ビニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-プロベニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エンといった4環の環状オレフィン；

【0042】

8-シクロペンチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン、8-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12, 5. 17, 10〕ドデカー-3-エン；テトラシクロ〔7. 4. 13, 6. 01, 9. 02, 7〕テトラデカー-4, 9, 11, 13-テトラエン（1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう）、テトラシクロ〔8. 4. 14, 7. 01, 10. 03, 8〕ペンタデカー-5, 10, 12, 14-テトラエン（1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう）；ペンタシクロ〔6. 6. 1. 13, 6. 02, 7. 09, 14〕-4-ヘキサデセン、ペンタシクロ〔6. 5. 1. 13, 6. 02, 7. 09, 13〕-4-ペンタデセン、ペンタシクロ〔7. 4. 0. 02, 7. 13, 6. 110, 13〕-4-ペンタデセン；ヘプタシクロ〔8. 7. 0. 12, 9. 14, 7. 111, 17. 03, 8. 012, 16〕-5-エイコセン、ヘプタシクロ〔8. 7. 0. 12, 9. 03, 8. 14, 7. 012, 17. 113, 16〕-14-エイコセン；シクロペンタジエンの4量体等の多環の環状オレフィンが挙げられる。これらの環状オレフィンは、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0043】

環状オレフィンと共重合可能な α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数2～20、好ましくは炭素数2～8のエチレン又は α -オレフィン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0044】

環状オレフィン又は環状オレフィンと α -オレフィンとの重合方法及び得られた重合体の水素添加方法に、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0045】

環状オレフィン樹脂は、好ましくは、エチレンとノルボルネンの付加共重合体、又は、エチレンとテトラシクロドデセンの付加共重合体である。

【0046】

環状オレフィン樹脂の構造には、特に制限はなく、鎖状でも、分岐状でも、架橋状でもよいが、好ましくは直鎖状である。

【0047】

本発明で使用する環状オレフィン樹脂のガラス転移点(T_g)は、JIS K7121記載の方法によって昇温速度10℃/分の条件で測定した値として測定できる。

【0048】

環状オレフィン樹脂のT_gは、ポリマー構造中の環状モノマーユニットの含有比率に依存することが知られており、例えばノルボルネンとエチレンとのランダムコポリマーの場合にはMacromolecules, Vol. 31, 3421 (1998)に記載があるようにノルボルネン含有率が42モル%以下であればT_gが100℃以下となりうる。

【0049】

またJournal of Applied Polymer Science, Vol. 91, 3421 (2004)には、テトラシクロドデセンとエチレンとのランダムコポリマーについて、テトラシクロドデセン30モル%コポリマーのT_gが103℃と記載されている。

【0050】

ただし、本発明で使用する環状オレフィン樹脂はモノマーの種類やシーケンス構造で特定されるものではなく、あくまでDSCによるT_g測定結果をもって規定されるべきである。

【0051】

なお、本発明で規定する貯蔵弾性率は、固体動的粘弾性測定装置により周波数1Hz、昇温速度3℃/分の条件で測定したものである。

【0052】

貯蔵弾性率の比(E'_{120}/E'_{50})が0.15未満では耐熱性が不十分となって好ましくなく、また0.65を超えると昇温時の軟化変化が急激となりシートの局所的な破れや成形性不良を起こすため好ましくない。さらに0.35~0.60が、より好ましい範囲と言える。

【0053】

また150℃における貯蔵弾性率(E'_{150})が 1×10^8 以上であることが、耐熱性を重視する用途への展開には好ましい。

【0054】

なお、T_gが10℃以上異なる環状オレフィン樹脂を含有することにより、50℃における貯蔵弾性率(E'_{50})に対する120℃における貯蔵弾性率(E'_{120})の比(E'_{120}/E'_{50})が0.15~0.65の範囲であることを特徴とする環状オレフィン樹脂組成物を、溶融押出成形により製膜した、環状オレフィン樹脂フィルム、及びそのフィルムの軟化成形方法もまた、本発明の範囲とするものである。

【0055】

軟化成形の成形温度は、その構成する環状オレフィン樹脂の中で最もT_gが高い環状オレフィン樹脂のT_gよりも低い温度で腑型することが、優れた成形性を維持するために好ましい。

【0056】

あるいはまた、T_gが10℃以上異なる環状オレフィン樹脂を含有することにより、5

10

20

30

40

50

0℃における貯蔵弾性率 (E'_{50}) に対する 120℃における貯蔵弾性率 (E'_{120}) の比 (E'_{120}/E'_{50}) が 0.15~0.65 の範囲であることを特徴とする環状オレフィン樹脂組成物を、射出成形により成形した、環状オレフィン樹脂プリフォーム、及びそのプリフォームの延伸ブロー成形法もまた、本発明の範囲とするものである。

【0057】

延伸ブロー成形の成形温度条件は、その構成する環状オレフィン樹脂の中で最も Tg が高い環状オレフィン樹脂の Tg よりも低い温度で臍型することが好ましい。

【0058】

また環状オレフィン樹脂に他の樹脂を配合した環状オレフィン樹脂組成物についても、本発明の範囲に含まれるものである。係る環状オレフィン樹脂組成物に用いられる他樹脂としては、熱可塑性樹脂であれば、特に限定することなく用いることができる。具体的に例示すると、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)、ポリプロピレン、等の汎用ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、等のビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、等のポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、等のポリアミド樹脂、等の1種又は2種以上を使用することができる。さらに上記樹脂を改質した熱可塑性エラストマーもまた環状オレフィン樹脂組成物の原料樹脂として使用することが可能である。

【0059】

樹脂のブレンド方法はドライブレンド、コンパウンドのいずれであってもよい。

【0060】

環状オレフィン樹脂組成物の組成比は、環状オレフィン樹脂の重量%比が全組成物に対して99重量%~50重量%、好ましくは95重量%~50重量%、より好ましくは93重量%~60重量%、特に好ましくは90重量%~65重量%である。

【0061】

環状オレフィン系樹脂組成物にはその特性を損なわない範囲で、必要に応じて各種配合剤を添加することができる。上記各種配合剤としては、熱可塑性樹脂材料で通常用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、近赤外線吸収剤、蛍光増白剤等の配合剤、充填剤等が挙げられる。

【0062】

本発明でいう環状オレフィン樹脂及び/又はその樹脂組成物のフィルムとは、フィルム及びシートのことであり、厚みが0.1μm~2mm、好ましくは1μm~1mmのものである。本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムは、無延伸のものでも、一軸延伸のものでも、二軸延伸のものでもよい。フィルムの製法には、特に制限はないが、好ましくは押出法である。

【0063】

臍型とは、フィルムやプリフォームを用途に応じた形にすることをいう。本発明の環状オレフィン樹脂組成物を用いれば、成形時の温度で適度な柔軟性を有するので、様々な形の成形品を容易に得ることができる。また、本発明の臍型フィルムの製造方法と射出延伸ブロー成形品の製造方法は、原料に本発明の環状オレフィン樹脂組成物を含むものであれば特に限定されない。

【0064】

臍型フィルムとは、最終製品になるものの他、非最終製品としてある製品の製造工程中使用されるもの（離型フィルム等）も含む。

【実施例】

【0065】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0066】

10

20

30

40

50

表 1 に示す各種環状オレフィン樹脂ペレットを表 2 の比率でドライブレンドした後に、定量フィーダーを用いて 30 mmφ二軸押出機で所定の温度にて熔融押出した実施例及び比較例のペレットを、ホットプレスで厚さ 0.2 mm のシートに成形し、4 mm×20 mm の短冊状に切り出したサンプルをレオメトリクス社製 RSA III 型で製動的粘弾性を測定した。その結果をグラフにして表 3 に示す。さらに 50℃における貯蔵弾性率 (E'_{50}) に対する 120℃における貯蔵弾性率 (E'_{120}) の比 (E'_{120}/E'_{50}) の結果を表 2 にあわせて示す。

【0067】

【表 1】

番号	商品名	化学名	ガラス転移 温度℃	メーカー
A1	TOPAS 6017F-04	エチレンとノルボルネンの共重合体	180	ポリプラスチックス
A2	TOPAS 6013F-04	エチレンとノルボルネンの共重合体	140	ポリプラスチックス
A3	TOPAS 8007F-04	エチレンとノルボルネンの共重合体	80	ポリプラスチックス
B1	エポリュー SP2320	LLDPE		三井化学

【0068】

【表 2】

	参考例1	参考例2	実施例3	実施例4	参考例3
A1 (%)	80	50	40	60	
A2 (%)			30	20	80
A3 (%)	20	50	30	20	20
B1 (%)					
E'_{50} (Pa)	3.90×10^9	3.88×10^9	2.82×10^9	2.88×10^9	2.57×10^9
E'_{120} (Pa)	2.00×10^9	2.03×10^9	0.62×10^9	1.49×10^9	0.48×10^9
E'_{120}/E'_{50}	0.51	0.52	0.21	0.52	0.19
E'_{150} (Pa)	1.73×10^9	1.35×10^9	8.90×10^7	5.26×10^8	—

	比較例1	比較例2	比較例3
A1 (%)	100	80	
A2 (%)			
A3 (%)			100
B1 (%)		20	
E'_{50} (Pa)	3.88×10^9	1.65×10^9	2.08×10^9
E'_{120} (Pa)	3.00×10^9	1.30×10^9	熔融
E'_{120}/E'_{50}	0.77	0.79	—
E'_{150} (Pa)	2.89×10^9	1.09×10^9	—

【0069】

表 2、図 1 の結果から、参考例 1、2 では貯蔵弾性率の値が少し下がった後、およそ 150℃付近まで貯蔵弾性率はその値を維持し続けることが確認できた。このことから、環状オレフィン樹脂組成物の柔軟性が向上することになり、140℃を超える環境で成形可能である。実施例 3、4 では、貯蔵弾性率は高温で一定には保たれないものの、急激な貯蔵弾性率の低下を防ぎ、軟化挙動を制御できることが確認できた。参考例 3 からは、ガラス転移点の低いエチレンとノルボルネンの共重合体を用いても一定の効果が得られること

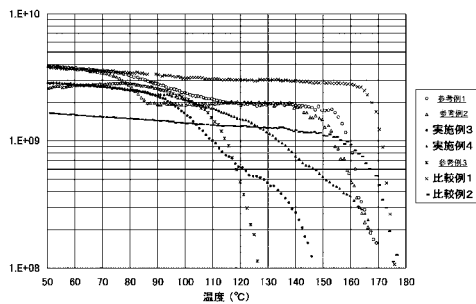
が確認できた。これらの実施例及び参考例に対して、比較例 1 の結果から、比較例 1 の貯蔵弾性率はガラス転移点までは一定で、ガラス転移点付近になると急激に低下することが確認できた。比較例 1 の場合には貯蔵弾性率が高いため成形することは困難である。比較例 2 も比較例 1 と同様にガラス転移点付近で急激に貯蔵弾性率は低下する。比較例 2 では比較例 1 と比べて貯蔵弾性率は低い、耐熱性の問題から高温で使用する事ができず用途が限定されてしまう。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図 1】実施例及び比較例の温度と貯蔵弾性率の関係を示すグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04-161407 (JP, A)
特表2003-508623 (JP, A)
国際公開第2006/030797 (WO, A1)
特開2003-321591 (JP, A)
国際公開第2007/132641 (WO, A1)
特開平11-080492 (JP, A)
特開2002-020464 (JP, A)
特開2002-249554 (JP, A)
特開2002-105261 (JP, A)
特開平10-219045 (JP, A)
特開平09-078054 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08K 3/00
C08L 1/00
C08F232/00