



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0119172  
(43) 공개일자 2024년08월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 210/02 (2006.01) C08F 232/00 (2006.01)  
C08L 23/08 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 210/02 (2013.01)  
C08F 232/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7025138
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월09일  
심사청구일자 2024년07월25일
- (85) 번역문제출일자 2024년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/004311
- (87) 국제공개번호 WO 2023/171221  
국제공개일자 2023년09월14일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-037968 2022년03월11일 일본(JP)

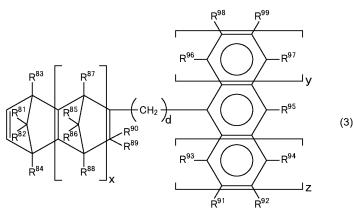
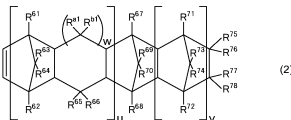
- (71) 출원인  
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2초메 2방 1코
- (72) 발명자  
이 주연  
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내  
오가와 료헤이  
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내  
나카시마 마코토  
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 환상 올레핀계 공중합체, 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 성형체 및 광학 부품

(57) 요약

하기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(A)와, 하기 식(2)로 나타나는 환상 올레핀 모노머 및 하기 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(B)를 포함하는 환상 올레핀계 공중합체로서, 상기 환상 올레핀계 공중합체 중의 상기 구성 단위(A) 및 상기 구성 단위(B)의 합계 함유량을 100몰%로 했을 때, 상기 구성 단위(A)의 함유량이 40몰% 이상 70몰% 이하이고, 상기 구성 단위(B)의 함유량이 30몰% 이상 60몰% 이하이며, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)이 50,000 이상 500,000 이하이고, 유리 전이 온도(Tg)가 150℃ 이상인 환상 올레핀계 공중합체.



(52) CPC특허분류

*C08L 23/0823* (2013.01)

*G02B 1/04* (2013.01)

*G02B 1/041* (2013.01)

---

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(A)와,

하기 식(2)로 나타나는 환상 올레핀 모노머 및 하기 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(B)

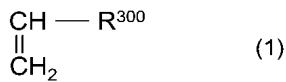
를 포함하는 환상 올레핀계 공중합체로서,

상기 환상 올레핀계 공중합체 중의 상기 구성 단위(A) 및 상기 구성 단위(B)의 합계 함유량을 100몰%로 했을 때, 상기 구성 단위(A)의 함유량이 40몰% 이상 70몰% 이하이고, 상기 구성 단위(B)의 함유량이 30몰% 이상 60몰% 이하이며,

겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)이 50,000 이상 500,000 이하이고,

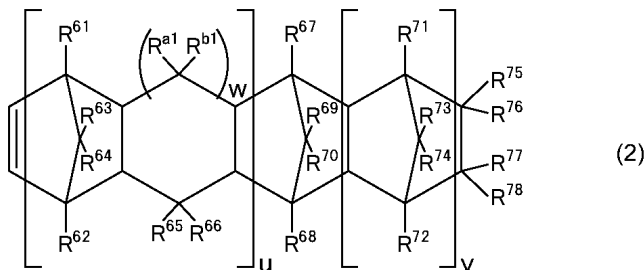
유리 전이 온도(Tg)가 150℃ 이상인 환상 올레핀계 공중합체.

[화학식 1]



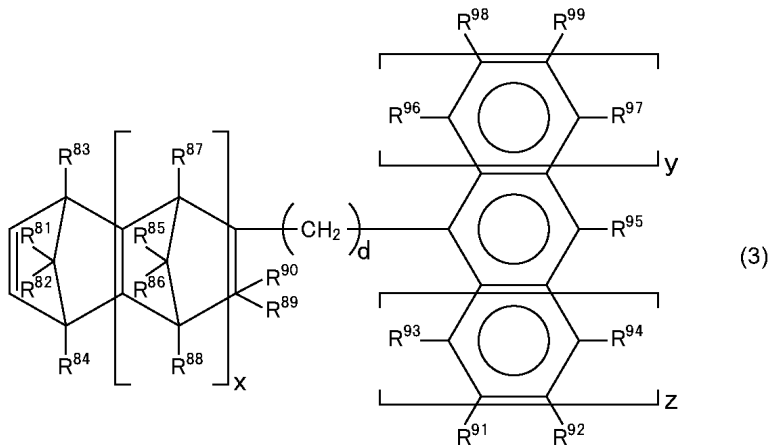
(상기 식(1)에 있어서, R<sup>300</sup>은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 28 이하의 직쇄상 또는 분기상의 탄화수소기를 나타낸다.)

[화학식 2]



(상기 식(2)에 있어서, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이며, w는 0 또는 1이고, R<sup>61</sup>~R<sup>78</sup>, 및 R<sup>a1</sup> 및 R<sup>b1</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, R<sup>75</sup>~R<sup>78</sup>은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 되고, 상기 단환 또는 상기 다환이 이중 결합을 갖고 있어도 되고, R<sup>75</sup>와 R<sup>76</sup>으로, 또는 R<sup>77</sup>과 R<sup>78</sup>로 알킬리덴기를 형성하고 있어도 된다.)

[화학식 3]



(상기 식(3)에 있어서, x 및 d는 0 또는 1 이상의 정수이고, y 및 z는 0, 1 또는 2이며,  $R^{81} \sim R^{99}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $R^{89}$  및  $R^{90}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자와,  $R^{93}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자 또는  $R^{91}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자는, 직접 혹은 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 알킬렌기를 개재시켜 결합하고 있어도 되고,  $y=z=0$ 일 때,  $R^{95}$ 와  $R^{92}$  또는  $R^{95}$ 와  $R^{99}$ 는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성하고 있어도 된다.)

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 중량 평균 분자량(Mw)이 50,000 이상 150,000 이하이고,

상기 유리 전이 온도(Tg)가 150℃ 이상 190℃ 이하인, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유리 전이 온도(Tg)가 165℃ 이상인, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자량 분포(Mw/Mn)가 2.20 이상 2.50 이하인, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

극한 점도  $\eta [dl/g]$ (135℃ 테칼린 중)가 0.60dl/g 이하인, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구성 단위(B)를 구성하는 상기 환상 올레핀 모노머가, 테트라사이클로도데센, 노보넨 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상 올레핀 모노머를 포함하는, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구성 단위(A)를 구성하는 상기 올레핀 모노머가 에틸렌을 포함하는, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 올레핀계 공중합체로 이루어지는 두께 0.1mm의 프레스 성형체를 제작하고, 이어서, 상기 프레스 성형체를 1축 연신했을 때, 1축 연신한 상기 프레스 성형체의 복굴절이 10nm 이하인, 환상 올레핀계 공중합체.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체를 포함하는 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

**청구항 10**

광학 부품에 사용 가능한, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 또는 제 9 항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체, 또는 제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 포함하는 성형체.

**청구항 12**

제 11 항에 기재된 성형체를 포함하는 광학 부품.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

헤드마운트 디스플레이용 렌즈인, 광학 부품.

**청구항 14**

제 12 항에 기재된 광학 부품의 헤드마운트 디스플레이용 렌즈를 위한 사용.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 환상 올레핀계 공중합체, 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 성형체 및 광학 부품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 우리는 투명성 및 굴절률이 높고, 또한 복굴절이 극히 낮다고 하는 특징을 갖고 있기 때문에, 광학 부품용의 재료로서 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 우리는 성형성이 뒤떨어지고, 경량화가 곤란하다고 하는 결점을 갖는 것에 의해, 최근에는 경량이고 성형성이 우수한 고분자 재료가 광학 부품용의 재료로서 이용되게 되고 있다. 이와 같은 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리메타크릴산 메틸(PMMA)이나 폴리카보네이트(PC) 등을 들 수 있다.

[0004] 한편으로, PMMA는 투명성이 양호하고, 복굴절도 낮다고 하는 점에서는 바람직하지만, 내열성이 낮고, 성형 후에 휨 등의 변형이 일어나기 쉬워 형상 안정성이 나쁘다고 하는 결점을 갖고 있다.

[0005] 또한, PC는 굴절률 및 내열성은 PMMA보다도 우수하지만, 복굴절이 높다고 하는 결점을 갖고 있다. 광학 부품에서는 복굴절이 높으면 수차가 크게 발생하므로, 집광 스폿 형상에 이상을 초래하여, 픽업 성능이 저하되어 버린다.

[0006] 여기에서, 환상 올레핀계 공중합체는 복굴절이 낮은 재료로서 주목받고 있고, 촬상 렌즈, f $\theta$  렌즈, 픽업 렌즈 등의 광학 렌즈에 이용되고 있다. 특히, 헤드마운트 디스플레이 등의 광학 렌즈에 이용되는 환상 올레핀계 공중

합체에는, 설계상, 동일 렌즈를 광이 복수회 통과하기 때문에, 복굴절의 영향을 더 낮게 할 것이 요구된다.

[0007] 이와 같은 환상 올레핀계 공중합체에 관한 기술로서는, 예를 들어, 특허문헌 1~3에 기재된 발명이 있다.

[0008] 특허문헌 1에는, 광학 부품의 제조 방법으로서, 수지(A)로 이루어지는 광학 부품용 성형체를 금형 내에 성형하는 공정과, 상기 금형으로부터 취출한 상기 광학 부품용 성형체를 열처리하는 제1 열처리 공정과, 상기 제1 열처리 공정 후에, 상기 광학 부품용 성형체를 서랭하는 서랭 공정과, 상기 서랭 공정 후에, 상기 광학 부품용 성형체를 추가로 열처리하는 제2 열처리 공정을 포함하고, 상기 수지(A)의 유리 전이 온도를  $T_g[^\circ\text{C}]$ 로 하고, 상기 제1 열처리 공정에 있어서의 가열 온도를  $T_1[^\circ\text{C}]$ 로 하고, 상기 제2 열처리 공정에 있어서의 가열 온도를  $T_2[^\circ\text{C}]$ 로 했을 때,  $T_g-15 \leq T_1 \leq T_g-2$  및  $T_2 \leq T_g-20$ 의 관계를 만족시키는 광학 부품의 제조 방법이, 저복굴절의 광학 부품을 얻는 것이 가능하다는 것이 개시되어 있다.

[0009] 특허문헌 2에는, (a) 에틸렌 단위와 노보넨 단위로 이루어지고, (b) 상기 노보넨 단위는 2연쇄 부위를 포함하고, 해당 2연쇄 부위의 입체 규칙성은 메소형 및 라세모형이며, 메소형 2연쇄 부위/라세모형 2연쇄 부위의 비는 4 이상이고, (c) 유리 전이 온도가  $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 의 범위에 있는, 비정성 폴리올레핀 공중합체로 이루어지는 위상차 필름이, 내습성이 높고 치수 안정성도 양호하며, 예를 들어 액정 표시 장치에 편입되어, 시야각 개선, 콘트라스트의 개선, 색보상 등 액정의 표시 품질의 개선에 효과적으로 이용할 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0010] 특허문헌 3에는, 에틸렌에서 유래하는 반복 단위와, 노보넨 반복 단위를 포함하고, 분자량 분포 Mw/Mn이  $3.0 \sim 1.0$ 의 범위에 있으며, 유리 전이 온도가  $110^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ 의 범위에 있는 환상 올레핀계 공중합체를 연신하여 이루어지는 위상차 필름이, 우수한 복굴절, 면내 위상차 및 투명성을 갖는 것이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2020-185742호 공보  
 (특허문헌 0002) 국제 공개 제2006/030797호  
 (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2017-58487호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 환상 올레핀계 공중합체에는, 소형화 박형화가 요구되는 광학 부품의 용도에 있어서, 성형성을 양호하게 유지하면서, 복굴절의 추가적인 저하가 요구되고 있다.

[0013] 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 1~3에 기재된 발명에서는, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형에 대해 개선의 여지가 있음이 밝혀졌다.

[0014] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 성형성이 양호하고, 복굴절이 낮은 성형체를 실현할 수 있는 환상 올레핀계 공중합체 및 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 및 성형성이 양호하고, 복굴절이 낮은 성형체 및 광학 부품을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭했다. 그 결과, 환상 올레핀계 공중합체를 구성하는 올레핀 모노머 유래의 구성 단위 및 환상 올레핀 모노머 유래의 구성 단위의 비율, 및 중량 평균 분자량(Mw)을 특정 범위로 하는 것에 의해, 환상 올레핀계 공중합체의 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 향상시킬 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0016] 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 환상 올레핀계 공중합체, 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 성형체 및 광학 부품을 제공한다.

[0017]

[1]

[0018]

하기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(A)와,

[0019]

하기 식(2)로 나타나는 환상 올레핀 모노머 및 하기 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(B)

[0020]

를 포함하는 환상 올레핀계 공중합체로서,

[0021]

상기 환상 올레핀계 공중합체 중의 상기 구성 단위(A) 및 상기 구성 단위(B)의 합계 함유량을 100몰%로 했을 때, 상기 구성 단위(A)의 함유량이 40몰% 이상 70몰% 이하이고, 상기 구성 단위(B)의 함유량이 30몰% 이상 60몰% 이하이며,

[0022]

겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)이 50,000 이상 500,000 이하이고,

[0023]

유리 전이 온도(Tg)가 150℃ 이상인 환상 올레핀계 공중합체.

[0024]

[화학식 1]



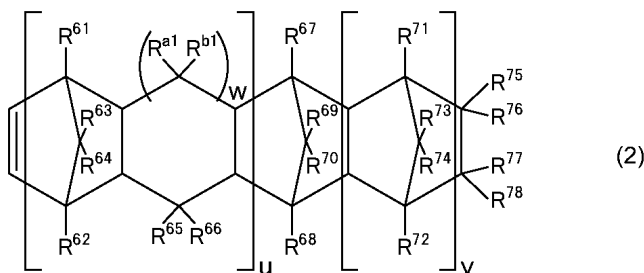
[0025]

[0026]

(상기 식(1)에 있어서, R<sup>300</sup>은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 28 이하의 직쇄상 또는 분기상의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0027]

[화학식 2]



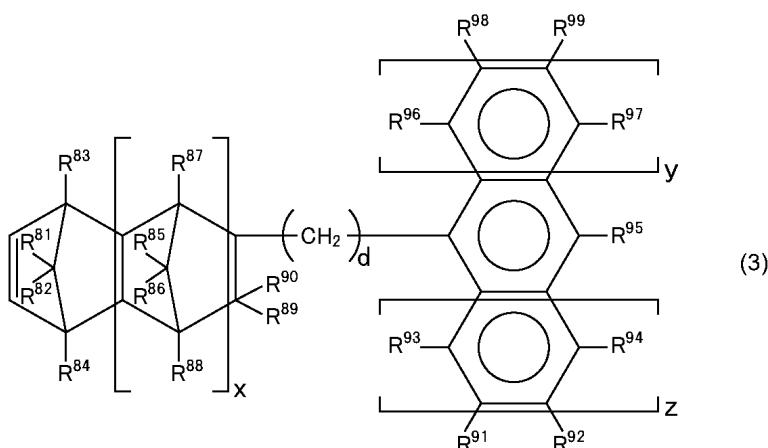
[0028]

[0029]

(상기 식(2)에 있어서, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이며, w는 0 또는 1이고, R<sup>61</sup>~R<sup>78</sup>, 및 R<sup>a1</sup> 및 R<sup>b1</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, R<sup>75</sup>~R<sup>78</sup>은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 되고, 상기 단환 또는 상기 다환이 이중 결합을 갖고 있어도 되고, R<sup>75</sup>와 R<sup>76</sup>으로, 또는 R<sup>77</sup>과 R<sup>78</sup>로 알킬리덴기를 형성하고 있어도 된다.)

[0030]

[화학식 3]



[0031]

- [0032] (상기 식(3)에 있어서,  $x$  및  $d$ 는 0 또는 1 이상의 정수이고,  $y$  및  $z$ 는 0, 1 또는 2이며,  $R^{81} \sim R^{99}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $R^{89}$  및  $R^{90}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자와,  $R^{93}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자 또는  $R^{91}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자는, 직접 혹은 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 알킬렌기를 개재시켜 결합하고 있어도 되고,  $y=z=0$ 일 때,  $R^{95}$ 와  $R^{92}$  또는  $R^{95}$ 와  $R^{99}$ 는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성하고 있어도 된다.)
- [0033] [2]
- [0034] 상기 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 50,000 이상 150,000 이하이고,
- [0035] 상기 유리 전이 온도( $T_g$ )가 150℃ 이상 190℃ 이하인, [1]에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0036] [3]
- [0037] 유리 전이 온도( $T_g$ )가 165℃ 이상인, [1] 또는 [2]에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0038] [4]
- [0039] 분자량 분포( $M_w/M_n$ )가 2.20 이상 2.50 이하인, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0040] [5]
- [0041] 극한 점도  $\eta$  [dl/g] (135℃ 테칼린 중)가 0.60dl/g 이하인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0042] [6]
- [0043] 상기 구성 단위(B)를 구성하는 상기 환상 올레핀 모노머가, 테트라사이클로도데센, 노보넨 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상 올레핀 모노머를 포함하는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0044] [7]
- [0045] 상기 구성 단위(A)를 구성하는 상기 올레핀 모노머가 에틸렌을 포함하는, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0046] [8]
- [0047] 상기 환상 올레핀계 공중합체로 이루어지는 두께 0.1mm의 프레스 성형체를 제작하고, 이어서, 상기 프레스 성형체를 1축 연신했을 때, 1축 연신한 상기 프레스 성형체의 복굴절이 10nm 이하인, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체.
- [0048] [9]
- [0049] [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체를 포함하는 환상 올레핀계 공중합체 조성물.
- [0050] [10]
- [0051] 광학 부품에 사용 가능한, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 또는 [9]에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물.
- [0052] [11]
- [0053] [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 환상 올레핀계 공중합체, 또는 [9] 또는 [10]에 기재된 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 포함하는 성형체.
- [0054] [12]
- [0055] [11]에 기재된 성형체를 포함하는 광학 부품.
- [0056] [13]
- [0057] 헤드마운트 디스플레이용 렌즈인, [12]에 기재된 광학 부품.

[0058] [14]

[0059] [12]에 기재된 광학 부품의 헤드마운트 디스플레이용 렌즈를 위한 사용.

**발명의 효과**

[0060] 본 발명에 의하면, 성형성이 양호하고, 복굴절이 낮은 성형체를 실현할 수 있는 환상 올레핀계 공중합체 및 환상 올레핀계 공중합체 조성물, 및 성형성이 양호하고, 복굴절이 낮은 성형체 및 광학 부품을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0061] 이하, 본 발명을 실시형태에 기초하여 설명한다. 한편, 본 실시형태에서는, 수치 범위를 나타내는 「A~B」는 특별히 언급이 없으면, A 이상 B 이하를 나타낸다.

[0062] 또한, 본 발명의 환상 올레핀계 공중합체를 구성하는 각 모노머는, 화석 원료로부터 얻어지는 모노머여도 되고, 동식물계 원료로부터 얻어지는 모노머여도 된다.

[0063] [환상 올레핀계 공중합체]

[0064] 본 발명의 환상 올레핀계 공중합체는, 하기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(A)와, 하기 식(2)로 나타나는 환상 올레핀 모노머 및 하기 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상 올레핀 모노머로부터 유도되는 구성 단위(B)를 포함하는 환상 올레핀계 공중합체로서, 상기 환상 올레핀계 공중합체 중의 상기 구성 단위(A) 및 상기 구성 단위(B)의 합계 함유량을 100 몰%로 했을 때, 상기 구성 단위(A)의 함유량이 40몰% 이상 70몰% 이하이고, 상기 구성 단위(B)의 함유량이 30몰% 이상 60몰% 이하이며, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)이 50,000 이상 500,000 이하이고, 유리 전이 온도(Tg)가 150℃ 이상이다.

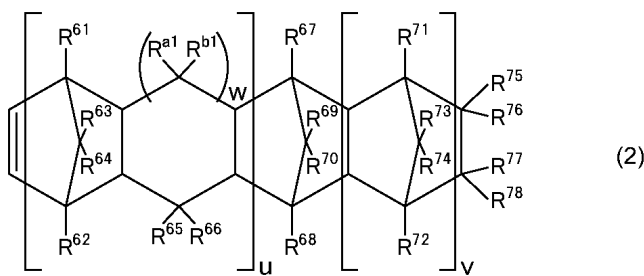
[0065] [화학식 4]



[0066]

[0067] 상기 식(1)에 있어서, R<sup>300</sup>은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 28 이하의 직쇄상 또는 분기상의 탄화수소기를 나타낸다.

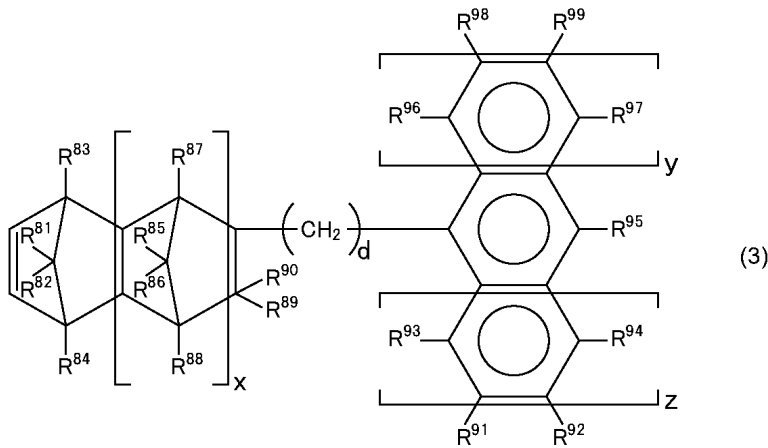
[0068] [화학식 5]



[0069]

[0070] 상기 식(2)에 있어서, u는 0 또는 1이고, v는 0 또는 양의 정수이며, w는 0 또는 1이고, R<sup>61</sup>~R<sup>78</sup>, 및 R<sup>a1</sup> 및 R<sup>b1</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, R<sup>75</sup>~R<sup>78</sup>은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 되고, 상기 단환 또는 상기 다환이 이중 결합을 갖고 있어도 되고, R<sup>75</sup>와 R<sup>76</sup>으로, 또는 R<sup>77</sup>과 R<sup>78</sup>로 알킬리텐기를 형성하고 있어도 된다.

[0071] [화학식 6]



[0072]

[0073] 상기 식(3)에 있어서, x 및 d는 0 또는 1 이상의 정수이고, y 및 z는 0, 1 또는 2이며, R<sup>81</sup>~R<sup>99</sup>는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, R<sup>89</sup> 및 R<sup>90</sup>이 결합하고 있는 탄소 원자와, R<sup>93</sup>이 결합하고 있는 탄소 원자 또는 R<sup>91</sup>이 결합하고 있는 탄소 원자는, 직접 혹은 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 알킬렌기를 개재시켜 결합하고 있어도 되고, y=z=0일 때, R<sup>95</sup>와 R<sup>92</sup> 또는 R<sup>95</sup>와 R<sup>99</sup>는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성하고 있어도 된다.

[0074] 본 발명의 환상 올레핀계 공중합체는, 성형성이 양호하고, 복굴절이 낮은 성형체를 실현할 수 있다.

[0075] 이와 같은 효과가 얻어지는 이유는, 이하와 같다고 추찰된다.

[0076] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 복굴절은, 각각의 1차 구조에서 유래하는 분극률의 이방성에 의존한다고 생각된다. 그 때문에, 복굴절이 양인 구성 단위(A) 및 복굴절이 음인 구성 단위(B)의 모노머의 조성비를 적절한 비율로 공중합함으로써, 폴리머 분자 내에서 복굴절성의 양과 음이 상쇄되어 복굴절이 생기기 어려운 저복굴절의 환상 올레핀계 공중합체를 얻을 수 있다고 생각된다.

[0077] 한편으로, 상기 구성 단위(B)의 함유량이 많아지면, 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도 Tg가 높아져, 성형성이 저하되는 경향이 있다. 그 때문에, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)을 적절한 범위로 함으로써, 성형성의 저하를 억제할 수 있다.

[0078] 이상의 이유에서, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체에 의하면, 성형성이 양호하고, 복굴절이 낮은 성형체를 얻을 수 있다고 생각된다.

[0079] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 공중합 원료의 하나인 올레핀 모노머는, 부가 중합되어 상기 구성 단위(A)를 형성하는 것이고, 상기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머를 예시할 수 있다.

[0080] 상기 식(1)에 있어서, R<sup>300</sup>은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 28 이하의 직쇄상 또는 분기상의 탄화수소기를 나타낸다.

[0081] 상기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머로서는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-뷰텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 및 1-에이코센 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 이들 중에서도, 보다 우수한 내열성, 기계적 특성 및 광학 특성을 갖는 광학 부품을 얻는 관점에서, 바람직하게는 에틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 보다 바람직하게는 에틸렌이다.

[0082] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 중의 구성 단위(A)의 함유량은, 환상 올레핀계 공중합체 중의 구성 단위(A) 및 구성 단위(B)의 합계 함유량을 100몰%로 했을 때, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 향상시키는 관점에서, 40몰% 이상, 바람직하게는 45몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상, 더 바람직하게는 54몰% 이상이며, 마찬가지로의 관점에서, 70몰% 이하, 바람직하게는 65몰% 이하, 보다 바람직하게는 62몰% 이하, 더 바람직하

게는 60몰% 이하, 더 바람직하게는 58몰% 이하이다.

- [0083] 상기 식(1)로 나타나는 올레핀 모노머 유래의 구성 단위(A)의 함유량은,  $^{13}\text{C}$ -NMR에 의해 측정할 수 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 공중합 원료의 하나인 환상 올레핀 모노머는, 부가 중합되어 상기 구성 단위(B)를 형성하는 것이고, 상기 식(2)로 나타나는 환상 올레핀 모노머나 상기 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머를 예시할 수 있다.
- [0085] 식(2)에 있어서,  $u$ 는 0 또는 1이며, 바람직하게는 0이다.
- [0086]  $v$ 는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 이상 2 이하의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더 바람직하게는 1이다.
- [0087]  $w$ 는 0 또는 1, 바람직하게는 1이다.
- [0088]  $\text{R}^{61}\sim\text{R}^{78}$ , 및  $\text{R}^{a1}$  및  $\text{R}^{b1}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 수소 원자 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 수소 원자이다. 탄화수소기로서는, 예를 들어, 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 1~20의 할로젠화 알킬기, 탄소 원자수 3~15의 사이클로알킬기 또는 탄소 원자수 6~20의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더 바람직하다.
- [0089]  $\text{R}^{75}\sim\text{R}^{78}$ 은 서로 결합하여 단환 또는 다환을 형성하고 있어도 되고, 상기 단환 또는 상기 다환이 이중 결합을 갖고 있어도 되고,  $\text{R}^{75}$ 와  $\text{R}^{76}$ 으로, 또는  $\text{R}^{77}$ 과  $\text{R}^{78}$ 로 알킬리덴기를 형성하고 있어도 된다.
- [0090] 상기 식(3)에 있어서,  $x$  및  $d$ 는 0 또는 1 이상의 정수, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 1이다.
- [0091]  $y$  및  $z$ 는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0이다.
- [0092]  $\text{R}^{81}\sim\text{R}^{99}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 수소 원자 및 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 수소 원자이다. 탄화수소기로서는, 예를 들어, 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 1~20의 할로젠화 알킬기, 탄소 원자수 3~15의 사이클로알킬기 또는 탄소 원자수 6~20의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있고, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더 바람직하다.
- [0093]  $\text{R}^{89}$  및  $\text{R}^{90}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자와,  $\text{R}^{93}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자 또는  $\text{R}^{91}$ 이 결합하고 있는 탄소 원자는, 직접 혹은 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 알킬리덴기를 개재시켜 결합하고 있어도 되고,  $y=z=0$ 일 때,  $\text{R}^{95}$ 와  $\text{R}^{92}$  또는  $\text{R}^{95}$ 와  $\text{R}^{99}$ 는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성하고 있어도 된다.
- [0094] 상기 식(2) 또는 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머의 구체예에 대해서는 국제 공개 제2006/118261호의 단락 0037~0063에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0095] 상기 식(2) 또는 식(3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머 중에서도, 상기 식(2)로 나타나는 환상 올레핀 모노머가 바람직하다.
- [0096] 상기 식(2)로 표시되는 환상 올레핀 모노머로서는, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는, 테트라사이클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-도데센(본 명세서에서는, 「테트라사이클로도데센」이라고도 부른다.), 바이사이클로[2.2.1]-2-헵텐(본 명세서에서는, 「노보넨」이라고도 부른다.), 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는, 테트라사이클로도데센 및 노보넨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 더 바람직하게는 테트라사이클로도데센이다.
- [0097] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 중의 구성 단위(B)의 함유량은, 환상 올레핀계 공중합체 중의 구성 단위(A) 및 구성 단위(B)의 합계 함유량을 100몰%로 했을 때, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 향상시키는 관점에서, 30몰% 이상, 바람직하게는 35몰% 이상, 보다 바람직하게는 38몰% 이상, 더 바람직하게는 40몰% 이상, 더 바람직하게는 42몰% 이상이며, 마찬가지로 관점에서, 60몰% 이하, 바람직하게는 55몰% 이하, 보다 바람직하게는 50몰% 이하, 더 바람직하게는 46몰% 이하이다.

- [0098] 상기 식(2) 또는 (3)으로 나타나는 환상 올레핀 모노머 유래의 구성 단위(B)의 함유량은, <sup>13</sup>C-NMR에 의해 측정할 수 있다.
- [0099] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 공중합 타입은, 예를 들어, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체는, 성형성, 저복굴절성, 투명성 및 굴절률 등의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 공중합 타입은, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다.
- [0100] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체로서는, 성형성, 저복굴절성, 투명성 및 굴절률 등의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 에틸렌과 테트라사이클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-도데센의 랜덤 공중합체, 및 에틸렌과 바이사이클로[2.2.1]-2-헵텐의 랜덤 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 에틸렌과 테트라사이클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-도데센의 랜덤 공중합체가 보다 바람직하다.
- [0101] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 중의 구성 단위(A) 및 구성 단위(B)의 합계 함유량은, 환상 올레핀계 공중합체 중의 전체 구성 단위의 합계 함유량을 100몰%로 했을 때, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 더 바람직하게는 95몰% 이상, 더 바람직하게는 97몰% 이상, 더 바람직하게는 98몰% 이상, 더 바람직하게는 99몰% 이상이며, 마찬가지로의 관점에서, 바람직하게는 100몰% 이하이다.
- [0102] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체는 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0103] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체는, 예를 들어, 일본 특허공개 소60-168708호 공보, 일본 특허공개 소 61-120816호 공보, 일본 특허공개 소61-115912호 공보, 일본 특허공개 소61-115916호 공보, 일본 특허공개 소 61-271308호 공보, 일본 특허공개 소61-272216호 공보, 일본 특허공개 소62-252406호 공보, 일본 특허공개 소 62-252407호 공보, 일본 특허공개 2018-145349호 공보, 국제 공보 2015/122415호, 일본 특허공개 2007-063409호 공보, 일본 특허공개 평2-173112호 공보 등의 방법에 따라 적절히 조건을 선택하는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체는, 구성 단위(A)의 함유량과 구성 단위(B)의 함유량을 보다 바람직하게 조정하기 쉬우므로, 소정의 촉매를 이용하여 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0105] 촉매로서는, 예를 들어, 하프 메탈로센계의 타이타늄 화합물, 하프 메탈로센계의 지르코늄 화합물, 하프 메탈로센계의 하프늄 화합물, 메탈로센계의 타이타늄 화합물, 메탈로센계의 지르코늄 화합물, 및 메탈로센계의 하프늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0106] 이들 중에서도, 사이클로펜타다이엔일기 및 피라졸레이트기 중 어느 적어도 한쪽을 갖는 하프 메탈로센계의 타이타늄 화합물, 사이클로펜타다이엔일기 및 피라졸레이트기 중 어느 적어도 한쪽을 갖는 하프 메탈로센계의 지르코늄 화합물, 사이클로펜타다이엔일기 및 피라졸레이트기 중 어느 적어도 한쪽을 갖는 하프 메탈로센계의 하프늄 화합물, 플루오렌을 갖는 메탈로센계 타이타늄 화합물, 플루오렌을 갖는 메탈로센계 지르코늄 화합물, 및 플루오렌을 갖는 메탈로센계 하프늄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.
- [0107] 이들 촉매는, 예를 들어, 일본 특허공개 2018-150273호 공보, 일본 특허공개 2019-172954호 공보 등의 방법에 따라 적절히 조건을 선택하는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)는, 성형성, 저복굴절성 및 내열성의 성능 균형을 향상시키는 관점에서, 150℃ 이상, 바람직하게는 155℃ 이상, 보다 바람직하게는 160℃ 이상, 더 바람직하게는 165℃ 이상, 더 바람직하게는 170℃ 이상, 더 바람직하게는 175℃ 이상, 더 바람직하게는 180℃ 이상이며, 마찬가지로의 관점에서, 바람직하게는 250℃ 이하, 보다 바람직하게는 230℃ 이하, 더 바람직하게는 200℃ 이하, 더 바람직하게는 190℃ 이하이다.
- [0109] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정할 수 있다. 구체적인 측정 조건은, 예를 들어, 히타치 하이테크 사이언스사제, DSC-7020을 이용하여, 질소 분위기하에서 상온부터 10℃/분의 승온 속도로 250℃까지 승온한 후에, 5분간 유지하고, 그 다음에 10℃/분의 강온 속도로

로 -20℃까지 강운한 후에, 5분간 유지했다. 그리고, 10℃/분의 승온 속도로 300℃까지 승온할 때의 흡열 곡선으로부터 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 구할 수 있다.

- [0110] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 극한 점도  $\eta$ [dl/g](135℃ 테칼린 중)는, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.20dl/g 이상, 보다 바람직하게는 0.23dl/g 이상, 더 바람직하게는 0.30dl/g 이상, 더 바람직하게는 0.35dl/g 이상, 더 바람직하게는 0.40dl/g 이상이며, 마찬가지로의 관점에서, 바람직하게는 0.75dl/g 이하, 보다 바람직하게는 0.70dl/g 이하, 더 바람직하게는 0.60dl/g 이하, 더 바람직하게는 0.55dl/g 이하, 더 바람직하게는 0.50dl/g 이하이다.
- [0111] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 극한 점도  $\eta$ [dl/g]는, ASTM J1601에 준하여 측정할 수 있고, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0112] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)은, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 50,000 이상, 바람직하게는 70,000 이상, 보다 바람직하게는 80,000 이상, 더 바람직하게는 90,000 이상, 더 바람직하게는 100,000 이상, 더 바람직하게는 110,000 이상이며, 마찬가지로의 관점에서, 500,000 이하, 바람직하게는 300,000 이하, 보다 바람직하게는 200,000 이하, 더 바람직하게는 150,000 이하, 더 바람직하게는 130,000 이하, 더 바람직하게는 120,000 이하이다.
- [0113] 특히, 환상 올레핀계 공중합체의 Mw가 150,000 이하이면, 필름 성형 시에 피시아이(fish eye)가 생기기 어렵고, 사출 성형 시에 유동성이 보다 양호해지므로 박형 사출 성형에 효과적으로 이용할 수 있다. 더욱이, 복굴절이 보다 억제되므로 광학 용도에 대한 전개에 보다 적합하기 때문에, 보다 바람직하다.
- [0114] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0115] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 2.20 이상, 보다 바람직하게는 2.25 이상, 더 바람직하게는 2.30 이상, 더 바람직하게는 2.35 이상이며, 마찬가지로의 관점에서, 바람직하게는 2.50 이하이다.
- [0116] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)은, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체에 있어서, 얻어지는 성형체의 복굴절을 보다 적합한 범위로 조정하는 관점에서, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체로 이루어지는 두께 0.1mm의 프레스 성형체를 제작하고, 1축 연신했을 때, 상기 프레스 성형체의 복굴절은, 바람직하게는 10nm 이하, 보다 바람직하게는 8nm 이하, 더 바람직하게는 5nm 이하, 더 바람직하게는 3.5nm 이하, 더 바람직하게는 3nm 이하, 더 바람직하게는 1nm 이하, 더 바람직하게는 0.5nm 이하이다.
- [0118] 본 명세서에 있어서, 사출 성형체의 복굴절은, 예를 들어, 오지 계측기기사체의 KOBRA CCD를 이용하여, 측정 파장 650nm에서 측정되는, 게이트 방향으로부터 20~35mm의 위상차의 평균치(nm)이다.
- [0119] 또한, 환상 올레핀계 공중합체로 이루어지는 두께 0.1mm의 프레스 성형체는, 예를 들어, 환상 올레핀계 공중합체를, 초내열성 폴리이미드 필름으로 끼우고, 0.1mm 스페이서를 이용하여, 환상 올레핀계 공중합체를 260℃, 10MPa, 3분간의 조건에서 진공 프레스 성형하여 얻어지는 것이다. 또한, 1축 연신의 조건은, 예를 들어, 환상 올레핀계 공중합체의 Tg+5℃의 연신 온도, 3%/min의 연신 속도의 조건에서, 1축 방향으로 1.5배 연신의 조건을 채용할 수 있다.
- [0120] [환상 올레핀계 공중합체 조성물]
- [0121] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 조성물은, 전술한 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체를 포함하고, 필요에 따라서, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 이외의 그 외의 성분을 포함한다. 본 명세서에 있어서, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 조성물이 환상 올레핀계 공중합체밖에 포함하지 않는 경우도 환상 올레핀계 공중합체 조성물이라고 부른다.
- [0122] 또한, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 조성물 중의 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 함유량은, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 당해 환상 올레핀계 공중합체 조성물의 전체를 100질량%로 했을 때, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게

는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

- [0123] 그 외의 성분으로서, 예를 들어, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 이외의 수지, 친수제, 광 안정제, 내열 안정제, 산화 방지제, 금속 불활성제, 염산 흡수제, 대전 방지제, 난연제, 슬립제, 안티블로킹제, 방담제, 활제, 천연유, 합성유, 왁스, 유기 또는 무기의 충전제, 2차 항산화제, 이형제 등을 들 수 있다. 그 외의 성분은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 배합할 수 있고, 그 배합 비율은 적절량이다.
- [0124] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 조성물은, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 및 그 외의 성분을, 압출기 및 밴버리 믹서 등의 공지된 혼련 장치를 이용하여 용융 혼련하는 방법; 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 및 그 외의 성분을 공통의 용매에 용해한 후, 용매를 증발시키는 방법; 빈용매 중에 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 및 그 외의 성분의 용액을 가하여 석출시키는 방법; 등의 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0125] [성형체 및 광학 부품]
- [0126] 본 발명에 따른 성형체는, 전술한 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 또는 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 포함하는 성형체이다.
- [0127] 본 발명에 따른 성형체는, 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체를 포함하기 때문에, 내열성, 광학 성능(투명성이나 헤이즈 등), 내약품성 및 저흡습성 등의 균형이 양호함과 함께, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형이 향상되어 있다.
- [0128] 본 발명에 따른 성형체는 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체를 포함하기 때문에, 저복굴절성 등의 광학 성능이 우수하다. 그 때문에 상을 고정밀도로 식별할 필요가 있는 광학계에 있어서, 광학 부품으로서 호적하게 이용할 수 있다.
- [0129] 광학 부품이란 광학계 기기 등에 사용되는 부품이며, 구체적으로는, 각종 센서용 렌즈, 픽업 렌즈, 프로젝터용 렌즈, 프리즘, f $\theta$  렌즈, 촬상용 렌즈, 카메라 렌즈, 도광관, 헤드마운트 디스플레이용 렌즈 등을 들 수 있고, 본 발명에 따른 효과의 관점에서, f $\theta$  렌즈, 촬상 렌즈, 센서용 렌즈, 프리즘, 도광관, 또는 헤드마운트 디스플레이용 렌즈 등에 특히 호적하게 이용할 수 있다.
- [0130] 또한, 본 발명에 따른 성형체 중의 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체의 함유량은, 성형성 및 저복굴절성의 성능 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 당해 성형체의 전체를 100질량%로 했을 때, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.
- [0131] 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 또는 본 발명에 따른 환상 올레핀계 공중합체 조성물을 성형하여 성형체를 얻는 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 그 용도 및 형상에도 따르지만, 예를 들어, 압출 성형, 사출 성형, 압축 성형, 인플레이션 성형, 블로 성형, 압출 블로 성형, 사출 블로 성형, 프레스 성형, 진공 성형, 파우더 슬러시 성형, 캘린더 성형, 발포 성형 등이 적용 가능하다. 이들 중에서도, 성형성 및 생산성의 관점에서 사출 성형법 및 압출 성형이 바람직하고, 사출 성형법이 보다 바람직하다. 또한, 성형 조건은 사용 목적, 또는 성형 방법에 따라 적절히 선택되지만, 예를 들어 사출 성형에 있어서의 수지 온도는, 예를 들어 150℃~400℃, 바람직하게는 200℃~350℃, 보다 바람직하게는 230℃~330℃의 범위에서 적절히 선택된다.
- [0132] 이상, 본 발명의 실시형태에 대해 기술했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.
- [0133] 또한, 본 발명은 전술한 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 발명에 포함되는 것이다.
- [0134] **실시예**
- [0135] 이하, 본 실시형태를, 실시예 등을 참조하여 상세히 설명한다. 한편, 본 실시 형태는, 이들 실시예의 기재에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 우선, 실시예 및 비교예에서 행한 측정 방법 및 평가 방법에 대해 설명한다.
- [0137] [환상 올레핀계 공중합체를 구성하는 각 구성 단위의 함유량의 측정 방법]

- [0138] 에틸렌 및 테트라사이클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-도데센의 함유량은, 브루커 바이오스핀사제 AVANCE III cryo-500형 핵자기 공명 장치를 이용하여, 하기 조건에서 측정하는 것에 의해 행했다.
- [0139] 용매: 중(重)테트라클로로에테인
- [0140] 샘플 농도: 10w/v%
- [0141] 펄스 반복 시간: 12초
- [0142] 적산 횟수: 256회
- [0143] 측정 온도: 120℃
- [0144] 상기와 같은 조건에서 측정된 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에 의해, 에틸렌 및 테트라사이클로도데센의 함유량을 각각 정량했다.
- [0145] [극한 점도[η]]
- [0146] 이동 점도계(리고사제, 타입 VNR053U형)를 이용하여, 환상 올레핀계 공중합체의 0.25~0.30g을 25ml의 데칼린에 용해시킨 것을 시료로 했다. ASTM J1601에 준하여 135℃에서 환상 올레핀계 공중합체의 비점도를 측정하고, 이것과 농도의 비를 농도 0으로 외삽하여 환상 올레핀계 공중합체의 극한 점도[η]를 구했다.
- [0147] [유리 전이 온도(Tg)]
- [0148] 히타치 하이테크 사이언스사제, DSC-7020을 이용하여 질소 분위기하에서 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 측정했다. 환상 올레핀계 공중합체를 상온부터 10℃/분의 승온 속도로 250℃까지 승온한 후에 5분 유지했다. 이어서, 10℃/분의 강온 속도로 -20℃까지 강온한 후에, 5분 유지했다. 그리고, 10℃/분의 승온 속도로 300℃까지 승온할 때의 흡열 곡선으로부터 환상 올레핀계 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 구했다.
- [0149] [중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)]
- [0150] 환상 올레핀계 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구했다. Waters사제 「Alliance GPC 2000」 겔 침투 크로마토그래프(고온 사이즈 배제 크로마토그래프)에 의해 얻어지는 분자량 분포 곡선으로부터 계산한 것이고, 조작 조건은, 하기와 같다.
- [0151] <사용 장치 및 조건>
- [0152] 측정 장치: 겔 침투 크로마토그래프 Alliance GPC 2000형(Waters사)
- [0153] 해석 소프트웨어: 크로마토그래피 데이터 시스템 Empower(상표, Waters사)
- [0154] 칼럼: TSKgel GMH6-HT×2 + TSKgel GMH6-HT×2(내경 7.5mm×길이 30cm, 도소사)
- [0155] 이동상: o-다이클로로벤젠 [=ODCB] (와코 준야쿠사제, 특급 시약)
- [0156] 검출기: 시차 굴절계(장치 내장)
- [0157] 칼럼 온도: 140℃
- [0158] 유속: 1.0mL/min
- [0159] 주입량: 400 μL
- [0160] 샘플링 시간 간격: 1초
- [0161] 시료 농도: 0.15%(w/v)
- [0162] 분자량 교정: 단분산 폴리스타이렌(도소사)/분자량 495 내지 분자량 2060만
- [0163] [성형성]
- [0164] 실시예 및 비교예에서 얻어진 환상 올레핀계 공중합체를, 초내열성 폴리이미드 필름(상품명: 유피렉스, 우베 고산사제)에 끼우고, 0.1mm 스페이서를 이용하여, 260℃, 10MPa, 3분간의 조건에서 진공 프레스 성형했다. 이어서, 얻어진 필름을 AG-X-P(시마즈 제작소)를 이용하여, 환상 올레핀계 공중합체의 Tg+5℃의 연신 온도, 3%/min의 연신 속도의 조건에서, 1축 방향으로 1.5배 연신했다. 연신 후의 필름은 떼어내고 빙수에 3분간 침지

하여, 복굴절 측정용 필름을 얻었다.

- [0165] 이어서, 얻어진 복굴절 측정용 필름을 관찰하고, 이하의 기준으로 환상 올레핀계 공중합체의 성형성을 평가했다.
- [0166] A: 육안으로 크랙이 관찰되지 않고, 80% 이상이 필름 형상을 유지하고 있다
- [0167] B: 육안으로 크랙이 관찰되지만, 70% 이상이 필름 형상을 유지하고 있다
- [0168] C: 육안으로 크랙이 관찰되고, 30% 초과 70% 미만이 필름 형상을 유지하고 있지 않다
- [0169] D: 육안으로 크랙이 관찰되고, 70% 이상이 필름 형상을 유지하고 있지 않다
- [0170] [복굴절]
- [0171] 상기에서 얻어진 80mm×15mm×두께 0.08mm의 복굴절 측정용 필름에 대해, 오지 계측기기사제의 KOBRA CCD를 이용하여, 측정 파장 650nm에서, 게이트 방향으로부터 20~35mm의 위상차의 평균치(nm)를 복굴절로서 구했다.
- [0172] 실시예 1
- [0173] 충분히 질소 치환한 내용적 2.0L의 유리제 반응기에, 사이클로헥세인/헥세인을 9/1의 비율로 혼합한 혼합 용액 900mL와, 테트라사이클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-도데센(이하, 간단히 「테트라사이클로도데센」이라고도 기재한다. Mw: 160.2(g/mol)) 16.2g을 장입하고, 에틸렌 150리터/hr, 수소 0.24리터/hr로 액상 및 기상을 포화시켰다. MMAO(수식 메틸알루미늄옥세인)를 0.9mmol 첨가했다. 계속해서, 3,5-비스메틸에틸-1-피라졸레이트-t-부틸사이클로펜타다이엔일타이타늄 다이클로라이드(이하, 타이타늄 화합물(1)로 칭한다. 일본 특허공개 2018-150273호 공보를 참조로 합성.)를 0.003mmol 가하고, 트라이페닐카베늄 테트라키스(벤타플루오로페닐)보레이트(이하, 보레이트 화합물(1)로 칭한다. 일본 특허공개 2018-150273호 공보를 참조로 합성.)를 0.012mmol 가하여, 중합 반응을 개시했다.
- [0174] 에틸렌 150리터/hr, 수소 0.24리터/hr를 연속적으로 공급하여, 상압하, 50℃에서 10분간 중합을 행한 후, 소량의 아이소부탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지했다. 중합 종료 후, 반응물을 소량의 염산을 포함하는 4.5리터의 아세톤/메탄올(3/1) 혼합 용매 중에 가하여 폴리머를 석출시켰다. 동 용매로 세정 후, 130℃에서 10시간 감압 건조하여, 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체 2.19g이 얻어졌다. 중합 활성은, 4.38kg/mmol·hr이며, 얻어진 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체(구성 단위(A): 에틸렌 56몰%, 구성 단위(B): 테트라사이클로도데센 44몰%)의 극한 점도[η]는 0.47(dl/g), Mw는 119,000(g/mol), Mw/Mn은 2.48이었다. 시차 주사 열량계(DSC) 측정에 의한 유리 전이 온도는 186℃이며, 복굴절 측정용 필름의 성형성은 양호했다(필름의 성형성: A). 복굴절은 0.2nm였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0175] 실시예 2
- [0176] 충분히 질소 치환한 내용적 500mL의 유리제 반응기에, 사이클로헥세인/헥세인(9/1) 혼합 용액 300mL와 테트라사이클로도데센 3.6g을 장입하고, 에틸렌 90리터/hr, 수소 0.24리터/hr로 액상 및 기상을 포화시켰다. MMAO를 0.3mmol 첨가했다. 타이타늄 화합물(1)을 0.001mmol 가하고, 보레이트 화합물(1) 0.004mmol를 가하여 중합을 개시했다.
- [0177] 에틸렌 90리터/hr, 수소 0.24리터/hr를 연속적으로 공급하여, 상압하, 50℃에서 10분간 중합을 행했다. 그 후, 소량의 아이소부탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지했다. 중합 종료 후, 반응물을 소량의 염산을 포함하는 1.2리터의 아세톤/메탄올(3/1) 혼합 용매 중에 가하여 폴리머를 석출시켰다. 동 용매로 세정 후, 130℃에서 10시간 감압 건조하여, 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체가 1.33g 얻어졌다. 중합 활성은 7.97kg/mmol·hr이며, 얻어진 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체(구성 단위(A): 에틸렌 59몰%, 구성 단위(B): 테트라사이클로도데센 41몰%)의 [η]는 0.46(dl/g), Mw는 104,000(g/mol), Mw/Mn은 2.37이었다. DSC 측정에 의한 유리 전이점 온도는 168℃이며, 복굴절 측정용 필름의 성형성은 양호했다(필름의 성형성: A). 복굴절은 3.1nm였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0178] 실시예 3
- [0179] 충분히 질소 치환한 내용적 500mL의 유리제 반응기에, 사이클로헥세인/헥세인을 9/1의 비율로 혼합한 혼합 용액 300mL와, 테트라사이클로도데센 2.7g을 장입하고, 에틸렌 90리터/hr, 수소 0.24리터/hr로 액상 및 기상을 포화시켰다. MMAO(수식 메틸알루미늄옥세인)를 0.3mmol 첨가했다. 계속해서, 타이타늄 화합물(1)을 0.001mmol 가하고,

보레이트 화합물을 0.004mmol 가하여 중합 반응을 개시했다.

[0180] 에틸렌 90리터/hr, 수소 0.24리터/hr를 연속적으로 공급하여, 상압하, 50℃에서 10분간 중합을 행한 후, 소량의 아이소부탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지했다. 중합 종료 후, 반응물을 소량의 염산을 포함하는 1.5리터의 아세톤/메탄올(3/1) 혼합 용매 중에 가하여 폴리머를 석출시켰다. 동 용매로 세정 후, 130℃에서 10시간 감압 건조하여, 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체 1.8g이 얻어졌다. 중합 활성은, 1.8kg/mmol·hr이며, 얻어진 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체(구성 단위(A): 에틸렌 63몰%, 구성 단위(B): 테트라사이클로도데센 37몰%)의 극한 점도 $[\eta]$ 는 0.53(dl/g), Mw는 114,000(g/mol), Mw/Mn은 2.43이었다. DSC 측정에 의한 유리 전이 온도는 150℃이며, 복굴절 측정용 필름의 성형성은 양호했다(필름의 성형성: A). 복굴절은 7.7nm였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0181] 비교예 1

[0182] 충분히 질소 치환한 내용적 500mL의 유리제 반응기에, 사이클로헥세인/헥세인(9/1) 혼합 용액 300mL와 테트라사이클로도데센 32.4g을 장입하고, 에틸렌 90리터/hr, 수소 0.24리터/hr로 액상 및 기상을 포화시켰다. MMAO를 0.3mmol 첨가했다. 3,5-비스(t-부틸)-1-피라졸레이트-t-부틸사이클로펜타다이엔일타이타늄 다이클로라이드(이하, 타이타늄 화합물(2)로 칭한다.)를 0.00012mmol 가하고, 보레이트 화합물(1) 0.004mmol을 가하여 중합을 개시했다.

[0183] 에틸렌 90리터/hr, 수소 0.24리터/hr를 연속적으로 공급하여, 상압하, 50℃에서 10분간 중합을 행했다. 그 후, 소량의 아이소부탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지했다. 중합 종료 후, 반응물을 소량의 염산을 포함하는 1.2리터의 아세톤/메탄올(3/1) 혼합 용매 중에 가하여 폴리머를 석출시켰다. 동 용매로 세정 후, 130℃에서 10시간 감압 건조하여, 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체가 1.54g 얻어졌다. 중합 활성은 79.36kg/mmol·hr이며, 얻어진 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체(구성 단위(A): 에틸렌 56몰%, 구성 단위(B): 테트라사이클로도데센 44몰%)의  $[\eta]$ 는 0.17(dl/g), Mw는 26,100(g/mol), Mw/Mn은 2.10이었다. DSC 측정에 의한 유리 전이점 온도는 182℃이며, 복굴절 측정용 필름의 성형성은 불량이었다(필름의 성형성: D). 복굴절은 측정 불가능하다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0184] 비교예 2

[0185] 충분히 질소 치환한 내용적 500mL의 유리제 반응기에, 사이클로헥세인/헥세인(9/1) 혼합 용액 300mL와 테트라사이클로도데센 8.4g을 장입하고, 에틸렌 51리터/hr로 액상 및 기상을 포화시켰다. MMAO를 0.3mmol 첨가했다. 타이타늄 화합물(2)를 0.000125mmol 가하고, 보레이트 화합물(1) 0.004mmol을 가하여 중합을 개시했다.

[0186] 에틸렌 51리터/hr를 연속적으로 공급하여, 상압하, 50℃에서 10분간 중합을 행했다. 그 후, 소량의 아이소부탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지했다. 중합 종료 후, 반응물을 소량의 염산을 포함하는 1.2리터의 아세톤/메탄올(3/1) 혼합 용매 중에 가하여 폴리머를 석출시켰다. 동 용매로 세정 후, 130℃에서 10시간 감압 건조하여, 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체가 0.84g 얻어졌다. 중합 활성은 40.37kg/mmol·hr이며, 얻어진 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체(구성 단위(A): 에틸렌 64몰%, 구성 단위(B): 테트라사이클로도데센 36몰%)의  $[\eta]$ 는 3.15(dl/g), Mw는 1,290,000(g/mol), Mw/Mn은 2.54였다. DSC 측정에 의한 유리 전이점 온도는 156℃이며, 복굴절 측정용 필름의 성형성은 보통이었다(필름의 성형성: B). 복굴절은 18.3nm였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0187] 비교예 3

[0188] 충분히 질소 치환한 내용적 500mL의 유리제 반응기에, 사이클로헥세인/헥세인(9/1) 혼합 용액 300mL와 테트라사이클로도데센 5.3g을 장입하고, 에틸렌 51리터/hr로 액상 및 기상을 포화시켰다. MMAO를 0.3mmol 첨가했다. 타이타늄 화합물(2)를 0.000125mmol 가하고, 보레이트 화합물(1) 0.004mmol을 가하여 중합을 개시했다.

[0189] 에틸렌 51리터/hr를 연속적으로 공급하여, 상압하, 50℃에서 10분간 중합을 행했다. 그 후, 소량의 아이소부탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지했다. 중합 종료 후, 반응물을 소량의 염산을 포함하는 1.2리터의 아세톤/메탄올(3/1) 혼합 용매 중에 가하여 폴리머를 석출시켰다. 동 용매로 세정 후, 130℃에서 10시간 감압 건조하여, 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체가 0.68g 얻어졌다. 중합 활성은 32.98kg/mmol·hr이며, 얻어진 에틸렌·테트라사이클로도데센 공중합체(구성 단위(A): 에틸렌 67몰%, 구성 단위(B): 테트라사이클로도데센 33몰%)의  $[\eta]$ 는 4.80(dl/g), Mw는 3,520,000(g/mol), Mw/Mn은 2.77이었다. DSC 측정에 의한 유리 전이점 온도는 138℃이며, 복굴절 측정용 필름의 성형성은 보통이었다(필름의 성형성: B). 복굴절은 33.0nm였다. 결과를 표

1에 나타낸다.

표 1

구성 단위(A) 의 함유량 (물%)	구성 단위(B) 의 함유량 (물%)	[ $\eta$ ] (dl/g)	T <sub>g</sub> (°C)	Mw	Mn	Mw/Mn	성형성	복굴절 (nm)
실시예1	56	0.47	186	119,000	48,000	2.48	A	0.2
실시예2	59	0.46	168	104,000	43,900	2.37	A	3.1
실시예3	63	0.53	150	114,000	47,000	2.43	A	7.7
비교예1	56	0.17	182	26,100	12,400	2.10	D	측정 불가
비교예2	64	3.15	156	1,290,000	508,000	2.54	B	18.3
비교예3	67	4.80	138	3,520,000	1,270,000	2.77	B	33.0

[0190]

[0191]

이 출원은, 2022년 3월 11일에 출원된 일본 출원 특원 2022-037968호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 전체를 여기에 인용한다.