

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3633672号
(P3633672)

(45) 発行日 平成17年3月30日(2005.3.30)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/08
A 6 1 J 1/05
A 6 1 L 31/00
C O 8 J 7/00
C O 8 K 5/524C O 8 L 23/08
A 6 1 L 31/00 C
C O 8 J 7/00 3 O 5
C O 8 J 7/00 C E S
C O 8 K 5/524

請求項の数 3 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-169082
(22) 出願日 平成7年7月4日(1995.7.4)
(65) 公開番号 特開平9-12794
(43) 公開日 平成9年1月14日(1997.1.14)
審査請求日 平成14年7月4日(2002.7.4)(73) 特許権者 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎
(73) 特許権者 398057743
チコナ ゲーエムペーハー
ドイツ 65451 ケルステルバッハ
アン デア ベー 43
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎
(74) 代理人 100103218
弁理士 牧村 浩次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂組成物成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

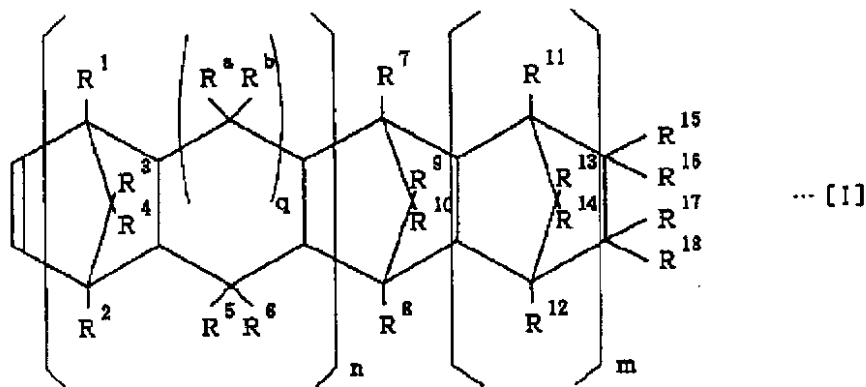
[A] 下記の[A-1]、[A-2]、[A-3] および[A-4] から選ばれる環状オレフィン系樹脂：
100重量部と、

[B] リン系安定剤：0.01～10重量部と、

からなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、放射線滅菌された環状オレフィン系樹脂組成物成形体；

[A-1] エチレンと下記式 [I] または [II] で示される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

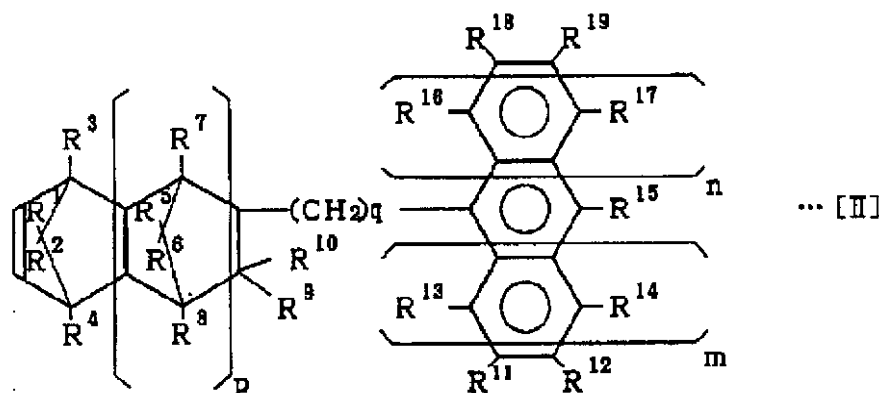
【化1】



10

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

【化2】



20

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

30

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

40

[A-3] 上記開環重合体または共重合体 [A-2] の水素化物、および

[A-4] 上記 [A-1]、[A-2] または [A-3] のグラフト変性物。

【請求項2】

リン系安定剤 [B] が、トリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト、ペンタエリスリトール系フォスファイトであることを特徴とする請求項 1 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物成形体。

【請求項3】

成形体が、医療・医薬用成形体または食品用成形体であることを特徴とする請求項 1 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物成形体。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、環状オレフィン系樹脂組成物成形体に関し、放射線を照射しても着色あるいは変色したりすることのない環状オレフィン系樹脂組成物成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

環状オレフィンとは、オレフィンなどに比べると嵩高い構造を有しており、この環状オレフィンから得られる環状オレフィン系樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの

10

オレフィン（共）重合体に比べて、透明性、耐熱性、剛性、防湿性などに優れている。

このような環状オレフィン系樹脂は、種々の用途に利用することができるが、特に医療用途たとえばシャーレ、チューブ、注射器などの医療器具、プレフィルドシリンジ、バイアル瓶、目薬瓶などの医薬容器および医薬用具に好適に利用することができる。

ところでこのような医療器具および医薬容器は、熱水、スチーム、エチレンオキサイドガスあるいは放射線など種々の方法により滅菌処理されるが、特に近年、この放射線による滅菌処理が増加してきている。

しかしながら上記のような環状オレフィン系樹脂の成形体は、電子線などの放射線が照射

20

されると着色あるいは変色することがあった。このため特にこのような医療用途、食品用途に用いられる環状オレフィン系樹脂成形体は、耐放射線性の向上が望まれている。

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、透明性、耐熱性、剛性、防湿性に優れるとともに、耐放射線性にも優れた環状オレフィン系樹脂組成物成形体を提供することを目的としている。

【発明の概要】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、

[A] 下記の[A-1]、[A-2]、[A-3] および[A-4] から選ばれる環状オレフィン系樹脂：100重量部と、

[B] リン系安定剤：0.01～10重量部と、

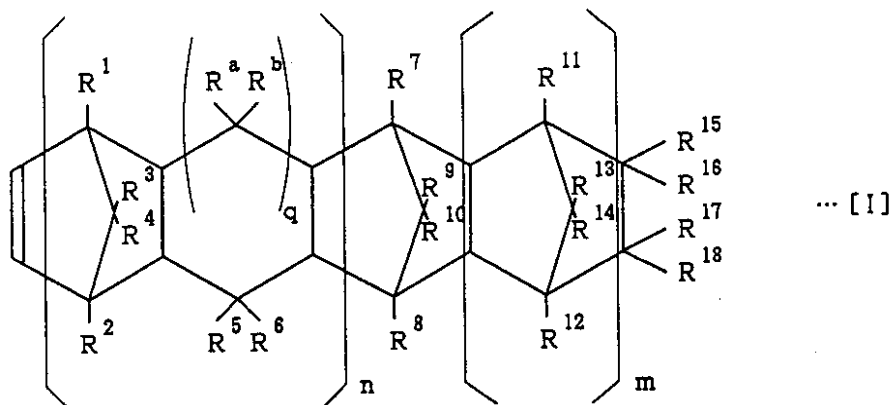
からなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、放射線滅菌されている。

[A-1] エチレンと下記式[I]または[II]で示される環状オレフィンとを共重合させて

30

【0003】

【化3】



40

【0004】

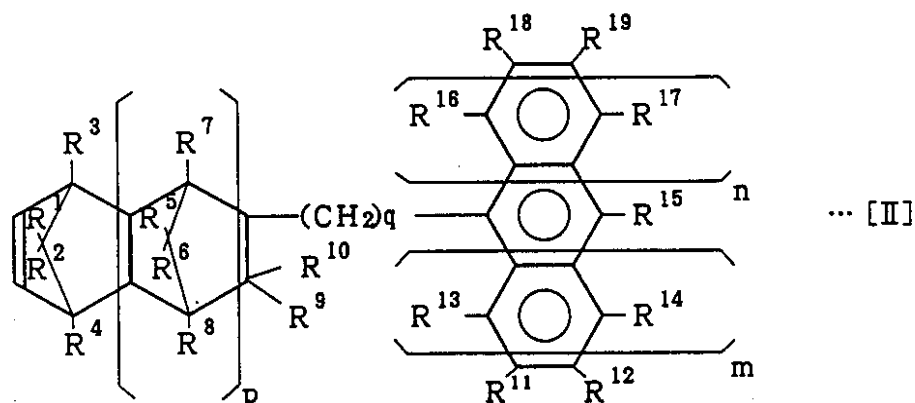
（式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有して

50

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

【0005】

【化4】



10

【0006】

(式 [I I] 中、 p および q は 0 または 正の整数であり、 m および n は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^9 または R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また $n = m = 0$ のとき R^{15} と R^{16} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、

20

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

[A - 3] 上記開環重合体または共重合体 [A - 2] の水素化物、および

[A - 4] 上記 [A - 1]、[A - 2] または [A - 3] のグラフト変性物。

【0007】

このリン系安定剤 [B] は、トリス (2 , 4 - ジ - *t* - ブチルフェニル) フォスファイト、

30

ペンタエリスリトール系ホスファイトであることが好ましい。

本発明に係る成形体は、医療・医薬用成形体または食品用成形体であることが好ましい。

【0008】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体について具体的に説明する。

なお本発明において、「放射線」という語は、 γ 線、 X 線、紫外線、遠紫外線、マイクロ波など各種機器から出力される電子線、分子線、放射線などを広く含む意味で用いられる。

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、後述するような特定の環状オレフィン系樹脂 [A] と、リン系安定剤 [B] とからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成

40

されている。

以下まずこれら環状オレフィン系樹脂組成物を形成する各成分について説明する。

【0009】

[A] 環状オレフィン系樹脂

本発明では、環状オレフィン系樹脂として、

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

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

[A - 3] 上記開環重合体または共重合体 [A - 2] の水素化物、および

50

[A - 4] 上記 [A - 1]、[A - 2] または [A - 3] のグラフト変性物から選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。

【 0 0 1 0 】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 [A] の 1 3 5 のデカリン中で測定される極限粘度 [] は、0 . 0 5 ~ 1 0 d l / g 好ましくは 0 . 3 ~ 2 . 0 d l / g さらに好ましくは 0 . 4 ~ 1 . 2 d l / g であることが望ましく、2 6 0 、 2 . 1 6 k g 荷重下に測定されるメルトフローレート (M F R) は、0 . 0 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 0 g / 1 0 分であることが望ましい。

【 0 0 1 1 】

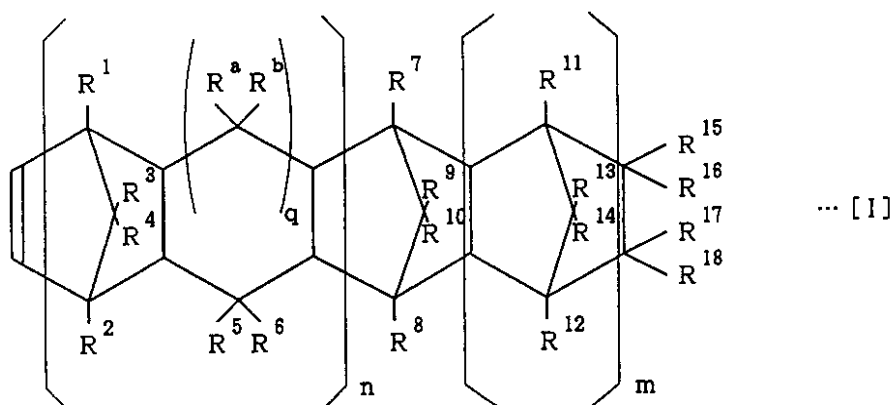
この環状オレフィン系樹脂 [A] の X 線回折法によって測定される結晶化度は、0 ~ 2 0 % 好ましくは 0 ~ 2 % であることが望ましい。

このような環状オレフィン系樹脂 [A] を形成する式 [I] または [I I] で表される環状オレフィンについて説明する。

環状オレフィン

【 0 0 1 2 】

【 化 5 】



20

【 0 0 1 3 】

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

【 0 0 1 4 】

R¹ ~ R^{1 8} ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。

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

【 0 0 1 5 】

また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 1 5 のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

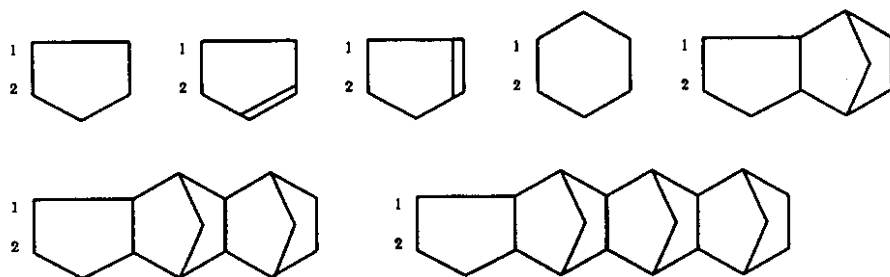
【 0 0 1 6 】

さらに上記式 [I] において、R^{1 5} ~ R^{1 8} がそれぞれ結合して (互いに共同して) 単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環の具体例を下記に示す。

【 0 0 1 7 】

50

【化6】



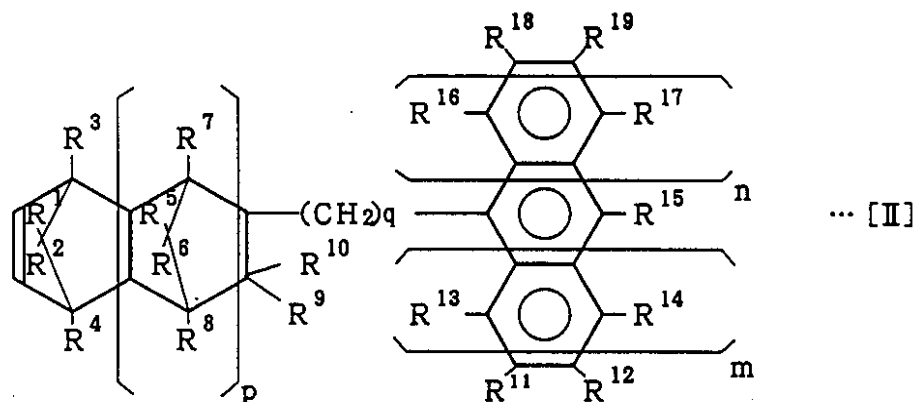
10

【0018】

なお上記例示において、1または2の番号が賦された炭素原子は、式【I】においてそれぞれ R^{15} (R^{16})または R^{17} (R^{18})が結合している炭素原子を示している。また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2~20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基を挙げることができる。

【0019】

【化7】



20

30

【0020】

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

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

【0021】

ハロゲン原子は、上記式【I】におけるハロゲン原子と同じ意味である。

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

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

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、

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

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

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

50

【0022】

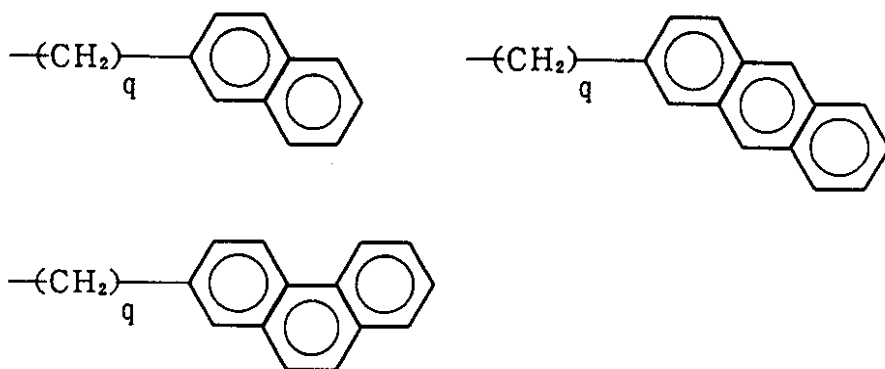
ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二つの炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} で表される基が、または R^{10} および R^{11} で表される基が互いに共同して、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-CH_2CH_2-$) またはプロピレン基 ($-CH_2CH_2CH_2-$) のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

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

10

【0023】

【化8】



20

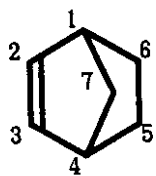
【0024】

ここで q は式 [I I] における q と同じ意味である。

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

【0025】

【化9】



示されるビスクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (=ノルボルネン)、

30

【0026】

(上記式中、1 ~ 7 の数字は炭素の位置番号を示す。)

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

40

【0027】

さらに他の誘導体として、

シクロペンタジエン - アセナフチレン付加物、

1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン、

1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 5, 10, 10 a - ヘキサヒドロアントラセンなどのビ

50

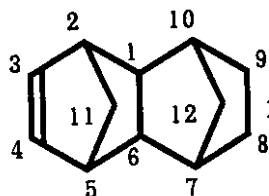
シクロ[2.2.1] - 2 - ヘプテン誘導体などが挙げられる。

【0028】

トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] - 3 - デセン、
 2 - メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] - 3 - デセン、
 5 - メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] - 3 - デセンなどのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] - 3 - デセン誘導体、
 トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}] - 3 - ウンデセン、
 10 - メチルトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}] - 3 - ウンデセンなどのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}] - 3 - ウンデセン誘導体。

【0029】

【化10】



示されるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - ドデセン、

【0030】

(上記式中、1 ~ 12の数字は炭素の位置番号を示す。)

およびこれに、炭化水素基が置換した誘導体。

この炭化水素基としては、たとえば、

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

【0031】

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

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

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

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

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

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

10

20

30

40

50

ヘキサシクロ [6 . 6 . 1 . 1³ . 6 . 1¹⁰ . 1³ . 0² . 7 . 0⁹ . 1⁴] - 4 - ヘ
プタデセン、およびその誘導体。

ヘプタシクロ [8 . 7 . 0 . 1² . 9 . 1⁴ . 7 . 1¹¹ . 1⁷ . 0³ . 8 . 0¹² . 1⁶] - 5 - エイコセン、

およびその誘導体。

ヘプタシクロ [8 . 8 . 0 . 1² . 9 . 1⁴ . 7 . 1¹¹ . 1⁸ . 0³ . 8 . 0¹² . 1⁷] - 5 - ヘンエイコセン、およびその誘導体。

オクタシクロ [8 . 8 . 0 . 1² . 9 . 1⁴ . 7 . 1¹¹ . 1⁸ . 1¹³ . 1⁶ . 0³ . 8 . 0¹² . 1⁷] - 5 - ドコセン、およびその誘導体。

ノナシクロ [10 . 9 . 1 . 1⁴ . 7 . 1¹³ . 2⁰ . 1¹⁵ . 1⁸ . 0² . 1⁰ . 0³ . 8 . 0¹² . 2¹ . 0¹⁴ . 1⁹] - 5 - ペンタコセン、およびその誘導体。 10

ノナシクロ [10 . 10 . 1 . 1⁵ . 8 . 1¹⁴ . 2¹ . 1¹⁶ . 1⁹ . 0² . 1¹ . 0⁴ . 9 . 0¹³ . 2² . 0¹⁵ . 2⁰] - 6 - ヘキサコセン、およびその誘導体などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

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

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。

【 0 0 3 4 】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式 [I] または [I I] で表される環状オレフィンを用いて、たとえば特開昭 6 0 - 1 6 8 7 0 8 号、同 6 1 - 1 2 0 8 1 6 号、同 6 1 - 1 1 5 9 1 2 号、同 6 1 - 1 1 5 9 1 6 号、同 6 1 - 2 7 1 3 0 8 号、同 6 1 - 2 7 2 2 1 6 号、同 6 2 - 2 5 2 4 0 6 号および同 6 2 - 2 5 2 4 0 7 号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。 30

【 0 0 3 5 】

[A - 1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

[A - 1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンから導かれる単位を通常 5 ~ 9 5 モル%、好ましくは 2 0 ~ 8 0 モル%の量で、環状オレフィンから導かれる単位を通常 5 ~ 9 5 モル%、好ましくは 2 0 ~ 8 0 モル%の量で含有している。なおエチレン組成および環状オレフィン組成は、¹³C - NMR によって測定することができる。

【 0 0 3 6 】

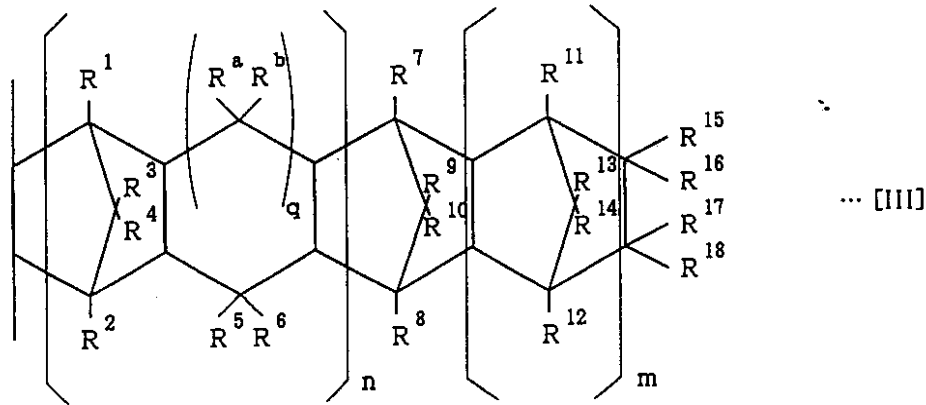
この [A - 1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから導かれる単位と環状オレフィンから導かれる単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば極限粘度 [] を測定する際に、この共重合体が 1 3 5 のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。 40

【 0 0 3 7 】

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

【 0 0 3 8 】

【化11】



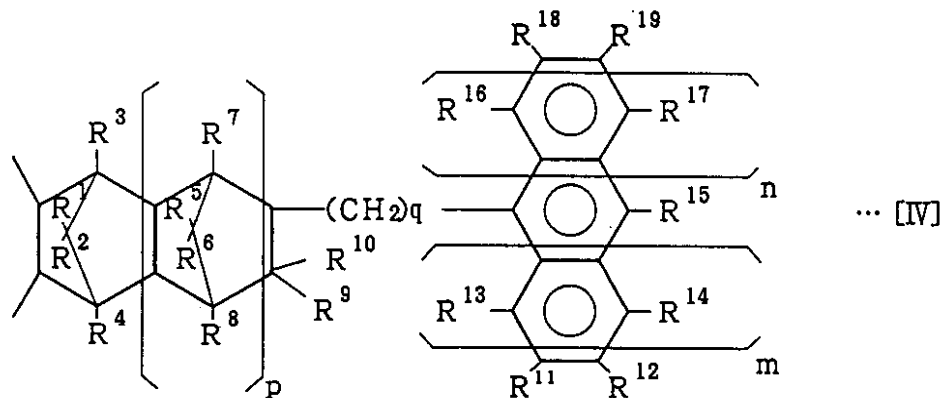
10

【0039】

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

【0040】

【化12】



20

30

【0041】

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

また上記のような【A-1】エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから導かれる単位を有していてもよい。

【0042】

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

プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3~20の α -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよびシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、

40

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

50

サジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。これらの組合わせであってもよい。

【0043】

エチレン・環状オレフィンランダム共重合体[A-1]は、上記のような他のモノマーから導かれる単位を、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有しているもよい。

【0044】

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

【0045】

またこの共重合反応では、固体状IVB族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状IVB族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここでVI族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換しているもよいシクロペンタジエニル基またはインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合しているもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。

【0046】

さらに有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報等に記載されている。

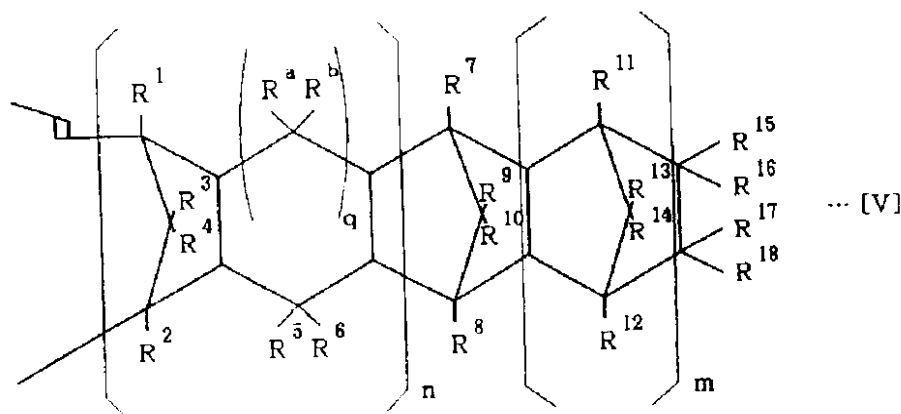
【0047】

【A-2】 環状オレフィンの開環重合体または共重合体

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

【0048】

【化13】

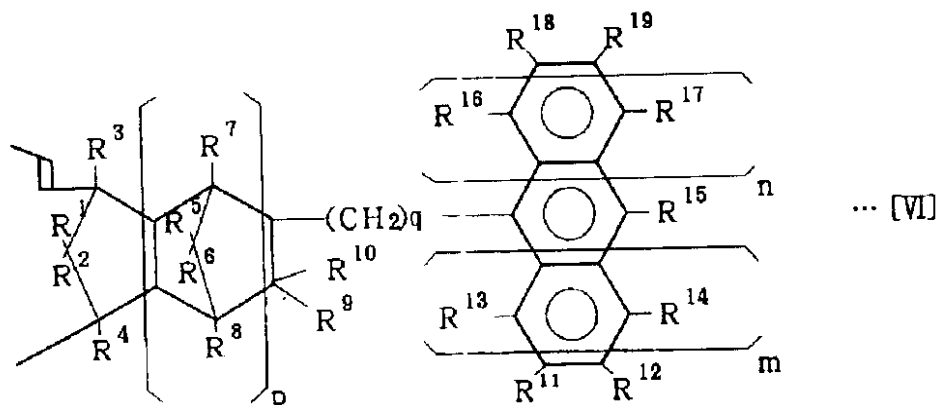


【0049】

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

【 0 0 5 0 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 5 1 】

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

このような開環（共）重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、たとえば上記式 [I] で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

20

【 0 0 5 2 】

このような開環重合触媒としては、

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

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

30

【 0 0 5 3 】

【 A - 3 】 開環重合体または共重合体の水素化物

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

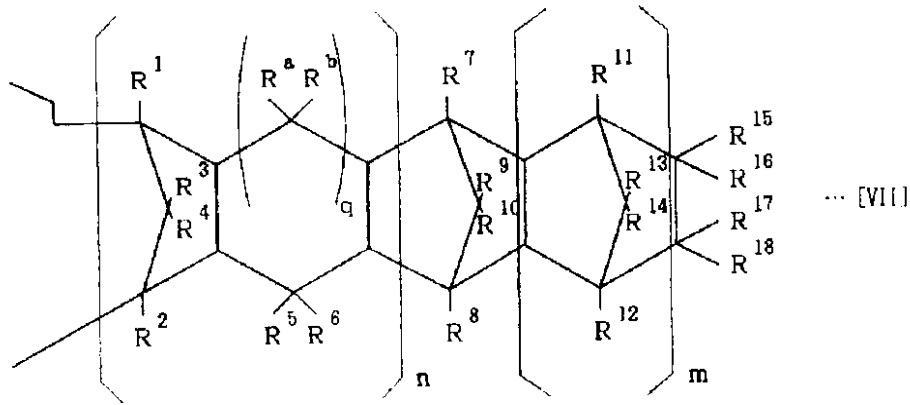
【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

【 化 1 5 】

40



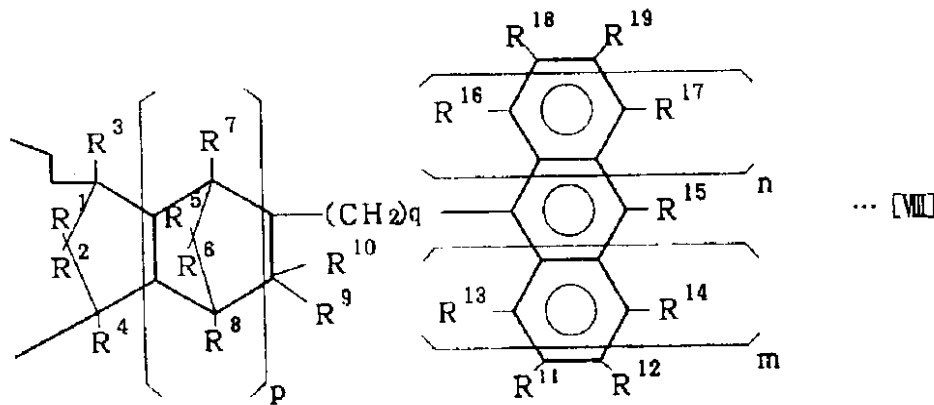
10

【0056】

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

【0057】

【化16】



20

【0058】

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

30

【A-4】 グラフト変性物

環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記のエチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1]、環状オレフィンの開環重合体または共重合体 [A-2]、または開環（共）重合体の水素化物のグラフト変性物 [A-3] である。

【0059】

この変性剤としては、通常不飽和カルボン酸類が用いられ、具体的に、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシス-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸^{T M}）などの不飽和カルボン酸、さらにこれら不飽和カルボン酸の誘導体たとえば不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド、不飽和カルボン酸のエステル化合物などが挙げられる。

40

【0060】

不飽和カルボン酸の誘導体としては、より具体的に、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレートなどが挙げられる。

【0061】

これらの変性剤うちでも、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸および α 、 β -不飽和ジカルボン

50

酸無水物たとえばマレイン酸、ナジック酸およびこれら酸の無水物が好ましく用いられる。これらの変性剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0062】

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物における変性率は、通常10モル%以下であることが望ましい。

このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0063】

環状オレフィン系樹脂と変性剤とから環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物を得るには、従来公知のポリマーの変性方法を広く適用することができる。たとえば溶融状態にある環状オレフィン系樹脂に変性剤を添加してグラフト重合(反応)させる方法、あるいは環状オレフィン系樹脂の溶媒溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法などによりグラフト変性物を得ることができる。

【0064】

このようなグラフト反応は、通常60~350の温度で行われる。

またグラフト反応は、有機過酸化物およびアゾ化合物などのラジカル開始剤の共存下に行うことができる。

【0065】

また上記のような変性率の変性物は、環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって直接得ることができ、また環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって予め高変性率の変性物を得た後、この変性物を未変性の環状オレフィン系樹脂で所望の変性率となるように希釈することによって得ることもできる。

【0066】

本発明では、環状オレフィン系樹脂[A]として、上記のような[A-1]、[A-2]、[A-3]および[A-4]のいずれかを単独で用いることができ、またこれらを組み合わせることもできる。

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

【0067】

[B]リン系安定剤

本発明では、リン系安定剤として、たとえば

ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニル-4,4'-イソプロピリデンジフェノール-ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニルビスフェノール-A-ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンジフォスファイトなどの化合物を用いることができる。

これらは2種以上組み合わせることもできる。

これらのうちでも、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、ペンタエリスリトール系フォスファイトが好ましく用いられる。

【0068】

環状オレフィン系樹脂組成物成形体

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、上記のような環状オレフィン系樹脂[A]とリン系安定剤[B]とからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、放射

10

20

30

40

50

線滅菌が施されるかあるいは放射線滅菌が施されているが、この環状オレフィン系樹脂組成物は、

[A] 環状オレフィン系樹脂 100 重量部に対して、

[B] リン系安定剤を 0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.05 ~ 5 重量部、さらに好ましくは 0.05 ~ 3 重量部の量で含有している。

【 0069 】

またこの環状オレフィン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分、たとえば耐熱安定剤、耐候安定剤などの安定剤、架橋剤、架橋助剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、鉱物油系軟化剤、石油樹脂、ワックスなどを含有していてもよい。

10

【 0070 】

具体的に、任意成分として含有される安定剤としては、たとえばテトラキス [メチレン - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、
- (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、
2 , 2 ' - オギザミドビス [エチル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのフェノール系酸化防止剤、
ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1 , 2 - ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩などが挙げられる。

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

20

【 0071 】

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

【 0072 】

さらに環状オレフィン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、多価アルコールの脂肪酸エステルを含有していてもよく、たとえばグリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジラウレート、グリセリンジステアレートなどのグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどのペンタエリスリトールの脂肪酸エステルなどを含有していてもよい。

30

【 0073 】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、上記のような環状オレフィン系樹脂組成物を公知の成形方法により所望形状に成形することにより得られる。たとえば環状オレフィン系樹脂組成物を射出成形法、インジェクションブロー成形法、ダイレクトブロー成形法、Tダイ法、インフレーション法、プレス法などの成形方法により、容器状、トレー状、シート状またはフィルム状などに成形して本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体を得ることができる。

40

【 0074 】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、透明性、耐熱性、剛性、防湿性に優れるとともに、耐放射線性にも優れており、従来の環状オレフィン系樹脂からなる成形体に比べて、放射線を照射しても着色または変色しにくい。

【 0075 】

50

このような本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、特に耐放射線性に優れているので、放射線により滅菌処理される医薬・医療用途および食品用途に好適に用いることができる。具体的にはたとえば、注射用の液体薬品容器、バイアル、アンプル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、固形薬品容器、点眼薬容器、点滴薬容器などの液体または粉体、固体の薬品容器、食品容器、血液検査用のサンプリング用試験管、採血管、検体容器などのサンプル容器、メス、鉗子、ガーゼ、コンタクトレンズなどの医療材料などの滅菌容器、注射器などの医療器具、ピーカー、シャーレ、フラスコなどの実験器具、医療検査用プラスチックレンズなどの光学部品、医療用輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブなどの配管材料、などが例示される。

これらの中でもバイアル、プレフィルドシリンジなどが特に好ましい。

10

【0076】

放射線滅菌

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、放射線滅菌が施されるかあるいは放射線滅菌が施されており、この滅菌処理は使用時に行われても成形時に行われてもよい。本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体に照射することができる放射線としては特に制限されないが、たとえば放射性同位元素から放射された線、線、線を挙げるることができる。ヴァン・デ・クラーク型電子加速器、コッククロフト・ウォルトン型電子加速器、絶縁変圧器型電子加速器、変圧器型ガス（油）絶縁方式加速器、冷陰極衝撃電圧型電子加速器、線状フィラメント型電子加速器などからの電子線または放射線を挙げる
ことができる。さらにX線、紫外線、遠紫外線、マイクロ波などを挙げる
ことができる。

20

【0077】

本発明では、成形体に放射線を照射する方法は特に限定されず、予め所定形状に成形された成形体に放射線を照射してもよく、またインライン方式で環状オレフィン系樹脂組成物を成形すると同時に放射線を照射してもよい。また使用時に放射線を照射してもよい。本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体が医薬容器（用具、包装体）である場合には、薬品類などの内容物が充填された後、完全に密閉された成形体に、放射線を照射して滅菌処理することが好ましい。

このような本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、必要に応じてさらに熱水またはスチームによる滅菌処理を加えてもよい。

【0078】

30

【発明の効果】

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物成形体は、放射線を照射しても着色あるいは変色しにくく、外観が変化しにくく、医療・医療用途および食品用途の成形体として有用である。

【0079】

【実施例】

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

なお本発明において、各種物性は下記の方法によって測定または評価した。

【0080】

40

(1) 軟化温度 (TMA)

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

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

(2) ガラス転移温度 (Tg)

SEIKO電子工業(株)製DSC-20を用いて昇温速度10 /分で測定した。

【0081】

【実施例1】

成分[A]として、エチレン含量が50モル%であり、軟化温度(TMA)が150 (

50

T_g = 140) であり、MFR (260 、 2160 g の条件下測定) が 10 g / 10 分であり、極限粘度 [] (135 デカリン中で測定) が 0.60 dl / g であるエチレンとノルボルネンとのランダム共重合体 100 重量と、成分 [B] としてトリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト 0.3 重量部とを混合し、30 mm の単軸押出機を用いて熔融混合しペレットとした。このペレットから 120 × 130 × 2 (mm) の角板を射出成形した。

この角板に 28 K G y の 線を照射した。

照射後の角板の色相は、照射前と比べてほとんど変化していなかった。

【 0082 】

【 実施例 2 】

成分 [B] を、ビス (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイトに代えた以外は、実施例 1 と同様にして角板を得た。

この角板の 線照射後の外観は、照射前と比べてほとんど変化していなかった。

【 0083 】

【 比較例 1 】

成分 [B] に代えて、テトラキス [メチレン - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン 0.3 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして角板を得た。

線照射後の角板は、青色に着色していた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
// C 0 8 L 23:08 A 6 1 J 1/00 3 1 1
C 0 8 L 23:08

(72)発明者 広 瀬 敏 行
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 山 本 陽 造
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特開平08-155007(JP,A)
特開平04-359040(JP,A)
特開昭60-215036(JP,A)
特開平05-339431(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L1/00-101/16
C08K3/00-13/08
A61L31/00
A61J1/00
C08J7/00