

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4745253号  
(P4745253)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.		F I
<b>B 2 9 B</b> 7/88	(2006.01)	B 2 9 B 7/88
<b>B 2 9 B</b> 7/46	(2006.01)	B 2 9 B 7/46
<b>B 2 9 K</b> 45/00	(2006.01)	B 2 9 K 45:00

請求項の数 6 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-550822 (P2006-550822)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成17年12月27日(2005.12.27)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/023973		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02006/070837	(74) 代理人	110001070
(87) 国際公開日	平成18年7月6日(2006.7.6)		特許業務法人 S S I N P A T
審査請求日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	100103218
(31) 優先権主張番号	特願2004-379369 (P2004-379369)		弁理士 牧村 浩次
(32) 優先日	平成16年12月28日(2004.12.28)	(72) 発明者	三浦 公義
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	善本 定男
			山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内

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の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状オレフィン系樹脂と添加剤とを、ベント付き二軸押出機で混練して添加剤を含有する環状オレフィン系樹脂組成物を製造するに際し、添加剤装入口が二軸押出機の排出口に最も近いベント孔の下流側に設けられ、かつ該添加剤装入口と二軸押出機の排出口との間の長さが10Dを超えて30D以下の範囲にある装入口から添加剤を装入する環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

前記ベント付き二軸押出機は、スクリュウのL/Dが39~60の範囲にある請求項1に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

前記ベント付き二軸押出機が、排出口に最も近いベント孔と添加剤装入口との間にシーリングを有する請求項1または2に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

前記ベント付き二軸押出機が、添加剤装入口から下流側0D~25Dの位置にニーディングディスク式混練部またはロータ式混練部を有する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】

前記環状オレフィン系樹脂組成物が光学部材用である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

**【請求項 6】**

前記添加剤が親水性安定剤である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の環状オレフィン樹脂組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は熱可塑性樹脂、特に環状オレフィン系樹脂と添加剤とからなる環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは二軸押出機による熔融混練時に添加剤のベントからの飛散によるロスが少なく、かつ、添加剤が十分に混練されている環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法に関する。

10

**【背景技術】****【0002】**

押出成形機は、一般に樹脂材料を入れるホッパ、材料を輸送、混練、加圧するスクリュウ、樹脂材料を外部から加熱、冷却する機能を有するシリンダ（平行）、ガス状揮発成分を排出するベント等を備え、先端にはダイスが取り付けられている。このような押出成形機を用いて成形体を製造するには、まず、樹脂材料がホッパに投入され、投入された樹脂材料は回転するスクリュウによって前方に輸送され、シリンダ側から加熱され徐々に熔融し、熔融した樹脂材料に含まれるガス状揮発成分はベント孔から排出され、そして熔融した樹脂材料は加圧され、ダイスを通過して成型される。

**【0003】**

20

押出成形機により成形体を製造する際には、樹脂に安定剤などの添加剤が配合され、添加剤は通常樹脂材料と混合されホッパから投入される。しかしながら、押出機内で樹脂材料と混練された添加剤は、その一部がベント孔から排出されることがあり、不経済であった。また、混練条件によっては、樹脂材料と添加剤との混練が不十分となることがあった。

**【0004】**

そのような問題を解決する技術として、特開 2000 - 202887 号公報には、熱可塑性樹脂に液状添加剤を添加する樹脂組成物の製造方法が開示されている。該製造方法は、液状添加剤を最終真空ベントとダイスの間に設けた供給口から添加し、更に、添加剤のベントへの逆流や分配混合機能を施すことが開示されており、該公報では、添加剤装入口からダイス間の好ましい範囲として  $L/D = 5 \sim 10$  としている。

30

**【0005】**

一方、環状オレフィン系樹脂は、その特徴である透明性を利した光学部材に適用されることが多いため、良好な光学特性が求められている。しかしながら、さまざまな添加剤について環状オレフィン系樹脂との混練を目的として特開 2000 - 202887 号公報に記載と同様の添加法を実施した場合、添加剤装入口からダイス間  $L/D = 5 \sim 10$  では良好な光学特性が維持されない問題があった。

**【0006】**

また、環状オレフィン系樹脂の吸水率は非常に低く、高温多湿試験時に樹脂中に包含してしまつた水分が凝集し、微細なクラックが発生することがある。このことを解決する手段としては、親水性の添加剤を加える必要があるが、前記の通り、既知の方法で添加すると良好な光学特性が維持されない問題があった。

40

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明の課題は、環状オレフィン系樹脂と添加剤からなる環状オレフィン系樹脂組成物を二軸押出機により製造するに際し、熔融混練時に添加剤のベントからの飛散ロスが少なく、かつ樹脂材料と添加剤との混練が十分に行いような環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法を提供することにある。また、本発明の課題は、光学部材として十分に使用に耐え得る環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記課題を解決するにあたり鋭意検討した結果、添加剤装入位置を正確に調整することにより、特に光学部材用として有用な環状オレフィン系樹脂組成物が製造できることを見出した。すなわち、本発明は、下記(1)ないし(6)の製造方法である。

(1) 環状オレフィン系樹脂と添加剤とを、ベント付き二軸押出機で混練して添加剤を含有する環状オレフィン系樹脂組成物を製造するに際し、添加剤装入口が二軸押出機の排出口に最も近いベント孔の下流側に設けられ、かつ該添加剤装入口と二軸押出機の排出口との間の長さが10Dを超えて30D以下の範囲にある装入口から添加剤を装入する環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

10

## 【0009】

(2) 前記ベント付き二軸押出機は、スクリーンのL/Dが39~60の範囲にあることを特徴とする(1)に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

(3) 前記ベント付き二軸押出機が、排出口に最も近いベント孔と添加剤装入口との間にシールリングを有する(1)または(2)に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

## 【0010】

(4) 前記ベント付き二軸押出機が、添加剤装入口から下流側0D~25Dの位置にニーディングディスク式混練部またはロータ式混練部を有する(1)乃至(3)のいずれか1項に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

20

(5) 前記環状オレフィン系樹脂組成物が光学部材用である(1)乃至(4)のいずれか1項に記載の環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法。

## 【0011】

(6) 前記添加剤が親水性安定剤である(1)乃至(4)のいずれか1項に記載の環状オレフィン樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の方法は、環状オレフィン系樹脂と添加剤との混練時に添加剤のベントからの飛散ロスが少なく経済的である。

また、ニーディングディスク式混練部またはロータ式混練部を有するベント付き二軸押出機を用いる本発明の方法は、環状オレフィン系樹脂と添加剤との混練時に添加剤のベントからの飛散ロスが少なく経済的であるとともに、樹脂材料と添加剤との混練を十分に行うことができる。

30

## 【0013】

さらに、本製造方法を用いることにより、樹脂の劣化が少なく、色相、透明性が良好で、かつ、添加剤の良好な分散によりヘイズが小さく、特に、疎水性の高い環状オレフィン系樹脂と親水性安定剤との組成物の場合、微細なクラックの生成が極めて少ない樹脂組成物を得ることができる。その結果、光学部材に極めて有用な環状オレフィン樹脂組成物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0014】

【図1】図1は本発明に用いられる二軸押出機の一例を示す概略断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0015】

- 1 ... 樹脂供給口
- 2 ... ベント孔
- 3 ... 添加剤装入口
- 4 ... シールリング
- 5 ... ニーディングディスク式混練部
- 10 ... 二軸押出機

50

- 1 1 ... スクリュー
- 1 2 ... バレル
- 1 3 ... 排出口

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法について具体的に説明する。

本発明では、環状オレフィン系樹脂と添加剤とを、ベント付き二軸押出機で混練して添加剤を含有する環状オレフィン系樹脂組成物を製造するに際し、前記添加剤を排出口に最も近いベント孔の下流側に設けられた添加剤装入口から装入している。

10

【0017】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法に用いられる二軸押出機としては、例えば図1に示すような押出機が挙げられる。図1は本発明に用いられる二軸押出機の一例を示す概略断面図である。図中、1は樹脂供給口、2はベント孔、3は添加剤装入口、4はシールリング、5はニーディングディスク式混練部、11はスクリュー、12は加熱手段を有するバレル、13は排出口を示す。

【0018】

二軸押出機10のスクリュー11は、径(D)が30~400mmであり、径(D)と長さ(L)との比(L/D)は、39~60、好ましくは45~55の範囲にあることが望ましい。スクリューのL/Dが上記範囲内にあると、環状オレフィン系樹脂と添加剤との混練を十分に行うことができる。またスクリューのL/Dが上記範囲内にあると樹脂の劣化が少なく、色相、透明性が良好である。

20

【0019】

なお、スクリューアレンジメントは、本発明の目的を損なわない範囲内において任意に行うことができる。また、添加剤装入口3と排出口13との間の長さが10Dを超えて30D以下、好ましくは10Dを超えて27D以下、より好ましくは10Dを超えて24D以下の範囲にあることが望ましい。添加剤装入口と排出口との間の長さが上記範囲内にあると、環状オレフィン系樹脂と添加剤との混練を十分に行うことができる。また添加剤装入口と排出口との間の長さが上記範囲内にあると、樹脂の劣化が少なく、色相、透明性が良好である。ニーディングディスク式混練部5は、添加剤装入口3から下流方向0D~25D、好ましくは3D~23D、より好ましくは6D~21Dの位置に設けられていることが望ましい。ニーディングディスク式混練部が上記位置にあると樹脂と添加剤との混練を充分に行うことができ、また造粒が容易であり、さらに樹脂の劣化が少なく、色相、透明性が良好である。

30

【0020】

シールリング4は、ベント孔2と添加剤装入口3との間に設けられている。シールリングをこの位置に設けることにより、添加剤の飛散を効果的に防止することができる。図1では、二軸押出機10は、添加剤装入口3の下流方向にニーディングディスク式混練部5を有しているが、本発明ではこのニーディングディスク式混練部5がロータ式混練部であってもよく、ニーディングディスク式混練部およびロータ式混練部が設けられていなくてもよい。添加剤装入口の下流方向の特定位置にニーディングディスク式混練部またはロータ式混練部が設けられていると、環状オレフィン系樹脂と添加剤との混練を十分に行うことができる。

40

【0021】

また、図1では、二軸押出機10は、ベント孔および添加剤装入口が1箇所のみ設けられているが、本発明ではベント孔はシールリング4の上流側に複数設けられていてもよく、添加剤装入口は最も排出口に近いベントの下流側に複数設けられていてもよい。

このような二軸押出機を用いて環状オレフィン系樹脂組成物を製造する際には、まず、環状オレフィン系樹脂が樹脂供給口1から供給される。供給された環状オレフィン系樹脂は、スクリュー11により前方に輸送されると同時に、図示しない加熱装置により加熱

50

され溶融する。溶融した環状オレフィン系樹脂に含まれるガス状揮発成分はベント孔 2 から排出される。

【0022】

環状オレフィン系樹脂に配合される添加剤は、添加剤供給口 3 から供給され、スクリー 11 により前方に輸送されると同時に、環状オレフィン系樹脂と混練され、ニーディングディスク式混練部 5 によりさらに混練される。

このようにして得られる添加剤が配合された環状オレフィン系樹脂組成物は、図示しないダイスから押し出され、カッティングされ製品となる。本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物の製造方法は、添加剤として溶融混練時の条件で揮発する添加剤を使用する際に有効である。

10

【0023】

本発明の製造方法を用いて得られる環状オレフィン系樹脂組成物は、添加剤が良好に分散しており、様々な成形体、例えば、フィルム・シート、射出成形体、真空成形体、ブロー成形体などの原料として非常に有用である。特に、強度の長期保持を必要とするもの、透明性を必要とするものに極めて効果を発揮する。中でも、光学部材においては、添加剤の良好な分散により、極めて良好な光学特性を保持することができる。例えば、ヘイズ値としては、0.01 ~ 1.5、好ましくは 0.1 ~ 1.2 の組成物を得ることができる。また、高温多湿下（温度 80 / 相対湿度 90 % / 48 時間放置）におけるヘイズ変化値としては、0 ~ 2、好ましくは 0 ~ 1、より好ましくは 0 ~ 0.5 の安定した組成物を得ることができる。

20

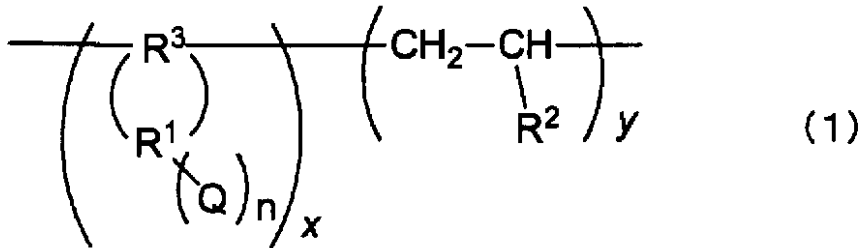
【0024】

（環状オレフィン系樹脂）

本発明に用いる環状オレフィン系樹脂は、例えば繰り返し構造単位の一部または全部に脂環式構造を含む（共）重合体、スチレンと、 $\alpha$ -オレフィンまたは非共役ポリエンとの共重合体などから選ばれる。繰り返し構造単位の一部または全部に脂環式構造を含む（共）重合体としては、例えば下記一般化学式（1）で表現される共重合体が挙げられる。

【0025】

【化 1】



30

【0026】

（但し、式中、 $x$ 、 $y$  は共重合比を示し、 $0 < x < 100$ 、 $y / x < 95 / 5$  を満たす実数であり、 $n$  は置換基  $Q$  の置換数を示し、 $0 < n < 2$  の整数である。また、 $R^1$  は炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基群から選ばれる 1 種ないし 2 種以上の  $2 + n$  価の基であり、 $R^2$  は水素原子、および、炭素・水素からなり炭素数 1 以上 10 以下の構造群から選ばれる 1 種ないし 2 種以上の 1 価の基であり、 $R^3$  は炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基群から選ばれる 1 種ないし 2 種以上の 2 価の基であり、 $Q$  は  $COOR^0$ （ $R^0$  は水素原子、および、炭素・水素からなり炭素数 1 以上 10 以下の構造群から選ばれる 1 種ないし 2 種以上の 1 価の基である）で表される構造群から選ばれる 1 種ないし 2 種以上の 2 価の基である。）

40

より好ましくは、前記一般式（1）中の各記号については、次のような条件を挙げることが出来、これらの条件は必要に応じ組み合わせて用いられる。

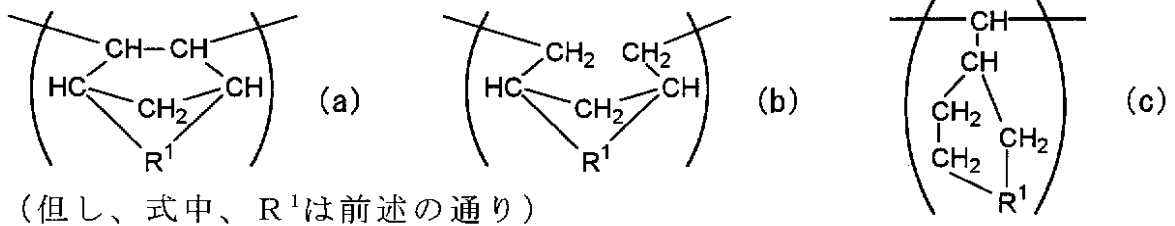
[1]  $R^1$  基が、構造中に少なくとも 1 箇所の環構造を持つ基である。

[2]  $R^3$  は、この基を含む構造単位の例示（ $n = 0$  の場合）として、例示構造（a）、（b）、（c）；

【0027】

50

## 【化2】



## 【0028】

10

である。

[3]  $n$ が0である。

[4]  $y/x$ が、 $20/80 < y/x < 65/35$ を満たす実数である。

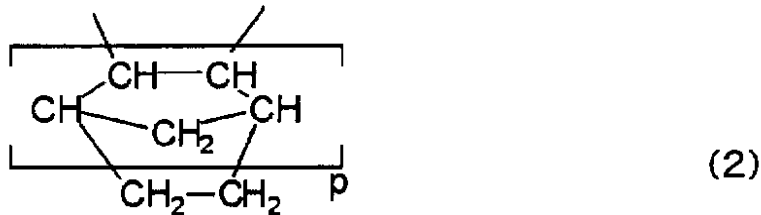
[5]  $R^2$ は、水素原子及び/または $-\text{CH}_3$ である。

[6]  $Q$ が、 $-\text{COOH}$ または、 $-\text{COOCH}_3$ 基である。

さらに好ましくは、前記一般式(1)中、 $R^1$ 基が、一般化学式(2)；

## 【0029】

## 【化3】



20

## 【0030】

(式中、 $p$ は、0乃至2の整数である。)

で表される二価の基である。さらに、好ましくは、前記一般式(2)において $p$ が1である二価の基である。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、本発明の成形方法によって得られる製品の良好な物性を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し構造単位を有していてもよい。その共重合比は限定されないが、好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

30

## 【0031】

共重合のタイプは本発明において全く制限されるものではなく、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、交互共重合等、公知の様々な共重合タイプを適用することができるが、好ましくはランダムコポリマーである。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂の分子量は限定されるものではないが、好ましくは135のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.03 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ dl/g}$ であり、最も好ましくは $0.10 \sim 2 \text{ dl/g}$ である。また、X線回折法による結晶化度が好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下

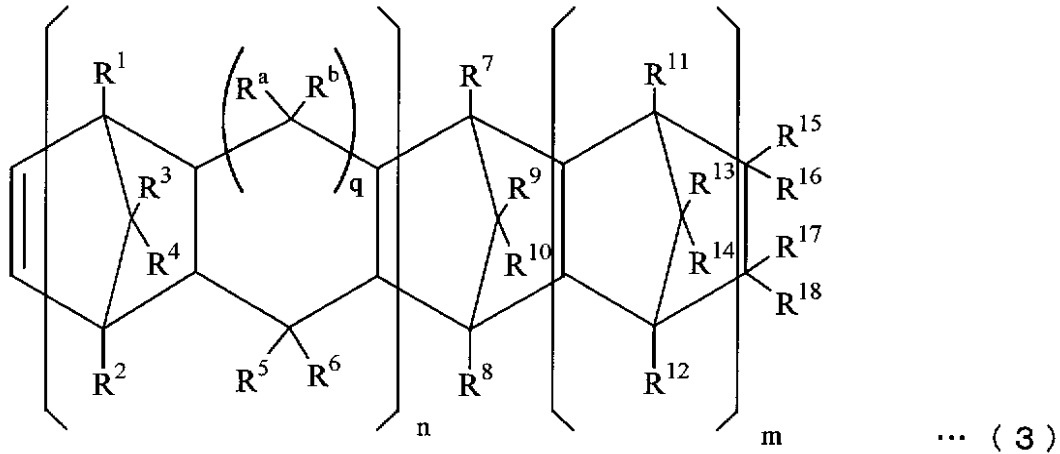
40

## 【0032】

本発明では、下記一般式(3)または(4)で表されるような環状オレフィンを原料単量体として得られる環状オレフィン系樹脂が好ましく用いられる。

## 【0033】

## 【化4】



## 【0034】

前記一般式(3)において、 $n$ は0または1であり、 $m$ は0または正の整数である。また、 $R^1 \sim R^{18}$ および $R^a$ 、 $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。

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。また炭化水素基としては、炭素原子数が1~20のアルキル基、炭素原子数が1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が3~15のシクロアルキル基、炭素原子数が6~20の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

20

## 【0035】

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などが挙げられ、ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などが挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基およびナフチル基などが挙げられる。

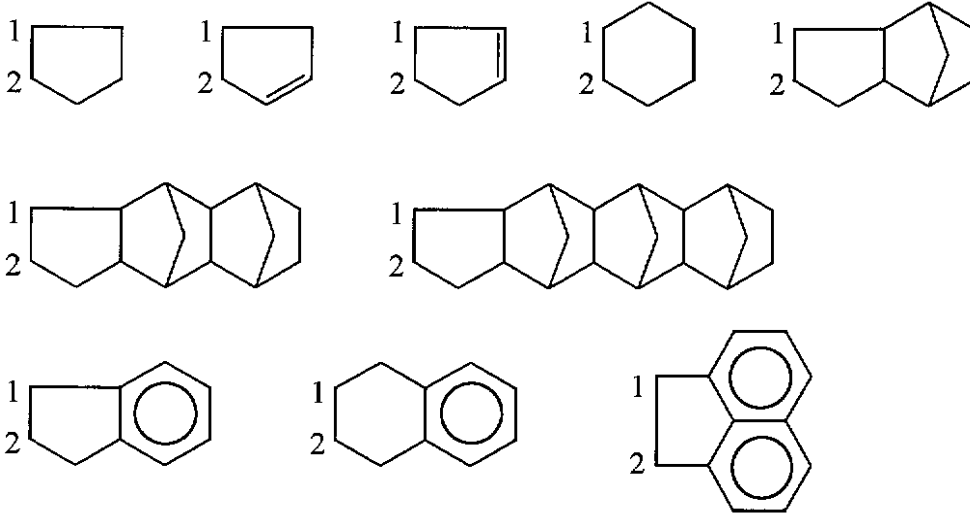
## 【0036】

さらに前記一般式(3)において、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とが、 $R^{17}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{17}$ とが、 $R^{16}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{18}$ とが、あるいは $R^{16}$ と $R^{17}$ と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が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としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。

30

## 【0037】

## 【化5】



10

## 【0038】

なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、式(3)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表す。また、前記一般式〔1〕において、 $R^{15}$ 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、イソプロピリデン基などが挙げられる。

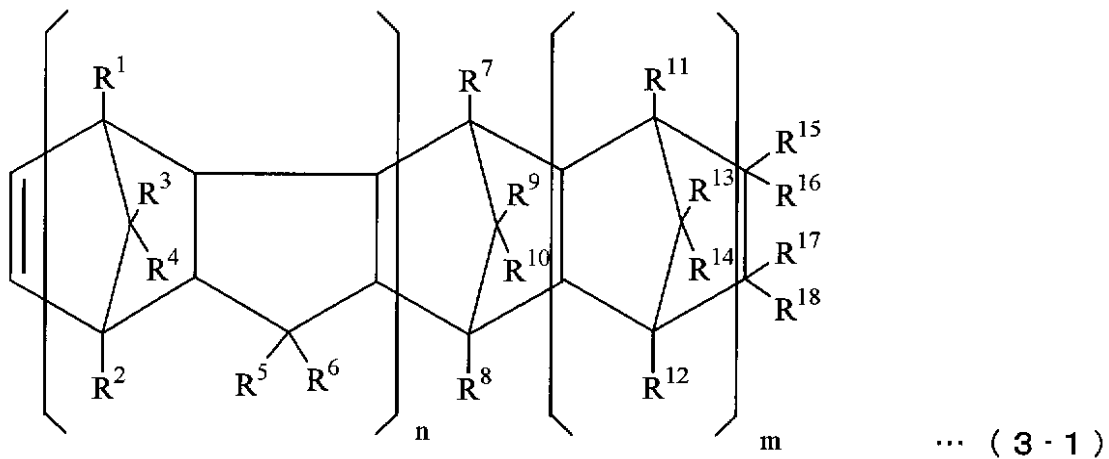
20

## 【0039】

前記一般式(3)の中で好ましい環状オレフィンとして、下記一般式(3-1)で表される環状オレフィンが挙げられる。

## 【0040】

## 【化6】



30

40

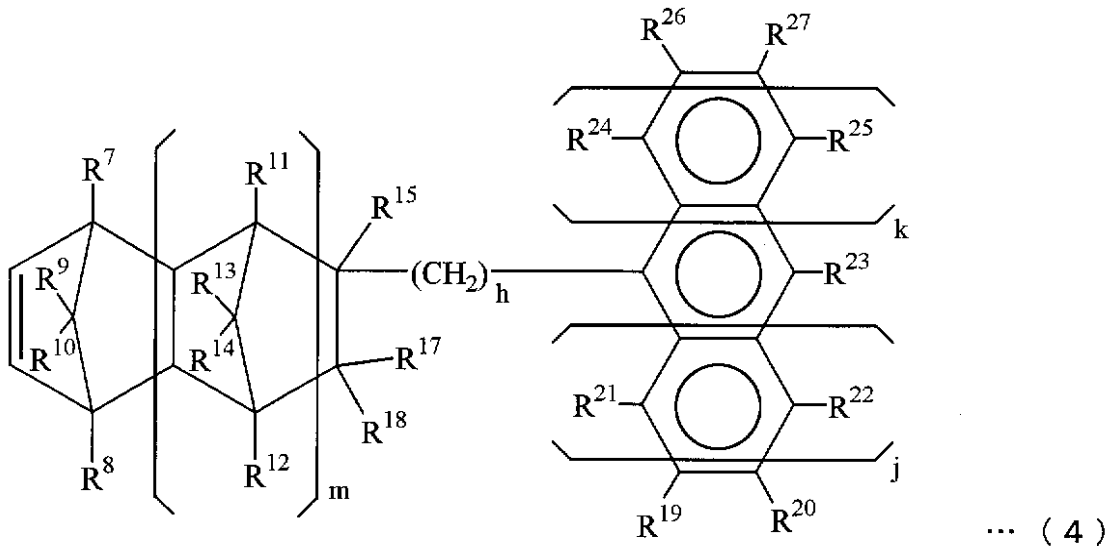
## 【0041】

上記一般式(3-1)において、 $n$ 、 $m$ 、 $R^1 \sim R^{18}$ は前記一般式(3)と同じものを表す。

さらに、環状オレフィンとしては下記一般式(4)で表される化合物を使用することもできる。

## 【0042】

## 【化7】



10

## 【0043】

前記一般式(4)において、 $p$ は0または正の整数であり、 $h$ は0または正の整数であり、 $j$ および $k$ は0、1または2である。また、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は一般式(1)と同じものを表す。さらに、 $R^{19} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。

20

ここでハロゲン原子は、前記一般式(3)におけるハロゲン原子と同じである。また一般式(4)の $R^{19} \sim R^{27}$ の炭化水素基としては、炭素原子数が1~20のアルキル基、炭素原子数が1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が3~15のシクロアルキル基および炭素原子数が6~20の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

## 【0044】

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、オクタデシル基などが挙げられ、ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などが挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

30

## 【0045】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 $R^{17}$ および $R^{18}$ が結合している炭素原子と、 $R^{21}$ が結合している炭素原子または $R^{19}$ 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、 $R^{17}$ および $R^{21}$ で表される基が、または $R^{18}$ および $R^{19}$ で表される基が互いに共同して、メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)、エチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)または(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

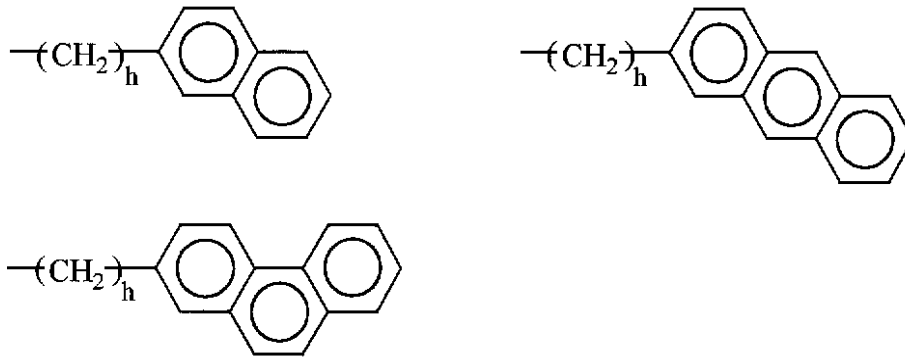
40

## 【0046】

さらに、 $j = k = 0$ のとき、 $R^{23}$ と $R^{20}$ または $R^{23}$ と $R^{27}$ 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の例としては、 $R^{23}$ と $R^{20}$ がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基などを挙げることができる。

## 【0047】

## 【化8】



10

## 【0048】

上記式において、 $h$ は一般式(4)における $h$ と同じものを表す。上記のような一般式(3)または(4)で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたはその誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンまたはその誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.11<sup>0,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセンまたはその誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,6</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセンまたはその誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセンまたはその誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセンまたはその誘導体、トリシクロ[1.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセンまたはその誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,13</sup>]-4-ペンタデセンまたはその誘導体、ペンタシクロペンタデカジエンまたはその誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセンまたはその誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,13</sup>]-5-ペンタコセンまたはその誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセンまたはその誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>16,19</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,20</sup>]-5-ヘキサコセンまたはその誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンまたはその誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンまたはその誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。

20

30

## 【0049】

前記一般式(3)または(4)で表される環状オレフィン、シクロペンタジエン類と対応する構造を有するオレフィン類とのディールス・アルダー反応により製造することができる。

これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

40

## 【0050】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、公知の製造方法、例えば、前記一般式(3)または(4)で表される環状オレフィンと -オレフィンとの共重合及び該共重合体の水素添加、スチレン・ -オレフィン共重合体の水素添加、スチレン・非共役ポリエン共重合体の水素添加、前記一般式(3)または(4)で表される環状オレフィンの開環重合及び該開環重合体の水素添加などにより、適宜条件を選択して製造することができる。

## 【0051】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂が -オレフィン・環状オレフィンランダム共重合体の場合、炭素原子数が2~20の直鎖状または分岐状の -オレフィンから誘導される構成単位を70~99.9モル%、好ましくは75~99.5モル%の量で、環状

50

オレフィンから誘導される構成単位を0.1～30モル%、好ましくは0.5～25モル%の量で含有している。なお、 $\alpha$ -オレフィン組成および環状オレフィン組成は $^{13}\text{C}$ -NMRによって測定される。

【0052】

炭素原子数が2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、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-エイコセンなどが挙げられる。炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィンの中ではエチレンが好ましい。

10

【0053】

また、 $\alpha$ -オレフィン・環状オレフィンランダム共重合体の場合、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モノマーを含有していてもよい。他の共重合可能なモノマーは、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

このような他のモノマーとしては、上記のような直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、多環式環状オレフィン以外のオレフィンや、非共役ジエン類などを挙げることができ、具体的には、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、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、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げられる。

20

【0054】

これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

スチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の合成に用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、上記炭素原子数が2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、スチレン・非共役ジエン共重合体の合成に用いられる共役ポリエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等の共役ジエン類；1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類が挙げられる。

30

【0055】

環状オレフィン系樹脂は、上記に挙げた製造方法により得られる樹脂単独のものであってもよいし、これらを2種以上組み合わせたものであってもよい。また、それらの樹脂に他の樹脂が配合された樹脂組成物であってもよい。

40

(添加剤)

本発明で用いられ得る添加剤としては、従来熱可塑性樹脂に添加される添加剤が挙げられ、例えば、核剤、酸化防止剤、親水性安定剤(又は吸水性安定剤)、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウエルド強度改良剤、離型性改良剤(離型剤)などが挙げられる。

【0056】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤

50

などを用いることができる。

フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス[4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(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、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類および4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(たとえば重合度2~10)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

#### 【0057】

硫黄系酸化防止剤としては、たとえばジラウリル-、ジミリスチル-、ジステアリル-などのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(たとえばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

#### 【0058】

リン系酸化防止剤としては、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C12~C15混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、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ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト)、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデ

ンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

【0059】

さらに他の酸化防止剤として、6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば、  
の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどを用いることもできる。

10

【0060】

また一般式  $M_x A l_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z \cdot a H_2O$   
(MはMg、CaまたはZnであり、Aは水酸基以外のアニオンであり、x、y、zは正数、aは0または正数である)

で示される複化合物、たとえば  $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$ 、 $Mg_6 Al_2 (OH)_{20} CO_3 \cdot 5 H_2O$ 、 $Mg_5 Al_2 (OH)_{14} CO_3 \cdot 4 H_2O$ 、 $Mg_{10} Al_2 (OH)_{22} (CO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ 、 $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} HPO_4 \cdot 4 H_2O$ 、 $Ca_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$ 、 $Zn_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$ 、 $Zn_6 Al_2 (OH)_{16} SO_4 \cdot 4 H_2O$ 、 $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} SO_3 \cdot 4 H_2O$ 、 $Mg_6 Al_2 (OH)_{12} CO_3 \cdot 3 H_2O$ などをたとえば塩酸吸収剤として用いることができる。

20

【0061】

光安定剤としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)]-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、-シアノ- -メチル- -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類およびN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアニリド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ[{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ}-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル{4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン}]、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物が挙げられる。

30

40

【0062】

滑剤としては、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類(たとえばリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩)、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなど

50

の脂肪族アルコール類、カブロン類アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪族とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

【0063】

親水性安定剤（又は吸水性安定剤）として例えば、特開平9-241484号公報に記載の多価アルコール類、特開2001-26718号公報に記載の多価アルコール、特開2001-26682号公報に記載のソルビトール系誘導体等が透明性に優れ、高温高湿度雰囲気下における透明性低下が少ない樹脂組成物が得られるので好適に用いられる。特に、環状オレフィン系樹脂のような疎水性の高い樹脂においては、成形時に極微量の水分を内包した場合、成形品の使用時に該水分子を中心としてクラックが発生することがある。本発明の製造方法により得られる環状オレフィン系樹脂と親水性安定剤との樹脂組成物は、そのようなクラック発生を最小限に押さえることが可能であり、極めて有用である。

10

【0064】

親水安定剤として用いる多価アルコールとしては、分子量が2000以下で、同一分子中のヒドロキシル基の数に対する炭素数の比率が1.5~30、好ましくは3~20、特に好ましくは6~20で、炭素数が6以上のものが挙げられる。この比率と炭素数の範囲内であれば、環状オレフィン系樹脂との相溶性が良く、熔融混練時に発泡を起こして透明性に悪影響を及ぼすこともない。好ましい炭素数の範囲は6~100であり、さらに好ましくは、6~60である。

20

【0065】

上記多価アルコールとしては、分子中の少なくとも1個のヒドロキシル基が、1級炭素原子と結合しているものが好ましい。多価アルコールには、分子内にエーテル結合、チオエーテル結合、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を有しているものも含まれ、好ましくは脂肪族多価アルコールである。なお、エステル基を有するものは含まれない。

多価アルコールの具体例としては、3,7,11,15-テトラメチル-1,2,3-トリヒドロキシヘキサデカン、ジヒドロキシオクタン、トリヒドロキシオクタン、テトラヒドロキシオクタン、ジヒドロキシノナン、トリヒドロキシノナン、テトラヒドロキシノナン、ペンタヒドロキシノナン、ヘキサヒドロキシノナン、ジヒドロキシトリアコンタン、トリヒドロキシトリアコンタン、エイコサヒドロキシトリアコンタンなどが挙げられる。これらの中では、3,7,11,15-テトラメチル-1,2,3-トリヒドロキシヘキサデカンが好ましい。

30

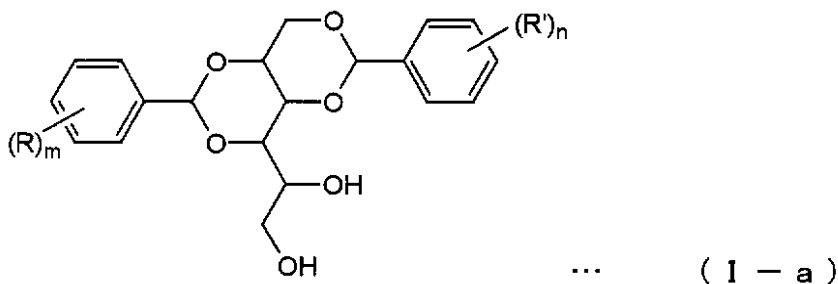
【0066】

また、多価アルコールとして、具体的には1,2-ヘキサデカンジオール、2,3-ヘプタデカンジオール、1,3-オクタデカンジオール、1,2-デシルテトラデカンジオールなども挙げられる。

本発明で用いられるソルビトール系誘導体は、下記式(I-a)~(I-e)で表される化合物である。

【0067】

【化9】



40

【0068】

(上記式(I-a)中、各R、R'は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~

50

8のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルコキシ基のいずれかであり、mおよびnはそれぞれ独立に0～3の整数である。)

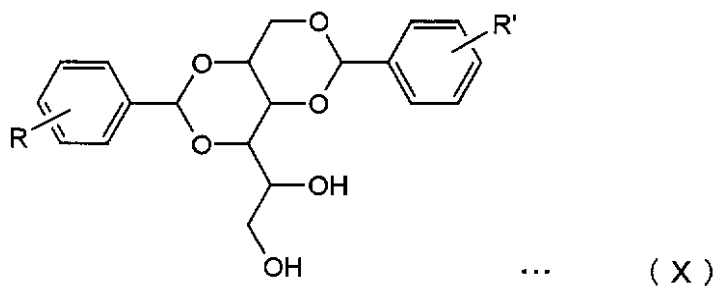
上記式(I-a)で表される化合物として具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-i-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-s-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好適に使用できる。

【0069】

上記のソルビトール系誘導体の中では、下記式(X)で表される化合物を好ましい例として挙げるができる。

【0070】

【化10】



【0071】

(上記式(X)中、R、R'は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

【0072】

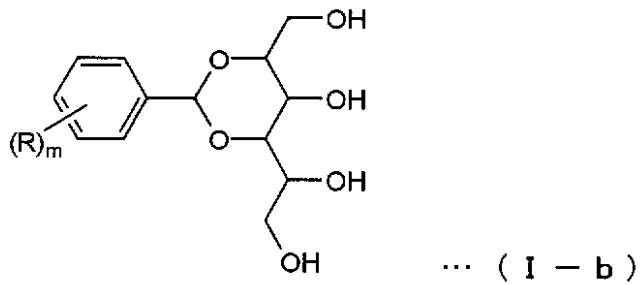
10

20

30

40

## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 7 3 】

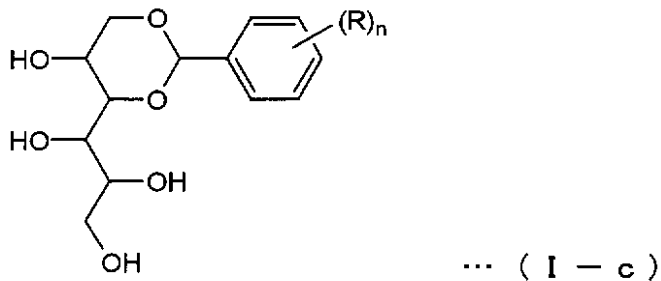
(上記式 ( I - b ) 中、各 R は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれかであり、m は 0 ~ 3 の整数である。)

上記式 ( I - b ) で表される化合物として具体的には、2,4-ベンジリデンソルビトール、2,4-p-n-プロピルベンジリデンソルビトール、2,4-p-i-プロピルベンジリデンソルビトール、2,4-p-n-ブチルベンジリデンソルビトール、2,4-p-s-ブチルベンジリデンソルビトール、2,4-p-t-ブチルベンジリデンソルビトール、2,4-(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、2,4-p-メトキシベンジリデンソルビトール、2,4-p-エトキシベンジリデンソルビトール、2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよびこれらの 2 種以上の混合物が使用できる。

20

## 【 0 0 7 4 】

## 【化 1 2】



30

## 【 0 0 7 5 】

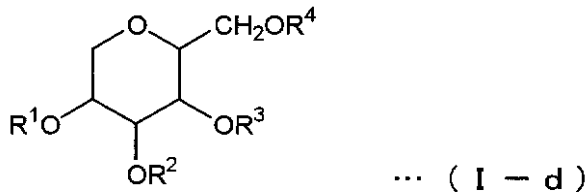
(上記式 ( I - c ) 中、各 R は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれかであり、n は 0 ~ 3 の整数である。)

上記式 ( I - c ) で表される化合物として具体的には、1,3-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-n-プロピルベンジリデンソルビトール、1,3-p-i-プロピルベンジリデンソルビトール、1,3-p-n-ブチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-s-ブチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-t-ブチルベンジリデンソルビトール、1,3-(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-メトキシベンジリデンソルビトール、1,3-p-エトキシベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデンソルビトールおよびこれらの 2 種以上の混合物が使用できる。

40

## 【 0 0 7 6 】

## 【化13】



## 【0077】

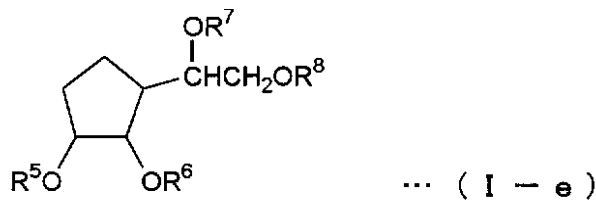
(上記式 ( I - d ) 中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素原子数 10 ~ 30 の脂肪族アシル基または水素原子である。)

10

上記式 ( I - d ) で表される化合物として具体的には、1,5-ソルビタンモノステアレート、1,5-ソルビタンジステアレート、1,5-ソルビタントリステアレート、1,5-ソルビタンモノラウレート、1,5-ソルビタンジラウレート、1,5-ソルビタントリラウレート、1,5-ソルビタンモノパルミテート、1,5-ソルビタンジパルミテート、1,5-ソルビタントリパルミテートおよびこれらの2種以上の混合物が使用できる。

## 【0078】

## 【化14】



20

## 【0079】

(上記式 ( I - e ) 中、 $R^5 \sim R^8$ は炭素原子数 10 ~ 30 の脂肪族アシル基または水素原子である。)

上記式 ( I - e ) で表される化合物として具体的には、1,4-ソルビタンモノステアレート、1,4-ソルビタンジステアレート、1,4-ソルビタントリステアレート、1,4-ソルビタンモノラウレート、1,4-ソルビタンジラウレート、1,4-ソルビタントリラウレート、1,4-ソルビタンモノパルミテート、1,4-ソルビタンジパルミテート、1,4-ソルビタントリパルミテートおよびこれらの2種以上の混合物が使用できる。

30

## 【0080】

上記のソルビトール系誘導体のなかでは、前記式 ( I - a ) ~ ( I - c ) で表されるベンジリデンソルビトール誘導体が好ましく、さらには、前記式 ( I - a ) で表されるジベンジリデンソルビトール誘導体が好ましい。また、上記の式 ( I - a ) ~ ( I - e ) で表されるソルビトール誘導体は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いても良い。

本発明においては、上述したソルビトール系誘導体の分散性向上のために、それを脂肪酸と混合して使用してもよい。用いられる脂肪酸としては、炭素原子数 10 ~ 30 の脂肪酸が挙げられる。

40

## 【0081】

上記のような添加剤の配合量は特に限定されないが、通常熱可塑性樹脂 100重量部に対して、0.0001重量部 ~ 10重量部の量で用いることができる。

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに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。

## 【0082】

実施例における測定方法は次の通りである。測定にあたっては、シリンダー温度 260、金型温度 125 に設定された射出成形機 ( 東芝機械 ( 株 ) 製 IS-50 ) により、射出成形された 45 mm × 3 mm ( 厚さ ) の光学面を持つテストピースを用いた。

50

## ヘイズ

A S T M D 1 0 0 3 に基づいて測定した。

## 環境試験（ヘイズ）

上記ヘイズ測定の後、テストピースを温度 8 0 °C、相対湿度 9 0 % の雰囲気下に 4 8 時間放置した。再びヘイズ（H a z e）を測定し、試験前に比較しての増分をヘイズとした。

## 青紫色レーザー信頼性評価

レーザーダイオード（ネオアーク社製 T C 4 0 3 0 S - F 4 0 5 A S U）を用いて 4 0 5 ± 1 0 n m、2 0 0 m W / c m<sup>2</sup> の青紫色レーザー光を 6 0 °C の部屋に載置したテストピースに 2 4 0 時間照射した。テストピースの波面 R M S 値の変化を評価し、変化率を下記基準により分類した。R M S 値の測定はレーザー干渉計（ザイゴ社製）を使用した。

：変化無し

：変化率が 0 . 0 1 未満で観測された

×：0 . 0 1 以上変化している。または、測定不能となった。

## 【 0 0 8 3 】

< 製造例 1：樹脂 A（エチレン - 環状オレフィン共重合体） >

特開平 3 - 2 2 0 2 1 1 号公報の実施例に記載された方法と同様にしてフラッシュ乾燥された環状オレフィンランダム共重合体を得た。すなわち、以下のような方法で環状オレフィンランダム共重合体を得た。

V O ( O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ) C l<sub>2</sub> をシクロヘキサンで希釈し、バナジウム濃度が 6 . 7 ミリモル / L - シクロヘキサンであるバナジウム触媒を調製した。

エチルアルミニウムセスキクロリド ( A l ( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>1.5</sub> C l<sub>1.5</sub> ) をシクロヘキサンで希釈し、アルミニウム濃度が 1 0 7 ミリモル / L - ヘキサンである有機アルミニウム化合物触媒を調製した。

## 【 0 0 8 4 】

環状オレフィン系ランダム共重合体を、攪拌式重合器（内径 5 0 0 m m、反応容積 1 0 0 L）を用いて、連続的に、エチレンと環状オレフィンとしてのテトラシクロ [ 4 , 4 , 0 , 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup> ] - 3 - ドデセン（以下単に「テトラシクロドデセン」ということがある。）

）との共重合反応を行うことにより製造した。この共重合反応を行う際には、前記方法によって調製されたバナジウム触媒を、重合溶媒として用いられた重合器内のシクロヘキサンに対するバナジウム触媒濃度が 0 . 6 ミリモル / L になるような量で重合器内に供給した。しかも重合器に供給される直前でのバナジウム触媒濃度が重合器内での触媒濃度に対し、希釈倍率で 2 倍以下になるように、シクロヘキサンでバナジウム触媒を予め希釈して、重合器内に供給した。

## 【 0 0 8 5 】

有機アルミニウム化合物であるエチルアルミニウムセスキクロリドを、A l / V = 8 . 0 になるような量で重合器内に供給した。重合温度を 1 1 0 °C とし、重合圧力を 0 . 1 8 M P a ( 1 . 8 k g / c m<sup>2</sup> G ) とし、連続的に、前記した共重合反応を行った。

重合器より抽出した、環状オレフィン系ランダム共重合体溶液を、配管に送り込み、前混合を行ない、ボイラー水および p H 調節剤として、濃度が 2 5 重量 % の N a O H 溶液をこの混合溶液に添加し、前記した重合反応を停止させ、また、共重合体中に残存する触媒残渣をこの混合溶液中から除去（脱灰）した。この脱灰された混合溶液を、フラッシュ乾燥工程に入る前に一旦、有効容積 1 . 0 m<sup>3</sup> の攪拌槽を用いて 1 時間混合した。

## 【 0 0 8 6 】

加熱源として 2 . 0 M P a ( 2 0 k g / c m<sup>2</sup> G ) の水蒸気を用いた二重管式加熱器（外管径 2 B、内管径 3 / 4 B、長さ 2 1 m）に、混合溶液中の該共重合体濃度を 5 重量 % とした混合溶液を 1 5 0 k g / H の量で供給して、この混合溶液を 1 8 0 °C に加熱した。

二重管式フラッシュ乾燥器（外管径 2 B、内管径 3 / 4 B、長さ 2 7 m）とフラッシュホッパー（容積 2 0 0 L）とを用いて、上記したような加熱工程を経た混合溶液から重合溶媒とともに大半の未反応テトラシクロドデセンを除去した。二重管式フラッシュ乾燥器

10

20

30

40

50

の加熱源として、 $2.5 \text{ MPa}$  ( $25 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ) の水蒸気を用いた。このようにして、樹脂 A を得た。樹脂 A の極限粘度は  $0.50 \text{ dl/g}$ 、TMA は 143 であった。測定条件は以下のとおりである。

## 【0087】

極限粘度 [ ] ;

135 でアトランティック型粘度計を用い、極限粘度を測定した。

軟化点 [ TMA ] ;

デュボン社製 Thermomechanical Analyser を用いて  $1.0 \text{ mm}$  厚さシートの熱変形挙動により測定した。すなわち、シート上に石英製針をのせ、荷重  $50 \text{ g}$  をかけ、 $5$  /分 で昇温していき、針が  $0.1 \text{ mm}$  侵入した温度を TMA とした。

10

## 【0088】

< 製造例 2 : 樹脂 B (エチレン - 環状オレフィン共重合体水素添加物) >

製造例 1 で得られた樹脂 A をシクロヘキサンに溶解し、濃度  $15$  重量% に調製した。その溶液  $300 \text{ g}$  にラニーニッケル触媒 (ニッケル含有量  $40$  重量%)  $1.3 \text{ g}$  を加え、水素分圧  $3 \text{ MPa}$ 、温度  $100$  で  $4$  時間反応した。触媒を濾過した後、反応液をアセトン中に加えて、重合体を析出させ、ろ過・乾燥により樹脂 B を得た。樹脂 B の水素添加率はほぼ  $100\%$ 、極限粘度は  $0.5 \text{ dl/g}$ 、TMA は 143 であった。

## 【0089】

< 製造例 3 : 樹脂 C (環状オレフィン開環重合体水素添加物) >

窒素で置換した  $200$  リットルの水媒を使用した熱交換設備を有した反応器に、8 - エチルテトラシクロ [  $4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$  ] - ドデカ - 3 - エン (以下「ETCD」と略す)  $1,000$  部とシクロヘキサン  $24,000$  部を加え、重合触媒としてトリ - i - ブチルアルミニウム [  $i\text{Bu}_3\text{Al}$  ]  $68$  部、反応調整剤としてイソブチルアルコール  $26$  部とアセトン  $14$  部、分子量調整剤としてシクロヘキサン  $2,000$  部で希釈した 1 - ヘキセン  $188$  部を添加した。なお、1 - ヘキセンの添加の誤差は  $1\%$  であった。この段階での反応溶液の温度を  $40$  とした後に、水媒の温度を  $25^\circ\text{C}$  に設定して、六塩化タングステン  $18$  部とシクロヘキサン  $15,200$  部混合液を添加した。反応開始時からの反応熱の上昇は、 $4.3$  と確認され、その温度で、 $5$  分間攪拌した。次いで、水媒の温度をコントロールしながら、反応系を  $45$  に保持しつつ、ETCD  $19,000$  部と、六塩化タングステン  $26$  部とシクロヘキサン  $22,000$  部との混合溶液をそれぞれ系内に連続的に  $2$  時間をかけて滴下した。滴下終了後、さらに  $30$  分間、 $45$  にて攪拌して開環重合を終了させた。得られた開環重合体の、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $14,100$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は  $2.15$ 、分子量  $30$  万以上の成分は検出されなかった。また、この反応溶液のガスクロマトグラフィーの分析により、未反応モノマーのピークが検出されないことから、反応率は  $100\%$  であることを確認した。

20

30

## 【0090】

この重合反応液をオートクレーブに移し、シクロヘキサン  $34,000$  部を加えた。これに水素添加触媒として、ケイソウ土担持ニッケル触媒を  $500$  部加え、反応器内を水素置換した後、約  $10 \text{ kg/cm}^2$  で昇圧し、攪拌しながら  $160^\circ\text{C}$  に昇温した。温度が安定したところで水素圧力を  $40 \text{ kg/cm}^2$  に保持し、反応過程で消費される水素を補充しながら  $8$  時間反応させた。水素添加反応終了後、水素添加触媒をろ別し、この水素添加重合体溶液に、酸化防止剤であるペンタエリスリチル - テトラキス [ 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 ] を水素添加重合体  $100$  部に対して、 $0.2$  部加えてから、 $280$  で減圧乾燥下に脱溶剤を行った。次いで、溶融した樹脂を、窒素雰囲気下、押出機によりペレット化し樹脂 C を得た。樹脂 C の  $M_w$  は  $32,000$ 、水素添加率が  $99\%$  以上、 $280$  におけるメルトフローレート (MFR) は  $50 \text{ g/10 min}$ 、Tg は  $140$  であった。測定条件は、以下のとおりである。

40

## 【0091】

分子量 [ $M_w$ ,  $M_n$ ]; ペレットをテトラヒドロフランに溶かし、それをゲルパーミーショングロマトグラフィーで測定して、標準ポリスチレンの分子量と対比して分子量を決定

50

した。

ガラス転移温度[ $T_g$ ]; 示差走査熱量測定器(DSC)にて、 $T_g$ を測定した。

<製造例4: 樹脂D(スチレン-イソプレン重合体水素添加物)>

窒素置換したステンレス製耐圧容器に、スチレン76.8部とイソプレン3.2部を添加して混合攪拌し混合モノマーを調整した。次に、窒素置換した電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン320部、混合モノマー4部及びジブチルエーテル0.1部を仕込み、50℃で攪拌しながらn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(濃度15%)0.454部を添加して重合を開始し、重合させた。重合開始から0.5時間経過(この時点での重合転化率は約96%であった)後、混合モノマー76部を1時間かけて連続的に添加した。混合モノマーの添加終了(この時点での重合転化率は約95%であった)から0.5時間経過後、イソプロピルアルコール0.1部を添加して反応を停止させ、スチレン-イソプレンランダム共重合体が溶解した重合反応溶液を得た。

10

【0092】

次いで、上記重合反応溶液400部に、安定化ニッケル水素化触媒E22U(日揮化学工業社製; 60%ニッケル担持シリカ-アルミナ担体)3部を添加混合し混合液を得、それを電熱加熱装置と電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。該オートクレーブに水素ガスを供給し、攪拌しながら、オートクレーブ内を160℃、4.5MPaを保つようにして6時間水素化反応を行った。水素化反応終了後、ラジオライト#800を濾過床として備える加圧濾過器(フダフィルター、石川島播磨重工社製)を使用して、圧力0.25MPaで加圧濾過して、無色透明な溶液を得た。

20

【0093】

得られた無色透明溶液に、重合体固形分100部に対して、6-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラキス-t-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェピン(クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セルによる400nmの光線透過率が99.8%)0.1部及びスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物(SEPS、スチレン/イソプレン重量比=30/70、メルトフローレート約70g/分(230℃、2.16kgf))0.2部を加えて溶解させた。

【0094】

この溶液を金属ファイバー製フィルター(孔径0.5 $\mu$ m)、ニチダイ社製)にて濾過した。次いで濾液をゼータプラスフィルター30S(孔径0.5~1 $\mu$ m)、キュノ社製)で濾過し、さらに、金属ファイバー製フィルター(孔径0.2 $\mu$ m)、ニチダイ社製)で濾過して異物を除去した。得られた濾液(重合体濃度=20%)を250℃に加熱し、圧力3MPaで円筒型濃縮乾燥機(日立製作所製)に連続的に供給した。濃縮乾燥機内の圧力が60kPa、乾燥器内の重合体溶液の温度が260℃になるように調節して濃縮した。次いで濃縮された溶液を260℃を保ったまま、さらに同型の濃縮乾燥機に圧力1.5MPaで供給した。二段目の濃縮乾燥機内の圧力は1.5kPa、重合体の温度は270℃になるように調節して、溶媒を除去した。溶媒が除去された重合体を押出成形し、樹脂Dペレットを得た。樹脂DのMwは83000、Mw/Mnは1.2、水素添加率ほぼ100%、 $T_g$ は125℃であった。

30

40

【0095】

<環状オレフィン系樹脂組成物の製造>

樹脂A~Dを熔融状態で直接、実施例・比較例記載の方法で押出機(1)ないし(3)に装入した。押出機(1)ないし(3)の構成は、表1の通りである。

【0096】

【表 1】

表 1

		押出機 (1)	押出機 (2)	押出機 (3)
回転		同方向回転	同方向回転	同方向回転
スクリー径		120 mm	120 mm	120 mm
樹脂装入部 から各装置 間のL/D	ベント1	10 付近	10 付近	10 付近
	ベント2	20 付近	20 付近	20 付近
	安定剤装入部 1	24	24	24
	ベント3	30 付近	30 付近	30 付近
	安定剤装入部 2	34	34	34
	排出口	45.5	52.5	38.5

10

## 【0097】

(実施例 1 ~ 8, 比較例 1, 2)

添加剤として 3, 7, 11, 15-テトラメチル-1, 2, 3-トリヒドロキシヘキサデカン (以下「TTH」と記載)、または、1, 5-ソルビタンモノステアレートと 1, 4-ソルビタンモノステアレートの混合物 (以下「SMS」と記載) を用い表 2 記載の条件にて実験を行った。

20

## 【0098】

具体的には、表 2 記載のベント付二軸混練押出機 (但し、シールリング無し、ニーディングディスク式混練部を、樹脂装入部からの L/D が表 2 記載の値となる位置に設置) を用い、製造例で得た環状オレフィンランダム共重合体を樹脂装入部より装入した。押出機の運転条件はスクリー回転数は 250 rpm、モータ動力を 50 ~ 60 kW であり、ベント圧の設定は特記以外、3 Torr とした。なお、一部水準においては表 2 記載のとおり、ベント 3 は無効とするため大気圧とした。

## 【0099】

運転が安定したところで安定剤として表 2 記載の安定剤を表 2 記載の添加剤装入口から連続的に装入した。得られた樹脂組成物を用いて得たテストピースのヘイズ、および環境試験の結果を表 2 に併せて示す。

30

## 【0100】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
使用樹脂	A	A	A	A	A	B	C	D	A	A
機種	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(3)
混練部位置	40	47	なし	40	47	40	40	40	40	なし
ベント3圧	大気圧	3Torr	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	3Torr	3Torr
添加位置	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2
安定剤種	TTH	TTH	TTH	SMS	SMS	TTH	TTH	TTH	TTH	TTH
添加量(%)	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
ヘイズ(%)	1.2	1.1	1.5	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	3.9
Δヘイズ(%)	0.0	0.1	1.1	0.2	0.0	0.0	0.2	0.2	4.1	-0.7

【0101】

(実施例 9 ~ 11、比較例 3、4)

青紫色レーザ信頼性を向上させる目的で、分子量 2000 ~ 3000 のポリ〔{(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメ

10

20

30

40

50

チル-4-ピペリジル)イミノ}」を樹脂に対し1.0%を添加する実験を、実施例1と同様にして表3記載の条件にて行った。得られた樹脂組成物を用いて得たテストピースのヘイズ、および青紫色レーザー信頼性の結果を表3に併せて示す。

【0102】

【表3】

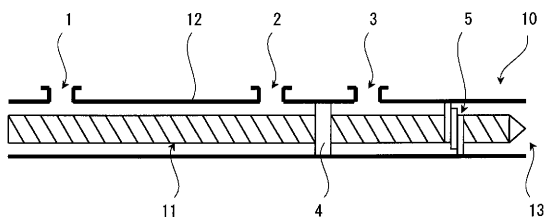
表 3

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4
使用樹脂		A	A	A	A	A
押出機	機種	(1)	(2)	(3)	(1)	(3)
	混練部位置	40	47	なし	40	なし
	ベント3圧	大気圧	3Torr	大気圧	3Torr	3Torr
安定剤	添加位置	1	2	1	1	2
	添加量(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
結果	ヘイズ(%)	1.2	1.1	1.5	1.5	3.9
	レーザー信頼性	○	○	○	△	×

10

20

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 古賀 昇  
山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 鈴木 剛  
山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 渋谷 篤  
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 國方 恭子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 0 2 8 8 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 4 3 2 2 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 8 4 8 8 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 0 7 1 8 2 9 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 2 2 8 3 2 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29B 7/00-9/16  
B29C 47/00-47/96  
C08J 3/20  
C08L 45/00