



(10) 申请公布号 CN 118632896 A

(43) 申请公布日 2024.09.10

(21) 申请号 202380019870.0

(22) 申请日 2023.03.23

(30) 优先权数据

2022-051883 2022.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011454 2023.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190013 JA 2023.10.05

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 木谷诚 藤村太 奥野孝行

添田泰之

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 胡玉美

(51) Int.Cl.

C08L 45/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

权利要求书4页 说明书26页

(54) 发明名称

再生环状烯炔系树脂组合物、成型体、光学部件以及再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

[1]一种再生环状烯炔系树脂组合物,其为包含回收环状烯炔系树脂(A)的再生环状烯炔系树脂组合物,上述再生环状烯炔系树脂组合物中所含的氧(O₂)的质量(w₂)相对于上述再生环状烯炔系树脂组合物整体的质量(w₁)之比(w₂/w₁)为100ppm以下;[2]一种成型体,其包含上述[1]所述的再生环状烯炔系树脂组合物;[3]一种光学部件,其包含上述[2]所述的成型体;以及[4]一种再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法,包括工序(1):针对包含回收环状烯炔系树脂(A)的回收环状烯炔系树脂组合物,在非活性气氛或减压下,将上述回收环状烯炔系树脂(A)的玻璃化转变温度设为T_g时,在(T_g-50°C)以上且(T_g-1°C)以下的温度进行热处理。

1. 一种再生环状烯烃系树脂组合物, 其为包含回收环状烯烃系树脂 (A) 的再生环状烯烃系树脂组合物,

所述再生环状烯烃系树脂组合物中所含的氧 (O₂) 的质量 w₂ 相对于所述再生环状烯烃系树脂组合物整体的质量 w₁ 之比即 w₂/w₁ 为 100ppm 以下。

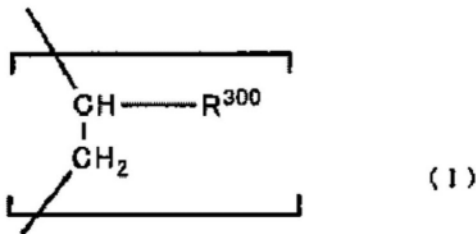
2. 根据权利要求 1 所述的再生环状烯烃系树脂组合物, 所述 w₂/w₁ 为 1ppm 以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的再生环状烯烃系树脂组合物, 所述回收环状烯烃系树脂 (A) 包含环状烯烃系共聚物 (P1),

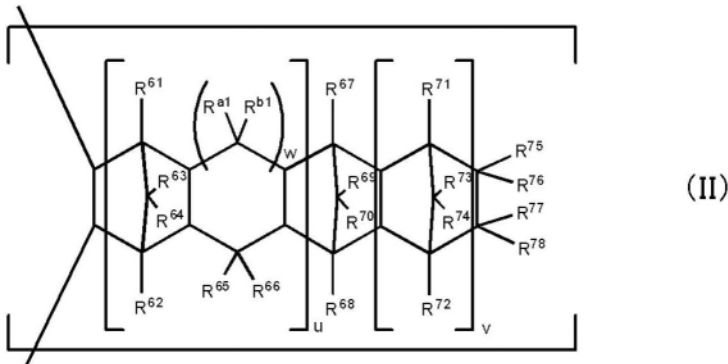
所述环状烯烃系共聚物 (P1) 具有:

下述式 (I) 所表示的至少一种源自烯烃的重复单元 (a); 以及

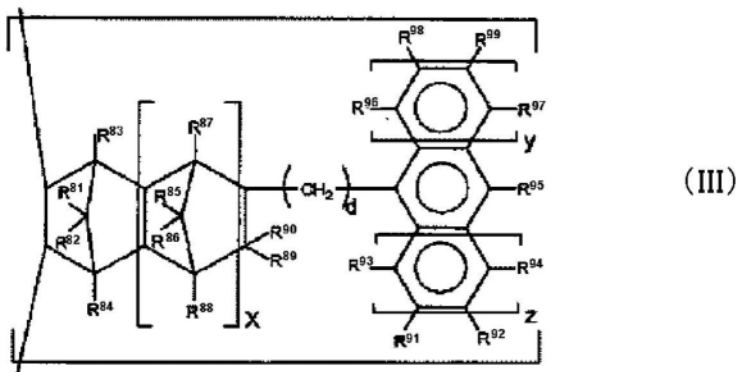
选自自由下述式 (II) 所表示的重复单元 (AA)、下述式 (III) 所表示的重复单元 (AB) 和下述式 (IV) 所表示的重复单元 (AC) 组成的组中的至少一种源自环状烯烃单体的重复单元 (b),



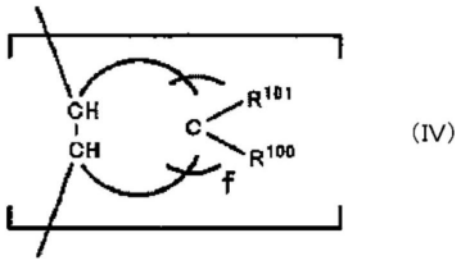
所述式 (I) 中, R³⁰⁰ 表示氢原子、或者碳原子数 1 ~ 29 的直链状或支链状的烃基,



所述式 (II) 中, u 为 0 或 1, v 为 0 或正整数, w 为 0 或 1, R⁶¹ ~ R⁷⁸ 以及 R^{a1} 和 R^{b1} 可以彼此相同也可以不同, 且为氢原子、卤素原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的卤代烷基、碳原子数 3 ~ 15 的环烷基或碳原子数 6 ~ 20 的芳香族烃基, R⁷⁵ ~ R⁷⁸ 可以相互结合而形成单环或多环,



所述式(III)中, x 和 d 为0或1以上的整数, y 和 z 为0、1或2, $R^{81} \sim R^{99}$ 可以彼此相同也可以不同, 且为氢原子、卤素原子、作为碳原子数1~20的烷基或碳原子数3~15的环烷基的脂肪族烃基、碳原子数6~20的芳香族烃基或烷氧基, R^{89} 和 R^{90} 所结合的碳原子与 R^{93} 所结合的碳原子或 R^{91} 所结合的碳原子可以直接结合或经由碳原子数1~3的亚烷基结合, 另外, 当 $y=z=0$ 时, R^{95} 与 R^{92} 或 R^{95} 与 R^{99} 可以相互结合而形成单环或多环的芳香族环,

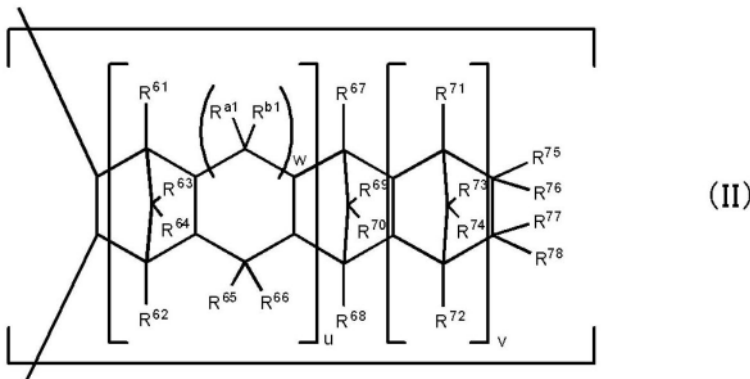


所述式(IV)中, R^{100} 和 R^{101} 可以彼此相同也可以不同, 且表示氢原子或碳原子数1~5的烃基, f 为 $1 \leq f \leq 18$ 的整数。

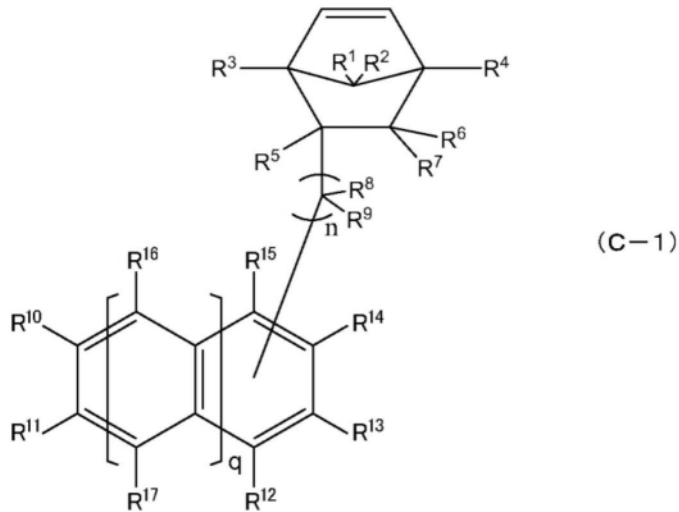
4. 根据权利要求1或2所述的再生环状烯烃系树脂组合物, 所述回收环状烯烃系树脂(A)包含环状烯烃系共聚物(P2), 所述环状烯烃系共聚物(P2)具有下述式(II)所表示的重复单元(AA)和由具有芳香环的环状烯烃衍生的结构单元(C),

所述重复单元(AA)不含芳香环,

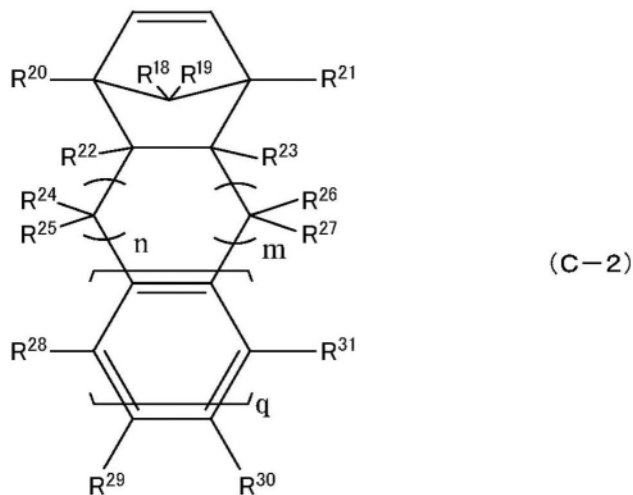
所述具有芳香环的环状烯烃包含选自由下述式(C-1)所示的化合物、下述式(C-2)所示的化合物和下述式(C-3)所示的化合物组成的组中的至少一种,



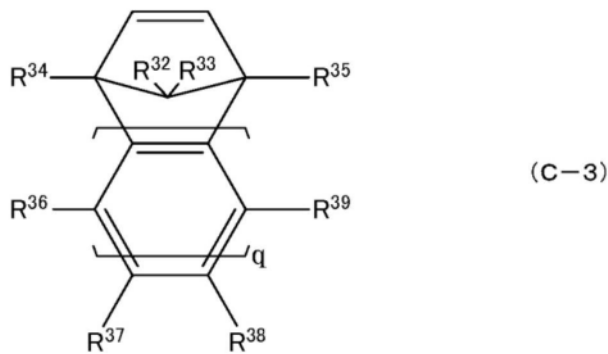
所述式(II)中, u 为0或1, v 为0或正整数, w 为0或1, $R^{61} \sim R^{78}$ 以及 R^{a1} 和 R^{b1} 可以彼此相同也可以不同, 且为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基或碳原子数3~15的环烷基, $R^{75} \sim R^{78}$ 可以相互结合而形成单环或多环,



所述式 (C-1) 中, n 和 q 分别独立地为 0、1 或 2, $R^1 \sim R^{17}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烃基, $R^{10} \sim R^{17}$ 中的一个为结合键, 另外, 当 $q=0$ 时, R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{10} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=1$ 或 2 时, R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{10} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 所述单环或所述多环可以具有双键, 所述单环或所述多环可以为芳香族环,



所述式 (C-2) 中, n 和 m 分别独立地为 0、1 或 2, q 为 1、2 或 3, $R^{18} \sim R^{31}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烃基, 另外, 当 $q=1$ 时, R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=2$ 或 3 时, R^{28} 与 R^{28} 、 R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 、 R^{31} 与 R^{28} 可以相互结合而形成单环或多环, 且所述单环或所述多环可以具有双键, 另外, 所述单环或所述多环可以为芳香族环,



所述式 (C-3) 中, q 为 1、2 或 3, $R^{32} \sim R^{39}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烃基, 另外, 当 $q = 1$ 时, R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q = 2$ 或 3 时, R^{36} 与 R^{36} 、 R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 、 R^{39} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环, 且所述单环或所述多环可以具有双键, 另外, 所述单环或所述多环可以为芳香族环。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的再生环状烯烃系树脂组合物, 其进一步包含润滑剂 (C)。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的再生环状烯烃系树脂组合物, 其为颗粒状。

7. 一种成形体, 其包含权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的再生环状烯烃系树脂组合物。

8. 一种光学部件, 其包含权利要求 7 所述的成形体。

9. 一种再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法, 包括工序 (1): 针对包含回收环状烯烃系树脂 (A) 的回收环状烯烃系树脂组合物, 在非活性气氛或减压下, 将所述回收环状烯烃系树脂 (A) 的玻璃化转变温度设为 T_g 时, 在 $(T_g - 50^\circ\text{C})$ 以上且 $(T_g - 1^\circ\text{C})$ 以下的温度进行热处理。

10. 根据权利要求 9 所述的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法, 所述工序 (1) 中的热处理时间为 4 小时以上且 240 小时以下。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法, 进一步包括工序 (2): 利用挤出机将所述工序 (1) 中进行了热处理的所述回收环状烯烃系树脂组合物混炼并制成颗粒状。

12. 根据权利要求 11 所述的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法, 在所述工序 (2) 中, 利用挤出机进行混炼时的螺杆转速为 20rpm 以上且 420rpm 以下。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法, 在所述工序 (1) 之后或在所述工序 (2) 中, 相对于所述回收环状烯烃系树脂组合物 100 质量份, 以 0.01 质量份以上且 2.0 质量份以下的量添加至少一种酚系抗氧化剂 (B)。

14. 根据权利要求 11 ~ 13 中任一项所述的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法, 在所述工序 (2) 中, 将利用挤出机进行混炼时的螺杆转速设为 $N[\text{rpm}]$, 将所述再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率设为 $Q[\text{kg/hr}]$ 时, 混炼处理时的 Q/N 为 0.10 以上。

再生环状烯烃系树脂组合物、成形体、光学部件以及再生环状 烯烃系树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种再生环状烯烃系树脂组合物、成形体、光学部件以及再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 聚烯烃系树脂中,特别是作为透明性优异的树脂,有环状烯烃系树脂。环状烯烃系树脂的吸水性、透湿性低,并且由于不具有极性基,因此难以吸附具有极性基的药品。公开了如下内容:利用这样的性质,将环状烯烃系树脂例如用于食品、医药品的透明容器;眼镜镜片、拾取透镜、f θ 透镜、智能手机照相机透镜等光学透镜;MO、DVD、CD等光学记录介质(例如参照专利文献1)。

[0003] 这种用途的成形体通过注射成形机等成形机来成形,但在成形时会产生大量的浇口(sprue)、流道(runner)等加工废材。现状是这些加工废材大多被焚烧处理,但在如环状烯烃系树脂那样的塑料的焚烧处理中,由于会产生大量的二氧化碳,因此从地球环境保护的观点考虑成为问题。

[0004] 近年来,正在广泛使用再生塑料,该再生塑料是通过回收包含热塑性树脂的成形体的废材并根据需要进行粉碎、颗粒化而获得的(例如参照专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-199939号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2000-169621号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,如果再利用包含环状烯烃系树脂的成形体的废材,则所获得的成形体、光学部件的透明性等品质有时会降低,有时无法用于本来的用途。

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成的,提供一种能够获得透明性的降低得到抑制的成形体和光学部件的再生环状烯烃系树脂组合物、以及透明性的降低得到抑制的成形体和光学部件。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了努力研究。其结果发现,通过使再生环状烯烃系树脂组合物中所含的氧(O₂)的含量为特定范围,能够抑制使用了再生环状烯烃系树脂组合物的成形体和光学部件的透明性降低,从而完成了本发明。

[0014] 根据本发明,可提供以下所示的再生环状烯烃系树脂组合物、成形体、光学部件以及再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法。

[0015] [1]

[0016] 一种再生环状烯烃系树脂组合物,其为包含回收环状烯烃系树脂(A)的再生环状烯烃系树脂组合物,

[0017] 所述再生环状烯烃系树脂组合物中所含的氧(O₂)的质量(w₂)相对于所述再生环状烯烃系树脂组合物整体的质量(w₁)之比(w₂/w₁)为100ppm以下。

[0018] [2]

[0019] 根据上述[1]所述的再生环状烯烃系树脂组合物,所述w₂/w₁为1ppm以上。

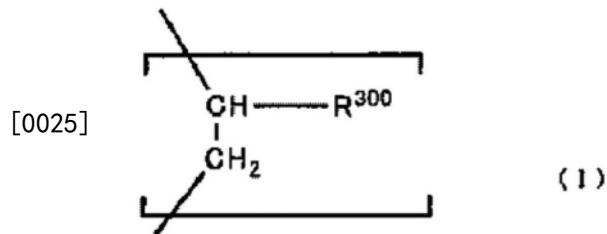
[0020] [3]

[0021] 根据上述[1]或[2]所述的再生环状烯烃系树脂组合物,所述环状烯烃系树脂(A)包含环状烯烃系共聚物(P1),

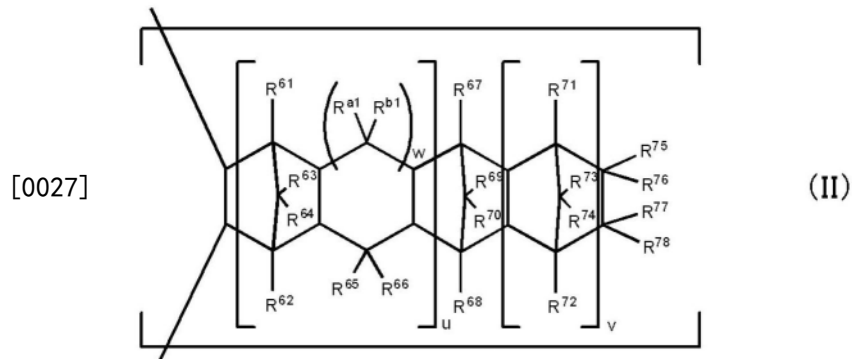
[0022] 所述环状烯烃系共聚物(P1)具有:

[0023] 下述式(I)所表示的至少一种源自烯烃的重复单元(a);以及

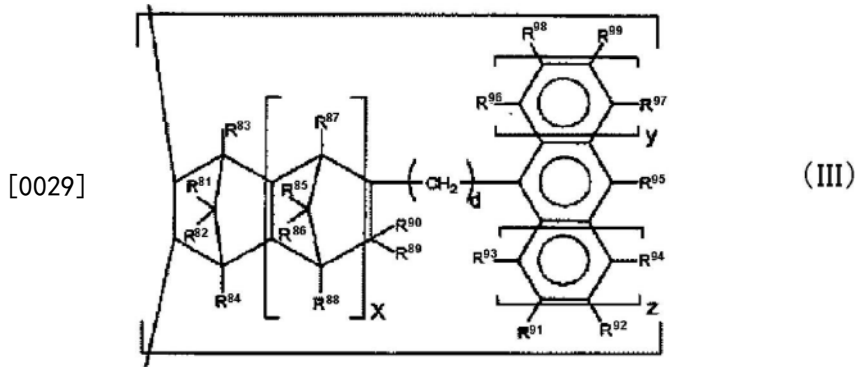
[0024] 选自自由下述式(II)所表示的重复单元(AA)、下述式(III)所表示的重复单元(AB)和下述式(IV)所表示的重复单元(AC)组成的组中的至少一种源自环状烯烃单体的重复单元(b)。



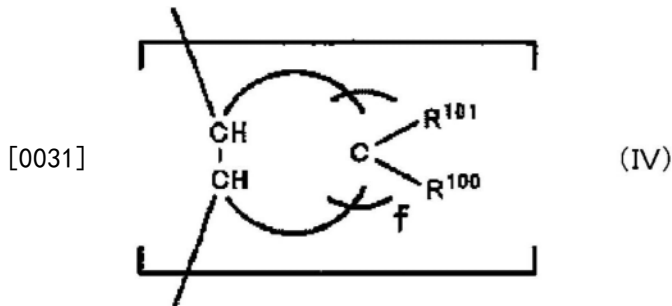
[0026] (上述式(I)中,R³⁰⁰表示氢原子、或者碳原子数1~29的直链状或支链状的烷基。)



[0028] (上述式(II)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R⁶¹~R⁷⁸以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烷基,R⁷⁵~R⁷⁸可以相互结合而形成单环或多环。)



[0030] (上述式(III)中,x和d为0或1以上的整数,y和z为0、1或2,R⁸¹~R⁹⁹可以彼此相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、作为碳原子数1~20的烷基或碳原子数3~15的环烷基的脂肪族烃基、碳原子数6~20的芳香族烃基或烷氧基,R⁸⁹和R⁹⁰所结合的碳原子与R⁹³所结合的碳原子或R⁹¹所结合的碳原子可以直接结合或经由碳原子数1~3的亚烷基结合,另外,当y=z=0时,R⁹⁵与R⁹²或R⁹⁵与R⁹⁹可以相互结合而形成单环或多环的芳香族环。)



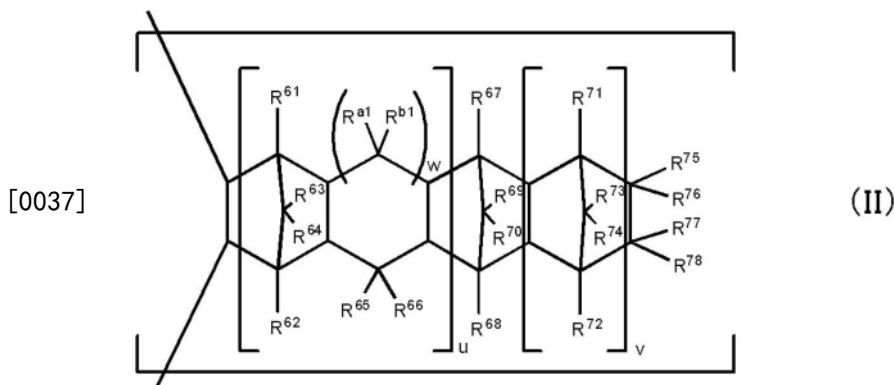
[0032] (上述式(IV)中,R¹⁰⁰和R¹⁰¹可以彼此相同也可以不同,且表示氢原子或碳原子数1~5的烃基,f为1≤f≤18的整数。)

[0033] [4]

[0034] 根据上述[1]或[2]所述的再生环状烯烃系树脂组合物,上述回收环状烯烃系树脂(A)包含环状烯烃系共聚物(P2),上述环状烯烃系共聚物(P2)具有下述式(II)所表示的重复单元(AA)和由具有芳香环的环状烯烃衍生的结构单元(C),

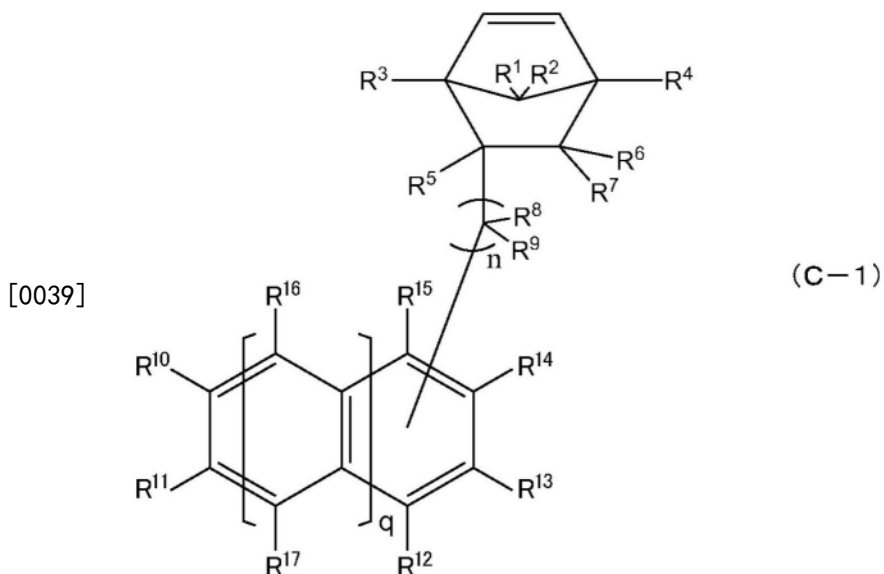
[0035] 上述重复单元(AA)不含芳香环,

[0036] 上述具有芳香环的环状烯烃包含选自由下述式(C-1)所示的化合物、下述式(C-2)所示的化合物和下述式(C-3)所示的化合物组成的组中的至少一种。

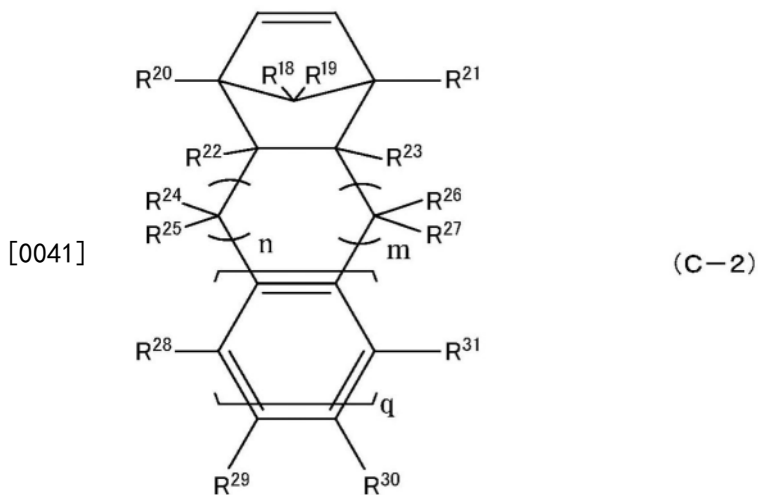


[0038] (上述式(II)中,u为0或1,v为0或正整数,w为0或1,R⁶¹~R⁷⁸以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此

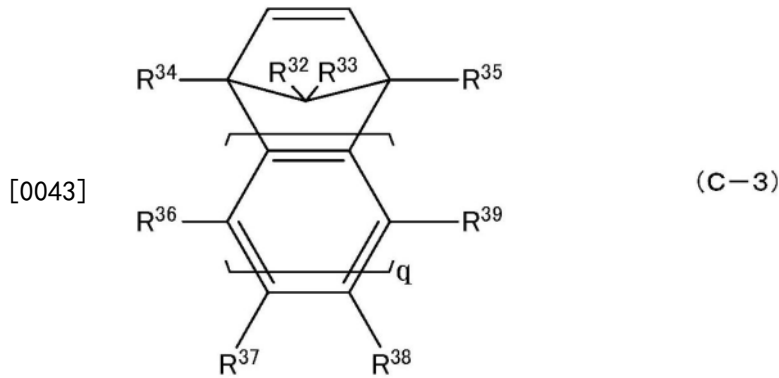
相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基或碳原子数3~15的环烷基, $R^{75} \sim R^{78}$ 可以相互结合而形成单环或多环。)



[0040] (上述式(C-1)中, n 和 q 分别独立地为0、1或2, $R^1 \sim R^{17}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数1~20的烃基, $R^{10} \sim R^{17}$ 中的一个为结合键,另外,当 $q=0$ 时, R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{10} 可以相互结合而形成单环或多环,另外,当 $q=1$ 或2时, R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{10} 可以相互结合而形成单环或多环,另外,上述单环或上述多环可以具有双键,上述单环或上述多环可以为芳香族环。)



[0042] (上述式(C-2)中, n 和 m 分别独立地为0、1或2, q 为1、2或3, $R^{18} \sim R^{31}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数1~20的烃基,另外,当 $q=1$ 时, R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环,另外,当 $q=2$ 或3时, R^{28} 与 R^{28} 、 R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 、 R^{31} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环,且上述单环或上述多环可以具有双键,另外,上述单环或上述多环可以为芳香族环。)



[0044] (上述式(C-3)中, q 为1、2或3, $R^{32} \sim R^{39}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数1~20的烃基, 另外, 当 $q=1$ 时, R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=2$ 或3时, R^{36} 与 R^{36} 、 R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 、 R^{39} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环, 且上述单环或上述多环可以具有双键, 另外, 上述单环或上述多环可以为芳香族环。)

[0045] [5]

[0046] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的再生环状烯炔系树脂组合物, 其进一步包含润滑剂(C)。

[0047] [6]

[0048] 根据上述[1]~[5]中任一项所述的再生环状烯炔系树脂组合物, 其为颗粒状。

[0049] [7]

[0050] 一种成形体, 其包含上述[1]~[6]中任一项所述的再生环状烯炔系树脂组合物。

[0051] [8]

[0052] 一种光学部件, 其包含上述[7]所述的成形体。

[0053] [9]

[0054] 一种再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法, 包括工序(1): 针对包含回收环状烯炔系树脂(A)的回收环状烯炔系树脂组合物, 在非活性气氛或减压下, 将上述回收环状烯炔系树脂(A)的玻璃化转变温度设为 T_g 时, 在 $(T_g - 50^\circ\text{C})$ 以上且 $(T_g - 1^\circ\text{C})$ 以下的温度进行热处理。

[0055] [10]

[0056] 根据上述[9]所述的再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法, 上述工序(1)中的热处理时间为4小时以上且240小时以下。

[0057] [11]

[0058] 根据上述[9]或[10]所述的再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法, 进一步包括工序(2): 利用挤出机将上述工序(1)中进行了热处理的上述回收环状烯炔系树脂组合物混炼并制成颗粒状。

[0059] [12]

[0060] 根据上述[11]所述的再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法, 在上述工序(2)中, 利用挤出机进行混炼时的螺杆转速为20rpm以上且420rpm以下。

[0061] [13]

[0062] 根据上述[11]或[12]所述的再生环状烯炔系树脂组合物的制造方法, 在上述工序

(1)之后或在上述工序(2)中,相对于上述回收环状烯烃系树脂组合物100质量份,以0.01质量份以上且2.0质量份以下的量添加至少一种酚系抗氧化剂(B)。

[0063] [14]

[0064] 根据上述[11]~[13]中任一项所述的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法,在上述工序(2)中,将利用挤出机进行混炼时的螺杆转速设为 $N[\text{rpm}]$,将上述再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率设为 $Q[\text{kg/hr}]$ 时,混炼处理时的 Q/N 为0.10以上。

[0065] 发明效果

[0066] 根据本发明,可提供一种能够获得透明性的降低得到抑制的成形体和光学部件的再生环状烯烃系树脂组合物、以及透明性的降低得到抑制的成形体和光学部件。

具体实施方式

[0067] 以下,基于实施方式对本发明进行说明。需要说明的是,在本实施方式中,只要没有特别说明,则表示数值范围的“A~B”表示A以上且B以下。

[0068] [再生环状烯烃系树脂组合物]

[0069] 本发明的再生环状烯烃系树脂组合物是包含回收环状烯烃系树脂(A)的再生环状烯烃系树脂组合物,再生环状烯烃系树脂组合物中所含的氧(O_2)的质量(w_2)相对于再生环状烯烃系树脂组合物整体的质量(w_1)之比(w_2/w_1)为100ppm以下。

[0070] 本说明书中,将按照公知的方法从使用过的成形体、制品、废材中回收的环状烯烃系树脂(A)称为回收环状烯烃系树脂(A),将进行了再生处理的环状烯烃系树脂组合物称为再生环状烯烃系树脂组合物。

[0071] 另外,本说明书中,环状烯烃系树脂组合物中所含的氧(O_2)的量是指将环状烯烃系树脂组合物在 250°C 处理1小时时产生的氧气(O_2)的量。

[0072] 根据本发明的再生环状烯烃系树脂组合物,能够获得透明性的降低得到抑制的成形体和光学部件。

[0073] 本发明的再生环状烯烃系树脂组合物包含回收环状烯烃系树脂(A),根据需要,也可以包含回收环状烯烃系树脂(A)以外的成分。本说明书中,将本发明的再生环状烯烃系树脂组合物仅包含回收环状烯烃系树脂(A)的情况也称为再生环状烯烃系树脂组合物。

[0074] 另外,本发明的再生环状烯烃系树脂组合物也可以包含未使用的环状烯烃系树脂(A)。

[0075] 本发明的再生环状烯烃系树脂组合物中,再生环状烯烃系树脂组合物中所含的氧(O_2)的质量(w_2)相对于再生环状烯烃系树脂组合物整体的质量(w_1)之比(w_2/w_1)为100ppm以下,从进一步提高所获得的成形体和光学部件的透明性的观点考虑,优选为80ppm以下,更优选为50ppm以下,进一步优选为30ppm以下,进一步优选为25ppm以下。

[0076] 另外,上述 w_2/w_1 的下限值没有特别限定,例如可以为1ppm以上,可以为3ppm以上,可以为5ppm以上,也可以为10ppm以上。

[0077] (环状烯烃系树脂(A))

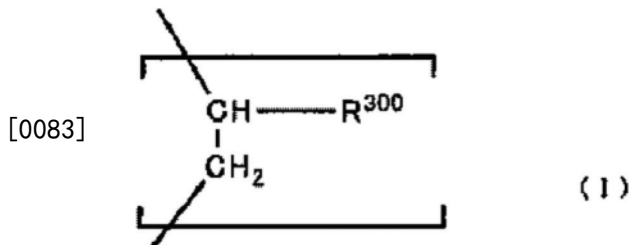
[0078] 本说明书中,将回收环状烯烃系树脂(A)和未使用的环状烯烃系树脂(A)统称为“环状烯烃系树脂(A)”。

[0079] 本发明的环状烯烃系树脂(A)可以单独使用一种,也可以将两种以上组合来使用。

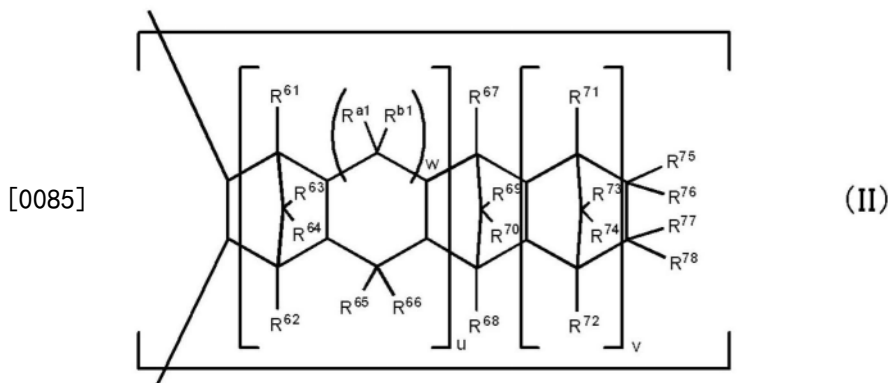
[0080] 作为回收环状烯烃系树脂(A),可以使用后述的光学部件等注射成形体、将注射成形体成形时产生的浇口或流道、挤出成形后在成形体上产生的废材、将挤出成形体切成所期望的形状后产生的废材等。

[0081] 这些成形体、浇口、流道、废材等可以直接使用,也可以粉碎成适当的大小而使用。在进行粉碎时,粉碎后的直径优选为20mm以下,更优选为15mm以下,进一步优选为10mm以下。如果粉碎后的直径处于该范围,则从容易熔融混炼的方面出发是优选的。需要说明的是,粉碎中可以使用破碎机(crusher)等。

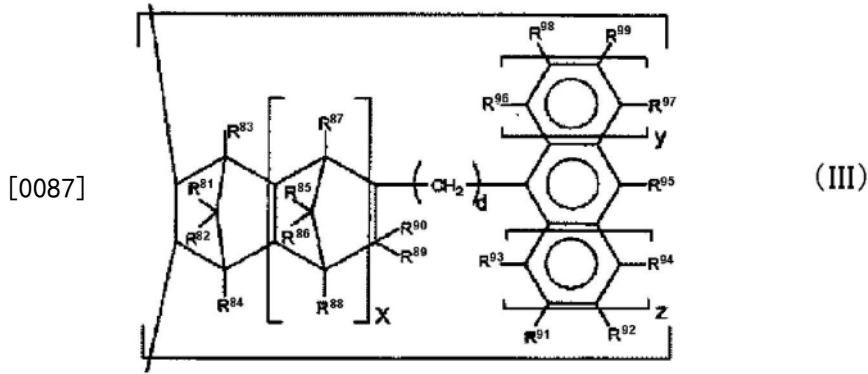
[0082] 从良好地保持所获得的成形体和光学部件的透明性与折射率的性能平衡的同时进一步提高耐热性的观点、以及进一步提高成形性的观点考虑,环状烯烃系树脂(A)优选包含环状烯烃系共聚物(P1),上述环状烯烃系共聚物(P1)具有:下述式(I)所表示的至少一种源自烯烃的重复单元(a);以及选自由下述式(II)所表示的重复单元(AA)、下述式(III)所表示的重复单元(AB)和下述式(IV)所表示的重复单元(AC)组成的组中的至少一种源自环状烯烃单体的重复单元(b)。



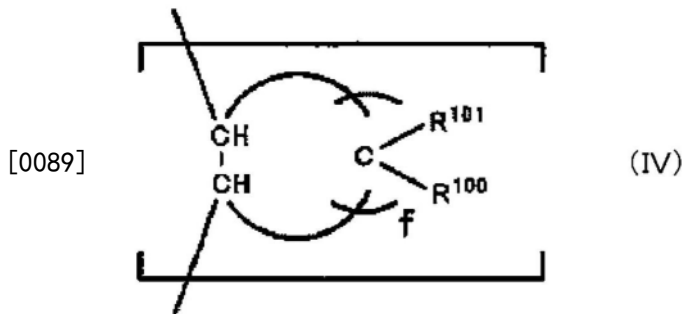
[0084] 上述式(I)中, R^{300} 表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烷基。



[0086] 上述式(II)中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,w为0或1, $R^{61} \sim R^{78}$ 以及 R^{a1} 和 R^{b1} 可以彼此相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数3~15的环烷基或碳原子数6~20的芳香族烷基, $R^{75} \sim R^{78}$ 可以相互结合而形成单环或多环。

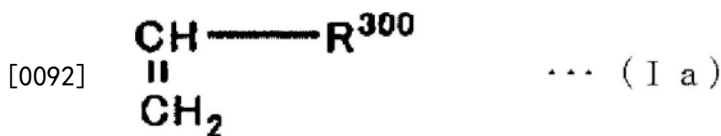


[0088] 上述式(III)中,x和d为0或1以上的整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,y和z为0、1或2,R⁸¹~R⁹⁹可以彼此相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、作为碳原子数1~20的烷基或碳原子数3~15的环烷基的脂肪族烃基、碳原子数6~20的芳香族烃基或烷氧基,R⁸⁹和R⁹⁰所结合的碳原子与R⁹³所结合的碳原子或R⁹¹所结合的碳原子可以直接结合或经由碳原子数1~3的亚烷基结合,另外,当y=z=0时,R⁹⁵与R⁹²或R⁹⁵与R⁹⁹可以相互结合而形成单环或多环的芳香族环。



[0090] 上述式(IV)中,R¹⁰⁰和R¹⁰¹可以彼此相同也可以不同,表示氢原子或碳原子数1~5的烃基,f为1≤f≤18的整数。

[0091] 作为环状烯烃系共聚物(P1)的共聚原料之一的烯烃单体进行加成共聚而形成上述式(I)所表示的重复单元(a)。具体而言,可使用与上述式(I)对应的下述式(Ia)所表示的烯烃单体。



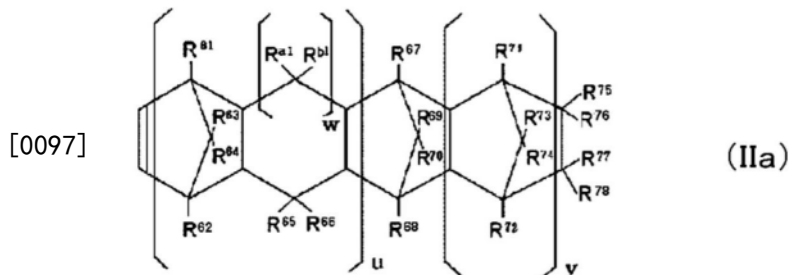
[0093] 上述式(Ia)中,R³⁰⁰表示氢原子或碳原子数1~29的直链状或支链状的烃基。作为上述式(Ia)所表示的烯烃单体,例如可列举:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等。从获得具有更优异的耐热性、机械特性和光学特性的成形体的观点考虑,这些中,优选为选自由乙烯和丙烯组成的组中的至少一种,更优选为乙烯。上述式(Ia)所表示的烯烃单体也可以使用两种以上。

[0094] 将构成环状烯烃系共聚物(P1)的重复单元整体设为100摩尔%时,源自烯烃的重复单元(a)的比例优选为5摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为20摩尔%以上且90摩尔%

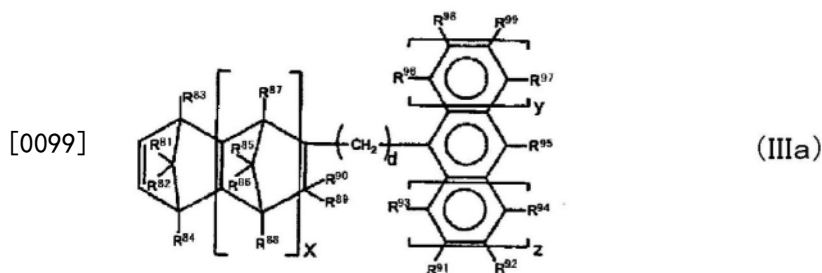
以下,进一步优选为40摩尔%以上且85摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以上且80摩尔%以下。

[0095] 需要说明的是,源自烯烃的重复单元 (a) 的比例可以通过¹³C-NMR进行测定。

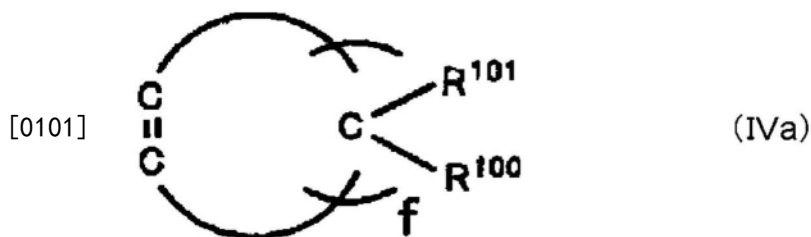
[0096] 作为环状烯烃系共聚物 (P1) 的共聚原料之一的环状烯烃单体进行加成共聚而形成上述式 (II)、上述式 (III) 或上述式 (IV) 所表示的源自环状烯烃单体的重复单元 (b)。具体而言,可使用与上述式 (II)、上述式 (III) 和上述式 (IV) 分别对应的式 (IIa)、(IIIa) 和 (IVa) 所表示的环状烯烃单体。



[0098] 上述式 (IIa) 中,u为0或1,v为0或正整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,w为0或1,R⁶¹ ~ R⁷⁸以及R^{a1}和R^{b1}可以彼此相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、碳原子数1 ~ 20的烷基、碳原子数1 ~ 20的卤代烷基、碳原子数3 ~ 15的环烷基或碳原子数6 ~ 20的芳香族烃基,R⁷⁵ ~ R⁷⁸可以相互结合而形成单环或多环。



[0100] 上述式 (IIIa) 中,x和d为0或1以上的整数,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0或1,y和z为0、1或2,R⁸¹ ~ R⁹⁹可以彼此相同也可以不同,且为氢原子、卤素原子、作为碳原子数1 ~ 20的烷基或碳原子数3 ~ 15的环烷基的脂肪族烃基、碳原子数6 ~ 20的芳香族烃基或烷氧基,R⁸⁹和R⁹⁰所结合的碳原子与R⁹³所结合的碳原子或R⁹¹所结合的碳原子可以直接结合或经由碳原子数1 ~ 3的亚烷基结合,另外,当y=z=0时,R⁹⁵与R⁹²或R⁹⁵与R⁹⁹可以相互结合而形成单环或多环的芳香族环。



[0102] 上述式 (IVa) 中,R¹⁰⁰和R¹⁰¹可以彼此相同也可以不同,表示氢原子或碳原子数1 ~ 5的烃基,f为1 ≤ f ≤ 18的整数。

[0103] 通过使用上述式 (Ia) 所表示的烯烃单体、式 (IIa)、(IIIa) 或 (IVa) 所表示的环状烯烃单体作为共聚成分,从而环状烯烃系树脂 (A) 在溶剂中的溶解性进一步提高,因此成形

性变得良好,产品的成品率提高。

[0104] 关于式(IIa)、(IIIa)或(IVa)所表示的环状烯烃单体的具体例,可以使用国际公开第2006/118261号的0037~0063段中记载的化合物。

[0105] 具体而言,可列举:双环-2-庚烯衍生物(双环庚-2-烯衍生物)、三环-3-癸烯衍生物、三环-3-十一烯衍生物、四环-3-十二烯衍生物、五环-4-十五烯衍生物、五环十五碳二烯衍生物、五环-3-十五烯衍生物、五环-4-十六烯衍生物、五环-3-十六烯衍生物、六环-4-十七烯衍生物、七环-5-二十烯衍生物、七环-4-二十烯衍生物、七环-5-二十一烯衍生物、八环-5-二十二烯衍生物、九环-5-二十五烯衍生物、九环-6-二十六烯衍生物、环戊二烯-茚加成物、1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢茚衍生物、1,4-甲桥-1,4,4a,5,10,10a-六氢茚衍生物、碳原子数3~20的亚环烷基衍生物等。

[0106] 式(IIa)、(IIIa)或(IVa)所表示的环状烯烃单体中,优选为式(IIa)所表示的环状烯烃。

[0107] 另外,优选使用式(IIa)所表示的环状烯烃、和式(IIIa)或(IVa)所表示的环状烯烃中的任一种。

[0108] 作为上述式(IIa)所表示的环状烯烃单体,优选使用选自自由双环[2.2.1]-2-庚烯(本说明书中也称为“降冰片烯”)和四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯(本说明书中也称为“四环十二烯”)组成的组中的至少一种,更优选使用四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯。这些环状烯烃由于具有刚性的环结构,因此具有容易保持共聚物和成形体的弹性模量的优点。

[0109] 将构成环状烯烃系共聚物(P1)的重复单元整体设为100摩尔%时,源自环状烯烃单体的重复单元(b)的比例优选为5摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为10摩尔%以上且80摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以上且60摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以上且50摩尔%以下。

[0110] 环状烯烃系共聚物(P1)的共聚类型没有特别限定,例如可列举无规共聚物、嵌段共聚物等。从能够进一步提高透明性、折射率和双折射率等光学物性,能够获得更高精度的光学部件的观点考虑,作为环状烯烃系共聚物(P1),优选使用无规共聚物。

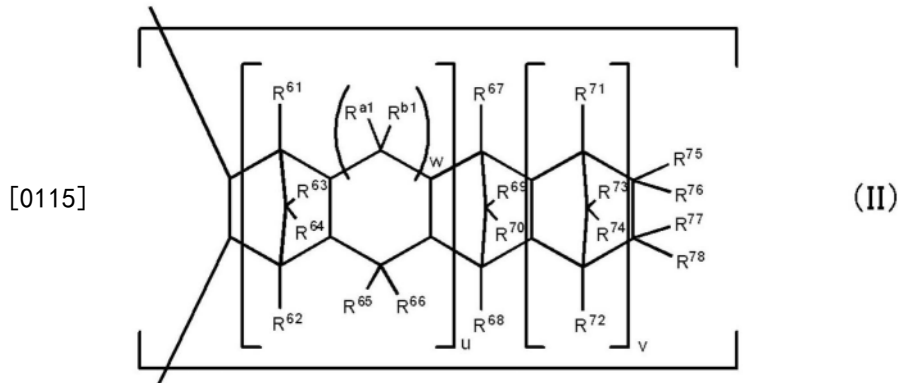
[0111] 作为环状烯烃系共聚物(P1),优选为选自自由乙烯与四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯的无规共聚物、乙烯与双环[2.2.1]-2-庚烯的无规共聚物和乙烯与四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯与苯并降冰片二烯的无规共聚物组成的组中的至少一种,更优选为选自自由乙烯与四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯的无规共聚物和乙烯、四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯与苯并降冰片二烯的无规共聚物组成的组中的至少一种,进一步优选为乙烯与四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯的无规共聚物。

[0112] 环状烯烃系共聚物(P1)可以单独使用一种,也可以将两种以上组合来使用。

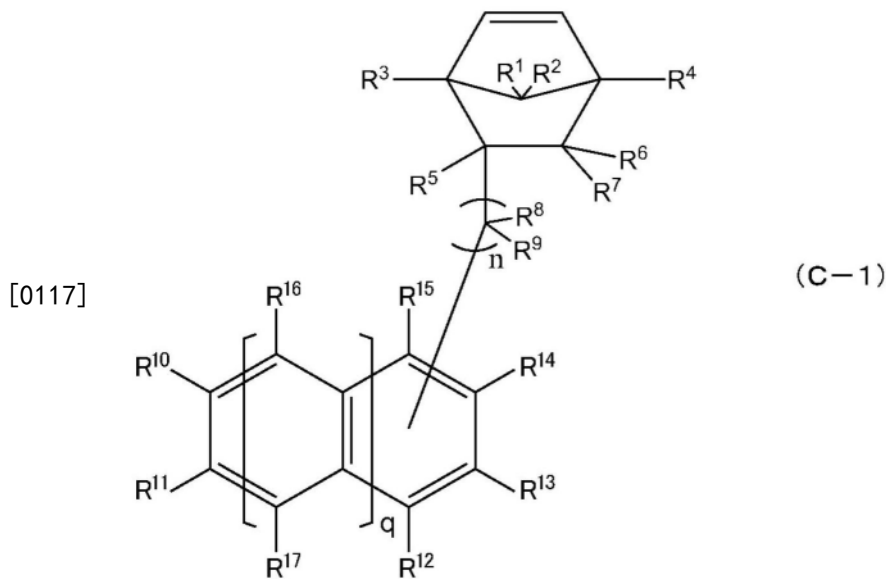
[0113] 环状烯烃系共聚物(P1)例如可通过按照日本特开昭60-168708号公报、日本特开昭61-120816号公报、日本特开昭61-115912号公报、日本特开昭61-115916号公报、日本特开昭61-271308号公报、日本特开昭61-272216号公报、日本特开昭62-252406号公报、日本特开昭62-252407号公报等的方法并适当选择条件来制造。

[0114] 从良好地保持所获得的成形体和光学部件的透明性与折射率的性能平衡的同时进一步提高耐热性的观点、以及进一步提高成形性的观点考虑,环状烯烃系树脂(A)优选包

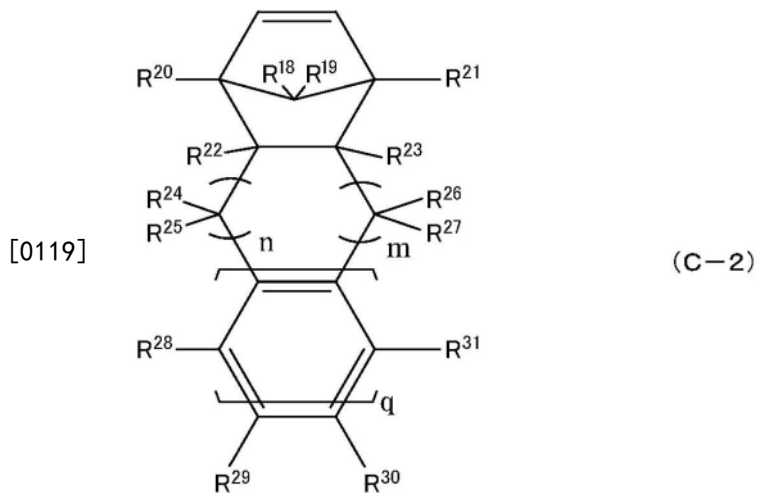
含环状烯烃系共聚物 (P2), 上述环状烯烃系共聚物 (P2) 具有下述式 (II) 所表示的重复单元 (AA) 和由具有芳香环的环状烯烃衍生的结构单元 (C), 上述重复单元 (AA) 不含芳香环, 上述具有芳香环的环状烯烃包含选自由下述式 (C-1) 所示的化合物、下述式 (C-2) 所示的化合物和下述式 (C-3) 所示的化合物组成的组中的至少一种。



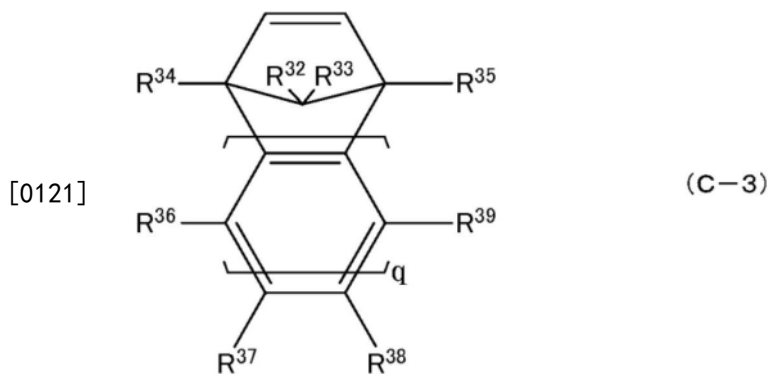
[0116] 上述式 (II) 中, u 为 0 或 1, v 为 0 或正整数, 优选为 0 以上且 2 以下的整数, 更优选为 0 或 1, w 为 0 或 1, $R^{61} \sim R^{78}$ 以及 R^{a1} 和 R^{b1} 可以彼此相同也可以不同, 且为氢原子、卤素原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的卤代烷基、或碳原子数 3 ~ 15 的环烷基, $R^{75} \sim R^{78}$ 可以相互结合而形成单环或多环。



[0118] 上述式 (C-1) 中, n 和 q 分别独立地为 0、1 或 2, $R^1 \sim R^{17}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烃基, $R^{10} \sim R^{17}$ 中的一个为结合键, 另外, 当 $q=0$ 时, R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{10} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=1$ 或 2 时, R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{13} 与 R^{14} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{15} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{10} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 上述单环或上述多环可以具有双键, 上述单环或上述多环可以为芳香族环。



[0120] 上述式 (C-2) 中, n 和 m 分别独立地为 0、1 或 2, q 为 1、2 或 3, $R^{18} \sim R^{31}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烷基, 另外, 当 $q=1$ 时, R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=2$ 或 3 时, R^{28} 与 R^{28} 、 R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 、 R^{31} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环, 且上述单环或上述多环可以具有双键, 另外, 上述单环或上述多环可以为芳香族环。



[0122] 上述式 (C-3) 中, q 为 1、2 或 3, $R^{32} \sim R^{39}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烷基, 另外, 当 $q=1$ 时, R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=2$ 或 3 时, R^{36} 与 R^{36} 、 R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 、 R^{39} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环, 且上述单环或上述多环可以具有双键, 另外, 上述单环或上述多环可以为芳香族环。

[0123] 通过环状烯烃系共聚物 (P2) 包含上述式 (II) 所表示的重复单元 (AA) 和由具有芳香环的环状烯烃衍生的上述结构单元 (C), 从而能够良好地保持透明性, 同时提高耐湿热性。

[0124] (源自环状烯烃的重复单元 (AA))

[0125] 重复单元 (AA) 为上述式 (II) 所表示的重复单元。通过包含上述重复单元 (AA), 从而能够进一步提高所获得的成形体的折射率。

[0126] 另外, 环状烯烃系共聚物 (P2) 的重复单元 (AA) 不含芳香环。通过上述重复单元 (AA) 不含芳香环, 从而能够进一步提高所获得的成形体的成形性。

[0127] 将环状烯烃系共聚物 (P2) 中的重复单元 (AA) 和结构单元 (C) 的合计含量设为 100 摩尔 % 时, 环状烯烃系共聚物 (P2) 中的重复单元 (AA) 的含量优选为 5 摩尔 % 以上且 95 摩

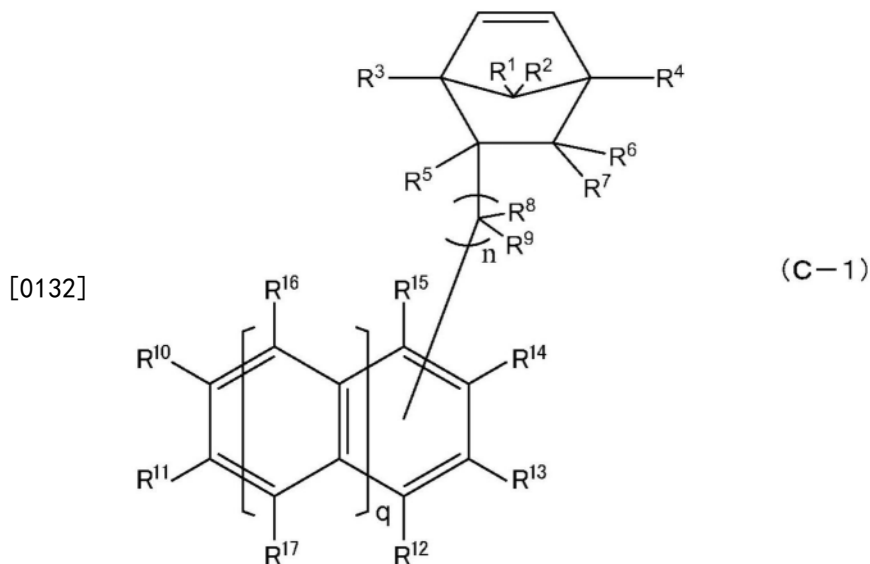
尔%以下,更优选为30摩尔%以上且95摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以上且95摩尔%以下。

[0128] 在本实施方式中,重复单元(AA)的含量例如可以通过¹H-NMR或¹³C-NMR进行测定。

[0129] (由具有芳香环的环状烯烃衍生的结构单元(C))

[0130] 结构单元(C)为源自具有芳香环的环状烯烃的结构单元。

[0131] 作为具有芳香环的环状烯烃,例如可列举:下述式(C-1)所示的化合物、下述式(C-2)所示的化合物、下述式(C-3)所示的化合物等。这些具有芳香环的环状烯烃可以单独使用一种,也可以将两种以上组合来使用。



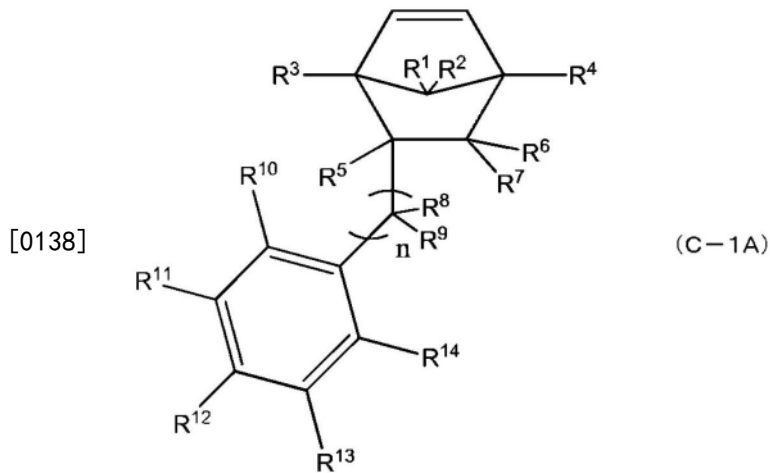
[0133] 上述式(C-1)中,n和q分别独立地为0、1或2。n优选为0或1,更优选为0。q优选为0或1,更优选为0。

[0134] R¹~R¹⁷分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数1~20的烃基,R¹⁰~R¹⁷中的一个为结合键,优选R¹⁵为结合键。

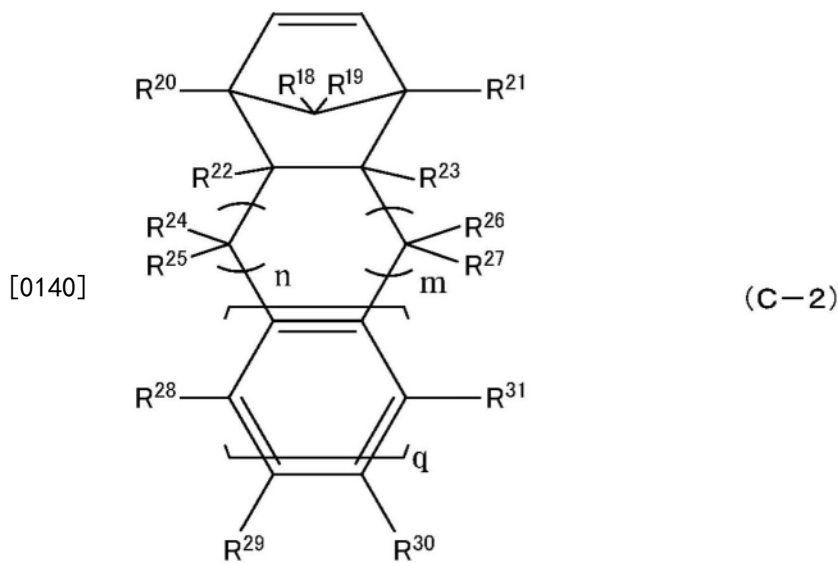
[0135] R¹~R¹⁷优选分别独立地为氢原子或碳原子数1~20的烃基,更优选为氢原子。

[0136] 另外,当q=0时,R¹⁰与R¹¹、R¹¹与R¹²、R¹²与R¹³、R¹³与R¹⁴、R¹⁴与R¹⁵、R¹⁵与R¹⁰可以相互结合而形成单环或多环,另外,当q=1或2时,R¹⁰与R¹¹、R¹¹与R¹⁷、R¹⁷与R¹⁷、R¹⁷与R¹²、R¹²与R¹³、R¹³与R¹⁴、R¹⁴与R¹⁵、R¹⁵与R¹⁶、R¹⁶与R¹⁶、R¹⁶与R¹⁰可以相互结合而形成单环或多环,另外,上述单环或上述多环可以具有双键,上述单环或上述多环可以为芳香族环。

[0137] 上述式(C-1)中,优选为下述式(C-1A)所示的化合物。



[0139] 上述式 (C-1A) 中, n 为 0、1 或 2, 优选为 0 或 1, 更优选为 0。

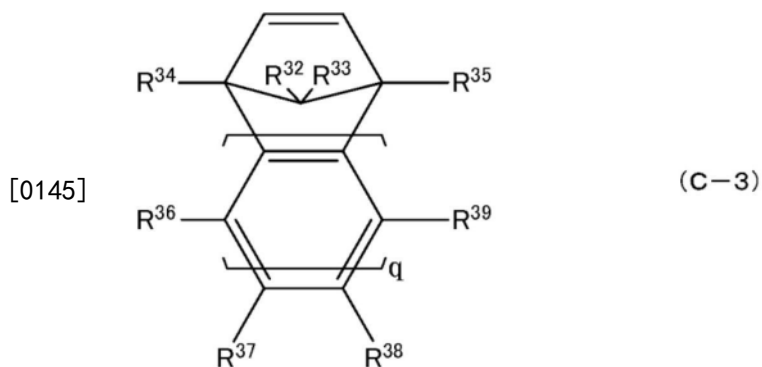


[0141] 上述式 (C-2) 中, n 和 m 分别独立地为 0、1 或 2, q 为 1、2 或 3. m 优选为 0 或 1, 更优选为 1. n 优选为 0 或 1, 更优选为 0. q 优选为 1 或 2, 更优选为 1。

[0142] $R^{18} \sim R^{31}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数 1 ~ 20 的烃基。

[0143] $R^{18} \sim R^{31}$ 优选分别独立地为氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烃基, 更优选为氢原子。

[0144] 另外, 当 $q=1$ 时, R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环, 另外, 当 $q=2$ 或 3 时, R^{28} 与 R^{29} 、 R^{29} 与 R^{30} 、 R^{30} 与 R^{31} 、 R^{31} 与 R^{31} 可以相互结合而形成单环或多环, 且上述单环或上述多环可以具有双键, 另外, 上述单环或上述多环可以为芳香族环。



[0146] 上述式(C-3)中,q为1、2或3,优选为1或2,更优选为1。

[0147] $R^{32} \sim R^{39}$ 分别独立地为氢原子、除氟原子以外的卤素原子、或可以被除氟原子以外的卤素原子取代的碳原子数1~20的烃基。

[0148] $R^{32} \sim R^{39}$ 优选分别独立地为氢原子或碳原子数1~20的烃基,更优选为氢原子。

[0149] 另外,当 $q=1$ 时, R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环,另外,当 $q=2$ 或 3 时, R^{36} 与 R^{36} 、 R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 、 R^{38} 与 R^{39} 、 R^{39} 与 R^{39} 可以相互结合而形成单环或多环,且上述单环或上述多环可以具有双键,另外,上述单环或上述多环可以为芳香族环。

[0150] 另外,作为碳原子数1~20的烃基,分别独立地可列举例如碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~15的环烷基和芳香族烃基等。更具体而言,作为烷基,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基和十八烷基等,作为环烷基,可列举环己基等,作为芳香族烃基,可列举苯基、甲苯基、萘基、苄基和苯基乙基等芳基或芳烷基等。这些烃基也可以被除氟原子以外的卤素原子取代。

[0151] 这些中,作为具有芳香环的环状烯烃,例如优选为选自自由苯并降冰片二烯、茛降冰片烯和甲基苯基降冰片烯组成的组中的至少一种。

[0152] 将环状烯烃系共聚物(P2)中的重复单元(AA)和结构单元(C)的合计含量设为100摩尔%时,环状烯烃系共聚物(P2)中的结构单元(C)的含量优选为5摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为5摩尔%以上且70摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以上且50摩尔%以下。

[0153] 在本实施方式中,重复单元(AA)和结构单元(C)的含量例如可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ 进行测定。

[0154] 环状烯烃系共聚物(P2)的共聚类型没有特别限定,例如可列举无规共聚物、嵌段共聚物等。在本实施方式中,从能够获得透明性、耐热性优异的光学部件的观点考虑,作为环状烯烃系共聚物(P2),优选为无规共聚物。

[0155] 环状烯烃系共聚物(P2)例如可以通过按照日本特开昭60-168708号公报、日本特开昭61-120816号公报、日本特开昭61-115912号公报、日本特开昭61-115916号公报、日本特开昭61-271308号公报、日本特开昭61-272216号公报、日本特开昭62-252406号公报、日本特开昭62-252407号公报、日本特开2007-314806号公报、日本特开2010-241932号公报等的方法并适当选择条件来制造。

[0156] 从环状烯烃系树脂(A)的加工性、制造容易度等观点考虑,依据ASTM D1238在260°C、载荷2.16kg下测定的环状烯烃系树脂(A)的熔体流动速率(MFR)的下限值优选为5g/10分钟以上,更优选为8g/10分钟以上,进一步优选为10g/10分钟以上。

[0157] 另外,环状烯烃系树脂(A)的MFR的上限值例如为100g/10分钟以下。

[0158] 环状烯烃系树脂(A)中优选不含碳-碳双键,但在包含碳-碳双键的情况下,优选在环状烯烃系树脂(A)100g中为0.5g以下。通过实质上不含碳-碳双键,能够抑制树脂组合物的劣化,因此优选。环状烯烃系树脂(A)中的碳-碳双键的含量可以按照JIS K0070,通过碘值法(滴定法)求出。

[0159] 从提高成形性、透明性和耐热性的性能平衡的观点考虑,环状烯烃系树脂(A)的玻璃化转变温度(T_g)优选为70°C以上,更优选为80°C以上,进一步优选为90°C以上,进一步优选为100°C以上,进一步优选为110°C以上,进一步优选为120°C以上,从同样的观点考虑,优选为250°C以下,更优选为200°C以下,进一步优选为180°C以下,进一步优选为160°C以下,

进一步优选为150°C以下。

[0160] 环状烯炔系树脂(A)的玻璃化转变温度(T_g)例如可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0161] 从进一步提高成形性和光学特性的性能平衡的观点考虑,环状烯炔系树脂(A)的极限粘度 η [d1/g](135°C十氢化萘中)优选为0.05d1/g以上,更优选为0.1d1/g以上,进一步优选为0.2d1/g以上,进一步优选为0.3d1/g以上,从同样的观点考虑,优选为5.0d1/g以下,更优选为4.0d1/g以下,进一步优选为2.0d1/g以下,进一步优选为1.0d1/g以下。

[0162] 环状烯炔系树脂(A)的极限粘度 η [d1/g]可依据ASTM J1601进行测定。

[0163] 关于本发明的再生环状烯炔系树脂组合物的本发明的环状烯炔系树脂(A)的含量,从进一步提高成形性和透明性的性能平衡的观点考虑,将该再生环状烯炔系树脂组合物整体设为100质量%时,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上,并且优选为100质量%以下。

[0164] 另外,将该再生环状烯炔系树脂组合物整体设为100质量%时,环状烯炔系树脂(A)中的回收环状烯炔系树脂(A)的含量优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为98质量%以上,并且优选为100质量%以下。

[0165] (其他成分)

[0166] 本发明的再生环状烯炔系树脂组合物中,除了含有回收环状烯炔系树脂(A)和未使用的环状烯炔系树脂(A)以外,在不损害本发明的再生环状烯炔系树脂组合物的良好物性的范围内,可以含有公知的其他成分作为任意成分。

[0167] 作为其他成分,例如可列举:抗氧化剂、环状烯炔系树脂(A)以外的树脂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、爽滑剂、抗粘连剂、防雾剂、润滑剂(C)、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、有机或无机的填充剂等。其他成分的配合比例为适当量。

[0168] (酚系抗氧化剂(B))

[0169] 作为抗氧化剂,优选为酚系抗氧化剂(B),更优选为烷基酚系抗氧化剂。

[0170] 作为酚系抗氧化剂,可以使用以往公知的酚系抗氧化剂,例如可列举:2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2,4-二叔戊基-6-(1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基)苯基丙烯酸酯等日本特开昭63-179953号公报、日本特开平1-168643号公报中记载的丙烯酸酯系酚化合物;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉基-双(6-叔丁基-间甲酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、双(3-环己基-2-羟基-5-甲基苯基)甲烷、3,9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、四(亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基丙酸酯))甲烷[即,季戊四醇甲基-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯))、三乙二醇双(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯)、生育酚等烷基取代酚系化合物;6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-2,4-双辛基硫代-1,3,5-三嗪、6-(4-羟基-3,5-二甲基苯胺基)-2,4-双辛基硫代-1,3,5-三嗪、6-(4-羟基-3-甲基-

5-叔丁基苯胺基)-2,4-双辛基硫代-1,3,5-三嗪、2-辛基硫代-4,6-双-(3,5-二叔丁基-4-氧基苯胺基)-1,3,5-三嗪等含有三嗪基的酚系化合物;6-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1.3.2)二氧杂磷杂环庚烷等。

[0171] 本发明的再生环状烯烃系树脂组合物中的酚系抗氧化剂(B)的含量相对于环状烯烃系树脂(A)100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上,并且优选为2.0质量份以下,更优选为1.0质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下。如果再生环状烯烃系树脂组合物中的酚系抗氧化剂(B)的含量在上述范围内,则能够进一步提高氧化劣化防止效果,因此能够抑制加热时的挥发成分增加,同时能够进一步抑制再生环状烯烃系树脂组合物的机械强度等品质降低。

[0172] (润滑剂(C))

[0173] 从以少量的添加量来抑制凝胶状物产生的观点考虑,润滑剂(C)优选包含具有润滑作用的化合物,更优选包含选自由脂肪酸、脂肪酸盐、多元醇脂肪酸酯、酰胺化合物、油剂和蜡类组成的组中的一种或两种以上,从进一步抑制凝胶状物和烧焦等异物的量的产生、进一步抑制所获得的成形体和光学部件的透明性降低、进一步提高光线透过率的观点考虑,进一步优选包含选自由脂肪族酰胺系润滑剂和脂肪酸金属盐系润滑剂组成的组中的一种或两种以上,进一步优选包含选自由硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锂、硬脂酸钠、12-羟基硬脂酸钙、12-羟基硬脂酸锌、12-羟基硬脂酸钠、褐煤酸锌和褐煤酸钠等脂肪酸金属盐系润滑剂、以及亚甲基双硬脂酸酰胺和亚乙基双硬脂酸酰胺等脂肪族酰胺系润滑剂组成的组中的一种或两种以上,进一步优选包含选自由12-羟基硬脂酸锌和亚乙基双硬脂酸酰胺组成的组中的一种或两种以上,进一步优选包含亚乙基双硬脂酸酰胺。

[0174] 润滑剂(C)优选具有比环状烯烃系树脂(A)的玻璃化转变点高的熔点。润滑剂(C)的熔点优选为130°C以上,更优选为135°C以上,进一步优选为140°C以上,并且优选为230°C以下,更优选为200°C以下,进一步优选为180°C以下,进一步优选为160°C以下,进一步优选为150°C以下。

[0175] 从进一步抑制凝胶状物和烧焦等异物的量的产生、进一步抑制所获得的成形体和光学部件的透明性降低、进一步提高光线透过率的观点考虑,本发明的再生环状烯烃系树脂组合物中的润滑剂(C)的含量相对于环状烯烃系树脂(A)100质量份优选为0.001质量份以上,更优选为0.005质量份以上,进一步优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.02质量份以上,并且优选为1.0质量份以下,更优选为0.5质量份以下,进一步优选为0.3质量份以下,进一步优选为0.1质量份以下,进一步优选为0.05质量份以下。

[0176] (环状烯烃系树脂(A)以外的树脂)

[0177] 作为环状烯烃系树脂(A)以外的树脂,例如可列举:聚烯烃;聚氯乙烯、氯化橡胶等含卤素的乙烯基聚合物;聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等由 α 、 β -不饱和酸和其衍生物衍生的聚合物;聚乙烯醇;聚乙酸乙烯酯;由环氧化物例如聚环氧乙烷衍生的聚合物;聚缩醛;聚苯醚;聚碳酸酯;聚砜;聚氨酯;脲树脂;聚酰胺;共聚酰胺;聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯;作为由醛和苯酚、脲或三聚氰胺衍生的具有交联结构的聚合物的苯酚-甲醛树脂等;醇酸树脂;由饱和和不饱和二羧酸与多元醇的共聚酯衍生并且使用乙烯基化合物作为交联剂而获得的不饱和聚酯树脂以及含卤素的改性树脂;纤维素、橡胶等天然聚合物; α -烯烃系共聚物、 α -烯烃-二烯系共聚物等软质聚合物等。

[0178] 作为环状烯烃系树脂(A)与其他成分的混合方法,可应用公知的方法。例如为同时混合各成分的方法等。另外,其他成分也可以与未使用的环状烯烃系树脂(A)混合后,与回收环状烯烃系树脂(A)混合。

[0179] [再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法]

[0180] 本发明的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法包括工序(1):针对包含回收环状烯烃系树脂(A)的回收环状烯烃系树脂组合物,在非活性气氛或减压下,将上述回收环状烯烃系树脂(A)的玻璃化转变温度设为 T_g 时,在 $(T_g-50^\circ\text{C})$ 以上且 $(T_g-1^\circ\text{C})$ 以下的温度进行热处理。由此,可获得能够得到透明性的降低得到抑制的成形体和光学部件的再生环状烯烃系树脂组合物。

[0181] 从进一步提高所获得的成形体和光学部件的透明性的观点考虑,上述工序(1)中的热处理温度优选为 $(T_g-40^\circ\text{C})$ 以上,更优选为 $(T_g-30^\circ\text{C})$ 以上,进一步优选为 $(T_g-20^\circ\text{C})$ 以上,并且优选为 $(T_g-1^\circ\text{C})$ 以下,更优选为 $(T_g-5^\circ\text{C})$ 以下,进一步优选为 $(T_g-10^\circ\text{C})$ 以下。

[0182] 上述工序(1)是在非活性气氛或减压下进行回收环状烯烃系树脂组合物的热处理。

[0183] 作为在非活性气氛下进行热处理时使用的非活性气体,例如可列举氮气、氩气等,从制造成本的观点考虑,优选为氮气。

[0184] 从能够在更短时间内进行上述工序(1)的观点考虑,在减压下进行热处理时的减压度(绝对压力)优选为10kPa以下,更优选为5kPa以下,进一步优选为3kPa以下,进一步优选为2kPa以下,并且优选为0.1kPa以上。

[0185] 从进一步提高所获得的成形体和光学部件的透明性的观点考虑,上述工序(1)中的热处理时间优选为4小时以上,更优选为8小时以上,进一步优选为10小时以上,从进一步提高所获得的成形体和光学部件的透明性的观点、以及进一步提高生产率的观点考虑,优选为240小时以下,进一步优选为150小时以下,进一步优选为100小时以下,进一步优选为50小时以下,进一步优选为24小时以下。

[0186] 本发明的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法可以进一步包括工序(2):利用挤出机将上述工序(1)中进行了热处理的上述回收环状烯烃系树脂组合物混炼并制成颗粒状。即,本发明的再生环状烯烃系树脂组合物可以制成颗粒状。

[0187] 在工序(2)中,将上述工序(1)中进行了热处理的上述回收环状烯烃系树脂组合物投入至挤出机中进行混炼,并呈颗粒状挤出。作为挤出机没有特别限定,可以使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。

[0188] 在上述工序(2)中,利用挤出机进行混炼时的螺杆转速优选为20rpm以上,更优选为30rpm以上,并且优选为420rpm以下,更优选为400rpm以下,进一步优选为350rpm以下,进一步优选为300rpm以下,进一步优选为250rpm以下,进一步优选为200rpm以下,进一步优选为180rpm以下。如果利用挤出机进行混炼时的螺杆转速在上述范围内,则能够使树脂的熔融性良好,同时能够进一步控制混炼时对再生环状烯烃系树脂组合物的剪切力,能够进一步抑制外观上的不良产生、黄变。

[0189] 在上述工序(2)中,将利用挤出机进行混炼时的螺杆转速设为 $N[\text{rpm}]$,将再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率设为 $Q[\text{kg/hr}]$ 时,混炼处理时的 Q/N 优选为0.05以上,更优选为0.10以上,进一步优选为0.12以上,进一步优选为0.15以上,进一步优选为0.20以上,进

一步优选为0.25以上,进一步优选为0.30以上,进一步优选为0.45以上,并且优选为1.0以下,更优选为0.90以下,进一步优选为0.85以下,进一步优选为0.70以下,进一步优选为0.60以下。如果混炼处理时的Q/N在上述范围内,则能够进一步控制混炼时对再生环状烯烃系树脂组合物的剪切力,能够进一步抑制外观上的不良产生、黄变。

[0190] 经熔融混炼的再生环状烯烃系树脂组合物可以通过挤出机以线条状获得,然后通过水冷-切断而加工成颗粒。

[0191] 进一步,可以使上述颗粒成为绝对干燥状态后,将其投入至注射成形机中,能够利用例如以再生环状烯烃系树脂组合物的玻璃化转变点(Tg)为基准被加热至(Tg-50)~(Tg-3)°C的模具来获得成形体。此处,通过将模具温度设为(Tg-50)°C以上,从而熔融树脂在充分流入至模具之前都不会固化,能够获得外观优异的目标形状的成形体。另外,如果为(Tg-3)°C以下的温度,则树脂的冷却不费时间,也不会成为生产率降低的主要原因。作为模具的温度,更优选为(Tg-30)~(Tg-5)°C。将熔融树脂注射至模具后,为了转印模具形状而施加适当的保持压力,为了使填充的树脂固化,优选在关闭模具的状态下保持一定时间。

[0192] 在上述工序(1)之后或在上述工序(2)中,优选在上述工序(1)与工序(2)之间,可以向回收环状烯烃系树脂组合物中添加至少一种酚系抗氧化剂(B)。

[0193] 酚系抗氧化剂(B)向上述回收环状烯烃系树脂组合物中的添加例如可以使用亨舍尔混合机等搅拌器。

[0194] 酚系抗氧化剂(B)的添加量相对于上述回收环状烯烃系树脂组合物100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上,并且优选为2.0质量份以下,更优选为1.0质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下。如果酚系抗氧化剂(B)的添加量在上述范围内,则能够进一步提高氧化劣化防止效果,因此能够抑制加热时的挥发成分增加,并且能够进一步抑制所获得的再生环状烯烃系树脂组合物的机械强度等品质降低。

[0195] 在本发明的再生环状烯烃系树脂组合物的制造方法中,通过在挤出机的出口安装聚合物过滤器,使熔融的再生环状烯烃系树脂组合物通过,从而能够除去混入树脂中的异物。

[0196] 过滤器的开口网孔优选为30 μm 以下,更优选为25 μm 以下,进一步优选为20 μm 以下。

[0197] [成形体和光学部件]

[0198] 本发明的成形体是包含上述本发明的再生环状烯烃系树脂组合物的成形体。

[0199] 本发明的成形体由于包含本发明的再生环状烯烃系树脂组合物,因此耐热性、耐化学试剂性和低吸湿性等的平衡良好,并且透明性的降低得到抑制。

[0200] 关于本发明的成形体中的本发明的环状烯烃系树脂(A)的含量,从进一步提高成形性和光学特性的性能平衡的观点考虑,将该成形体的整体设为100质量%时,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上,并且优选为100质量%以下。

[0201] 本发明的成形体可以通过将本发明的再生环状烯烃系树脂组合物在模具内成形为规定形状而获得。作为将本发明的再生环状烯烃系树脂组合物成形而获得成形体的方法,没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0202] 虽然也取决于其用途和形状,但例如能够适用挤出成形、注射成形、压缩成形、吹胀成形、吹塑成形、挤出吹塑成形、注射吹塑成形、压制成形、真空成形、粉末涂凝成形(powder slush molding)、压延成形、发泡成形等。这些中,从成形性和生产率的观点考虑,优选为注射成形法和挤出成形法,更优选为注射成形法。另外,成形条件可根据使用目的或成形方法适当选择,例如注射成形时的树脂温度例如在150°C ~ 400°C、优选在200°C ~ 350°C、更优选在230°C ~ 330°C的范围内适当选择。

[0203] 本发明的成形体可以以透镜形状、球状、棒状、板状、圆柱状、筒状、管状、纤维状、膜或片形状等各种形态使用。

[0204] 本发明的成形体中,除了含有本发明的再生环状烯烃系树脂组合物以外,还可以在不损害本发明的成形体的良好物性的范围内含有公知的其他成分作为任意成分。

[0205] 作为其他成分,例如可列举:抗氧化剂、环状烯烃系树脂(A)以外的树脂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、爽滑剂、抗粘连剂、防雾剂、润滑剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、有机或无机的填充剂等。其他成分的配合比例为适当量。

[0206] 作为抗氧化剂,优选为上述酚系抗氧化剂(B)。

[0207] 作为润滑剂,优选为上述润滑剂(C)。

[0208] 本发明的成形体可适宜地用作光学部件。

[0209] 光学部件是指在光学系统设备等中使用的部件,具体而言,可特别适宜地用于传感器透镜、拾取透镜、投影仪透镜、棱镜、f θ 透镜、摄像透镜、导光板、车载照相机透镜、便携设备(移动电话、智能手机、平板电脑等)用照相机透镜等要求耐热性的光学部件。作为车载照相机透镜、便携设备用照相机透镜,例如可列举:视景照相机(view camera)透镜;感测照相机透镜;平视显示器的光会聚用透镜;平视显示器的光扩散用透镜;个人计算机用照相机、移动电话用照相机、智能手机用照相机、平板终端用照相机、移动装置用照相机、数码照相机、医疗设备用照相机等各种光学装置中的透镜等。作为上述以外的用途,可列举汽车内饰板、汽车灯玻璃、汽车内透镜、汽车透镜保护罩、汽车导光体等。

[0210] 以上,对本发明的实施方式进行了描述,但它们是本发明的例示,也可以采用上述以外的各种构成。

[0211] 另外,本发明并不限定于上述实施方式,在能够实现本发明目的的范围内的变形、改良等也包含在本发明中。

[0212] 实施例

[0213] 以下,参照实施例等详细说明本实施方式。需要说明的是,本实施方式不受这些实施例的记载的任何限定。

[0214] 首先,对实施例、比较例和参考例中进行的测定和评价方法进行说明。

[0215] [测定和评价方法]

[0216] (1) 环状烯烃系树脂的熔体流动速率(MFR)

[0217] 依据ASTM D1238,在260°C、载荷2.16kg下测定环状烯烃系树脂的MFR。

[0218] (2) 环状烯烃系树脂的玻璃化转变温度(Tg)

[0219] 使用TA仪器公司制的Discovery DSC-2500,在氮气气氛下测定环状烯烃系树脂的玻璃化转变温度(Tg)。以10°C/分钟的升温速度将环状烯烃系树脂从常温(23°C)升温至200°C后保持5分钟。接着,以10°C/分钟的降温速度降温至-20°C后,保持5分钟。然后,由以10

°C/分钟的升温速度升温至200°C时的吸热曲线求出环状烯烃系树脂的玻璃化转变温度(Tg)。

[0220] (3) 环状烯烃系树脂组合物中的氧含量

[0221] 在100mL的烧瓶中加入环状烯烃系树脂组合物20g,在常温(23°C)下对烧瓶进行脱气并将烧瓶密闭后,在250°C的恒温槽(ADVANTEC公司制,制品名:VO-320)中放置上述烧瓶1小时,利用PTFE制的袋捕集产生气体。接着,利用气相色谱仪(岛津制作所公司制,制品名:Tracera)对PTFE制的袋中的氧量进行测定,由该值算出环状烯烃系树脂组合物中所含的氧(O₂)。将所获得的结果示于表1和2。

[0222] (4) 波长450nm下的光线透过率

[0223] 将颗粒状的环状烯烃系树脂组合物在真空干燥机内在120°C、减压(1.3kPa)下保持12小时。接着,将上述环状烯烃系树脂组合物从注射成形机的料斗供给至料筒内。然后,将料筒温度调整为喷嘴/C3/C2/C1/料斗下部=260°C/270°C/260°C/250°C/70°C,进一步在成形循环:64秒/次、背压:3MPa、转速:30rpm的条件下进行上述环状烯烃系树脂组合物的注射成形,从而制作长65mm、宽35mm、厚3.0mm的试验片。

[0224] 作为注射成形机,使用住友重机械工业公司制的注射成形机(制品名:SE30DUZ,螺杆直径:20mmφ)。

[0225] 使用所获得的试验片,使用紫外可见近红外分光光度计UH4150(日立高新技术公司制)测定波长450nm下的光线透过率。将所获得的结果示于表1和2。

[0226] 参考例1

[0227] 作为环状烯烃系树脂(a1),使用利用齐格勒催化剂获得的乙烯与四环[4.4.0.1².5.1^{7,10}]-3-十二烯(以下也称为“TD”)的无规共聚物(Tg:135°C,共聚物中的源自TD的结构单元的含有比例:36摩尔%,MFR:30g/10分钟)。使用由环状烯烃系树脂(a1)形成的颗粒作为颗粒状的环状烯烃系树脂组合物,分别进行氧含量和波长450nm下的光线透过率的测定。将所获得的结果示于表1。

[0228] 参考例2

[0229] 按照国际公开第2019/107363号的[0125]段中记载的[制造例1],进行聚合、脱灰、析出和过滤,获得白色粉末状的乙烯、四环十二烯与苯并降冰片二烯(以下也称为“BNBD”)的无规共聚物(Tg:152°C,共聚物中的源自TD的结构单元的含有比例:21摩尔%,源自BNBD的结构单元的含有比例:19摩尔%,MFR:17g/10分钟)作为环状烯烃系树脂(a2)。使用包含环状烯烃系树脂(a2)的颗粒作为颗粒状的环状烯烃系树脂组合物,分别进行氧含量和波长450nm下的光线透过率的测定。将所获得的结果示于表2。

[0230] 实施例1

[0231] (包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物的调制)

[0232] 利用破碎机将包含环状烯烃系树脂(A1)(乙烯与TD的无规共聚物,Tg:135°C,共聚物中的源自TD的结构单元的含有比例:36摩尔%,MFR:30g/10分钟)的注射成形品的浇口和流道粉碎,制作3mm见方的包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物。回收环状烯烃系树脂(A1)的Tg为135°C,MFR为30g/10分钟。

[0233] (热处理工序(工序(1)))

[0234] 接着,将包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物在真空干燥

机内在120°C、减压(1.3kPa)下保持12小时,由此对上述回收环状烯烃系树脂组合物进行热处理。接着,将真空干燥机内的树脂组合物的温度调整为100°C,获得再生环状烯烃系树脂组合物。

[0235] 对所获得的再生环状烯烃系树脂组合物进行氧含量的测定。再生环状烯烃系树脂组合物中的氧含量为15ppm。

[0236] (颗粒化工序(工序(2)))

[0237] 接着,使用双螺杆挤出机(株式会社日本制钢所制,型号:TEX44,L/D=42)对所获得的再生环状烯烃系树脂组合物进行熔融混炼,获得颗粒状(圆柱形)的再生环状烯烃系树脂组合物。

[0238] 在实施例1中,将双螺杆挤出机的料筒温度设定为模头/C4/C3/C2/C1/料斗下部=250°C/250°C/250°C/250°C/240°C/70°C,且设定为螺杆转速: $N=150$ [rpm]、再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=22$ [kg/hr]、 $Q/N=0.15$ 。

[0239] 对所获得的颗粒状再生环状烯烃系树脂组合物进行波长450nm的光线透过率的测定。将所获得的结果示于表1。

[0240] 实施例2

[0241] 除了变更为螺杆转速: $N=100$ [rpm]、再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=20$ [kg/hr]、 $Q/N=0.20$ 以外,与实施例1同样地操作,制作再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0242] 实施例3

[0243] 除了变更为螺杆转速: $N=50$ [rpm]、再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=20$ [kg/hr]、 $Q/N=0.40$ 以外,与实施例1同样地操作,制作再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0244] 实施例4

[0245] 将包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物在干燥机内在120°C、纯度99.99%的氮气气流下保持12小时,由此对上述回收环状烯烃系树脂组合物进行热处理。接着,将干燥机内的树脂组合物的温度调整为100°C,获得再生环状烯烃系树脂组合物。

[0246] 对所获得的再生环状烯烃系树脂组合物进行氧含量的测定。再生环状烯烃系树脂组合物中的氧含量为20ppm。

[0247] 接着,与实施例1的工序(2)同样地操作,制作颗粒状的再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0248] 实施例5

[0249] 除了将热处理后的干燥机内的树脂组合物的温度变更为20°C以外,与实施例4同样地实施。将所获得的结果示于表1。

[0250] 实施例6

[0251] 除了将螺杆转速变更为300rpm以外,与实施例5同样地实施。将所获得的结果示于表1。

[0252] 实施例7

[0253] 将包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物在真空干燥机内

在120°C、减压(1.3kPa)下保持12小时,由此对上述回收环状烯烃系树脂组合物进行热处理。接着,将真空干燥机内的树脂组合物的温度调整为20°C,获得再生环状烯烃系树脂组合物。对所获得的再生环状烯烃系树脂组合物进行氧含量的测定。再生环状烯烃系树脂组合物中的氧含量为15ppm。

[0254] 接着,相对于上述包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物100质量份,添加作为酚系抗氧化剂(B1)的季戊四醇甲基-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯))0.1质量份,使用转鼓混合机均匀混合。

[0255] 接着,与实施例1的工序(2)同样地操作,制作颗粒状的再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0256] 实施例8

[0257] 除了将真空干燥机内的树脂组合物的温度调整为20°C以外,与实施例1的工序(1)同样地操作,获得再生环状烯烃系树脂组合物。

[0258] 接着,在工序(1)之后,相对于上述包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物100质量份,添加作为润滑剂(C1)的亚乙基双硬脂酸酰胺(花王公司制,KAOWAX EB-FF)0.03质量份,使用转鼓混合机均匀混合。

[0259] 接着,与实施例1的工序(2)同样地操作,制作颗粒状的再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0260] 实施例9

[0261] 将热处理后的干燥机内的树脂组合物的温度变更为20°C,且变更为螺杆转速: $N=60$ [rpm]、再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=9$ [kg/hr]、 $Q/N=0.15$,除此以外,与实施例1同样地操作,制作再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0262] 实施例10

[0263] 将热处理后的干燥机内的树脂组合物的温度变更为20°C,且变更为螺杆转速: $N=60$ [rpm]、再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=18$ [kg/hr]、 $Q/N=0.30$,除此以外,与实施例1同样地操作,制作再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0264] 实施例11

[0265] 将热处理后的干燥机内的树脂组合物的温度变更为20°C,且变更为螺杆转速: $N=60$ [rpm]、再生环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=39$ [kg/hr]、 $Q/N=0.65$,除此以外,与实施例1同样地操作,制作再生环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0266] 比较例1

[0267] 除了不进行热处理工序(工序(1))以外,与实施例1同样地实施。

[0268] 首先,测定包含回收环状烯烃系树脂(A1)的回收环状烯烃系树脂组合物的氧含量。回收环状烯烃系树脂组合物的氧含量为200ppm。

[0269] 接着,变更为螺杆转速: $N=450$ [rpm]、环状烯烃系树脂组合物的供给速率: $Q=27$ [kg/hr]、 $Q/N=0.06$,除此以外,与实施例1的工序(2)同样地操作,制作颗粒状的环状烯烃系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表1。

[0270] 比较例2

[0271] 在测定波长450nm下的光线透过率时的试验片的制作中,除了将注射成形机的料筒温度变更为喷嘴/C3/C2/C1/料斗下部=260°C/260°C/240°C/230°C/70°C以外,与比较例1同样地实施。将所获得的结果示于表1。

[0272] 比较例3

[0273] 相对于包含回收环状烯烴系树脂(A1)的回收环状烯烴系树脂组合物100质量份,添加作为酚系抗氧化剂(B1)的季戊四醇甲基-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)0.1质量份,利用转鼓混合机均匀混合,使用所获得的物质作为环状烯烴系树脂组合物,除此以外,与比较例1同样地实施。将所获得的结果示于表1。

[0274] [表1]

[0275]

表1

	参考例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	比较例1	比较例2	比较例3
环状烯烃系树脂(A)的种类	a1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
环状烯烃系树脂(A)的配合量[质量份]	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酚系抗氧化剂(B)的种类	-	-	-	-	-	-	-	B1	-	-	-	-	-	-	B1
酚系抗氧化剂(B)的配合量[质量份]	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1
润滑剂(C)的种类	-	-	-	-	-	-	-	-	C1	-	-	-	-	-	-
润滑剂(C)的配合量[质量份]	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-
工序(1)的热处理温度[°C]	-	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
工序(1)的处理气氛	-	减压下	减压下	减压下	氮气下	氮气下	氮气下	减压下	减压下	减压下	减压下	减压下	减压下	减压下	减压下
工序(1)的处理时间[hr]	-	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
工序(1)的处理后的树脂温度[°C]	-	100	100	100	100	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
工序(2)的螺杆转速: N[rpm]	-	150	100	100	150	150	300	150	150	60	60	60	450	450	450
工序(2)的Q/N[kg/hr · rpm]	-	0.15	0.20	0.40	0.15	0.15	0.07	0.15	0.15	0.15	0.30	0.65	0.06	0.06	0.06
环状烯烃系树脂组合物中的氧含量[ppm]	150	15	15	15	20	20	20	15	15	15	15	15	200	200	200
波长450nm下的光线透过率[%]	89.7	88.5	88.7	88.9	88.6	87.9	87.7	88.1	88.6	88.4	88.6	88.9	87.2	87.2	87.1

[0276] 实施例12

[0277] 利用破碎机将包含环状烯烃系树脂(A2) (乙烯、TD与BNBD的无规共聚物, Tg:152

°C,共聚物中的源自TD的结构单元的含有比例:21摩尔%,源自BNBD的结构单元的含有比例:19摩尔%,MFR:17g/10分钟)的注射成形品的浇口和流道粉碎,制作3mm见方的包含回收环状烯烴系树脂(A2)的回收环状烯烴系树脂组合物。回收环状烯烴系树脂(A2)的Tg为152°C,MFR为17g/10分钟。

[0278] 接着,将包含回收环状烯烴系树脂(A1)的回收环状烯烴系树脂组合物变更为包含回收环状烯烴系树脂(A2)的回收环状烯烴系树脂组合物,除此以外,与实施例1同样地操作,制作再生环状烯烴系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表2。

[0279] 比较例4

[0280] 除了不进行热处理工序(工序(1))以外,与实施例12同样地实施。

[0281] 首先,测定包含回收环状烯烴系树脂(A2)的回收环状烯烴系树脂组合物的氧含量。回收环状烯烴系树脂组合物的氧含量为200ppm。

[0282] 接着,除了变更为螺杆转速:N=450[rpm]、环状烯烴系树脂组合物的供给速率:Q=27[kg/hr]、Q/N=0.06以外,与实施例1的工序(2)同样地操作,制作颗粒状的环状烯烴系树脂组合物,进行各评价。将所获得的结果示于表2。

[0283] [表2]

[0284] 表2

[0285]

	参考例1	实施例12	比较例4
环状烯烴系树脂(A)的种类	a2	A2	A2
环状烯烴系树脂(A)的配合量[质量份]	-	100	100
工序(1)的热处理温度[°C]	-	120	-
工序(1)的处理气氛	-	减压下	-
工序(1)的处理时间[hr]	-	12	-
工序(1)的处理后的树脂温度[°C]	-	20	-
工序(2)的螺杆转速:N[rpm]	-	150	450
工序(2)的Q/N[kg/hr·rpm]	-	0.15	0.06
环状烯烴系树脂组合物中的氧含量[ppm]	150	15	200
波长450nm下的光线透过率[%]	89.7	83.9	82.7

[0286] 本申请主张以2022年3月28日提出的日本申请特愿2022-051883号为基础的优先权,并将其公开的全部内容并入于此。