(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0078154
(43) 공개일자 2020년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/14 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/14 (2013.01)
C08F 220/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0167779
(22) 출원일자 2018년12월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이연주
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
신보라
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 공중합체 및 이를 포함하는 광학용 물품**

(57) 요 약

본 발명에 따른 공중합체는 기존에서 알려진 폴리메틸메타크릴레이트와 비교하여 열 안정성은 유지하면서도 수분에 대한 안정성이 개선되어, 다양한 광학용 물품의 소재로 사용할 수 있다는 특징이 있다.

(52) CPC특허분류
G02B 1/04 (2013.01)

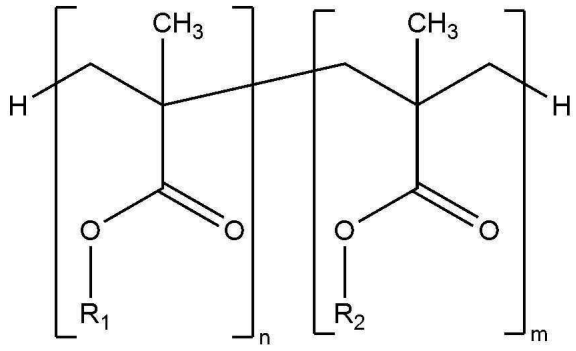
명 세 서

청구범위

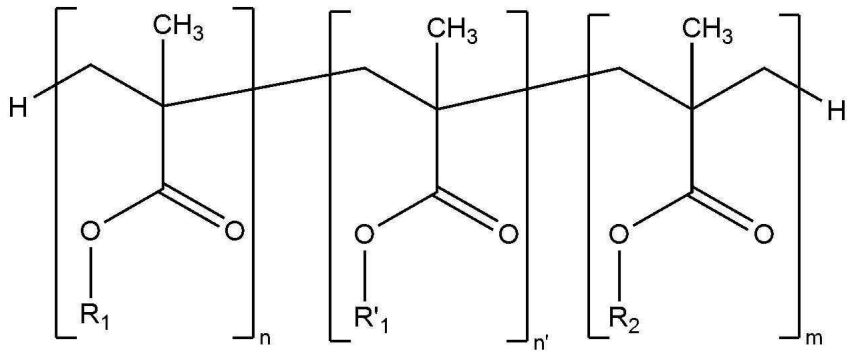
청구항 1

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는, 공중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R_1은 C_{1-5} 알킬, C_{3-10} 사이클로알킬, 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl), 아다만타닐(adamatanyl), 또는 이소보닐(isobornyl)이고,

R'_1은 C_{1-5} 알킬, C_{3-10} 사이클로알킬, 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl), 아다만타닐(adamatanyl), 또는 이소보닐(isobornyl)이고, 단, R_1 및 R'_1은 서로 상이하고,

R_2는 퍼플루오로(C_{6-10} 아릴), 펜타플루오로벤질, 또는 퍼플루오로(C_{1-10} 알킬)이고,

n, n' 및 m은 각각 독립적으로 50 내지 1000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R_1은 메틸, 또는 사이클로헥실인,

공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

R'_1은 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl)인,

공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

R_2는 퍼플루오로페닐, 또는 펜타플루오로벤질인,

공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

n:m은 1:3 내지 3:1인,

공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

n:n'은 1:3 내지 3:1인,

공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공중합체의 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000인,

공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공중합체의 PDI가 1 내지 4인,

공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 공중합체의 유리전이온도가 80 내지 130℃인,

공중합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 ASTM D570에 따라 측정한 흡수율이 0.5% 이하인,

공중합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트와 비교하여 열 안정성은 유지하면서도 수분에 대한 안정성이 개선된 신규한 구조의 공중합체 및 이를 포함하는 광학용 물품을 제공하기 위한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)는 높은 투명성으로 인하여 다양한 광학 소재에 널리 사용되고 있다. 그러나 폴리메틸메타크릴레이트는 유리전이온도가 약 100 내지 110℃로서 열에 취약한 단점이 있으며, 흡수성 또한 높아 수분에 취약한 단점이 있다.

[0004] 열과 수분에 취약한 단점을 보완하고자 폴리메틸메타크릴레이트의 구조를 변형한 기술들이 보고되고 있다. 대표적으로 폴리메틸메타크릴레이트에 벌키(bulky)한 치환기를 도입하는 방법이 보고되고 있으며, 벌키한 치환기의 도입으로 인하여 열에 대한 취약성이 개선될 수 있음이 알려져 있다. 그러나, 열에 대한 안정성이 높아지는 반면에 흡수성은 오히려 취약해지는 단점이 있어 근본적인 해결책이 될 수 없다.

[0006] 다른 방법으로, COC(cyclic olefin copolymer) 또는 COP(cyclic olefin polymer)와 같은 배위 중합을 이용하여 열과 수분에 대한 안정성이 높아진 수지의 개발이 보고되고 있으나, COC의 취약한 메짐성, COP의 다단계의 합성 등으로 제조가 복잡해지는 문제가 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 폴리메틸메타크릴레이트의 열 안정성은 유지하면서도 수분에 대한 취약성을 개선하기 위하여 예의 노력한 결과, 후술할 바와 같이 벌키한 치환기를 도입함과 동시에 퍼플루오로화된 치환기를 도입함으로써, 상기가 달성됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

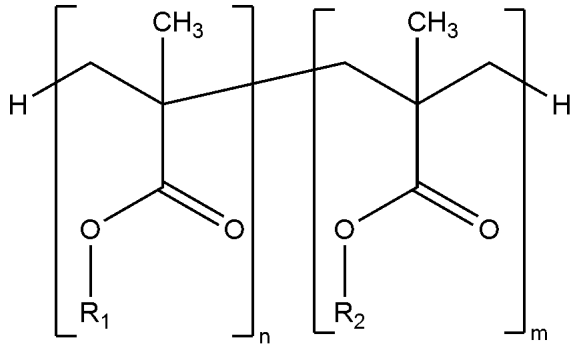
[0009] 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트와 비교하여 열 안정성은 유지하면서도 수분에 대한 안정성이 개선된 신규한 구조의 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기의 공중합체를 포함하는 광학용 물품을 제공하기 위한 것이다.

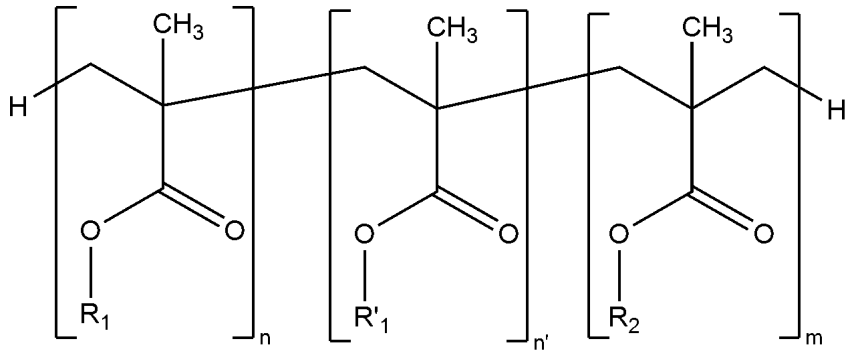
과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는, 공중합체를 제공한다:

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] [화학식 2]

[0015] 

[0016] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0017] R_1은 C_{1-5} 알킬, C_{3-10} 사이클로알킬, 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl), 아다만타닐(adamatanyl), 또는 이소보닐(isobornyl)이고,

[0018] R'_1은 C_{1-5} 알킬, C_{3-10} 사이클로알킬, 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl), 아다만타닐(adamatanyl), 또는 이소보닐(isobornyl)이고, 단, R_1 및 R'_1은 서로 상이하고,

[0019] R_2는 퍼플루오로(C_{6-10} 아릴), 펜타플루오로벤질, 또는 퍼플루오로(C_{1-10} 알킬)이고,

[0020] n, n' 및 m은 각각 독립적으로 50 내지 1000의 정수이다.

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0024] **(공중합체)**

[0025] 본 발명에 따른 공중합체는 상기 화학식 1과 같이 실질적으로 2종의 반복 단위를 포함하거나, 또는 여기에 더하여 상기 화학식 2와 같이 추가적인 반복단위를 포함한다. 여기서 상기 화학식 1 및 2은 2종 또는 3종의 반복 단위가 랜덤하게 결합된 것을 의미하는 것으로, 랜덤 공중합체로서 이해되어야 한다. 또한, 본 발명에 따른 공중합체는 상기 2종 또는 3종의 반복 단위 외에는 실질적으로 다른 반복 단위를 포함하지 않는다.

[0027] 상기 화학식 1을 기준으로, 본 발명에 따른 공중합체는 상기 첫 번째 반복 단위를 기본적으로 포함하는 것으로 이러한 구조에 의하여 본 발명에 따른 공중합체는 열적 안정성을 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 공중합체는 상기 첫 번째 반복 단위 외에 두 번째 반복 단위를 포함하며, 두 번째 반복 단위는 퍼플루오로화된 치환기를 도입하기 위한 것이다. 상기 첫 번째 반복 단위에 의하여 열적 안정성이 높아지지만, 첫 번째 반복 단위만 포함할 경우에는 수분에 대한 안정성은 개선되지 않는다. 이에 상기 두 번째 반복 단위를 함께 포함함으로써, 열적

안정성과 함께 수분에 대한 안정성도 높아진다.

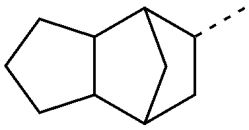
[0029] 바람직하게는, R_1은 메틸, 또는 사이클로헥실이다. 바람직하게는, R_2는 퍼플루오로페닐, 또는 펜타플루오로벤질이다.

[0031] 상기 화학식 1에서, n과 m은 각 반복 단위의 반복수를 의미하며, 이는 후술할 제조 방법에서 설명할 바와 같이, 본 발명에 따른 공중합체의 제조 방법에서 사용하는 출발 물질을 조절함으로써, 조절할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, n과 m의 비율은 1:3 내지 3:1이다.

[0035] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는, 상술한 화학식 1로 표시되는 공중합체에 추가적인 반복단위를 포함하는 것으로, 구체적으로 R'_1 치환기를 도입하기 위한 것이다. R'_1 치환기는 추가적인 반복단위로서 포함되는 것으로, R_1 치환기와 동일하지 않다. R'_1 치환기가 추가로 도입됨에 따라 본 발명에 따른 공중합체는 보다 벌키한 구조를 가지게 되어, 열적 안정성이 추가로 개선될 수 있다.

[0037] 바람직하게는, R'_1은 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl)이다. 본 발명에서 의미하는 디사이클로펜타닐(dicyclopentanyl)은, 디사이클로펜타닐 메타크릴레이트에서 유래한 구조로서, 구체적으로 하기의 화학 구조를 의미한다.

[0038] 

[0040] 상기 화학식 2에서, n, n' 및 m은 각 반복 단위의 반복수를 의미하며, 이는 후술할 제조 방법에서 설명할 바와 같이, 본 발명에 따른 공중합체의 제조 방법에서 사용하는 출발 물질을 조절함으로써, 조절할 수 있다. 바람직하게는, n과 m의 비율은 1:3 내지 3:1이고, n:n'은 1:3 내지 3:1이다.

[0042] 바람직하게는, 상기 공중합체의 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000이고, 보다 바람직하게는 100,000 내지 300,000이다. 바람직하게는, 상기 공중합체의 PDI(분자량 분포; Mw/Mn)가 1 내지 4이다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 공중합체는 상기와 같은 2종 또는 3종의 반복 단위를 포함함으로써 열적 안정성이 개선되며, 이러한 열적 안정성이 개선된 결과는 높은 분해온도 및 유리전이온도로서 설명할 수 있다.

[0046] 바람직하게는, 본 발명에 따른 공중합체의 분해 온도가 150 내지 250℃이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 공중합체의 유리전이온도가 80 내지 130℃이고, 보다 바람직하게는 100 내지 130℃이다.

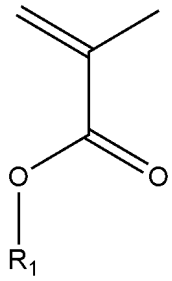
[0048] 또한, 본 발명에 따른 공중합체는 상기와 같은 2종 또는 3종의 반복 단위를 포함함으로써 수분에 대한 안정성이 개선되며, 이러한 수분에 대한 안정성이 개선된 결과는 흡수율이 낮은 것으로서 설명할 수 있다. 상기 흡수율은 후술할 실험예와 같이 ASTM D570에 따라 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 공중합체를 필름의 형태로 성형하여 흡수율을 측정할 수 있으며, 이때 필름의 두께는 0.28 mm 내지 0.31 mm이다.

[0050] 바람직하게는, 본 발명에 따른 공중합체의 흡수율은 0.5 % 이하이고, 보다 바람직하게는 0.4% 이하, 0.3% 이하, 또는 0.2% 이하다. 한편, 상기 흡수율의 하한은 이론적으로는 0%이나, 일례로 0.001% 이상, 0.01% 이상, 또는 0.1% 이상이다.

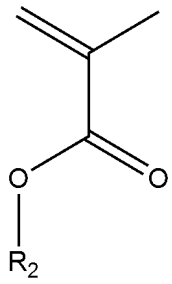
[0052] **(공중합체의 제조 방법)**

[0053] 상술한 본 발명에 따른 공중합체 중 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체는 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 공중합하여 제조할 수 있다.

[0054] [화학식 1-1]

[0055] 

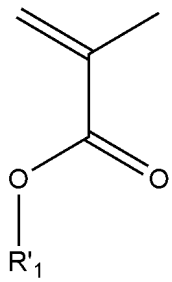
[0056] [화학식 1-2]

[0057] 

[0058] 상기 화학식 1-1 및 1-2에서, R_1 및 R_2는 앞서 정의한 바와 같다.

[0060] 또한, 상술한 본 발명에 따른 공중합체 중 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물, 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물을 공중합하여 제조할 수 있다.

[0061] [화학식 1-3]

[0062] 

[0063] 상기 화학식 1-3에서, R'_1는 앞서 정의한 바와 같다.

[0065] 상기 공중합은 상술한 화합물을 출발물질로 사용하는 것을 제외하고는, 폴리메틸메타크릴레이트의 제조 방법을 제한없이 사용할 수 있다. 일례로, 상기 공중합은, 상술한 화합물을 출발물질로 사용하고, 중합 개시제(예를 들

어, AIBN) 존재 하여 질소 분위기에서 공중합하여 수행할 수 있다. 상기 공중합은 40℃ 내지 90℃에서 1시간 내지 48시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 제조된 공중합체를 정제하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0067] **(광학용 물품)**

[0068] 상술한 본 발명에 따른 공중합체는 기존에 광학용 소재로 널리 사용되는 폴리메틸메타크릴레이트에 비하여 열 안정성은 유지하면서도 수분에 대한 안정성이 개선되고, 또한 투명성이 우수하여 광학용 소재로 널리 사용될 수 있다.

[0070] 이에 다양한 광학용 물품, 예를 들어 투명 기판, 렌즈 등 다양한 물품의 소재로 사용할 수 있다.

[0072] 후술할 실시예 및 비교예와 같이, 상술한 본 발명에 따른 공중합체는 2종 또는 3종의 공중합체를 포함함으로써, 열과 수분에 대한 안정성이 우수함을 확인할 수 있으며, 따라서 종래 사용되는 폴리메틸메타크릴레이트를 대체할 수 있음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

[0073] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 공중합체는 기존에서 알려진 폴리메틸메타크릴레이트와 비교하여 열 안정성은 유지하면서도 수분에 대한 안정성이 개선되어, 다양한 광학용 물품의 소재로 사용할 수 있다는 특징이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0076] **실시예 1: P(MMA-co-PFBMA)(poly(methyl methacrylate-co-pentafluorobenzyl methacrylate))의 제조**

[0077] 무수 톨루엔(5 g)이 들어있는 플라스크에, MMA(methyl methacrylate, 0.7 g, 7.00 mmol)와 PFBMA(pentafluorobenzyl methacrylate, 4.3 g, 16.2 mmol)을 넣고, AIBN(azobisisobutyronitrile, 7.5 mg, 0.045 mmol)을 추가로 넣은 후 밀봉하고, 질소 하에서 80℃에서 밤새 반응을 진행하였다. 여기에 THF를 추가하여 묽힌 용액을 메탄올에 적가하여 고분자를 정제하였다. 이러한 정제 과정을 3번 반복하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하였다. 정제한 고분자를 60℃의 진공 오븐에서 건조하였으며 GPC를 통해 분자량을 확인하였다. 이때, GPC는 THF를 eluent로 하여 40℃에서 분석하였으며 flow rate 1 ml/min으로 PS(폴리스티렌)를 표준 시료로 하였다. (4.2 g, Mn=56,000 g/mol, Mw=115,000 g/mol, PDI=2.05).

[0079] **실시예 2: P(CHMA-co-PFBMA)(poly(cyclohexyl methacrylate-co-pentafluorobenzyl methacrylate))의 제조**

[0080] 무수 톨루엔(5 g)이 들어있는 플라스크에 CHMA(cyclohexyl methacrylate, 3 g, 17.8 mmol), PFBMA (2 g, 7.5 mmol)와 AIBN(7.5 mg, 0.045 mmol)을 넣은 후 밀봉하여 질소 하에서 80℃에서 밤새 반응을 진행하였다. 여기에 THF를 추가하여 묽힌 용액을 메탄올에 적가하여 고분자를 정제하였다. 이러한 정제 과정을 3번 반복하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하였다. 정제한 고분자를 60℃의 진공 오븐에서 건조하였으며 GPC를 통해 분자량을 확인하였다. 이때, GPC는 THF를 eluent로 하여 40℃에서 분석하였으며 flow rate 1 ml/min으로 PS(폴리스티렌)를 표준 시료로 하였다. (4.3 g, Mn=85,000 g/mol, Mw=253,000 g/mol, PDI=2.97).

[0082] **실시예 3: P(MMA-co-DCPMA-co-PFBMA)(poly(methyl methacrylate-co-dicyclopentanyl-co-pentafluorobenzyl methacrylate)의 제조**

[0083] 무수 톨루엔(5 g)이 들어있는 플라스크에 MMA(0.775 g, 7.74 mmol)와 DCPMA(dicyclopentanyl methacrylate, 2.25 g, 10.2 mmol), PFBMA(1.98 g, 7.42 mmol)을 넣고, AIBN(7.5 mg, 0.045 mmol)을 추가로 넣은 후 밀봉하여 질소 하에서 80℃에서 밤새 반응을 진행하였다. 여기에 THF를 추가하여 묽힌 용액을 메탄올에 적가하여 고분자

를 정제하였다. 이러한 정제 과정을 3번 반복하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하였다. 정제한 고분자를 60℃의 진공 오븐에서 건조하였으며 GPC를 통해 분자량을 확인하였다. 이때, GPC는 THF를 eluent로 하여 40℃에서 분석하였으며 flow rate 1 ml/min으로 PS(폴리스티렌)를 표준 시료로 하였다. (4.3 g, Mn=72,000 g/mol, Mw=192,000 g/mol, PDI=2.67).

[0085] **비교예 1: PMMA(poly(methyl methacrylate)) 호모 중합체의 제조**

[0086] 무수 톨루엔(5 g)이 들어있는 플라스크에 MMA(5 g, 49.9 mmol)와 AIBN(7.5 mg, 0.045 mmol)을 추가한 후 밀봉하여 질소 하에서 80℃에서 밤새 반응을 진행하였다. THF를 추가하여 묽힌 용액을 메탄올에 적가하여 고분자를 정제하였다. 이러한 정제 과정을 3번 반복하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하였다. 정제한 고분자를 60℃의 진공 오븐에서 건조하였으며 GPC를 통해 분자량을 확인하였다. 이때, GPC는 THF를 eluent로 하여 40℃에서 분석하였으며 flow rate 1 ml/min으로 PS(폴리스티렌)를 표준 시료로 하였다. (4.2g, Mn=96,000 g/mol, Mw=198,000 g/mol, PDI=2.06).

[0088] **실험예**

[0089] 상기 제조한 실시예 및 비교예의 고분자에 대하여 이하의 물성을 평가하였다.

[0091] (1) 분해온도(Td)

[0092] Mettler Toledo 사의 TGA2 모델을 사용하여 30~600℃의 범위를 10℃/min의 scan rate으로 측정하여 one set point를 확인하였다. 샘플을 측정 전에 60℃의 진공 오븐에서 건조하여 측정하였다.

[0094] (2) 유리전이온도(Tg)

[0095] DSC는 Mettler Toledo 사의 DSC3+ 모델을 사용하여 30~250℃의 범위를 10℃/min의 scan rate으로 2 cycle 측정하여 2번째에서 발견되는 peak의 mid-point를 Tg로 확인하였다. 샘플을 측정 전에 60℃의 진공 오븐에서 건조하여 측정하였다.

[0097] (3) 흡수율

[0098] 흡수율을 ASTM D570에 따라 측정하였다. 구체적으로, 2 × 2 cm의 dish에 30 wt%로 toluene에 녹인 고분자 용액을 drop casting한 후, 40℃에서 1시간, 80℃에서 1시간, 110℃에서 24시간 동안 순서대로 건조하여 필름을 얻었다. 건조한 샘플의 두께를 top-probe meter를 이용하여 측정하였다. 취득한 필름의 무게(W_0)를 측정 후 2주간 증류수에 담가 놓은 후 필름의 무게(W_1)를 측정하였으며 아래 식을 통해 흡수율을 계산하였다.

[0099] 흡수율(%) = $(W_1 - W_0)/W_0 \times 100$

[0101] (4) 굴절율 및 아베수

[0102] Si wafer에 10 wt%로 묽힌 고분자 용액을 넣고 spin casting 방법으로 코팅하여 ellipsometer를 이용하여 굴절율(n_D)을 측정하였으며 하기 식을 이용하여 아베수(v_D)를 계산하였다.

[0103] $v_D = (n_D-1)/(n_F-n_C)$

[0105] 상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0106]

		열적 특성		흡수율		광학 특성	
		Td (℃)	Tg (℃)	필름두께 (mm)	흡수율 (%)	굴절률	아베수
실시예 1	P(MMA-co-PFBMA)	190	87	0.286	0.17	1.485	42.5
실시예 2	P(CHMA-co-PFBMA)	226	108	0.292	0.29	1.492	50.0
실시예 3	P(MMA-co-DCPMA-co-PFBMA)	225	123	0.310	0.41	1.500	52.3
비교예 1	PMMA	269	125	0.133	0.95	1.491	56.9

[0108] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 고분자는 비교예인 폴리메틸메타크릴레이트에 비하여 열적 특성은 유사 수준이면서도 흡수율이 현저히 낮음을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예의 공중합체의 필름 두께가 비교예의 필름 두께에 비하여 두꺼움에도 불구하고 흡수율이 현저히 낮음을 확인할 수 있었다.