



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835842 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 200880112599.0

B29C 49/06 (2006.01)

(22) 申请日 2008.08.05

B29K 45/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B29L 7/00 (2006.01)

2007-275237 2007.10.23 JP

B29L 22/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010.04.21

US 6255396 B1, 2001.07.03, 实施例 III.

CN 101023381 A, 2007.08.22, 实施例 6.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/063992 2008.08.05

审查员 肖刚

(87) PCT申请的公布数据

W02009/054172 JA 2009.04.30

(73) 专利权人 宝理塑料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中根敏雄 池田大作

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 45/00 (2006.01)

B29C 47/78 (2006.01)

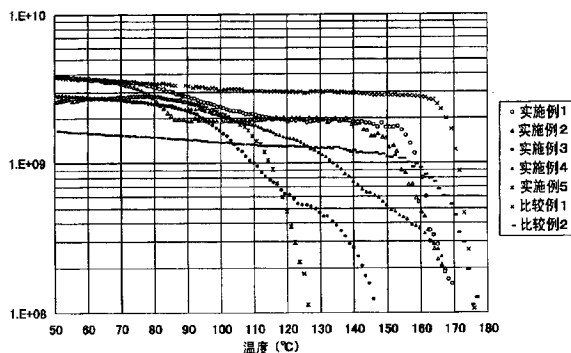
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

环状烯烃树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供可控制环状烯烃树脂的柔软性、且在超过 140℃的环境下可成形的环状烯烃树脂组合物、使用其的环状烯烃树脂薄膜、环状烯烃树脂预成形体等。该环状烯烃树脂组合物含有 T<sub>g</sub> 相差 10℃ 以上的 2 种以上环状烯烃共聚物树脂,其在 120℃ 下的储能弹性模量 (E' <sub>120</sub>) 与在 50℃ 下的储能弹性模量 (E' <sub>50</sub>) 的比 (E' <sub>120</sub>/E' <sub>50</sub>) 在 0.15 ~ 0.65 的范围。



1. 一种环状烯烃树脂组合物,其特征在于,其为含有  $T_g$  相差  $10^\circ\text{C}$  以上的 3 种以上环状烯烃共聚物树脂的环状烯烃树脂组合物,其在  $120^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在  $50^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 在  $0.15 \sim 0.65$  的范围,

具有最高  $T_g$  的环状烯烃树脂与具有最低  $T_g$  的环状烯烃树脂的  $T_g$  的差为  $70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ,

含有 3 种以上  $T_g$  相差  $10^\circ\text{C}$  以上的环状烯烃树脂,

所述环状烯烃树脂组合物在  $150^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{150}$ ) 为  $1 \times 10^8$  以上。

2. 通过将权利要求 1 所述的环状烯烃树脂组合物熔融挤出成形而成膜的环状烯烃树脂薄膜。

3. 通过将权利要求 1 所述的环状烯烃树脂组合物注射成形而成形的环状烯烃树脂预成型体。

4. 一种赋形薄膜的制造方法,其特征在于,将通过将环状烯烃树脂组合物熔融挤出成形而成膜的环状烯烃树脂薄膜,在低于构成其的环状烯烃树脂中  $T_g$  最高的环状烯烃树脂的  $T_g$  的温度下进行赋形,

其中所述环状烯烃树脂组合物含有  $T_g$  相差  $10^\circ\text{C}$  以上的 3 种以上环状烯烃共聚物树脂,该环状烯烃树脂组合物在  $120^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在  $50^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 在  $0.15 \sim 0.65$  的范围,

所述环状烯烃树脂组合物在  $150^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{150}$ ) 为  $1 \times 10^8$  以上。

5. 一种注射拉伸吹塑成形品的制造方法,其特征在于,将通过将环状烯烃树脂组合物注射成形而成形的环状烯烃树脂预成型体,在低于构成其的环状烯烃树脂中  $T_g$  最高的环状烯烃树脂的  $T_g$  的温度下进行赋形,

其中所述环状烯烃树脂组合物含有  $T_g$  相差  $10^\circ\text{C}$  以上的 3 种以上环状烯烃共聚物树脂,该环状烯烃树脂组合物在  $120^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在  $50^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 在  $0.15 \sim 0.65$  的范围,

所述环状烯烃树脂组合物在  $150^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{150}$ ) 为  $1 \times 10^8$  以上。

## 环状烯烃树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种适于在高温环境下使用的环状烯烃树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 环状烯烃共聚物树脂因具有优异的透明性而被用于光学用途中。此外,由于环状烯烃聚合物的耐热性和水蒸气阻隔性良好,因此,在包装材料和一般工业用片材领域中也受到了注目。尤其通过有效利用作为非晶性聚合物的特征,还被应用于通过将片材或预成形体加热至玻璃化转变温度附近的软化处理温度而进行成形的真空成形、压空成形等方法中。

[0003] 然而,环状烯烃共聚物树脂由于升温时在玻璃化转变温度前后的软化行为剧烈,因此可能会出现例如在玻璃化转变温度附近使用时或软化成形时薄膜和片材会局部破损;或者在注射拉伸吹塑成形时预成形体破裂的情况。

[0004] 为了控制环状烯烃树脂的柔软性,而进行了若干次组合玻璃化转变温度不同的环状烯烃树脂的尝试。

[0005] 在日本特开平 9-278974 中公开了如下内容:由在频率 10Hz、温度 30℃ 下测定的储能弹性模量为  $5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  以上的烯烃系树脂与环状烯烃系无规共聚物混合而成的主要的玻璃化转变温度处于 55 ~ 90℃ 的范围的组合物,其所形成的热收缩性环状烯烃系聚合物软管挺度优异。

[0006] 此外,在日本特开平 11-80492 中公开了如下内容:由玻璃化转变温度为 140 ~ 105℃ 的环状烯烃系共聚物和玻璃化转变温度为 100 ~ 60℃ 的环状烯烃系共聚物共混而成的环状烯烃系共聚物组合物,其拉伸吹塑成形出的瓶耐冲击性和耐热性综合优异,热填充后的透明性也优异。

[0007] 然而,这些方法是设定在较低温范围下成形或实际使用,而在超过 140℃ 的环境下无法使用该方法。例如可列举热固性树脂的用于固化模中的脱模薄膜。

[0008] 专利文献 1:日本特开平 9-278974 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开平 11-80492 号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明是为了解决以上所述的问题而作出的,其目的在于提供一种可控制环状烯烃树脂的柔软性、且在超过 140℃ 的环境下可成形的环状烯烃树脂组合物。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 为了解决上述问题,本发明人等进行了深入的研究,结果发现,通过共混特定的环状烯烃共聚物,可以解决上述问题,从而完成了本发明。更具体而言,本发明提供了以下所述的技术方案。

[0014] (1) 一种环状烯烃树脂组合物,其特征在于,其为含有 Tg 相差 10℃ 以上的环状烯

烃共聚物树脂的环状烯烃树脂组合物,且 120℃下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在 50℃下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 在 0.15 ~ 0.65 的范围。

[0015] 根据 (1) 的方案,120℃下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在 50℃下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 为 0.15 ~ 0.65,优选在 0.35 ~ 0.60 的范围,由此可以缓和升温时的玻璃化转变温度前后的软化行为。因此,即使在超过 140℃的高温环境下,也具有柔软性,还可以提高软化成形时的成形性。

[0016] 本发明的环状烯烃树脂组合物通常具有高储能弹性模量。以往的环状烯烃树脂组合物在玻璃化转变温度附近储能弹性模量急剧降低之前,均显示出大致恒定的储能弹性模量,在高温下的柔软性差。但是,若使用本发明的环状烯烃树脂组合物的话,成形时变为低储能弹性模量,因此,可以容易地成形。这是由于,在玻璃化转变温度附近的温度下储能弹性模量急剧降低之前,从 90℃到 120℃左右储能弹性模量降低,之后,在到达玻璃化转变温度 150℃附近之前维持该储能弹性模量。此外,储能弹性模量降低后,在一定的温度范围内储能弹性模量不发生变化,因此,还可以提高生产率。

[0017] 关于比值 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ),采用 120℃下的储能弹性模量和 50℃下的储能弹性模量作为计算比值的基准。有关前者,若以更高温下的值为基准的话,则其温度越接近玻璃化转变温度储能弹性模量越是急剧降低。因此,降低的程度导致上述比值变化较大,因而不能用作基准。另一方面,本发明的环状烯烃树脂组合物在从 120℃到 155℃左右,几乎看不出储能弹性模量的变化。其结果为,120℃储能弹性模量成为表示成形时的储能弹性模量的基准。以 50℃为基准时也是出于同样的考虑,由于降低前储能弹性模量几乎不发生变化,因此 50℃储能弹性模量可以说是表示降低前的环状烯烃树脂的储能弹性模量。

[0018] 具有最高 Tg 的环状烯烃树脂与具有最低 Tg 的环状烯烃树脂的 Tg 的差优选为 30℃~ 130℃,更优选为 70℃~ 120℃。不足 30℃时共混物的 Tg 的中间区域中出现单一的 Tg,在其附近的温度下储能弹性模量急剧降低,因此不优选。超过 130℃时,耐热性降低,因此不优选。

[0019] 具有最高 Tg 的环状烯烃树脂的 Tg 的值优选为 120℃~ 200℃,更优选为 140℃~ 190℃。在 120℃以上时,可以充分期待实用的耐热性,因此是优选的,在 200℃以下时熔融成形性优异,因此是优选的。

[0020] 具有最低 Tg 的环状烯烃树脂的 Tg 的值优选为 70℃~ 100℃。不足 70℃时耐热性不足,因此是不优选的。超过 100℃时,难以调整储能弹性模量的阶段性变化,因此不优选。

[0021] (2) 根据 (1) 所述的环状烯烃树脂组合物,其特征在于,150℃下的储能弹性模量 ( $E'_{150}$ ) 为  $1 \times 10^8$  以上。

[0022] 根据 (2) 的方案,150℃下的储能弹性模量 ( $E'_{150}$ ) 为  $1 \times 10^8$  以上时,可保持其刚性,且耐热性优异。

[0023] (3) 根据 (1) 或 (2) 所述的环状烯烃树脂组合物,其特征在于,其含有 3 种以上 Tg 相差 10℃以上的环状烯烃树脂。

[0024] 根据 (3) 的方案,通过使用 3 种以上 Tg 相差 10℃以上的环状烯烃树脂,升温时储能弹性模量发生阶段性地降低,因此可以更精确地控制软化行为。

[0025] “含有 3 种以上 Tg 相差 10℃以上的环状烯烃树脂”是指,例如,可列举某环状烯烃树脂的 Tg 比 Tg 最低的环状烯烃树脂的 Tg 高 10℃以上,比 Tg 最高的环状烯烃树脂的 Tg 低

10℃以上的情况。但是,并不限于以上所述的情况,只要是 T<sub>g</sub> 最低的环状烯烃树脂和 T<sub>g</sub> 最高的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 之差为 10℃以上,且含有一种以上其他环状烯烃树脂的环状烯烃树脂组合物,则没有特别的限制。

[0026] 与含 2 种的情况相比,通过含 3 种环状烯烃树脂,可以防止储能弹性模量的急剧降低,由于升温时储能弹性模量越发地出现阶段性地降低,因此在能够更精确地控制软化行为的方面是有利的。与此相对,含 2 种的情况,由于直至更高温下也能够将储能弹性模量保持为一定,因此是有利的。

[0027] 具有最高 T<sub>g</sub> 的环状烯烃树脂与具有最低 T<sub>g</sub> 的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 的差优选为 30℃~130℃,更优选为 70℃~120℃。在 30℃以下时共混物的 T<sub>g</sub> 的中间区域中出现单一的 T<sub>g</sub>,在其附近的温度下储能弹性模量急剧降低,因此不优选。超过 130℃时,耐热性降低,因此不优选。

[0028] 具有最高 T<sub>g</sub> 的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 的值优选为 120℃~200℃,更优选为 140℃~190℃。在 120℃以上时,可以充分期待实用的耐热性,因此是优选的,在 200℃以下时熔融成形性优异,因此是优选的。

[0029] 具有最低 T<sub>g</sub> 的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 的值优选为 70℃~100℃。不足 70℃时耐热性不足,因此是不优选的。超过 100℃时,难以调整储能弹性模量的阶段性变化,因此不优选。

[0030] (4) 通过将 (1)~(3) 中任一项所述的环状烯烃树脂组合物熔融挤出成形而成膜的环状烯烃树脂薄膜。

[0031] 根据 (4) 的方案,通过将环状烯烃树脂组合物制成薄膜状,利用耐热性和高温下的易成形性而具有各种各样的用途。作为需要耐热性、高温下的易成形性的薄膜,例如可列举脱模薄膜。

[0032] (5) 一种赋形薄膜的制造方法,其特征在于,将 (4) 所述的环状烯烃树脂薄膜,在低于构成其的环状烯烃树脂中 T<sub>g</sub> 最高的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 的温度下进行赋形。

[0033] 根据 (5) 的方案,在上述条件下进行软化成形时,在储存弹性模量急剧降低前一定能进行成形。因此,可以防止成形时的薄膜的破裂等,从而可以提高生产率。

[0034] (6) 通过将 (1)~(3) 中任一项所述的环状烯烃树脂组合物注射成形而成形的环状烯烃树脂预成形体。

[0035] (7) 一种注射拉伸吹塑成形品的制造方法,其特征在于,将 (6) 所述的环状烯烃树脂组合物预成形体,在低于构成其的环状烯烃树脂中 T<sub>g</sub> 最高的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 的温度下进行赋形。

[0036] 根据 (6)、(7) 的方案,若在成形时使用柔软性好、易于成形的环状烯烃树脂组合物而制成环状烯烃树脂预成形体,并使用其进行吹塑成形的话,则可以防止在膨胀过程中预成形体发生破裂。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明,可以控制环状烯烃树脂组合物的柔软性,且在超过 140℃的环境下易于成形。由于成形时储能弹性模量降低、柔软性变得良好、易于成形,因此,有效利用环状烯烃树脂的耐热性等优点,可以成形为各种各样的形状。

附图说明

[0039] 图 1 为表示实施例和比较例的温度与储能弹性模量的关系的图表。

### 具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明,本发明不受以下实施方式的任何限制,可以在本发明的目的范围内加以适当变更后来实施。另外,对于重复说明的部分,有时适当省略说明,这并非对发明的主旨的限定。

[0041] 即,本发明涉及一种环状烯烃树脂组合物,其特征在于,通过含有 T<sub>g</sub> 相差 10℃ 以上的环状烯烃树脂,使得 120℃ 下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在 50℃ 下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 在 0.15 ~ 0.65 的范围。

[0042] 所述环状烯烃树脂为主链由碳-碳键组成、且在主链的至少一部分具有环状烃结构的高分子化合物。该环状烃结构是通过使用以降冰片烯或四环十二烯为代表的、环状烃结构中具有至少一个烯键式双键的化合物(环状烯烃)作为单体而被引入的。

[0043] 环状烯烃树脂可分类为环状烯烃的加成(共)聚合物或其加氢物(1)、环状烯烃和  $\alpha$ -烯烃的加成共聚物或其加氢物(2)、环状烯烃的开环(共)聚合物或其加氢物(3)。

[0044] 作为环状烯烃的具体例,可列举环戊烯、环己烯、环辛烯;环戊二烯、1,3-环己二烯等单环的环状烯烃;

[0045] 双环 [2.2.1] 庚-2-烯(惯用名:降冰片烯)、5-甲基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,5-二甲基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-乙基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-丁基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-亚乙基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-己基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-辛基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-十八烷基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-亚甲基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-乙烯基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-丙烯基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯等 2 环的环状烯烃;

[0046] 三环 [4.3.0.12,5] 癸-3,7-二烯(惯用名:二环戊二烯)、三环 [4.3.0.12,5] 癸-3-烯;三环 [4.4.0.12,5] 十一碳-3,7-二烯或三环 [4.4.0.12,5] 十一碳-3,8-二烯或它们的部分加氢物(或环戊二烯和环己烯的加成物)即三环 [4.4.0.12,5] 十一碳-3-烯;5-环戊基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-环己基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-环己烯基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-苯基-双环 [2.2.1] 庚-2-烯之类的 3 环的环状烯烃;

[0047] 四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯(也简称作四环十二碳烯)、8-甲基四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-乙基四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-亚甲基四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-亚乙基四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-乙烯基四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-丙烯基-四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯之类的 4 环的环状烯烃;

[0048] 8-环戊基-四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-环己基-四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-环己烯基-四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯、8-苯基-环戊基-四环 [4.4.0.12,5.17,10] 十二碳-3-烯;四环 [7.4.13,6.01,9.02,7] 十四碳-4,9,11,13-四烯(也称为 1,4-亚甲基-1,4,4a,9a-四氢芴)、四环 [8.4.14,7.01,10.03,8] 十五碳-5,10,12,14-四烯(也称为 1,4-亚甲基-1,4,4a,5,10,10a-六氢蒽);五环 [6.6.1.13,6.02,7.09,14]-4-十六碳烯、五环 [6.5.1.13,6.02,7.09,13]-4-十五碳烯、五环 [7.4.0.02,7.13,6.110,13]-4-十五碳烯;七环 [8.7.0.12,9.14,7.111,17.03,8.012,

16]-5-二十碳烯、七环 [8.7.0.12,9.03,8.14,7.012,17.113,16]-14-二十碳烯;环戊二烯的 4 聚体等多环环状烯烃。这些环状烯烃可以分别单独使用或者 2 种以上组合使用。

[0049] 作为与环状烯烃可共聚的  $\alpha$ -烯烃的具体例,可列举乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等碳原子数 2~20、优选为碳原子数 2~8 的乙烯或  $\alpha$ -烯烃等。这些  $\alpha$ -烯烃可以分别单独使用或者 2 种以上组合使用。

[0050] 环状烯烃或者环状烯烃与  $\alpha$ -烯烃的聚合方法以及所得的聚合物的加氢方法,没有特别的限制,可以按照公知的方法进行。

[0051] 环状烯烃树脂优选为乙烯与降冰片烯的加成共聚物、或乙烯与四环十二碳烯的加成共聚物。

[0052] 环状烯烃树脂的结构没有特别的限制,可以为链状、支链状、交联状,但优选为直链状。

[0053] 本发明中使用的环状烯烃树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 可为按照 JIS K7121 记载的方法在升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的条件下测定的值。

[0054] 环状烯烃树脂的  $T_g$  已知依赖于聚合物结构中的环状单体单元的含有比率,例如在降冰片烯和乙烯的无规共聚物的情况下,正如 *Macromolecules*, Vol. 31, 3421 (1998) 中记载的那样,降冰片烯含有率为 42 摩尔%以下时  $T_g$  可变成  $100^\circ\text{C}$  以下。

[0055] 此外, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 3421 (2004) 中记载了有关四环十二碳烯和乙烯的无规共聚物, 30 摩尔%四环十二碳烯共聚物的  $T_g$  为  $103^\circ\text{C}$ 。

[0056] 但是,本发明中使用的环状烯烃树脂并不限定共聚单体的种类或顺序结构,而应该是始终以通过 DSC 得到的  $T_g$  测定结果来规定的。

[0057] 另外,本发明中规定的储能弹性模量是通过固体动态粘弹性测定装置在频率 1Hz、升温速度  $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的条件下测定的。

[0058] 储能弹性模量之比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 不足 0.15 时耐热性不充分,因此不优选,并且若超过 0.65 的话,则升温时的软化变化剧烈,引起片材的局部性破损或成形性不良,因此不优选。此外,可以说 0.35~0.60 为更优选的范围。

[0059] 此外,  $150^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{150}$ ) 为  $1 \times 10^8$  以上,这在重视耐热性的用途的开发方面是优选的。

[0060] 另外,通过将具有如下特征的环状烯烃树脂组合物熔融挤出成形而成膜的环状烯烃树脂薄膜、以及该薄膜的软化成形方法也同样在本发明的范围内,该环状烯烃树脂组合物的特征在于,通过含有  $T_g$  相差  $10^\circ\text{C}$  以上的环状烯烃树脂,使得  $120^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{120}$ ) 与在  $50^\circ\text{C}$  下的储能弹性模量 ( $E'_{50}$ ) 的比 ( $E'_{120}/E'_{50}$ ) 为 0.15~0.65 的范围。

[0061] 有关软化成形的成形温度,由于在低于构成环状烯烃树脂组合物的环状烯烃树脂中  $T_g$  最高的环状烯烃树脂的  $T_g$  的温度下进行成形,可以维持优异的成形性,因此优选在该温度下进行成形。

[0062] 或者,通过将具有如下特征的环状烯烃树脂组合物注射成形而成形的环状烯烃树脂预成形体、以及该预成形体的拉伸吹塑成形法也同样在本发明的范围内,该环状烯烃树

脂组合物的特征在于,通过含有 T<sub>g</sub> 相差 10℃ 以上的环状烯烃树脂,使得 120℃ 下的储能弹性模量 (E' <sub>120</sub>) 与在 50℃ 下的储能弹性模量 (E' <sub>50</sub>) 的比 (E' <sub>120</sub>/E' <sub>50</sub>) 在 0.15 ~ 0.65 的范围。

[0063] 有关拉伸吹塑成形的成形温度条件,优选在低于构成环状烯烃树脂组合物的环状烯烃树脂中 T<sub>g</sub> 最高的环状烯烃树脂的 T<sub>g</sub> 的温度下进行赋形。

[0064] 此外,在环状烯烃树脂中配合了其他树脂的环状烯烃树脂组合物,也包含在本发明的范围内。作为用于所述环状烯烃树脂组合物的其他树脂,只要是热塑性树脂,则可以没有特别限制地使用。若具体列举的话,可以使用高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、直链低密度聚乙烯 (LLDPE)、聚丙烯等通用的聚烯烃树脂;聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯等乙烯基树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂;尼龙 6、尼龙 66 等聚酰胺树脂等中的 1 种或 2 种以上。此外,将上述树脂改性后的热塑性弹性体也同样可以用作环状烯烃树脂组合物的原料树脂。

[0065] 树脂的共混方法可以为干混、配混 (compound) 中的任一种。

[0066] 关于环状烯烃树脂组合物的组成比,环状烯烃树脂的重量%比相对于全部组合物为 99 重量% ~ 50 重量%,优选为 95 重量% ~ 50 重量%,更优选为 93 重量% ~ 60 重量%,特别优选为 90 重量% ~ 65 重量%。

[0067] 在环状烯烃系树脂组合物中,在不损害其特性的范围内,可以根据需要添加各种配合剂。作为上述各种配合剂,只要是热塑性树脂材料中通常使用的配合剂,则没有特别的限制,例如,可列举抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、润滑剂、抗静电剂、阻燃剂、染料或颜料等着色剂、近红外线吸收剂、荧光增白剂等配合剂、填充剂等。

[0068] 本发明中所述的环状烯烃树脂和 / 或该树脂组合物的薄膜为薄膜和片材,其厚度为 0.1 μm ~ 2mm,优选为 1 μm ~ 1mm。本发明的环状烯烃系树脂薄膜可为无拉伸薄膜、单轴拉伸薄膜或双轴拉伸薄膜。薄膜的制法没有特别的限制,优选为挤出法。

[0069] 赋形是指将薄膜或预成形体制成适应用途的形状。使用本发明的环状烯烃树脂组合物时,在成形时的温度下具有适度的柔软性,因此,可以容易地获得各种各样的形状的成形品。此外,本发明的赋形薄膜的制造方法和注射拉伸吹塑成形品的制造方法,只要使原料中含有本发明的环状烯烃树脂组合物,则没有特别的限制。

[0070] 赋形薄膜不仅包括成为最终制品的薄膜,还包括作为非最终制品而在制品的制造工序中使用的薄膜 (脱模薄膜等)。

[0071] 实施例

[0072] 以下列举实施例对本发明进一步进行详细说明,但本发明不受这些实施例的限制。

[0073] 将表 1 所示的各种环状烯烃树脂颗粒按照表 2 的比率进行干混后,使用定量加料器用 30mm Φ 双螺杆挤出机在规定的温度下熔融挤出,将由此得到的实施例和比较例的颗粒用热压机成形为厚度 0.2mm 的片材,切割成 4mm × 20mm 的长方形状,将其作为样品,用 レオメトリクス 公司制造的 RSA III 型对该样品测定动态粘弹性。将其结果绘制成图表示于图 1 中。此外,将 120℃ 下的储能弹性模量 (E' <sub>120</sub>) 与在 50℃ 下的储能弹性模量 (E' <sub>50</sub>) 的比 (E' <sub>120</sub>/E' <sub>50</sub>) 的结果一并示于表 2 中。

[0074] [表 1]



[0075]

编号	商品名	化学名	玻璃化转变温度℃	制造商
A1	TOPAS 6017F-04	乙烯和降冰片烯的共聚物	180	宝理塑料
A2	TOPAS 6013F-04	乙烯和降冰片烯的共聚物	140	宝理塑料
A3	TOPAS 8007F-04	乙烯和降冰片烯的共聚物	80	宝理塑料
B1	エポリエー SP2320	LLDPE		三井化学

[0076] [表 2]

[0077]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
A1 (%)	80	50	40	60	
A2 (%)			30	20	80
A3 (%)	20	50	30	20	20
B1 (%)					
$E'_{50}$ (Pa)	$3.90 \times 10^9$	$3.88 \times 10^9$	$2.82 \times 10^9$	$2.88 \times 10^9$	$2.57 \times 10^9$
$E'_{120}$ (Pa)	$2.00 \times 10^9$	$2.03 \times 10^9$	$0.62 \times 10^9$	$1.49 \times 10^9$	$0.48 \times 10^9$
$E'_{120}/E'_{50}$	0.51	0.52	0.21	0.52	0.19
$E'_{150}$ (Pa)	$1.73 \times 10^9$	$1.35 \times 10^9$	$8.90 \times 10^7$	$5.26 \times 10^9$	-

[0078]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
A1 (%)	100	80	
A2 (%)			

A3(%)			100
B1(%)		20	
$E'_{50}$ (Pa)	$3.88 \times 10^9$	$1.65 \times 10^9$	$2.08 \times 10^9$
$E'_{120}$ (Pa)	$3.00 \times 10^9$	$1.30 \times 10^9$	熔融
$E'_{120}/E'_{50}$	0.77	0.79	-
$E'_{150}$ (Pa)	$2.89 \times 10^9$	$1.09 \times 10^9$	-

[0079] 由表 2、图 1 的结果可以确认,在实施例 1、2 中,储能弹性模量的值稍微下降后,直到大约 150℃附近储能弹性模量可以继续维持该数值。由此可见,环状烯烃树脂组合物的柔软性变高,在超过 140℃的环境下能成形。在实施例 3、4 中,可确认虽然储能弹性模量在高温下未保持一定,但可防止储能弹性模量的急剧降低,可以控制软化行为。由实施例 5 可以确认,即使使用玻璃化转变温度低的乙烯与降冰片烯的共聚物,也能够获得一定的效果。与这些实施例相对,由比较例 1 的结果可以确认,比较例 1 的储能弹性模量,在达到玻璃化转变温度之前恒定,当达到玻璃化转变温度附近时,急剧降低。在比较例 1 的情况下,由于储能弹性模量高,因而难以成形。比较例 2 也与比较例 1 同样,在玻璃化转变温度附近时储能弹性模量急剧降低。比较例 2 与比较例 1 相比,其储能弹性模量较低,由于耐热性的问题而无法在高温下使用,导致用途受限。

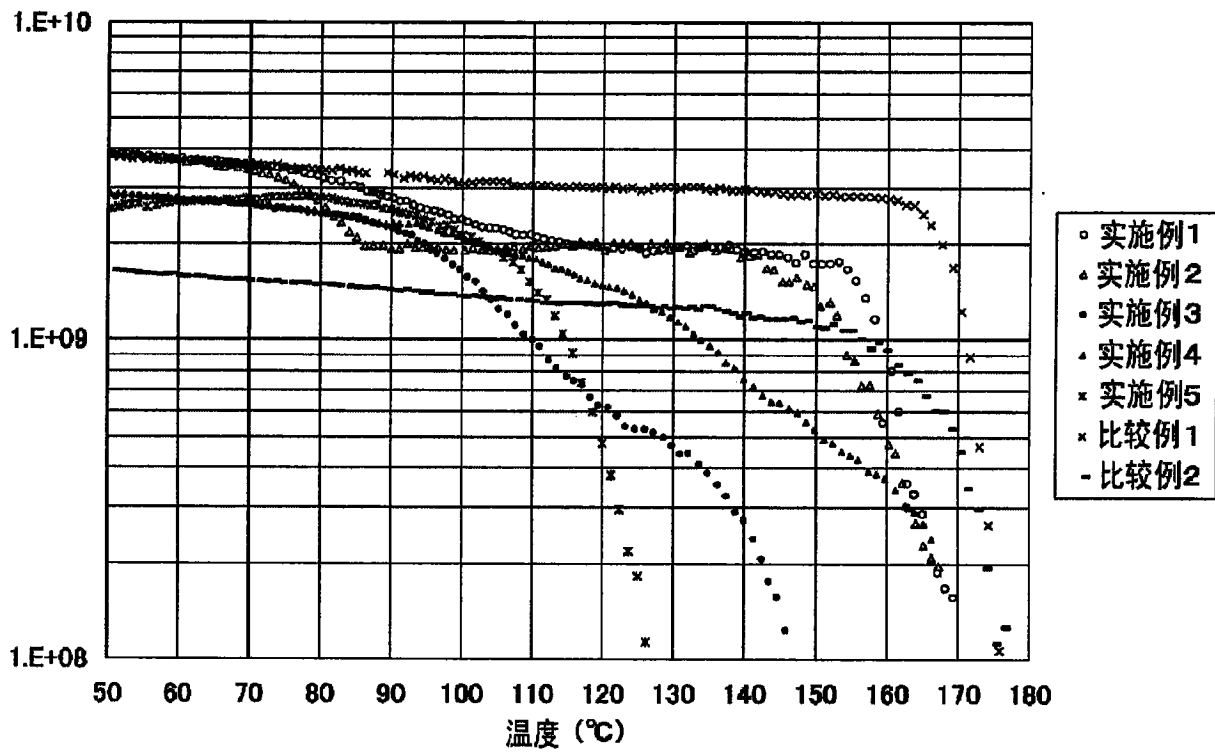


图 1