(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0138945
(43) 공개일자 2023년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 11/08 (2006.01) *B01D 15/00* (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01) *B29B 17/04* (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 11/08 (2021.05)
B01D 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7022838
(22) 출원일자(국제) 2022년01월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년07월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/002283
(87) 국제공개번호 WO 2022/163543
국제공개일자 2022년08월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-013862 2021년01월29일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
나가무네 츠토무
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온가부시키가이샤 내
쿠도 노부히로
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **수지 성형체의 재이용 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성이 향상된 수지 성형체의 재생품을 얻을 수 있는, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재이용 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재이용 방법은, 그 수지 성형체를 분쇄하여 성형체 분쇄물을 얻는 공정, 및 성형체 분쇄물을, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 80 중량% 이상 98 중량% 이하의 시클로헥산과, 2 중량% 이상 20 중량% 이하의 응고점 -40℃ 이하의 탄화수소계 또는 방향족계의 용제를 포함하는 혼합 용매에 용해시켜 중합체 용액을 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
B29B 17/02 (2013.01)
B29B 17/04 (2013.01)
B29B 2017/0224 (2013.01)
B29B 2017/0255 (2013.01)
B29B 2017/0293 (2013.01)
B29B 2017/0468 (2013.01)
B29K 2023/38 (2019.01)
Y02W 30/20 (2020.08)
Y02W 30/52 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재이용 방법으로서, 그 수지 성형체를 분쇄하여 성형체 분쇄물을 얻는 공정, 및 성형체 분쇄물을, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 80 중량% 이상 98 중량% 이하의 시클로헥산과, 2 중량% 이상 20 중량% 이하의 응고점 -40℃ 이하의 탄화수소계 또는 방향족계의 용제를 포함하는 혼합 용매에 용해시켜 중합체 용액을 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

수지 성형체를 분쇄하는 공정과 성형체 분쇄물을 용해시키는 공정 사이에, 성형체 분쇄물을 φ3㎜ 이상 15㎜ 이하의 체로 체질하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

용제의 끓는점이, 150℃ 이하인, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

성형체 분쇄물 용해계에 흡착제를 첨가하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

흡착제가, 산성 백토, 활성 백토, 활성 알루미나, 또는 제올라이트인, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체 용액을 용액 상태에서 여과하여 이물질, 흡착제를 제거하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

용액을 여과할 때의 중합체 용액 중의, 혼합 용매와 성형체 분쇄물의 합계량에 대한 성형체 분쇄물의 양의 비율이, 10 중량% 이상 20 중량% 이하인, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체 용액으로부터 혼합 용매를 제거하여 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 회수하는 공정과, 회수한 수지를 용융하는 공정과, 용융된 수지를 용융 상태에서 여과하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

지환식 구조 함유 중합체의 유리 전이 온도가, 70℃ 이상 170℃ 이하인, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

지환식 구조 함유 중합체가, 노르보르넨계 중합체, 단환의 고리형 올레핀계 중합체, 고리형 공액 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소 중합체, 및 이들의 수소 첨가물로 이루어지는 군에서 선택되고, 또한 지환식 구조 함유 중합체가, 비정성 수지인, 수지 성형체의 재이용 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

원료로서의 수지 성형체가, 100㎚ 이하의 두께의 우레탄층을 갖는, 수지 성형체의 재이용 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 수지 성형체의 재이용 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지환식 구조를 갖는 중합체 등의 열가소성 수지는, 일반적으로 투명성, 내열성, 내습성, 내약품성, 전기 특성 등의 우수한 특성을 가지므로, 광학 재료, 의료용 재료, 전기 부품 재료 등의 여러 가지 분야에서 널리 사용되고 있다. 이 때문에, 그 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 성형체의 폐재나, 그 성형체를 제조할 때에 생기는 가공 폐재가 대량으로 발생한다. 예를 들어 광학 필름의 제조에 있어서는, 통상, 열가소성 수지를 용액 유연이나 용융 압출에 의해 필름상으로 성형하고, 필요에 따라 연신 처리가 실시되고, 롤상으로 권취되어, 장척이고 또한 폭이 넓은 필름의 권회체로서 공급된다. 이 과정에서, 필름의 단부가 트리밍됨으로써, 일반적으로 필름의 에지라고 불리는 부분이 폐재로서 발생한다.

[0003] 근년에 있어서는, 열가소성 수지로 이루어지는 성형체의 폐재를 회수하여 필요에 따라 분쇄하고, 펠릿화하여 얻어지는 재생 플라스틱이 널리 사용되고 있다. 그러나, 지환식 구조를 갖는 중합체 수지로 이루어지는 성형체의 폐재를 재이용하면 이물질의 잔존이나 열 가공을 반복하는 것에 의한 열 열화에 의해 강도나 색조 등의 물성이 저하되는 일이 있어, 본래의 용도로 사용할 수 없는 경우가 있었다.

[0004] 지환식 구조를 갖는 중합체 수지로 이루어지는 성형체의 폐재를 재이용하는 방법으로서, 특허문헌 1에는, 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 용융 상태 또는 용액 상태에서 이물질을 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 재이용 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체를 용매에 용해시켜 흡착제로 탈색 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 재이용 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 수소 첨가 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 재이용 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평11-291247호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평11-293030호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평11-293029호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래의 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서는, 외관 결점이 적고 색조 등의 물성이 양호한 수지 성형체의 재생품을 얻는 점에 있어서, 개선의 여지가 있었다.

[0007] 이에, 본 발명은, 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성이 향상된 수지 성형체의 재생품을 얻을 수 있는, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재이용 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 발명자는, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체를 분쇄하고, 시클로헥산과, 응고점이 소정의 온도 이하인 탄화수소계 또는 방향족계의 용제를 소정의 비율로 포함하는 혼합 용매로 용해시킴으로써, 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성이 향상된 수지 성형체의 재생품을 얻을 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법은, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체를 분쇄하여 성형체 분쇄물을 얻는 공정, 및 성형체 분쇄물을, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 80 중량% 이상 98 중량% 이하의 시클로헥산과, 2 중량% 이상 20 중량% 이하의 응고점 -40℃ 이하의 탄화수소계 또는 방향족계의 용제를 포함하는 혼합 용매에 용해시켜 중합체 용액을 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 성형체를 분쇄함으로써, 용해 시간을 단축화하는 것이 가능해진다. 응고점 -40℃ 이하의 용제를 포함하는 혼합 용매를 사용함으로써, 온도 환경에 관계없이, 예를 들어 동계 등의 한랭 환경하에서도 용매나 중합체 용액(성형체가 혼합 용매에 용해된 용액)의 응고가 방지되어, 중합체 용액의 용해 상태가 양호해져, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성을 향상시킬 수 있다.

[0010] 여기서, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 수지 성형체를 분쇄하는 공정과 성형체 분쇄물을 용해시키는 공정 사이에, 성형체 분쇄물을 φ3㎜ 이상 15㎜ 이하의 체로 체질하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 성형체를 상기 상한 이하의 직경의 체로 체질하여, 용해에 제공하는 성형체 분쇄물의 사이즈를 작은 것으로 함으로써, 용해 시간을 보다 단축화시켜 용해 효율이 향상되어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것, 및 프로세스 시간의 단축화에 기여할 수 있다. 또한, 체의 직경을 상기 하한 이상으로 함으로써, 체를 통과하지 않는 성형체 분쇄물에 의한 회수 효율의 저하를 억제할 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 용제의 끓는점이, 150℃ 이하인 것이 바람직하다. 용제의 끓는점을 상기 온도 이하로 함으로써, 혼합 용매의 끓는점을 낮게 하는 것이 가능해진다. 혼합 용매의 끓는점을 낮게 함으로써, 중합체 용액으로부터 혼합 용매를 건조 제거하여 수지를 회수할 때의 건조 시간의 단축, 고온 건조에 의한 수지의 열화의 억제, 및 수지 중의 용매 잔존의 억제, 그리고, 잔존 용매에 의한 펠릿화(용융 압출)시의 다이드룰 발생의 억제가 가능해져, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것, 및 프로세스 시간의 단축화에 기여할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법은, 성형체 분쇄물 용해계에 흡착제를 첨가하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 흡착제의 첨가에 의해, 중합체 용액 중의 이물질(예, 산화 방지제의 변질물 등의 용해성 이물질)을 흡착하여 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것에 기여할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 흡착제가, 산성 백토, 활성 백토, 활성 알루미나, 또는 제올라이트인 것이 바람직하다. 이들 흡착제는, 산화 방지제의 변질물 등의 용해성 이물질을 양호하게 흡착할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법은, 중합체 용액을 용액 상태에서 여과하여 이물질, 흡착제를 제거하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 용액 상태에서의 여과(용액 여과)에 의해, 불용성 이물질(예, 우레탄 등의, 지환식 구조 함유 중합체 이외의 추가의 재료), 흡착제, 및 흡착제에 흡착된 용해성 이물질(예, 산화 방지제의 변질물)을 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것에 기여할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 용액을 여과할 때의 중합체 용액 중의, 혼합 용매와 성형체 분쇄물의 합계량에 대한 성형체 분쇄물의 양의 비율이, 10 중량% 이상 20 중량% 이하인 것이 바람직하다.

혼합 용매와 성형체의 합계량에 대한 성형체의 양의 비율(여과 농도)이, 상기 하한 이상임으로써, 과잉량의 용매에서 기인한, 펠릿화(용융 압출)시의 잔존 용매에 의한 다이드룰 발생을 억제할 수 있어, 수지의 회수 효율의 저하, 장치의 열화 억제에 기여할 수 있다. 여과 농도가, 상기 상한 이하임으로써, 용해 시간 및 용액 여과 시간의 장기화, 그리고, 용액 여과의 차압 상승에서 기인한 이물질 발생을 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것, 및 프로세스 시간의 단축화에 기여할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법은, 중합체 용액으로부터 혼합 용매를 제거하여 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 회수하는 공정과, 회수한 수지를 용융하는 공정과, 용융된 수지를 용융 상태에서 여과하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 용융 상태에서의 여과(용융 여과)에 의해, 비용융성 이물질(예, 열 열화 성분 등의 수지 열화 성분)을 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것에 기여할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 지환식 구조 함유 중합체의 유리 전이 온도가, 70℃ 이상 170℃ 이하인 것이 바람직하다. 유리 전이 온도(Tg)가 이 범위에 있을 때에, 재성형시의 수지의 성형성과, 재이용에 관련된 성형품의 내열성이 고도로 밸런스되어 바람직하다.

[0018] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 지환식 구조 함유 중합체가, 노르보르넨계 중합체, 단환의 고리형 올레핀계 중합체, 고리형 공액 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소 중합체, 및 이들의 수소 첨가물로 이루어지는 군에서 선택되고, 또한 지환식 구조 함유 중합체가, 비정성 수지여도 된다. 본 발명의 방법은, 이들 중합체 수지에 대하여, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키기 위하여 호적하게 적용할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 있어서, 원료로서의 수지 성형체가, 100㎚ 이하의 두께의 우레탄층을 갖고 있어도 된다. 본 발명의 방법에 의하면, 우레탄층을 이물질로서 높은 정도로 제거할 수 있으므로, 본 발명의 방법은, 원료로서의 우레탄층을 갖는 중합체 수지에 대해서도, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키기 위하여 호적하게 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 의하면, 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성이 향상된 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재생품을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0022] (수지 성형체의 재이용 방법)

[0023] 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법(이하, 「본 발명의 방법」이라고 한다.)은, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체를 분쇄하여 성형체 분쇄물을 얻는 공정(「분쇄 공정」), 및 성형체 분쇄물을, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 80 중량% 이상 98 중량% 이하의 시클로헥산과, 2 중량% 이상 20 중량% 이하의 응고점 -40℃ 이하의 탄화수소계 또는 방향족계의 용제를 포함하는 혼합 용매에 용해시켜 중합체 용액을 얻는 공정(「용해 공정」)을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 방법은, 이하의 공정 중 어느 1 이상을 더 포함해도 된다:

[0024] · 수지 성형체를 분쇄하는 공정과 성형체 분쇄물을 용해시키는 공정 사이에, 성형체 분쇄물을 체질하는 공정(체질 공정);

[0025] · 성형체 분쇄물 용해계에 흡착제를 첨가하는 공정(흡착제 첨가 공정);

[0026] · 중합체 용액을 용액 상태에서 여과하여 이물질, 흡착제를 제거하는 공정(용액 여과 공정);

[0027] · 여과한 중합체 용액에 산화 방지제를 첨가하는 공정(산화 방지제 첨가 공정);

[0028] · 중합체 용액으로부터 혼합 용매를 제거하여 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 회수하는 공정(용매 제거 공정);

[0029] · 용매 제거 공정에서 회수한 수지를 용융하는 공정(용융 공정);

[0030] · 용융된 수지를 용융 상태에서 여과하는 공정(용융 여과 공정);

[0031] · 용융된 수지를 펠릿화하여 재생품으로서의 펠릿화 수지를 얻는 공정(펠릿화 공정); 및

[0032] · 상기 어느 하나의 공정에서 얻어진, 수지(예, 펠릿화 수지, 용융 상태의 수지) 또는 중합체 용액으로부터 재생품으로서의 수지 성형체를 형성하는 공정(성형체 형성 공정).

[0033] <지환식 구조 함유 중합체>

[0034] 본 발명의 방법에 있어서, 원료 및 재생품으로서의 수지 성형체의 성분이 되는 지환식 구조 함유 중합체는, 주쇄 및/또는 측쇄에 지환식 구조를 갖는 것으로, 기계 강도, 내열성 등의 관점에서, 주쇄에 지환식 구조를 함유하는 것이 바람직하다.

[0035] 지환식 구조로는, 포화 지환 탄화수소(시클로알칸) 구조, 불포화 지환 탄화수소(시클로알켄) 구조 등을 들 수 있으나, 기계 강도, 내열성 등의 관점에서, 시클로알칸 구조나 시클로알켄 구조가 바람직하고, 그 중에서도 시클로알칸 구조가 가장 바람직하다. 지환식 구조를 구성하는 탄소 원자수에는, 특별한 제한은 없으나, 통상 4 ~ 30개, 바람직하게는 5 ~ 20개, 보다 바람직하게는 5 ~ 15개의 범위일 때에, 기계 강도, 내열성 등의 특성이 고도로 밸런스되어, 호적하다. 본 발명에 사용하는 지환식 구조를 갖는 중합체 수지 중의 지환식 구조를 함유하여 이루어지는 반복 단위의 비율은, 사용 목적에 따라 적당히 선택하면 되는데, 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 70 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상이다. 지환식 구조를 갖는 중합체 중의 지환식 구조를 갖는 반복 단위의 비율이 이 범위에 있으면 수지 성형체의 투명성 및 내열성의 관점에서 바람직하다.

[0036] 지환식 구조를 갖는 중합체 수지는, 구체적으로는, (1) 노르보르넨계 중합체, (2) 단환의 고리형 올레핀계 중합체, (3) 고리형 공액 디엔계 중합체, (4) 비닐 지환식 탄화수소 중합체, 및 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 투명성이나 성형성의 관점에서, 노르보르넨계 중합체가 보다 바람직하다.

[0037] 노르보르넨계 중합체로는, 구체적으로는 노르보르넨계 모노머의 개환 중합체, 노르보르넨계 모노머와 개환 공중합 가능한 그 밖의 모노머와의 개환 공중합체, 및 그들의 수소 첨가물, 노르보르넨계 모노머의 부가 중합체, 노르보르넨계 모노머와 공중합 가능한 그 밖의 모노머와의 부가 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 투명성의 관점에서, 노르보르넨계 모노머의 개환 (공)중합체 수소 첨가물이 가장 바람직하다.

[0038] 상기의 지환식 구조를 갖는 중합체는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-321302호 등에 개시되어 있는 공지의 중합체에서 선택된다.

[0039] 지환식 구조 함유 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는, 재이용의 목적에 따라 적당히 선택되면 되는데, 예를 들어, 재이용에 관련된 성형품의 내열성이 높아지는 점에서 높은 편이 바람직하며, 예를 들어 70℃ 이상, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상이어도 된다. Tg는, 예를 들어, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0040] 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 멜트 인덱스(MI)는, 예를 들어 중심±20% 이내, 바람직하게는 중심±15% 이내, 보다 바람직하게는 중심±10% 이내여도 된다. MI가 이 범위에 있을 때에, 안정적인 압출 성형품, 사출 성형품이 얻어져 바람직하다. MI는, 예를 들어, 250 ~ 280℃, 2.16 kgf 하중의 조건하에서 측정할 수 있다.

[0041] <수지 성형체>

[0042] 재이용에 제공하는 성형체로는, 렌즈, 프리즘, 광학 필름, 광학 시트, 광디스크 기판, 도광판, 라이트 가이드, 광 파이버, 미러 등의 광학 용도의 성형체; 디스포저블 시린지, 약액 바이알, 약품 포장용 필름, 검사 셀, 검사용기, 수액 백, 시린지용 로드 등의 의료용의 성형체; 전선 피복, 웨이퍼 시퍼, 컨덴서 필름, 회로 기판, 커넥터 등의 시트, 필름, 판재, 용기, 절연재 등의 전기 또는 전자 용도의 성형체; 판재, 파이프, 환봉, 보틀, 건재, 문구 등을 들 수 있다. 재이용에 제공하는 성형체는, 예를 들어, 성형체의 폐재, 성형체를 제조할 때에 생기는 가공 폐재(예, 필름의 에지, 블랭킹의 잔사), 사용이 완료된 성형체여도 된다. 재이용에 제공하는 성형체는, 합성한 수지(버진재)에서 유래하는 성형체여도 되고, 재이용한 수지(재생품)에서 유래하는 성형체여도 된다. 재이용에 제공하는 성형체가, 성형체가 평면 형상을 갖는 경우, 성형체의 두께는, 예를 들어 30㎛ 이상, 바람직하게는 40㎛ 이상, 보다 바람직하게는 50㎛ 이상이어도 되고, 예를 들어 100㎛ 이하, 바람직하게는 90㎛ 이하, 보다 바람직하게는 80㎛ 이하여도 된다.

[0043] 원료로서의 수지 성형체는, 지환식 구조 함유 중합체로 형성되어 있는 부분 이외에, 지환식 구조 함유 중합체 이외의 추가의 재료로 형성되어 있는 부분을 갖고 있어도 된다. 이러한 추가의 재료는, 층(도포물, 적층물)상이어도 된다. 이러한 추가의 재료는, 유기물이어도 되고 무기물이어도 된다. 이러한 추가의 재료로는, 예를

들어, 접착성 물질(예, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 폴리에스테르), 착색성 물질을 들 수 있다. 성형체가 평면 형상을 갖는 경우, 이러한 추가의 재료는, 성형체의 편면에 갖고 있어도 되고, 양면에 갖고 있어도 된다. 이러한 추가의 재료는, 층상이어도 되며, 층의 두께는, 예를 들어 10㎚ 이상, 바람직하게는 20㎚ 이상, 보다 바람직하게는 30㎚ 이상이어도 되고, 예를 들어 100㎚ 이하, 바람직하게는 90㎚ 이하, 보다 바람직하게는 80㎚ 이하여도 된다. 본 발명의 방법은, 본 발명의 방법에 의하면, 특히 용액 여과 공정을 행한 경우에, 이러한 추가의 재료를 이물질로서 높은 정도로 제거할 수 있으므로, 본 발명의 방법은, 추가의 재료로 형성되어 있는 부분을 갖는 중합체 수지를 원료로 한 경우에도, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키기 위하여 호적하게 적용할 수 있다.

[0044] <분쇄 공정>

[0045] 본 발명의 방법은, 원료가 되는 수지 성형체를 분쇄하여 성형체 분쇄물을 얻는 공정을 포함한다. 수지 성형체의 분쇄는, 예를 들어, 분쇄기, 재단기를 사용하여 행할 수 있다. 수지 성형체를 분쇄함으로써, 수지 성형체의 용해 시간을 단축화하여 용해 효율을 향상시킬 수 있고, 이에 의해, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것, 및 프로세스 시간의 단축화에 기여할 수 있다.

[0046] <체질 공정>

[0047] 본 발명의 방법은, 수지 성형체를 분쇄하는 공정과 성형체 분쇄물을 용해시키는 공정 사이에, 성형체 분쇄물을 소정의 공경(φ)의 체로 체질하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 소정의 공경으로는, 예를 들어 3㎜ 이상, 바람직하게는 4㎜ 이상, 보다 바람직하게는 5㎜ 이상이어도 되고, 예를 들어 15㎜ 이하, 바람직하게는 12㎜ 이하, 보다 바람직하게는 10㎜ 이하여도 된다. 성형체를 상기 상한 이하의 직경의 체로 체질하여, 용해에 제공하는 성형체 분쇄물의 사이즈를 작은 것으로 함으로써, 용해 시간을 보다 단축화시켜 용해 효율이 향상되어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것, 및 프로세스 시간의 단축화에 기여할 수 있다. 또한, 체의 직경을 상기 하한 이상으로 함으로써, 체를 통과하지 않는 성형체 분쇄물에 의한 회수 효율의 저하를 억제할 수 있다.

[0048] <용해 공정>

[0049] 본 발명의 방법은, 성형체 분쇄물을 용매에 용해시키는 공정을 포함한다. 성형체 분쇄물을 용매에 용해시킴으로써, 성형체 분쇄물로부터의 불용성 이물질(예, 열 열화 성분 등의 수지 열화 성분, 우레탄 등의 도포물)의 제거(예, 용액 여과에 의한 제거) 및 용해성 이물질(예, 산화 방지제의 변질물)의 제거(예, 흡착에 의한 제거)를 용이하게 할 수 있다. 용매는, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 80 중량% 이상 98 중량% 이하의 시클로헥산과 2 중량% 이상 20 중량% 이하의 응고점 -40℃ 이하의 탄화수소계 또는 방향족계의 용제를 포함하는 혼합 용매이다. 용제의 응고점은, -40℃ 이하이다. 용제의 응고점은, 예를 들어, 시차 주사 열량계에 의한 결정화 온도를 판독함으로써 측정할 수 있다. 혹은, 상기의 응고점을 갖는 용제를, 물성값이 개시된 용매용 화합물에서 적당히 선택해도 된다. 응고점이 낮은 용제를 포함하는 혼합 용매를 사용함으로써, 온도 환경에 관계없이, 예를 들어 동계 등의 한랭 환경하에서도 용매나 중합체 용액의 응고가 방지되어, 중합체 용액의 용해 상태가 양호해져, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 당해 용제는, 본 발명의 목적을 달성하는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, n-헥산(응고점 -95℃, 끓는점 69℃), n-헵탄(응고점 -91℃, 끓는점 98.4℃), 메틸시클로헥산(응고점 -126℃, 끓는점 100℃) 등의 탄화수소계의 용제, 및 톨루엔(응고점 -93℃, 끓는점 111℃), 크실렌(응고점 -50℃, 끓는점 140℃), 트리메틸벤젠(응고점 -44.8℃, 끓는점 164.7℃) 등의 방향족계의 용제를 들 수 있다. 용제는, 1종이어도 되고, 2종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0051] 당해 용제는 또한, 끓는점(대기압 약 101.3 kPa하에서의 끓는점)이 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 150℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 140℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 용제의 끓는점은, 예를 들어, 평형 환류 끓는점으로 측정할 수 있다. 혹은, 상기의 끓는점을 갖는 용제를, 물성값이 개시된 용매용 화합물에서 적당히 선택해도 된다. 용제의 끓는점이 낮을수록, 용매의 건조성이 높아져, 중합체 용액으로부터 혼합 용매를 건조 제거하여 수지를 회수할 때의 건조 시간의 단축, 고온 건조에 의한 수지의 열화의 억제, 및 수지 중의 용매 잔존의 억제, 그리고, 잔존 용매에 의한 펠릿화(용융 압출)시의 다이드룰 발생의 억제가 가능해져, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것, 및 프로세스 시간의 단축화에 기여할 수 있다.

[0052] 이러한 용제는, 본 발명의 목적을 달성하는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, n-헥산, n-헵탄, 메틸시클로헥산 등의 탄화수소계의 용제, 및 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계의 용제를 들 수 있다.

[0053] 당해 용제로는, 통상, 시클로헥산에 대하여 상용성이고, 또한 지환식 구조 함유 중합체의 양용매인 용매용 화합물이 사용된다. 상기에서 예시한 용제의 예는, 모두 이러한 용매용 화합물에 해당한다.

[0054] 혼합 용매 중의 당해 용제의 함유량은, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 2 중량% 이상이고, 바람직하게는 3 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상이어도 된다. 용제의 함유량이 지나치게 적으면, 동계 등의 한랭 환경하에서 용매나 중합체 용액이 응고되기 쉬워져, 운전에 장해가 발생할 수 있다. 또한, 중합체 용액이 담긴 용기 중에서의 여과체의 프리코트(침강에 의한 여과체의 용기 저면 배출공으로의 고정)가 곤란해져, 이물질이 여과에 의해 제거되지 않은 채 중합체 용액이 유출될 수 있다. 이들 문제를 방지하기 위하여, 용제의 함유량은 상기 하한 이상인 것이 바람직하다. 혼합 용매 중의 당해 용제의 함유량은, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 20 중량% 이하이고, 바람직하게는 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하여도 된다. 용제의 함유량이 지나치게 많으면, 중합체 용액으로부터 수지 성분이 석출되기 쉬워져, 수지 재생품의 회수 효율이 저하되거나, 운전에 장해가 발생할 수 있다. 이들 문제를 방지하기 위하여, 용제의 함유량은 상기 상한 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 혼합 용매 중의 시클로헥산의 함유량은, 혼합 용매로부터 용제를 제외한 나머지 전량이어도 된다. 혼합 용매 중의 시클로헥산의 함유량은, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 80 중량% 이상이고, 바람직하게는 85 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상이어도 된다. 혼합 용매 중의 시클로헥산의 함유량은, 혼합 용매 100 중량%에 대하여 98 중량% 이하이고, 바람직하게는 97 중량% 이하, 보다 바람직하게는 95 중량% 이하여도 된다.

[0056] 성형체 분쇄물의 첨가량(혼합 용매와 성형체 분쇄물의 합계량에 대한 성형체 분쇄물의 양의 비율)은, 본 발명의 방법을 실시할 수 있는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 10 중량% 이상, 바람직하게는 11 중량% 이상, 보다 바람직하게는 12 중량% 이상이어도 되고, 예를 들어 20 중량% 이하, 바람직하게는 19 중량% 이하, 보다 바람직하게는 18 중량% 이하여도 된다. 성형체의 첨가량이 지나치게 적으면, 용매량이 과잉이 되어, 용매 제거에 의해서도 용매가 잔존해 버려, 펠릿화(용융 압출)시에 잔존 용매에 의해 다이드룰이 발생해 버리고, 용융 압출의 배출구에 수지가 부착되어 열 열화되어, 이물질의 원인이 되거나, 스트랜드가 불안정해진다. 이들 문제를 방지하기 위하여, 성형체의 첨가량은 상기 하한 이상인 것이 바람직하다. 성형체의 첨가량이 지나치게 많으면, 용해 시간 및 용액 여과 시간이 장기화되고, 용액 여과의 차압 상승에서 기인하여 이물질이 발생할 수 있다. 이들 문제를 방지하기 위하여, 성형체의 첨가량은 상기 상한 이하인 것이 바람직하다.

[0057] 성형체를 용매에 용해시킬 때의 온도는, 성형체가 용해될 수 있는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 50℃ 이상, 바람직하게는 55℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이어도 되고, 예를 들어 80℃ 이하, 바람직하게는 75℃ 이하, 보다 바람직하게는 70℃ 이하여도 된다.

[0058] <흡착제 첨가 공정>

[0059] 본 발명의 방법은, 성형체 분쇄물 용해계에 흡착제를 첨가하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 「성형체 분쇄물 용해계에 흡착제를 첨가하는」 것으로서, 흡착제는, 중합체 용액과 접촉하도록 첨가되어 있으면 되며, 예를 들어, 중합체 용액에 첨가되어도 되고, 성형체 분쇄물의 용해에 사용되는 혼합 용매에 첨가되어도 되고, 성형체 분쇄물과 함께 혼합 용매에 첨가되어도 되며, 용해에 사용되는 용기에 미리 첨가되어도 된다. 흡착제의 첨가에 의해, 중합체 용액 중의 이물질(예, 산화 방지제의 변질물 등의 용해성 이물질)을 흡착하여 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것에 기여할 수 있다. 이러한 흡착제로는, 예를 들어, 산성 백토, 활성 백토, 활성 알루미나, 및 제올라이트를 들 수 있다. 이들 흡착제는, 산화 방지제의 변질물 등의 용해성 이물질을 양호하게 흡착할 수 있다. 흡착제의 양은, 혼합 용매 100 중량부에 대하여, 예를 들어 2.0 중량부 이상, 바람직하게는 2.5 중량부 이상, 보다 바람직하게는 3.0 중량부 이상이어도 되고, 예를 들어 5.0 중량부 이하, 바람직하게는 4.5 중량부 이하, 보다 바람직하게는 4.0 중량부 이하여도 된다.

[0060] <용액 여과 공정>

[0061] 본 발명의 방법은, 중합체 용액을 용액 상태에서 여과하여 이물질, 흡착제를 제거하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 이 공정에 의해, 용액 상태에서의 여과(용액 여과)에 의해, 불용성 이물질(예, 우레탄 등의, 지환식 구조 함유 중합체 이외의 추가의 재료), 흡착제, 및 흡착제에 흡착된 용해성 이물질(예, 산화 방지제의 변질물)을 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것에 기여할 수 있다. 용액 여과는, 여과 조제를 여과상으로서 사용하여 행하여도 된다. 여과 조제로는, 예를 들어, 규조토(예, 상품명 「라디올라이트」), 펄라이트(예, 상품명 「토프코」)를 들 수 있다.

[0062] 용액 여과시의 혼합 용매와 용액 중의 성형체의 합계량에 대한 용액 중의 성형체의 양의 비율(여과 농도)은, 성

형체 용해시 그대로 조정되어 있지 않아도 되고, 혼합 용매로의 희석 등의 조정이 되어 있어도 되는데, 예를 들어 10 중량% 이상, 바람직하게는 11 중량% 이상, 보다 바람직하게는 12 중량% 이상이어도 되고, 예를 들어 20 중량% 이하, 바람직하게는 19 중량% 이하, 보다 바람직하게는 18 중량% 이하여도 된다. 여과 농도가 지나치게 낮으면, 용매량이 과잉이 되어, 용매 제거에 의해서도 용매가 잔존해 버려, 펠릿화(용융 압출)시에 잔존 용매에 의해 다이드룰이 발생해 버리고, 용융 압출의 배출구에 수지가 부착되어 열 열화되어, 이물질의 원인이 되거나, 스트랜드가 불안정해진다. 이들 문제를 방지하기 위하여, 여과 농도는 상기 하한 이상인 것이 바람직하다. 여과 농도가 지나치게 높으면, 용해 시간 및 용액 여과 시간이 장기화되고, 용액 여과의 차압 상승에서 기인하여 이물질이 발생할 수 있다. 이들 문제를 방지하기 위하여, 여과 농도는 상기 상한 이하인 것이 바람직하다.

[0063] 용액 여과는, 예를 들어, 가압 여과, 감압 여과로 행하여도 된다. 가압 여과의 압력은, 여과기의 입구와 출구의 차압이, 예를 들어 0.2 MPa 이상, 바람직하게는 0.24 MPa 이상이어도 되고, 예를 들어 1.0 MPa 이하, 바람직하게는 0.8 MPa 이하여도 된다. 감압 여과의 압력은, 여과기의 입구와 출구의 차압이, 예를 들어 0.2 MPa 이상, 바람직하게는 0.4 MPa 이상이어도 된다. 한편, 차압은, 여과시의 가장 높은 차압시의 차압을 말한다. 용액 여과의 차압이 상기 하한 이상이면, 용액 중의 이물질 제거율을 향상시키면서 용액 여과 속도를 향상시킬 수 있다. 용액 여과의 차압이 상기 상한 이하이면, 설비로의 부하가 저감되어, 설비의 수명을 향상시킬 수 있다. 용액 여과를 행하는 온도는, 중합체 용액을 여과할 수 있는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 50℃ 이상, 바람직하게는 55℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이어도 되고, 예를 들어 80℃ 이하, 바람직하게는 75℃ 이하, 보다 바람직하게는 70℃ 이하여도 된다.

[0064] <산화 방지제 첨가 공정>

[0065] 본 발명의 방법은, 여과한 중합체 용액에 산화 방지제를 첨가하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 통상, 재이용되는 수지 성형체에는 산화 방지제가 배합되어 있고, 당해 산화 방지제의 적어도 일부는, 수지 성형체의 사용 중에 변질되어 있는 경우가 있다. 그 때문에, 이 공정에 의해, 변질에 의해 소실된 산화 방지제를 보충할 수 있다. 산화 방지제로는, 일반적인 지환식 구조 함유 중합체 수지용 산화 방지제를 사용할 수 있고, 예를 들어, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등을 들 수 있으나, 이들 중에서도, 페놀계 산화 방지제가 바람직하고, 알킬 치환 페놀계 산화 방지제가 특히 바람직하게 사용된다.

[0066] 페놀계 산화 방지제로는, 종래 공지의 각종의 것이 사용되고 있어도 되고, 예를 들어, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2,4-디-t-아밀-6-(1-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)에틸)페닐아크릴레이트 등의 일본 공개특허공보 소63-179953호나 일본 공개특허공보 평1-168643호에 기재되어 있는 아크릴레이트계 화합물; 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 테트라키스(메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-하이드록시페닐프로피오네이트)메탄[즉, 펜타에리트리메틸-테트라키스(3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐프로피오네이트)], 트리에틸렌글리콜비스(3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트) 등의 알킬 치환 페놀계 화합물; 6-(4-하이드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-2,4-비스옥틸티오-1,3,5-트리아진, 4-비스옥틸티오-1,3,5-트리아진, 2-옥틸티오-4,6-비스-(3,5-디-t-부틸-4-옥시아닐리노)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진기 함유 페놀계 화합물; 등을 들 수 있다.

[0067] 인계 산화 방지제로는, 일반적인 수지 공업에서 통상 사용되는 각종의 것이 사용되고 있어도 되고, 예를 들어, 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 페닐디이소데실포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(디노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 10-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등의 모노포스파이트계 화합물; 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실포스파이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스(페닐-디-알킬(C12 ~ C15)포스파이트) 등의 디포스파이트계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 모노포스파이트계 화합물이 바람직하고, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(디노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등이 특히 바람직하게 사용되고 있다.

[0068] 황계 산화 방지제로는, 예를 들어, 디라우릴 3,3-티오디프로피오네이트, 디미리스틸 3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴 3,3-티오디프로피오네이트, 라우릴스테아릴 3,3-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스-(β-라우릴-티오-프로피오네이트), 3,9-비스(2-도데실티오에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸 등을 들 수 있다.

[0069] 이들 산화 방지제는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용되고 있어도 된다. 산화 방지제의 배합량은, 재생품의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않지만, 재생 전의 수지 성형체에 포함되어 있

던 산화 방지제와의 합계량으로서, 폴리머 성분 100 중량부에 대하여 예를 들어 0.2 중량부 이상, 바람직하게는 0.3 중량부 이상, 보다 바람직하게는 0.4 중량부 이상이어도 되고, 예를 들어 1.0 중량부 이하, 바람직하게는 0.8 중량부 이하, 보다 바람직하게는 0.7 중량부 이하여도 된다.

[0070] <용매 제거 공정>

[0071] 본 발명의 방법은, 중합체 용액으로부터 혼합 용매를 제거하여 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 회수하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 혼합 용매의 제거는, 예를 들어, 혼합 용매를 건조시킴으로써 행할 수 있다. 혼합 용매의 건조는, 예를 들어, 가열 건조, 감압 건조, 또는 가열 감압 건조로 행하여도 된다. 가열 건조 또는 가열 감압 건조를 행하는 온도는, 혼합 용매를 제거할 수 있는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 250℃ 이상, 바람직하게는 260℃ 이상, 보다 바람직하게는 270℃ 이상이어도 되고, 예를 들어 320℃ 이하, 바람직하게는 310℃ 이하, 보다 바람직하게는 300℃ 이하여도 된다. 감압 건조 또는 가열 감압 건조를 행하는 압력은, 대기압보다 낮은 압력이며, 예를 들어 -90 kPa 이하, 바람직하게는 -95 kPa 이하, 보다 바람직하게는 -100 kPa 이하여도 된다. 가열 건조 또는 가열 감압 건조를 행하는 경우, 수지는 용융 상태로 회수되어도 된다. 한편, 회수된 수지는, 그대로 재생품 수지로서 재생품 수지 성형체의 성형에 제공해도 되지만, 이어서 용융 공정이나 용융 여과 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0072] <용융 공정>

[0073] 본 발명의 방법은, 용매 제거 공정에서 회수한 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 용융하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 용융은, 회수한 수지를 가열함으로써 행할 수 있다. 용융을 행하는 온도는, 지환식 구조 함유 중합체의 종류에 따라 적당히 결정할 수 있는데, 예를 들어 250℃ 이상, 바람직하게는 260℃ 이상, 보다 바람직하게는 270℃ 이상이어도 되고, 예를 들어 320℃ 이하, 바람직하게는 310℃ 이하, 보다 바람직하게는 300℃ 이하여도 된다. 한편, 용매 제거 공정에 있어서, 예를 들어 가열 건조 또는 가열 감압 건조에 의해 행함으로써, 수지가 용융 상태가 되는 경우, 용매 제거 공정은, 용융 공정도 겸하게 된다. 용융 공정에서 얻어진 용융 상태의 수지는, 그대로 재생품 수지로서 재생품 수지 성형체의 성형에 제공해도 되지만, 이어서 용융 여과 공정이나 펠릿화 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0074] <용융 여과 공정>

[0075] 본 발명의 방법은, 용융된 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 용융 상태에서 여과하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 용융된 수지는, 용매 제거 공정(수지가 용융 상태로 얻어지는 경우) 또는 용융 공정에서 얻어진 것을 사용해도 된다. 용융 여과는, 예를 들어, 리프 디스크형 필터, 캔들형 필터를 필터로 하여 행하여도 된다. 필터의 메시 직경은, 예를 들어 40 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 바람직하게는 10 μm 이하여도 된다. 용융 여과의 차압은, 예를 들어 7 MPa 이하, 바람직하게는 5 MPa 이하, 보다 바람직하게는 3 MPa 이하여도 된다. 한편, 차압은, 여과시의 가장 높은 차압시의 차압을 말한다. 용융 여과 공정을 행함으로써, 비용융성 이물질(예, 열 열화 성분 등의 수지 열화 성분)을 제거할 수 있어, 재생품의 외관 결점을 보다 적게 억제시키고 색조 등의 물성을 향상시키는 것에 기여할 수 있다. 용융 여과의 차압이 상기 상한 이하이면, 설비로의 부하가 저감되어, 설비의 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 용액 여과 공정과 용융 여과 공정의 양방을 행하는 경우, 용융 여과의 차압(B)은, 용액 여과의 차압(A)보다 큰 것이 바람직하다. 이 경우, 용액 여과의 차압(A)과 용융 여과의 차압(B)의 차(B - A)는, 상한에 대해서는, 예를 들어 6.5 MPa 이하, 바람직하게는 6 MPa 이하, 보다 바람직하게는 5 MPa 이하여도 된다. 또한, 용액 여과의 차압(A)과 용융 여과의 차압(B)의 차(B - A)는, 하한에 대해서는, 예를 들어 0.3 MPa 이상, 바람직하게는 0.5 MPa 이상, 보다 바람직하게는 1.0 MPa 이상이어도 된다. 상기 차압의 차(B - A)가 상기 하한 이상이면, 용액 여과시의 이물질 제거율과 용액 여과 속도를 향상시키면서, 용융 여과시의 이물질 제거율과 용융 여과 속도도 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 차압의 차(B - A)가 상기 상한 이하이면, 설비로의 부하가 저감되어, 설비의 수명을 향상시킬 수 있다.

[0076] <펠릿화 공정>

[0077] 본 발명의 방법은, 용융된 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지를 펠릿화하여 재생품으로서의 펠릿화 수지를 얻는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 용융된 수지는, 용매 제거 공정(수지가 용융 상태로 얻어지는 경우), 용융 공정, 또는 용융 여과 공정에서 얻어진 것을 사용해도 된다. 펠릿화 수지(재생 펠릿)를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 어느 것이나 채용할 수 있다. 예를 들어, 상기의 성형체를 가열 용융한 수지를, 용융 상태에서 스트랜드 다이로부터 스트랜드(봉)상으로 압출하여 냉각한 후, 스트랜드 커터로 절단하여 펠릿화하는 방법을 들 수 있다.

[0078] 성형체를 용융하는 온도는, 지환식 구조를 갖는 중합체 수지의 유리 전이 온도를 Tg(℃)로 하여, 바람직하게는 Tg + 60(℃) ~ Tg + 180(℃), 보다 바람직하게는 Tg + 90(℃) ~ Tg + 160(℃)의 범위이다. 온도가 지나치게 낮으면 점도가 높아져 얻어지는 재생 펠릿이 불균일해지는 경우가 있다. 또한, 지나치게 높으면 수지나 배합제가 열화되어, 얻어지는 재생 펠릿의 멜트 플로우 레이트나 황색도의, 재이용 전의 수지 성형체로부터의 변화가 커지는 경우가 있다.

[0079] 스트랜드의 커트의 방식으로는, 예를 들어, 다이의 구멍으로부터 압출된 봉상의 스트랜드를 수랭 고화하여 커트하는 「콜드 커트식」이나, 다이의 구멍으로부터 압출된 직후에 커트하는 「핫 커트식」 등의 방식이 있고, 어느 것이나 적용할 수 있다.

[0080] 재생 펠릿의 형상은, 그 단면(스트랜드 배출 방향에 대하여 수직면)이, 통상, 원형 또는 타원형이지만, 성형 다이 구멍형에 따라 임의의 형상으로 형성할 수 있다. 펠릿 단면의 평균 직경은, 통상 0.1 ~ 10㎜, 바람직하게는 0.5 ~ 5㎜, 보다 바람직하게는 1 ~ 4㎜이다. 펠릿의 길이(스트랜드 배출 방향의 길이)는, 스트랜드 커트 속도에 의해 임의로 바꾸는 것이 가능한데, 통상 1 ~ 10㎜, 바람직하게는 2 ~ 8㎜, 보다 바람직하게는 2 ~ 6㎜이다.

[0081] <성형체 형성 공정>

[0082] 본 발명의 방법은, 상기 어느 하나의 공정에서 얻어진, 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지(예, 펠릿화 수지, 용융 상태의 수지) 또는 중합체 용액으로부터 재생품으로서의 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체를 형성하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 어느 하나의 공정에서 얻어진 수지로는, 펠릿화 공정에서 얻어진 펠릿화 수지, 용매 제거 공정(수지가 용융 상태로 얻어지는 경우), 용융 공정, 또는 용융 여과 공정에서 얻어진 용융 상태의 수지를 들 수 있다. 상기 어느 하나의 공정에서 얻어진 중합체 용액으로는, 용해 공정(흡착제 첨가 공정을 행하지 않는 경우), 용액 여과 공정, 또는 산화 방지제 첨가 공정에서 얻어진 중합체 용액을 들 수 있다. 수지 성형체의 형성은, 예를 들어, 수지(예, 펠릿화 수지)의 용융 압출 성형 또는 수지를 용융하여 성형기(예, 형)에 흘려 넣는 것, 용융 상태의 수지의 압출 성형 또는 용융 상태의 수지를 성형기(예, 형)에 흘려 넣는 것, 혹은 중합체 용액을 성형기(예, 형)에 흘려 넣은 후 용매 제거(예, 건조)하는 것에 의해 형성해도 된다.

[0083] 재생 성형체로서 필름을 형성하는 경우, 재생 성형체 형성 공정은, 재생 펠릿을 필름상으로 성형함으로써 행하여도 된다.

[0084] 상기 재생 펠릿을 필름상으로 성형하는 방법은 한정되지 않고, 예를 들어, 용융 성형법, 용액 유연법 중 어느 것을 이용해도 된다. 용융 성형법으로는, 예를 들어, 용융 압출에 의해 성형하는 압출 성형법, 그리고, 프레스 성형법, 인플레이션 성형법, 사출 성형법, 블로우 성형법, 및 연신 성형법 등을 들 수 있다. 이들 방법 중에서도, 기계 강도 및 표면 정밀도가 우수한 필름이 얻어진다는 관점에서, 용융 압출 성형에 의한 압출 성형법이 바람직하다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 가열 용융에 의한 열 이력을 받는 압출 성형법에 있어서도, 이물질의 생성이 억제되어, 이물질 함유량이 적은 광학 필름을 얻을 수 있다.

[0085] 압출 성형법은, 수지를 압출기로 가열 용융 후, 플랫 다이로부터 압출하여, 연속적으로 필름 형상의 성형품을 얻는 방법이다. 압출기는 수지를 가열 혼련하여 일정 압출량으로 다이로부터 필름 형상으로 용융체를 압출한다. 압출된 용융체를 정속으로 회전하는 롤로 인취해 냉각하여 성형한다. 롤의 온도, 레이아웃 등은 특별히 제한되지 않는다. 플랫 다이로는, 수지의 분배 유로의 구조별로, T 다이, 코트 행거 다이, 피쉬 테일 다이 등을 들 수 있다.

[0086] 얻어지는 광학 필름의 두께는, 압출 수지 온도나 압력을 조정하거나, 용융 수지가 압출되는 립부의 간격을 미조정하거나 함으로써 조절할 수 있다. 압출되는 수지의 온도는, 상기 재생 펠릿의 유리 전이 온도보다, 통상 80℃ ~ 180℃ 높은 온도이다. 립부의 간격의 조정은, 초크 바와 초크 바 조절 볼트에 의해 행할 수 있다. 또한 히트 슬리브의 온도를 조정하여, 히트 슬리브의 열에 의한 팽창 또는 수축을 이용하여 립부의 간격의 미조정을 행하는 것이 바람직하다. 히트 슬리브의 온도 조정은, 공지의 프로세스 제어, 예를 들어 PID 제어에 의해 행할 수 있다.

[0087] 얻어지는 광학 필름의 두께는, 그 광학 필름의 종류 및 용도에 따라 여러 가지이지만, 통상 10㎛ 이상, 바람직하게는 15㎛ 이상, 보다 바람직하게는 20㎛ 이상이고, 통상 700㎛ 이하, 바람직하게는 500㎛ 이하, 보다 바람직하게는 300㎛ 이하이다.

[0088] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 광학 필름은, 상기에서 얻어지는 광학 필름에 연신 처리를 더 실시한 연신

광학 필름이어도 된다. 필름을 연신하는 방법으로는, 1축 연신, 2축 연신, 또는 경사 연신 등의 공지의 연신 처리를 적당히 채용할 수 있다. 연신 방법은 특별히 한정은 되지 않지만, 롤 방식 및 플로트 방식의 종연신법, 텐터 방식의 횡1축 연신, 동시 2축 연신, 및 경사 연신을 들 수 있다. 연신 전 필름을 연신할 때의 온도는, 상기 재생 펠릿의 유리 전이 온도를 Tg로 하면, 바람직하게는 Tg + 2℃ 내지 Tg + 30℃ 사이, 보다 바람직하게는 Tg + 5℃ 내지 Tg + 25℃의 온도 범위이다. 또한, 연신 배율은, 통상 1.01 ~ 30배, 바람직하게는 1.01 ~ 10배, 보다 바람직하게는 1.01 ~ 5배이다.

[0089] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 광학 필름은, 이물질 함유량이 적으므로, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네센스 표시 장치 등의 표시 장치에 있어서의, 광학 부재의 제조에 호적하게 사용할 수 있다. 상기 광학 필름은, 표시 장치 및 광학 부재에 있어서, 위상차 필름, 편광판의 보호 필름, 편광 필름, 휘도 향상 필름, 광 확산 필름, 집광 필름, 반사 필름 등으로서 사용할 수 있다.

[0090] **실시예**

[0091] 이하, 본 발명에 대하여, 실시예 및 비교예를 들어, 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은, 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 부 및 %는, 특별히 언급이 없는 한, 중량 기준이다.

[0092] 그리고, 실시예 및 비교예에 있어서, 각 측정 항목 및 평가 항목은, 이하의 방법으로 측정 또는 평가하였다.

[0093] <분자량(Mw, Mn)>

[0094] 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 시클로헥산을 용리액으로 하는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리이소프렌 환산값으로서 40℃에서 측정하였다. 측정 장치로는, 토소사 제조 HLC8120GPC를 사용하였다.

[0095] 표준 폴리이소프렌으로는, 토소사 제조 표준 폴리이소프렌, Mw = 602, 1390, 3920, 8050, 13800, 22700, 58800, 71300, 109000, 280000의 합계 10점을 사용하였다.

[0096] 샘플은, 샘플 농도 4 mg/mL가 되도록, 40℃에서 측정 시료를 시클로헥산에 가열 용해시켜 조제하였다.

[0097] 측정은, 칼럼으로서 토소사 제조 TSKgelG5000HXL, TSKgelG4000HXL, TSKgelG2000HXL 합계 3개 직렬로 연결하여 사용하고, 유속 1.0 mL/분, 샘플 주입량 100 μL, 칼럼 온도 40℃의 조건으로 행하였다.

[0098] <수소 첨가율>

[0099] 용매로서 중클로로포름/4염화탄소의 혼합 용액(1/1 중량비)을 사용하여, ^{1}H-NMR 스펙트럼에 의해 측정하였다.

[0100] <유리 전이 온도(Tg)>

[0101] 시차 주사 열량 분석계를 사용하여, JISK6911에 기초하여 측정하였다.

[0102] <용해 시간>

[0103] (용해 시간이 길면, 생산 사이클이 나쁨)

[0104] 분쇄 후의 샘플 100g이 용해되는 시간.

[0105] 소정의 용제 조성, AG 교반 100회전으로, 설정한 농도가 되는지를 확인.

[0106] 각 시간에서 샘플링하고, 감압 건조 오븐 120℃에서 12시간 건조시켜, 용해되어 있는 농도를 확인하였다.

[0107] ◎: 0.5시간 미만

[0108] ○: 0.5시간 내지 1.0시간 미만

[0109] △: 1시간 이상

[0110] <이물질(300 μm 이하)>

[0111] (개수가 많으면 제품으로서 사용 불가)

[0112] 펠릿 500g 중의 이물질 수를 목시와 마이크로스코프(KEYENCE 제조 VHX-2000)로 확인하였다.

[0113] 이물질 사이즈는 이물질의 장변을 측정.

[0114] ◎: 0개

[0115] ○: 2개 이하

[0116] ×: 3개 이상

[0117] <다이드롤>

[0118] (값이 높으면 제품으로서 사용 불가, 이물질 혼입의 원인의 하나)

[0119] 4시간에 0.3㎜ 이상의 다이드롤이 부착되어 있는 다이 구멍수의 비율(전체의 구멍수에 대한 부착된 구멍수)을 버니어캘리퍼스를 사용하여 목시 확인하였다.

[0120] 1개의 구멍으로부터 나오는 수지량은, 4시간에, 150 ~ 200kg(구멍수는 40개)

[0121] ◎: 10% 미만

[0122] ○: 10% 이상 30% 미만

[0123] ×: 30% 이상

[0124] <황색도(ΔYi)>

[0125] (값이 높으면 황색이 강하여 제품으로서 사용 불가, 수지 산화 열화가 있음)

[0126] 펠릿을 닛세이 수지 공업 제조 NS20-2A형을 사용해, 실린더 온도 200 ~ 300℃의 범위에서 사출 성형하여, 3㎜ 두께의 판을 제작하였다.

[0127] XYZ 표색계가 측정 가능한 분광 색차계(닛폰 덴쇼쿠 공업 제조 형식: SE2000)로, 판의 황색도(이하, ΔYi)의 측정을 행하였다.

[0128] ◎: 0.5 미만

[0129] ○: 0.5 이상 ~ 0.7 미만

[0130] ×: 0.7 이상

[0131] <외관 결점의 평가 방법>

[0132] (개수가 많으면 제품으로서 사용 불가)

[0133] 외관 결점은, 컴퓨터 제어 낙사 형광 현미경(올림푸스사 제조, BX61-FL)을 사용하여, BV 여기(435nm), 배율 200배로 관찰하였다. 필름을 현미경에 두고, 1cm × 1cm의 시야에 있는 형광을 발하는 이물질의 개수를 $1cm^2$당의 이물질 개수로서 구하였다(체적: $0.4cm^3$). 또한, 이물질의 크기에 따라서도 분류하여, 하기의 기준에 따라 평가하였다.

[0134] A: 크기가 3㎛ 이상인 이물질의 개수가 10개 이하이다.

[0135] B: 크기가 3㎛ 이상인 이물질의 개수가 11개 이상, 29개 이하이다.

[0136] C: 크기가 3㎛ 이상인 이물질의 개수가 30개 이상, 99개 이하이다.

[0137] D: 크기가 3㎛ 이상인 이물질의 개수가 100개 이상이다.

[0138] [제조예 1. 원료 개환형 성형체의 제조]

[0139] <A-1. 원료용 개환형 지환식 구조 함유 중합체 수지의 조제>

[0140] <<A-1-1. 개환 중합>>

[0141] 질소로 치환한 반응기에, 트리시클로[4.3.0.$1^{2,5}$]데카-3-엔(이하, 「DCP」라고 한다)과 테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]도데카-3-엔(이하, 「TCD」라고 한다)과 테트라시클로[9.2.1.$0^{2,10}$.$0^{3,8}$]테트라데카-3,5,7,12-테트라엔(이하, 「MTF」라고 한다)의 혼합물(중량비 52/38/10) 7 부(중합에 사용하는 모노머 전량에 대하여 중량 1%)와 시클로헥산 1600 부를 첨가하고, 트리-i-부틸알루미늄 0.55 부와 이소부틸알코올 0.21 부, 반응 조정제로서 디이소프로필에테르 0.84 부, 및 분자량 조절제로서 1-헥센 3.24 부를 첨가하였다. 여기에, 시클로헥산에

용해시킨 0.65%의 6염화텅스텐 용액 24.1 부를 첨가하여, 55℃에서 10분간 교반하였다. 이어서, 반응계를 55℃로 유지하면서, DCP와 TCD와 MTF(중량비 52/38/10)의 혼합물을 693 부와 시클로헥산에 용해시킨 0.65%의 6염화텅스텐 용액 48.9 부를 각각 계 내에 150분에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 30분간 반응을 계속하고 중합을 종료하였다.

[0142] 중합 종료 후, 가스 크로마토그래피에 의해 측정한 모노머의 중합 전화율은 중합 종료시에 100%였다.

[0143] <<A-1-2. 수소 첨가>>

[0144] 얻어진 개환 중합 반응액을 내압성의 수소화 반응기로 이송하고, 규조토 담지 니켈 촉매(클라리언트 촉매사 제조, 제품명 「T8400RL」, 니켈 담지율 57%) 1.4 부 및 시클로헥산 167 부를 첨가하고, 180℃, 수소압 4.6 MPa로 6시간 반응시켰다. 이 반응 용액을, 라디올라이트 #500을 여과상으로 하여, 압력 0.25 MPa로 가압 여과(이시카와지마하리마 중공사 제조, 제품명 「훈더 필터」)하여 수소화 촉매를 제거하고, 무색 투명한 용액을 얻었다. 이어서 상기 수소 첨가물 100 부당 0.5 부의 산화 방지제: 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트](치바 · 스페셜티 · 케미컬즈사 제조, 제품명 「이르가녹스 1010」)를, 얻어진 용액에 첨가하여 용해시켰다. 이어서, 제타 플러스 필터 30H(큐노 필터사 제조, 공경 0.5 ~ 1μm)로 순차적으로 여과하고 다른 금속 파이버제 필터(공경 0.4μm, 니치다이사 제조)로 더 여과하여 미소한 고형분을 제거하였다. 개환 중합체 수소 첨가물의 수소 전화율은 99.9%였다.

[0145] 이어서, 상기 용액을, 원통형 농축 건조기(히타치 제작소사 제조)를 사용하여, 온도 270℃, 압력 1 kPa 이하로, 용액으로부터, 용매인 시클로헥산 및 그 밖의 휘발 성분을 제거하고, 용융 상태의 폴리머를 270℃에서 폴리머 필터(후지 필터 제조)를 통과시켜, 농축기에 직결한 다이로부터 용융 상태에서 스트랜드상으로 압출하고, 냉각 후, 개환 중합체 수소 첨가물의 펠릿 A를 원료용 개환형 지환식 구조 함유 중합체 수지(개환 중합체 수지)로서 얻었다. 펠릿 A를 구성하는 개환 중합체 수소 첨가물의 중량 평균 분자량(Mw)은 38,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.5, Tg는 129℃, ΔYi는 0.35였다.

[0146] 한편, 개환 중합체 합성시의 중합 전화율이 100%이고, 수소 전화율도 99.9%로 고수준인 점에서, 개환 중합체 수소 첨가물 중의, DCP 유래의 구조 단위(DCP 단위), TCD 유래의 구조 단위(TCD 단위), 및 MTF 유래의 구조 단위(MTF 단위)는, 개환 중합체의 제조에 사용한 모노머의 사용량과 동등하다고 추정된다.

[0147] <A-2. 원료 기재 필름의 제조>

[0148] <<A-2-1. 원료용 미연신 필름의 제조>>

[0149] 얻어진 펠릿 A를, 공기를 유통시킨 열풍 건조기를 사용해 70℃에서 2시간 건조시켜 수분을 제거한 후, 65mmφ의 스크루를 구비한 수지 용융 혼련기를 갖는 T 다이식 필름 용융 압출 성형기(T 다이 폭 500mm)를 사용하여, 클래스 10,000 이하의 클린 룸 내에서, 용융 수지 온도 229℃, T 다이 온도 229℃의 성형 조건으로, 두께 100μm, 폭 500mm의 미연신 필름 A의 시트를 압출 성형하였다. 얻어진 시트는 롤에 권취하여 회수하였다.

[0150] <<A-2-2. 원료 기재 필름(연신 필름의 제조)>>

[0151] 권취하여 회수한 상기 시트를, 롤째 상기와 동일한 클린 룸 내에 설치된 연신 장치에 장착하고, 가열 롤로 139℃(Tg + 10℃)로 가열한 후, 회전 속도가 다른 제1 롤, 제2 롤의 순서로 통과시키면서, 시트를 압출 방향으로 2.0배의 연신 배율로, 연신 속도(인장 속도) 15 mm/초로 1축 연신하여, 연신 필름 A를 원료 기재 필름으로서 얻었다.

[0152] <A-3. 도포용 폴리우레탄 수지 조성물의 제조>

[0153] 폴리에테르계 폴리우레탄의 수분산체(다이이치 공업 제약사 제조 「슈퍼플렉스 150HS」)를 폴리우레탄의 양으로 100 부와, 가교제로서 에폭시 화합물(나가세 켐텍스사 제조 「데나콜 EX313」) 15 부와, 활재로서 실리카 입자의 수분산액(닛산 화학사 제조 「스노우텍스 MP1040」; 평균 입자경 120nm)을 실리카 입자의 양으로 8 부 및 실리카 입자의 수분산액(닛산 화학사 제조 「스노우텍스 XL」; 평균 입자경 50nm)을 실리카 입자의 양으로 8 부와, 젖음제로서 아세틸렌계 계면 활성제(에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈사 제조 「서피놀 440」)를 고형분 합계량에 대하여 0.5 중량%와, 물을 배합하여, 고형분 농도 2%의 액상의 수지 조성물 1(도포용 폴리우레탄 수지 조성물)을 얻었다.

[0154] <A-4. 원료 성형체(복층 필름)의 제조>

[0155] 코로나 처리 장치(카스가 전기사 제조)를 사용하여, 출력 300W, 전극 길이 240mm, 워크 전극 사이 3.0mm, 반송

속도 4 m/min의 조건으로, 상기 A-2-2에서 얻은 연신 필름 A(기재 필름)의 표면에 방전 처리를 실시하였다. 연신 필름 A의 방전 처리를 실시한 표면에, 상기의 액상의 수지 조성물 1을, 건조 두께가 0.1㎛가 되도록 롤 코터를 사용하여 도포하였다. 그 후, 온도 130℃에서 60초간 가열하여, 기재 필름 상에 이접착층(易接着層)(폴리우레탄층)을 형성하였다. 이에 의해, 기재 필름 및 이접착층을 구비하는 복층 필름을 원료 성형체로서 얻었다. 복층 필름을 슬릿 가공함으로써 필름의 양단부가 분리되고, 얻어진 필름의 양단부는, 롤에 권취하여 회수하였다.

[0156] [실시예 1. 성형체의 재이용]

[0157] <1-1. 원료 성형체로부터의 개환 중합체 수지의 회수>

[0158] 권취하여 회수한 필름의 양단부를, 분쇄기에 의해 분쇄하고, 5㎜ 구멍의 체(펀칭 플레이트)를 통과시켜 필름 분쇄물을 회수하였다. 분쇄물은, 벨트 컨베이어에 올려, 용해조로 보내지고, 시클로헥산(응고점 6.5℃, 끓는점 81.4℃) 93%, 메틸시클로헥산(응고점 -126℃, 끓는점 100℃) 7%의 혼합 용매 100 부에 필름 분쇄물 17.6 부(농도 15%)를 첨가, 흡착제로서 산성 백토(미즈사와 화학 공업사 제조, 제품명 「미즈카 에이스 #20」)를 0.53 부 첨가하고, 70℃에서 2시간 이상 교반하였다.

[0159] 이 용액을, 라디올라이트 #300을 여과상으로 하여, 압력 0.25 MPa(출구는 대기 개방)로 가압 여과(이시카와지마 하리마 중공사 제조, 제품명 「훈더 필터」)하여 흡착제를 제거하고, 무색 투명한 용액을 얻었다. 이어서 상기 필름 분쇄물 100 부당 산화 방지제: 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트](치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 제품명 「이르가녹스 1010」)를 0.5 부가 되도록 용해시켰다. 이어서, 제타 플러스 필터 30H(큐노 필터사 제조, 공경 0.5 ~ 1㎛)로 순차적으로 여과하고 다른 금속 파이버제 필터(공경 0.4㎛, 니치다이사 제조)로 더 여과하여 미소한 고형분을 제거하였다.

[0160] 이어서, 상기 용액을, 원통형 농축 건조기(히타치 제작소사 제조)를 사용하여, 온도 270℃, 압력 1 kPa 이하로, 용액으로부터, 용매인 시클로헥산 및 그 밖의 휘발 성분을 제거하고, 용융 상태의 폴리머를 270℃에서 폴리머 필터(후지 필터 제조)를 입구측 압력 5.2 MPa, 출구측 압력 2.0 MPa로 통과시켜, 농축기에 직결한 다이로부터 용융 상태에서 스트랜드상으로 압출함으로써 용융 여과를 행하고, 냉각 후, 개환 중합체 수소 첨가물의 펠릿 B를 재생 지환식 구조 함유 중합체 수지로서 얻었다.

[0161] 필름 분쇄물의 용해 시간, 압출 성형 후의 다이의 출구로의 부착물(다이드롤) 발생의 정도, 펠릿 B의 이물질 발생의 정도, 및 펠릿 B의 ΔYi를 평가하였다.

[0162] <1-2. 재생 미연신 필름의 제조>

[0163] 얻어진 펠릿 B를, 공기를 유통시킨 열풍 건조기를 사용해 70℃에서 2시간 건조시켜 수분을 제거한 후, 65㎜φ의 스크루를 구비한 수지 용융 혼련기를 갖는 T 다이식 필름 용융 압출 성형기(T 다이 폭 500㎜)를 사용하여, 클래스 10,000 이하의 클린 룸 내에서, 용융 수지 온도 229℃, T 다이 온도 229℃의 성형 조건으로, 두께 100㎛, 폭 500㎜의 미연신 필름 B를 압출 성형하였다. 얻어진 시트는 롤에 권취하여 회수하였다.

[0164] <1-3. 재생 연신 필름의 제조>

[0165] 권취하여 회수한 상기 시트를, 롤째 상기와 동일한 클린 룸 내에 설치된 연신 장치에 장착하고, 가열 롤로 139℃(Tg + 10℃)로 가열한 후, 회전 속도가 다른 제1 롤, 제2 롤의 순서로 통과시키면서, 시트를 압출 방향으로 2.0배의 연신 배율로, 연신 속도(인장 속도) 15 ㎜/초로 1축 연신하여, 연신 필름 B를 재생 연신 필름(재생 성형체)으로서 얻었다.

[0166] 얻어진 연신 필름 B의 외관 결점을 평가하였다.

[0167] [실시예 2]

[0168] 필름 분쇄물의 혼합 용매로의 용해시에, 혼합 용매 100 부에 필름 분쇄물 23.5 부(농도 19%)를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0169] [실시예 3, 4, 6]

[0170] 혼합 용매로서, 시클로헥산 93%, 톨루엔(응고점 -93℃, 끓는점 111℃) 7%의 혼합 용매(실시예 3), 시클로헥산 98%, 메틸시클로헥산 2%의 혼합 용매(실시예 4), 또는 시클로헥산 81%, 메틸시클로헥산 19%의 혼합 용매(실시예 6)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0171] [실시예 5]

[0172] 원료 성형체로서, 이접착층(폴리우레탄층)을 형성하지 않은 기재 필름을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0173] [실시예 7]

[0174] 용융 여과를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0175] [실시예 8, 9]

[0176] 흡착제로서 활성 백토(미즈사와 화학 공업사 제조 제품명 「갈레온 어스」, 실시예 8) 또는 활성 알루미나(스미토모 알켐 주식회사 제조 제품명 「A-11」, 실시예 9)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0177] [실시예 10]

[0178] 필름 분쇄물을 20㎜ 구멍의 펀칭 플레이트를 통과시켜 회수한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0179] [실시예 11]

[0180] 원료 성형체의 제조에 있어서, 원료용 개환 중합체 수지 대신에 하기 제조예 2에서 조제한 공중합체 B(원료 부가형 지환식 구조 함유 중합체 수지)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0181] [제조예 2. 원료 부가형 성형체의 제조]

[0182] <<고리형 올레핀과 사슬형 올레핀의 공중합체(공중합체 B)의 조제>>

[0183] 시클로헥산 258 리터를 장입한 반응 용기에, 상온, 질소 기류하에서 노르보르넨(120kg)을 첨가하고, 5분간 교반을 행하였다. 트리이소부틸알루미늄을 계 내의 농도가 1.0 mL/리터가 되도록 더 첨가하였다. 계속해서, 교반하면서 상압에서 에틸렌을 유통시켜 계 내를 에틸렌 분위기로 하였다. 오토클레이브의 내온을 70℃로 유지하고, 에틸렌으로 내압이 게이지압으로 6 kg/cm^2가 되도록 가압하였다. 10분간 교반한 후, 미리 준비한 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄디클로라이드 및 메틸알루목산을 포함하는 톨루엔 용액 0.4 리터를 계 내에 첨가함으로써, 에틸렌과 노르보르넨의 공중합 반응을 개시시켰다. 이 때의 촉매 농도는, 전체 계에 대하여 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄디클로라이드가 0.018 mmol/리터이고, 메틸알루목산이 8.0 mmol/리터이다. 이 공중합 반응 중, 계 내에 에틸렌을 연속적으로 공급함으로써, 온도를 70℃, 내압을 게이지압으로 6 kg/cm^2로 유지하였다. 60분 후, 이소프로필알코올을 첨가함으로써, 공중합 반응을 정지시켰다. 탈압 후, 폴리머 용액을 취출하고, 그 후, 물 1 m^3에 대하여 농염산 5 리터를 첨가한 수용액과 1:1의 비율로 강교반하에 접촉시켜, 촉매 잔사를 수상으로 이행시켰다. 이 접촉 혼합액을 정치한 뒤, 수상을 분리 제거하고, 또한 수세를 2회 행하여, 중합액상을 정제 분리하였다.

[0184] 이어서 정제 분리된 중합액상을, 3배량의 아세톤과 강교반하에서 접촉시켜, 공중합체를 석출시킨 후, 고체부(공중합체)를 여과에 의해 채취하고, 아세톤으로 충분히 세정하였다. 또한, 미반응의 모노머를 추출하기 위하여, 이 고체부를 40 kg/m^3가 되도록 아세톤 중에 투입한 후, 60℃에서 2시간의 조건으로 추출 조작을 행하였다. 추출 처리 후, 고체부를 여과에 의해 채취하고, 질소 유통하, 130℃, 350 mmHg로 12시간 건조시켜, 에틸렌·노르보르넨 공중합체(공중합체 B)를 얻었다.

[0185] 제조예 1의 A-1-2에 있어서 개환 중합체 수소 첨가물의 펠릿 A를 조제한 것과 동일하게 하여, 에틸렌·노르보르넨 공중합체(공중합체 B)를 펠릿화하였다. 이 펠릿화된 에틸렌·노르보르넨 공중합체(공중합체 B)의 중량 평균 분자량(Mw)은 96,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.4, Tg는 138℃였다.

[0186] [비교예 1, 2]

[0187] 혼합 용매로서, 시클로헥산 99%, 메틸시클로헥산 1%의 혼합 용매(비교예 1) 또는 시클로헥산 78%, 메틸시클로헥산 22%의 혼합 용매(비교예 2)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0188] [비교예 3]

[0189] 혼합 용매 대신에, 시클로헥산만을 용매로서 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0190] [비교예 4]

[0191] 혼합 용매 대신에, 시클로헥산만을 용매로서 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 행하였다.

[0192] [결과]

[0193] 실시예 및 비교예의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		실시예											비교예			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
제이용 방법의 각 조건	수지 성형체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	부가형 중합체	개환 중합체	개환 중합체	개환 중합체	부가형 중합체
	우레탄층	있음	있음	있음	있음	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	분쇄	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	20 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜	5 ㎜
	용제	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 7%	톨루엔 7%	메틸시클로헥산 2%	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 19%	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 7%	메틸시클로헥산 1%	메틸시클로헥산 22%	시클로헥산뿐	시클로헥산뿐
	흡착	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토	활성 백토	활성알루미나	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토	산성 백토
	여과	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	여과 농도 (%)	15	19	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	A.O 첨가	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	건조	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	용융 여과	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	펠렛화	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
평가 항목	용해 시간	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○	△	○	○
	이물질 (300㎛ 이하)	◎	◎	◎	○	◎	○	△	○	○	○	○	×	○	×	○
	다이드롤	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	○
	ΔYi	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	△	○
	필름의 외관 결점	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	C	D
	종합 판정	5	5	5	5	5	4	4	4	4	4	3	2	1	2	1

[0194]

[0195] 표 1 중의 약칭 등

[0196] A.O 산화 방지제

[0197] ΔYi 황색도

[0198] 표 1로부터, 본 발명의 범위에 있는 혼합 용매를 사용함으로써, 각 평가 항목이 우수한 결과가 얻어져, 본 발명

의 범위에 있는 혼합 용매를 사용함으로써 지환식 구조 함유 중합체 수지 성형체의 재생품의 이물질 제거의 정도가 우수한 것이 나타났다. 또한, 실시예 11과 비교예 4의 비교로부터, 본 발명을 부가형 지환식 구조 함유 중합체 수지에 적용하였을 경우에도 재생품의 이물질 제거의 정도가 우수한 것이 나타났다.

산업상 이용가능성

[0200] 본 발명의 수지 성형체의 재이용 방법에 의하면, 외관 결점을 보다 적게 억제시키고, 색조 등의 물성이 향상된 지환식 구조 함유 중합체를 포함하는 수지 성형체의 재생품을 얻을 수 있다.