

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-511844
(P2005-511844A)

(43) 公表日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷C08L 45/00
C08K 5/103
G02B 1/04
G11B 7/24

F 1

C08L 45/00
C08K 5/103
G02B 1/04
G11B 7/24 526M
G11B 7/24 526P

テーマコード(参考)

4J002
5D029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-551201 (P2003-551201)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月9日 (2002.12.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年6月9日 (2004.6.9)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/039295
 (87) 國際公開番号 WO2003/050179
 (87) 國際公開日 平成15年6月19日 (2003.6.19)
 (31) 優先権主張番号 10/016,334
 (32) 優先日 平成13年12月10日 (2001.12.10)
 (33) 優先権主張國 米国(US)
 (81) 指定國 EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), CN, IN, JP, KR, RU, SG, US

(71) 出願人 500100822
 ティコナ・エルエルシー
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07901, サミット, モーリス・アベニュー
 (71) 出願人 598029656
 ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
 Ticona GmbH
 ドイツ連邦共和国 テー-65451 ケルスター-バッハ
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された光学的性質を有するシクロオレフィン共重合体樹脂

(57) 【要約】

1. 0 未満のハンター b 色値を有するシクロオレフィン共重合体樹脂であって、(a) 約 100 ~ 約 220 のガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 5 ~ 約 1000 mL / g の固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約 10 重量 %までの、約 50 より高いガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 1 ~ 約 500 mL / g の固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、および(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約 0.01 ~ 約 3 %の、脂肪族多価アルコールの脂肪酸エステルより成る群から選ばれる少なくとも 1 種の潤滑剤を含み、但し第二シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度は第一シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度よりも少なくとも 25 低い上記シクロオレフィン共重合体樹脂；該樹脂は精密光学用途における使用に適している。 10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 0 未満のハンター b 色値を有するシクロオレフィン共重合体樹脂であって：

(a) 約 100 ~ 約 220 のガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 5 ~ 約 1000 mL/g の固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、

(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約 10 重量 % までの、約 50 より高いガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 1 ~ 約 500 mL/g の固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、および

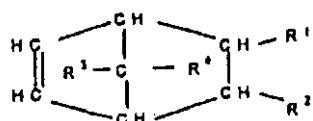
(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約 0.01 ~ 約 3 % の、脂肪族多価アルコールの脂肪酸エステルより成る群から選ばれる少なくとも 1 種の潤滑剤

を含み、但し第二シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度は第一シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度よりも少なくとも 25 低い、上記のシクロオレフィン共重合体樹脂。

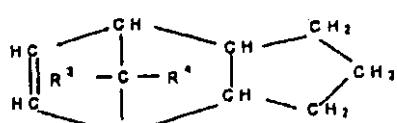
【請求項 2】

第一および第二シクロオレフィン共重合体が、(a) :

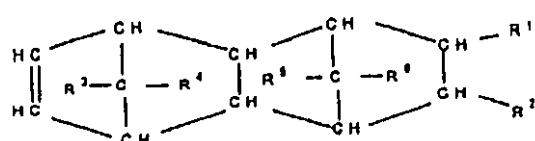
【化 1】



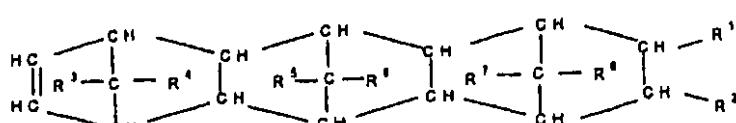
(I)



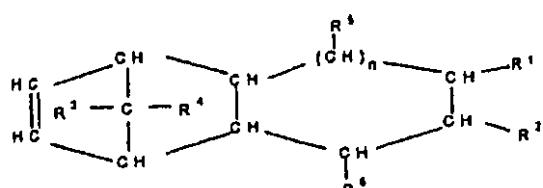
(II)



(III)

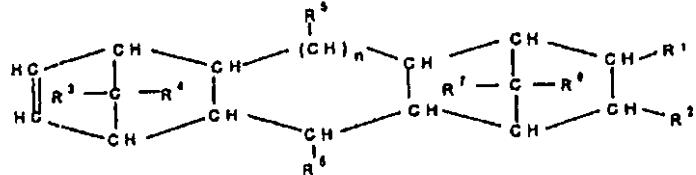


(IV)



(V)

および



(VI)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ および R⁸ は水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル基、C₆ ~ C₂₀ アリール基、F、Cl、Br および I から独立に選ばれ、そして

10

20

30

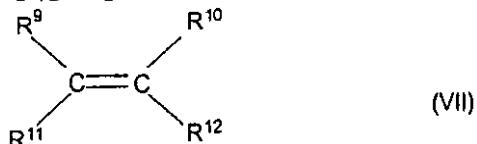
40

50

n は 0 ~ 5 の値を有する整数である。)

より成る群から選ばれる少なくとも 1 種のシクロオレフィン；(b) 式：

【化 2】



(式中、R⁹ ~ R¹² は水素および C₁ ~ C₈ アルキル基から独立に選ばれる。)

の非環式 1 - オレフィン；および (c) 隨意に式：

【化 3】



(式中、m は 2 ~ 10 の値を有する整数である。)

のシクロオレフィンから誘導された単位を含むランダム共重合体である、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 3】

第二シクロオレフィン共重合体が樹脂の総重量に基づいて約 0.5 ~ 約 5 重量パーセントの量で存在し、そして潤滑剤が樹脂の総重量に基づいて約 0.05 ~ 約 1.5 重量パーセントの量で存在する、請求項 2 に記載の樹脂。 20

【請求項 4】

第一シクロオレフィン共重合体が約 100 ~ 約 185 の T_g を有し、そして第二シクロオレフィン共重合体が約 55 ~ 約 70 の T_g を有する、請求項 3 に記載の樹脂。

【請求項 5】

第一および第二シクロオレフィン共重合体が、エチレンおよび式：

【化 4】



のシクロオレフィンから誘導された単位を含む、請求項 4 に記載の樹脂。

【請求項 6】

0.8 未満のハンター b 色値を有する、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 7】

潤滑剤がペンタエリトリトールテトラステアレート、ペンタエリトリトールジステアレートおよびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 8】

潤滑剤がペンタエリトリトールテトラステアレートである、請求項 7 に記載の樹脂。

【請求項 9】

0.8 未満のハンター b 色値を有するシクロオレフィン樹脂であって：

(a) 約 120 ~ 約 160 のガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 5 ~ 約 1000 mL/g の固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、

(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約 0.5 ~ 約 10 重量 % の、約 55 ~ 約 85 のガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 1 ~ 約 500 mL/g の固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、

(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約 0.05 ~ 約 1.5 重量パーセントの、多価アルコールの少なくとも 1 種の脂肪酸エステル、および

(d) 隨意に、上記樹脂の総重量に基づいて約 1 重量パーセントまでの酸化防止剤より本質的に成る、上記のシクロオレフィン樹脂。 40

【請求項 10】

第二シクロオレフィン共重合体が約 55 ~ 約 70 の T_g を有する、請求項 9 に記載の樹脂。

【請求項 11】

第一シクロオレフィン共重合体のモル質量分布 (M_w / M_n) が 2 未満である、請求項 10 に記載の樹脂。

【請求項 12】

第二シクロオレフィン共重合体が樹脂の総重量に基づいて約 0.5 ~ 約 5 重量パーセントの量で存在する、請求項 11 に記載の樹脂。

【請求項 13】

第一および第二シクロオレフィン共重合体が化学的に実質的に同じであるシクロオレフィン出発物質から誘導されている、請求項 10 に記載の樹脂。

【請求項 14】

第一および第二シクロオレフィン共重合体がエチレンおよびノルボルネンから誘導されている、請求項 13 に記載の樹脂。

【請求項 15】

ステアリン酸亜鉛を実質的に含んでいない、請求項 9 に記載の樹脂。

【請求項 16】

潤滑剤が樹脂の総重量に基づいて約 0.1 ~ 約 0.5 重量パーセントの量で存在する、請求項 13 に記載の樹脂。

【請求項 17】

酸化防止剤が少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤から成る、請求項 13 に記載の樹脂。

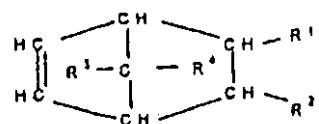
【請求項 18】

第一および第二シクロオレフィン共重合体が、エチレンおよび

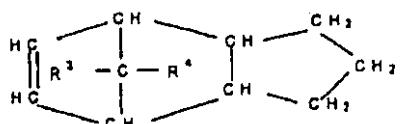
10

20

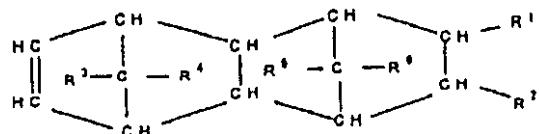
【化5】



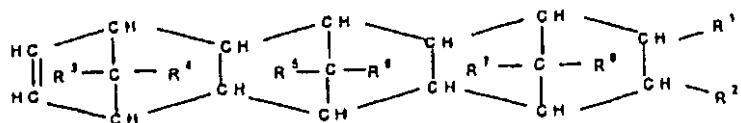
(I)



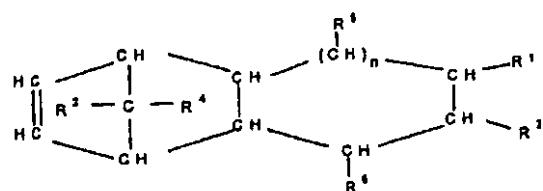
(II)



(III)

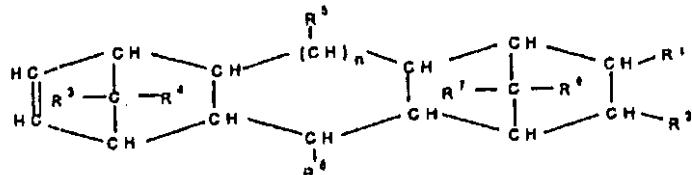


(IV)



(V)

および



(VI)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ および R⁸ は水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル基、C₆ ~ C₂₀ アリール基、F、Cl、Br および I から独立に選ばれ、そして n は 0 ~ 5 の値を有する整数である。)

より成る群から選ばれる少なくとも 1 種のシクロオレフィンから誘導された単位を含むランダム共重合体である、請求項 9 に記載の樹脂。

【請求項 19】

請求項 1 に記載の樹脂から形成された光学用途用の成形物品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明が関係する分野は、精密光学用途で使用するためのシクロオレフィン共重合体 (COC) 樹脂である。

【背景技術】

【0002】

1 種または 2 種以上のシクロオレフィン共重合体を含む樹脂は、例えば光ディスクまたはコンパクトディスク、情報記録フィルムおよび同ベースボード、光ファイバー等を含めて色々な光学用途における使用について発表してきた。例えば米国特許第 5,439,

50

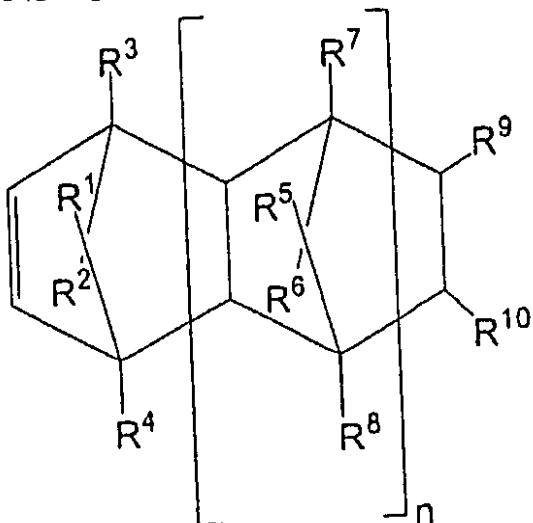
722号明細書は、記録媒体用の少なくとも1種のシクロオレフィン共重合体を含むシクロオレフィン共重合体を開示し、この場合上記シクロオレフィン共重合体は<約2のモル質量分布 M_w / M_n 、約30,000g / モルに等しい/約30,000g / モルよりも小さい分子量および約100~200のガラス転移温度を有する。米国特許第5,439,722号明細書には、2種または3種以上のCOCのブレンドも開示されている。

【0003】

情報記録フィルムおよび情報記録ベースボードでの使用のためのCOC組成物は、米国特許第4,874,808号明細書に開示されている。さらに詳しくは、この米国特許明細書は、(A)エチレン成分および一般式

【0004】

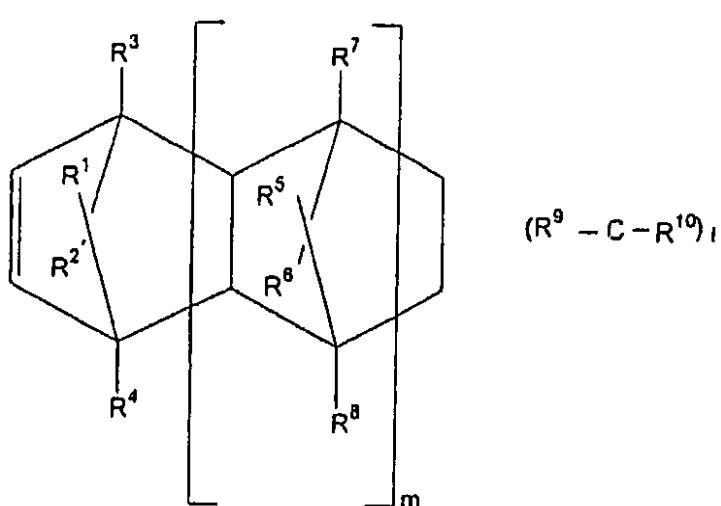
【化1】



10

20

または



30

40

【0005】

(式中、nおよびmは各々0または正の整数であり、lは少なくとも3の整数であり、R¹~R¹⁰は各々水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表す。)

によって表されるシクロオレフィン成分を含むシクロオレフィンタイプのランダム共重合体(ここで、該シクロオレフィンタイプのランダム共重合体(A)は、デカリン中で135において測定して0.05~1.0dL/gの固有粘度および70以上的軟化温度を有する)、および(B)エチレン成分および上記一般式のいずれかによって表されるシク

50

口オレフィン成分を含むシクロオレフィンタイプのランダム共重合体（ここで、該シクロオレフィンタイプのランダム共重合体（B）は、デカリン中で135において測定して0.01-5dL/gの固有粘度および70未満の軟化温度を有する）を含む組成物であって、成分（A）対成分（B）の重量比が100/0.1~100/10の範囲である上記組成物を開示している。成分（A）と成分（B）との組み合わせは改善された接着性を有する組成物を提供すると開示されている。この米国特許明細書は、また、その組成物は、シクロオレフィンタイプのランダム共重合体（A）およびシクロオレフィンタイプのランダム共重合体（B）に加えて、フェノール系酸化防止剤、脂肪酸の金属塩および多価アルコールの脂肪酸エステルのような安定剤を含むことができることも開示している。その第15欄、3~19行には、「上記で説明される…フェノール系酸化防止剤はシクロオレフィンタイプのランダム共重合組成物100重量部に基づいて0.01-10重量部、好ましくは0.05-3重量部の量で使用される。同様に、多価アルコールの脂肪酸エステルは該組成物100重量部に基づいて0.01-10重量部、好ましくは0.05-3重量部の量で使用される。」と述べられている。10

【0006】

米国特許第4,874,808号明細書は、153~155の範囲の軟化温度を有するシクロオレフィン共重合体（A）、39~45の範囲の軟化温度を有するシクロオレフィン共重合体（B）、0.5%のテトラキス[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（フェノール系酸化防止剤）、0.05%のステアリン酸亜鉛および0.5%のグリセリンモノステアレートを含んでいる組成物を特に例示し、ここでフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートの量はCOC成分（A）および（B）の総重量に基づく。この米国特許は接着性および透明性のデータについては報告したが、これら組成物の銀条形成および色相のデータについてはこれを報告していない。20

【0007】

米国特許第4,874,808号明細書は、さらに、1種だけのシクロオレフィンタイプランダム共重合体、0.05重量%のステアリン酸亜鉛、0.6重量%のフェノール系酸化防止剤、および0.6~9.6重量%の、実施例16~18の場合のように部分的にエステル化されたか、または実施例21の場合のように完全にエステル化されたかのいずれかの、多価アルコールの脂肪酸エステルを含んでいる組成物を例示している。この米国特許の実施例19は、1種だけのシクロオレフィンタイプランダム共重合体、0.6重量%のフェノール系酸化防止剤および0.05重量%のステアリン酸亜鉛を含んでいる組成物を例示し；実施例22は、1種だけのシクロオレフィンタイプランダム共重合体、多価アルコールの部分エステル化脂肪酸エステルおよびステアリン酸亜鉛を含んでいる組成物を例示している。この1種だけのシクロオレフィンタイプランダム共重合体を含む組成物から作られた成形試験片が、色相（b値）および銀条の形成を含む諸性質について評価された。フェノール系酸化防止剤、多価アルコールの部分エステル化脂肪酸エステルおよびステアリン酸亜鉛を含む組成物（即ち、実施例16~18の組成物）から作られた試験片は、酸化防止剤を欠く組成物（即ち、実施例22）から作られた試験片、または多価アルコールの脂肪酸エステルを欠く組成物（即ち、実施例19の組成物）から作られた試験片、または多価アルコールの完全エステル化脂肪酸エステルを含む（即ち、実施例21の組成物）試験片よりも少ない、色相値“b”の関数としての銀条形成および黄変を示した。特に、実施例16~18の組成物から作られた試験片は1.0~1.2の範囲の色相（b値）を有していた；これに対して、実施例19、21および22の組成物から作られた試験片は3.0~5.0の範囲のb値を有していた。30

【0008】

最高の明澄性を必要とする光学用途には、銀条形成および黄変を最小限に抑えることが望ましい。ハンター色度では、黄変はハンターb色値で表される。例えば、光学ディスプレー用ベースボード、光増強板（light enhancing plates）、精密レンズ、発光ダイオード、光ガイド等のような精密光学用途には、1.0未満のハンターb色値を有するシクロ40

オレフィン共重合体樹脂が望まれる。本明細書および特許請求の範囲の残り全体を通じて「ハンター b 色値」は、以下において述べられる「ハンター色試験法 (Hunter Color Test Procedure)」に従って試験された材料の b 値を意味する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

約 100 ~ 約 220 のガラス転移温度 (Tg) を有する第一シクロオレフィン共重合体を含むシクロオレフィン共重合体樹脂の黄変は、その樹脂中に多価アルコールの脂肪酸エステル、および約 10 重量 % までの、約 50 より高いが、第一シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度よりも少なくとも約 25 低い Tg を有する第二シクロオレフィン共重合体を含めることによって低下させ得ることが今や見いだされた。得られる樹脂も、低下した銀条形成 (スプレーリング (splaying) とも称される) および曇り度を有することが見いだされた。

【課題を解決するための手段】

【0010】

従って、1 つの態様において、この発明は、1.0 未満のハンター b 色値を有するシクロオレフィン共重合体樹脂であって：

(a) 約 100 ~ 約 220 のガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 5 ~ 約 1000 mL/g の固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、

(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約 10 重量 % までの、約 50 より高いガラス転移温度、およびデカリン中で 135 において測定して約 1 ~ 約 500 mL/g の固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、および

(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約 0.01 ~ 約 3 重量 % の、脂肪族多価アルコールの脂肪酸エステルより成る群から選ばれる少なくとも 1 種の潤滑剤を含み、但し第二シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度は第一シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度よりも少なくとも 25 低い、上記のシクロオレフィン共重合体樹脂に関する。

【0011】

主題発明の実施に際して使用されるシクロオレフィン共重合体は、(a) :

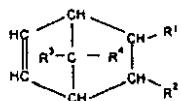
【0012】

10

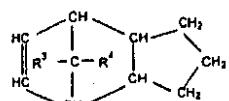
20

30

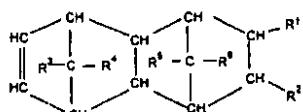
【化2】



(I)

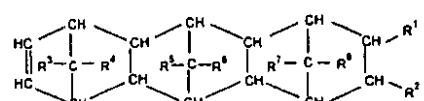


(II)

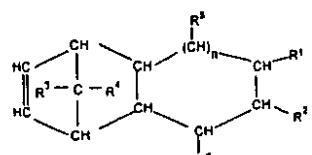


(III)

10



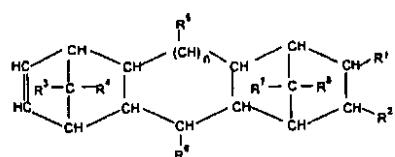
(IV)



(V)

20

および



(VI)

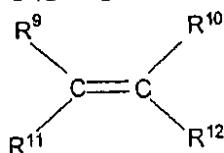
【0013】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ および R⁸ は水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル基、C₆ ~ C₂₀ アリール基、F、Cl、Br および I から独立に選ばれ、そして n は 0 ~ 5 の値を有する整数である。) 30

より成る群から選ばれる少なくとも 1 種のシクロオレフィン；(b) 式：

【0014】

【化3】



(VII)

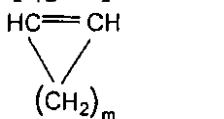
40

【0015】

(式中、R⁹ ~ R¹² は水素および C₁ ~ C₈ アルキル基から独立に選ばれる。) の非環式 1 - オレフィン；および (c) 隨意に式：

【0016】

【化4】



(VIII)

50

【0017】

(式中、mは2~10の値を有する整数である。)

のシクロオレフィンから誘導された単位を含むランダム共重合体である。この発明の実施において、エチレンおよび式Iのシクロオレフィンから誘導された単位を含むシクロオレフィン共重合体が特に興味のあるものである。

【0018】

第一シクロオレフィン共重合体は約100~約220のガラス転移温度を有するが、この場合約100~約185、さらに著しくは約100~約160のガラス転移温度を有する共重合体が、比較的低い温度で加工できるそれらの能力のために特別に興味のあるものである。第一シクロオレフィン共重合体のモル質量分布(M_w/M_n)は2未満であることが望ましい。

10

【0019】

使用温度が望ましくないほど低い組成物を避けるために、第二シクロオレフィン共重合体は、その第二シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度が第一シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度よりも少なくとも25低いという条件付きで、約50よりも高いガラス転移温度を有すべきである。この発明の実施においては、約55~約85、さらに著しくは約55~約70のガラス転移温度を有する共重合体を第二シクロオレフィン共重合体として用いることがとりわけ興味がある；しかし、第一シクロオレフィン共重合体がより高いガラス転移温度、例えば185より高いガラス転移温度を有するときは、上記より高いガラス転移温度を有する共重合体が第二シクロオレフィン共重合体として用いることができ、そしてより高い使用温度が望ましい。高温能力を必要とする多くの用途、例えば情報記憶ベースボード、精密レンズ、光ガイド等においては、得られる組成物に少なくとも約130のTgを維持することが望ましい。

20

【0020】

シクロオレフィン共重合体の製造はこの技術分野で周知であって、例えば、ここで言及することによって開示が本明細書に含められる米国特許第4,874,808号および同第5,439,722号明細書に記載されている。そのシクロオレフィン共重合体は、-78~200の温度および0.01~200バールの圧力において、少なくとも1種の遷移金属化合物を含む1種または2種以上の触媒系、および、必要ならば助触媒、および必要ならば支持体材料を用いて製造することができる。そのような遷移金属化合物としてメタロセン類が使用に適切である。シクロオレフィン共重合体およびその製造の際に使用できる触媒系は、例えば米国特許第5,008,356号；同第5,087,677号；同第5,371,158号；および同第5,324,801号明細書に記載されている。

30

【0021】

疊りを低下させ、かつ相溶性を最大限大きくするために、第一および第二シクロオレフィン共重合体は化学的に実質的に同じであるシクロオレフィン出発物質から誘導されることが望ましい。例えば、第一シクロオレフィン共重合体がエチレンとノルボルネンから誘導されるとき、第二シクロオレフィン共重合体もエチレンとノルボルネンから誘導されることが好ましい。各環式オレフィンの生成がポリエチレンブロックおよびポリノルボルネンブロックの同様の分布（これは、典型的には、同じまたは類似の触媒の使用を通じて達成される）をもたらすことが、混和性にとってさらに有利である。

40

【0022】

第二シクロオレフィン共重合体は、この発明の組成物中に、この組成物の総重量に基づいて約10重量%までの量で存在する。この発明の実施において、第二シクロオレフィン共重合体を組成物の総重量に基づいて約0.5~約5重量パーセント、さらに著しくは約2~約5重量パーセントの量で含む組成物がとりわけ興味深い。

【0023】

この発明の実施における使用に適した脂肪酸エステルは、脂肪族多価アルコールの脂肪酸エステルである。このような脂肪酸エステルは、天然または合成の飽和脂肪酸と少なくとも3個のヒドロキシル基を有する多価アルコールとの、その多価アルコールのヒドロキシル基を部分的にまたは完全にエステル化するもののような反応によって得られるものが

50

好ましい。このような脂肪酸の具体例は、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸等のような $C_{12} \sim C_5$ 脂肪酸であり、 $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸がとりわけ興味深い。上記の主題脂肪酸はそのような脂肪酸と脂肪族多価アルコールとの混合物の反応から誘導することができる。適した多価アルコールの具体例は、グリセロール、ジグリセロール、ペンタエリトリトール、ソルビトール等およびそれらの混合物である。適した脂肪酸エステルの中には、例えばグリセロールモノラウレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールジステアレート、ペンタエリトリトールジステアレート、ペンタエリトリトールテトラステアレート、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールモノステアレート等およびそれらの混合物がある。好ましい脂肪酸エステルはペンタエリトリトールの脂肪酸エステル、さらに詳しくはペンタエリトリトールテトラステアレートおよびペンタエリトリトールジステアレートである。脂肪酸エステルは数多くの供給業者から商業的に入手でき、例えばLonaz Inc. から商標名・Glycolube (登録商標) P およびGlycolube (登録商標) 155で入手できる製品がある。脂肪酸エステルは、一般に、主題組成物中に、その組成物の総重量に基づいて約0.01～約3重量パーセント、好ましくは約0.05～約1.5重量パーセント、最も好ましくは約0.1～約0.5重量パーセントの量で存在する。

10

20

30

40

50

【0024】

前記のシクロオレフィン共重合体成分と脂肪酸エステル成分とを組み合わせることによって、1.0未満、好ましくは0.8未満のハンターb色値を有する組成物を提供可能であることが今や見いだされた。ある特定の好ましい態様において、主題のポリオレフィン成分と脂肪酸エステル成分との組み合わせは、それを成形品に加工したときに本質的に無色または「無色透明」の外観を有する組成物を与える。

【0025】

主題組成物は、所望とされるならば、例えば酸化防止剤、安定剤等のような1種または2種以上の追加の随意添加剤を、そのような添加剤が組成物の光学的性質に望ましくないほどに影響を及ぼさないという条件で含むことができる。主題組成物における使用に適した酸化防止剤に、限定されるものではないが、フェノール系、ホスフィット系、ホスホナイト系およびラクトン系酸化防止剤、並びにそれらの組み合わせがある。次のものがこの発明での使用に適した酸化防止剤の一部の例である：テトラキス-[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン；オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-r-ヒドロキシヒドロシンナメート；トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット等。このような追加の随意添加剤が存在するとき、その総量は、典型的には、組成物の総重量の約1重量%を超えない。さらに典型的には、そのような追加の随意添加剤が存在するとき、その総量は組成物の総重量に基づいて約0.1～約0.5重量%である。

【0026】

金属塩、例えば脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸亜鉛の添加はその結果得られる組成物を変色させことがある。従って、本発明の組成物はそのような添加剤を実質的に含まないことが望ましい。

【0027】

本発明の組成物は、シクロオレフィン共重合体、安定剤、および追加の添加剤（存在するとき）が昇温および剪断の条件下で組み合わされる従来の溶融ブレンド技術で調製することができる。その色々な組成物成分が組み合わされる順序は特に重要なわけではない；所望とされるならば、それら成分は一工程または多段工程で組み合わせることができる。典型的には、本発明の組成物は、利用される特定の成分およびそれらの相対量に依存して約240～約270の溶融温度におけるそれら成分の押出配合によって調製される。もう1つの調製方法は、重合体製造の間ににおける全添加剤の溶液経由での添加である。この方法では、安定剤は適切な溶液中で可溶化され、そして最終脱蔵化およびペレット化の前に重合体/溶媒混合物に計量、供給される。この方法は成分の非常に均一な分布、明確に述べるとTgが低い方のシクロオレフィンのTgが高い方のシクロオレフィン全体への分

布を確実に達成する。

【0028】

この発明の組成物は、例えばCD、DVD、CD-R、DVD-R、DVD-RW、DVD-R+W、DVD-RAMのような情報記憶媒体、レンズ、光学ディスプレー用ベースボード、光増強板、LED、鏡、プリズムおよび光ガイドを含めて成形精密光学物品の製造において有用である。

【0029】

とりわけ興味がある態様において、この発明は、0.8未満のハンターb色値を有するシクロオレフィン樹脂であって：

(a) 約120～約160のガラス転移温度、およびデカリン中で135において測定して約5～約1000mL/gの固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、10

(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約10重量%までの、約50から約85までのガラス転移温度、およびデカリン中で135において測定して約1～約500mL/gの固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、

(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約0.05～約1.5重量パーセントの、多価アルコールの少なくとも1種の脂肪酸エステル、および

(d) 隨意に、上記樹脂の総重量に基づいて約1重量パーセントまでの酸化防止剤より本質的に成る上記のシクロオレフィン樹脂に関する。

実施例

この発明をさらに例証するために次の実施例を与える。これらの実施例は、しかし、いかなる意味でも、本発明を限定しようとするものではない。外に指摘されなければ、部および百分率は全て総組成物重量に基づく重量による。20

【0030】

樹脂は、30mmのスクリュー直徑を有するWerner-Pfleiderer二軸スクリュー共回転押出機中で、表1に列挙される成分をその中に記載される量で押出配合することによって製造された。溶融温度はほぼ260に保持された。酸化分解を最小限に抑えるために供給部全体で窒素が用いられた。これらの樹脂は押し出され、採集され、そしてペレット化された。

【0031】

表1で用いられている略語は次のとおりである：

【0032】

【表1】

COC 1 Celanese AGのエンジニアリング樹脂事業部であるTiconaから

入手できるTopas(登録商標)シクロオレフィン共重合体、銘柄
5013 (Tg 145°C)

COC 2 Celanese AGのエンジニアリング樹脂事業部であるTiconaから

のTopas(登録商標)シクロオレフィン共重合体、銘柄“TM”
(Tg 65°C)

PETS ペンタエリトリトールテトラステアレート

PEDS ペンタエリトリトールジステアレート

Znst ステアリン酸亜鉛

【0033】

上記樹脂は試験片に成形された(全厚エッジゲートを用いて成形された直径2.5"(6.35cm)、厚さ1/8"(0.32cm)のディスク；および/またはこの場合も全厚エッジゲートを用いて成形された直径4"(10.16cm)、厚さ1/8"(0.50cm)

10

20

30

40

50

32 cm) のディスク)。上記の直径 4" (10.16 cm) のディスクは、94 立方センチメートルの容量を有し、そして 32 mm のスクリュー直径を有する汎用スクリュー、およびSPE # 1 品質まで仕上げられた金型を備えるDemag NCIII射出成形機で成形された。成形条件は次のとおりであった：

【0034】

【表2】

溶融温度：240°C

金型温度：120°C

スクリュー速度：125 rpm

サイクル時間：40秒

射出速度：25 mm/秒

【0035】

上記の直径 2.5" (6.35 cm) のディスクは、63 立方センチメートルの容量を有し、そして 25 mm のスクリュー直径を有する汎用スクリューおよびSPE # 1 品質まで仕上げられた金型を備えるArburg All-Rounder 220-110射出成形機で成形された。成形条件は次のとおりであった：

【0036】

【表3】

溶融温度：240°C

金型温度：120°C

スクリュー速度：150 rpm

サイクル時間：30秒

射出速度：25 mm/秒

【0037】

スプレー (splay) は、上記の直径 4" (10.16 cm)、厚さ 1/8" (0.32 cm) のディスクの目視検査によって評価された。成形試験片のスプレーデータは表1に報告される。

【0038】

色は、上記のように成形された直径 2.5" (6.35 cm)、厚さ 1/8" (0.32 cm) のディスクについてMacbeth Color-Eye CE7000 (Gratagmacbeth Co.) 分光光度計で評価され、この場合 L、a および b の値はASTM法 E1348 (光源 D 65；観測装置 10 度) に従って測定された；このような色評価法は、本発明において「ハンター色試験法」と称される。上記分光光度計は、試験片の黄色度指数 (YI) をASTM法 E313 (光源 D 65；観測装置 10 度) に従って測定するためにも使用された。曇り度は、同じ測定器で、試験片をインデックス色合わせ用 (index matching) 液体ベンジルアルコールが満たされた容器中に、その試験片の面が液体ベンジルアルコールにより完全に濡らされるように挿入することによって測定された。報告された曇り度の値は、液体充填試料ホルダーについて試料なしで測定された値を、同じ配置であるが試料を挿入して測定された値から引いた値を表す。成形試験片のハンター a、b および L の値、並びに YI および曇り度のデータは表2に報告される。

【0039】

10

20

30

40

【表4】

表1

実施例	成分(重量%)					スプレーデータ
	COC 1	COC 2	PETS	PEDS	Znst	
C ₁	100.0	--	--	--	--	表面全体がスプレーを示す
C ₂	97.5	2.5	--	--	--	表面のほとんどにスプレーあり
C ₃	99.9	--	0.1	--	--	表面のほとんどにスプレーあり
C ₄	97.45	2.5	--	--	0.05	-----
C ₅	96.85	2.5	--	0.6	0.05	-----
E ₁	97.4	2.5	0.1	--	--	スプレーはC ₁ 、C ₂ およびC ₃ に比較してはるかに少ない
E ₂	97.5	2.5	--	0.1	--	-----

【0040】

10

【表5】

表2

組成物	Y I	曇り度(%)	ハンター色値		
			L	A	b
C ₄	1.83	0.484	95.58	-0.18	1.28
C ₅	1.71	0.48	95.18	-0.13	1.14
E ₁	0.94	0.001	96.28	-0.1	0.7
E ₂	0.93	0.001	96.19	-0.08	0.7

20

30

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月29日(2004.7.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

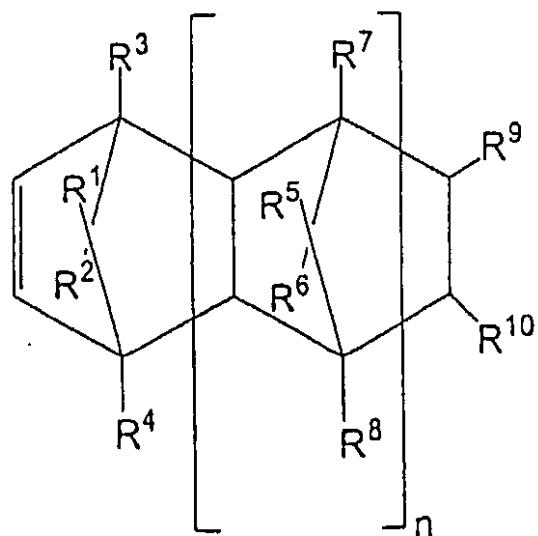
【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

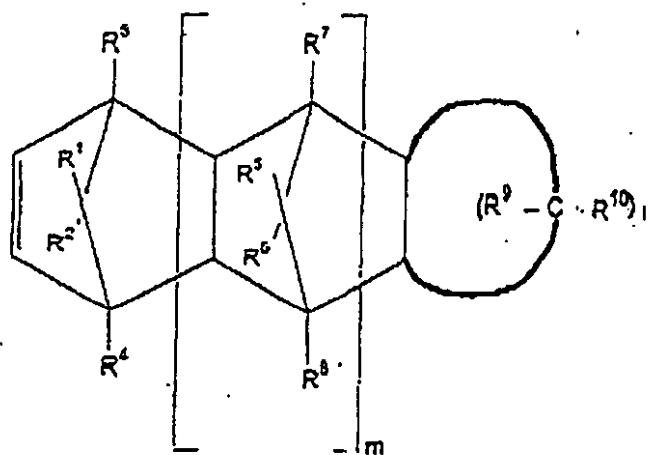
【補正の内容】

【0004】

【化1】



または



【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

1.0未満のハンターb色値を有するシクロオレフィン共重合体樹脂であつて：

(a) 約100～約220のガラス転移温度、およびデカリン中で135において測定して約5～約1000mL/gの固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、

(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約10重量%までの、約50より高いガラス転移温度、およびデカリン中で135において測定して約1～約500mL/gの固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、および

(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約0.01～約3%の、脂肪族多価アルコールの脂肪酸エステルより成る群から選ばれる少なくとも1種の潤滑剤

を含み、但し第二シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度は第一シクロオレフィン共重合体のガラス転移温度よりも少なくとも25低い、ステアリン酸亜鉛を実質的に含んでいない上記のシクロオレフィン共重合体樹脂。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 9】

0.8未満のハンターb色値を有するシクロオレフィン樹脂であつて：

(a) 約120～約160のガラス転移温度、およびデカリン中で135において測定して約5～約1000mL/gの固有粘度を有する第一シクロオレフィン共重合体、

(b) 上記樹脂の総重量に基づいて約0.5～約10重量%の、約55～約85のガラス転移温度、およびデカリン中で135において測定して約1～約500mL/gの固有粘度を有する第二シクロオレフィン共重合体、

(c) 上記樹脂の総重量に基づいて約0.05～約1.5重量パーセントの、多価アルコールの少なくとも1種の脂肪酸エステル、および

(d) 隨意に、上記樹脂の総重量に基づいて約1重量パーセントまでの酸化防止剤より本質的に成る、ステアリン酸亜鉛を実質的に含んでいない上記のシクロオレフィン樹脂。

【手続補正4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項15

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項15】

脂肪酸の金属塩を実質的に含んでいない、請求項9に記載の樹脂。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/US 02/39295
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/103 C08L23/20		
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) IPC 7 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 733 658 A (MITSUI) 25 September 1996 (1996-09-25) cited in the application claim 1; examples & EP 0 291 208 A 17 November 1988 (1988-11-17) the whole document -----	1,6,7,9, 15,19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>^a Special categories of cited documents:</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'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)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'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</p> <p>'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</p> <p>'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.</p> <p>'&' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 9 April 2003	Date of mailing of the international search report 17/04/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Engel, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
PCT/US 02/39295	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 733658	A 25-09-1996	JP	2004356 C	20-12-1995
		JP	7042365 B	10-05-1995
		JP	63273655 A	10-11-1988
		JP	2059751 C	10-06-1996
		JP	7007529 B	30-01-1995
		JP	63275654 A	14-11-1988
		EP	0733658 A2	25-09-1996
		AT	156497 T	15-08-1997
		CN	88102450 A , B	09-11-1988
		DE	3855983 D1	11-09-1997
		DE	3855983 T2	02-01-1998
		EP	0291208 A2	17-11-1988
		HK	1001731 A1	03-07-1998
		KR	9105685 B1	01-08-1991
		SG	64882 A1	19-06-2001
		US	4874808 A	17-10-1989

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 11 B 7/24 5 3 1 Z

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 ハモンド, ダグラス・エイ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 91502, グレンデイル, ウエスト・アラメダ・アヴェニュー
103, ナンバー 121

(72)発明者 ホイケルバック, ディルク

ドイツ連邦共和国デー-64331 ヴァイターシュタット, フォルム・ハイリゲン・クロイツ
2

F ターム(参考) 4J002 BB021 BB022 BB101 BB102 BK001 BK002 EH046 EH056 EJ017 EJ027

EJ037 FD077 FD176 GP00

5D029 KA12 KA17 KC09 KC11