



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I878421 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：109145970

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08J11/24 (2006.01)

C08G64/40 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/27 日本

2019-238734

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：伊藤貴弘 ITO, TAKAHIRO (JP)；緒方龍展 OGATA, TATSUNOBU (JP)；越智紀明 OCHI, NORIAKI (JP)；加藤宣之 KATO, NORIYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2006-124480A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 47 頁

(54)名稱

再生樹脂之製造方法

(57)摘要

謀求製造再生樹脂之改善方法。

本發明提供再生樹脂之製造方法，其包含以下的步驟(A)及(B)：

(A)將包含重量比為 1：0.1~1：4 之廢樹脂及芳醇的組成物加熱至 140°C 以上且未達前述芳醇之沸點的溫度，生成重量平均分子量為 19,000 以上之樹脂 A 之步驟，

(B)從前述步驟(A)中所得之組成物除去芳醇之步驟。



I878421

【發明摘要】

【中文發明名稱】

再生樹脂之製造方法

【中文】

謀求製造再生樹脂之改善方法。

本發明提供再生樹脂之製造方法，其包含以下的步驟

(A)及(B)：

(A)將包含重量比為1：0.1~1：4之廢樹脂及芳醇的組成物加熱至140℃以上且未達前述芳醇之沸點的溫度，生成重量平均分子量為19,000以上之樹脂A之步驟，

(B)從前述步驟(A)中所得之組成物除去芳醇之步驟。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

再生樹脂之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明有關再生樹脂之製造方法。

【先前技術】

【0002】近幾年來，對於自然環境之惡化及廢棄物之釋出量增大之顧慮提高，以實現循環型社會為目標，再利用及回收塑膠製品之動作更增強。

【0003】聚碳酸酯樹脂或聚酯樹脂等之合成樹脂已廣泛使用於家電製品、電子・電氣設備、OA設備、光介質、汽車零件、建築構件等之各種用途。製造上述零件・構件時或零件・構件使用後，由於大量釋出合成樹脂之廢材，故進行該等廢材之再利用。尤其樹脂製品經模具成形後，通常除該製品以外亦產生豎澆道、澆道或成形不良品等之廢樹脂。該等廢樹脂不被廢棄而回收再次利用組裝於製品。

【0004】合成樹脂之回收方法中，作為將廢材再資源化之方法，已知有材料回收、化學回收。材料回收係進行將經廢棄的合成樹脂類破碎溶解等之處理後，作為再生樹脂之原料再利用之方法。然而，材料回收品再成形時，容易產生分子量降低、物性降低及著色等問題。相對於此，

化學回收方法係藉由將經廢棄之合成樹脂化學分解而作為製品原料再利用之方法，係亦可再利用於高品質製品之回收方法。例如專利文獻1~3中，揭示將聚碳酸酯樹脂解聚合而回收原料單體之方法。且，亦揭示不完全分解至原料單體，而使樹脂崩解至寡聚碳酸酯之階段，並將該等寡聚碳酸酯聚縮合而製造樹脂之方法(專利文獻4)。然而，解聚合成此等單體或寡聚物除了必須較大能源及複數處理步驟以外，解聚合步驟中用以使降低之分子量回復之聚縮合反應亦為必要。且聚縮合反應有難以控制反應性基之量比的情況，於具有脂肪族末端構造之樹脂之情況，寡聚物化時產生末端基之熱變性，亦有因樹脂之構造變化或熱履歷而產生物性降低之情況。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2015-96596號公報

[專利文獻2]日本專利第5721300號公報

[專利文獻3]日本特開平6-287295號公報

[專利文獻4]日本特開平6-220184號公報

[專利文獻5]日本特開平11-152371號公報

[專利文獻6]日本特開2004-189887號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】此等狀況下，謀求製造再生樹脂之改善方法。

【0007】本發明係例如如下。

[1]一種再生樹脂之製造方法，其包含以下的步驟(A)及(B)：

(A)將包含重量比為1:0.1~1:4之廢樹脂及芳醇的組成物加熱至140℃以上且未達前述芳醇之沸點的溫度，生成重量平均分子量為19,000以上之樹脂A之步驟，

(B)從前述步驟(A)中所得之組成物除去芳醇之步驟。

[2]如[1]之方法，其中前述廢樹脂含有抗氧化劑。

[3]如[1]或[2]之方法，其中步驟(A)中之前述樹脂A的分子量保持率為50%以上。

[4]如[1]~[3]中任一項之方法，其中前述廢樹脂包含選自聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂及聚酯碳酸酯樹脂中之至少一種。

[5]如[1]~[4]中任一項之方法，其中前述廢樹脂具有脂肪族末端構造。

【0008】[6]如[1]~[5]中任一項之方法，其中前述廢樹脂包含下述通式(1)~(5)中之任一構成單元：

[式中，

X_a 、 X_b 、 X_c 、 X_d 、 X_e 及 X_f 係各自獨立表示碳數1~4之亞烷基，

R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 及 R_f 係各自獨立選自鹵素原子、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數5~20之環烷基、碳數5~20之環烷氧基、碳數6~20之芳基、包含選自O、N及S中之1個以上雜環原子之碳數6~20之雜芳基、碳數6~20之芳氧基以及 $-C\equiv C-R_i$ ，

R_i 係表示碳數6~20之芳基或包含選自O、N及S中之1個以上雜環原子之碳數6~20之雜芳基，

a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 係各自獨立表示0~10的整數，

h 、 i 、 j 、 k 、 m 及 n 係各自獨立表示0~4的整數，

R_g 及 R_h 係各自獨立表示氫原子或碳數1~3之烷基]。

[6a]如[1]~[6]中任一項之方法，其中前述式(1)~(3)中， a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 係各自獨立表示1~10的整數。

[7]如[1]~[6]中任一項之方法，其中前述廢樹脂為樹脂成形時產生之豎澆道及/或澆道。

[8]如[1]~[7]中任一項之方法，其中在前述步驟(A)中，廢樹脂及芳醇的重量比為1:0.8~1:1.4的範圍。

[9]如[1]~[8]中任一項之方法，其中在前述步驟(A)中，不進行觸媒的添加。

[10]如[1]~[8]中任一項之方法，其中(i)在前述步驟(A)中，及/或，(ii)在前述步驟(A)之後且在步驟(B)之前，進一步包含鹼金屬觸媒的添加。

【0009】 [11]如 [1]~[10]中任一項之方法，其中前述步驟(B)在鹼金屬觸媒的存在下進行。

[12]如 [10]或 [11]之方法，其中相對於前述廢樹脂，前述鹼金屬觸媒的添加量為 $10\sim 1000\mu\text{mol/kg}$ 。

[13]如 [1]~[12]中任一項之方法，其中 (i)在前述步驟(A)中，及/或，(ii)在前述步驟(A)之後且在步驟(B)之前，進一步包含碳酸二酯及/或二羥基化合物的添加，

相對於前述廢樹脂，前述碳酸二酯及/或二羥基化合物的添加量的合計為 $0.01\sim 100\text{g/kg}$ 。

[14]如 [1]~[13]中任一項之方法，其中在前述步驟(A)中所得之樹脂A的重量平均分子量為等於或小於前述廢樹脂的重量平均分子量，

在前述步驟(B)中所得之樹脂的重量平均分子量為等於或大於前述廢樹脂的重量平均分子量。

[15]如 [1]~[14]中任一項之方法，其中進一步包含以下的步驟(C)：

(C)在前述步驟(B)之前，從前述步驟(A)中所得之組成物除去未熔融物之步驟。

【0010】 [16]如 [1]~[15]中任一項之方法，其中進一步包含以下的步驟(D)：

(D)在前述步驟(B)之後，將從前述步驟(B)中所得之樹脂進行造粒化之步驟。

[17]如 [1]~[16]中任一項之方法，其中在前述步驟(A)之前，包含將廢樹脂粉碎成最大直徑為 5cm 以下的尺寸。

[18]如[1]~[17]中任一項之方法，其中前述再生樹脂為光學材料用。

[19]如[18]之方法，其中前述光學材料為光學透鏡或光學薄膜。

[20]如[1]~[19]中任一項之方法，其中前述步驟(A)係於無強鹼存在下進行。

【0011】 [21]如[1]~[20]中任一項之方法，其中不含選自含氮化合物或含磷化合物之觸媒。

[22]如[1]~[21]中任一項之方法，其中前述廢樹脂中之抗氧化劑含量為1~3000重量ppm之範圍。

[23]一種再生樹脂，係藉由如[1]~[22]中任一項之方法製造。

[24]一種光學透鏡或光學薄膜，係使用如[23]之再生樹脂者。

【0012】 本發明具有以下之一個以上之效果。

(1)本發明之再生處理由於不伴隨將樹脂分解為低分子量範圍或單體等級，故並不會消耗用以將分子量回復之過度熱能，而可有效率地回收樹脂。

(2)本發明之再生處理亦不會對樹脂賦予過度熱履歷，而防止樹脂變性，可獲得良質之再生樹脂。

(3)針對具有容易熱變性之脂肪族末端構造之樹脂，亦可獲得良質之再生樹脂。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖 1]係顯示實施例 1 之再生樹脂製造所用之溫度及壓力分佈之圖式。

【實施方式】

【0014】 以下說明本說明書中記載之用語等之意義，詳細說明本發明。

「烷基」意指具有指定數之碳原子之直鏈狀或分支狀之飽和脂肪族烴基。

「環烷基」意指具有指定數之碳原子之環狀飽和脂肪族烴基。

「亞烷基」意指具有指定數之碳原子之 2 價直鏈狀或分支狀之烴基。

「亞環烷基」意指具有指定數之碳原子之 2 價環狀之烴基。

「芳基」意指芳香族性之烴環式環系。

「雜芳基」意指具有至少 1 個環雜原子之芳香族性單環式環系或環系中存在之至少 1 個環為芳香族且具有至少 1 個環雜原子之多環式環系。

「烷氧基」意指於具有指定數之碳原子之烷基末端鍵結氧原子(O)之基。

「芳氧基」意指於具有指定數之碳原子之芳基末端鍵結氧原子(O)之基。

「鹵素」係氟原子(F)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)或碘

原子(I)。

【0015】 本發明之一形態係有關自廢樹脂製造再生樹脂之方法。再生樹脂之製造方法具有以下步驟。步驟(C)及步驟(D)係根據需要實施之任意步驟。

步驟(A)將包含重量比為1:0.1~1:4之廢樹脂及芳醇的組成物加熱至140℃以上且未達前述芳醇之沸點的溫度，生成重量平均分子量為19,000以上之樹脂A之步驟。

步驟(B)從前述步驟(A)中所得之組成物除去芳醇之步驟。

步驟(C)在前述步驟(B)之前，從前述步驟(A)中所得之組成物除去未熔融物之步驟。

步驟(D)在前述步驟(B)之後，將從前述步驟(B)中所得之樹脂進行造粒化之步驟。

以下，針對各步驟加以說明。

【0016】

(1)步驟(A)

步驟(A)係將廢樹脂溶解於芳醇並加熱之步驟。藉由將包含廢樹脂及芳醇之組成物加熱，生成重量平均分子量為19,000以上之樹脂A。

【0017】 步驟(A)中，一面抑制過度解聚合反應進行，一面使廢樹脂溶解。步驟(A)中，有因加熱產生廢樹脂一定程度之分子量降低之情況。尤其，於廢樹脂中含有觸媒時，或步驟(A)中添加觸媒時，步驟(A)中可能產生一定程度之廢樹脂之解聚合反應。因此，步驟(A)所得之樹

脂 A 之重量平均分子量通常等於或小於廢樹脂之重量平均分子量。

本發明之特徵係步驟 (A) 所得之樹脂 A 之重量平均分子量為 19,000 以上。藉由於高分子量範圍結束步驟 (A)，並進行至步驟 (B)，而不會對樹脂賦予過度熱履歷，可防止樹脂變性，可獲得良質之再生樹脂。再者，不會耗費為了抑制分子量降低而用以回復分子量之過度熱能，可有效率地回收樹脂。

【0018】本發明中，樹脂之重量平均分子量 (Mw) 意指利用凝膠滲透層析 (GPC) 之聚苯乙烯換算重量平均分子量，係藉後述實施例中記載之方法測定。

樹脂 A 之重量平均分子量較佳為 19,400 以上，更佳為 20,000 以上，又更佳為 29,000 以上，再更佳為 30,000 以上，特佳為 35,000 以上。

【0019】本發明中，樹脂 A 之分子量保持率較佳為 50% 以上，更佳為 75% 以上，又更佳為 80% 以上，特佳為 90% 以上。樹脂 A 之分子量保持率係基於廢樹脂之重量平均分子量 (MW1) 及樹脂 A 之重量平均分子量 (MW2) 套入下述式算出。

$$\text{樹脂 A 之分子量保持率 (\%)} = (\text{MW2}) / (\text{MW1}) \times 100$$

【0020】加熱溫度係 140°C 以上且未達芳醇之沸點之溫度。若未達 140°C，則有成為與樹脂之玻璃轉移溫度 (Tg) 同溫度或未達 Tg 之情況，而使樹脂之溶解性差。組成物之加熱溫度較佳為 140~250°C，更佳為 140~200°C，又更

佳為160~200℃。若為該溫度範圍，則樹脂對芳醇之溶解性優異並且組成物之黏度降低而使攪拌動力減少。

【0021】加熱較佳以兩階段以上進行。一實施形態中，較佳於140~200℃(較佳145~180℃，更佳160~180℃)加熱後，於180℃以上且未達芳醇之沸點之溫度(較佳180~200℃，更佳185~195℃)加熱。藉由多階段加熱，可抑制過度解聚合進行同時可提高樹脂對芳醇之溶解性。加熱亦可以三階段以上進行。

【0022】步驟(A)之壓力並未特別限定，但基於防止芳醇自系中餾除或揮發之觀點，較佳為90~105kPa，更佳為95~105kPa，又更佳為95~102kPa。一實施形態中，基於省能源之觀點，步驟(A)係於大氣壓附近進行。

【0023】步驟(A)中，廢樹脂及芳醇之重量比(廢樹脂：芳醇)為1：0.1~1：4。小於1：0.1時(亦即芳醇量較少)時，直至達到溶解狀態需要長時間，或有無法溶解本身之傾向，而欠佳。大於1：4(亦即芳醇量較多)時，會促進解聚合反應，生成單體或低分子量範圍寡聚物，而使樹脂之分子量降低之情況，或於接續步驟(B)中無法除去芳醇之情況，或於除去芳醇需要長時間之情況，故而欠佳。

廢樹脂及芳醇之重量比，基於不因過大裝置而可回收之方面、廢樹脂之溶解性優異之方面及/或有效進行芳醇之除去之方面，更佳為1：0.8~1：1.4之範圍，又更佳為1：0.9~1：1.2之範圍。

【0024】步驟(A)之處理時間(加熱時間)並未特別限

定，但就不對樹脂賦予過度熱履歷且可均一溶解之方面，較佳為1~13小時，更佳為1~8小時，又更佳為1~7小時。加熱時間越長，越可提高廢樹脂於芳醇之溶解性。加熱時間越短，越能獲得熱履歷小的樹脂而較佳。

【0025】步驟(A)中，亦可添加觸媒。但，由於如上述在觸媒存在下若加熱廢樹脂及芳醇則有產生廢樹脂之解聚合反應之情況，故於不產生分子量過度降低之範圍進行觸媒之添加及加熱處理。基於抑制過度解聚合反應之觀點及成本面優異且易取得之方面，觸媒較佳為鹼金屬觸媒。藉由包含觸媒，可使後述步驟(B)中之樹脂分子量增加。

一實施形態中，於步驟(A)添加之觸媒較佳與廢樹脂製造時使用之觸媒相同。藉由使用與廢樹脂中所含之觸媒相同之觸媒，可避免混入新的雜質，可減少對樹脂物性之影響。較佳形態中，於步驟(A)添加之觸媒及廢樹脂製造時使用之觸媒均為鹼金屬觸媒。

【0026】作為鹼金屬觸媒舉例為例如鹼金屬之有機酸鹽、無機鹽、氧化物、氫氧化物、氫化物或烷氧化物等。具體而言可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻、氫氧化鋰、碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻、碳酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銻、乙酸鋰、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸銻、硬脂酸鋰、硼氫化鈉、苯基化硼鈉、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸銻、苯甲酸鋰、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、苯基磷酸二鈉、雙酚A之2鈉鹽、2鉀鹽、2銻鹽或2鋰鹽、酚之鈉鹽、鉀鹽、銻鹽或鋰鹽等。上

述鹼金屬觸媒中，強鹼化合物有容易促進解聚合反應之傾向。基於抑制解聚合反應之觀點，較佳為碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸銻、碳酸鉀，更佳為碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸銻。觸媒可使用1種，亦可併用複數種。

【0027】且為了抑制分子量降低，步驟(A)較佳於無強鹼存在下進行。

【0028】作為觸媒，除了鹼金屬觸媒以外，亦可使用氫氧化四甲基銨等之含氮化合物、含磷化合物、四異丙氧化鈦、四丁氧化鈦等之酯交換觸媒。

特定實施形態中，觸媒包含鹼金屬觸媒與作為輔觸媒之含氮化合物。

【0029】又，特定實施形態中，觸媒較佳不含含氮化合物或含磷化合物。該等觸媒係分解度溫度比較低，於後續之步驟(B)等之高溫下容易分解，而難以使因步驟(A)而降低之分子量於步驟(B)中回復。且該等觸媒與鹼金屬觸媒相比，容易使樹脂著色。

又，特定實施形態中，觸媒較佳不含酯交換觸媒。酯交換觸媒與鹼金屬觸媒相比，容易使樹脂著色。

【0030】鹼金屬觸媒之添加量若為不產生分子量過度降低之範圍，則未特別限定，但例如相對於廢樹脂，較佳為 $10\sim 1000\mu\text{mol}/\text{kg}$ ，更佳為 $10\sim 500\mu\text{mol}/\text{kg}$ ，又更佳為 $10\sim 200\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。

【0031】步驟(A)中，亦較佳不進行觸媒之添加。可抑制步驟(A)中之分子量降低，可獲得熱履歷少的樹脂。

【0032】廢樹脂中有包含樹脂製造時使用之觸媒之情況，此等廢樹脂若與芳醇一起加熱，則即使於步驟(A)中不添加觸媒之情況，亦有產生解聚合反應之情況。

基於抑制過度解聚合反應之觀點，廢樹脂包含觸媒時，較佳為鹼金屬觸媒。可使用之鹼金屬觸媒之具體例與作為上述步驟(A)中想添加之觸媒所例示者相同。

【0033】廢樹脂中之觸媒(較佳為鹼金屬觸媒)之合計含量，相對於廢樹脂全重量(100重量%)，較佳為0.1~1000重量ppm之範圍，更佳為0.1~100重量ppm之範圍，又更佳為0.1~10重量ppm之範圍。

廢樹脂中所含之觸媒含量，可藉由例如ICP發光分光分析、螢光X射線分析、原子吸光分析等方法測定。具體使用ICP質量分析法(ICP-MS)之測定方法之一例如以下。

進行試料之硫酸碳化後，藉由ICP-MS測定金屬濃度。亦即，於合成石英燒杯中秤量2g樹脂試料，添加2.5mL硫酸，即將碳化前一面添加0.1mL硫酸一面於加熱板上加熱。接著，以石英盤加蓋，以電爐於500℃加熱10小時而碳化。進而添加硫酸並加熱使乾固，添加硝酸並加熱使乾固，藉此進行加熱酸分解。添加硝酸水溶液成50mL，加溫至50℃，進行以ICP-MS之定量分析。

ICP-MS裝置：島津製作所股份有限公司製：ICPE-9000

【0034】步驟(A)中，於包含廢樹脂及芳醇之組成物中，亦可進而添加碳酸二酯及/或二羥基化合物。

於反應系中存在碳酸二酯及/或二羥基化合物時，於接續之步驟(B)中可進行聚合反應，可進行高分子量化及調節分子量。

【0035】作為碳酸二酯舉例為例如碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸間-甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯等。該等中特佳為碳酸二苯酯。

【0036】作為二羥基化合物較佳為與構成廢樹脂之構成單元對應之二羥基化合物，但亦可為該二羥基化合物以外之化合物。作為該化合物，舉例為例如雙酚型二羥基化合物(例如雙酚A、雙酚AP、雙酚B、雙酚BP、雙酚C、雙酚E、雙酚F、雙酚PH、雙酚Z、雙酚TMC等)。

【0037】碳酸二酯及/或二羥基化合物之添加量合計，相對於廢樹脂，較佳為0.01~100g/kg，更佳為0.1~50g/kg，又更佳為1.0~10g/kg，

【0038】

(廢樹脂)

本發明之方法中使用之廢樹脂種類並未特別限定，舉例為熱塑性樹脂(例如聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚烯烴樹脂等)。廢樹脂可由單獨1種樹脂構成，亦可由2種以上之樹脂構成。廢樹脂中，基於與芳醇之相溶性優異及/或價格比較高而預估回收之核算性之觀點，較佳包含選自聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂及聚碳酸酯樹脂之至少一種，更佳包含聚碳酸酯樹脂。一

實施形態中，廢樹脂包含芳香族聚碳酸酯樹脂。

【0039】又，廢樹脂較佳包含相對於廢樹脂全重量為50重量%以上，更佳70重量%以上，又更佳80重量%以上之熱塑性樹脂(較佳為聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂及聚酯碳酸酯樹脂之至少一種，更佳為聚碳酸酯樹脂)。

【0040】廢樹脂除了上述熱塑性樹脂以外，亦可包含其他樹脂成分(例如聚醯胺、聚苯乙烯、非晶聚烯烴、ABS、AS等之合成樹脂、聚乳酸、聚琥珀酸丁二酯等之生物分解性樹脂等之至少一種)。

【0041】一實施形態中，廢樹脂具有脂肪族末端構造。具有脂肪族末端構造之樹脂一般與具有芳基末端構造之樹脂比較，容易產生熱變性。以本發明之方法，由於不對樹脂賦予過度熱履歷，可抑制樹脂之變性，故本發明有利於該實施形態之廢樹脂之再生。

【0042】廢樹脂舉例為源自作為製品之一部分而於市場被利用後回收之成形品、於成形步驟產生之不良品或於成形步驟隨附發生之成形物(例如豎澆道或澆道等)、製品化步驟產生之不良品、不要的未使用之成形品等。廢樹脂之形狀亦不限定於粉末、顆粒、薄片、薄膜、成形品等，而使用經廢棄之透鏡、薄片、薄膜；製造時及/或成形加工時產生之不良品、毛邊；製造廢棄物、自使用樹脂之製品之廢棄物回收之固形物、該等之粉碎物；等。

【0043】其中，較佳包含相對於廢樹脂全重量為5重量%以上(更佳10重量%以上，又更佳20重量%以上)之成形

步驟產生之不良品或成形步驟隨附產生之成形物(例如豎澆道或澆道等)。再者，較佳包含相對於廢樹脂全重量為80重量%以上(更佳90重量%以上，又更佳95重量%以上，特佳為全量(100重量%))之樹脂成形時產生之豎澆道及/或澆道等。

較佳一形態中，廢樹脂係光學材料用之聚碳酸酯樹脂之射出成形步驟產生之豎澆道及/或澆道。以本發明之方法，由於可獲得熱履歷少之再生樹脂，故可使用容易受熱履歷影響之高品質光學材料作為廢樹脂而再生，可再生產高品質之再生樹脂。

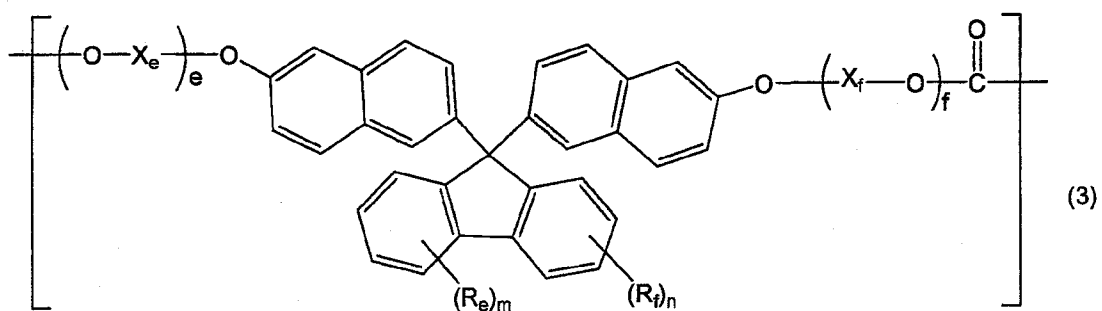
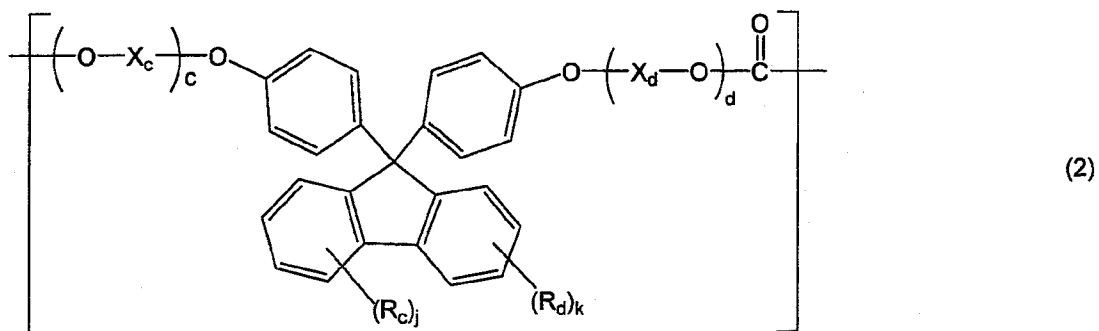
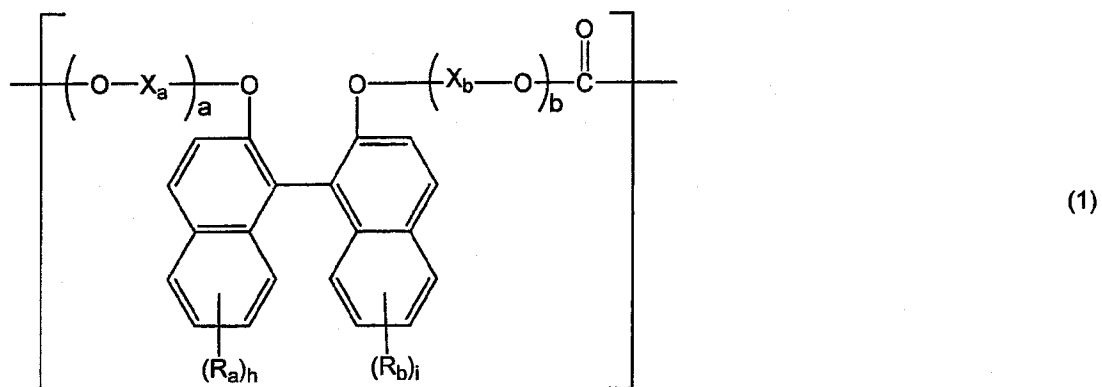
【0044】基於回收核算性及獲得高品質之回收品之觀點，廢樹脂較佳為如光學透鏡用之樹脂般之高品質且成本高者。且，廢樹脂較佳係與芳醇之相溶性高者。基於該觀點，廢樹脂較佳包含下述通式(1)~(5)之任一構成單元，更佳實質上由下述通式(1)~(5)之任一構成單元所成。本說明書中「實質上由~所成」係例如樹脂之構成單元中，較佳90%以上，更佳95%以上，又更佳98%以上係由通式(1)~(5)表示之構成單元所成。

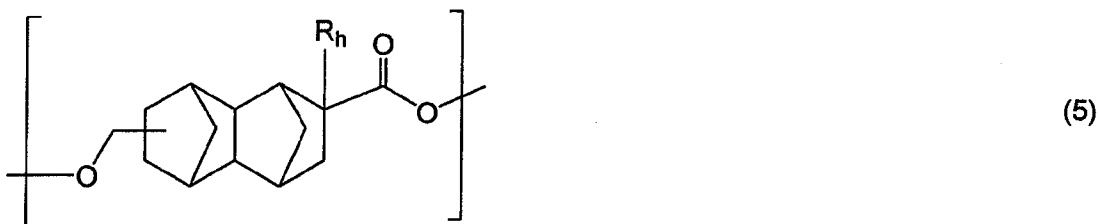
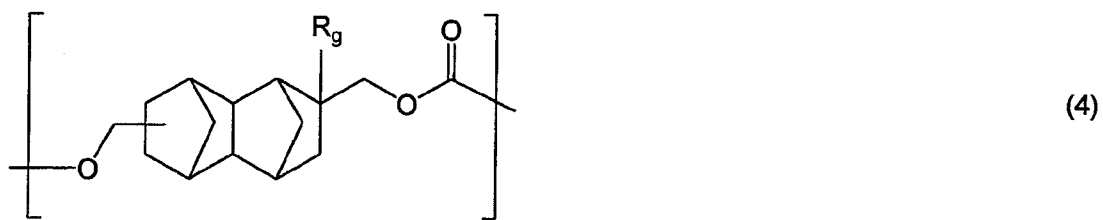
廢樹脂包含以通式(1)~(5)表示之構成單元之至少1種時，該等構成單元如何含於樹脂則未特別限定。本發明一態樣中，廢樹脂可為由通式(1)~(5)表示之構成單元之各構成單元所成之均聚物，亦可為由通式(1)~(5)表示之構成單元之複數構成單元所構成之共聚物(例如二元系樹脂、三元系樹脂等)或以通式(1)~(5)表示之構成單元之至少1種與

式(1)~(5)以外之其他構成單元所構成之共聚物。或者，可為該等均聚物彼此，或均聚物及共聚物之摻合物。且，樹脂亦可為無規、嵌段及交替共聚合構造之任一者。

【0045】

【化2】





【0046】上述式(1)~(3)中， X_a 、 X_b 、 X_c 、 X_d 、 X_e 及 X_f 係各自獨立表示碳數1~4之亞烷基。

上述式(1)~(3)中， R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 及 R_f 係各自獨立選自鹵素原子、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數5~20之環烷基、碳數5~20之環烷氧基、碳數6~20之芳基、包含選自O、N及S中之1個以上雜環原子之碳數6~20之雜芳基、碳數6~20之芳氧基以及 $-C\equiv C-R_i$ 。一實施形態中， R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 及 R_f 係各自獨立選自氫原子、苯基、1-萘基及2-萘基。

R_i 係表示碳數6~20之芳基或包含選自O、N及S中之1個以上雜環原子之碳數6~20之雜芳基。一實施形態中， R_i 係選自氫原子、苯基、1-萘基及2-萘基。

【0047】上述式(1)~(3)中， a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 係各自獨立表示0~10的整數(例如0~5、0~3，或0或1)。

一實施形態中， a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 係各自獨立表示1~10的整數(例如1~5、1~3、1~2、或1)。具有此等脂肪族末端構造之樹脂一般與具有芳基末端構造之樹脂比較，容

易產生熱變性。以本發明之方法，由於不對樹脂賦予過度熱履歷，可抑制樹脂之變性，故本發明有利於該實施形態之廢樹脂之再生。

【0048】上述式(1)~(3)中，h、i、j、k、m及n係各自獨立表示0~4的整數。

【0049】上述式(4)~(5)中，R_g及R_h係各自獨立表示氫原子或碳數1~3之烷基(較佳為氫原子)。

【0050】作為以式(1)表示之構成單元之具體例舉例為源自2,2'-雙(1-羥基甲氧基)-1,1'-聯萘、2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘、2,2'-雙(3-羥基丙氧基)-1,1'-聯萘、2,2'-雙(4-羥基丁氧基)-1,1'-聯萘等之構成單元。一實施形態中，以式(1)表示之構成單元係源自2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(亦稱為「BHEBN」)之構成單元。該等可單獨使用，或可組合2種以上使用。

【0051】作為以式(2)表示之構成單元之具體例舉例為源自9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-甲基苯基]蒽、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-第三丁基苯基]蒽、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-異丙基苯基]蒽、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-環己基苯基]蒽、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-苯基苯基]蒽(以下有時省略為“BPPEF”)等之構成單元。一實施形態中，以式(2)表示之構成單元係源自選自9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽及9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-苯基苯基]蒽之化合物之構成單元。該等可單獨使用，或可組合2種以上使用。

【0052】作為以式(3)表示之構成單元之具體例舉例為源自9,9-雙(羥基(聚)烷氧基萘基)蒾類之構成單元。舉例為例如源自選自9,9-雙[6-(1-羥基甲氧基)萘-2-基]蒾、9,9-雙[6-(2-羥基乙氧基)萘-2-基]蒾、9,9-雙[6-(3-羥基丙氧基)萘-2-基]蒾及9,9-雙[6-(4-羥基丁氧基)萘-2-基]蒾之化合物之構成單元。一實施形態中，以式(3)表示之構成單元係源自9,9-雙[6-(2-羥基乙氧基)萘-2-基]蒾之構成單元。該等可單獨使用，或可組合2種以上使用。

【0053】作為以式(4)表示之構成單元之具體例舉例為源自十氫-1,4:5,8-二甲撐萘二醇類(亦稱為「D-NDM」)之構成單元。舉例為例如源自選自(十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2,6-二基)二甲醇、(十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2,7-二基)二甲醇、(2-甲基十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2,6-二基)二甲醇、(2-甲基十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2,7-二基)二甲醇、(2-乙基十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2,6-二基)二甲醇、(2-乙基十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2,7-二基)二甲醇之化合物之構成單元。

【0054】作為以式(5)表示之構成單元之具體例舉例為源自十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-6(7)-甲醇類之構成單元。舉例為例如源自選自十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-6-甲醇、十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-7-甲醇、2-甲基-十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-6-甲醇、2-甲基-十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-7-甲醇、2-乙基-十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-6-甲醇、2-乙基-十氫-1,4:5,8-二甲撐萘-2-甲氧羰基-7-甲醇之化合物之

構成單元。

【0055】廢樹脂中之上述式(1)之構成單元之比例，基於作為具有高折射率、全光線透過率高的樹脂而市場價值較高之方面，相對於廢樹脂之樹脂成分全重量，較佳為1~100重量%，更佳為20~90質量%，又更佳為30~80質量%。

廢樹脂中之上述式(2)之構成單元之比例，基於作為具有高折射率、全光線透過率高的樹脂而市場價值較高之方面，相對於廢樹脂之樹脂成分全重量，較佳為1~100重量%，更佳為20~100質量%，又更佳為30~100質量%。

廢樹脂中之上述式(3)之構成單元之比例，基於作為具有高折射率、全光線透過率高的樹脂而市場價值較高之方面，相對於廢樹脂之樹脂成分全重量，較佳為1~100重量%，更佳為19~90質量%，又更佳為20~80質量%。

廢樹脂中之上述式(4)之構成單元之比例，基於作為光學透鏡用、作為具有適度平衡之折射率及阿倍數、全光線透過率高的樹脂而市場價值較高之方面，相對於廢樹脂之樹脂成分全重量，較佳為1~100重量%，更佳為20~100質量%，又更佳為30~100質量%。

廢樹脂中之上述式(5)之構成單元之比例，基於作為光學透鏡用、作為具有適度平衡之折射率及阿倍數、全光線透過率高的樹脂而市場價值較高之方面，相對於廢樹脂之樹脂成分全重量，較佳為1~100重量%，更佳為20~100質量%，又更佳為30~100質量%。

廢樹脂中之上述式(1)~(5)之構成單元之合計比例，基於作為光學物性優異之樹脂而市場價值較高之方面，相對於廢樹脂之樹脂成分全重量，較佳為0.01~100重量%，更佳為0.1~100質量%，又更佳為1~100質量%。

【0056】作為具有上述式(1)~(5)之構成單元的樹脂之例，記載於例如國際公開WO2014/073496號、日本特開2010-248445號、日本特開2008-111047號、國際公開WO2016/052370號、國際公開WO2018/016516號、PCT/JP2019/042232。

【0057】廢樹脂之重量平均分子量(M_w)並未特別限定，但基於作為例如光學透鏡用之樹脂而保有適當強度之觀點，較佳為19,000~70,000，更佳為25,000~60,000，又更佳為30,000~60,000。

【0058】廢樹脂除了樹脂成分以外，亦可含有觸媒、抗氧化劑、加工安定劑、光安定劑、脫模劑、紫外線吸收劑、難燃劑、滑劑、抗靜電劑、界面活性劑、抗菌劑、可塑劑、相溶化劑、強化劑、失活劑等之添加劑。

【0059】較佳一形態中，廢樹脂包含抗氧化劑。藉由包含抗氧化劑，可抑制步驟(A)之解聚合反應，抑制樹脂之分子量降低(尤其降低至低分子量範圍或單體等級)。

作為抗氧化劑並未特別限定，但舉例為例如三乙二醇雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二-第

三丁基-4-羥基苄基)丙酸十八烷酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、N,N-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基氫桂皮醯胺)、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯磺酸酯-二乙酯、三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)異氰脲酸酯及3,9-{1,1-二甲基-2-[β -(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷等。抗氧化劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0060】 廢樹脂中之抗氧化劑含量，相對於廢樹脂全重量(100重量%)較佳為1~3000重量ppm之範圍，更佳為300~2800重量ppm之範圍，又更佳為500~2500重量ppm之範圍，特佳為500~2000重量ppm之範圍。

廢樹脂中所含之抗氧化劑含量可使用例如NMR或液體層析質量分析法(LC-MS)測定。

例如使用LC-MS之測定方法之一例，係調製不同濃度之抗氧化劑的標準液，以LC、MS進行分析，作成校正線，藉由所作成之校正線進行分析試料之定量分析之方法。或者，亦可使用如雙酚A之純度高的化合物之標準液作成校正線，以雙酚A換算值進行定量分析。

【0061】 一實施形態中，廢樹脂包含失活劑。包含失活劑時之廢樹脂中失活劑含量，相對於廢樹脂全重量(100重量%)較佳為1~3000重量ppm之範圍，更佳為300~2800重量ppm之範圍，又更佳為500~2500重量ppm之範圍，特佳為500~2000重量ppm之範圍。又，廢樹脂中包含失活劑時，亦因廢樹脂中含有之觸媒的影響，而有於步驟(A)中

產生一定程度之廢樹脂之解聚合反應之情況，或於後述步驟(B)中產生樹脂之分子量增加之情況。

廢樹脂中所含之失活劑含量可與抗氧化劑同樣，使用例如NMR或液體層析質量分析法(LC-MS)測定。

【0062】步驟(A)中，亦可添加抗氧化劑。步驟(A)亦可為加熱包含芳醇及抗氧化劑之組成物之步驟。例如該組成物中之抗氧化劑含量，相對於廢樹脂全重量(100重量%)較佳為0.001~0.3重量%，更佳為0.030~0.28重量%，又更佳為0.050~0.25重量%，特佳為0.0500~0.20重量%。

【0063】廢樹脂由於一般有附著灰塵或油等之環境物質之情況，故根據需要，於再生處理前，亦可以空氣吹附之乾式洗淨法、使用水或有機溶劑、界面活性劑之濕式洗淨法洗淨表面。

【0064】廢樹脂於步驟(A)之前，亦可進行粉碎處理至最長直徑5cm以下(較佳0.001~3cm，更佳0.01~2cm，又更佳0.1~1cm)之尺寸。藉由粉碎，就(1)增加對於芳醇之溶解性、(2)搬運性變良好，(3)對反應容器之投入變容易，(4)對廢樹脂之熱履歷變均一等之方面較佳。

【0065】

(芳醇)

芳醇係芳基之氫原子經羥基取代之化合物。芳醇與廢樹脂之相溶性優異，若芳醇之沸點與廢樹脂中所含之樹脂成分之玻璃轉移溫度相同，或具有其以上之沸點，則未特別限制，但舉例為例如經取代或未取代之酚。酚之取代基

可自廣範圍之有機基選擇，但例如取代基可選自碳數1~4之烷基、碳數1~4之烷氧基及鹵原子等。

其中，基於容易實施步驟(B)之處理，便宜而且市場上流通有高純度者之方面，芳醇較佳選自非取代酚或單、二或三-取代酚(例如鄰-、間-或對-甲酚、鄰-、間-或對-乙基酚、鄰-、間-或對-氯酚、鄰-、間-或對-甲氧基酚、2,3-、2,4或3,4-二甲基酚等)，更佳為非取代酚。多數情況於廢樹脂中含若干量非取代酚，可避免新的雜質混入，可減少對樹脂物性之影響。

芳醇可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0066】

(2)步驟(B)

步驟(B)中自前述步驟(A)所得之組成物除去芳醇。藉此獲得再生樹脂。

【0067】芳醇之除去手段未特別限制，但藉由例如於0.01~105kPa(較佳0.1~105kPa，更佳0.1~102kPa)之壓力下，於180~260℃之溫度(較佳190~260℃之溫度，更佳190~250℃之溫度)除去芳醇。較佳於步驟(A)結束後邊使壓力降低(例如邊將90~105kPa之範圍的壓力降低至0.01~5kPa之壓力)，邊配合芳醇之除去速度，緩緩加熱，較佳藉由加熱至最大260℃(較佳250℃)附近之溫度，而除去芳醇。

【0068】步驟(B)之處理時間未特別限制，但就抑制樹脂熱劣化進行之方面，較佳為1~7小時，更佳為1.5~5小

時，又更佳為2~4小時。

【0069】步驟(A)之後、前述步驟(B)之前，亦可進而添加觸媒。作為觸媒較佳使用與作為步驟(A)中添加之觸媒而記載之鹼金屬觸媒相同。

藉由包含觸媒，可使步驟(B)中之樹脂分子量增加。

且樹脂於成形時分子量亦容易降低但含有觸媒時，亦具有使於成形時降低之分子量可於步驟(B)中回復至本來樹脂之分子量之優點。

一實施形態中，步驟(B)係於鹼金屬觸媒存在下進行。

【0070】步驟(A)之後、前述步驟(B)之前，亦可進而添加碳酸二酯及/或二羥基化合物。作為觸媒，較佳使用與作為步驟(A)中添加之觸媒而記載之鹼金屬觸媒相同。步驟(B)中存在碳酸二酯及/或二羥基化合物時，於接續步驟(B)中，可使聚合反應進行，可高分子量化及調節分子量。

【0071】碳酸二酯及/或二羥基化合物之添加量之合計，相對於廢樹脂，較佳為0.01~100g/kg，更佳為0.1~50g/kg，又更佳為1.0~10g/kg。又步驟(A)及步驟(B)兩者中添加碳酸二酯及/或二羥基化合物時，較佳步驟(A)及步驟(B)中添加之碳酸二酯及/或二羥基化合物之合計量為上述範圍內。

【0072】一般，由於成形中有樹脂分子量降低之傾向，故步驟(B)中較佳提高分子量至與廢樹脂相同程度之

分子量，或原來製品等級之分子量。步驟(B)所得之再生樹脂之重量平均分子量較佳等於或大於前述廢樹脂之重量平均分子量。

再生樹脂之分子量保持率較佳為95%以上，更佳為100%以上，又更佳為120%以上。

再生樹脂之分子量保持率係基於廢樹脂之重量平均分子量(MW1)及再生樹脂之重量平均分子量(MW3)套入下述式算出。

$$\text{再生樹脂之分子量保持率(\%)} = (\text{MW3}) / (\text{MW1}) \times 100$$

【0073】鹼金屬觸媒之添加量，若為不使分子量過度降低之範圍則未特別限制，但例如相對於廢樹脂，較佳為10~1000 $\mu\text{mol/kg}$ ，更佳為10~500 $\mu\text{mol/kg}$ ，又更佳為10~200 $\mu\text{mol/kg}$ 。又，於步驟(A)及步驟(B)兩者中添加觸媒時，較佳步驟(A)及步驟(B)中添加之觸媒之合計量為上述範圍內。

【0074】

(3)步驟(C)

本發明方法中，於步驟(B)之前，亦可具有自前述步驟(A)所得之組成物除去未熔融物之步驟。

【0075】雖有廢樹脂中包含複數樹脂之情況，或包含金屬材料或成形時自周圍混入之灰塵等異物等之異種材料之情況，但於步驟(B)之前，藉由自前述步驟(A)所得之組成物除去未熔融物，可獲得於芳醇中溶解之樹脂成分。

尤其聚碳酸酯樹脂雖對於芳醇之溶解性高，但烯烴系

樹脂(例如環烯烴聚合物(COP)樹脂或環烯烴寡聚物(COC)樹脂)一般對芳醇之溶解性低。廢樹脂包含聚碳酸酯樹脂時，包含聚碳酸酯樹脂之樹脂成分可自烯烴系樹脂等之溶解性差的樹脂成分分離。

【0076】作為去除手段並未特別限制，但例如可使用聚合物過濾器等過濾，或藉由活性碳之吸附除去而除去。

【0077】

(4)步驟(D)

步驟(B)之後，亦可具有將步驟(B)所得之樹脂造粒化之步驟。

上述所得之再生樹脂可直接或經造粒化而作為成形體使用。

【0078】

(再生樹脂)

藉由上述方法獲得再生樹脂。

再生樹脂中，於不損及本發明特性之範圍內，可含有抗氧化劑、加工安定劑、光安定劑、脫模劑、紫外線吸收劑、難燃劑、滑劑、抗靜電劑、界面活性劑、抗菌劑、可塑劑、相溶化劑、強化劑、失活劑等之添加劑。

【0079】藉由上述方法所得之再生樹脂，可獲得熱履歷經減低之良質再生樹脂。因此藉由上述方法所得之再生樹脂可作為光學材料使用。

【0080】本發明之又一形態，係包含再生樹脂之成形品。成形品之形狀、模樣、色彩、尺寸等並未限制，只要

根據其用途任意設定即可。

成形品可用於例如光學材料(構件)、機械零件材料、電氣・電子零件材料、汽車零件材料、土木建築材料、成形材料等，此外可用於塗料或接著劑之材料等之各種用途。

作為成形品，其中光學材料舉例為例如光學透鏡或光學薄膜。再者，可有利地使用作為適於液晶顯示器、有機EL顯示器、太陽電池等使用之透明導電性基板、光碟、液晶面板、光卡、薄片、薄膜、光纖、連接器、蒸鍍塑膠反射鏡、顯示器等之光學零件之構造材料或功能材料用途之光學用成形體。

[實施例]

【0081】 以下參考實施例詳述本發明，但本發明之技術範圍並非限定於此。實施例中之「份」及「%」分別表示「質量份」及「質量%」。

【0082】 實施例及比較例中，廢樹脂、樹脂A及再生樹脂之物性之測定係藉以下方法進行。

【0083】

<重量平均分子量(Mw)>

使用凝膠滲透層析儀(GPC)，使四氫呋喃作為展開溶劑，使用已知分子量(分子量分佈=1)之標準聚苯乙烯作成校正線。基於該校正線，自GPC之滯留時間算出樹脂之重量平均分子量。

[測定條件]

裝置：TOSOH股份有限公司製，HLC-3820GPC

管柱：

防護管柱：TSK防護管柱(guardcolumn)Super MPHZ-M 1根

分析管柱：TSKgel SuperMultipore HZ-M 3根

溶劑：四氫呋喃

注入量：10 μ L

試料濃度：0.2w/v% 四氫呋喃溶液

溶劑流速：0.35ml/min

測定溫度：40 $^{\circ}$ C

檢測器：RI

【0084】

<分子量保持率>

自廢樹脂之重量平均分子量(MW1)、樹脂A之重量平均分子量(MW2)及再生樹脂之重量平均分子量(MW3)，套入下述式求出分子量保持率。

再生樹脂之分子量保持率(%)=(MW3)/(MW1) \times 100

樹脂A之分子量保持率(%)=(MW2)/(MW1) \times 100

【0085】

[製造例1]廢樹脂a之製造

將作為原料之9,9-雙[6-(2-羥基乙氧基)萘-2-基]萘(BNEF)4.53kg (12.1莫耳)、2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯

萘 (BHEBN)7.5kg(20.03 莫耳)、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)-3-苯基苯基]萘 (BPPEF)8.72kg(14.8 莫耳)、碳酸二苯酯 (DPC)5.99kg(27.9 莫耳)及 2.5×10^{-2} 莫耳/升之碳酸氫鈉 (NaHCO_3)水溶液 16毫升 (4.0×10^{-4} 莫耳, 即相對於二羥基化合物之合計 1 莫耳, 為 8.4×10^{-6} 莫耳)饋入附攪拌機及餾出裝置之 50L 反應器中, 於氮環境 760mmHg 下, 歷時 30 分鐘自 25°C 加熱至 180°C。加熱開始 30 分鐘後確認原料完全溶解。隨後於 180°C 進行 120 分鐘攪拌。接著, 與將減壓度調整至 200mmHg 之同時, 以 60°C/hr 之速度升溫至 200°C 而進行。此時, 確認副生之酚開始餾出。隨後於 200°C 保持 20 分鐘進行反應。進而, 以 75°C/hr 之速度升溫至 230°C, 升溫結束 10 分鐘後, 邊於該溫度保持, 邊歷時 2 小時將減壓度設為 1mmHg 以下。隨後, 以 60°C/hr 之速度升溫至 245°C, 進而進行 40 分鐘攪拌。反應結束後, 於反應器內導入氮氣回到常壓, 將生成之熱塑性樹脂造粒並取出。

【0086】於上述所得之樹脂中熔融混練作為失活劑之十二烷基苯磺酸四丁基磷鹽 (MGA-614, 竹本油脂(股)製) 15 重量 ppm、作為脫模劑之 3,9-雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷 (PEP-36, ADEKA 公司製) 300 重量 ppm、及作為抗氧化劑之季戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯](AO-60, ADEKA 公司製) 1000 重量 ppm, 並造粒化。

使用所得顆粒以射出成形機成形光學用透鏡。將與透鏡成形一起獲得之豎澆道及澆道回收, 作為廢樹脂 a。廢

樹脂 a 之物性示於表 1。表 1 中，廢樹脂中之抗氧化劑及觸媒量(重量 ppm)分別為自製造例 1 使用之抗氧化劑及觸媒量(饋入值)算出之值。

【0087】

[實施例 1]

步驟(A)

將製造例 1 所得之廢樹脂 a 100g、作為芳醇(ArOH)之酚(富士軟片和光純藥股份有限公司製)100g 投入 500mL 之附渦輪葉片之可分離燒瓶中，將壓力設定為 100kPa，歷時 1 小時自 30°C 升溫至 170°C (步驟 i)。其間目視確認樹脂已熔融。進而邊藉由渦輪葉片以 200rpm 攪拌，邊於 170°C 保持 1 小時(步驟 ii)。

接著，將壓力設定為 100kPa，以 200rpm 攪拌，同時升溫至 190°C 後，於 190°C 進行 3 小時加熱攪拌(步驟 iii)。將一部份回收之樹脂作為樹脂 A 測定重量平均分子量(Mw)。

步驟(B)

隨後於 190°C，將反應系內之壓力耗時 3 小時減壓至 250°C、0.13kPa，同時除去酚，獲得再生樹脂。樹脂 A 及再生樹脂之物性示於表 1。

【0088】

[實施例 2]

除了步驟(A)中，步驟 i 升溫至 170°C 後，於步驟 ii 中於 170°C 保持 3 小時，隨後進行步驟 iii 之升溫至 190°C 以外，與實施例 1 同樣獲得再生樹脂。

【 0089】

[實施例 3]

除了步驟(A)中，步驟 i 升溫至 170°C 後，不進行步驟 ii，立即進行步驟 iii 之升溫至 190°C 以外，與實施例 1 同樣獲得再生樹脂。

【 0090】

[實施例 4]

除了將製造例 1 所得之廢樹脂 a 100g、作為芳醇 (ArOH) 之酚 (富士軟片和光純藥股份有限公司製) 100g 及作為觸媒之碳酸氫鈉水溶液 115 μ L (濃度 0.10mol/L，以碳酸氫鈉計，相對於廢樹脂 a 為 115 μ mol/kg) 投入 500mL 之附渦輪葉片之可分離燒瓶中以外，與實施例 1 同樣獲得再生樹脂。樹脂 A 及再生樹脂之物性示於表 1。

【 0091】

[實施例 5]

除了取樣一部分並測定樹脂 A 之重量平均分子量 (Mw) 後，於開始減壓之前，添加作為觸媒之碳酸氫鈉水溶液 115 μ L (濃度 0.10mol/L，以碳酸氫鈉計，相對於廢樹脂 a 為 115 μ mol/kg) 以外，與實施例 2 同樣獲得再生樹脂。樹脂 A 及再生樹脂之物性示於表 1。

【 0092】

[實施例 6]

除了與廢樹脂 a 一起添加於 500mL 之附渦輪葉片之可分離燒瓶之觸媒變更為碳酸氫鈉水溶液 34.5 μ L (濃度

0.10mol/L，以碳酸氫鈉計，相對於廢樹脂 a 為 34.5 μ mol/kg)以外，與實施例 4 同樣獲得再生樹脂。樹脂 A 及再生樹脂之物性示於表 1。

【0093】

[實施例 7]

除了將製造例 1 所得之廢樹脂 a 100g、作為芳醇 (ArOH) 之酚 (富士軟片和光純藥股份有限公司製) 100g 及作為觸媒之碳酸氫鈉水溶液 115 μ L (濃度 0.10mol/L，以碳酸氫鈉計，相對於廢樹脂 a 為 115 μ mol/kg) 及作為碳酸二酯之碳酸二苯酯 (DPC) 0.2053g 投入 500mL 之附渦輪葉片之可分離燒瓶中以外，與實施例 3 同樣獲得再生樹脂。樹脂 A 及再生樹脂之物性示於表 1。

【0094】

[實施例 8]

將廢樹脂 a 與芳醇 (ArOH) 之重量比變更為 1 : 0.8。步驟 (A) 中，步驟 i 升溫至 170 $^{\circ}$ C 後，於步驟 ii 中於 170 $^{\circ}$ C 保持 1 小時後，有樹脂之溶解殘留物。延長步驟 ii 之時間，進而於 170 $^{\circ}$ C 保持 3 小時後，可使樹脂溶解 (步驟 ii 之合計時間：4 小時)。隨後進行步驟 iii 之升溫至 190 $^{\circ}$ C。除此之外，與實施例 1 同樣獲得再生樹脂。

【0095】

[實施例 9]

將廢樹脂 a 與芳醇 (ArOH) 之重量比變更為 1 : 1.5。步驟 (B) 中，於 190 $^{\circ}$ C，將反應系內之壓力耗時 3 小時將設定

溫度設為180~250℃，減壓至0.13kPa同時進行酚之除去，但酚量多，而液溫(內溫)為180~240℃之範圍，無法追隨設定溫度。因此，延長步驟(B)之時間，進而追加保持1小時後，液溫上升，可獲得再生樹脂。

【0096】

[比較例1]

除了將廢樹脂a與芳醇(ArOH)之重量比變更為1：0.08以外，與實施例1同樣進行步驟(A)，但步驟(A)中廢樹脂無法溶解，無法繼續進行處理。

【0097】

[比較例2]

除了將廢樹脂a與芳醇(ArOH)之重量比變更為1：5以外，與實施例9同樣進行處理，但步驟(B)中由於存在多量酚，故酚無法除去，無法獲得再生樹脂。

【0098】

[實施例10]

除了將製造例1所得之廢樹脂a 20kg、作為芳醇(ArOH)之酚(製造例1餾出之酚)20kg投入50L之附雙螺旋葉片之反應槽中以外，與實施例1同樣進行。再生樹脂自反應槽下部之抽出口經由齒輪泵以線狀抽出，通過水槽中予以冷卻，以造粒機切割而造粒化。

【0099】

【表1】

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2	實施例
廢樹脂	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
分子量(Mw)	38900	38900	38900	38900	38900	38900	38900	38900	38900	38900	38900	38900
觸媒量(ppm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化劑量 (ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
廢樹脂:ArOH 比	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:0.8	1:1.5	1:0.08	1:5	1:1
步驟 (A)												
觸媒添加量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	0	0	0	115	115	34.5	115	0	0	0	0	0
碳酸二酯量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	0	0	0	0	0	0	2.053	0	0	0	0	0
時間(小時)	5	7	4	5	5	5	5	7(※1)	5	5	5	5
樹脂 A												
分子量 (Mw)	38300	36200	38600	20700	19600	29000	19400	36000	37000	(※3)	38000	38300
分子量保持率 (%)	98	93	99	53	50	75	50	93	95		98	98
步驟 (B)												
觸媒添加量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	0	0	0	0	115	0	115	0	0	-	0	0
溫度(°C)	190-250	190-250	190-250	190-250	190-250	190-250	190-250	190-250	190-250	-	190-250	190-250
時間(小時)	3	3	3	3	3	3	3	3	4(※2)	2	3	3
再生樹脂												
分子量(Mw)	39000	50300	48300	47100	50700	37800	43000	51700	52000	-	(※4)	39000
分子量保持率 (%)	100	129	124	121	130	97	111	133	134	-	-	100

※1: 步驟ii進行1小時後由於存在樹脂之溶解殘留物，故步驟ii又進行2小時後，可使樹脂溶解。

※2: 步驟(B)進行3小時，但由於酚量多，液溫未到達設定溫度，故又延長1小時後，可除去酚。

※3: 步驟(A)中樹脂無法完全溶解。

※4: 步驟(B)中不可能除去酚。

【0100】如表1所示，以本發明之方法，可抑制分子量降低同時可回收廢樹脂。具體而言，步驟(A)後所得之樹脂A之重量平均分子量為19,000以上(分子量保持率為50%以上)，接續步驟(B)後可獲得分子量保持率97%以上之再生樹脂。

未進行觸媒添加之實施例1~3、8~10中，步驟(A)中之分子量保持率為93%以上，最終可獲得具有100%以上之分子量保持率之再生樹脂。廢樹脂a中含有製造時所用之觸媒(NaHCO_3)。推測因該觸媒之存在而於步驟(B)中產生酯交換反應，而使分子量增大。尤其，實施例3中，步驟(A)中，抑制了寡聚物或單體之產生，推測因此步驟(B)成為分子量容易增加之環境。

步驟(A)或步驟(B)之前添加觸媒之實施例4~7中，步驟(A)中雖產生一定分子量降低，但接續步驟(B)後進行高分子量，最終可達成與廢樹脂同等以上之分子量。尤其，於步驟(B)之前添加觸媒之實施例5及7中，可獲得更高分子量。

【0101】廢樹脂a與芳醇(ArOH)之重量比小於1:0.1(亦即芳醇量較少)之比較例1，廢樹脂無法溶解於芳醇中，無法進行再生處理。

廢樹脂a與芳醇(ArOH)之重量比與實施例1(1:1)相比較小(亦即芳醇量較少)之實施例8(1:0.8)，雖獲得再生樹脂，但與實施例1比較，以芳醇溶解所需時間較長，可知能量消耗更大。

實施例 10 中，步驟 (B) 中，再生樹脂可直接以顆粒獲得。

【0102】廢樹脂 a 與芳醇 (ArOH) 之重量比超過 1 : 4 (亦即芳醇量較多) 之比較例 2，芳醇量過多，而於步驟 (B) 中芳醇之除去困難。若以此比例放大規模，則依所得再生樹脂之比例必須增大反應槽，基於製造成本及效率方面難以實用化。

廢樹脂 a 與芳醇 (ArOH) 之重量比為 1 : 1.5 之實施例 9，雖獲得再生樹脂，但與實施例 1 (重量比 1 : 1) 比較，起因於芳醇量多，而溫度難以控制，為了使組成物之內溫達到設定溫度必須賦予追加熱能 (過度能量消耗)。使用廢樹脂 a 與芳醇 (ArOH) 之重量比為 1 : 1 之實施例 1，溫度控制容易，可謂適於實際製造。

【0103】如以上說明，本發明可抑制分子量降低同時可有效率地回收樹脂。

【0104】本發明之範圍不受以上說明之拘束，即使於上述例示以外，在不損及本發明主旨之範圍內亦可適當變更而實施。又，本說明書中記載之所有文獻及發行刊物，不管其目的，均加以參考而全文併入本說明書中。且本說明書包含本案優先權主張之基礎的日本專利申請的特願 2019-238734 號 (2019 年 12 月 27 日申請) 之申請專利範圍、說明書之揭示內容。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種再生樹脂之製造方法，其包含以下的步驟(A)及(B)：

(A)將包含重量比為1:0.1~1:4之廢樹脂及芳醇的組成物加熱至140°C以上且未達前述芳醇之沸點的溫度，將廢樹脂溶解於芳醇中，生成重量平均分子量為19,000以上之樹脂A之步驟，

(B)從前述步驟(A)中所得之組成物除去芳醇之步驟；

前述廢樹脂包含選自聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂及聚碳酸酯樹脂中之至少一種。

【請求項2】如請求項1之方法，其中前述廢樹脂含有抗氧化劑。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中步驟(A)中之前述樹脂A的分子量保持率為50%以上。

【請求項4】如請求項1或2之方法，其中前述廢樹脂具有脂肪族末端構造。

【請求項5】如請求項1或2之方法，其中前述廢樹脂包含下述通式(1)~(5)中之任一構成單元：

R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 及 R_f 係各自獨立選自鹵素原子、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數5~20之環烷基、碳數5~20之環烷氧基、碳數6~20之芳基、包含選自O、N及S中之1個以上雜環原子之碳數6~20之雜芳基、碳數6~20之芳氧基以及 $-C\equiv C-R_i$ ，

R_i 係表示碳數6~20之芳基或包含選自O、N及S中之1個以上雜環原子之碳數6~20之雜芳基，

a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 係各自獨立表示0~10的整數，

h 、 i 、 j 、 k 、 m 及 n 係各自獨立表示0~4的整數，

R_g 及 R_h 係各自獨立表示氫原子或碳數1~3之烷基]。

【請求項6】如請求項1或2之方法，其中前述廢樹脂為樹脂成形時產生之豎澆道及/或澆道。

【請求項7】如請求項1或2之方法，其中在前述步驟(A)中，廢樹脂及芳醇的重量比為1:0.8~1:1.4的範圍。

【請求項8】如請求項1或2之方法，其中在前述步驟(A)中，不進行觸媒的添加。

【請求項9】如請求項1或2之方法，其中(i)在前述步驟(A)中，及/或，(ii)在前述步驟(A)之後且在步驟(B)之前，進一步包含鹼金屬觸媒的添加。

【請求項10】如請求項1或2之方法，其中前述步驟(B)在鹼金屬觸媒的存在下進行。

【請求項11】如請求項9之方法，其中相對於前述廢樹脂，前述鹼金屬觸媒的添加量為10~1000 $\mu\text{mol/kg}$ 。

【請求項12】如請求項10之方法，其中相對於前述廢

樹脂，前述鹼金屬觸媒的添加量為10~1000 $\mu\text{mol/kg}$ 。

【請求項13】如請求項1或2之方法，其中(i)在前述步驟(A)中，及/或，(ii)在前述步驟(A)之後且在步驟(B)之前，進一步包含碳酸二酯及/或二羥基化合物的添加，

相對於前述廢樹脂，前述碳酸二酯及/或二羥基化合物的添加量的合計為0.01~100g/kg。

【請求項14】如請求項1或2之方法，其中在前述步驟(A)中所得之樹脂A的重量平均分子量為等於或小於前述廢樹脂的重量平均分子量，

在前述步驟(B)中所得之樹脂的重量平均分子量為等於或大於前述廢樹脂的重量平均分子量。

【請求項15】如請求項1或2之方法，其中進一步包含以下的步驟(C)：

(C)在前述步驟(B)之前，從前述步驟(A)中所得之組成物除去未熔融物之步驟。

【請求項16】如請求項1或2之方法，其中進一步包含以下的步驟(D)：

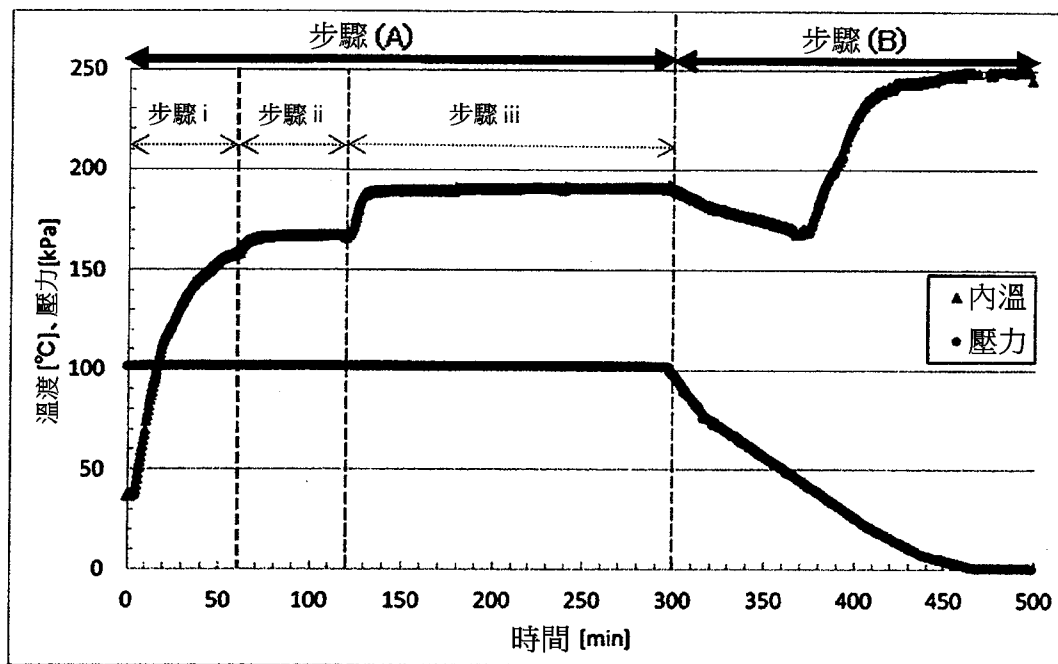
(D)在前述步驟(B)之後，將從前述步驟(B)中所得之樹脂進行造粒化之步驟。

【請求項17】如請求項1或2之方法，其中在前述步驟(A)之前，包含將廢樹脂粉碎成最大直徑為5cm以下的尺寸。

【請求項18】如請求項1或2之方法，其中前述再生樹脂為光學材料用。

【請求項19】如請求項18之方法，其中前述光學材料為光學透鏡或光學薄膜。

【發明圖式】



【圖 1】