

(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
2010 年 3 月 25 日(25.03.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/032560 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08L 45/00 (2006.01) C08L 57/02 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063561
- (22) 国際出願日: 2009 年 7 月 30 日(30.07.2009)
- (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 2008-238832 2008 年 9 月 18 日(18.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社(Polyplastics Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川 秀俊 (OKAWA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP). 青島 広宣 (AOSHIMA, Hironobu) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 5 番 8 号 タカセビル本館 Tokyo (JP).

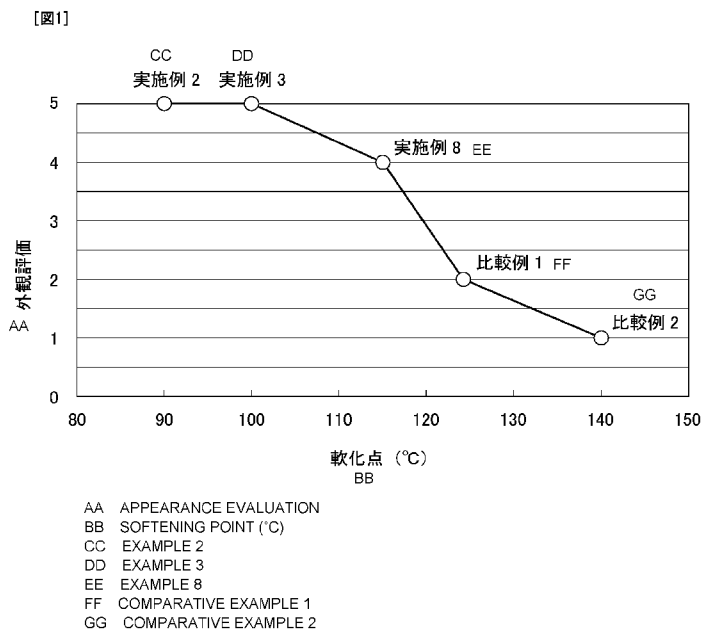
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PELLET MIXTURE, MOLDED BODY, AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED BODY

(54) 発明の名称: ペレット混合物、成形体、及び成形体の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a pellet mixture containing a specific amount of a specific additive. The pellet mixture has various excellent physical properties of a cyclic olefin resin and can be used in various applications, while effectively suppressing formation of gel-like materials. Also disclosed are a molded body obtained by molding the pellet mixture, and a method for producing a molded body containing a cyclic olefin resin and a hydrogenated petroleum resin. A hydrogenated petroleum resin having a softening point which is not higher by more than 40°C than the glass transition temperature of a cyclic olefin resin is used in an amount of more than 1 part by mass but not more than 20 parts by mass per 100 parts by mass of the cyclic olefin resin pellets.

(57) 要約: 特定の添加剤を特定の量含み、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な優れた物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることが可能なペレット混合物、当該ペレット混合物を成形してなる成形体、及び環状オレフィン系樹脂と水添石油樹脂とを含む成形体の製造方法を提供する。軟化点が、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点+40°C以下である水添石油樹脂を、環状オレフィン系樹脂ペレット100質量部に

対して、1質量部を超えて20質量部以下用いる。

明 細 書

発明の名称：ペレット混合物、成形体、及び成形体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン系樹脂ペレットと、水添石油樹脂ペレットと、を含むペレット混合物、当該ペレット混合物を成形してなる成形体、及び環状オレフィン系樹脂と水添石油樹脂とを含む成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 環状オレフィン系樹脂は、透明性、耐薬品性、防湿性、機械的特性等に優れるため、光学用途や、医薬又は医療機器用途等の材料として用いられている。また、環状オレフィン系樹脂は、熔融加工性や流動性にも優れ、フィルム状又はシート状の成形品や、包装材料にも利用されている。さらに、環状オレフィン系樹脂は、熱収縮性や印刷特性にも優れる。このように、環状オレフィン系樹脂は様々な分野に利用されている。

[0003] 環状オレフィン系樹脂は、上記のような有用な面以外に、熔融成形するとゲル状物が発生し成形表面が荒れ外観特性が低下するという面も持つ。この外観特性の低下は、特に透明材料、光学用途、包装材料として環状オレフィン系樹脂を利用する場合に大きな影響を与える。

[0004] 上記ゲル状物は、成形の際の環状オレフィン系樹脂を加熱可塑化する工程において、熔融前の環状オレフィン系樹脂に強力なせん断力が加わり、環状オレフィン系樹脂が架橋構造を生じることにより発生する。

[0005] 上記のようなゲル状物の発生を抑える方法として、脂肪酸アミド系滑剤、金属石鹼系滑剤等の滑剤を添加する方法（特許文献1）、成形条件を工夫する方法（特許文献2）が知られている。

[0006] しかしながら、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることは難しく、さらなる改善が求められている。

[0007] ところで、上記の特許文献1のように環状オレフィン系樹脂材料に対して

添加剤を加えて、成形体の物性を改善することは一般的に行われている。そして、添加剤の種類によって、改善できる物性が決まるわけではなく、添加剤の配合量、添加剤自身の軟化点等の物性により改善可能な物性が異なることが知られている。例えば、環状オレフィン系樹脂に水添石油樹脂を添加剤として含有させることができるが、水添石油樹脂の配合量によって、フィルムの耐候性、表面ベタツキを改善したり（特許文献3）、機械的強度、耐油性を改善したりすることが知られている（特許文献4）。

[0008] 上記の通り、環状オレフィン系樹脂の物性を改善する目的で様々な添加剤が使用されており、改善できる物性には、添加剤の種類のみならず、添加剤の配合量、添加剤自身の物性、改善対象となる環状オレフィン系樹脂の物性等も影響し、所定の添加剤を用いて、配合量等を調整することで様々な物性を改善することが可能である。このため、特定の添加剤を特定の量、環状オレフィン系樹脂に含有させれば、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることが可能であると推測される。

[0009] しかしながら、上記の通り、改善される物性は材料、配合量等から様々な影響を受けるため、環状オレフィン系樹脂の良好な物性を維持したまま、ゲル状物の発生を抑えるような添加剤、配合量等を見出すことは容易ではない。さらに、クリーンルームで成形体の製造が容易になるように原料は粉体ではないものにする必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-321902号公報

特許文献2：特開2005-305941号公報

特許文献3：特開2002-3658号公報

特許文献4：特開平5-262898号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 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、特定の添加剤を特定の量含み、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な優れた物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることが可能なペレット混合物、当該ペレット混合物を成形してなる成形体、及び環状オレフィン系樹脂と水添石油樹脂とを含む成形体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、添加剤として、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点（以下「 T_g 」という場合がある。） $+40^{\circ}\text{C}$ 以下の軟化点を持つ水添石油樹脂を、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して1質量部を超えて20質量部以下含有させ、成形体を環状オレフィン系樹脂ペレットと、水添石油樹脂ペレットと、をドライブレンドする工程後に成形することで、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、本発明は以下のものを提供する。
- [0013] （１） 環状オレフィン系樹脂ペレット100質量部に対して、水添石油樹脂ペレットを、1質量部を超えて20質量部以下含み、前記水添石油樹脂の軟化点が、前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点 $+40^{\circ}\text{C}$ 以下であるペレット混合物。
- [0014] （２） 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、 70°C 以上 100°C 以下であり、前記水添石油樹脂の軟化点が、 130°C 以下である（１）に記載のペレット混合物。
- [0015] （３） 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、 130°C 以上 150°C 以下であり、前記水添石油樹脂の軟化点が、 150°C 以下である（１）に記載のペレット混合物。
- [0016] （４） （１）から（４）のいずれかに記載のペレット混合物を成形してなる成形体。

- [0017] (5) 環状オレフィン系樹脂を含む成形体の製造方法であって、前記環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して、水添石油樹脂を、1 質量部を超えて 20 質量部以下含み、前記水添石油樹脂の軟化点が、前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点 + 40℃以下であり、前記環状オレフィン系樹脂のペレットと、前記水添石油樹脂のペレットと、をドライブレンドする工程後に成形する成形体の製造方法。
- [0018] (6) 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、70℃以上 100℃以下であり、前記水添石油樹脂の軟化点が、130℃以下である(5)に記載の成形体の製造方法。
- [0019] (7) 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、130℃以上 150℃以下であり、前記水添石油樹脂の軟化点が、150℃以下である(5)に記載の成形体の製造方法。

発明の効果

- [0020] 本発明によれば、添加剤として、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点 + 40℃以下の軟化点を持つ水添石油樹脂を、環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 1 質量部を超えて 20 質量部以下含有させ、成形体を環状オレフィン系樹脂ペレットと、水添石油樹脂ペレットと、をドライブレンドする工程後に成形することで、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑え、成形品の表面を平滑にすることができる。
- [0021] 本発明の成形体の製造方法は、環状オレフィン系樹脂のペレットと、水添石油樹脂のペレットと、をドライブレンドする工程後に成形することが特徴である。このように粉体でない原料を用いて成形体を製造することで、製造中に粉体が舞う等して製造の妨げになることを防ぎ、優れた成形体を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]環状オレフィン系樹脂 A を用いた場合の、水添石油樹脂の軟化点と外観評価との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 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。

[0024] <ペレット混合物>

本発明のペレット混合物は、環状オレフィン系樹脂ペレット100質量部に対して、水添石油樹脂ペレットを1質量部を超えて20質量部以下含み、水添石油樹脂の軟化点が、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点+40℃以下であることが特徴である。このようなペレット混合物を成形することで、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることができる。

[0025] [環状オレフィン系樹脂]

本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂ペレットに含まれる環状オレフィン系樹脂について説明する。本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン成分を共重合成分として含むものであり、環状オレフィン成分を主鎖に含むポリオレフィン系樹脂であれば、特に限定されるものではない。例えば、

(a1) 環状オレフィンの付加重合体又はその水素添加物、

(a2) 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、

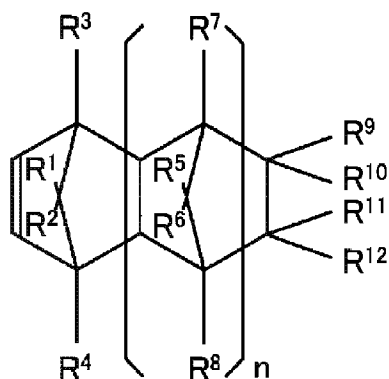
(a3) 環状オレフィンの開環（共）重合体又はその水素添加物、を挙げることができる。

[0026] また、本発明に用いられる環状オレフィン成分を共重合成分として含む環状オレフィン系樹脂としては、

(a4) 上記(a1)～(a3)の樹脂に、さらに極性基を有する不飽和化合物をグラフト及び／又は共重合したもの。

- [0027] 極性基としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、エステル基、ヒドロキシル基等を挙げることができ、極性基を有する不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～10)エステル、マレイン酸アルキル(炭素数1～10)エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等を挙げることができる。
- [0028] 本発明においては、上記の環状オレフィン成分を共重合成分として含む環状オレフィン系樹脂(a1)～(a4)は、1種単独であっても、二種以上を混合使用してもよい。
- [0029] また、本発明に用いられる環状オレフィン成分を共重合成分として含む環状オレフィン系樹脂としては、市販の樹脂を用いることも可能である。市販されている環状オレフィン系樹脂としては、例えば、TOPAS(登録商標)(Topas Advanced Polymers社製)、アペル(登録商標)(三井化学社製)、ゼオネックス(登録商標)(日本ゼオン社製)、ゼオノア(登録商標)(日本ゼオン社製)、アートン(登録商標)(JSR社製)等を挙げることができる。
- [0030] 本発明の組成物に好ましく用いられる(a2)環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体としては、特に限定されるものではない。特に好ましい例としては、〔1〕炭素数2～20の α -オレフィン成分と、〔2〕下記一般式(I)で示される環状オレフィン成分と、を含む共重合体を挙げることができる。

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、 R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とは、互いに環を形成していてもよい。また、 n は、0又は正の整数を示し、 n が2以上の場合には、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[0031] 〔〔1〕炭素数2～20の α -オレフィン成分〕

本発明に好ましく用いられる環状オレフィン成分とエチレン等の他の共重合成成分との付加重合体の共重合成成分となる炭素数2～20の α -オレフィンは、特に限定されるものではない。例えば、特開2007-302722と同様のものを挙げることができる。また、これらの α -オレフィン成分は、1種単独でも2種以上を同時に使用してもよい。これらの中では、エチレンの単独使用が最も好ましい。

[0032] 〔〔2〕一般式(I)で示される環状オレフィン成分〕

本発明に好ましく用いられる環状オレフィン成分とエチレン等の他の共重合成成分との付加重合体において、共重合成成分となる一般式(I)で示される環状オレフィン成分について説明する。

[0033] 一般式(I)における $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものである。

- [0034] $R^1 \sim R^8$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。
- [0035] また、 $R^9 \sim R^{12}$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ステアリル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等の置換又は無置換の芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、その他アルキル基にアリール基が置換したアラルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。
- [0036] R^9 と R^{10} 、又は R^{11} と R^{12} とが一体化して2価の炭化水素基を形成する場合の具体例としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等のアルキリデン基等を挙げることができる。
- [0037] R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とが、互いに環を形成する場合には、形成される環は単環でも多環であってもよく、架橋を有する多環であってもよく、二重結合を有する環であってもよく、またこれらの環の組み合わせからなる環であってもよい。また、これらの環はメチル基等の置換基を有してもよい。
- [0038] 一般式（I）で示される環状オレフィン成分の具体例としては、特開2007-302722と同様のものを挙げることができる。
- [0039] これらの環状オレフィン成分は、1種単独でも、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。上記公報に記載の具体例の中では、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン（慣用名：ノルボルネン）を単独使用することが好ましい。
- [0040] 〔1〕炭素数2～20の α -オレフィン成分と〔2〕一般式（I）で表さ

れる環状オレフィン成分との重合方法及び得られた重合体の水素添加方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法に従って行うことができる。ランダム共重合であっても、ブロック共重合であってもよい。

[0041] また、用いられる重合触媒についても特に限定されるものではなく、チーグラ－・ナッタ系、メタセシス系、メタロセン系触媒等の従来周知の触媒を用いて周知の方法により得ることができる。本発明に好ましく用いられる環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体又はその水素添加物は、メタロセン系触媒やチーグラ－・ナッタ系触媒を用いて製造されることが好ましい。

[0042] メタセシス触媒としては、シクロオレフィンの開環重合用触媒として公知のモリブデン又はタングステン系メタセシス触媒（例えば、特開昭58-127728号公報、同58-129013号公報等に記載）が挙げられる。また、メタセシス触媒で得られる重合体は無機担体担持遷移金属触媒等を用い、主鎖の二重結合を90%以上、側鎖の芳香環中の炭素-炭素二重結合の98%以上を水素添加することが好ましい。

[0043] 上記のような方法で得られた環状オレフィン系樹脂のガラス転移点は特に限定されないが、70℃以上100℃以下、又は130℃以上150℃以下であることが好ましい。なお、ガラス転移点（ T_g ）は、DSC法（JISK7121記載の方法）によって昇温速度10℃/分の条件で測定した値を採用する。

[0044] 〔その他共重合成分〕

本発明の組成物に特に好ましく用いられる（a2）環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体は、上記の〔1〕炭素数2～20の α -オレフィン成分と、〔2〕一般式（I）で示される環状オレフィン成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。

[0045] 任意に共重合されていてもよい不飽和単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素-炭素二重結合を1分子内に2個以上含む炭化

水素系単量体等を挙げることができる。炭素－炭素二重結合を1分子内に2個以上含む炭化水素系単量体の具体例としては、特開2007-302722と同様のものを挙げることができる。

[0046] <水添石油樹脂>

本発明に使用可能な水添石油樹脂は、JIS K2207に準拠の方法で測定される軟化点が環状オレフィン系樹脂のガラス転移点+40℃以下であれば特に限定されず従来公知のものを用いることができる。従来公知の水添石油樹脂としては、例えば、C5-芳香族系水添石油樹脂、水素化C9系石油樹脂、水素化ジシクロペンタジエン系石油樹脂、水素化テルペン樹脂、水素化クマロン・インデン樹脂等があげられる。環状オレフィン系樹脂の透明性を損なわないように、より透明性の高い水添石油樹脂であることが好ましい。透明性の特に高い水添石油樹脂としては、アイマープ（登録商標）（出光興産社製）、アルコン（登録商標）（荒川化学工業社製）等が挙げられる。

[0047] 本発明では水添の石油樹脂を用いることが特徴である。未水添の石油樹脂は色調が悪く、高い透明性を特徴とする環状オレフィン系樹脂を用いる成形体には適さないからである。水素添加率は特に限定されないが、80%以上であることが好ましい。水素添加率が80%以上であれば、環状オレフィン系樹脂の透明性を損なわないためである。

[0048] 本発明の水添石油樹脂は、軟化点が環状オレフィン系樹脂のガラス転移点+40℃以下である。石油樹脂の軟化点を上記範囲にすることで、ゲル状物の発生を低減することができ、表面が平滑な成形体を得ることができる。環状オレフィン系樹脂ペレットが溶け始める前に石油樹脂ペレットが溶け始めることで、環状オレフィン系樹脂ペレットに対してスクリュウから強力なせん断力がかかることを防ぐためと推測される。水添石油樹脂のより好ましい軟化点の範囲は、(T_g-40)℃以上(T_g+30)℃以下である。

[0049] 特に、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、70℃以上100℃以下である場合には、水添石油樹脂の軟化点は、130℃以下であることが好ま

しい。より好ましくは 90°C 以上 120°C 以下である。また、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が 130°C 以上 150°C 以下である場合には、水添石油樹脂の軟化点は 150°C 以下であることが好ましい。より好ましくは 100°C 以上 140°C 以下である。上記のような関係が、環状オレフィン系樹脂と水添石油樹脂との間にあることで、さらにゲル低減の効果が高まるからである。

[0050] 本発明のペレット混合物は、環状オレフィン系樹脂ペレット100質量部に対して水添石油樹脂ペレットを、1質量部を超えて20質量部以下含有させる。1質量部を超えていればゲル低減の効果が得られるため好ましい。また、水添石油樹脂はゲル状物の発生を抑えるために含有させるものであり、本来その含有量は少ない方が好ましい。水添石油樹脂ペレットの含有量が20質量部以下であれば、得られる成形体は、環状オレフィン系樹脂としての性能を充分に発揮することができる。好ましい水添石油樹脂ペレットの含有量は、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して2質量部以上10質量部以下である。

[0051] 本発明のペレット混合物を原料として成形体を成形することで、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることができる。

[0052] 本発明のペレット混合物は、フィルム、射出成形品、繊維、シート、パイプ、発泡体、異形押出品、その他ペレットで加工されるもの全てに適用することができる。

[0053] <成形体の製造方法>

本発明の成形体の製法方法は、環状オレフィン系樹脂ペレットと、水添石油樹脂ペレットと、をドライブレンドすることを特徴とする。ドライブレンドすることにより、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることができる。環状オレフィン系樹脂に水添石油樹脂を内添させても本発明の効果をj得ることはできない。

[0054] 上記の通り、ドライブレンドする工程を備えるものであれば、成形条件、成形方法等は特に限定されず、使用する環状オレフィン系樹脂の種類、水添石油樹脂の種類、所望の成形体の形状等に応じて、成形条件、成形方法は適宜変更することができる。

[0055] 従来公知の成形方法としては、例えば射出成形、射出圧縮成形、ガスアシスト法射出成形、押出成形、多層押出成形、回転成形、熱プレス成形、ブロー成形、発泡成形等の方法が挙げられる。

[0056] <成形体>

本発明のペレット混合物を成形して得られる成形体の種類は特に限定されず、例えば、射出成形体、チューブ、シート、フィルム、パイプ、ボトル等に成形することができる。これらの中でも、特にフィルムであることが好ましい。

[0057] 通常、ゲル発生等の問題解決のために環状オレフィン系樹脂に添加剤を配合すると、成形体の物性が低下してしまうことが知られている。しかしながら、本発明の成形体は、物性がほとんど低下しないことが特徴である。例えば、透明性が低下しないこと、ガラス転移点の低下が5℃以内であること等が挙げられる。なお、透明性の判断は目視で行った。

実施例

[0058] 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。

[0059] <材料>

環状オレフィン系樹脂A：TOPAS 8007F-04 (Topas Advanced Polymers社製)、ガラス転移点78℃

環状オレフィン系樹脂B：TOPAS 6013F-04 (Topas Advanced Polymers社製)、ガラス転移点138℃

水添石油樹脂A：C5-芳香族系水添石油樹脂 (アイマープP-90 (出光興産社製))

水添石油樹脂B：C5-芳香族系水添石油樹脂 (アイマープP-100 (出

光興産社製))

水添石油樹脂C : C5-芳香族系水添石油樹脂 (アイマープP-125 (出光興産社製))

水添石油樹脂D : C5-芳香族系水添石油樹脂 (アイマープP-140 (出光興産社製))

水添石油樹脂E : 水素化C9系石油樹脂 (アルコンP90 (荒川化学社製))

水添石油樹脂F : 水素化C9系石油樹脂 (アルコンP115 (荒川化学社製))

<装置>

フィルム成形機 : $\phi 20\text{ mm}$ プラストミル押出機 (東洋精機製作所製)

150 mm巾Tダイ

[0060] <実施例1から8>

表1に記載する材料、配合比にて、環状オレフィン系樹脂ペレットと、水添石油樹脂ペレットとを混合し本発明のペレット混合物を得た。ホッパー口に窒素を流入しながら、このペレット混合物を成形機に供給し、以下の成形条件でTダイにて実施例のフィルムを作製した。得られたフィルムの大きさは長さ10 m $\times$ 巾12 cm $\times$ 厚み50 μm であった。

[成形条件]

スクリュー : 単軸フルフライトスクリュー

フィード量 : フルフィード

スクリュー回転数 : 70 rpm

押出量 : 3 kg/h

ロール温度 : 60 $^{\circ}\text{C}$

押出温度 : (C1) 210 $^{\circ}\text{C}$ 、(C2からC4) 230 $^{\circ}\text{C}$

ダイ温度 : 230 $^{\circ}\text{C}$

[0061] <比較例1から3>

表1に記載する材料、配合比にて、環状オレフィン系樹脂ペレットと、水

添石油樹脂ペレットと、を混合し本発明のペレット混合物を得た。実施例と同様にして同じ大きさのフィルムを作製した。

[0062] <比較例 4>

表 1 に記載する材料、配合比にて、環状オレフィン系樹脂ペレットと、水添石油樹脂ペレットと、をあらかじめ二軸スクリーを有する押出機にて可塑化混練し、混合ペレットを調整した。この混合ペレットを用いて実施例と同様の方法で実施例と同じ大きさのフィルムを作製した。

[0063] <評価>

実施例及び比較例のフィルムについて、8 cm × 5.5 cm の範囲を目視にて観察し 5 点法にて評価を行った。評価結果を表 1 に示した。

評価 1 : 観察範囲内に無数のゲル状物が認められ全く実用には適さない。

評価 2 : 評価 1 と評価 3 の中間的な状態。

評価 3 : 観察範囲内にゲル状物は認められるが、用途によっては実用可能。

評価 4 : 評価 3 と評価 5 の中間的な状態。

評価 5 : 観察範囲内にゲル状物は認められない。

なお、ゲル状物周辺のフィルムを切り出し、シクロヘキサンに室温にて浸漬させたところ、ゲル状物のみ不溶であった。

[0064] [表1]

	環状オレフィン系樹脂	T _g (°C)	質量部	水添石油樹脂	軟化温度 (°C)	質量部	外観評価
実施例 1	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 A	90	3	5
実施例 2	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 A	90	5	5
実施例 3	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 B	100	5	5
実施例 4	環状オレフィン系樹脂 B	138	100	水添石油樹脂 B	100	5	5
実施例 5	環状オレフィン系樹脂 B	138	100	水添石油樹脂 C	125	5	5
実施例 6	環状オレフィン系樹脂 B	138	100	水添石油樹脂 D	140	5	5
実施例 7	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 E	90	5	5
実施例 8	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 F	115	5	4
比較例 1	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 C	125	5	2
比較例 2	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 D	140	5	1
比較例 3	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 B	100	1	3
比較例 4	環状オレフィン系樹脂 A	78	100	水添石油樹脂 B	100	5	1

[0065] 表 1 の実施例 8 及び比較例 1、2 の結果から明らかなように、水添石油樹脂の軟化点（J I S K 2 2 0 7 に準拠の方法で測定される軟化点）が、環

状オレフィン系樹脂のガラス転移点 + 40℃以下であれば、ゲル状物の発生が抑えられることが確認された。

[0066] 表1の実施例1と比較例3の結果から明らかなように、水添石油樹脂の含有量が1質量部を超えると、ゲル状物発生が抑えられることが確認された。

[0067] 表1の実施例と比較例4の結果から明らかなように、環状オレフィン系樹脂に水添石油樹脂を内添すると効果が無く、ドライブレンドでなければゲル状物の発生を抑える効果は出ないことが確認された。

[0068] 図1には、環状オレフィン系樹脂Aを用いた場合の、水添石油樹脂の軟化点と外観評価との関係を示す図である。水添石油樹脂の軟化点が、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点 + 40℃以下であれば、外観評価は3を超えることが確認された。

[0069] また、実施例2、5、6で得られたフィルムを用いてガラス転移点を測定し、環状オレフィン系樹脂単独の場合のガラス転移点と比較をした。その結果、実施例2では1.5℃の低下、実施例5では2.6℃の低下、実施例6では1.8℃の低下であり、いずれも、ガラス転移点はほとんど低下していなかった。このように水添石油樹脂の添加は環状オレフィン系樹脂のガラス転移点にほとんど影響を与えないことが確認された。

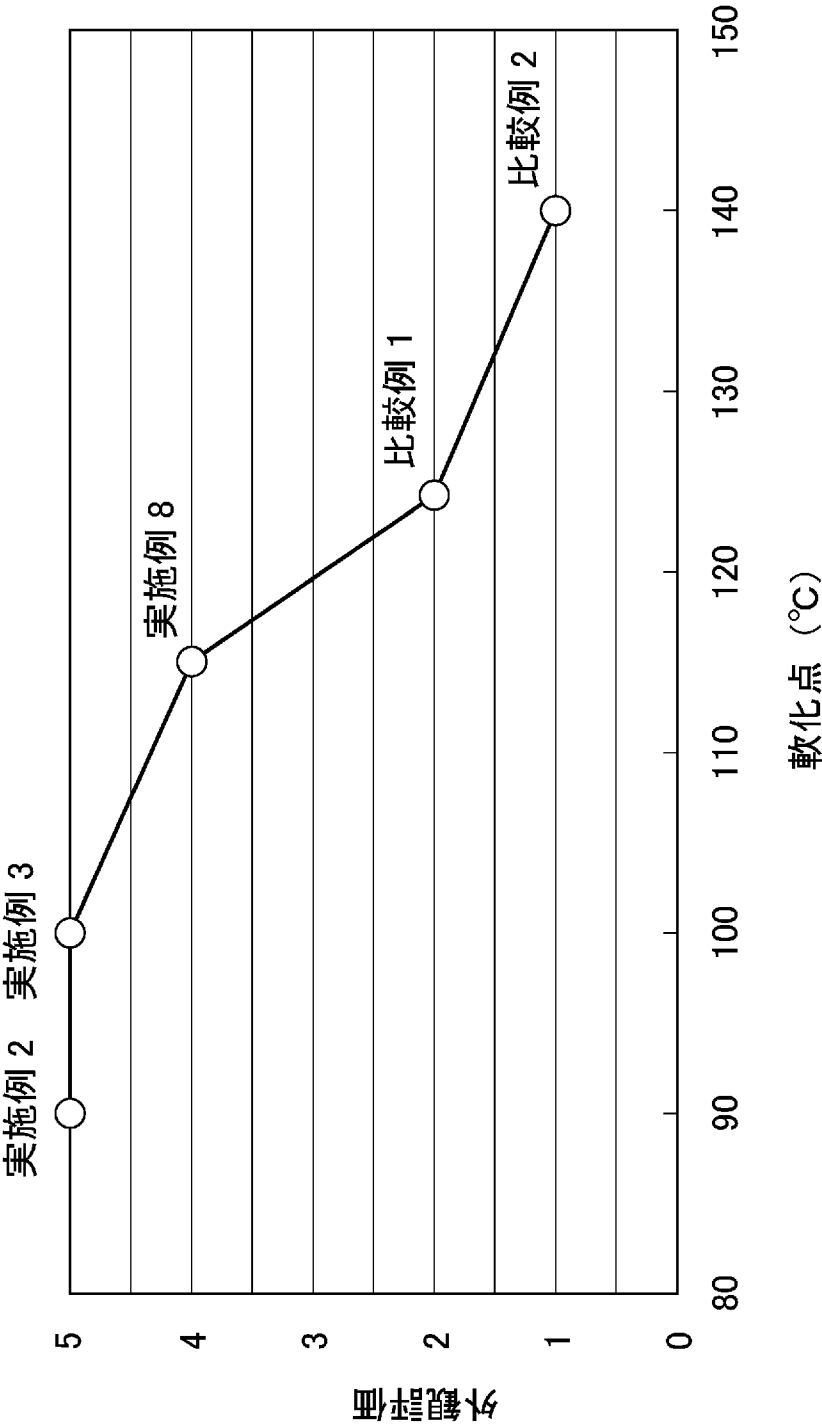
[0070] 以上の通り、本発明によれば、環状オレフィン系樹脂の持つ様々な優れた物性を保持し、様々な場面で使用可能でありながら、ゲル状物の発生を効果的に抑えることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 環状オレフィン系樹脂ペレット100質量部に対して、水添石油樹脂ペレットを、1質量部を超えて20質量部以下含み、
前記水添石油樹脂の軟化点が、前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点+40℃以下であるペレット混合物。
- [請求項2] 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、70℃以上100℃以下であり、
前記水添石油樹脂の軟化点が、130℃以下である請求項1に記載のペレット混合物。
- [請求項3] 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、130℃以上150℃以下であり、
前記水添石油樹脂の軟化点が、150℃以下である請求項1に記載のペレット混合物。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれかに記載のペレット混合物を成形してなる成形体。
- [請求項5] 環状オレフィン系樹脂を含む成形体の製造方法であって、
前記環状オレフィン系樹脂100質量部に対して、水添石油樹脂を1質量部を超えて20質量部以下含み、
前記水添石油樹脂の軟化点が、前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点+40℃以下であり、
前記環状オレフィン系樹脂のペレットと、前記水添石油樹脂のペレットと、をドライブレンドする工程後に成形する成形体の製造方法。
- [請求項6] 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、70℃以上100℃以下であり、
前記水添石油樹脂の軟化点が、130℃以下である請求項5に記載の成形体の製造方法。
- [請求項7] 前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、130℃以上150℃以下であり、

前記水添石油樹脂の軟化点が、 150°C 以下である請求項5に記載の成形体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/063561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L45/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L57/02(2006.01)i, C08L65/00(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)

C08L45/00, C08J3/20, C08L57/02, C08L65/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
X	JP 2004-066533 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 04 March 2004 (04.03.2004), paragraphs [0013] to [0018], [0024], [0033] to [0039] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-021756 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 01 February 2007 (01.02.2007), paragraphs [0057], [0070] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-018781 A (JSR Corp.), 22 January 2004 (22.01.2004), paragraphs [0097] to [0106], [0110] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 October, 2009 (19.10.09)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2009 (02.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L45/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L57/02(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L45/00, C08J3/20, C08L57/02, C08L65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-066533 A (三菱樹脂株式会社) 2004.03.04, 段落 0013-0018, 0024, 0033-0039 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2007-021756 A (三菱樹脂株式会社) 2007.02.01, 段落 0057, 0070 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2004-018781 A (J S R株式会社) 2004.01.22, 段落 0097-0106, 0110 (ファミリーなし)	1 - 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高

4 J

8 8 2 7

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