

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3683631号

(P3683631)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月3日(2005.6.3)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/08
 B 6 5 D 1/09
 C O 8 J 5/18
 C O 8 K 5/17
 C O 8 K 5/20

C O 8 L 23/08
 C O 8 J 5/18
 C O 8 K 5/17
 C O 8 K 5/20
 C O 8 L 65/00

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-335490
 (22) 出願日 平成7年12月22日(1995.12.22)
 (65) 公開番号 特開平9-176396
 (43) 公開日 平成9年7月8日(1997.7.8)
 審査請求日 平成14年12月12日(2002.12.12)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (73) 特許権者 398057743
 チコナ ゲーエムペーハー
 ドイツ 65451 ケルステルバッハ
 アンデアペー 43
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

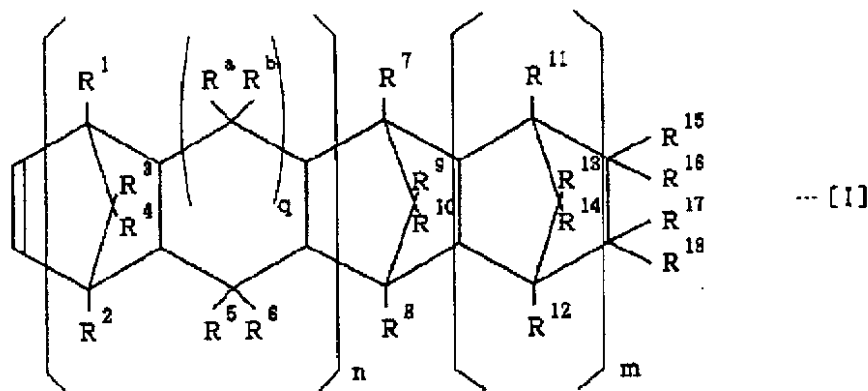
[A] (1) 下記の[A-1]、[A-2]および[A-3]から選ばれ、
 (2) 軟化点温度(TMA)が80以上であり、かつ
 (3) 極限粘度[](135デカリン中)が0.05~1.0dl/gである環状オレフィン系樹脂と、

[B] ヒドロキシアルキル基を有するアミン化合物、ヒドロキシアルキル基を有するアミド化合物、アルキル基の炭素数が8から18であるエチレンビスアルキルアミド、およびアルキル基の炭素数が8から18であるアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とからなり、

上記環状オレフィン系樹脂[A]100重量部に対して、上記化合物[B]を0.01~1.0重量部の量で含有していることを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物；

[A-1]エチレンと下記式[I]または[II]で示される環状オレフィンとのランダム共重合体；

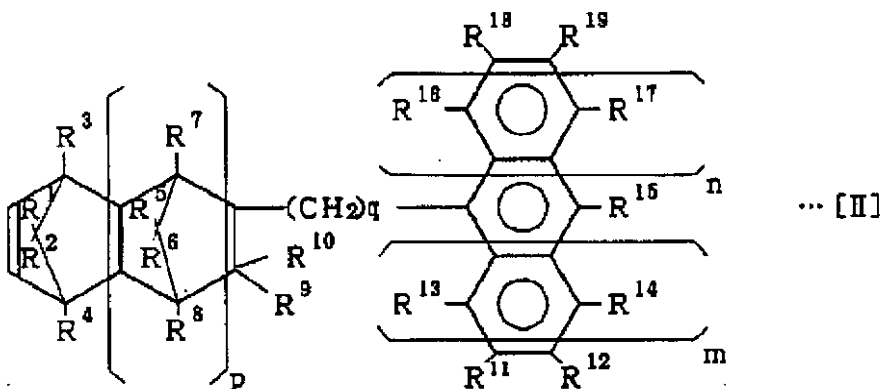
【化1】



10

(式 [I] 中、 n は 0 または 1 であり、 m は 0 または 正の整数であり、 q は 0 または 1 であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

【化2】



20

(式 [II] 中、 p および q は 0 または 正の整数であり、 m および n は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^9 または R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また $n = m = 0$ のとき R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

30

[A-2] 上記式 [I] または [II] で示される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、および

40

[A-3] 上記開環重合体または共重合体 [A-2] の水素化物。

【請求項2】

上記化合物 [B] が、ミリスチルジエタノールアミン、2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシドデシルアミン、2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシトリデシルアミン、2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシテトラデシルアミン、ジ-2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシドデシルアミン、アルキル基の炭素数が 8 から 18 であるアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、アルキル基の炭素数が 8 から 18 であるエチレンビスアルキルアミド、ステアリルジエタノールアミド、ラウリルジエタノールアミド、ミリスチルジエタノールアミド、パルミチルジエタノールアミド からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物

50

であることを特徴とする請求項 1 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項 3】

環状オレフィン系樹脂 [A] 1 0 0 重量部に対して、上記請求項 1 または 2 に記載の化合物 [B] を 0 . 1 ~ 1 0 重量部の量で含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物からなるプラスチックレンズ。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物からなる容器。

10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物からなる透明シートまたは透明ボード。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状オレフィン系樹脂組成物からなる光記録メディア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、透明性、耐熱性、防湿性、耐薬品性、耐溶剤性、成形加工性、電気的性質、機械的強度、低複屈折性などに優れ、特に環境変化によっても優れた透明性を保持しうる環状オレフィン系樹脂組成物およびその用途に関する。

20

【0002】

【発明の技術的背景】

従来より透明性に優れた樹脂として、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテレフタレートなどが知られている。このポリカーボネートは剛性、耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性には優れているが、耐薬品性に劣り、また光学基板などに成形して用いる際には複屈折が大きく、さらに吸水率（耐水性）も十分に小さいとはいえないという問題点がある。またポリメタクリル酸メチルは機械的性質には優れているが、耐薬品性、耐熱性、耐候性には劣るという問題点があり、ポリエチレンテレフタレートは耐熱性および機械的性質には優れているが、強酸あるいはアルカリに弱く、加水分解を受けやすいという問題点がある。

30

また従来よりポリオレフィンも透明性に優れた樹脂として知られており、特に剛性および透明性のバランスのよいポリオレフィンとして、嵩高い環状オレフィンから導かれる環状オレフィン系樹脂が提案されている。たとえばこの嵩高い環状オレフィンとエチレンとのランダム共重合体として、エチレンと2,3-ジヒドロキシジシクロペンタジエンとの共重合体（米国特許公報第2,883,372号）、あるいはエチレンと5 エチリデンノルボルネンとの共重合体などが提案されている。

【0003】

本出願人も、このような環状オレフィン系樹脂について研究したところ、特にエチレンと環状オレフィンとの共重合体などの非晶性環状オレフィン系樹脂は、α-オレフィン（共）重合体に比べて種々の特性に優れており、たとえば透明性、低複屈折性、防湿性（低吸水性）、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、精密成形加工性、誘電特性などの電気的性質、機械的性質、剛性に優れていることを見出している。

40

このため環状オレフィン系樹脂は種々の広範な用途への利用が考えられるが、特にその優れた透明性を有効に利用してたとえば光学用途、医療・医薬容器、食品容器などの用途への利用が考えられている。

【0004】

しかしながらこのような環状オレフィン系樹脂の用途について研究する過程において、環状オレフィン系樹脂は、環境変化によってたとえば高温高湿雰囲気下から常温常湿雰囲気下へと環境変化した場合などには白濁を生じることがあって、透明性あるいは光線透過率

50

が低下することがあるという問題点があることがわかった。

このため環境変化によっても透明性が低下することがなく、優れた透明性を安定して保持することができ、上記各用途に好適に使用することができる環状オレフィン系樹脂の出現が望まれていた。

【0005】

本発明者は上記のような従来技術に鑑みて特に温度、湿度の環境変化によっても透明性の低下しない環状オレフィン系樹脂組成物について研究したところ、環状オレフィン系樹脂と、同一分子中に親水基および疎水基を有する化合物とを、特定割合の量で含有する環状オレフィン系樹脂組成物は上記のような特性を満たし、透明性の要求される光学用途および容器用途などに好適に利用することができることを見出して本発明を完成するに至った。

10

【0006】

【発明の目的】

本発明は、透明性、低複屈折性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、種々の機械的特性、精密成形性、防湿性（低吸水性）などに優れ、特に環境変化によっても優れた透明性を安定して保持することができる環状オレフィン系樹脂組成物およびこの環状オレフィン系樹脂組成物の用途を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、

20

[A] (1) 下記の[A-1]、[A-2]および[A-3]から選ばれ、

(2) 軟化点温度(TMA)が80以上であり、

(3) 極限粘度[] (135 デカリン中)が0.05~1.0 dl/gである、環状オレフィン系樹脂と、

[B] 同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物とからなり、

上記環状オレフィン系樹脂[A] 100重量部に対して、親水基と疎水基とを有する化合物[B]を0.01~10重量部好ましくは0.1~10重量部の量で含有していることを特徴としている。

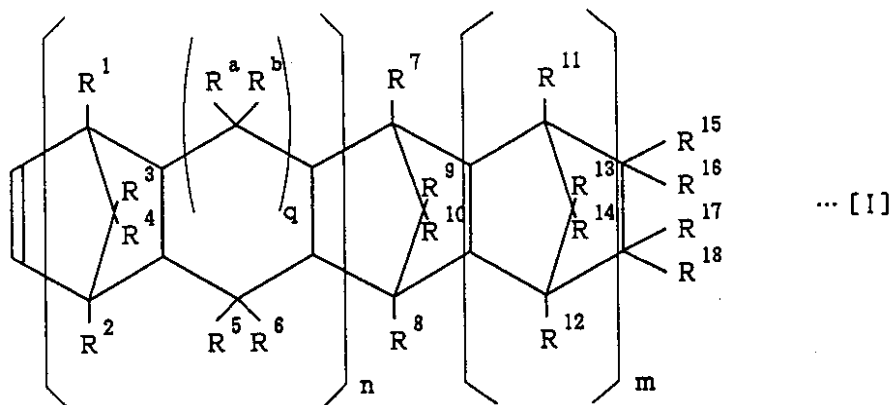
【0008】

[A-1] エチレンと下記式[I]または[II]で示される環状オレフィンとのランダム共重合体；

30

【0009】

【化3】



40

【0010】

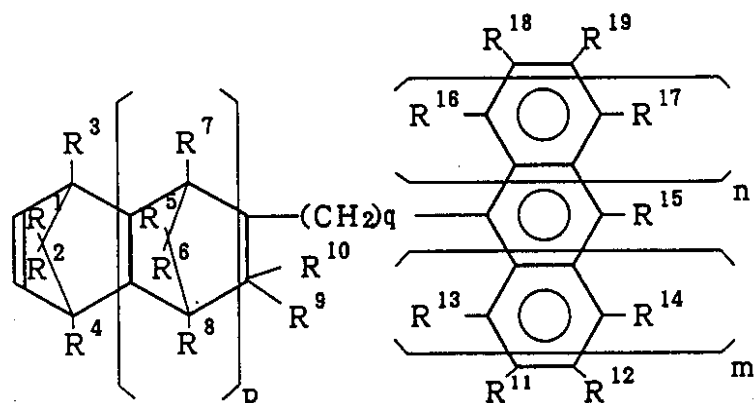
(式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹~R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基であり、R¹⁵~R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく

50

、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。))

【 0 0 1 1 】

【化 4】



… [II]

10

【 0 0 1 2 】

(式 [II] 中、 p および q は 0 または正の整数であり、 m および n は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^9 または R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また $n = m = 0$ のとき R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。))

20

[A-2] 上記式 [I] または [II] で示される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、および

[A-3] 上記開環重合体または共重合体 [A-2] の水素化物。

【 0 0 1 3 】

本発明では、[B] 同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物は、ヒドロキシアルキル基を有するアミン化合物、ヒドロキシアルキル基を有するアミド化合物、アルキルの炭素数が 8 から 18 であるエチレンビスアルキルアミド、およびアルキルの炭素数が 8 から 18 であるアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。 上記のような本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物の用途としては、プラスチックレンズ、光記録メディア、容器、透明シートまたは透明ボードなどが特に好適である。

30

【 0 0 1 4 】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、下記に示すような嵩高い環状オレフィンから導かれる環状オレフィン系樹脂 [A] と、同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物 [B] とから形成されることを特徴としている。

40

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂について示す。

【 0 0 1 5 】

本発明では、環状オレフィン系樹脂として、

[A-1] エチレンと下記式 [I] または [II] で示される環状オレフィンとのランダム共重合体、

[A-2] 下記式 [I] または [II] で示される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、または

[A-3] 上記開環重合体または共重合体 [A-2] の水素化物が用いられる。

以下このような環状オレフィン系樹脂 [A-1] ~ [A-3] を形成する式 [I] または [II] で示

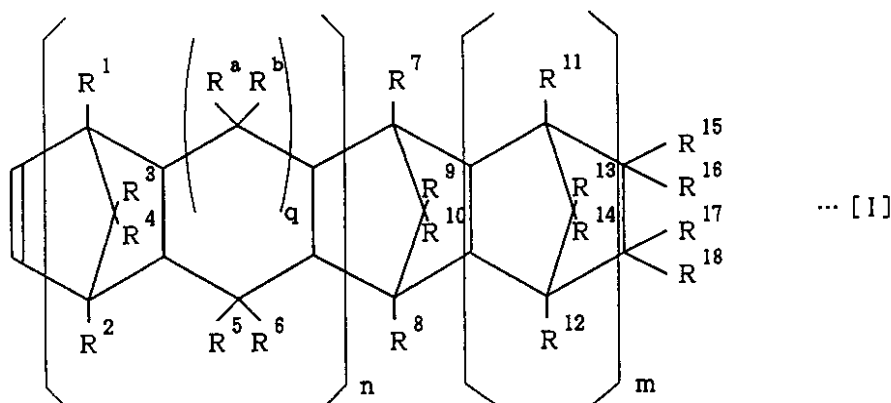
50

される環状オレフィンについて説明する。

環状オレフィン

【0016】

【化5】



【0017】

上記式 [I] 中、 n は 0 または 1 であり、 m は 0 または 正の整数であり、 q は 0 または 1 である。なお q が 1 の場合には、 R^a および R^b は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基であり、 q が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5 員環を形成する。

【0018】

$R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。

ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0019】

また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

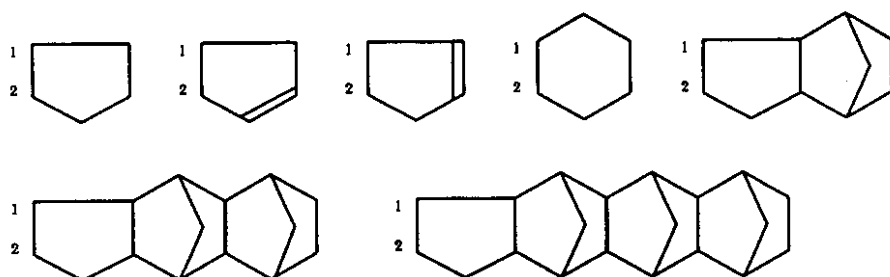
これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0020】

さらに上記式 [I] において、 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ結合して (互いに共同して) 単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環の具体例を下記に示す。

【0021】

【化6】



【0022】

なお上記例示において、1 または 2 の番号が賦された炭素原子は、式 [I] においてそれぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している炭素原子を示している。

10

20

30

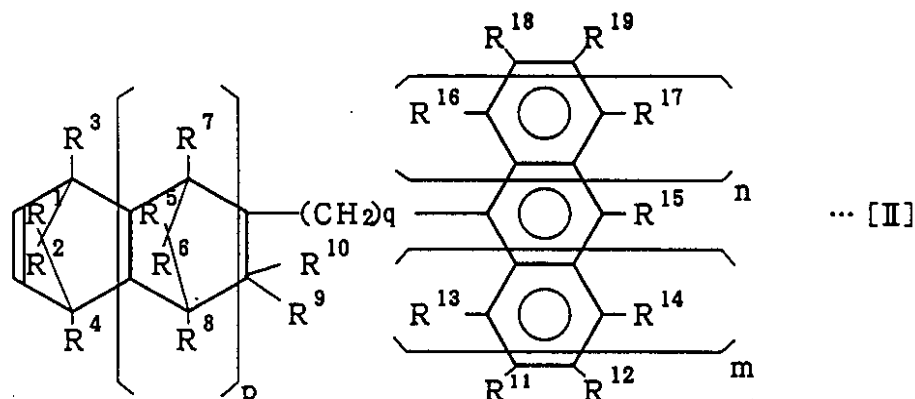
40

50

また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数 2 ~ 20 のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基を挙げることができる。

【0023】

【化7】



10

【0024】

上記式 [II] 中、 p および q は 0 または正の整数であり、 m および n は 0、1 または 2 である。

20

また $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0025】

ハロゲン原子は、上記式 [I] におけるハロゲン原子と同じ意味である。

また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、

30

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、

芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。

これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

【0026】

ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} で示される基が、または R^{10} および R^{11} で示される基が互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

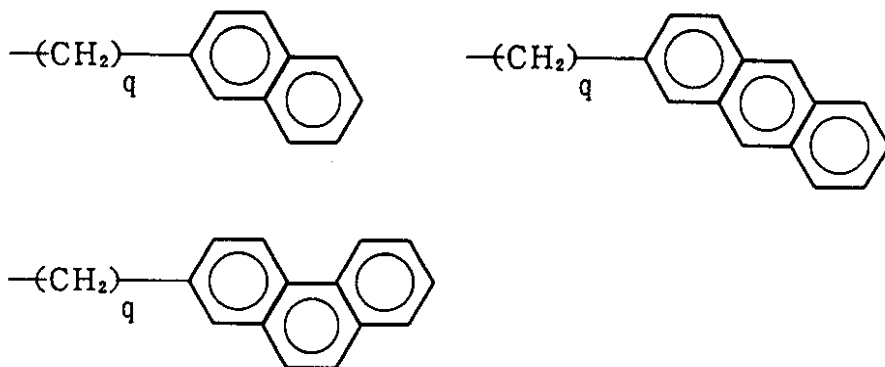
40

さらに、 $n = m = 0$ のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、たとえば下記のような $n = m = 0$ のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

【0027】

【化8】

50



10

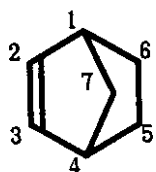
【0028】

ここでqは式[11]におけるqと同じ意味である。

上記のような式[I]または[11]で示される環状オレフィンを、より具体的に下記に例示する。

【0029】

【化9】



示されるビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (=ノルボルネン)、

20

【0030】

(上記式中、1～7の数字は炭素の位置番号を示す。)

およびこのビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテンに、炭化水素基が置換した誘導体。この炭化水素基としては、たとえば、5-メチル、5,6-ジメチル、1-メチル、5-エチル、5-n-ブチル、5-イソブチル、7-メチル、5-フェニル、5-メチル-5-フェニル、5-ベンジル、5-トリル、5-(エチルフェニル)、5-(イソプロピルフェニル)、5-(ピフェニル)、5-(-ナフチル)、5-(-ナフチル)、5-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルなどが挙げられる

30

【0031】

さらに他の誘導体として、

シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、

1,4-メタノ-1,4,4a,9a- テトラヒドロフルオレン、

1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどのビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン誘導体などが挙げられる。

【0032】

トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン、

2-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン、

5-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体、

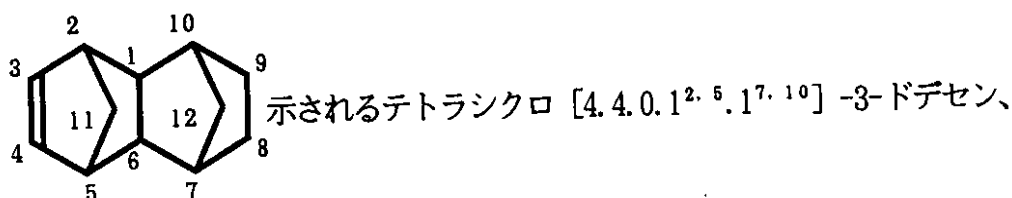
トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン、

10-メチルトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体。

40

【0033】

【化10】



【 0 0 3 4 】

(上記式中、1～12の数字は炭素の位置番号を示す。)

およびこれに、炭化水素基が置換した誘導体。

この炭化水素基としては、たとえば、

8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアリル、5,10-ジメチル、2,10-ジメチル、8,9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11,12-ジメチル、2,7,9-トリメチル、2,7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2,7-ジメチル、9,11,12-トリメチル、9-エチル-11,12-ジメチル、9-イソブチル-11,12-ジメチル、5,8,9,10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-イソプロピル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン、8-イソプロピリデン-9-メチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブromo、8-フルオロ、8,9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソプロピルフェニル)、8,9-ジフェニル、8-(ビフェニル)、8-(-ナフチル)、8-(-ナフチル)、8-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

さらに他の誘導体として、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)とシクロペンタジエンとの付加物などが挙げられる。

ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン、およびその誘導体。

ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン、およびその誘導体。

ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4,10-ペンタデカジエンなどのペンタシクロペンタデカジエン化合物。

ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン、およびその誘導体。

ペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、およびその誘導体。

ヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、およびその誘導体。

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}] -5-エイコセン、

およびその誘導体。

ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン、およびその誘導体。

オクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン、およびその誘導体。

ノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}] -5-ペンタコセン、およびその誘導体。

ノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}] -6-ヘキサコセン、およびその誘導体などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

なお一般式 [I] または [II] で示される環状オレフィンの具体例を上記に示したが、これら化合物のより具体的な構造例としては、特願平 5 - 1 9 6 4 7 5 号当初明細書の段落番号 [0 0 3 2] ~ [0 0 5 4] に示された環状オレフィンの構造例を挙げることができる。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記環状オレフィンから導かれる単位を 2 種以上含有していてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

上記のような一般式 [I] または [II] で示される環状オレフィン、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【 0 0 3 8 】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式 [I] または [II] で示される環状オレフィンを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号および同62-252407号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、それぞれ適宜条件を選択することにより製造することができる。

10

【 0 0 3 9 】

[A-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

[A-1]エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体は、エチレンから導かれる単位を通常5～95モル%、好ましくは20～80モル%の量で、環状オレフィンから導かれる単位を通常5～95モル%、好ましくは20～80モル%の量で含有している。なおエチレン組成および環状オレフィン組成は、 ^{13}C -NMRによって測定することができる。

【 0 0 4 0 】

この[A-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから導かれる単位と環状オレフィンから導かれる単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば極限粘度[]を測定する際に、この共重合体が1,3,5-デカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

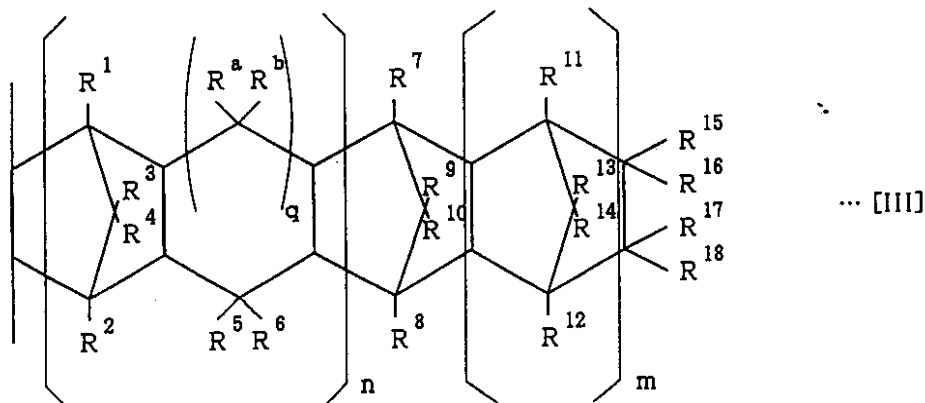
20

【 0 0 4 1 】

本発明で用いられる[A-1]エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記式 [I] または [II] で示される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 [III] または [IV] で示される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 1 】



30

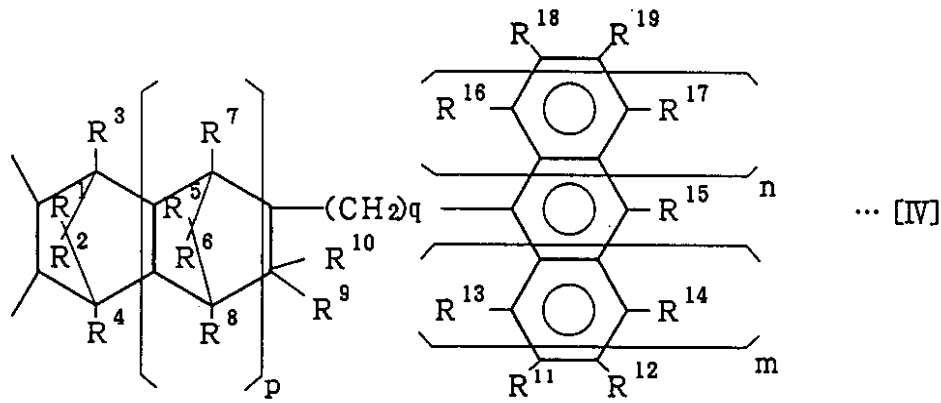
【 0 0 4 3 】

式 [III] において、 n 、 m 、 q 、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は式 [I] と同じ意味である。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 2 】

40



10

【0045】

式 [IV] において、 n 、 m 、 p 、 q および $R^1 \sim R^{19}$ は式 [II] と同じ意味である。

また上記のような [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲であれば必要に応じて他の共重合可能なモノマーから導かれる単位を有していてもよく、具体的には他のモノマーから導かれる単位を、通常 20 モル% 以下、好ましくは 10 モル% 以下の量で含有していてもよい。

【0046】

このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的には、

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-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン、

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよびシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、

1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げるができる。

エチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] は、上記他のモノマーから導かれる単位を 2 種以上含有していてもよい。

【0047】

エチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] は、エチレンと式 [I] または [II] で示される環状オレフィンとを用いて上記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、共重合反応を炭化水素溶媒中で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のバナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いてエチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] を製造することが好ましい。

【0048】

また固体状 IV 族メタロセン系触媒を用いてエチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] を製造することもできる。

この固体状 IV 族メタロセン系触媒は、少なくとも 1 個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物 (メタロセン化合物) と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要に応じて有機アルミニウム化合物とから形成される。ここで IV 族の遷移金属は、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。シクロペンタジエニル骨格を含む配位子としてはアルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基などが挙げられる。これらの基はアルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。またシクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外

50

の配位子は、通常アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などである。

【0049】

また有機アルミニウムオキシ化合物、有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系重合体の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、たとえば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報などに詳細に記載されている。

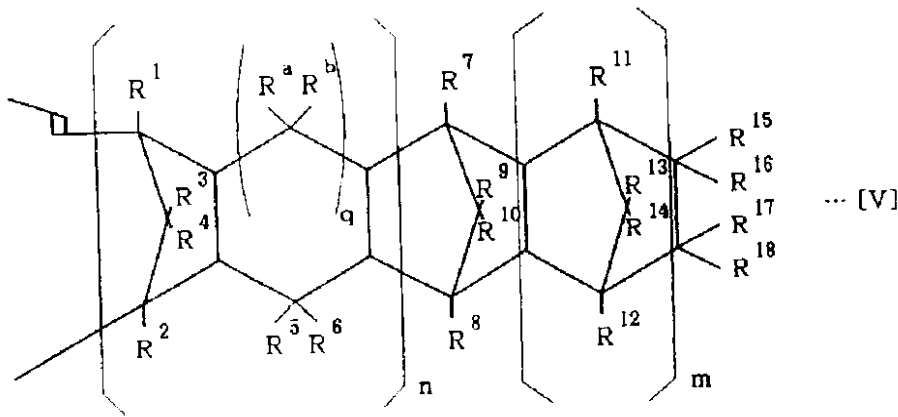
【0050】

[A-2]環状オレフィンの開環(共)重合体

環状オレフィンの開環重合体または開環共重合体[A-2]では、上記式[I]または[II]で示される環状オレフィンから導かれる単位の少なくとも一部は、下記式[V]または[VI]で示されると考えられる。

【0051】

【化13】

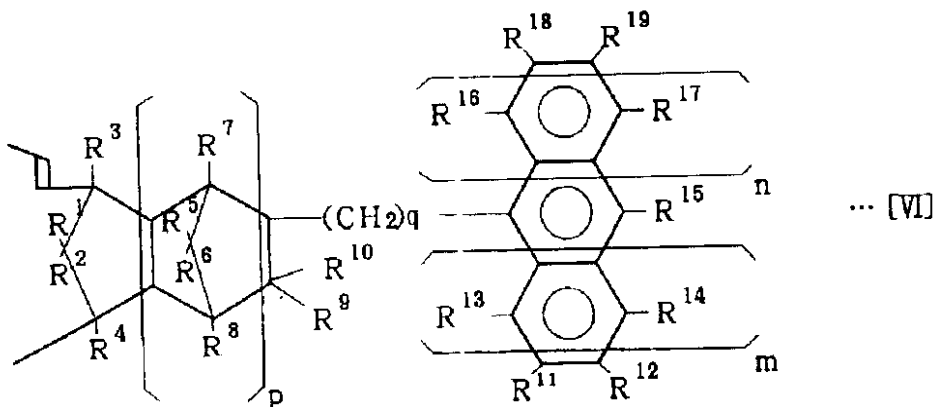


【0052】

式[V]において、n、m、qおよび $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は式[I]と同じ意味である。

【0053】

【化14】



【0054】

式[VI]において、n、m、p、qおよび $R^1 \sim R^{19}$ は式[II]と同じ意味である。このような開環(共)重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、たとえば上記式[I]で示される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

【0055】

このような開環重合触媒としては、

10

20

30

40

50

ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウムまたは白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、

チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブデンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

【0056】

[A-3]開環(共)重合体の水素化物

開環(共)重合体の水素化物[A-3]は、上記のような開環重合体または開環共重合体[A-2]を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

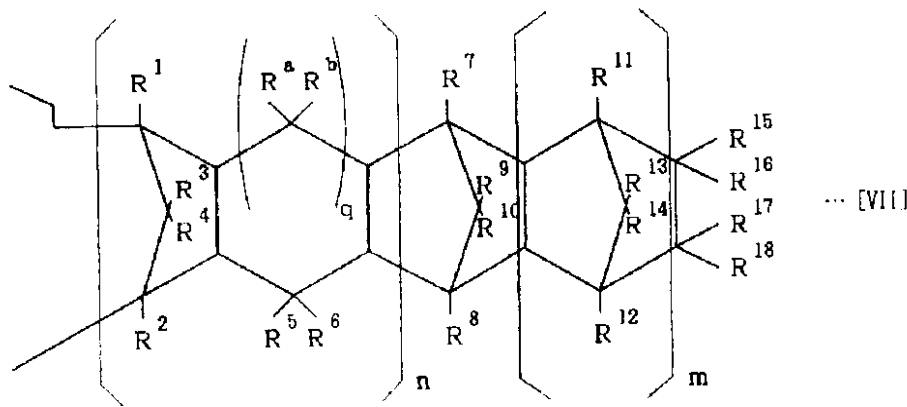
10

【0057】

この開環(共)重合体の水素化物[A-3]では、式[I]または[II]から導かれる単位の少なくとも一部は、下記式[VII]または[VIII]で示されると考えられる。

【0058】

【化15】



20

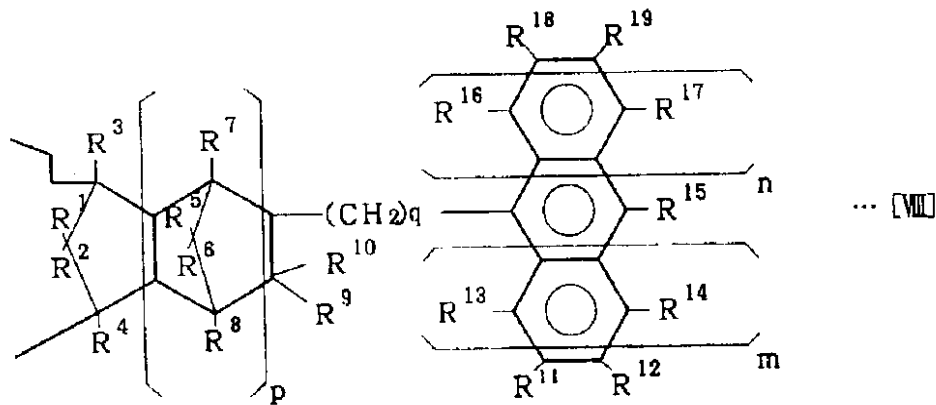
【0059】

式[VII]において、n、m、qおよびR¹ ~ R¹⁸ならびにR^a およびR^b は式[I]と同じ意味である。

30

【0060】

【化16】



40

【0061】

式[VIII]において、n、m、p、q、R¹ ~ R¹⁹は式[II]と同じ意味である。本発明では、環状オレフィン系樹脂[A]として、上記のような[A-1]、[A-2]および[A-3]のいずれかを単独で用いてもよく、同種を2種以上用いてもよく、またこれらを組み合わせ用いてもよい。

【0062】

50

これらのうちでも、環状オレフィン系樹脂 [A] として、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] が好ましく用いられる。

環状オレフィン系樹脂の X 線回折法によって測定される結晶化度は、0 ~ 20 % 好ましくは 0 ~ 2 % であることが望ましい。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 [A] の軟化点温度 (TMA) は、80 以上であり、好ましくは 90 ~ 250 、さらに好ましくは 100 ~ 200 である。ガラス転移点温度 (Tg) は、60 ~ 230 好ましくは 70 ~ 210 であることが望ましい。

[A] 環状オレフィン系樹脂の極限粘度 [] (135 デカリン中) は、0.05 ~ 1.0 dl / g であり、好ましくは 0.08 ~ 5 dl / g である。

10

【 0063 】

[B] 同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物 [B] (以下成分 [B] ともいう) を含有している。環状オレフィン系樹脂組成物は、特に上記のような同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物 [B] を含有していることによって、高温高湿雰囲気下から常温常湿雰囲気下へと環境変化した場合などにおいても優れた透明性を保持することができる。

【 0064 】

上記のような親水基としては、具体的にヒドロキシ基、炭素数 1 以上のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、カルボニル基、エステル基、アミノ基、アミド基、アンモニウム塩、チオール、スルホン酸塩、リン酸塩、ポリアルキレングリコール基などが挙げられ、アミノ基は 1 級、2 級、3 級のいずれであってもよい。

20

疎水基としては、具体的に芳香族基を有していてもよい炭素数 6 以上のアルキル基、炭素数 6 以上のアルキル基を有するシリル基、炭素数 6 以上のフルオロアルキル基などが挙げられる。

アルキル基としては、具体的にヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデセニル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ミリスチル、ステアリル、ラウリル、パルミチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。芳香族基としてはフェニル基などが挙げられる。

この成分 [B] は、上記のような親水基と疎水基とをそれぞれ同一分子中に少なくとも 1 個ずつ有していればよく、各基を 2 個以上有していてもよい。

30

【 0065 】

このような同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物 [B] としては、より具体的にはたとえば、ミリスチルジエタノールアミン、2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシドデシルアミン、2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシトリデシルアミン、2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシテトラデシルアミン、ジ-2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシドデシルアミン、アルキル (C 数 8 ~ 18) ベンジルジメチルアンモニウムクロライド、エチレンビスアルキル (C 数 8 ~ 18) アミド、ステアリルジエタノールアミド、ラウリルジエタノールアミド、ミリスチルジエタノールアミド、パルミチルジエタノールアミド、などが挙げられる。これらのうちでも、ヒドロキシアルキル基を有するアミン化合物またはアミド化合物が好ましく用いられる。本発明では、これら化合物を 2 種以上組合わせて用いてもよい。

40

【 0066 】

環状オレフィン系樹脂組成物

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂 [A] 100 重量部に対して、同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物 [B] を 0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.05 ~ 5 重量部、より好ましくは 0.3 ~ 3 重量部の量で含有している。

【 0067 】

このような環状オレフィン系樹脂組成物は、透明性、低複屈折性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、種々の機械的特性、精密成形性、防湿性 (低吸水性) に

50

優れている。特に本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、嵩高い環状オレフィンから導かれる環状オレフィン系樹脂と、同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物とを特定割合で含有しており、高温高湿雰囲気下から常温常湿雰囲気下へと環境変化した場合などにおいても優れた透明性を保持することができる。環状オレフィン系樹脂組成物がこのような組成で形成されることによって環境変化によっても優れた透明性を保持しうることは本発明者により見出された。

なお上記同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物 [B] を含むことなく、該成分 [B] 以外の添加剤たとえば下記に任意成分として示すようなテトラキス [メチレン - 3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンなどの安定剤を含有していても、環状オレフィン系樹脂組成物は環境変化によって透明性が低下することがある

10

【 0 0 6 8 】

上記のような本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、 [A] および [B] とともに他の成分を任意に含有していてもよく、 [B] 以外の添加剤たとえば耐熱安定剤、耐候安定剤などの安定剤、架橋剤、架橋助剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、鉱物油系軟化剤、石油樹脂、ワックスなどを含有していてもよい。

【 0 0 6 9 】

具体的に、任意成分として含有される安定剤としては、たとえばテトラキス [メチレン - 3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、 - (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、 2,2'-オギザミドビス [エチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのフェノール系酸化防止剤、

20

ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩などが挙げられる。

これらは組合わせて用いることもでき、たとえばテトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンとステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウムとを組合わせて用いることもできる。

【 0 0 7 0 】

また安定剤として、たとえばジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニル-4,4'-イソプロピリデンジフェノール - ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス (2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニルビスフェノール - A - ペンタエリスリトールジフォスファイト、トリス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) フォスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、テトラキス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) -4,4'-ビフェニレンジフォスファイト、ビス (2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイトなどのリン系安定剤を用いることもできる。

30

【 0 0 7 1 】

また環状オレフィン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲であれば必要に応じて有機充填材または無機充填材を含有していてもよく、たとえばシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどを含有していてもよい。

40

【 0 0 7 2 】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような環状オレフィン系樹脂組成物を公知の成形方法により所望形状に成形することにより得られる。たとえば環状オレフィン系樹脂組成物を射出成形法、インジェクションブロー成形法、ダイレクトブロー成形法

50

、Tダイ押出法、インフレーション法、プレス法などの成形方法により、レンズ、容器状、トレー状、シート状またはフィルム状などに成形することができる。

【0073】

このような本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物の用途としては、具体的に、球面レンズ、非球面レンズ、フレネルレンズ、プリズム、導光板などの光学部品、CD、MD、DVD、MO、PDなどの光記録メディア、透明ボード、バイアルビン、プレフィルドシリンジ、分析セルなどの医薬・医療容器、広口容器、シャンプー用容器、コーヒー用容器、調味料用容器、飲料用容器などの日用雑貨・食品容器、透明シートなどが挙げられる。これらの中でもプラスチックレンズ、容器、透明シートおよびボードなどが特に好ましい。

10

【0074】

【発明の効果】

上記のように本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、透明性、低複屈折性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、種々の機械的特性、精密成形性、防湿性（低吸水性）などに優れ、特に環境変化によっても優れた透明性を安定して保持することができる。

このような本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物は、特に光学用成形品、容器、透明シートおよびボードなどとして有用性が高い。

【0075】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20

なお本発明において、各種物性は下記の方法によって測定または評価した。

(1) 軟化温度 (TMA)

デュボン社製 Thermo Mechanical Analyzerを用いて、厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。

シート上に石英製針を乗せ、荷重49gをかけ、5 / 分の速度で昇温し、針がシート中に0.635mm侵入した温度をTMAとした。

(2) 光線透過率

分光光線度計を用いて、600nmにおける光線透過率を測定した。

30

【0076】

【実施例1~5】

成分[A]として、軟化温度(TMA)が150 であり、極限粘度[]が0.6dl/gであるエチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン-3(以下TCD-3)とのランダム共重合体 100重量部と、

成分[B]として、表1に示すような各成分を表1に示す量(重量部)で添加し、さらに他の添加剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.6重量部添加して、シリンダ温度を250 に設定した二軸押出機に供給して熔融混練して環状オレフィン系樹脂組成物を得た。

得られた環状オレフィン系樹脂組成物を射出成形機(東芝機械製IS-55EPN)を用いて厚さ3mmの角板に射出成形した。

40

この角板を80、90%RHの高温高湿下に48時間放置した後、常温常湿中に取り出した。試験前、後の透明性(光線透過率)を評価した。

【0077】

【比較例1】

成分[B]を添加せず、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを2.6重量部の量で添加した以外は、実施例1と同様にして角板を成形し、試験した。結果を表1に示す。

【0078】

【比較例2】

50

成分 [B] を添加せず、テトラキス [メチレン - 3 - (3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 0.1 重量部の量で添加した以外は、実施例 1 と同様にして角板を成形し、試験した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

表 1

(重量部)	[B]同一分子内に親水基と疎水基とを有する化合物			他の添加剤	光線透過率* (%)	
	No. 1	No. 2	No. 3		試験前	試験後
実施例 1	2.0			0.6	80	80
実施例 2		2.0		0.6	90	90
実施例 3			2.0	0.6	87	87
実施例 4		1.2		0.6	90	89
実施例 5			1.2	0.6	90	89
比較例 1				2.6	91	86
比較例 2				0.1	91	86

* 600nmでの光線透過率

No. 1 … エチレンビスステアリルアミド

No. 2 … 2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシドデシルアミンと

2-ヒドロキシエチル-2-ヒドロキシテトラドデシルアミンとの混合物

No. 3 … ミリスチルジエタノールアミン

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷		F I		
C 0 8 L 65/00		G 0 2 B 3/00		Z
G 0 2 B 3/00		B 6 5 D 1/00		A

- (72)発明者 西 島 茂 俊
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
- (72)発明者 広 瀬 敏 行
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
- (72)発明者 山 本 陽 造
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
- (72)発明者 山 口 昌 賢
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
- (72)発明者 丹 淳 二
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

審査官 三谷 祥子

- (56)参考文献 特開平05-217207(JP,A)
 特開平05-317411(JP,A)
 特開平07-216152(JP,A)
 特開平09-019494(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L1/00-101/16
 C08K3/00-13/08
 G02B3/00
 B65D1/00
 C08J5/18