(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0086068
(43) 공개일자 2009년08월10일

(51) Int. Cl.
C08F 32/00 (2006.01) *C08F 232/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7009299
(22) 출원일자 2007년10월05일
심사청구일자 2009년05월06일
(85) 번역문제출일자 2009년05월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/069582
(87) 국제공개번호 WO 2008/044640
국제공개일자 2008년04월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-277391 2006년10월11일 일본(JP)

(71) 출원인
야스하라 케미카루 가부시키가이샤
일본 히로시마켄 후츄시 다카기쵸 1080
가부시키가이샤 구라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
고쿠리츠 다이가쿠 호우징 나고야 다이가쿠
일본국 464-8601, 아이치켄 나고야시 치구사쿠 후로쵸 1
(72) 발명자
가미가이토 마사미
일본 아이치켄 나고야시 지쿠사쿠 후로쵸 1방 고쿠리츠 다이가쿠 호우징 나고야 다이가쿠 나이
사토 고타로
일본 아이치켄 나고야시 지쿠사쿠 후로쵸 1방 고쿠리츠 다이가쿠 호우징 나고야 다이가쿠 나이
스기야마 히로코
일본 아이치켄 나고야시 지쿠사쿠 후로쵸 1방 고쿠리츠 다이가쿠 호우징 나고야 다이가쿠 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) β-피넨 중합체 및 그 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 비중이 작고, 또 투명성이 우수하다는 본래 갖는 특성을 저해시키지 않고, 열가소성을 가지면서도 내열성이 우수하고, 게다가 우수한 강도도 발휘하는 β-피넨 중합체를 제공한다. β-피넨을 2 관능성 비닐 화합물의 존재하에서 중합시킴으로써, 중량 평균 분자량이 9 만 ~ 100 만이고, 또한 유리 전이 온도가 80℃ 이상인, 목적으로 하는 β-피넨 중합체를 얻었다.

특허청구의 범위

청구항 1

단량체의 총량 100 중량부에 대해 0.1 ~ 5 중량부의 2 관능성 비닐 화합물의 존재하에서 중합시켜 얻어진, 중량 평균 분자량이 9 만 ~ 100 만이고, 또한 유리 전이 온도가 80℃ 이상인 β-피넨 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

β-피넨을, 개시제와 루이스산의 조합으로 이루어지는 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여, 카티온 중합시켜 얻어진 β-피넨 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

β-피넨과, 카티온 중합성 단량체, 라디칼 중합성 단량체 또는 배위 중합성 단량체 중 어느 1 종으로 이루어지는 단량체군을, 2 관능성 비닐 화합물의 존재하에서 공중합시켜 얻어진 β-피넨 중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을, 개시제와 루이스산의 조합으로 이루어지는 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여, 카티온 공중합시켜 얻어진 β-피넨 중합체.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 단량체군이 β-피넨을 50 중량% 이상의 비율로 함유하는 β-피넨 중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

올레핀성 탄소-탄소 2 중 결합 중 적어도 일부가 수소화된 β-피넨 중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

중수소화 클로로포름을 용매로서 사용하여 측정되고, 테트라메틸실란의 프로톤을 0ppm 으로 하는 ^{1}H-NMR 스펙트럼에 있어서, δ = 4.0 ~ 6.0ppm 으로 검출되는 시그널의 적분값 : A 와, δ = 0.5 ~ 2.5ppm 으로 검출되는 시그널의 적분값 : B 의 비 : [A/B] 가 0 이상 0.003 이하인 β-피넨 중합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

비중이 1.0 미만이고, 또한 10% 중량 감소 온도가 400℃ 이상인 β-피넨 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 β-피넨 중합체로 이루어지고, 전체 광선 투과율이 90% 이상이고, 또한 10% 중량 감소 온도가 400℃ 이상인 성형품.

청구항 10

β-피넨, 또는 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을, 단량체의 총량 100 중량부에 대해 0.1 ~ 5 중량부의 2 관능성 비닐 화합물의 존재하, 루이스산 촉매를 사용하여, 카티온 중합 또는 카티온 공중

합시키는 것을 특징으로 하는 β-피넨 중합체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 카티온 중합 또는 카티온 공중합 후, 얻어진 중합체 중의 올레핀성 탄소-탄소 2 중 결합을 수소화하는 것을 특징으로 하는 β-피넨 중합체의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 β-피넨 중합체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 높은 투명성을 가짐과 함께, 종래의 것과 비교하여 우수한 내열성을 발휘하는 β-피넨 중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 분자 내에 지환식 골격을 갖는 탄화수소계 중합체 (지환식 탄화수소계 중합체) 는, 비유전율, 투명성, 내열 치수 안정성, 내용제성, 평탄성이 우수한 점에서, 여러 가지 공업 부품 재료로서 이용되고 있다. 이와 같은 지환식 탄화수소계 중합체는, 종래부터 석유 유래의 단량체를 중합 또는 공중합시킴으로써, 혹은 그에 따라 얻어진 중합체에 대해 수소를 첨가함으로써 제조되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 (국제공개 제00/73366호 팜플렛) 에 있어서는, 고리형 올레핀을 개환 메타세시스 중합하고, 이어서 수소 첨가하는 것에 의한, 고리형 올레핀의 개환 중합체 수소화물의 제조 방법이 제안되어 있다. 또, 특허문헌 2 (일본 공표특허공보 2001-506293호) 및 특허문헌 3 (일본 공표특허공보 2001-506689호) 에는, 소정의 촉매의 존재하에서, 고리형 올레핀과 사슬형 올레핀을 공중합함으로써 얻어지는, 지환식 탄화수소계 중합체인 시클로올레핀 코폴리머가 명시되어 있다.

<3> 또, 지환식 탄화수소계 중합체는, 비결정성이고, 투명성이 높은 점에서, 특히 렌즈나, 필름상, 시트상의 각종 광학 재료로서 종래부터 널리 이용되고 있다. 구체적으로는, 특허문헌 4 (국제공개 03/81299호 팜플렛) 에 있어서, 지환식 구조 함유 중합체로 구성된 광학용 필름이 명시되어 있다.

<4> 그러나, 상기 서술한 지환식 탄화수소계 중합체는, 종래의 메타크릴 수지나 카보네이트 수지와 비교하여, 비중이 작고, 경량이긴 하지만, 최근, 각종 수지 성형품에 대해 경량화가 요구되고 있는 상황하에서는, 지환식 탄화수소계 중합체나 그 밖의 중합체에 있어서 보다 경량인 것이 요구되고 있다.

<5> 한편, 최근, 순환형 사회의 형성이나 지구 온난화의 방지 등을 목적으로 하고, 카본뉴트럴의 관점에서, 식물 유래의 바이오매스의 유효 이용이 주목받고 있다. 예를 들어, 자연계에 풍부하게 존재하는 천연 바이오매스의 하나로서, 송진이나 감귤류의 껍질 등에 많이 함유되어 있는 테르펜류가 있으며, 이러한 테르펜류는, 의약품이나 향료의 원료 등으로서 널리 이용되고 있다.

<6> 여기에서, 테르펜류 중에는, 지환식 비닐 모노머 구조를 갖는 것이 있고, 오래전부터 중합성이 있는 것이 알려져 있는 바, 비특허문헌 1 에는, 이와 같은 테르펜류의 일종인 β-피넨의 카티온 중합에 대하여 기재되어 있다.
그러나, 비특허문헌 1 에 기재된 수법에 따라 얻어지는 지환식 탄화수소계 중합체는, 분자량이 작고, 내열성이나 강도가 충분한 것은 아니었다. 이 때문에 이러한 비특허문헌 1 에 나타나 있는 중합체를 사용하여도, 안정된 성형품 등을 얻을 수 없어, 성형품 재료로서 사용하기 곤란하였기 때문에, 공업적으로는 수지 첨가제나 점착 부여 수지 등으로서 사용되는 데 불과한 것이었다.

<7> 또, 비특허문헌 2 에는, β-피넨을 카티온 중합시킬 때 2,6-디-t-부틸-4-메틸피리딘을 첨가함으로써, 비교적 큰 분자량을 갖는 중합체가 얻어졌다고 기재되어 있으나, 거기에서 얻어진 중합체의 유리 전이 온도는 65℃ 로, 실용적으로 충분한 것은 아니었다.

<8> 특허문헌 1 : 국제 공개 제00/73366호 팜플렛

<9> 특허문헌 2 : 일본 공표특허공보 2001-506293호

<10> 특허문헌 3 : 일본 공표특허공보 2001-506689호

<11> 특허문헌 4 : 국제 공개 03/81299호 팜플렛

<12> 비특허문헌 1 : William J. Roberts and Allan R. Day,「A Study of the Polymerization of α- and β-Pinene with Friedel-Crafts Type Catalysts」, Journal of the American Chemical Society, 미국, 1950년, 제72권, p.1226-1230

<13> 비특허문헌 2 : B. Keszler, J. P. Kennedy,「Synthesis of High Moleculer Weight Poly (β-Pinene)」, Advances in Polymer Science, 독일, 1992년, 제100권, p.1-9

발명의 상세한 설명

<14> 발명의 개시

<15> 발명이 해결하고자 하는 과제

<16> 여기에서, 본 발명은 이러한 사정을 배경으로 이루어진 것으로, 그 해결해야 할 과제로 하는 것은, 비중이 작고, 또 투명성이 우수하다는 본래 갖는 특성을 저해시키지 않고, 종래의 것과 비교하여, 열가소성을 가지면서도 내열성이 우수하고, 게다가 우수한 강도도 갖는 β-피넨 중합체를 제공하는 것에 있다.

<17> 과제를 해결하기 위한 수단

<18> 그리고, 본 발명자들은, 이와 같은 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 거듭한 결과, 소정의 방법에 따라 얻어지는 β-피넨 중합체에 있어서는, 상기 과제를 유리하게 해결할 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<19> 즉, 본 발명은 그 제 1 양태로 하는 바는, 중량 평균 분자량이 9 만 ~ 100 만이고, 또한 유리 전이 온도가 80 ℃ 이상인 β-피넨 중합체에 있다.

<20> 또, 이와 같은 본 발명에 따른 β-피넨 중합체에 있어서의 제 2 양태에 있어서는, β-피넨을 2 관능성 비닐 화합물의 존재하에서 중합시켜 얻어진 것이다.

<21> 또한, 본 발명의 제 3 양태에 있어서는, β-피넨을, 개시제와 루이스산의 조합으로 이루어지는 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여, 카티온 중합시켜 얻어진 것이다.

<22> 또한, 본 발명의 제 4 양태에 있어서는, β-피넨과, 카티온 중합성 단량체, 라디칼 중합성 단량체 또는 배위 중합성 단량체 중 어느 1 종으로 이루어지는 단량체군을, 2 관능성 비닐 화합물의 존재하에서 공중합시켜 얻어진 것이다.

<23> 또, 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을, 개시제와 루이스산의 조합으로 이루어지는 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여, 카티온 공중합시켜 얻어진 것이다.

<24> 또한, 본 발명의 제 6 양태에 있어서는, 상기 서술한 제 4 양태 및 제 5 양태에 있어서의 단량체군이 β-피넨을 50 중량% 이상의 비율로 함유하는 것이다.

<25> 그리고, 또한, 본 발명의 제 7 양태에 있어서는, 상기 서술한 각 양태의 β-피넨 중합체로서, 이러한 중합체 중의 올레핀성 탄소-탄소 2 중 결합의 적어도 일부가 수소화된 것이다.

<26> 또한, 본 발명에 따른 β-피넨 중합체의 제 8 의 양태에 있어서는, 중수소화 클로로포름을 용매로서 사용하여 측정되고, 테트라메틸실란의 프로톤을 0ppm 으로 하는 ^{1}H-NMR 스펙트럼에 있어서, δ = 4.0 ~ 6.0ppm 으로 검출되는 시그널의 적분값 : A 와, δ = 0.5 ~ 2.5ppm 으로 검출되는 시그널의 적분값 : B 의 비 : [A/B] 가 0 이상 0.003 이하이다.

<27> 또, 본 발명에 관련된 β-피넨 중합체의 제 9 양태에 있어서는, 비중이 1.0 미만이고, 또한 10% 중량 감소 온도가 400℃ 이상이다.

<28> 한편, 본 발명의 제 10 양태로 하는 바는, 상기 서술한 각 양태의 β-피넨 중합체로 이루어지고, 전체 광선 투과율이 90% 이상이고, 또한 10% 중량 감소 온도가 400℃ 이상인 성형품에 있다.

<29> 또, 본 발명의 제 11 양태로 하는 바는, β-피넨, 또는 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을, 2 관능성 비닐 화합물의 존재하, 루이스산 촉매를 사용하여, 카티온 중합 또는 카티온 공중합시키는 것을 특징으로 하는 β-피넨 중합체의 제조 방법에 있다.

<30> 또한, 본 발명의 제 12 양태로 하는 바는, β-피넨, 또는 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체

군을, 개시제와 루이스산의 조합으로 이루어지는 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여, 카티온 중합 또는 카티온 공중합시키는 것을 특징으로 하는 β-피넨 중합체의 제조 방법에 있다.

<31> 또한, 본 발명의 제 13 양태에 있어서는, 상기 서술한 제 11 양태 및 제 12 양태에 있어서의 카티온 중합 또는 카티온 공중합 후, 얻어진 중합체 중의 올레핀성 탄소-탄소 2 중 결합을 수소화하는 것이다.

<32> 발명의 효과

<33> 이와 같이, 본 발명에 따른 β-피넨 중합체에 있어서는, 종래의 것과 비교하여, 중량 평균 분자량이 큰 점에서, β-피넨 중합체가 본래 갖는 특성 (비중이 작고, 또한 투명성이 우수한 것) 을 유지하면서, 내열성 및 강도가 우수한 것으로 되어 있다.

<34> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<35> 이하, 본 발명의 실시형태의 일례에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 특정한 기능을 발현하는 화합물로서 몇 개의 구체예를 나타내고 있지만, 본 발명이 그들 화합물에 한정되지 않는다는 것은 말할 필요도 없다. 또, 예시한 화합물은, 특별히 설명이 없는 한, 단독으로 사용할 수 있는 것은 물론, 2 종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 본 명세서 및 청구 범위에 있어서의 β-피넨 중합체란, β-피넨을 단독으로 중합시켜 얻어지는 β-피넨 단독 중합체 뿐만 아니라, β-피넨과 다른 1 종 이상의 모노머를 공중합시켜 얻어지는 β-피넨 공중합체도 포함하는 것이다.

<36> 본 발명에 따른 β-피넨 중합체를 제조할 때에는, 먼저, β-피넨을 준비해야 하는데, 이러한 β-피넨으로는, 종래부터 공지된 것이 어느 것이나 사용할 수 있다. 예를 들어, 식물로부터 채취된 것을 정제한 후, 직접 사용할 수 있는 것은 물론, 식물로부터 채취된 α-피넨 등의 테르펜류나 석유 유래의 화합물을 사용하여, 종래부터 공지된 수법 (예를 들어, 미국 특허 제3278623호 명세서에 개시된 수법) 에 따라 제조된 β-피넨 등도 사용할 수 있다.

<37> 또, 본 발명의 β-피넨 중합체는, 상기 서술한 β-피넨을 단독 중합시킴으로써 얻어지는 것은 물론, 이러한 β-피넨과, 카티온 중합성 단량체, 라디칼 중합성 단량체 또는 배위 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을 공중합시키는 것에 의해서도 유리하게 얻을 수 있다. 여기에서, 이와 같은 단량체군으로는, β-피넨을 50 중량% 이상의 비율로 함유하는 것, 바람직하게는 70 중량% 이상의 비율로 함유하는 것이 본 발명의 β-피넨 중합체를 제조할 때 유리하게 사용된다. β-피넨의 비율을 50 중량% 미만으로 하면, 필연적으로 석유 유래의 단량체의 함유량이 많아져, 저공해성, 저환경 부하를 유리하게 달성하지 못할 우려가 있다.

<38> 또한, 본 발명의 β-피넨 중합체를 제조할 때 사용되는, 카티온 중합성 단량체, 라디칼 중합성 단량체 및 배위 중합성 단량체로는, 종래부터 일반적으로 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 또, 식물 유래의 테르펜류도 카티온 중합법, 라디칼 중합법 또는 배위 중합법 중 어느 중합법에 있어서, 중합성 단량체로서 사용할 수 있다.

구체적으로는, 카티온 중합성 단량체로는, 이소부틸렌, 이소프렌, 부타디엔, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-t-부톡시스티렌, 인덴, 알킬비닐에테르, 노르보르넨 등을, 또, 라디칼 중합성 단량체로는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트류 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 비닐 모노머 ; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드기 함유 비닐 모노머 ; 아세트산비닐, 피발산비닐, 벤조산비닐 등의 비닐에스테르류 ; 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 무수 말레산, 말레산, 푸마르산, 푸마르산에스테르, 말레이미드 등을 들 수 있다. 또, 배위 중합성 단량체로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-헥센, 시클로펜텐, 노르보르넨 등을 예시할 수 있고, 또한, 식물 유래의 테르펜류로는, 미르센, 알로오시멘, 오시멘, α-피넨, 디펜텐, 리모넨, α-펠란드렌, α-테르피넨, γ-테르피넨, 2-카렌, 3-카렌 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서 β-피넨의 사용량 등에 따라, 1 종 또는 2 종 이상의 것이 적절히 선택되어 사용되게 된다. 본 발명에 있어서는, 카티온 중합법에 의해 목적으로 하는 중합체가 유리하게 얻어지는 점에서, 카티온 중합성 단량체가 유리하게 사용된다.

<39> 상기 서술한 β-피넨을 중합시킴으로써, 또는, 이러한 β-피넨과 카티온 중합성 단량체, 라디칼 중합성 단량체, 배위 중합성 단량체 또는 식물 유래의 테르펜류로 이루어지는 단량체군을 공중합시킴으로써, 본 발명에 따른 β-피넨 중합체가 얻어진다. 여기에서, β-피넨을 중합, 혹은 β-피넨을 함유하는 단량체군을 공중합시킬 때의 하나의 방법에 있어서는, β-피넨 또는 단량체군보다 충분히 적은 양으로 2 관능성 비닐 화합물이 첨가된다.

2 관능성 비닐 화합물은, 중합체를 제조할 때, 분기제 혹은 가교제로서 일반적으로 사용되고 있으나, 그 사용량을 소량으로 함으로써, 이른바, 장사슬 분기 구조를 갖고, 유기 용매에 대한 불용부 (不溶部) 가 생기지 않

을 정도의 분자량을 갖는 본 발명의 β-피넨 중합체가 유리하게 얻어지는 것이다. 따라서, 이러한 2 관능성 비닐 화합물은, 얻어지는 중합체가 유기 용매에 대한 불용부가 생기지 않을 정도의 분자량을 갖도록 적절히 결정되게 되지만, 일반적으로는 단량체의 총량 100 중량부에 대해 0.1 ~ 5.0 중량부, 바람직하게는 1.0 ~ 4.0 중량부가 되는 양적 비율로 첨가된다. 2 관능성 비닐 화합물의 첨가량이 지나치게 적으면, 그 첨가 효과는 확인되지 않고, 한편, 지나치게 많으면, 가교 반응이 필요 이상으로 진행되어, 얻어지는 β-피넨 중합체가 겔상으로 되어 열가소성을 잃어, 본 발명의 목적을 달성하지 못할 우려가 있기 때문이다.

<40> 본 발명에 있어서는, 이와 같은 2 관능성 비닐 화합물로서, 분자 내에 2 개의 비닐기를 갖는 것이면, 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로는, m-디이소프로페닐벤젠, p-디이소프로페닐벤젠, m-디비닐벤젠, p-디비닐벤젠, 1,4-시클로헥산디메탄올디비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르 등을 들 수 있고, 특히, 경제성이나 반응성 등의 관점에서, m-디이소프로페닐벤젠이 유리하게 사용된다.

<41> 본 발명의 β-피넨 중합체를 제조함에 있어서, β-피넨을 단독으로 사용하는 경우, 그 중합은, 카티온 중합, 라디칼 중합 및 배위 중합 중 어느 것에 의해서도 진행되지만, β-피넨과 그 밖의 단량체로 이루어지는 단량체군을 사용하는 경우, 이러한 단량체군의 공중합은, 단량체의 종류에 따라 카티온 공중합, 라디칼 공중합 또는 배위 중합 중 어느 것에 의해서 진행되게 된다. 본 발명에 있어서는, β-피넨을 카티온 중합, 혹은 β-피넨과 카티온성 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을 카티온 공중합함으로써, 목적으로 하는 중합체를 유리하게 얻을 수 있다. 이하, 카티온 중합 내지 카티온 공중합에 의한 본 발명의 β-피넨 중합체의 제조에 대하여 상세히 서술한다.

<42> 본 발명에 따른 β-피넨 중합체를 제조함에 있어서, β-피넨을 카티온 중합, 혹은 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을 카티온 공중합시킬 때의 형태로는, 벌크 중합법, 용액 중합법, 분산 중합법 등의 종래부터 공지된 각종 중합법 중 어느 것이나 채용할 수 있다.

<43> 또, 카티온 중합 또는 카티온 공중합시에 사용되는 루이스산 촉매에 있어도 종래부터 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 루이스산 촉매로는, BF_3, BBr_3, AlF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, WCl_6, $MoCl_5$, $SbCl_5$, $TeCl_2$, $ZnCl_2$ 등의 금속 할로겐화물 ; Et_3Al, Et_2AlCl, $EtAlCl_2$, $Et_3Al_2Cl_3$, $(i\text{-}Bu)_3Al$, $(i\text{-}Bu)_2AlCl$, $(i\text{-}Bu)AlCl_2$, Me_4Sn, Et_4Sn, Bu_4Sn, Bu_3SnCl 등의 금속 알킬 화합물 ; $Al(OR)_{3-x}Cl_x$ 나 $Ti(OR)_{4-y}Cl_y$ [R 은 알킬기 혹은 아릴기를 나타내고, x 는 1 또는 2, y 는 1 ~ 3 의 정수를 각각 나타낸다] 등의 금속 알콕시 화합물을 들 수 있다. 특히, $AlCl_3$, Et_2AlCl, $EtAlCl_2$, $Et_3Al_2Cl_3$, BCl_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $Ti(OR)_{4-y}Cl_y$ 가 반응 활성이 높고, 선택성이 양호한 점에서 유리하게 사용된다.

<44> 또한, 루이스산 촉매는 단량체 100 중량부에 대해 0.001 ~ 100 중량부, 바람직하게는 0.005 ~ 50 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 10 중량부가 되는 양적 비율로 사용된다. 이러한 루이스산 촉매의 사용량이 지나치게 적으면 반응이 중합의 완료 전에 정지되어 버릴 우려가 있고, 반대로 지나치게 많으면 경제적이지 못하다.

<45> 상기 서술한 바와 같이, 본 발명에 관련된 β-피넨 중합체를 제조하는 하나의 방법에 있어서는, β-피넨을 중합, 혹은 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을 공중합시킴에 있어서, 2 관능성 비닐 화합물이 첨가되지만, 다른 하나의 방법에 있어서는, 이러한 2 관능성 비닐 화합물을 사용하지 않고, 개시제와 루이스산의 조합으로 이루어지는 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여, 카티온 중합시키는 것에 의해서도, 본 발명에 따른 β-피넨 중합체를 유리하게 얻을 수 있다. 이와 같은 리빙카티온 중합 촉매를 사용하여 β-피넨 등을 중합 내지 공중합시킨 경우, 연쇄 이동 반응이나 프로톤 개시 반응 등의 부반응을 유리하게 억제할 수 있다.

또한, 리빙카티온 중합의 수법으로서는, 예를 들어, J. P. Kennedy 들의 저서 (CarbocationicPolymerization, John Wiley & Sons, 1982) 나, K. Matyjaszewski 들의 저서 (Cationic Polymerizations, Marcel Dekker, 1996) 등에 기재되어 있는 수법 등이 채용된다.

<46> 여기에서, 리빙카티온 중합 촉매에 있어서의 루이스산으로는, 상기 서술한 종래부터 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 또, 이러한 루이스산과 조합되어 사용되는 개시제란, 루이스산과 반응하여 탄소 카티온을 발생시키는 것으로, 이와 같은 특질을 갖는 것이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로는, 알킬비닐에테르-염화 수소 부가체, α-클로로에틸벤젠, α-클로로이소프로필벤젠 [이하, 쿠밀클로라이드라고도 한다], 1,4-비스(α-클로로이소프로필)벤젠 [이하, p-DCC 또는 p-디쿠밀클로라이드라고도 한다], 1,3-비스(α-클로로이소프로필)벤젠 [이하, m-DCC 또는 m-디쿠밀클로라이드라고도 한다], 1,3-비스(α-클로로이소프로필)-5-t-부틸벤젠, 1,3,5-트리스(α-클로로이소프로필)벤젠, t-부틸클로라이드, 2-클로로-2,4,4-트리메틸펜탄 등의 염소계 개

시제 ; 알킬비닐에테르-아세트산 부가체, α-아세톡시에틸벤젠, α-아세톡시이소프로필벤젠, 1,4-비스(α-아세톡시이소프로필)벤젠, 1,3-비스(α-아세톡시이소프로필)벤젠 등의 에스테르계 개시제 ; a-히드록시에틸벤젠, α-히드록시이소프로필벤젠, 1,4-비스(α-히드록시이소프로필)벤젠, 1,3-비스(α-히드록시이소프로필)벤젠 등의 알코올계 개시제 등을 들 수 있다. 이들을 단독, 혹은 혼합물로 하여 사용할 수 있다. 특히, 쿠밀클로라이드, p-DCC, m-DCC 등의 염소계 개시제가 반응성이 높고, 선택성이 양호한 점에서 유리하게 사용된다.

<47> 또, 상기 서술한 개시제는, β-피넨 또는 단량체군의 주입비에 따라, 원하는 중합체의 분자량을 설정할 수 있는 점에서, 사용하는 β-피넨 또는 단량체군의 100 중량부에 대해 0.001 ~ 1.0 중량부, 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 중량부가 되는 양적 비율로 사용된다. 이러한 개시제의 사용량이 적으면 개시제의 효과가 충분히 발휘되지 않고, 반대로 지나치게 많으면 분자량의 저하를 발생시키기 때문이다.

<48> 또한, 양호한 β-피넨 중합체를 얻기 위해서는, 유리하게는 리빙카티온 중합 촉매와 함께 전자 공여제가 사용된다. 전자 공여제를 사용함에 따라, 부반응의 발생을 보다 억제할 수 있다. 이와 같은 전자 공여제로는, 종래부터 공지된 것을 한정없이 사용할 수 있다. 구체적으로는, 디에틸에테르 (Et_2O), 메틸-t-부틸에테르, 디부틸에테르 등의 에테르류 ; 아세트산에틸 (EtOAc), 아세트산메틸, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산프로필 등의 에스테르류 ; 피리딘, 2-메틸피리딘, 2,6-디메틸피리딘, 2,6-디-t-부틸피리딘, 2,6-디페닐피리딘, 2,6-디-t-부틸-4-메틸피리딘 등의 피리딘류 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 아민류 ; 디메틸아세트아미드, 디에틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 디메틸술폭사이드 등의 술폭사이드류 등을 들 수 있다. 특히, 디에틸에테르나 아세트산에틸 등이 경제성 및 반응 후의 제거가 용이한 점에서 바람직하게 사용된다.

<49> β-피넨, 혹은 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을 용액 중합법에 따라 카티온 중합 내지 카티온 공중합시킴에 있어서는, β-피넨 또는 단량체군의 농도는, 중합계 전체량에 대해 1 ~ 90 중량%, 바람직하게는 10 ~ 80 중량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 50 중량% 가 되도록 조제된다. 이러한 농도가 1 중량% 미만에서는 생산성이 낮아지고, 한편, 90 중량% 를 초과하면 중합열의 제거가 곤란해지기 때문이다.

<50> 또, 용액 중합법에 의해 카티온 중합 또는 카티온 공중합을 실시할 때의 용매로는, β-피넨 또는 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군이 용해되고, 연쇄 이동이 적은 용매이면 특별히 한정되지 않는다.
폴리머의 중합 조건하에서의 용해성이나 반응성 등의 관점에서, 할로겐화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 지방족 탄화수소 등에서 임의로 선택되고, 단독 용매 또는 2 종 이상을 혼합하여 이루어지는 혼합 용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 염화 메틸렌, 클로로포름, 1,1-디클로르에탄, 1,2-디클로르에탄, n-프로필클로라이드, 1-클로로-n-부탄, 2-클로로-n-부탄 등의 할로겐화 탄화수소계 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데카린 등의 지방족 탄화수소계 용매 등에서 선택된 단독 용매, 또는 2 종 이상을 혼합하여 이루어지는 혼합 용매가 유리하게 사용된다.

<51> 또한, 용액 중합법에 따라 카티온 중합 내지 카티온 공중합시킬 때의 반응 온도는, 통상적으로 -120℃ ~ 100℃, 바람직하게는 -100℃ ~ 50℃, 더욱 바람직하게는 -80℃ ~ 0℃ 가 되도록 설정된다. 반응 온도가 지나치게 높으면, 반응의 제어가 곤란해져 재현성을 얻기 어려워질 우려가 있고, 지나치게 낮으면 경제성이 나빠진다.

<52> 또, 상기 서술한 카티온 중합 및 카티온 공중합 뿐만 아니라, 라디칼 중합이나 라디칼 공중합, 또한 배위 중합이나 배위 공중합을 실시할 때의 반응 시간은, 특별히 한정되지 않고, 중합의 종류, 중합 촉매의 종류나 양, 반응 온도, 반응 설비 등의 조건에 따라, 소망하는 특성을 갖는 β-피넨 중합체가 얻어지도록 적절히 결정되게 된다. 통상적으로는 1 초 ~ 100 시간 정도, 바람직하게는 30 초 ~ 20 시간 정도, 더욱 바람직하게는 1 분 ~ 5 시간 정도이다.

<53> 그리고, 상기 서술한 용액 중합법에 따라, β-피넨을 중합 내지 β-피넨과 카티온 중합성 단량체로 이루어지는 단량체군을 공중합시킨 후에는, 예를 들어, 재침전, 가열하에서의 용매 제거, 감압하에서의 용매 제거, 수증기에 의한 용매의 제거 (코아귤레이션), 압출기에서의 탈기 용매 제거 등의 중합체를 용액으로부터 단리시킬 때의 통상적인 조작에 의해, 반응 혼합물로부터 분리, 취득할 수 있다.

<54> 이와 같이 하여 얻어진 β-피넨 중합체의 분자량은, 중합 용액의 점도나 용융 점도, 성형성, 성형품의 강도, 내열성의 면에서, 중량 평균 분자량으로 9 만 ~ 100 만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 9 만 ~ 50 만, 더욱 바람직하게는 9 만 ~ 25 만 이하이다. 중합체의 분자량이 지나치게 크면, 중합 용액의 점도가 높아져 중합

체의 생산성이 나빠지거나, 또, 중합체의 용융 점도가 높아져 성형성이 악화될 우려가 있기 때문이다. 한편, 분자량이 지나치게 작으면, 중합체를 사용하여 얻어지는 성형품의 강도가 저하됨과 함께, 유리 전이 온도가 80℃ 미만이 되어, 충분한 내열성을 발휘할 수 없기 때문이다.

<55> 또, β-피넨 중합체의 유리 전이 온도는, 내열성, 성형성, 성형품의 강도, 내열성의 면에서, 80℃ 이상 350℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 85℃ 이상 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 90℃ 이상 200℃ 이하이다.

유리 전이 온도가 지나치게 높으면, 중합체의 용융 점도가 높아져 성형성이 나빠진다. 그 한편, 유리 전이 온도가 지나치게 낮으면, 성형품의 내열 사용 온도가 낮아지기 때문에 실용적이지 않다.

<56> 여기에서, 본 명세서 및 청구 범위에 있어서, β-피넨 중합체의 중량 평균 분자량은, JIS-K-0124-2002 「고속 액체 크로마토그래피 통칙」에 규정되어 있는 사이즈 배제 크로마토그래피의 수법에 따라 구해진 것으로서, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정되는 시차 굴절 검출기의 값과, 표준 폴리스티렌의 교정 곡선으로부터 구해진 것이다. 또, 유리 전이 온도에 대해서는, JIS-K-7121-1987 「플라스틱의 전이 온도 측정 방법」에서 규정되어 있는 수법에 따라 측정된 것으로서, 그에 있어서의 중간점 유리 전이 온도 (T_{mg}) 가 본 명세서 및 청구 범위에 있어서의 유리 전이 온도를 의미한다.

<57> 그런데, 얻어진 β-피넨 중합체에 대해서는, 수소화, 즉, 중합체 내부에 존재하는 올레핀성 탄소-탄소 2 중 결합에 대해 수소 첨가를 하는 것이 효과적이다. 또, β-피넨과, 방향 고리를 함유하는 카티온 중합성 단량체, 라디칼 중합성 단량체 또는 배위 중합성 단량체를 공중합시켜 얻어진 중합체에 대해서는, 그 내부에 존재하는 방향족성 2 중 결합에 대해 수소 첨가를 하는 것도 효과적이다. 이와 같은 수소화에 의해, 보다 우수한 내열성 등을 발휘하는 β-피넨 중합체가 얻어지는 것이다.

<58> 여기에서, 본 발명의 β-피넨 중합체에 대한 수소 첨가는, 종래부터 공지된 각종 수법에 따라 실시할 수 있다.

또, 수소 첨가시에 사용되는 촉매 (수소 첨가 촉매) 도 일반적으로 올레핀류나 방향족 화합물의 수소화 반응에 사용되는 것이면, 어떤한 것이어도 사용할 수 있고, 예를 들어, (1) 팔라듐, 백금, 니켈, 로듐, 루테늄 등의 천이금속을 카본, 알루미나, 실리카, 규조토 등의 담체에 담지하여 이루어지는 담지형 금속 촉매나, (2) 티탄, 코발트, 니켈 등의 유기 천이금속 화합물과 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 주석 등의 유기 금속 화합물로 이루어지는 균일계 촉매, 또한 (3) 로듐, 루테늄 등의 금속 착물 촉매 등을 들 수 있다.

<59> 구체적으로는, 상기 (1) 의 담지형 금속 촉매로는, 니켈/실리카, 니켈/규조토, 니켈/알루미나, 팔라듐/카본, 팔라듐/실리카, 팔라듐/규조토, 팔라듐/알루미나, 백금/실리카, 백금/알루미나, 로듐/실리카, 로듐/알루미나, 루테늄/실리카, 루테늄/알루미나 등의 촉매를 들 수 있다. 또, 상기 (2) 의 균일계 촉매로는, 아세트산코발트/트리에틸알루미늄, 트리옥틸산니켈/트리이소부틸알루미늄, 니켈아세틸아세토네이트/트리이소부틸알루미늄, 티타노센디클로라이드/n-부틸리튬, 지르코노센디클로라이드/sec-부틸리튬, 테트라부톡시티타네이트/디메틸마그네슘 등의 조합을 들 수 있다. 또한, 상기 (3) 의 금속 착물 촉매로는, 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐, 디하이드라이도테트라(트리페닐포스핀)루테늄, 하이드라이도(아세토니트릴)트리스(트리페닐포스핀)루테늄, 카르보닐클로로하이드라이도트리스(트리페닐포스핀)루테늄, 카르보닐디하이드라이도트리스(트리페닐포스핀)루테늄 등을 들 수 있다. 이들 수소 첨가 촉매 중에서도 (1) 의 담지형 금속 촉매는, 수소화 반응 후에, 수소첨가 촉매를 여과에 의해 분리 회수할 때에 중합 촉매도 함께 분리 회수할 수 있다는 이점을 갖는 점에서 특히 유리하게 사용된다.

<60> 또, 수소 첨가시의 반응 온도는, 통상적으로는 -20 ~ 250℃, 바람직하게는 -10 ~ 220℃, 보다 바람직하게는 0 ~ 200℃ 의 범위 내로 설정되고, 수소 압력은, 통상적으로는 0.1 ~ 100kg/㎠, 바람직하게는 0.5 ~ 70kg/㎠, 보다 바람직하게는 1 ~ 50kg/㎠ 로 수소 첨가가 실시된다. 수소 압력이 지나치게 낮으면, 수소화 속도가 느려지고, 지나치게 높으면 고내압 반응 장치가 필요해진다. 또한, 반응 온도는, 중합체가 열 분해되지 않을 정도의 온도가 되며, 통상적으로는 300℃ 이하, 바람직하게는 250℃ 이하에서 실시되지만, 반응 온도가 지나치게 낮으면 반응 속도가 느려져, 반응이 완료되지 못할 우려가 있다.

<61> 또한, 수소 첨가를 행할 때의 용매로는, 중합체가 용해되고, 촉매 불활성인 유기 용매이면 특별히 한정되지 않지만, 중합체의 수소 첨가물의 용해성이나 반응성면에서 지방족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 및 방향족 탄화수소 등에서 임의로 선택되는 단독 또는 혼합 용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데카린 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용매 ; 염화 메틸렌, 클로로포름, 1,1-디클로르에탄, 1,2-디클로르에탄, n-프로필클로라이드, 1-클로로-n-부탄, 2-클로로-n-부탄 등의 할로겐화 탄화수소계 용매를 들 수 있고, 이들 중의 1 종 또는 2 종 이상이 유리하게 사

용된다. 이들 중에서도, 용해성이나 반응성의 면에서, 특히 탄화수소계 용매가 바람직하다. 또한, 유기 용매는 중합 반응시에 사용한 용매와 동일해도 되고, 중합 반응액에 그대로 수소 첨가 촉매를 첨가하여 반응(수소 첨가) 시킬 수도 있다.

<62> 또, 수소 첨가에 필요로 하는 반응 시간은, 통상적으로는 0.1 ~ 10 시간이고, 수소 첨가 전의 중합체에 있어서의 불포화 2 중 결합 (탄소-탄소 2 중 결합) 의 70% 이상이 포화될 때까지 수소가 첨가되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이 포화될 때까지 수소 첨가를 계속하는 것이 바람직하다. 이로써, 내후성이 우수한 지환식 탄화수소계 중합체가 유리하게 얻어진다. 또한, 수소 첨가된 중합체에 있어서의 불포화 2 중 결합 (탄소-탄소 2 중 결합) 의 수소 첨가율은, 일반적으로는 요오드가 적정법, 적외 분광 스펙트럼 측정, 핵자기 공명 스펙트럼 (^{1}H-NMR 스펙트럼) 측정 등의 분석 수단을 이용하여 산출할 수 있다.

<63> 본 명세서 및 청구 범위에 있어서, β-피넨 중합체의 올레핀성 2 중 결합에 대한 수소 첨가율은, 중수소화 클로로포름을 용매로서 사용한 핵자기 공명 스펙트럼 (^{1}H-NMR 스펙트럼) 측정에 의해 산출된 것을 이용하여 평가하고 있다. 구체적으로는, 중수소화 클로로포름을 용매로서 사용하고, 테트라메틸실란의 프로톤을 0ppm 로 하는 ^{1}H-NMR 스펙트럼에 있어서, δ = 4.0 ~ 6.0ppm 으로 검출된 시그널의 적분값, 즉 올레핀성 2 중 결합의 프로톤에서 유래하는 시그널의 적분값인 수치 : A 와, δ = 0.5 ~ 2.5ppm 으로 검출된 시그널의 적분값, 즉 포화 탄화수소의 프로톤에서 유래하는 시그널의 적분값인 수치 : B 를 산출하고, 그들의 비 : [A/B] 로 평가하고 있는 것이다. 이러한 비 : [A/B] 는, 수소 첨가율이 높아짐에 따라 작아지는 것으로, 본 발명의 β-피넨 중합체에 있어서는, 그 비가 0 이상 0.003 이하인 것, 보다 바람직하게는 0 이상 0.0003 이하인 것이 바람직하다.

<64> 또, 상기 서술한 방법에 따름으로써, 비중이 1.0 미만이고, 또한 10% 중량 감소 온도가 400℃ 이상인 β-피넨 중합체를 제조할 수 있다. 본 명세서 및 청구 범위에 있어서, 비중이란, JIS-K-7112-1999 에 있어서의 A 법에 따라 측정된 것이다. 또, 10% 중량 감소 온도란, JIS-K-7120-1987 「플라스틱의 열중량 측정 방법」에 규정되어 있는 질량 감소율이 10% 에 도달한 온도이며, 구체적으로는, 충분히 건조시켜, 용매를 제거한 샘플 (β-피넨 중합체) 을 100㎖/분의 질소 기류하에서 승온 속도 : 10℃/분으로, 25℃ 에서 500℃ 까지 승온시킴과 함께, 그 승온 시의 열중량 감소를 측정하여, 초기 중량으로부터 10%, 중량이 감소한 온도를 의미하는 것이다.

<65> 그런데, 본 발명에 관련된 β-피넨 중합체에 있어서는, 2 관능성 비닐 화합물을 사용하지 않는 경우에는 분기 구조를 갖지 않고, 또, 2 관능성 비닐 화합물을 사용한 경우에도 그 사용량이 적기 때문에, 복잡하게 가교된 그물코 형상 구조를 갖지 않고, 이른바, 장사슬 분기 구조를 가지며, 열가소성을 갖는다. 따라서, 프레스 성형, 압출 성형, 사출 성형 등의 성형 가공이 가능하다. 또한, 본 발명의 지환식 탄화수소계 중합체를 사용하여 성형품으로 하는 경우에는, 성형시에 안정제, 활제, 안료, 내충격성 개량제, 가공 보조제, 보강제, 착색제, 난연제, 내후성 개량제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 곰팡이 방지제, 항균제, 광 안정제, 대전 방지제, 실리콘 오일, 블로킹 방지제, 이형제, 발포제, 향료 등의 각종 첨가제 ; 유리 섬유, 폴리에스테르 섬유 등의 각종 섬유 ; 탤크, 마이카, 몬모릴로나이트, 실리카, 목분 (木粉) 등의 충전제 ; 각종 커플링제 등의 성분을 필요에 따라 배합할 수 있다.

<66> 본 발명의 β-피넨 중합체를 성형함으로써, 투명성 및 내열성이 우수한 성형품, 구체적으로는, 전체 광선 투과율이 90% 이상이고, 또한 10% 중량 감소 온도가 400℃ 이상인 성형품을 얻을 수 있다. 본 명세서 및 청구 범위에 있어서의 전체 광선 투과율은, JIS-K-7361-1-1997 「플라스틱-투명 재료의 전체 광선 투과율의 시험 방법- 제 1 부 : 싱글빔법」에 따라 측정되는 값이다.

<67> 그리고, 본 발명에 따른 β-피넨 중합체나, 이러한 중합체를 사용하여 얻어진 성형품에 있어서는, 그 용도는 특별히 제한되지 않고, 종래의 투명 수지와 동일하게 여러 가지의 용도로 사용할 수 있다. 예를 들어, 광학 시트, 광 디스크, 광학 렌즈, 액정 표시 장치용의 위상차판, 도광판, 확산판, 편광판 보호막, 디스플레이 전면판, 자동차용 라이트 커버, 렌즈 커버, 계기 커버 등에 사용할 수 있다.

실 시 예

<68> 이하에, 본 발명의 실시예를 몇 가지 예시하여, 본 발명을 더욱 구체적으로 명확하게 하지만, 본 발명은 이와 같은 실시예의 기재에 의해 전혀 제약받지 않는 것은 말할 필요도 없다. 또, 본 발명에는, 이하의 실시예

이외에도, 또한 상기한 구체적 기술 이외에도, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 당업자의 지식에 기초하여 다양한 변경, 수정, 개량 등을 추가할 수 있는 것이 이해될 것이다.

<69> 또한, 이하의 예에 있어서, β-피넨의 반응률, 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량, 수소 첨가율, 전체 광선 투과율, 유리 전이 온도, 10% 중량 감소 온도, 굴절률 (nD), 비중, 굽힘 탄성률, 아베수, 광탄성 계수, 흡수율 및 선팽창 계수는, 각각 하기와 같이 하여 구하였다.

<70> - 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량 -

<71> JIS-K-0124-2002 「고속 액체 크로마토그래피 통칙」에 규정되어 있는 사이즈 배제 크로마토그래피의 수법에 따라, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정된 시차 굴절 검출기의 값과, 표준 폴리스티렌의 교정 곡선으로부터 구하였다. GPC 장치로서 닛폰 분광 주식회사 제조 : PU-980 펌프 (품번) 및 동사 제조 : 930-RI 시차 굴절계 (품번), 컬럼으로서 쇼와덴코 주식회사 제조 : Shodex (상품명, 품번 : GPC K-805L) 2 개를 직렬로 연결한 것을 사용하였다. 측정시에 있어서는, 테트라히드로푸란을 용매로서 사용하고, 40℃ 의 조건에서 측정하였다.

<72> - 수소 첨가율 -

<73> 중수소화 클로로포름을 용매로 하고, 테트라메틸실란 (TMS) 을 0ppm 으로 하고, Varian 제조, Gemini 2000 (품번) 400MHz 를 이용하여, ^{1}H-NMR 스펙트럼을 얻었다. 측정은 실온에서 실시하였다. 수소 첨가율은, 수소 첨가 전의 스펙트럼에 있는 불포화 결합에서 기인하는 4.0 ~ 6.0ppm 의 피크의 감소에 의해 결정하였다.

이 때, ^{1}H-NMR 스펙트럼에 있어서의 δ = 4.0 ~ 6.0ppm 으로 검출되는 시그널 (올레핀성 2 중 결합의 프로톤에서 유래하는 시그널) 의 적분값 : A 와, δ = 0.5 ~ 2.5ppm 으로 검출되는 시그널 (포화 탄화 수소의 프로톤에서 유래하는 시그널) 의 적분값 : B 의 비 : [A/B] 를 올레핀비 (Q) 로 하였다.

<74> - 유리 전이 온도 -

<75> JIS-K-7121-1987 「플라스틱의 전이 온도 측정 방법」에 규정되어 있는 수법에 따라 측정하고, 그에 있어서의 중간점 유리 전이 온도 (Tmg) 를 유리 전이 온도로 하였다. 또한, 측정 장치로서 세이코 인스트루먼트 주식회사 (현 세이코 인스트루 주식회사) 제조의 SSC-5200 (품번) 을 사용하였다.

<76> - 10% 중량 감소 온도 -

<77> JIS-K-7120-1987 「플라스틱의 열 중량 측정 방법」에 준하여 측정하였다. 측정 장치로서 세이코 인스트루먼트 주식 회사 (현 세이코 인스트루 주식회사) 제조의 SSC-5200 (품번) 을 사용하였다.

<78> - 전체 광선 투과율 -

<79> JIS-K-7361-1-1997 「플라스틱-투명 재료의 전체 광선 투과율의 시험 방법-제 1 부 : 싱글빔법」에 따라 측정하였다. 측정 장치로는, 무라카미 색채 연구소 제조의 헤이즈 미터 HR-100 (품번) 을 사용하였다.

<80> - 굴절률 (nD) -

<81> ATAGO 사 제조의 RX-2000 (품번) 을 사용하여, 25℃ 의 조건에서 측정하였다.

<82> - 비중 -

<83> JIS-K-7112-1999 의 A 법에 준하여 측정하였다.

<84> - 굽힘 탄성률 및 굽힘 강도 -

<85> 각 중합체의 시험편을 준비하고, 이러한 시험편을 사용하여, JIS-K-7171 에 준하여, 오토 그래프 (주식회사 시마즈 제작소 제조) 를 사용하여, 23℃ 에 있어서의 굽힘 탄성률을 측정하였다. 또, 최대점 응력을 굽힘 강도로 하였다.

<86> - 아베수 -

<87> ATAGO 사 제조의 아베 굴절계 DR-M2 (품번) 를 이용하여, 25℃ 의 조건에서 측정하였다.

<88> - 광탄성 계수 -

<89> 각 중합체로 이루어지는 두께 : 200㎛ 의 필름을 [중합체의 Tg-20]℃ 의 온도에서 하룻밤, 어닐한 후, [Tg+20]

℃ 의 온도에서 필름의 장축 방향으로 인장 응력을 가하고, 그 때의 리타데이션을 엘립소미터 M220 (닛폰 분광 주식회사 제조) 으로 측정하고, 응력에 대한 리타데이션의 변화량으로부터 광탄성 계수를 산출하였다.

<90> - 흡수율 -

<91> JIS-K-7209-2000 의 A 법에 준하여 측정하였다.

<92> - 선팽창 계수 -

<93> 각 중합체의 시험편을 준비하고, 이러한 시험편을 사용하여, JIS-K-7197 에 준하여 선팽창 계수를 측정하였다. 또한, 측정 장치로는, 브루커 · 에이엑스에스 주식회사 제조의 TMA4000SA (품번) 를 사용하였다.

<94> - 중합체 1 의 제조 및 평가 -

<95> 충분히 건조시킨 유리제 콕이 부착된 플라스크 내에, 탈수시킨 헥산 (와코 준야쿠 공업 주식회사 제조) : 11.6 ㎖, 탈수시킨 디클로로메탄 (동사 제조) : 13.0㎖, β-피넨 (동사 제조) : 2.3㎖, 및, m-디이소프로페닐벤젠 (토쿄 화성 공업 주식회사 제조) : 0.05㎖ (β-피넨의 100 중량부에 대해 3.48 중량부) 를 질소 기류하에서 첨가하고, 교반하여 균일하게 용해시켜, -78℃ 로 냉각시킨 후, 루이스산인 $EtAlCl_2$ 의 헥산 용액 (칸토 화학 주식회사 제조, 농도 : 1.0㏖/ℓ) : 1.18㎖ 를 첨가하고, 중합을 개시하였다.

<96> 반응은, 반응액 내에서 겔화되지 않고 진행되며, 1 시간 반응시킨 후, 반응액에 메탄올을 10㎖ 첨가하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 메탄올에 재침전시킨 후, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, 테트라히드로푸란에 모두 가용인 β-피넨 중합체 (중합체 1) : 2.1g 을 얻었다. 또한, 수율은 100% 이었다. 얻어진 중합체 1 의 중량 평균 분자량은 204,300 이고, 유리 전이 온도는 90℃ 이었다.

<97> - 중합체 2 의 제조 및 평가 -

<98> 중합체 1 을 제조했을 때의 조건 중, m-디이소프로페닐벤젠의 사용량을 0.033㎖ (β-피넨의 100 중량부에 대해 2.32 중량부) 로 변경한 것 이외에는, 중합체 1 의 경우와 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 반응은 겔화되지 않고 진행되며, 1 시간 반응시킨 후, 중합체 1 의 경우와 동일한 조작을 실시하여, β-피넨 중합체 (중합체 2) : 2.0g 을 얻었다. 또한, 수율은 100% 이었다. 얻어진 중합체 2 의 중량 평균 분자량은 90,600 이고, 유리 전이 온도는 88℃ 이었다.

<99> - 중합체 3 의 제조 및 평가 -

<100> β-피넨 및 루이스산의 첨가 순서를 바꿔 중합을 실시한 것 이외에는, 중합체 2 를 제조했을 때와 동일하게 합성을 실시하였다. 즉, 충분히 건조시킨 유리제 콕이 부착된 플라스크 내에 탈수시킨 헥산 : 11.6㎖, 탈수시킨 디클로로메탄 : 13.0 ㎖, 및 루이스산인 $EtAlCl_2$ 의 헥산 용액 (농도 : 1.0㏖/ℓ) : 1.18㎖ 를 질소 기류하에서 첨가하고, 교반하여 균일하게 용해시켜, -78℃ 로 냉각시킨 후, β-피넨 : 2.3㎖ 및 m-디이소프로페닐벤젠 : 0.033㎖ (β-피넨의 100 중량부에 대해 2.32 중량부) 의 혼합물을 플라스크 내에 적하시키고, 중합을 개시하였다. 반응은 겔화되지 않고 진행되며, 1 시간 반응시킨 후, 중합체 2 의 경우와 동일한 조작을 실시하여, β-피넨 중합체 (중합체 3) : 2.1g 을 얻었다. 또한, 수율은 100% 이었다. 얻어진 중합체 3 의 중량 평균 분자량은 114,000 이고, 유리 전이 온도는 89℃ 이었다.

<101> - 중합체 4 · 성형품 1 의 제조 및 평가 -

<102> 교반 장치가 부착된 내압 용기를 준비하고, 그 내부에 대해 충분히 질소 치환을 실시한 후, 충분히 탈수시킨 헥산, 및 중합체 1 : 2.0g 을 투입하고, 충분히 용해시켰다. 이어서, 팔라듐/알루미나 담지형 촉매 (와코 준야쿠 공업 주식회사 제조, Pd : 5%) : 500㎎ 을 첨가하고, 10㎏/㎠ 의 수소 분위기하에서, 90℃ 에서 7 시간, 수소 첨가 반응을 실시하였다. 이러한 반응 후, 반응액을 원심 분리하고, 여과를 실시하여 촉매를 제거한 후, 메탄올에 재침전시키고, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 1) 의 수소 첨가물 (중합체 4) : 2.0g 을 얻었다. 얻어진 중합체 4 의 수소 첨가율을 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 산출한 결과, 99.95% 이고, 또 올레핀비 (Q) 는 0.00003 이었다. 또한, 중합체 4의 중량 평균 분자량은 198,000 이고, 유리 전이 온도는 130℃ 이었다.

<103> 또한, 얻어진 중합체 4 를 프레스 온도 : 200℃, 프레스압 : 100㎏/㎠ 의 조건에서 프레스 성형을 실시하여, 두께 : 1㎜ 의 시트상 성형품 (성형품 1) 을 얻었다. 얻어진 성형품 1 의 전체 광선 투과율은 91.5%, 10% 중량 감소 온도는 460℃ 이었다. 성형품 1 에 대한 전체 광선 투과율 등의 측정 결과를 하기 표 1 에 나타

낸다.

<104> - 중합체 5 의 제조 및 평가 -

<105> 충분히 건조시킨 유리제 콕이 부착된 플라스크를 충분히 질소 치환한 후, 탈수시킨 n-헥산 : 44.1㎖, 탈수시킨 디클로로메탄 : 46.1㎖ 를 첨가하고, -78℃ 로 냉각시켰다. 또한, -78℃ 로 교반하면서, 증류 정제한 β-피넨 : 0.15㎖, 및 개시제인 m-디쿠밀클로라이드의 헥산 용액 (농도 : 0.96㏖/ℓ) : 0.052㎖ 를 첨가하였다. 또한, -78℃ 에서 유지한 상태에서 루이스산인 Et_2AlCl 의 헥산 용액 (농도 : 1.0㏖/ℓ) : 1.89㎖ 를 첨가한 결과, 반응액은 서서히 주황색으로 변화되었다. 즉시 β-피넨 : 7.04㎖ 를 3.5 시간에 걸쳐 첨가한 결과, 반응액은 점차 짙은 황색이 되고, 용액의 점도가 상승되었다.

<106> β-피넨의 첨가 종료 후, 1 시간 반응시킨 후, 반응액에 메탄올 : 4㎖ 를 첨가하고, 반응을 종료시켰다. 증류수 100㎖ 에 시트르산 : 5g 을 첨가한 수용액을 첨가하고, 5 분간 교반하였다. 수층을 빼내고, 증류수를 첨가하여 수층이 중성이 될 때까지 세정하여, 알루미늄 화합물을 제거하였다. 얻어진 유기층을 메탄올 : 1000㎖ 에 재침전시킨 후, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 5) : 6.8g 을 얻었다. 또한, 수율은 100% 이었다. 얻어진 중합체 5 의 중량 평균 분자량은 97,000, 수평균 분자량은 40,000, 유리 전이 온도는 93℃ 이었다.

<107> - 중합체 6 의 제조 및 평가 -

<108> 충분히 건조시킨 유리제 콕이 부착된 플라스크를 충분히 질소 치환한 후, 탈수시킨 n-헥산 : 237㎖, 탈수시킨 디클로로메탄 : 159㎖, 전자 공여제인 탈수시킨 디에틸에테르 : 0.7㎖ 를 첨가하고, -78℃ 로 냉각시켰다. 이어서, -78℃ 에서 교반하면서, 루이스산인 $EtAlCl_2$ 의 헥산 용액 (농도 : 1.0㏖/ℓ) : 9.3㎖ 를 첨가하였다.

또한, -78℃ 로 유지한 상태에서, 개시제인 p-디쿠밀클로라이드의 헥산 용액 (농도 : 0.1㏖/ℓ) : 3.7㎖ 를 첨가한 결과, 반응액이 붉은 주황색으로 변화되었다. 즉시 증류 정제된 β-피넨 : 70㎖ 를 1 시간에 걸쳐 반응액에 첨가한 결과, 반응액은 점차 진한 주황색이 되고, 용액의 점도가 상승되었다.

<109> β-피넨의 첨가 종료후, 1 시간 반응시킨 후, 반응액에 메탄올 : 30㎖ 를 첨가하고 반응을 종료시켰다. 증류수 : 100㎖ 에 시트르산 : 5g 을 첨가한 수용액을 첨가하고, 5 분 교반하였다. 수층을 빼내고, 증류수를 첨가하여 수층이 중성이 될 때까지 세정하여, 알루미늄 화합물을 제거하였다. 얻어진 유기층을 메탄올과 아세톤의 혼합 용매 (메탄올/아세톤 = 50/50[vol%]) : 5000㎖ 를 사용하여 재침전시킨 후, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 6) : 61.3g 을 얻었다. 또한, 수율은 100% 이었다. 얻어진 중합체 6 의 중량 평균 분자량은 116,000, 수평균 분자량은 51,000, 유리 전이 온도는 95℃ 이었다.

<110> - 중합체 7·성형품 2 의 제조 및 평가 -

<111> 중합체 4 를 제조했을 때의 조건 중, 중합체 1 대신에 중합체 5 를 6.0g 사용한 것 이외에는 중합체 4 의 경우와 동일하게 하여, 중합체 5 에 대한 수소 첨가 반응을 실시하여, 중합체 5 의 수소 첨가물 (중합체 7) : 6.0g 을 얻었다. 얻어진 중합체 7 의 수소 첨가율을 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 산출한 결과, 99.98% 이고, 올레핀비 (Q) 는 0.00001 이었다. 또, 중합체 7 의 중량 평균 분자량은 95,000, 유리 전이 온도는 130℃ 이었다.

<112> 또한, 얻어진 중합체 7 을 프레스 온도 : 200℃, 프레스압 : 100㎏/㎠ 의 조건에서 프레스 성형을 실시하여, 두께 : 1㎜ 의 시트상 성형품 (성형품 2) 을 얻었다. 얻어진 성형품 2 의 전체 광선 투과율은 92%, 10% 중량 감소 온도는 460℃, 비중은 0.93, 굽힘 강도는 65MPa, 굽힘 탄성률은 2500MPa, 흡수율은 0.1% 이하였다. 성형품 2 의 전체 광선 투과율 등의 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

<113> - 중합체 8·성형품 3 의 제조 및 평가 -

<114> 교반 장치가 부착된 내압 용기를 준비하고, 그 내부에 대해 충분히 질소 치환을 실시한 후, 충분히 탈수시킨 시클로헥산 : 90㎖, 및 전술한 중합체 6 을 30g 투입하고, 충분히 용해시켰다. 이어서, 팔라듐/알루미나 담지형 촉매 (Pd : 5%, N.E.Chemcat 사 제조) : 30g 을 첨가하고, 40㎏f/㎠ 의 수소 분위기하에서, 100℃ 에서 6 시간, 수소 첨가 반응을 실시하였다. 이러한 반응 후, 반응액에 시클로헥산 : 200㎖ 첨가하여 희석한 후, 반응액을 0.5㎛ 테프론 (등록 상표) 필터에 의해 여과하여, 촉매를 분리 제거한 후, 메탄올과 아세톤의 혼합 용매 (메탄올/아세톤 = 50/50[vol%]) 에 재침전시키고, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 6) 의 수소 첨가물 (중합체 8) : 29g 을 얻었다. 얻어진 중합체 8 의 수소 첨가율을 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측

정에 의해 산출한 결과, 99.9% 이고, 올레핀비 (Q) 는 0.00006 이었다. 또, 중합체 8 의 중량 평균 분자량은 112,000, 수평균 분자량은 50,800, 유리 전이 온도는 130℃ 이었다.

<115> 또한, 얻어진 중합체 8 을 프레스 온도 : 200℃, 프레스압 : 100kg/㎠ 의 조건에서 프레스 성형을 실시하여, 두께 1㎜ 의 시트상 성형품 (성형품 3) 을 얻었다. 얻어진 성형품 3 에 있어서는, 전체 광선 투과율은 92%, 10% 중량 감소 온도는 437℃, 굴절률 (nD) 은 1.505, 비중은 0.93, 굽힘 강도는 72MPa, 굽힘 탄성률은 2600MPa, 아베수는 61, 광 탄성 계수는 6.90×10^{-11}㎠/dyn, 흡수율은 0.1% 이하, 선팽창 계수는 6.5×10^{-5}(1/K) 이었다. 성형품 3 에 대한 전체 광선 투과율 등의 측정 결과를 하기 표 1 및 표 2 에 나타낸다.

<116> - 중합체 9 의 제조 및 평가 -

<117> 충분히 건조시킨 유리제 콕이 부착된 플라스크를 충분히 질소 치환한 후, 탈수시킨 메틸시클로헥산 : 45.0㎖, 탈수시킨 디클로로메탄 : 45.0㎖, 전자 공여제인 탈수시킨 디에틸에테르 : 0.16㎖ 를 첨가하고 -78℃ 로 냉각시켰다. 이어서, -78℃ 에서 교반하면서, 루이스산인 $EtAlCl_2$ 의 헥산 용액 (농도 : 1.04㏖/ℓ) : 1.92㎖ 를 첨가하였다. 또한, -78℃ 로 유지한 상태에서 개시제인 m-디쿠밀클로라이드의 메틸시클로헥산 용액 (농도 : 0.96㏖/ℓ) : 0.05㎖ 를 첨가한 결과, 반응액이 붉은 주황색으로 변화되었다. 즉시, 반응액에 증류 정제된 β-피넨 : 6.28㎖, α-메틸스티렌 : 0.67㎖, 및 2 관능성 비닐 화합물인 m-디이소프로페닐벤젠 : 0.14g (β-피넨과 α-메틸스티렌으로 이루어지는 단량체군의 100 중량부에 대해 2.30 중량부) 을 혼합한 모노머 용액을 2 시간에 걸쳐 첨가한 결과, 반응액은 점차 진한 주황색이 되고, 용액의 점도가 상승되었다.

<118> 모노머 용액의 첨가 종료 후, 1 시간 반응시킨 후, 중합 용액에 메탄올을 4㎖ 첨가하고 반응을 종료시켰다. 증류수 : 100㎖ 에 시트르산 : 5g 을 첨가한 수용액을 첨가하고, 5 분간 교반하였다. 수층을 빼내고, 증류수를 첨가하여 수층이 중성이 될 때까지 세정하여, 알루미늄 화합물을 제거하였다. 얻어진 유기층을 메탄올 : 1500㎖ 에 재침전시킨 후, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (β-피넨과 α-메틸스티렌의 공중합체) 인 중합체 9 를 7.28g 얻었다. 얻어진 중합체 9 를 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 조성비를 산출한 결과, α-메틸스티렌이 10.9 중량%, β-피넨이 89.1 중량% 로 이루어지는 공중합체이고, 중량 평균 분자량은 109,400, 수평균 분자량은 35,300, 유리 전이 온도는 98℃ 이었다.

표 1

<119>

	전체 광선 투과율 [%]	10% 중량 감소 온도 [℃]	비중	굽힘 강도 [Mpa]	굽힘 탄성률 [Mpa]	흡수율 [%]
성형품 1	91.5	460	-	-	-	-
성형품 2	92	460	0.93	65	2500	0.1 이하
성형품 3	92	437	0.93	72	2600	0.1 이하

표 2

<120>

	굴절률 (nD)	아베수	광탄성 계수 [㎠/dyn]	선팽창 계수 [1/K]
성형체 3	1.505	61	6.90×10^{-11}	6.5×10^{-5}

<121> 이러한 표 1 에 기재된 결과로부터도 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 β-피넨 중합체를 사용한 성형품에 있어서는, 투명성, 내열성 및 강도가 우수하고, 또한 경량인 것임이 확인되었다.

<122> 이상, 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명의 효과를 보다 명백하게 하기 위해 이하에 몇 가지 비교예를 나타낸다.

<123> - 중합체 10 의 제조 및 평가 -

<124> m-디이소프로페닐벤젠을 사용하지 않는 것 이외에는 중합체 1 과 동일하게 하여 중합을 실시하였다. 반응은 겔화되지 않고 진행되며, 1 시간 반응 후, 반응액을 메탄올에 재침전시켜, 얻어진 침전물을 충분히 건조시킴

으로써, β-피넨 중합체 (중합체 10) 를 2.0g 을 얻었다. 또한, 수율은 100% 이었다. 얻어진 중합체 10 의 중량 평균 분자량은 31,700 으로 작았다.

<125> - 중합체 11 의 제조 및 평가 -

<126> 중합체 1 을 제조했을 때의 조건 중, m-디이소프로페닐벤젠의 사용량을 0.083㎖ (β-피넨 100 중량부에 대해 5.81 중량부) 로 변경한 것 이외에는, 중합체 1 의 경우와 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 반응액은 겔화되고, 고화되었다. 1 시간 반응 후, 중합 용액을 메탄올에 재침전시켜, 얻어진 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 11) 를 얻었으나, 얻어진 중합체 11 은, 유기 용매에 불용이었다.

<127> - 중합체 12 의 제조 및 평가 -

<128> 비특허문헌 2 에 기재된 방법에 의해, 2,6-디-t-부틸-4-메틸피리딘을 첨가하고, β-피넨을 카티온 중합에 의해 중합시켰다. 구체적으로는, β-피넨의 사용량을 0.58㎖ 로 하고, m-디이소프로페닐벤젠을 이용하지 않고, 2,6-디-t-부틸-4-메틸피리딘 : 0.10g 을 첨가한 것 이외에는 중합체 1 의 경우와 동일하게 하여, 중합을 실시하여, 지환식 탄화수소계 중합체 (중합체 12) 를 얻었다. 비특허문헌 2 에는, 수평균 분자량이 39,900 이고, 중량 평균 분자량이 84,600 인 중합체 (β-피넨 중합체) 가 얻어진다고 기재되어 있으나, 분자량의 측정에 사용하는 폴리스티렌 환산으로 구하는 GPC 측정은, 사용하는 측정 용매나 칼럼의 종류에 의해, 상대 분자량이 상이한 것이 알려져 있고, 본발명자들이 얻어진 중합체 12 의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 수평균 분자량은 25,100, 중량 평균 분자량은 54,700 이었다.

<129> - 중합체 13 · 성형품 4 의 제조 및 평가 -

<130> 중합체 4 를 제조했을 때의 조건 중, 중합체 1 대신에 중합체 12 를 2.0g 사용한 것 이외에는 중합체 4 의 경우와 동일하게 하여, 중합체 4 에 대한 수소 첨가 반응을 실시하여, 중합체 4 의 수소 첨가물 (중합체 13) : 1.95g 을 얻었다. 얻어진 중합체 13 의 수소 첨가율을 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 산출한 결과, 99.95% 이고, 올레핀비 (Q) 는 0.00003 이었다. 또, 중합체 13 의 중량 평균 분자량은 47,400, 유리 전이 온도는 128℃ 이었다.

<131> 또한, 얻어진 중합체 13 을 프레스 온도 : 200℃, 프레스압 : 100kg/㎠ 의 조건에서 프레스 성형을 실시하여, 두께 : 1㎜ 의 시트상 성형품 (성형품 4) 을 얻었다. 그러나, 성형체 4 는 취약하여, 굽힘 강도를 측정하기 위해 지그에 끼우면 파쇄되었다.

<132> - 중합체 14 의 제조 및 평가 -

<133> 루이스산으로서 BF_3 (에테르 착물, Aldrich) 을 사용한 것 이외에는, 중합체 10 과 동일하게 하여 중합을 실시하였다. 반응은 겔화되지 않고 진행되며, 1 시간 반응 후, 중합 용액을 메탄올에 재침전시켜, 얻어진 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 14) : 0.32g 을 얻었다. 또한, 수율은 16% 이었다. 얻어진 중합체 14 의 중량 평균 분자량은 5,800 으로 매우 작았다.

<134> - 중합체 15 의 제조 및 평가 -

<135> 중합체 14 를 사용한 것 이외에는 중합체 4 의 경우와 동일한 조건에 따라, 중합체 14 에 대한 수소 첨가 반응을 실시하여, 중합체 14 의 수소화 첨가물 (중합체 15) 0.32g 을 얻었다. 얻어진 중합체 15 의 수소 첨가율을 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 산출한 결과, 99.95% 이었다. 또, 중합체 15 의 유리 전이 온도는 90℃ 이었다. 또한, 얻어진 중합체 15 를 이용하여, 프레스 온도 : 180℃, 프레스압 : 100kg/㎠ 의 조건에서 프레스 성형을 시도하였으나, 성형체를 금형으로부터 박리할 때에 파쇄되어, 안정된 성형품은 얻을 수 없었다.

<136> - 중합체 16 의 제조 및 평가 -

<137> 개시제인 m-디쿠밀클로라이드를 사용하지 않는 것 이외에는, 중합체 5 의 경우와 동일하게 하여, 중합을 실시하였다. β-피넨의 첨가 종료후, 1 시간 반응시킨 후에도, 용액의 점도는 상승되지 않았다. 중합체 5 의 경우와 동일하게 하여, 반응을 메탄올에 의해 정지시키고, 반응액을 세정하여, 유기층을 메탄올 : 1000㎖ 에 재침전시킨 후, 침전물을 충분히 건조시킴으로써, β-피넨 중합체 (중합체 16) 를 1.3g 얻었다. 또한, 수율은 19% 이었다. 얻어진 중합체 16 의 중량 평균 분자량은 13,600, 수평균 분자량은 7,600 이었다.