



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0007757
(43) 공개일자 2009년01월20일

- (51) Int. Cl.⁹
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/12* (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7028074
 (22) 출원일자 2008년11월17일
 심사청구일자 2008년11월17일
 번역문제출일자 2008년11월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/320360
 국제출원일자 2006년10월05일
- (87) 국제공개번호 WO 2007/129418
 국제공개일자 2007년11월15일
- (30) 우선권주장
 60/797,649 2006년05월05일 미국(US)

- (71) 출원인
 도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신희 기꼬
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
- (72) 발명자
 고이케, 야수히로
 일본 2250024 가나가와 요코하마시 아오바구, 아
 마미노미나미 3쵸메 12방 22고
 오카모토, 야시유키
 미국 뉴저지, 포트리, 3 호리즌 로드 070246705
 다카야 아키히로
 일본 2240014 가나가와 요코하마시 츠즈키구, 유
 시쿠보히가시 크레스트 하우스 A-103 1쵸메 3방
 22고
- (74) 대리인
 특허법인무한

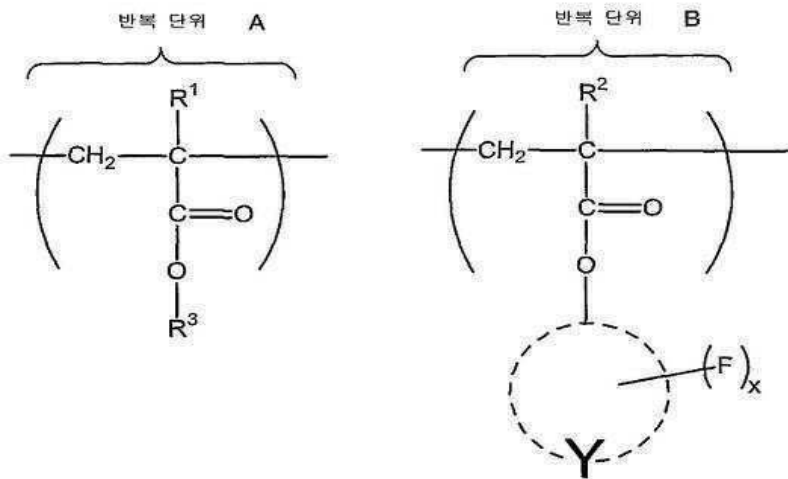
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 신규한 (메타)크릴산 에스테르 공중합체, 조성물, 광학 부재 및 전기 부재

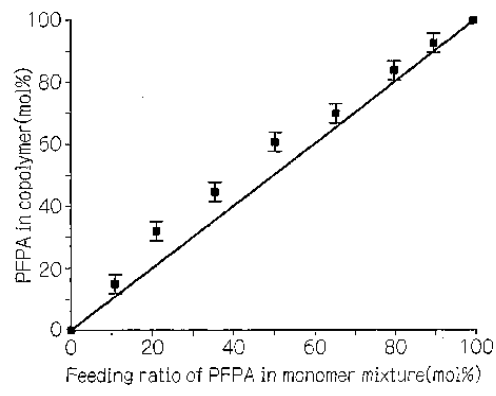
(57) 요약

반복 단위(A)와 반복 단위(B)를 포함하는 아래 일반식 (I)로 나타내어지는 (메타)크릴릭 에스테르 공중합체. 일반식(1)에서 R¹ 과 R² 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타낸다; R³는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹을 나타낸다; Y 는 방향족 고리를 형성하는 원자 그룹을 나타낸다.; x 는 1 내지 n 의 정수를 나타내며, n 은 방향족 고리에 포함될 수 있는 플루오르 의 숫자를 나타낸다; a, b 는 각각 독립적으로 1 또는 그 이상의 정수를 나타낸다.

일반식(1)



대표도 - 도1A

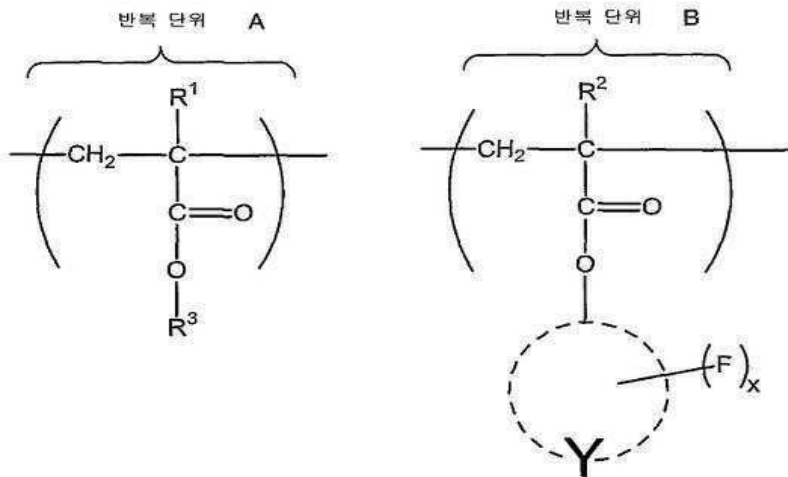


특허청구의 범위

청구항 1

아래 반복 단위(A)와 반복 단위(B)를 포함하는 일반식(1)로 나타내어지는 (메타)크릴산 에스테르 공중합체.

일반식(1)



(여기서 R¹ 과 R² 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타낸다; R³는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹을 나타낸다; Y 는 방향족 고리를 형성하는 원자 그룹을 나타낸다; x 는 1 내지 n 의 수를 나타내며, n 은 방향족 고리에 포함될 수 있는 플루오르 원자의 숫자를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Y로 나타내어지는 원자 그룹에 의해 형성된 상기 방향족 고리가 페닐 그룹(phenyl group) 또는 나프틸 그룹(naphthyl group)인 (메타)크릴산 에스테르 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

R¹ 과 R² 는 각각 독립적으로 메틸 그룹인 (메타)크릴산 에스테르 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반복 단위 B 는 2,3,5,6-테트라플루오르페닐 메타크릴레이트, 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트, p-트리플루오르메틸 테트라플루오르페닐 메타크릴레이트 및 β-피플루오로나프틸 메타크릴레이트로 구성된 그룹에서 선택된 적어도 하나인 것인 (메타)크릴산 에스테르 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반복 단위 A 와 반복 단위 B 와의 몰 비는 60:40 내지 90:10 인 것인 (메타)크릴산 에스테르 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반복 단위 A 와 반복 단위 B 와의 몰 비는 90:10 내지 95:5 인 것인 (메타)크릴산 에스테르 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항에 의한 공중합체로 구성되는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제6항에 의한 공중합체로 구성되는 광학 부재.

청구항 9

제1항 내지 제6항에 의한 공중합체로 구성되는 전기 부재.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 신규한 메타크릴산 에스테르 공중합체, 조성물, 광학 부재 및 전기 부재에 관한 것이다.

배경기술

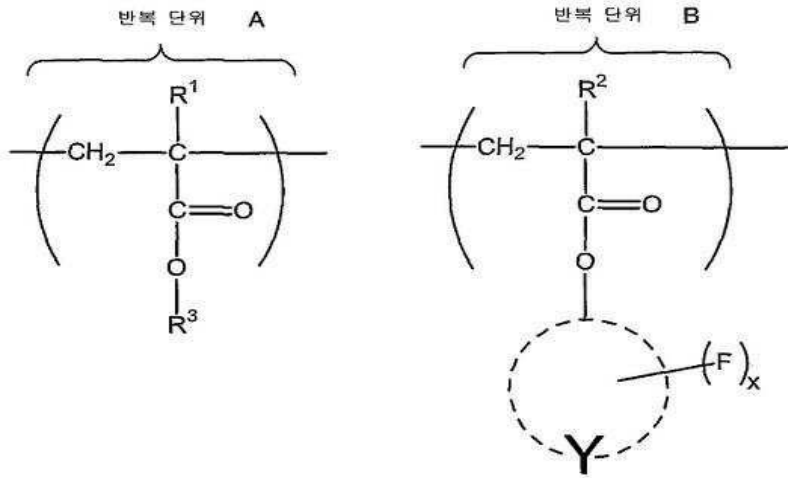
- <2> 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)는 상업적으로 대량 생산되는 중요한 폴리머이고, 무색이며, 광투과성이 높고, 화학적 내구성과 내후성(耐候性)이 우수하다. PMMA 는 광학 장치에서 유리 대체재로서 널리 사용되고 있다. 그러나, PMMA의 유리 전도 온도(glass transition temperature, Tg)는 상대적으로 낮아서, 즉 100° C 정도이며, 흡수성을 가지고 있다. 이러한 특성들이 PMMA의 광전기 적용(light electronic applications)을 제한하고 있다.
- <3> PMMA의 유리 전도 온도(glass transition temperature, Tg)를 높이기 위해서, 공중합 과정에서 강직(rigid)하거나 벌키(bulky)한 모노머를 삽입하는 것이 연구되고 있으며[Y. Tan, G. Ekenstein, Eur. Polym. J. 1994, 30, 1363; A. Mishra, T. Sinha, V. Choudhary, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 68, 527; and S. Dong, Q. Wang, Y. Wei, Z. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 72, 1335.], PMMA 의 카르보닐 그룹과 상호 작용을 하여 수소 결합을 만들 수 있는 그룹을 갖는 모노머를 도입(incorporate)하는 것이 [E. M. Pearce, T. K. Kwei, B. Y. Min. J. Macromol. Sci. Chem. 1984, 21 , 1181 ; S. Kuo, F. Chang, iMacromolecules 2001 , 34, 7737; and S. Kuo, H. Kao, F. Chang, Polymer 2003 , 44, 6873] 에 기술되어 있다. PMMA 의 흡수성은 메틸 아크릴레이트로 치환된 벌키 고리형 탄화수소(bulky cyclic hydrocarbon)와 메틸 메타크릴레이트와의 공중합에 의해서 감소한다는 것이 또한 보고되어 있다.
- <4> 그러나, 이러한 벌키 그룹에 의한 변형은, 도입된 공중합 모노머의 광흡수에 의해 PMMA의 투명성을 감소시키는 경향이 있다.
- <5> PMMA의 가시광선 영역에서의 주요한 광손실은 C-H 신축 진동(stretching vibration)의 배음신축(overtone stretches)과, 배음신축(overtone stretches)과 변형진동(deformation vibration)의 조합에 의한 것이다. 중수소(deuterium)와 플루오르와 같은 무거운 원자들이 C-H 결합의 수소 원자를 치환할 경우, 진동흡수에너지(vibration absorption energy)가 증가하고, 흡수밴드(absorption band)는 따라서 가시광에서 근적외선 영역으로 좁아지게 된다.
- <6> 결과적으로, Bontevin과 협력연구자들은 몇 개의 플루오르 치환 아크릴레이트 모노머를 합성하고, 그들의 폴리머가 높은 투광성 유기 화합물이라는 점을 보고했다(B. Bontevin, A. Rousseau, D. Bosc, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 1992, 30, 1279). 이러한 플루오르 치환 아크릴레이트 모노머 중에서, 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate (PFPA))와 이들의 폴리머의 굴절율(refractive indexes)이 보고되었다. 또한, poly(PFPA) 의 유리 전이 온도(Tg)는 125 °C 이며, 이는 PMMA 보다 약 20 °C가 높다.

발명의 상세한 설명

- <7> 본 발명은 위에서 설명한 환경의 관점에서 만들어졌고, 이하의 신규한 메틸(메타)크릴레이트 공중합체를 얻는 좋은 결과를 얻었다. 본 발명은 이하에서 설명될 것이다.
- <8> 본 발명의 제1 면은, 아래 반복 단위(A)와 반복 단위(B)를 포함하는 아래 일반식 (1)로 나타내어지는 (메타)아

크릴레이트 에스테르 공중합체이다.

<9> 일반식(1)



<10>

<11> 여기서 R¹ 과 R² 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타내고, R³는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹을 나타낸다. ; Y 는 방향족 고리를 형성하는 원자 그룹을 나타낸다.; x 는 1 내지 n 의 정수를 나타내며, n 은 방향족 고리에 포함될 수 있는 플루오르의 숫자를 나타낸다.

<12> 본 발명의 제2 면은 상기 제1 면에 따른 공중합체에 관한 것으로서, Y로 나타내어지는 원자 그룹에 의해 형성된 상기 방향족 고리가 페닐 그룹(phenyl group) 또는 나프틸 그룹(naphthyl group)인 경우이다.

<13> 본 발명의 제3 면은 상기 제1 면에 따른 공중합체에 관한 것으로서, R¹ 과 R² 는 각각 독립적으로 메틸 그룹이다.

<14> 본 발명의 제4 면은 상기 제 1면에 따른 공중합체에 관한 것으로서, 상기 반복 단위 B 는 2,3,5,6-테트라플루오르페닐 메타크릴레이트, 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트, p-트리플루오르메틸 테트라플루오르페닐 메타크릴레이트 및 β-피플루오르나프틸 메타크릴레이트로 구성된 그룹에서 선택된 적어도 하나에 의해 형성된다.

<15> 본 발명의 제 5면은 상기 제 1면에 따른 공중합체에 관한 것으로서, 상기 반복 단위 A 와 반복 단위 B 와의 몰비는 60:40 내지 90:10 이다.

<16> 본 발명의 제 6면은 상기 제1 면에 따른 공중합체에 관한 것으로서, 상기 반복 단위 A 와 반복 단위 B 와의 몰비는 90:10 내지 95:5 이다.

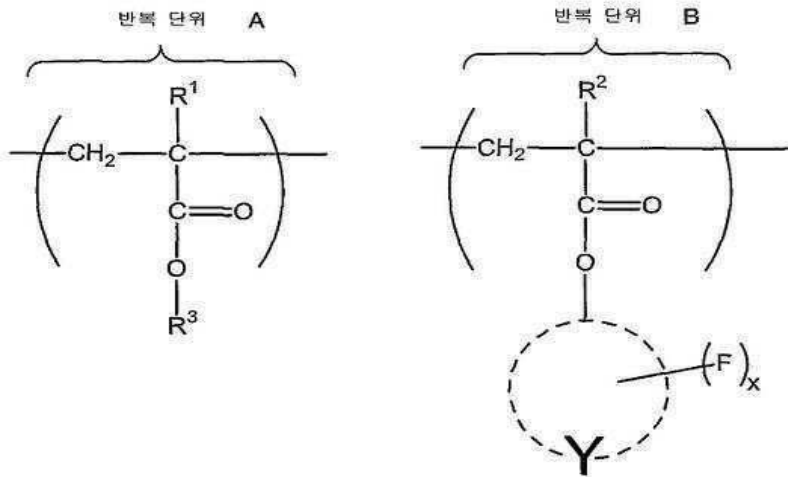
<17> 본 발명의 제7면은 상기 제1 면 내지 제6면에 따른 공중합체로 구성되는 조성물이다.

<18> 본 발명의 제8면은 상기 제1면 내지 제6면에 따른 공중합체로 구성되는 광학 부재(optical member)이다.

<19> 본 발명의 제9면은 상기 제1면 내지 제6면에 따른 공중합체로 구성되는 전기 부재(electric member)이다.

<20> 본 발명은 다음의 반복 단위 A와 B 를 포함하는 일반식 (1)에 의해 나타내어지는 (메타)크릴산 에스테르의 공중합체(이하에서 폴리머는 "본 발명의 공중합체"로 명명된다)를 제공한다.

<21> 일반식 (1)



- <22>
- <23> 상기 일반식 (1)에서 R^1 과 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸그룹을 나타내고, R^3 는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹을 나타내고, Y 는 방향족 고리를 형성하는 원자 그룹을 나타내고, x 는 1 내지 n 의 정수를 나타내며, n 은 방향족 고리에 포함될 수 있는 플루오르의 숫자를 나타낸다.
- <24> 앞에서 설명한 바와 같이, 공중합체는 메틸메타크릴레이트(MMA) 또는 메틸아크릴레이트(MA)(이하에서 두 물질을 총칭해서 "메틸 (메타)크릴레이트"로 불리울 것이다) 로부터 유도된 반복 단위 A; 메타크릴산 에스테르 또는 플루오르 치환 방향족 그룹의 아크릴산(이하에서 두 물질을 총칭해서 "플루오르-치환 방향족 그룹의 (메타)크릴산 에스테르"로 불리울 것이다) 로부터 유도된 반복 단위 B로부터 만들어지고, 열 저항성이 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리메틸 아크릴레이트(PMA)보다는 개선되고, 흡수성은 감소된다. 또한, 공중합체는 높은 투명도(transparency)를 나타낸다.
- <25> 개선된 열 저항성(thermo resistance)과 감소된 흡수성, 또한 PMMA 또는 PMA 같은 homopolymer 에 비해 낮은 복굴절(birefringence) 및 높은 투명도(transparency)를 가지는 공중합체를 합성하기 위해, 본 발명은 반복 단위 B를 폴리머의 골격(skeleton)에 포함되도록 하는 것, 다시 말하자면 플루오르-치환 방향족 그룹의 (메타)크릴산 에스테르의 모노머를 공중합하는 것이 매우 효과적이라는 것을 발견하였다.
- <26> 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리와 같은 방향족 그룹이 플루오르화 될 때, 고리를 구성하는 π -전자는 큰 전기음성도(electronegativity)를 가지고 있는 플루오르에 의해 끌리게(attracted) 되고, 따라서, 고리의 중앙 부분에서의 전자 밀도가 감소된 분극(polarization)을 일으키는 것으로 생각된다. 또한, 상기 분극은 상기 고리 구조를 MMA 그룹의 카르보닐 그룹과 상호작용을 하도록 하며, 따라서, 본 발명의 공중합체는 유리 전이 온도에 달성되게 된다.
- <27> 따라서, 상기 플루오르화된 방향족 그룹을 작은 양만 도입하더라도 내열성(thermo resistance)은 눈에 띄게 개선된다. 따라서, 일반-목적의 PMMA 또는 PMA의 특징(예를 들면 투명도, 기계적 강도 등등)은 변하지 않더라도, 내열성(thermo resistance)은 많이 개선된다.
- <28> 또한, 상기 플루오르화한 구조를 폴리머로 도입하는 것은 소수성을 높이고, 흡수성을 감소시키는 효과가 있다. 그러나, 상기 플루오르화한 폴리머는, 테프론(등록된 상표)와 같은 벌키 사이드 체인(bulky side chain)은 가지고 있지 않으며, 전형적으로 높은 정도의 결정성(crystallinity)을 가지고 있어, 폴리머의 투명도를 낮추게 된다. 앞에서 설명한 상기 플루오르화한 고분자의 단점은 상기 플루오르화한 고리 구조(the fluorinated ring structure)를 폴리머의 사이드 체인(side chain)으로 도입함으로써 해결될 수 있다.
- <29> 또한, 플루오르-치환된 방향족 고리의 (메타)크릴산 에스테르와, MMA와 MA 중 하나와 공중합되는 경우에도, 공중합체는 높은 투명도를 가지며, PMMA 또는 PMA 의 투명도에는 손상(impair)을 주지 않는다. 또한, 반복 단위 A 와 반복 단위 B가, 무작위 순서로 공중합을 일으키지 않고 클러스터로 존재하거나, 또는 모노머가 반응하지 않고 남아 있다면, 플루오르-치환된 방향족 그룹의 (메타)크릴산 에스테르와 그 폴리머는 MMA 와 PMMA의 굴절율과 매우 유사한 굴절율(refractive indexes)을 가진다. 따라서, 얻어지는 공중합체의 투명도는 열화

(deteriorated)되지 않는다.

- <30> 또한, 본 발명자들에 의한 조사는 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(PFPA)의 호모폴리머(homopolymer)가 PMMA보다 큰 복굴절(birefringence)을 가지며, 낮은 기계적 강도를 갖는 약한 성질이라는 것을 분명하게 했다.
- <31> 광학 용도의 폴리머에 있어서 자주 관측되는 주요한 복굴절로서, 배향 복굴절(orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)이 알려져 있다. 배향 복굴절(orientational birefringence)은 체인 폴리머 분자의 주체인(main chain)의 배향에 의해 발생한다. 사출 성형(injection molding), 압출 성형(extrusion molding), 핫스트레칭(hot stretching) 등의 일반적인 폴리머 몰딩 방법에서 배향 복굴절은 폴리머가 녹는 과정 또는 몰딩 과정에서 발생하기 쉽다. 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)은 폴리머가 탄성적으로 변형이 될 때 발생한다. 광학 용도의 투명한 폴리머에서, 광탄성 복굴절은, 폴리머의 유리 전이 온도와 같거나 낮은 온도에서 뒤틀림(distortion)이 일어날 때, 주로 발생한다. 예를 들면, 액정 디스플레이용 광학 필름에서, 필름의 모든 면들이 이미지 플랜에 부착, 즉 이미지 플랜의 주변부도 기계적으로 고정된다. 상기 필름은 주변 온도의 변화와 액정 디스플레이를 사용하는 시간에서의 습도에 따라 팽창하고 수축하며, 따라서, 필름에서 뒤틀림(distortion)이 발생한다. 결과적으로 광탄성 복굴절(the photoelastic birefringence)이 발생한다. 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)이 커지면, 액정 디스플레이의 이미지 품질은 매우 열화(deteriorated)된다. 광탄성 복굴절(the photoelastic birefringence)이 나타날 때 분자 수준에서 관찰되는 폴리머의 움직임은 아직 명백하게 설명되지 않았다. 그러나, 유리 전이 온도 또는 그 이하에서 나타나는 이러한 복굴절은, 폴리머 분자의 주 체인(main chain)이 거의 움직이지 않는 상태에서의 사이드 체인의 배향을 일으키는 메카니즘에 자주 기인한다. 다르게 말하자면, 앞서 설명한 배향 복굴절(the orientational birefringence)은 폴리머 분자의 주 체인(main chain)의 배향에 의해 일어나며, 광탄성 복굴절(the photoelastic birefringence)은, 주로, 폴리머 분자의 사이드 체인(side chain)의 배향(orientation)에 의해 일어난다.
- <32> 폴리머는 일반적으로 양 또는 음의 복굴절을 가지며, 이는 폴리머의 화학적 구조로부터 유도된다. 따라서, 복굴절은 폴리머 타입의 고유한 특징이다. 배향 복굴절(the orientational birefringence)의 크기는 폴리머의 고유한 복굴절(birefringence)과 폴리머 체인의 배향에 따른다. 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)의 크기는 폴리머의 고유한 복굴절(birefringence)과 일그러짐(distortion)의 정도에 따른다. 앞에서 설명한 바와 같이, 배향 복굴절(orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)은 다른 메카니즘을 따른다. 따라서, 같은 폴리머에서도, 고유한 배향 복굴절(orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)은 각각 서로 다르게 된다.
- <33> 고유의 배향 복굴절(the orientational birefringence)은, 측정되고, 폴리머 주체인의 정해진 각도의 배향에서의 여러 폴리머들과 비교된다. 상기 고유 광탄성 복굴절(intrinsic photoelastic birefringences)은 다양한 폴리머의 광탄성 상수(때때로 광탄성 계수(photoelastic coefficients)로 불리기도 한다)와 대비될 수 있다.
- <34> MMA의 중합반응에 의해 얻어진 호모폴리머 PMMA는 배향 복굴절(the orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)이 모두 음이다. 따라서, MMA는 배향 복굴절(the orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)에 모두 음의 영향을 나타내는 모노머인 것으로 보인다.
- <35> 이와는 반대로, 플루오르-치환된 방향족 그룹의 (메타)크릴산 에스테르 호모 폴리머는 배향 복굴절(orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)에 모두 양의 영향을 나타내는 모노머인 것으로 보이며, 이러한 호모폴리머의 배향 복굴절(the orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)의 상대적인 절대값은 PMMA의 그것보다 크다.
- <36> 구체적으로, PMMA의 배향 복굴절(the orientational birefringence)은 주 체인(main chain)의 배향도가 약 0.03 일 때, 약 -1×10^{-4} 이고, PMMA의 광탄성 복굴절이 $-5 \times 10^{-12} [\text{Pa}^{-1}]$ 이다. 한편, 폴리 PFPA의 배향 복굴절(orientational birefringence)은 주 체인(main chain)의 배향 정도가 약 0.03 일 때, 약 5×10^{-4} 이고, 광탄성 복굴절은 $35 \times 10^{-12} [\text{Pa}^{-1}]$ 이다.
- <37> 플루오르화한 방향족 고리를 폴리머의 사이드 체인으로 도입하는 것에 의해, 배향 복굴절과 광탄성 복굴절이 나타날 때에 사이드 체인의 움직임이 결정되며, 따라서 결과적으로 배향 복굴절(orientational birefringence)과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence)은 모두 양이다.

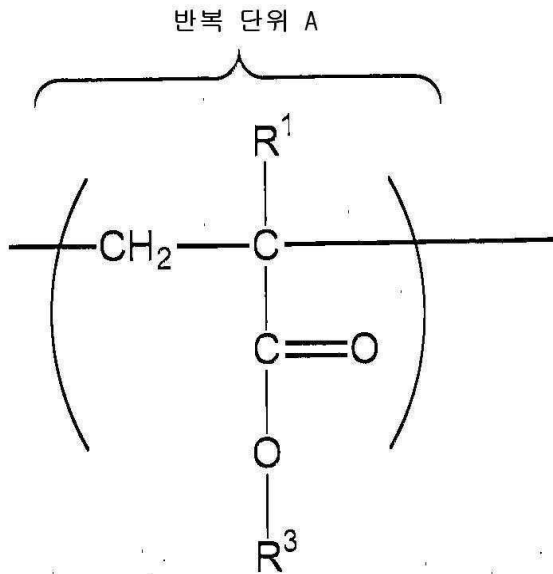
<38> 본 발명의 공중합체는 음의 복굴절(birefringence)을 나타내는 반복 단위 A 와 양의 복굴절(birefringence)을 나타내는 반복 단위 B 를 가지고 있어, 양과 음의 복굴절은 서로 보상된다(compensate). 결과적으로, 복굴절(birefringence)의 정도는 감소하며, 공중합체는 비-복굴절 물질(non-birefringence)로 만들어질 수 있다.

<39> 또한, 용도에 따라서, 특정 복굴절을 나타내는 물질이 요구되는 경우가 있다. 원하는 복굴절을 갖는 공중합체는 음의 복굴절을 나타내는 반복 단위 A와 양의 복굴절을 나타내는 반복 단위 B 의 조성 비율(composition ratio)을 변화시킴으로써 얻어진다. 상기 공중합체의 복굴절(birefringence)은, 반복 단위 A 만으로 구성된 호모폴리머의 복굴절 값과 반복 단위 B 만으로 구성된 호모폴리머의 복굴절 값과의 사이의 넓은 범위에서 조정될 수 있다.

<40> 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 본 발명의 공중합체는 이하에서 상세하게 설명될 것이다.

<41> <반복 단위 A>

<42> 본 발명의 공중합체는 다음의 반복 단위 A 를 포함한다.



<43>

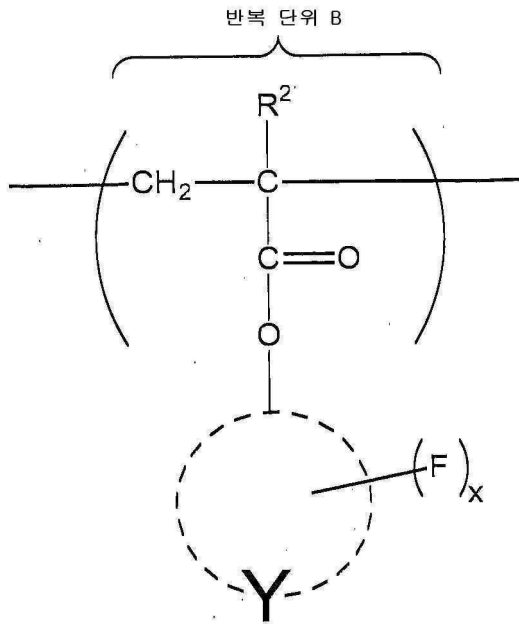
<44> 상기 반복 단위 A 에서, R¹ 은 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타낸다. 다시 말하면, 반복 단위 A 는 알킬 메타크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트의 공중합에 의해서 만들어진다. 상기 반복 단위 A 는 메틸 메타크릴레이트와 메틸 아크릴레이트를 동시에 사용해서 만들어질 수 있다.

<45> 투명도 또는 일반 목적의 관점에서 볼 때, 상기 반복 단위 A 는 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트로 만들어진다.

<46> 상기 반복 단위 A에서, R³ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹, 특히, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 그룹을 나타낸다.

<47> <반복 단위 B>

<48> 본 발명의 공중합체는 다음의 반복 단위 B 를 포함한다.



<49>

<50> 상기 반복 단위 B 에서, R^2 은 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타내고, 투명도의 관점에서 바람직하게는 메틸 그룹을 나타낸다.

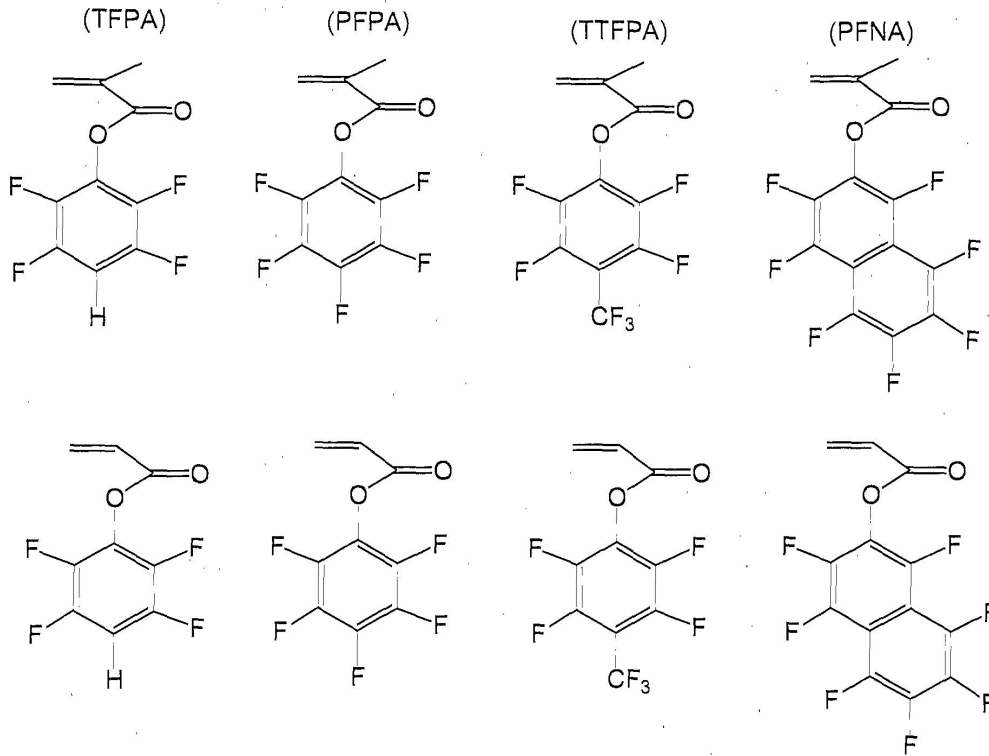
<51> 상기 반복 단위 B 에서, Y 는 1가의(monovalent) 방향족 고리, 바람직하게는 카본 고리를 형성하는 원자 그룹을 나타낸다. 이러한 방향족 고리의 예에는 페닐 그룹, 나프틸 그룹 등이 포함된다.

<52> 본 발명에 있어서, 방향족 고리에서 적어도 하나의 수소 원자가 플루오르 (fluorine) 원자에 의해 치환된다. 앞서 설명한 1가의(monovalent) 방향족 고리에 포함될 수 있는 수소 원자의 수가 n 일때, 플루오르 원자에 의해 치환되는 숫자 "x" 는 1 내지 n 이며, 바람직하게는 (n-2) 내지 n 이고, 더욱 바람직하게는 (n-1) 내지 n 이다.

<53> 특히, 페닐 그룹(n=5) 의 경우, x 는 바람직하게는 3 내지 5 이고, 더욱 바람직하게는 4 또는 5 이다. 더욱, 나프틸 그룹(n=7) 의 경우, x 는 바람직하게는 5 내지 7, 더욱 바람직하게는 6 또는 7이다.

<54> 상기 1가의(monovalent) 방향족 고리에서 플루오르 원자에 의해 치환되지 않는 상기 수소 원자는, 수소 원자의 상태로 존재하거나, 퍼플루오로알킬(perfluoroalkyl) 그룹에 의해 치환될 수 있다. 상기 퍼플루오로알킬(perfluoroalkyl) 그룹은 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬(perfluoroalkyl) 그룹이고, 트리플루오르 메틸 그룹, 펜타플루오르 에틸 그룹, 헵타플루오르 이소프로필 그룹 등이 바람직하게는 사용될 수 있다.

<55> 상기 반복 단위 B 는 플루오르 치환된 방향족 그룹의 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합에 의해서 만들어진다. 상기 플루오르 치환된 방향족 그룹의 (메타)아크릴산 에스테르의 예에는 2,3,5,6-테트라플루오르페닐 메타크릴레이트(tetrafluorophenyl methacrylate (TFPA)), 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate (PFPA)), p-트리플루오르메틸 테트라플루오르페닐 메타크릴레이트(p-trifluoromethyl tetrafluorophenyl methacrylate (TTFPA)), β-퍼플루오로나프틸 메타크릴레이트(β-perfluoronaphthyl methacrylate (PFNA)) 등이다. 또한, 상기 플루오르 치환된 방향족 그룹의 (메타)아크릴산 에스테르의 예로서 아래 구조식으로 나타내지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



<56>

상기 반복 단위 B는 앞서 설명한 플루오르 치환된 방향족 그룹의 (메타)아크릴산 에스테르의 한가지 타입, 또는 두개 또는 그 이상의 타입들을 사용해서 만들어진다. 다시 말하면, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 상기 공중합체는 두가지 타입의 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합 반응 또는 세개 또는 그 이상의 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합에 의해서 만들어질 수 있다.

<57>

<기타 반복 단위>

<58>

본 발명의 공중합체는 또한, 상기 반복 단위 A와 B에 더하여 다른 반복 단위를 포함할 수 있다. 이러한 반복 단위들은 라디칼 중합 반응(radical polymerization)에 의해 생성될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 에틸렌의 불포화 결합(ethylenic unsaturated bond)을 가진 중합될 수 있는 화합물에 의해 만들어진 반복 단위가 예가 될 수 있다.

<59>

에틸렌의 불포화 결합(ethylenic unsaturated bond)을 가진 중합될 수 있는 화합물의 특정 예에는 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate) 또는 이소보닐 아크릴레이트(isobonyl acrylate)가 포함된다. 또한, 실리콘 아크릴레이트 등이 예가 될 수 있다. 이들의 다른 예에는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타아크릴아미드, N-치환된 (메타)아크릴아미드, 비닐 아세테이트 등의 비닐 에스테르, 이소부틸 비닐 에테르 등의 비닐 에테르, 스티렌, 알킬 또는 할로스티렌, N-비닐 피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리텐 클로라이드가 포함된다.

<60>

상기 기타 반복 단위의 함량(content ratio)은 본 발명의 공중합체에 비하여 바람직하게는 6 mol% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3 mol% 이하이다. 특별히 바람직하게는, 상기 기타 반복 단위는 투명도 등의 물리적 성질등의 관점에서 실질적으로 포함되지 않는다.

<61>

<공중합체>

<62>

낮은 흡수성을 갖고, 투명도를 열화(deteriorate)시키지 않으면서, 낮은 복굴절(refrignence)을 갖고 높은 내열성(thermo resistance)을 나타내는 공중합체를 만드는 모든 관점에서, 공중합체가 MMA 또는 MA에 의해 만들어진 반복 단위 A와 플루오르-치환된 방향족 그룹의 (메타)아크릴산 에스테르에 의해 만들어진 반복 단위 B를 포함하는 한, 이러한 반복 단위들 간의 공중합 비율(the ratio of copolymerization)은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 내열성(thermo resistance)과 흡수성에 대해 특별히 강조하면서, 상기 반복 단위 A와 상기 반복 단위 B 간의 중합 비율(the ratio of polymerization)은 바람직하게는 (반복 단위 A : 반복 단위 B) = 99 mol% : 1 mol% 내지 1 mol% : 99 mol%, 더욱 바람직하게는 60 mol% : 40 mol% 내지 90 mol% : 10 mol%, 더욱 바람직하게는 70 mol% : 30 mol% 내지 90 mol% : 10 mol%이다. 더욱, 기계적 성질에 대한 강조와 비용 면을 생각하면, 중합 비율(the ratio of polymerization)은 좀더 바람직하게 95 mol% : 5 mol% 내지 70 mol% : 30

mol%, 더욱 바람직하게는 95 mol% : 5 mol% 내지 90 mol% : 10 mol% 로 셋팅된다.

- <63> MMA 와 PFFA 의 공중합에 의해 얻어지는 공중합체의 경우에, 복굴절이 실험적으로 고려되고, MMA 와 PFFA 간의 중합 비율(the ratio of polymerization)은 바람직하게는 상기 공중합체의 전체 중량에 대해 MMA : PFFA = 59 중량% : 41 중량% 내지 99 중량% : 1 중량% 가 되도록 정해져서, 배향 복굴절(orientational birefringence) 과 광탄성 복굴절(photoelastic birefringence) 모두를 감소시키고, 좀더 바람직하게는 MMA:PFFA = 76 중량% : 24 중량% 내지 95 중량% : 5 중량%, 더욱 바람직하게는 MMA:PFFA = 79 중량% : 21 중량% 내지 89 중량% : 11 중량% 이다. .
- <64> 본 발명의 공중합체는, 반복 단위 A 와 반복 단위 B(그리고 기타 반복 단위 또한)를 갖는 랜덤 공중합체(random copolymer)이거나 또는 블록 공중합체(block copolymer)일 수 있다. 공중합체의 투명도의 관점에서, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- <65> <공중합체의 생산 방법>
- <66> 메틸 메타크릴레이트와 플루오르-치환 방향족 아크릴레이트는 라디칼 중합 반응(adical polymerization)에 의해 공중합된다.
- <67> 라디칼 중합 반응의 개시제로서, 일반적으로 사용되는 개시제는, 예를 들면, 페닐아조(트리페닐)메탄(phenylazo(triphenyl)methane), 아조이소부틸로니트릴(azoisobutyronitrile (AIBN)), 아조비스바러로니트릴(azobisvaleronitrile) 과 아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(azobis(2-methylpropionitrile)); 큐멘 하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide (CHP)), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide (BPO)), 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드(lauroyl peroxide (LP)), tert-부틸 하이드로퍼옥사이드(tert-butyl hydroperoxide (BHP)), 디-tert-부틸 하이드로퍼옥사이드(di-tert-butyl hydroperoxide (DBP)) 및 tert-부틸퍼옥시-2-에틸 헥사놀(tert-butylperoxy-2-ethyl hexanol)등의 퍼옥사이드; 퍼설페이트 포타슘(persulfate potassium), 퍼설페이트 암모늄(persulfate ammonium) 등이 단독으로 또는 두개 그 이상 조합으로 사용될 수 있다.
- <68> 중합 방법으로서, 라디칼 중합 방법을 수행하는 데에 적용할 수 있는 일반적인 방법, 예를 들면 벌크 중합(bulk polymerization), 용액 중합(solution polymerization), 서스펜션 중합(suspension polymerization) 또는 에멀션 중합(emulsion polymerization)이 적용될 수 있다. 이들 중에서, 상기 벌크 중합(bulk polymerization), 용액 중합(solution polymerization), 서스펜션 중합(suspension polymerization)이, 불순물에 의한 폴리머의 오염에 따른 투명도의 열화(deterioration)을 방지하고, 열에 의한 착색(coloring by heat)을 방지한다는 관점에서 적절하게 적용된다.
- <69> 용액 중합(solution polymerization)이 적용될 때, 일반적인 유기 용매, 예를 들면, 톨루엔, 벤젠, 자일렌(xylene), 부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤과, 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran (THF)) 과 디옥산(dioxane)이 반응 용매로서 사용될 수 있다. 더구나, 이러한 유기 용매를 사용하기 전에, 미리, 질소 기체의 인젝션에 의해 버블링(bubbling)을, 대략 30 분 내지 1시간 동안 행한다.
- <70> 반응 용매는 모노머의 함량이 바람직하게는 질량비로 40 % 이하의 범위, 더욱 바람직하게는 질량비로 20% 이하가 되도록 사용된다. 상기 공중합체의 분자량이 매우 높은 경우, 유기 용매에서 녹지 않게 되고, 사슬이동제(chain transfer agent)가 사용된다.
- <71> 상기 사슬이동제(chain transfer agent)로서 잘 알려진 화합물은, 예를 들면, 도데칸티올(n-C₁₂H₂₅SH), 프로판티올(n-C₄H₉SH)과 부탄티올과 같은 황-함유 화합물, 카본 테트라브로마이드(carbon tetrabromide), 모노클로로트리브로모카본(monochlorotribromocarbon)과 같은 할로젠 화합물 등이 사용될 수 있다.
- <72> 첨가되는 사슬이동제(the chain transfer agent)의 양은 바람직하게는 모노머의 전체 질량에 대한 질량비로 2 % 내지 10%, 더욱 바람직하게는 질량비로 3 % 내지 5% 이다.
- <73> <용도>
- <74> 본 발명의 공중합체는 일반 목적의 PMMA 와 대비할 때 낮은 흡수성, 낮은 복굴절(birefringence), 높은 유리 전이 온도(높은 내열성)을 나타내며, 또한 PMMA와 같은 정도의 투명도를 나타낸다. 본 발명의 공중합체에서, 상기 설명한 반복 단위 B 는 PMMA 또는 PMA의 모이어티(moiety)로서 도입되며, 도입되는 양이 작더라도, 내열성은 개선될 수 있다. 따라서, PMMA 또는 PMA의 우수한 특징(투명도, 기계 강도 및 등등)이 손상을 입는 일을 거의 일어나지 않는다. 또한, 상기 설명된 범위에서 상기 반복 단위 B 가 적용되면, 실질적으로 충분한 기계적 강도

가 얻어진다.

<75> 따라서, 본원 발명의 공중합체는 전통적인 PMMA의 적용 분야에 선택적으로 사용될 수 있으며, 비디오 디스크, 콤팩트 디스크, 픽업 렌즈(pick up lense)를 포함하는 여러가지 렌즈; 광학 파이버 또는 광도파로(光道波路 light guided wave) 등의 광학 부재를 포함하는 장치에 적절하게 사용될 수 있다. 좀더 자세하게, 본 발명의 공중합체는 액정 디스플레이를 위한 여러가지 기능적 광학 필름(편차 플레이트 보호 필름, 상 콘트라스트 필름 등등), 액정 디스플레이를 위한 확산 플레이트, 리어 프로젝션 TV(a rear projection TV)등, 광도파로(光道波路 light guided wave)플레이트, 액정 디스플레이의 백-라이팅(back-lighting)을 위한 여러가지 기능 광학 필름(프리즘 슈트, 확산 슈트 등등)에 적절하게 적용될 수 있다. 또한, 본 발명의 공중합체는 컨넥터 등의 전자 부품(electric component) 또는 셀폰의 몸체와 같은 몰드 부분을 위해 사용되거나, 가교제를 첨가한 반도체의 봉지 재료 사용되기도 하며, 전기 부재에 적절히 적용할 수 있다. 광학 성질이 요구되는 봉지 부재의 예는 원형 타입(round portion) LED 의 원형 부분(round portion)이다.

<76> <조성물>

<77> 본 발명의 공중합체는 앞에서 설명한 적용 분야를 위해서 적절하게 사용할 수 있으며, 각각의 장치를 위한 조성물이 준비된다.

<78> 봉지 부재(sealing membrane)와 같은 용도를 위해서, 본 발명의 공중합체와 가교제(a crosslinking agent)를 포함하는 조성물을 사용할 수 있다. 여러가지 필름에 적용하는 용도를 위해, 상기 조성물은 본 발명의 공중합체와 상기 공중합체가 용해된 용매를 포함한다. 본원 발명의 공중합체가 용해된 상기 용매의 예에는 헥사플루오르벤젠(hexafluorobenzene), 클로로포름(chloroform), 메틸렌 클로라이드, 테트라하이드로퓨란 등이 있다. 렌즈 또는 광학 파이버 등의 적용을 위해서, 상기 조성물은 본 발명의 공중합체와, 그 굴절율을 증가시키거나 감소시키는 저-분자량 유기 화합물을 포함할 수 있다.

실시예

<87> 이하에서, 본 발명은 실시예를 통해 상세하게 설명될 것이며, 이에 한정되지는 않는다.

<88> [실시예 1]

<89> 메틸 메타크릴레이트(MMA), 메타크릴로일 클로라이드(methacryloyl chloride), 피리딘, 디에틸에테르, 클로로포름(chloroform) 및 아조비스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile (AIBN))를 시그마 알드리치로부터 구입하였다. 펜타플루오르페놀과 2,3,5,6-테트라플루오르페놀은 SynQuest Corporation으로부터 구입하였다. MMA는 사용에 앞서 진공 증류에 의해 정화(purified)되었다. 디에틸 에테르는 칼슘하이드리드(CaH₂)로 증류되었고, 자유 라디칼 개시제 AIBN는 메탈올로부터 재결정되어 정화(purified)되었다.

<90> 펜타플루오르페놀, 2,3,5,6-테트라플루오르페놀, 피리딘 등은 정화(purification) 없이 직접 사용되었다.

<91> <2,3,5,6-테트라플루오르페닐 메타크릴레이트(2,3,5,6-tetrafluorophenyl methacrylate (TFPA))의 합성>

<92> 2,3,5,6-테트라플루오르페놀(0.30 mol) 50 g 을 디에틸에테르 800 ml 에 용해시켰다. 용액을 얼음과 물로 냉각한 후, 피리딘(0.30 mol) 24 g 을 천천히 가하였고, 메타크릴로일 클로라이드(0.31 mol) 32g 의 에테르 용액(400 ml)을 상기 냉각된 용액에 천천히 적하하였다.

<93> 흰색 침전물이 형성되었고, 이는 반응으로부터 만들어지는 피리딘과 하이드로젠 클로라이드의 염이다. 실온에서 5시간 후, 상기 반응은 정지하였고, 흰색 침전은 필터되어 에테르로 세정되었다. 결합된 에테르 용액은 3 % 질량 하이드로클로라이드산 수용액, 포화된 소듐 클로라이드 수용액과 다시 3 % 질량 소듐 비카보네이트 용액(sodium bicarbonate)으로 세정되었다. 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조된후, 에테르 용액은 필터되고, 회전 증발기(a rotary evaporator)로 농축되었다.

<94> 무색의 액체가 얻어지고, 61 °C/5mmHg 조건에서 80% 수율로 증류되었다.

<95> ¹HNMR (CDCl₃) : 2.1(s,3H), 5.9 (s,1H), 6.5 (s,1H), 7.0 (m,1H)

<96> ¹³CNMR (CDCl₃): 19, 103, 130, 131 , 134, 141 , 146, 163

- <97> ^{19}F NMR (CDCl_3): -140 (s, 2F), -154 (s, 2F)
- <98> <페닐 메타크릴레이트(phenyl methacrylate(phMA))와 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate (PFPA))의 합성>
- <99> 페닐 메타크릴레이트(phMA)와 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(PFPA) 가 위에서 설명된 상기 TFPA 의 합성과 유사한 방법으로 준비되었다.
- <100> (phMA)
- <101> 끓는점: 69 °C /1 mmHg
- <102> ^1H NMR (CDCl_3): 1.9 (s,3H), 5.5(s,1H), 6.0(s,1H), 7.2(m,1H)
- <103> ^{13}C NMR (CDCl_3): 18, 122, 126, 128, 129, 135, 151, 166
- <104> (PFPA)
- <105> 끓는점: 56 °C /1 mmHg
- <106> ^1H NMR (CDCl_3): 2.1 (s,3H), 5.9(s,1H), 6.5 (s,1H), 7.0 (m,1H)
- <107> ^{13}C NMR (CDCl_3): 19, 103, 130, 131 , 134, 141, 146, 163
- <108> ^{19}F NMR (CDCl_3): -140 (s, 2F), -154 (s, 2F)
- <109> <중합 반응>
- <110> AIBN (모노머 대비 1 mol%)가 개시제로서 사용되었다. 모노머 혼합물을 상기에서 설명한 바와 같이 생성되어 유리 중합 튜브(a glass polymerization tube)로 옮겨져서, freeze-pump-thaw 사이클을 반복하고 진공하에 실링(sealing)된다. 항온기(thermostat)에 의해 60°C로 조절되어 중합 반응이 진행되고, 유리 튜브가 개봉되고, 내용물은 다량의 메탄올에 넣은 후, 폴리머를 침전시키기 위해 강렬하게 교반해준다.
- <111> 50°C에서 24시간 동안 건조된 후, 폴리머 샘플들은 메탄올을 사용한 클로로포름 용액으로부터 재침전된다. 정화된 폴리머 샘플들은 50°C에서 48시간 동안 건조된다.
- <112> 상기 폴리머 샘플들의 ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR 스펙트럼이 a Bruker ACF 300 spectrometer (300 MHz for ^1H NMR, and 75 MHz for ^{13}C NMR measurement) 을 사용해서 얻어졌다. ^{19}F NMR 스펙트럼은 트리클로로플루오르메탄을 표준 용액으로 하여 진동수 282 MHz에서 얻어졌다.
- <113> 분자량과 분자량 분포는 클로로포름을 희석액으로 사용하여, 유속 1.0 ml/min에서 겔 크로마토그래피(gel permeation chromatography (GPC))(Water 510, Waters-Wyatt GPC system)를 사용하여 측정하였다. 분자량 캘리브레이션 커브는 폴리스티렌 기준 용액을 사용하여 작성하였다.
- <114> 폴리머의 유리전이 온도(Tg)는 DSC 2920 Model, the TA Instrument 5100 system을 사용하고, 스캔 비율 10 °C /min 로, 30 내지 180 °C의 온도 범위에서 결정되었다.
- <115> 샘플 5 내지 10 mg 을 사용하여 측정하였고, Tg 는 가열 스캔의 2번째의 값을 택하였으며, 외삽한 액체와 유리 곡선으로부터 변형된 상한값과 하한값의 사이에서 열용량 천이(heat capacity transition)의 중간부분에서의 값이다.
- <116> 헥사플루오르벤젠 용액을 유리 플레이트 위해 캐스팅(casting)함으로써 만들어진 상기 고분자 필름은 각각 0.1 내지 0.2 mm 의 두께를 가지며, 굴절율을 측정하였다. 프리즘 커플러(Metricon, Model 2010) 가 사용되었다. 측정 정확도는 ± 0.0005 이다. 프리즘에서의 굴절율의 프로브 파장(probe wavelengths)은 각각 532, 632, 839 와 1544 nm 이다.
- <117> <결과>
- <118> 메틸 메타크릴레이트(MMA)와 PFPA의 공중합은 다른 중합반응 사슬이동제(chain transfer agent)를 추가하지 않

고 벌크 중합(bulk polymerization)에 의해 수행된다. 이렇게 얻어진 모든 공중합체들은 클로로포름에 용해될 수 있다.

<119> MMA 와 플루오르-치환된 아크릴레이트와의 공중합은 여러 가지 모노머-도입 비율로 행해진다. 표 2는 폴리머의 조성물, 수평균분자량(Mn), 질량 평균 분자량(Mw)과 Tg 를 나타낸다.

[표 2]

샘플	모노머 PFP A(mol%)	혼합물에서의 PFP A(mol%)	공중합체에서의 PFP A(mol%)	Mn(×10 ⁴)	Mw(×10 ⁴)	Tg(°C)
10	11		14	12.42	31.49	115
11	19		25	15.60	33.42	123
12	13		47	18.69	40.18	129

<122> <굴절율>

<123> 메틸 메타크릴레이트(MMA)와 PFP A의 공중합은 여러가지 모노머-도입 비율로 수행되었다. 모노머들의 반응 비율을 측정하기 위해, 상기 폴리머들의 중합 반응의 전화율(conversion)은 10 중량 % 이하가 되도록 조절되었다. 여기서 사용하는 전화율(conversion)은 초기의 모노머를 100% 로 할 경우의 중합비(polymerization rate (%))를 나타내는 지표이다. 상기 공중합 조성물은 1H-NMR 로 측정하고 Kelen-Tudos 법에 의해 산출되었다. 얻어진 폴리머들의 조성물, Tg 와 굴절율을 표 3에 나타내고, 데이터들을 도 1A 와 도 1B 로 도시하였다.

[표 3]

시료	모노머 PFP A(mol%)	혼합물에서의 PFP A(mol%)	공중합체에서의 PFP A(mol%)	Tg(°C)	굴절율		비고
					532 nm	839nm	
20	0		0	105	1.4953	1.4852	비교예
21	10		15	119	1.4936	1.4835	본발명
22	20		32	121	1.4927	1.4827	본발명
23	50		61	123	1.4863	1.4809	본발명
24	100		100	125	1.4894	1.4763	비교예

<126> PFP A 와 MMA의 공중합 반응에서의 모노머 반응성 비(monomer reactivity ratio)에 있어서, r₁(PFP A)와 r₂(MMA)는 각각 1.2 와 0.5 로 발견되었다. 여기서 말하는 모노머 반응성 비(monomer reactivity ratio)는 공중합에서의 각각의 모노머의 반응성을 나타낸다. 예를 들어, 모노머 1과 모노머 2와의 공중합 반응을 생각한다. 어느 순간에서의 라디칼 성장(라디칼 중합 반응, 그 말단에 라디칼이 존재하고 있는 성장하고 있는 하나의 폴리머 체인), 상기 말단은 모노머 1과 모노머 2의 라디칼이다. 만약 말단이 모노머 1이고, 모노머 1이 계속적으로 반응에 의해 말단에 공급될 때 반응 속도 상수는 k₁₁으로 나타내어지고, 모노머 2가 반응에 의해 공급될 때의 반응 속도 상수를 k₁₂ 로 나타낸다면, 식 r₁ = k₁₁/k₁₂ 가 성립된다. 성장하는 라디칼의 말단이 모노머 2이고, 모노머 2가 계속적으로 반응에 의해 말단에 공급될 때 반응 속도는 k₂₂ 로 나타내어지고, 반응에 의해 공급되는 모노머 1의 반응속도 상수가 k₂₁로 나타내어진다면, 다음 식 r₂ = k₂₂/k₂₁ 이 성립한다. 이론적으로 r₁ 과 r₂의 조합에 바탕을 둔 어떠한 타입의 공중합인지를 이론적으로 추정하는 것이 가능하다. 결과는 이러한 모노머들을 우수한 공중합을 나타내며 실질적으로 이상적인 랜덤 공중합체를 형성하는 것을 나타낸다.

<127> Tg가 105 °C 이고, 공중합체에서 PFP A 조성물이 0 mol% 일 때, 즉 PMMA 호모폴리머일 때, 21 내지 23의 샘플들에서의 모든 공중합체들은 Tg 가 증가하는 것을 보인다. 특히, 도 1B 에서 보는 바와 같이, PFP A 를 소량 도입하는 것에 의해, Tg 의 증가 속도가 매우 증가한다.

<128> 다른 한편으로, 21 내지 23의 샘플들에서의 모든 공중합체들은 PMMA 와 실질적으로 같은 굴절율을 가지고 있음을 알 수 있다.

<129> 또한, 샘플 24에서 PFP A 조성이 공중합체에서 100 mol% 일 때, 다시 말하면, PFP A 호모 폴리머일때, Tg 는 125

℃ 까지 증가하지만, 낮은 기계적 강도를 갖는 약한 성질이었다.

<130> 다음으로, 메틸메타크릴레이트(MMA)와 TFPA의 공중합 반응은 여러가지 모노머 도입 비율(feedong ratio)에서 실험하였다. 결과는 표 4에 나타나 있으며, 데이터는 도 2A와 도 2B 로 도시하였다.

<131> [표 4]

시료	모노머 혼합물에서의 PFPA(mol%)	공중합체에서의 PFPA(mol%)	Tg(℃)	굴절율		비고
				532 nm	839nm	
30	0	0	105	1.4953	1.4852	비교예
31	11	14	115	1.4956	1.4853	본발명
32	35	41	129	1.4968	1.4859	본발명
33	89	92	134	1.4927	1.4862	본발명
34	100	100	135	1.4992	1.4860	비교예

<133> 모노머 반응성 비(monomer reactivity ratio), r_1 (TFPA)와 r_2 (MMA)는 각각 1.5 와 0.77 이었고, r_1r_2 는 1.1 이었다. 결과는 이러한 모노머들이 각각 우수한 공중합반응을 나타내고 실질적으로 이상적인 랜덤 공중합체라는 것을 보여준다.

<134> 공중합체에서 TFPA 조성이 0 mol%, 다시 말하면, PMMA 의 호모폴리머일 경우, Tg 가 105℃ 인 것에 비해, 샘플 31 내지 33 의 모든 공중합체들은 Tg 가 증가하는 것을 보인다. 특히, 도 2B 에 나타난 바와 같이, TFPA 의 소량 도입에 의해 Tg 의 증가 비율이 매우 높아졌다.

<135> 다른 한편으로, 샘플 31 내지 33의 모든 공중합체들은 실질적으로 PMMA 와 같은 굴절율을 가지고 있음을 알 수 있다.

<136> 또한, 샘플 34에서, 공중합체에서의 TFPA 조성이 100% 일 때, 다시 말하면 TFPA 호모 폴리머인 경우, Tg 는 135℃ 까지 증가하지만, 낮은 기계적 강도를 가진 약한 특성이었다.

<137> 결과로부터 이러한 공중합체의 Tg 가 증가하지만, PMMA 와 같은 정도의 투명도를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

<138> (흡수성)

<139> 앞서 말한 샘플 22의 공중합체(PFPA 와 MMA의 도입비 = 20 mol% : 80 mol%)에서, 30mm×30mm×2mm 샘플이 만들어지고, 온도 60℃, 습도 60%RH 인 환경에 놓여졌다. 시간에 따른 흡수량이 측정되었다. 결과는 도 3에 나타난다.

<140> 도 3에 나타난 바와 같이, PMMA 와 비교해서, 샘플 22의 공중합체는 시간의 경과에 따라 흡수량의 증가를 유지할 수 있다.

<141> (복굴절)

<142> 메틸메타크릴레이트(MMA)와 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(PFPA)을 이용하고, MMA와 PFPA 각각의 함량비가, 즉, MMA/PFPA = 90/10, 80/20, 50/50 (중량%/중량%) 인 모노머 용액이 준비되었고, 샘플 튜브에 채워졌다. 각각 모노머 용액에 n-부틸 머캡탄(사슬이동제(chain transfer agent)로서 작용) 0.3 중량% 와, tert-부틸페옥시-2-에틸헥사네이트(중합 개시제로서 작용) 0.5 중량%를 가하고, 결과적인 혼합물을 교반하여 균일하게 하였다. 얻어진 용액은 각각 멤브레인 필터(포아 사이즈 0.2 Dm)를 통해 필터링하였고, 내부 직경이 18 mmφ 인 유리 테스트 튜브에 채웠다. 각각의 용액은, 상기 테스트 튜브가 밀봉된 채로 70℃의 항온배스에서 24시간 중합반응되었고, 그후 동일한 온도 90℃ 에서 24시간 동안 중합반응과 열처리 하였다. 결과적으로, 상기 테스트 튜브가 개봉되었고, 상기 폴리머가 꺼내어 졌다.

<143> 원통 형상을 하며, 폴리머의 중심축에 대해 직각인, 얻어진 폴리머 고체의 2개의 면은, 연마(grinding)하여, 폴리머 샘플은 10 mm 길이와 직경 18 mm φ 가 되었다. 이 샘플의 광탄성 복굴절은 복굴절 측정 장치(Uniopt Corporation, Ltd.에 의해 만들어진 자동복굴절 측정장치(Automatic birefringence measurement apparatus ABR-I OA-EX))에 의해 측정되었고, 광탄성 상수가 얻어졌다.

- <144> 다음으로, 폴리머 필름 샘플은 배향복굴절(orientational birefringence) 측정을 위해 준비되었다. 폴리머 고체는 상기 테스트 튜브로부터 꺼내어져서, 분자량이 상기 고분자의 4배인 에틸아세테이트(ethyl acetate)에 침지시키고, 셰이커에 의해 셰이킹하여 안전하게 용해되도록 하였다. 얻어진 폴리머 용액은 수평 유리 플레이트에 나이프 코터(knife coater)로 팽창(extend)되었고, 24시간동안 건조되었다. 결과적으로, 건조된 필름은 유리 플레이트로부터 떼어지고, 용매의 대부분을 제거하기 위해 감압 건조 기계에서 60°C에서 24시간 동안 더 건조되었다.
- <145> 측정 필름은 두께 약 40 μm를 가진 상기 얻어진 폴리머 필름으로부터 절단되어, 덤벨에 올려놓고, 연신 테스터(Tensilon universal tester manufactured by ORIENTEC CO., LTD., Japan)를 사용하여 일축열연신(uniaxial hot stretching)을 행하였다. 이때, 상기 연신 온도와 연신 속도는 조절되어, 폴리머 사슬(polymer)의 배향 정도가 0.03 이 되도록 하였다. 연신 후의 필름에서의 상기 폴리머 주사슬의 배향 정도는 an infrared dichroism method 로 측정되었으며, 배향 정도는 0.03 이었다.
- <146> 한편, an infrared dichroism method 를 사용하여 공중합 분자의 주사슬과 호모폴리머의 주사슬에서의 각각의 배향 정도를 각각 측정하는 방법은 과학 논문(예를 들면, Akihiro Tagaya, Shuichi Iwata, Eriko Kawanami, Hisashi Tsukahara, and Yasuhiro Koike, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 40, pp. 6117 to 6123 (2001))등을 참조할 수 있다.
- <147> 연신에 의해 얻어진 상기 샘플의 연신복굴절은 복굴절 측정 장치(Uniopt Corporation 제조; 자동 복굴절 측정 장치 (Automatic birefringence measurement apparatus, ABR- 10A-EX)를 사용하여 측정하였다.
- <148> 결과는 도 4에 나타내었다. 도 4로부터 공중합체에서의 PFPA 의 조성이 41.0 중량 % 또는 그 이하일 때, 상기 공중합체의 배향복굴절의 절대값은 PMMA 의 값보다 작아지고, PFPA 의 조성이 23.9 중량 % 또는 그 이하일 때, 상기 공중합체의 광탄성복굴절(광탄성 상수)의 절대값은 PMMA 의 값보다 작아진다. 공중합체의 조성비가 MMA/PFPA = 약 80 중량 %/약 20 중량 % 인 경우, 배향복굴절은 0 이 되고, 공중합체의 조성비가 MMA/PFPA = 약 88 중량 %/약 12 중량 % 인 경우, 광탄성복굴절(광탄성상수)은 0 이 된다.
- <149> [참조예]
- <150> 공중합체에서 Tg 를 증가시키는 메카니즘을 고려하기 위해, 플루오르-비치환(fluorine-unsubstitute) 페닐메타크릴레이트(phMA)와 MMA를 준비하고, 이들의 Tg 를 측정하였다. 덧붙여 말하자면, 본 발명이 앞서 설명한 메카니즘에 한정되는 것은 아니다. 메카니즘과는 무관하게 공중합체의 Tg가 증가할 경우, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 어떠한 공중합체는 본 발명에 해당한다.
- <151> 일반적으로, 페닐 그룹은 강직(rigid)하고 PMMA 에서의 메톡시 그룹보다는 벌크(bulk)하므로, MMA와 페닐 메타크릴레이트(phMA)와의 공중합반응에서, PMMA의 세그멘탈 움직임(segmental movement)은 감소하고, 따라서 공중합체의 Tg 가 증가한다고 추정된다.
- <152> 결과적으로, 벌크 공중합에 의해 얻어진 MMA와 phMA의 공중합체의 Tg 가 측정되었다. 결과는 도 5A 와 도 5B 에 나타내었다.
- <153> 반응성 비율(reactivity ratio), r₁(phMA)와 r₂(MMA) 가 각각 1.18 과 0.65로 계산되었고, r₁r₂는 0.77 이 되었다. 이러한 결과들은 이러한 노모머들이 랜덤 공중합체를 만들기 위해 사용되었다는 것을 나타낸다.
- <154> 도 5B 에 나타난 결과들은 공중합체의 Tg 들이, 공중합체에서의 phMA의 공중합 정도가 증가함에 따라, 선형적으로 증가하는 것을 나타낸다. 이러한 경향은 앞서 설명한 플루오르-치환 방향족 그룹(도 1B 와 도 2B 참조)을 갖는 메타크릴레이트를 사용하는 경우와는 다르다.
- <155> 플루오르 치환 페닐 그룹은 페닐보다는 작다는 사실로부터 앞선 결과가 나오는 것으로 생각되고 있다. 그러나, 훨씬 벌크한 2,6-디페닐페닐메타크릴레이트(2,6-diphenylphenyl methacrylate)가 MMA와 공중합되는 경우에, 공중합체의 Tg 는 선형적으로 증가하지 않는다. 따라서, 본 발명의 공중합체에서의 Tg 의 증가는 플루오르 원자와 카르보닐 그룹 사이의 상호 작용에 따르는 것으로, 플루오르 원자에 의해 치환된 페닐 그룹으로부터 유래하여 폴리머의 세그멘탈 움직임(segmental movement)을 증가시키는 것으로 생각된다.

도면의 간단한 설명

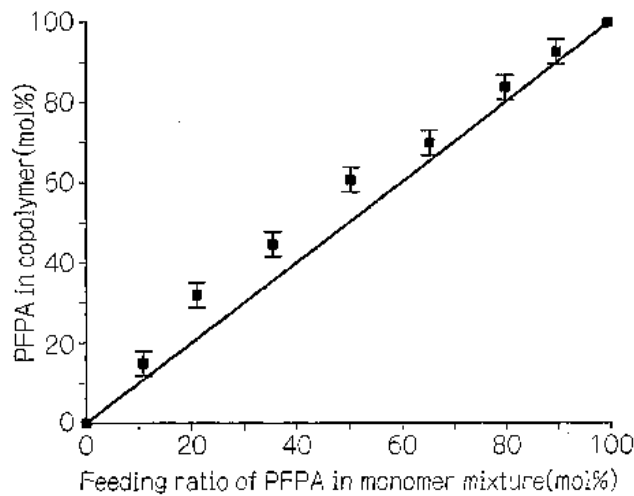
- <79> 도 1A 는, 실시예에 있어서, 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(PFPA)의 도입비(feeding ratio)가 변함에 따라, 메틸메타크릴레이트(MMA)와 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(PFPA)와의 공중합체에서 PFPA의 함량을 나타내는

그래프이다.

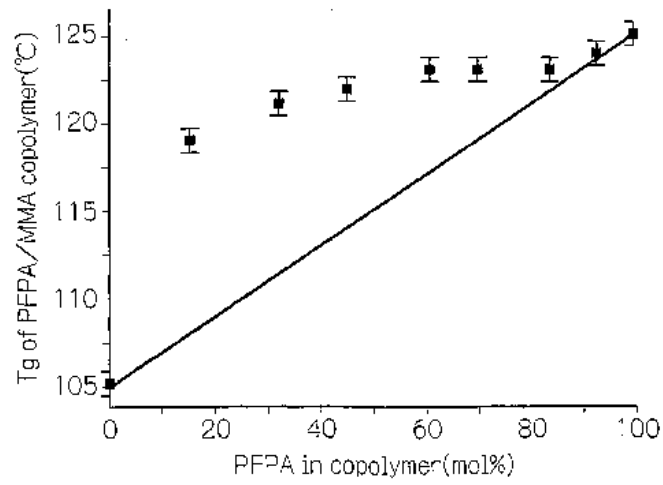
- <80> 도 1B 는, 실시예에 있어서, 펜타플루오르페닐 메타크릴레이트(PFPA)의 도입비(feeding ratio)가 변함에 따라, MMA/PFPA 의 공중합체에서의 Tg 변화를 나타내는 그래프이다.
- <81> 도 2A 는, 실시예에 있어서, 테트라플루오르페닐 메타크릴레이트(TFPA)의 도입비(feeding ratio)가 변함에 따라, MMA 와 2,3,5,6-테트라플루오르페닐 메타크릴레이트(TFPA)의 공중합체에서의 TFPA 의 함량비율을 나타내는 그래프이다.
- <82> 도 2B 는, 실시예에 있어서, TFPA 의 도입비(feeding ratio)가 변함에 따라, MMA/TFPA 공중합체의 Tg 변화를 나타내는 그래프이다.
- <83> 도 3 은 본원 발명의 실시예에서, MMA 와 PFPA의 공중합체와 PMMA 호모폴리머의 경우 각각에 있어서, 흡수량의 변화를 시간의 변화에 따라 나타낸 것이다.
- <84> 도 4 는 본원 발명의 실시예에서, PFPA의 도입비(feeding ratio)가 변함에 따라, MMA/PFPA 공중합체의 배향복굴절(orientational birefringence)과 광탄성 상수(photoelastic constant)를 나타내는 도면이다.
- <85> 도 5A 는 본원 발명의 실시예에서, 공중합체에서 phMA 의 도입비(feeding ratio)가 변함에 따라, MMA/phMA 공중합체의 Tg 변화를 나타내는 도면이다.
- <86> 도 5B 는 참고예에서 phMA의 함량비(content ratio)가 변함에 따라, MMA/phMA 공중합체의 Tg 변화를 나타내는 도면이다.

도면

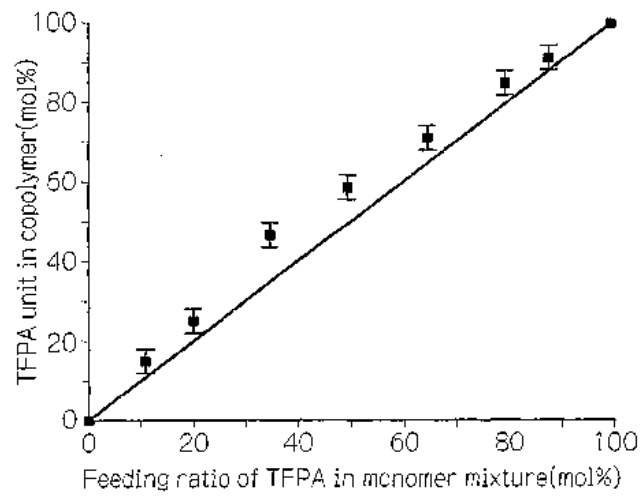
도면1A



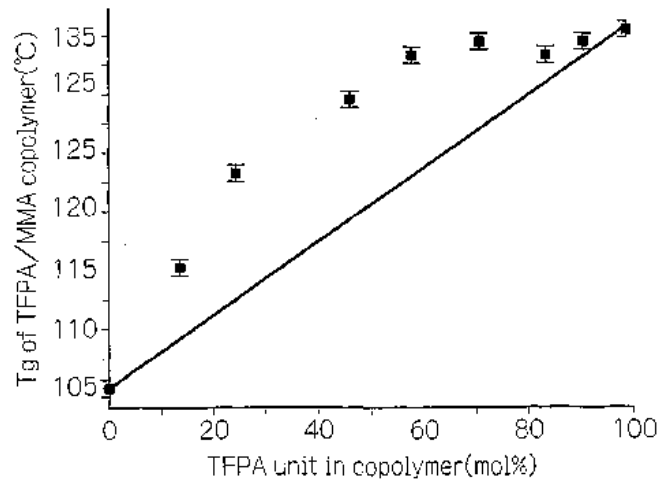
도면1B



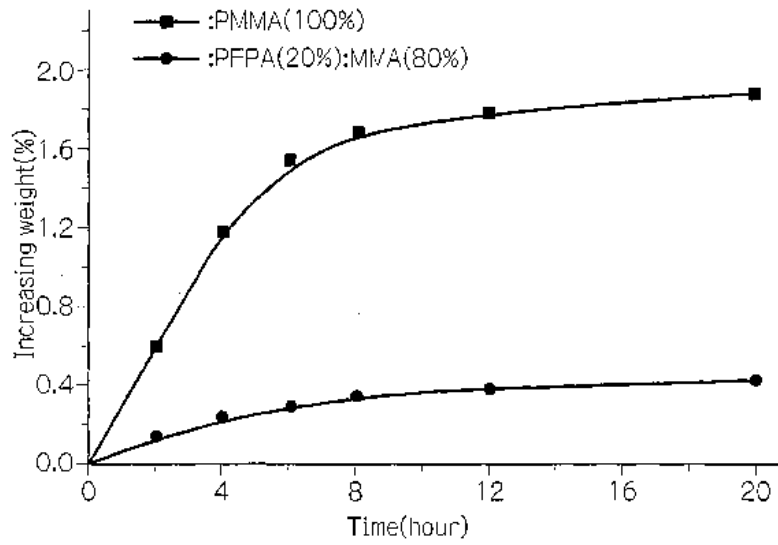
도면2A



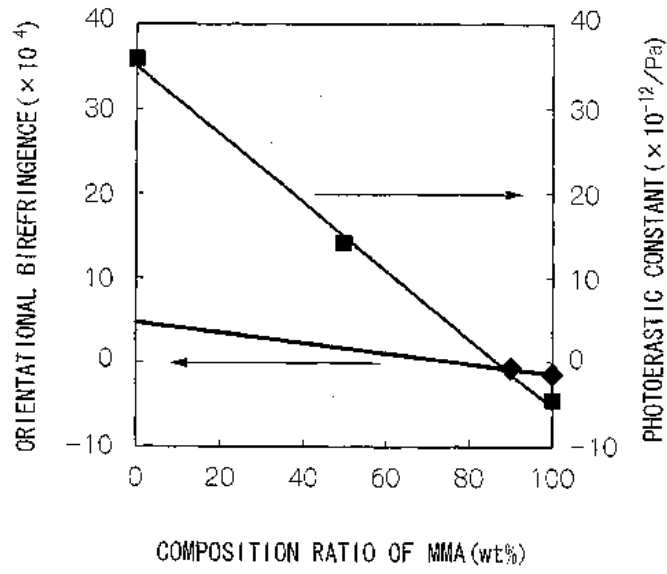
도면2B



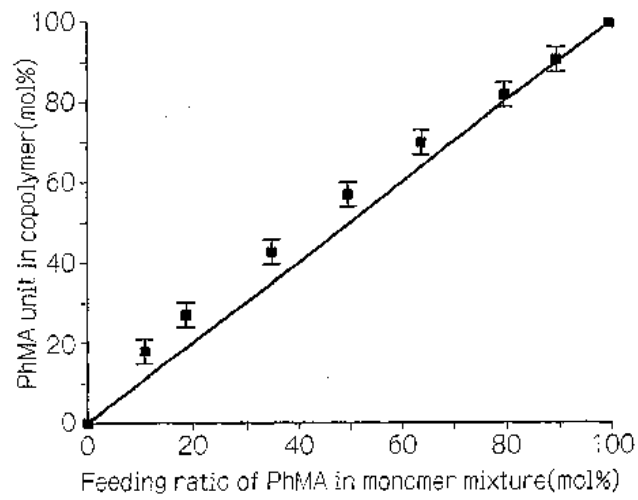
도면3



도면4



도면5A



도면5B

