



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0089242  
(43) 공개일자 2008년10월06일

(51) Int. Cl.

C08F 220/04 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0028830

(22) 출원일자 2008년03월28일

심사청구일자 2008년03월28일

(30) 우선권주장

1020070031572 2007년03월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

노경섭

대전 유성구 관평동 665번지 대덕테크노밸리 207동 1403호

정유영

경기 안산시 상록구 사사동 52번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

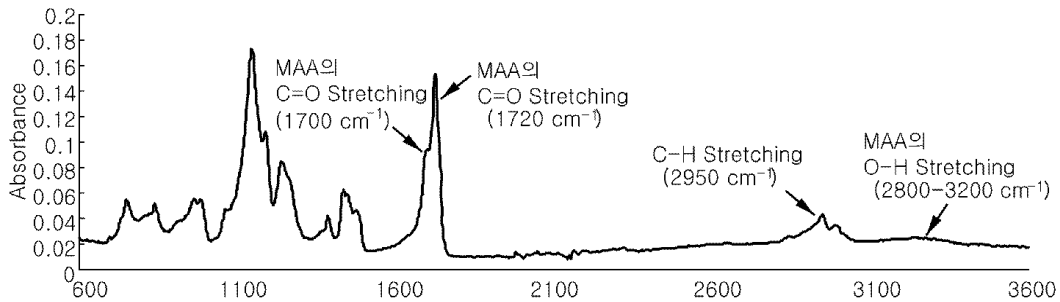
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 알켄, 아크릴레이트 및 불포화 유기산을 포함하는공중합체, 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 적어도 1종의 알켄 단량체, 적어도 1종의 아크릴레이트계 단량체 및 적어도 1종의 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체를 포함하는 공중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도



(72) 발명자

**노기수**

대전 유성구 용산동 우림필유아파트 1202동 703호

**전병호**

대전 유성구 송강동 송강그린아파트 304동 302호

**신배근**

인천 남구 주안1동 소망시티빌 102-102

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

적어도 1종의 알켄 단량체 0.1 내지 30몰%, 적어도 1종의 아크릴레이트계 단량체 30 내지 99몰% 및 적어도 1종의 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체 0.1 내지 50몰%를 포함하는 공중합체.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 유리전이온도(Tg)가 8~220℃ 범위 내인 공중합체.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 수평균 분자량이 5,000~400,000, 중량평균 분자량이 10,000~800,000인 공중합체.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서, 초기 중량의 50%가 분해되는 온도(Td<sub>50</sub>)가 300~550℃ 범위 내인 공중합체.

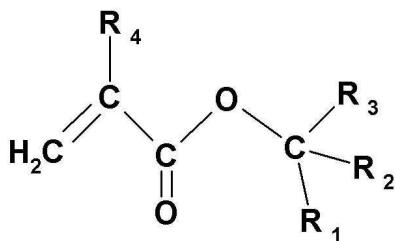
**청구항 5**

청구항 1에 있어서, 상기 알켄 단량체는 1-알켄, 2-알켄 및 3-알켄 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인 공중합체.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소원자, 헤테로 원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 1가 탄화수소기를 나타내고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 에폭시기일 수 있으며; R<sub>4</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

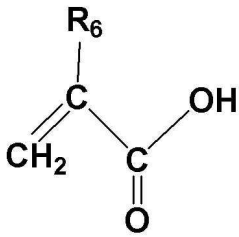
**청구항 7**

청구항 1에 있어서, 상기 불포화 유기산 단량체는 1가 카르복실산 또는 다가 카르복실산인 것인 공중합체.

**청구항 8**

청구항 7에 있어서, 상기 불포화 유기산 단량체는 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 것인 공중합체:

[화학식 2]



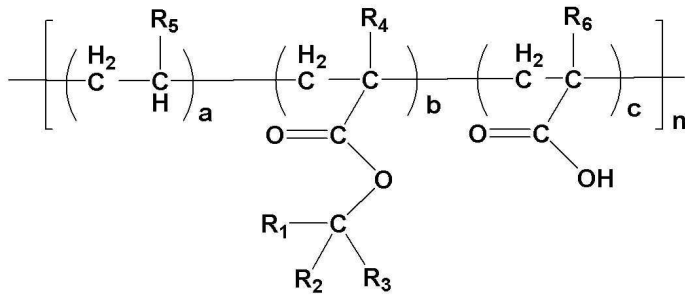
상기 화학식 2에 있어서,

R<sub>6</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서, 하기 화학식 3의 반복단위를 포함하는 공중합체:

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

a, b 및 c 는 몰비로서, a, b 및 c가 모두 0은 아니고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 R<sub>6</sub>은 전술한 바와 같고, R<sub>5</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

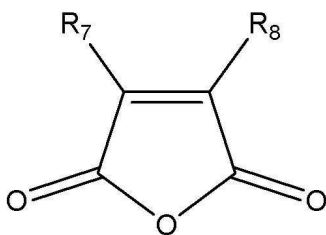
**청구항 10**

청구항 1에 있어서, 불포화 산 무수물, 말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 부타디엔 및 스티렌로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 공단량체를 추가로 포함하는 공중합체.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서, 상기 불포화 산 무수물은 하기 화학식 4로 표시되는 것인 공중합체:

[화학식 4]



상기 식에서, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub> 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

**청구항 12**

적어도 1종의 알켄 단량체 0.1 내지 30몰%, 적어도 1종의 아크릴레이트계 단량체 30 내지 99몰% 및 적어도 1종의 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체 0.1 내지 50몰%를 루이스산 또는 금속산화물의 존재하에서 라디칼 중합 개시제에 의하여 중합시키는 단계를 포함하는 공중합체의 제조방법.

**청구항 13**

청구항 12에 있어서, 상기 루이스산은 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 구리, 아연, 붕소, 알루미늄, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 카드뮴, 레늄 및 주석으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속 양이온을 포함하여 형성되고, 할라이드, 트리플레이트(triflate),  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}^{2-}$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}^{2-}$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 것인 공중합체의 제조방법.

**청구항 14**

청구항 12에 있어서, 상기 금속산화물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것인 공중합체:

[화학식 5]



상기 화학식 5에 있어서,

M은 알칼리 토금속, 전이금속, 13족, 및 14족 금속으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 나타내고;

N은 5족 또는 6족 원자를 나타내며;

O는 산소원자를 나타내고;

x, y 및 z는 M 및 N의 산화 상태에 의하여 결정되는 값으로,

x > 0이고, y ≥ 0이며, z > 0이다.

**청구항 15**

청구항 12에 있어서, 상기 루이스산 또는 금속산화물은 상기 아크릴레이트계 공단량체를 기준으로 0.01~ 200몰% 사용되는 것인 공중합체의 제조방법.

**청구항 16**

청구항 12에 있어서, 상기 라디칼 중합개시제는 상기 아크릴레이트계 단량체를 기준으로 0.01~1몰% 범위로 첨가되는 것인 공중합체의 제조방법.

**청구항 17**

청구항 12에 있어서, 상기 중합은 200기압 이하 및 150℃ 이하의 조건에서 수행하는 것인 공중합체의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 신규한 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 투명성이 우수하고, 접착성과 내열성이 우수하여 다양한 광학 소재에 적용할 수 있는 신규한 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 출원은 2007년 3월 30일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2007-0031572호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

**배경기술**

- <2> 1-알켄, 특히 에틸렌은 알킬(메타)아크릴레이트 공단량체와 공중합될 경우, 단순한 폴리에틸렌에서 얻을 수 없는 상이한 물성을 갖는 중합체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 접착력, 저온 인성 등과 같은 일부 특성은 공단량체(들)의 함량이 증가함에 따라 상당히 개선될 수 있다. 따라서 이러한 1-알켄과 다른 공단량체를 혼용한 공중합체의 개발은 많은 연구의 대상이 되어왔다.
- <3> 에틸렌과 알킬 아크릴레이트 또는 에틸렌과 알킬 메타크릴레이트 공중합체는 고온 고압 반응에서 얻어지는 것이 일반적인 종래 기술이었다. 따라서 튜브형 반응기나 오토클레이브 반응기를 이용하여 1000기압 이상 100℃ 이상의 가혹한 조건에서 에틸렌과 아크릴계 단량체를 동시 투입하여 반응을 진행하는 것이 개시되어 있으며, 이러한 조건에서 얻어진 고분자는 에틸렌 기준으로 극성 단량체인 아크릴계 단량체가 3 내지 35%의 범위로 중합된 공중합체이다.
- <4> 그런데 이러한 고온 고압의 조건을 구현하기 위해서는 1차 압축기, 2차 압축기 및 특수 반응기 등 작업자의 안전을 위해 부가 장치가 필요하게 된다. 또한 가혹한 공정 조건으로 인해 공중합체의 조성변화를 원하는 방향으로 바꾸기 위해서는 많은 제약 조건이 따르게 된다.
- <5> 그리고 기존의 방법으로 제조된 에틸렌계 공중합체는 약간의 극성기를 포함하는 정도에 지나지 않는다. 즉 극성 단량체의 함량이 높지 않았기 때문에 폴리에틸렌의 결정성이 공중합체에 잔존하게 되어 투명 필름 등의 광학용 소재로서의 사용에는 제약이 따르게 되었다. 따라서 기존의 튜브형 반응기나 오토클레이브에서의 고온 고압법에 의해 얻어진 고분자는 결국 투명성에 큰 영향을 끼치지 않는 제품 개발에 주력할 수 밖에 없었다.
- <6> 따라서 고온 고압의 가혹한 중합 조건을 피하면서도 극성 공단량체의 함량이 높아 결정성이 없는 공중합체를 제조할 수 있는 새로운 극성 공중합체 제조 방법의 개발이 요구된다.
- <7> 한편, 금속착화합물 촉매를 사용하여 올레핀에 비닐 단량체를 공중합하는 방법이 알려져 왔다. 그러나 금속의 산소에 대한 높은 친화력 때문에 초기 전이금속과 란타나이드계 금속에 기초한 금속착화합물 촉매는 극성 비닐 단량체의 기능성 그룹(C=O)에 의해 쉽게 오염되는 단점이 있었다. 일부 후기 전이금속에 기초한 금속착화합물 촉매 시스템에서 알킬 아크릴레이트와 올레핀의 공중합이 가능함이 보고되었으나 올레핀 함량이 여전히 현저히 높았다.
- <8> 극성기 내부에 존재하는 산소에 의해 금속착화합물 촉매가 오염되어 활성이 저하되고 극성기 함유량이 낮은 고분자가 얻어지는 금속착화합물 촉매 중합법의 단점을 극복하기 위한 대안적인 방법으로서 조절된 라디칼 중합(Controlled radical polymerization)이 제안되었다. 조절된 라디칼 중합의 대표적인 중합법인 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)에 의해 올레핀과 극성 비닐 단량체를 공중합할 경우, 금속착화합물 촉매 중합법과는 반대로 극성 비닐 단량체의 함유량이 올레핀 함유량보다 높게 얻어진다. 즉 중합조건에 따라 올레핀 함량이 어느 정도 조절된 랜덤 공중합체 합성이 가능하다. 그러나 ATRP를 사용할 경우 고분자량을 얻기 위해서는 시간이 오래 걸리며 올레핀의 함량이 낮은 수준에서 유지되는 한계가 있었다. 1-알켄-아크릴레이트 공중합체는 높은 투명성을 가지기 때문에 광학 소재로 사용되기에 적합하나, 상기 용도로 사용되기 위해서는 제조 공정 및 광학 기기의 작동 시에 발생하는 열에 의해서 변형이 일어나지 않도록 내열성이 우수해야 한다. 따라서, 내열성 등의 물성을 향상시킬 수 있는 새로운 공중합체의 개발이 요구된다.
- <9> 일본공개특허 평3-203949(공개일: 1991년 9월 5일)에는 에틸렌아크릴산 엘라스토머와 도전성 충전제를 포함하는 도전성 수지 조성물이 기재되어 있다. 여기에서 바인더로 사용되는 에틸렌아크릴산 엘라스토머로는 구체적으로 에틸렌 반복단위, 아크릴산메틸 반복단위 및 알킬렌 유기산 반복단위로 이루어진 공중합체가 사용될 수 있고, 그러한 공중합체는 베마크의 상표명으로 소화공업투폰 주식회사에 의하여 일반적으로 시판되기 때문에 용이하게 입수할 수 있다고 개시되어 있으나, 그 구체적인 단량체 함량비에 대해서는 언급이 없다.
- <10> 일본공개특허 평2-308803(공개일: 1990년 12월 21일)에는 크롬화합물과 유기금속화합물을 주성분으로 하는 촉매를 이용하는 루이스산 존재 하에서 에틸렌과 불포화 카르본산 에스테르를 공중합하여 에틸렌-불포화 카르본산 에스테르 공중합체를 얻은 다음에 80~150℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 에틸렌-불포화카르본산 공중합체의 제조방법이 기재되어 있다. 여기에서, 에틸렌-불포화 카르본산 에스테르 공중합체의 제조시 사용되는 불포화 카르본산 에스테르의 양은 0.001~45몰%이다. 이러한 불포화 카르본산 에스테르 반복단위는 열처리에 의해 완전히 불포화 카르본산 반복단위로 전환될 수도 있으나 일부만이 전환될 수도 있어 에틸렌-불포화 카르본산 에스테르-불포화 카르본산 3원 공중합체가 생성될 수도 있다고 개시하고 있다. 이 때, 불포화 카르본산 및 불포화 카르본산 에스테르 반복단위의 함량은 0.001~45몰%이고, 불포화 카르본산 및 불포화 카르본산 에스테르 반복단위의 전체 함량에 대한 불포화 카르본산 반복단위의 함량비는 0.31~1, 바람직하게는 0.4~1이라고 제시하고

있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

<11> 본 발명은 극성 단량체의 함유량이 높아서 무결정성을 갖는 공중합체로서, 투명성, 접착성 및 내열성이 우수하고, 금속과 같은 소재와의 접착성이 우수한 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 공중합체를 온화한 반응조건에서도 요구되는 물성에 필요한 적정량의 공단량체들을 중합할 수 있고, 촉매의 회수 및 재사용이 가능하여 경제성이 확보되며, 중합체 내 불순물을 최소화할 수 있는 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 적어도 1종의 알켄 단량체 0.1 내지 30몰%, 적어도 1종의 아크릴레이트계 단량체 30 내지 99몰% 및 적어도 1종의 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체 0.1 내지 50몰%를 포함하는 공중합체를 제공한다.

<13> 또한, 본 발명은 적어도 1종의 알켄 단량체 0.1 내지 30몰%, 적어도 1종의 아크릴레이트계 단량체 30 내지 99몰% 및 적어도 1종의 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체 0.1 내지 50몰%을 루이스산 또는 금속산화물 존재하에서 라디칼 중합 개시제에 의하여 중합시키는 단계를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

**효 과**

<14> 본 발명에 따른 공중합체는 극성기의 함유량이 월등히 높은 무결정성 고분자로서 투명성이 탁월하며, 아크릴산과 같은 불포화 유기산을 포함하므로 접착성과 내열성이 개선되어 다양한 광학소재로 적용가능하다. 또한, 본 발명에 따른 공중합체의 제조방법은 루이스산 또는 금속산화물을 사용함으로써 온화한 반응조건에서도 요구되는 물성에 필요한 적정량의 알켄 단량체를 중합시킬 수 있고, 금속산화물을 사용하는 경우 회수 및 재사용이 가능하여 경제성이 확보되며, 중합체 내 불순물 문제를 해결할 수 있어 고순도의 중합체를 제조할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

<15> 이하에서 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

<16> 본 발명에 따른 공중합체는 알켄 단량체, 아크릴레이트계 단량체 및 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 있어서, 상기 알켄 단량체, 아크릴레이트계 단량체 및 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체의 함량은 각각 0.1 내지 30몰%, 30 내지 99몰% 및 0.1 내지 50몰%인 것이 바람직하다.

<17> 본 명세서에 있어서, 본 발명에 따른 공중합체가 알켄 단량체, 아크릴레이트계 단량체 및 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체를 포함한다는 것은 본 발명에 따른 공중합체가 상기 단량체들이 중합되어 형성되는 것을 의미하는 것으로서, 편의상 단량체들의 용어로 그 구조를 표현한 것이다. 실제로 본 발명의 공중합체의 주쇄 사슬에 단량체들의 이중결합이 그대로 존재하는 것이 아님은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

<18> 본 발명에 따른 공중합체의 유리전이온도(Tg)는 80~220℃ 범위, 바람직하게는 100~220℃ 범위의 유리전이온도(Tg)를 가진다. 상기 공중합체가 광학소재용으로 효과적으로 사용되기 위해서는 100℃ 이상의 유리전이온도를 가지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 공중합체는 수평균 분자량이 5,000~400,000, 중량평균 분자량이 10,000~800,000인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 공중합체는 초기 중량의 50%가 분해되는 온도(Td<sub>50</sub>)가 300~550℃ 범위 내인 것이 바람직하다.

<19> 본 발명에 있어서, 상기 알켄 단량체로는 특별히 한정되지 않으며, 탄소사슬의 말단에 이중결합을 가지는 1-알켄, 탄소사슬의 중간에 이중결합을 가지는 2-알켄, 3-알켄 등과 같은 알켄을 포함할 수 있다.

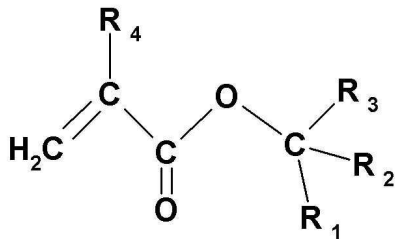
<20> 1-알켄의 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등을 들 수 있다. 탄소사슬의 중간에 이중결합을 가지는 알켄의 예로는, 2-부텐, 2-펜텐, 2-헥센, 3-헥센, 2-헵텐, 2-옥텐, 2-노넨 등을 들 수 있다.

<21> 상기 공중합체 중 상기 알켄 단량체의 함량은 0.1~30몰%, 바람직하기로는 10~30몰%이다. 알켄 단량체 없이 극성기를 포함하는 단량체만으로 중합체가 이루어지는 경우에는 필름을 형성하였을 때 부서지기 쉬운 문제가 있다. 특히 상기 공중합체 중 알켄 단량체의 함량이 10몰% 이상인 것이 광학소재의 적층필름에의 적용시 부서지기 쉬운 문제점이 적다. 그러나, 부서지지 않는 물성이 요구되지 않는 용도의 제품들에서는 알켄 단량체의 함량이 10몰% 미만으로 포함되어도 좋다.

<22> 본 발명에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체는 에스테르기의 카보닐기와 공액화된(conjugated) 탄소들 간의 이중결합을 가지는 화합물이면 족하고 그것의 치환기는 특별히 한정되지 않는다. 본 명세서에 기재되는 아크릴레이트계 단량체는 아크릴레이트 뿐만 아니라 아크릴레이트계 유도체를 포함하는 것을 의미하는 것으로서 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 부타크릴레이트 등을 포함하는 개념으로 이해되어야 한다.

<23> 구체적으로, 상기 아크릴레이트계 단량체의 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 포함된다:

**화학식 1**



<24>

<25> 상기 화학식 1에 있어서,

<26> R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소원자, 헤테로 원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 1가 탄화수소기를 나타내고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 에폭시기일 수 있으며; R<sub>4</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

<27> 상기 화학식 1 중 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 적어도 하나가 에폭시기인 아크릴레이트계 단량체의 예는 글리시딜 메타크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트를 포함한다. 또한, 상기 아크릴레이트계 단량체는 알킬의 탄소수가 1 내지 12인 직쇄 또는 분지형 알킬기를 포함하는 알킬 아크릴레이트, 알킬의 탄소수가 1 내지 12인 직쇄 또는 분지형 알킬기를 포함하는 알킬 메타크릴레이트, 또는 알킬의 탄소수가 1 내지 12인 직쇄 또는 분지형 알킬기를 포함하는 알킬 부타크릴레이트를 포함한다.

<28> 상기 공중합체 중 상기 아크릴레이트계 단량체의 함량은 30~99몰%, 바람직하게는 35~99몰% 또는 40~99몰%, 더욱 바람직하게는 50~99몰% 또는 50~95몰%, 가장 바람직하게는 50~90몰%이다.

<29> 상기 극성 단량체인 아크릴레이트계 공단량체의 함량이 증가할 경우 알켄, 특히 에틸렌 등의 1-알켄의 고유 물성인 결정성을 방지할 수 있어 무결정성 공중합체의 제조가 가능하다. 이러한 무결정성의 1-알켄-아크릴레이트계 공중합체는 종래 기술로는 제조하기가 곤란하였다. 상기 무결정성 공중합체는 높은 투명성을 가지며 접착성 등도 우수하기 때문에 광학 소재로서 사용이 가능하며, 특히 극성 작용기를 많이 포함하고 있어 금속 등과의 접착력이 우수하여 전기 소자에의 적용에 유리하다.

<30> 상기 반응에서 아크릴레이트계 공단량체의 양이 단량체 총량을 기준으로 30몰% 미만인 경우에는 접합성과 투명성에 문제가 있고 99몰%를 초과하는 경우에는 부서지기 쉬운 문제가 있다. 또한 상기 공중합체를 광학소재용 적층필름에 적용하기 위해서는 필름 형성시 부서지는 성질을 완화하기 위하여 아크릴레이트계 단량체의 양은 95몰% 이하, 더욱 바람직하게는 90몰% 이하로 조절하는 것이 바람직하다.

<31> 본 발명에 있어서, 상기 불포화 유기산 단량체는 이중결합을 하나 이상 가지고 있어 그 이중결합에 의하여 라디칼 중합이 가능한 것을 지칭하며, 특별히 이중결합을 하나 이상 가진다는 한정이 없더라도 특별히 달리 지정하지 않는 한 이중결합을 하나 이상 가지는 것으로 이해되어야 한다.

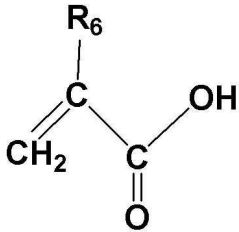
<32> 상기 불포화 유기산 단량체는 카르복실산을 하나 이상 갖는 것이 바람직하다. 상기 불포화 유기산 단량체는 카르복실기와 공액화된(conjugated) 탄소들 간의 이중결합을 가지는 불포화 카르복실산 화합물이 더욱 바람직하며, 그것들의 치환기는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 불포화 유기산 단량체로는 아크릴산



과 같은 1가 카르복실산, 말레산과 같은 2가 카르복실산 등과 같은 1가 또는 다가 카르복실산이 바람직하게 사용될 수 있으나, 반드시 이것들에 한정되는 것은 아니다.

<33> 상기 불포화 유기산 단량체가 아크릴산인 경우에, 그 아크릴산은 아래 화학식 2로 표시되는 아크릴산 화합물인 것이 바람직하지만, 알킬 메타아크릴산과 같은 다른 아크릴산 유도체도 사용될 수 있다:

**화학식 2**



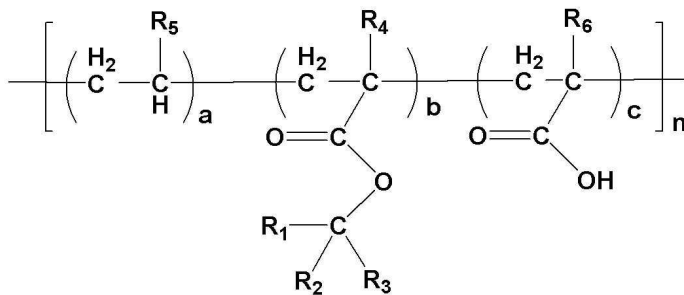
<34>  
 <35> 상기 화학식 2에 있어서,  
 <36> R<sub>6</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

<37> 상기 2가 카르복실산으로는 말레산, 최소한 하나의 알킬기가 치환된 말레산 유도체 등을 들 수 있다.

<38> 본 발명에 따른 공중합체 중 상기 불포화 유기산 단량체의 함량은 0.1~50몰%, 바람직하게는 0.1~30몰%이다. 이러한 불포화 유기산 단량체를 공중합체의 성분으로 도입하면, 공중합체가 높은 유리전이온도를 가지게 되고, 친수성 작용기로 인하여 접착성 등도 우수하게 되기 때문에 광학소재로서 사용이 가능하며, 특히 극성 작용기를 많이 포함하고 있어 금속 등과의 접착력이 우수하여 전자 소자에의 적용에 유리하다.

<39> 전술한 단량체들의 반복단위들로 구성되는 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

**화학식 3**



<40>  
 <41> 상기 화학식 3에 있어서,  
 <42> a, b 및 c 는 몰비로서, a, b 및 c가 모두 0은 아니고,  
 <43> R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 R<sub>6</sub>은 전술한 바와 같고, R<sub>5</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

<44> 본 발명에 따른 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있으며, 이 경우 상기 화학식 3으로 표시되는 다양한 반복단위를 포함할 수 있다. 또한, 상기 공중합체는 투명성을 유지하는 한 일부 블록을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 공중합체는 필름 형성시 빛투과율 80% 이상의 투명성을 유지하는 것이 바람직하다.

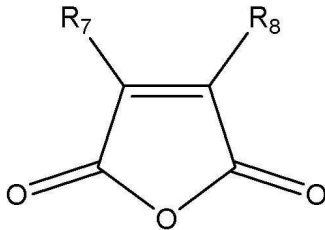
<45> 본 발명에 따른 공중합체는 극성기의 함유량이 월등히 높아 에틸렌과 같은 알켄의 결정성이 존재하지 않게 되므로, 고분자 필름 등으로 가공한 후에도 투명하며, 아크릴산과 같은 불포화 유기산을 포함하므로 높은 유리전이온도를 가지며 접착성이 개선되어 편광판을 비롯한 다층구조의 광학필름의 용도에 적합하게 사용될 수 있다.

<46> 또한, 본 발명에 따른 알켄-아크릴레이트-불포화 유기산 공중합체는 그 단량체 성분으로서 1종의 알켄, 1종의 아크릴레이트 및 1종의 불포화 유기산을 포함할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 알켄, 아크릴레이트 및 불포화 유기산 중 적어도 하나가 2종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 중합체의 물성의 범위 및 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 공단량체를 추가적으로 포함할 수 있다. 공단량체의 예로는 불포화 산 무수물, 말레이미드, 메

틸말레이미드, 에틸말레이미드, 부타디엔, 스틸렌 등을 들 수 있다.

<47> 상기 불포화 산 무수물은 이중결합을 하나 이상 가지고 있어 그 이중결합에 의하여 라디칼 중합이 가능한 것을 지칭하며, 특별히 이중결합을 하나 이상 가진다는 한정이 없더라도 특별히 달리 지정하지 않는 한 이중결합을 하나 이상 가지는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명에 있어서, 상기 불포화 산 무수물로는 카르복실산 무수물을 사용할 수 있으며, 1가 또는 2가 이상의 다가 카르복실산 무수물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 말레산 무수물 또는 이의 유도체를 사용할 수 있으며, 예컨대 하기 화학식 4의 화합물을 사용할 수 있다.

**화학식 4**



<48>

<49> 상기 식에서, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub> 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다. 그러나, 본 발명의 범위가 상기 예들로만 한정되는 것은 아니며, 다른 치환기를 갖는 말레산 무수물 또는 다른 종류의 불포화 산 무수물을 사용할 수도 있다.

<50> 상기 공중합체 중 상기 불포화 산 무수물 단량체의 함량은 0.1~40몰%, 바람직하게는 10~30몰%이다. 이러한 불포화 산 무수물 단량체를 공중합체의 성분으로 도입하면, 공중합체가 높은 유리전이온도를 가지게 되기 때문에 광학소재로서 사용이 가능하며, 특히 극성 작용기를 많이 포함하고 있어 금속 등과의 접착성이 우수하여 전자소자에의 적용에 유리하다.

<51> 상기 공중합체는 알켄 단량체, 아크릴레이트계 단량체 및 이중결합을 하나 이상 가지는 불포화 유기산 단량체를 루이스산 또는 금속산화물 존재하에서 라디칼 중합개시제에 의하여 중합시키는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 공중합체의 제조방법은 루이스산 또는 금속 산화물을 사용함으로써 종래 기술과 달리 고온 고압의 가혹한 조건을 피할 수 있어 공정이 간단하다. 또한, 사용된 금속 산화물을 중합 후 거름장치만으로 쉽게 100% 회수하여 재활용이 가능하므로 제조 원가를 현저하게 낮출 수 있고, 정제가 용이하며, 고순도의 공중합체를 제공할 수 있다. 또한, 수분 및 공기 안정성도 뛰어나 효율이 높으며, 중합 공정을 단순화할 수 있어 산업적 적용가능성이 크다.

<52> 상기 금속산화물은 중합반응에서 실질적으로 산점(acid site)를 제공하는 루이스산과 같은 역할을 하므로 개념상 루이스산에 포함되는 것이다. 그러나, 일반적인 다른 루이스산과 비교하여 중합반응 후에도 실질적으로 그 구조나 조성의 변화가 없어, 간단하게 분리가 가능할 뿐만 아니라 재사용이 가능하다는 추가적 이점이 있기 때문에, 본 명세서에서는 편의상 일반적인 다른 루이스산과 구별하여 금속산화물 또는 복합금속산화물이라고 명명하기로 한다.

<53> 상기 금속산화물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다:

**화학식 5**



- <54>
- <55> 상기 화학식 5에 있어서,
- <56> M은 알칼리 토금속, 전이금속, 13족, 및 14족 금속으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상을 나타내고;
- <57> N은 5족 또는 6족 원자를 나타내며;
- <58> O는 산소원자를 나타내고;
- <59> x, y 및 z는 M 및 N의 산화 상태에 의하여 결정되는 값으로,
- <60> x > 0이고, y ≥ 0이며, z > 0이다.

- <61> 더욱 구체적으로, 상기 금속산화물은 산화 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 산화 이트륨( $Y_2O_3$ ), 산화 아연( $ZrO_2$ ), 산화 하프늄( $HfO_2$ ), 산화 규소( $SiO_2$ ), 산화보론( $B_2O_3$ ), 산화 세슘( $CeO_2$ ), 산화 디스프로슘( $Dy_2O_3$ ), 산화 에르븀( $Er_2O_3$ ), 산화 유로퓸( $Eu_2O_3$ ), 산화 가돌리늄( $Gd_2O_3$ ), 산화홀뮴( $Ho_2O_3$ ), 산화란탄( $La_2O_3$ ), 산화 루테튬( $Lu_2O_3$ ), 산화 네오디뮴( $Nd_2O_3$ ), 산화 프라세오디뮴( $Pr_6O_{11}$ ), 산화 사마륨( $Sm_2O_3$ ), 산화 테르븀( $Tb_2O_3$ ), 산화 토륨( $Th_4O_7$ ), 산화 툴륨( $Tm_2O_3$ ), 산화 이테르븀( $Yb_2O_3$ ), 산화 주석( $SnO$ ), 및 산화 티타늄( $TiO_2$ )과 같은 금속산화물과, 디스프로슘 알루미늄네이트( $Dy_3Al_5O_{12}$ ), 이트륨 알루미늄네이트( $Y_3Al_5O_{12}$ ), 알루미늄 티타네이트( $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ ), 알루미늄 실리케이트( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), 칼슘 티타네이트( $CaTiO_3$ ), 칼슘 지르코네이트( $CaZrO_3$ ), 철 티타네이트( $FeTiO_3$ ), 마그네슘 알루미늄네이트( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), 세슘 알루미늄네이트( $CeAl_{11}O_{18}$ ),  $Al_2(SO_4)_3$ , 및  $AlPO_4$ 와 같은 복합금속산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.
- <62> 상기 금속산화물은 고체 타입이므로 여과 장치만을 사용하는 물리적인 방법으로도 100 % 가까이 회수할 수 있고, 회수된 금속 산화물을 다시 중합에 사용할 수 있다. 회수된 금속산화물은 통상적으로 20회 정도는 재사용할 수 있다.
- <63> 상기 루이스산으로는, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 구리, 아연, 붕소, 알루미늄, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 카드뮴, 레늄 및 주석으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속 양이온을 포함하여 형성되는 루이스산인 것이 바람직하고, 할라이드, 트리플레이트(triflate),  $HPO_3^{2-}$ ,  $H_3PO_2^{2-}$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $C_7H_{15}OSO_2^{2-}$  및  $SO_4^{2-}$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로, 알루미늄 트리클로라이드, 스칸듐 트리플레이트, 아연 트리플레이트, 구리 트리플레이트, 트리플루오르보론, 이들의 2 이상의 혼합물 등인 것이 바람직하다.
- <64> 상기 공중합체의 제조방법에서, 상기 금속산화물 또는 상기 루이스산은 아크릴레이트계 공단량체를 기준으로 0.01~ 200몰% 사용되는 것이 바람직하다.
- <65> 상기 금속산화물 또는 루이스산을 사용함으로써, 제조되는 상기 공중합체에 반복단위로 포함되는 단량체들의 함량을 요구되는 물성에 따라 적절하게 조절 및 제어할 수 있다. 특히 에틸렌 또는 프로필렌과 같이 반응조건에서 기체상으로 존재하는 알켄 단량체가 용매에 일부 용해되어 중합반응에 참여하는 경우, 금속산화물 또는 루이스산은 제조되는 공중합체의 요구되는 물성에 필요한 적정량의 알켄 단량체가 중합되도록 조절하는 역할을 할 수 있고, 또한 중래기술에 비하여 저온저압에서 중합반응이 이루어지게 하는 역할을 한다.
- <66> 상기 라디칼 중합개시제로는 과산화물, 아조 화합물 등인 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로, 과산화물 화합물의 예로 과산화수소, 데카노일 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시 네오데카노에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, 3,5,5-트리메틸 헥사노일 퍼옥시드, 디에틸 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, 벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시 아세테이트, t-부틸 퍼옥시 벤조에이트, 디-t-부틸 퍼옥시드, t-아밀 퍼옥시 네오데카노에이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로퍼옥시드, 알칼리 금속 퍼셀페이트, 퍼보레이트 및 퍼카르보네이트를 들 수 있고, 아조 화합물의 예로는 2,2'-아조-비스(이소부티로니트릴)(AIBN)(2,2'-azo-bis(isobutyronitrile))를 들 수 있다. 바람직한 개시제는 아조 화합물이다. 이러한 개시제들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- <67> 상기 라디칼 중합개시제는 임의의 적절한 방식으로, 예컨대 순수한 형태, 적절한 용매에 용해된 형태 및/또는 단량체 또는 공단량체 공급물 스트림과 혼합된 형태로 반응 스트림에 첨가할 수 있다. 상기 공중합체를 제조함에 있어서 사용되는 라디칼 중합개시제는 상기 아크릴레이트계 단량체를 기준으로 0.01~10몰% 범위로 첨가되는 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 필요에 따라 적절히 사용할 수 있다.
- <68> 상기 공중합체의 중합반응은 용매, 특히 유기용매에서 수행되는 것이 바람직하다. 그러한 용매의 예는 톨루엔, 클로로벤젠, n-헥산, 헵탄, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메탄올, 에탄올, 클로로포름, 및 메틸렌클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 용매인 것이 바람직하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 본 발명의 기술분야에서 사용 가능한 용매라면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- <69> 상기 중합반응에 있어서, 아크릴레이트계 단량체 및 불포화 유기산 단량체는 반응조건 하에서 일반적으로 액상으로 존재하기 때문에 용매에 용해되어 중합반응에 참여한다. 따라서, 전술한 공중합체에 포함되는 단량체들이 반응조건에서 액상으로 존재할 수 있는 것이라면 반응압력은 특별히 한정되지 않는다.

- <70> 한편, 알켄 단량체는 특히 에틸렌과 프로필렌의 경우에는 반응조건에서 일반적으로 기체 상태로 존재하기 때문에, 알켄 단량체를 본 발명의 공중합체의 반복단위에 적정량으로 함유시키기 위해서는 가압의 반응조건이 요구되지만, 상기 알켄 단량체가 반응조건에서 액상으로 존재하는 경우라면 반응압력은 특별히 한정되지 않는다.
- <71> 상기 중합반응은, 1000기압 이상 및 100℃ 이상 고온고압의 가혹한 반응조건을 요하는 종래기술과는 달리, 200기압 이하 및 150℃ 이하, 바람직하게는 50기압 이하 및 100℃ 이하의 온화한 조건에서도 수행될 수 있어, 공정이 단순하고, 제조되는 공중합체의 물성 제어가 용이하다. 또한, 상기 금속 산화물은 특히 수분 안전성이 뛰어나 효율적이며 재활용이 가능하다.
- <72> 구체적으로, 상기 공중합체의 중합을 위한 반응 조건은, 알켄 단량체가 반응조건에서 기체상인 경우, 중합반응이 5 내지 200 기압의 압력 및 30 내지 150℃의 온도 조건에서 이루어지는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 상기 반응이 20 내지 50 기압의 압력 및 50 내지 80℃의 온도 조건에서 수행된다.
- <73> 본 발명의 한 구체적인 구현에는 알켄 단량체로서 에틸렌 또는 프로필렌, 아크릴레이트계 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 또는 메틸아크릴레이트, 불포화 유기산 단량체로서 메타크릴산 또는 아크릴산, 금속산화물로서 산화알루미늄을 사용하여 5 내지 50기압의 압력과 50 내지 80℃의 온도에서 AIBN을 중합개시제로 하여 중합하는 것이다.
- <74> 본 발명에 따른 공중합체 중에서 알켄-아크릴레이트-아크릴산 3원 공중합체는 알켄-아크릴레이트 2원 공중합체를 부분적으로 가수분해하여 제조될 수도 있다. 부분적 가수분해는 가수분해를 위한 산 또는 염기 촉매의 종류 및 반응매질의 종류를 적절하게 선택하여 통상적인 가수분해를 위한 반응조건 하에서 수행될 수 있다. 이 경우, 원료로서 사용되는 알켄-아크릴레이트 2원 공중합체에서 아크릴레이트의 함량은 생성되는 3원 공중합체의 아크릴레이트와 아크릴산의 함량의 합이어야 하며, 또한 최종적인 3원 공중합체에서 요구되는 단량체 함량비가 성립할 수 있도록 적절하게 가수분해 조건이 설정되어야 한다.
- <75> 또한, 본 발명에 따른 알켄-아크릴레이트-불포화 산 무수물의 중합체를 제조한 후, 산 존재 하에서 가수분해 반응을 통해 산 무수물을 유기산 형태로 변화시켜 제조할 수도 있다. 가수분해 반응의 정도를 조절함에 따라 알켄 단량체-아크릴레이트계 단량체-유기산 단량체-산 무수물의 4원 랜덤 공중합체도 제조할 수 있다. 상기 알켄-아크릴레이트-불포화 산 무수물의 중합체는 앞에서 알켄-아크릴레이트-불포화 유기산 공중합체를 제조하는 방법으로 예시한 방법을 이용할 수 있다.
- <76> 상기 가수분해 조건은 가수분해를 위한 산 또는 염기 촉매의 종류, 반응매질의 종류, 반응온도, 반응압력, 반응시간 등을 포함할 수 있으며, 당기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 실험적 방법에 의하여 얻을 수 있는 가수분해율을 참고하여 적절하게 선택할 수 있을 것이다.
- <77> 진술한 본 발명에 따른 공중합체는 특히 광학용 필름의 제조에 적합하게 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 공중합체를 포함하는 광학용 필름은 광투과도, 유리 전이 온도 및 인성이 높은 공중합체 수지를 사용하여 제조되므로 높은 광투과도를 가지며, 극성 작용기를 가지는 단량체의 함량이 높아 접착성이 우수하므로 편광판 등과 같은 적층 필름으로 사용하기에 적합하다. 따라서, 연신 등을 통해 복굴절율을 가지는 위상차 보상 필름, 요오드 용액과의 후처리를 통해 편광 필름으로 제조하는 것도 가능하며, 기타 다양한 광학용 필름으로 사용이 가능하다.

**실시예**

- <78> 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예의 내용으로 제한되는 것은 아니다.
- <79> 중합에 필요한 유기 시약과 용매는 알드리치(Aldrich)사 제품으로 표준 방법에 의해 정제하였으며, 에틸렌은 어플라이드 가스 테크놀로지(Applied Gas Technology)사의 고순도 제품을 수분 및 산소 여과 장치를 통과시킨 후 중합을 진행하였다.
- <80> 공중합체 내 단량체 함량비를 구하기 위하여 베리안(Varian)사에서 제조한 500 MHz NMR을 이용하여 스펙트럼을 얻었다. 수득된 중합체의 열적 특성인 유리전이온도(Tg)는 TA 인스트루먼트(TA Instrument)사에서 나온 DSC Q100에서 측정하였으며, Td<sub>50</sub>(50% 열분해 온도)은 동일사의 TGA를 이용하였다.
- <81> 분자량 및 분자량 분포는 워터스(Waters)사에서 GPC(gel permeation chromatography) 분석을 통해 얻었다. 분석 온도는 25℃ 이었고 테트라하이드로퓨란(THF)을 용매로 사용하였고, 폴리스티렌으로 표준화하여 수평균분자

량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)을 구했다.

<82> **에틸렌-아크릴레이트 공중합체**

<83> **비교예 1**

<84> 125mL 고압 반응 장치를 진공으로 만든 후, 아르곤을 충전시켰다. 상기 아르곤 분위기의 반응기에 메틸 메타크릴레이트 28mmol과 알루미늄 28mmol을 투입하였다. 그리고, 톨루엔에 녹인 개시제 AIBN을 0.084mmol 투입하였다. 이어서, 35bar의 에틸렌 충전시킨 후 반응기 온도를 75°C까지 상승시키고 18시간 동안 중합을 실시하였다.

<85> **비교예 2**

<86> 알루미늄을 미투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 중합하였다.

<87> 상기 비교예 1 및 비교예 2의 중합 조건 및 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다. 상기 비교예 1의 중합 분석 결과인 NMR 스펙트럼(<sup>1</sup>H-NMR spectrum)을 도 1에 나타내었고, 비교예 1의 중합분석 결과인 IR 스펙트럼은 도 6에 나타내었다.

**표 1**

	반응 투입량			중합조건		
	[용매]/[단량체] (부피비)	[루이스산]/[MMA] (mole비)	[개시제]/[단량체] (mole비)	에틸렌 압력 (bar)	온도 (°C)	시간 (h)
비교예1	9	1	0.003	35	75	18
비교예2	9	0	0.003	35	75	18

<88>  
<89> 표 1에서 [단량체]는 MMA 의 부피 또는 몰수를 의미한다.

**표 2**

	Tg(°C)	Mn	Mw	PDI	Td <sub>50</sub> (°C)	에틸렌함량 (mole%)
비교예1	92	29900	49000	1.64	433	14
비교예2	99	50500	71700	1.42	427	9.7

<90>  
<91> 비교예 1의 실험 결과 에틸렌 함량 14mole%를 갖는 에틸렌-메틸 메타크릴레이트 랜덤 공중합체가 중합되었다. 비교예 2는 비교예1의 중합 조건과 비교하여 알루미늄을 투입하지 않은 상태에서 자유 라디칼 중합한 결과로서, 비교예 1에 비해 에틸렌 함량이 줄어든 9.7mole% 함유한 랜덤 공중합체가 중합되었다. 에틸렌 함량이 줄었으므로 유리전이온도는 비교예 1보다 높게 얻어졌다.

<92> 이 결과를 통해 알루미늄 투입여부는 공중합체 내 에틸렌 함량 증대 효과를 가져오며, 에틸렌 함량이 증대되면 유리전이온도가 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이 두 중합체는 에틸렌 함량이 10mole% 이상이므로 성형성이 좋은 고투명 광학 필름으로 제조 가능하나, 유리전이온도가 100도 이하이므로 광학필름에 적용하기에 내열성이 부족한 단점이 있다. 즉, 에틸렌의 함유량을 높임으로서 아크릴레이트의 부서지기 쉬운 특성을 보완하여 필름형성이 좋으나, 낮은 유리 전이 온도로 인해 응용범위가 제한된다.

<93> **1-알켄-아크릴레이트-아크릴산 공중합체**

<94> **실시예 1**

<95> 125ml Parr 고압 반응 장치를 진공으로 만든 후, 아르곤을 충전시켰다. 아르곤 분위기의 반응기에 메틸 메타크릴레이트(MMA) 28mmol, 메타크릴산(MAA) 5.6mmol, 그리고 루이스산으로는 알루미늄 28mmol을 투입하였다. 그리고, 톨루엔에 녹인 개시제 AIBN을 0.056mmol 투입하였다. 이어서, 35bar의 에틸렌을 충전시킨 후 반응기 온도를 65°C까지 상승시키고 18시간 동안 중합을 실시하였다.

<96> 중합이 끝나면 중합액은 필터를 통해 알루미늄을 제거하고, 에틸렌 또는 헥산에 침전시켰다. 얻어진 고분자는 24시간 동안 감압 하 Tg 이하의 온도에서 건조하였다.

- <97>       **실시예 2**
- <98>       용매량 및 MAA 투입량을 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 얻어진 공중합체의 IR 결과를 도 2에 나타내었다.
- <99>       **실시예 3**
- <100>      MAA 투입량을 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 얻어진 공중합체에 대한 TGA 결과를 도 3에 나타내었다.
- <101>      **실시예 4**
- <102>      알루미늄을 미투입하고, MAA의 투입량을 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 얻어진 공중합체에 대한 주사 열량(DSC) 그래프 및 겔투과 크로마토그래피(GPC) 분석 결과를 각각 도 4 및 5에 나타내었다.
- <103>      실시예1 내지 4의 결과 유리전이온도가 140℃ 이상인 에틸렌-MMA-MAA 삼원 공중합체가 합성되었다. 비교예에서 합성된 공중합체의 단점인 낮은 유리전이온도 문제를 해결하였으며, TGA로 측정된 50% 열분해온도도 450도 이상으로 높게 얻어졌다. 에틸렌 함량이 높아질수록 유리전이온도는 낮아지고 아크릴산 함량이 높아질수록 유리전이온도는 높아지므로 중합조건 변화에 따라 원하는 내열성 및 물성에 맞는 고분자를 합성할 수 있다.
- <104>      **실시예 5**
- <105>      MAA 투입량을 MMA 대비 0.1 몰비로 줄이고, 반응용매인 톨루엔의 양을 늘렸다. 중합온도는 70도, 개시제의 농도는 단량체 대비 0.001 mole 비로 줄여서 6시간 반응하였다. 루이스산으로는 알루미늄을 사용하였다.
- <106>      실시예 5의 결과와 실시예 1 내지 4의 결과를 비교하였을 때, 에틸렌 함량이 높아 필름 제조시 취성(brittleness)이 보다 개선되어 광학 필름으로 더 바람직하다. 비교예 1과 비교하였을 때, 에틸렌 함량이 더 높음에도 불구하고 Tg가 높은 것은 MAA 가 포함된 3원 공중합체이기 때문이며 Tg가 121도이므로 LCD 필름 가공 공정에 적용 가능한 내열성을 확보하였다.
- <107>      **실시예 6**
- <108>      루이스산으로서 알루미늄 대신 산화 티타늄(Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 투입하고, 용매 투입량을 줄인 것을 제외하고는 실시예 5과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다.
- <109>      실시예 6의 결과 산화티타늄을 사용해도 알루미늄을 사용했을 때와 유사한 결과를 얻었으며, 다양한 금속 산화물이 루이스 산으로 적용 가능하다.
- <110>      **실시예 7**
- <111>      아크릴산으로서 1가 산인 MAA 대신 2가 산인 말레산(Maleic acid)을 투입하고, 용매 투입량을 줄인 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다.
- <112>      실시예 7의 결과에서와 같이 2가 산도 적용 가능하며, 투입량 조절로 원하는 물성의 고분자를 생성할 수 있다.
- <113>      **실시예 8**
- <114>      말레산 대신 말레산 무수물(Maleic anhydride)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트-말레산 무수물 3원 랜덤 공중합체는 테트라하이드로푸란에 녹여서 염화수소 수용액을 넣고, 50도에서 24시간 교반하는 후반응을 실시하였다.
- <115>      실시예 8의 결과, 산 존재 하에서 가수분해 반응을 통해 말레산 무수물이 2가의 산인 말레산(Maleic acid) 형태로 변화되었음을 IR로 확인하였다. 말레산 무수물로 공중합한 뒤 후반응을 통해서 실시예 7과 유사한 3원 공중합체 중합이 가능함을 확인하였다. 가수분해 반응의 정도를 조절함에 따라 에틸렌-메틸 메타 크릴레이트-말레산 무수물- 말레산 4원 랜덤 공중합체로도 변화시킬 수 있다.
- <116>      **실시예 9**
- <117>      비교예 1에서 중합한 에틸렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체를 실시예 8과 같이 가수분해 반응을 실시하였다. 산 존재 하에서 가수분해 반응을 통해 메틸 메타크릴레이트의 일부를 메타크릴 산으로 바꾸었으며, 산의 수산화기가 생성됐음을 IR로 확인하였다.

<118> 실시예 9의 결과, 에틸렌-메틸 메타크릴레이트-메타크릴 산 3원 공중합체로 전환되면서 Tg 및 열변형온도(Td)가 상승하였으며 분자량에는 큰 변화가 없었다. 이와 같이 가수분해 반응을 통해서도 3원 공중합체를 합성할 수 있다.

<119> 상기 실시예 1 내지 9의 중합 조건 및 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다. 한편, 실시예 2의 중합분석 결과인 IR 스펙트럼은 도 2에 나타내었고, 실시예 3의 중합분석 결과인 TGA 스펙트럼은 도 3에 나타내었으며, 실시예 4의 중합분석 결과인 DSC 스펙트럼은 도 4에, 그리고 실시예 4의 중합분석 결과인 GPC 스펙트럼은 도 5에 각각 나타내었다.

표 3

	반응투입량 [용매] /[단량체] (부피비)	루이스산			단량체투입량			개시제 [AIBN] /[단량체] (mole비)	중합조건	
		[알루 미나] /[MMA] (mole비)	[산화 티타늄] /[MMA] (mole비)	[MAA] /[MMA] (mole비)	[maleic acid] /[MMA] (mole비)	[maleic anhydride] /[MMA] (mole비)	에틸렌 압력 (bar)		온도 (°C)	시간 (h)
실시예1	9	1	-	0.2	-	-	35	0.002	65	18
실시예2	6	1	-	0.25	-	-	35	0.002	65	18
실시예3	9	1	-	1	-	-	35	0.002	65	18
실시예4	9	-	-	0.25	-	-	35	0.002	65	18
실시예5	15	1	-	0.1	-	-	35	0.001	70	6
실시예6	10	-	1	0.1	-	-	35	0.001	70	6
실시예7	10	1	-	-	0.1	-	35	0.001	75	6
실시예8	6	1	-	-	-	0.25	35	0.002	65	18
실시예9	9	1	-	-	-	-	35	0.003	75	18

<120>

<121> 표 3에서 [단량체]는 MMA + MAA의 부피 또는 몰수를 의미한다.

표 4

	고분자조성비(mole%)				물성					
	MMA	에틸렌	MAA	Maleic acid	Tg (°C)	Mn	Mw	PDI	Td <sub>50</sub> (°C)	투명도 (%)
실시예1	63	11	26	-	155	78600	195000	2.48	461	90
실시예2	55	13	32	-	146	61600	251000	4.08	456.5	90
실시예3	35	7	58	-	181	88400	192000	2.17	457	89
실시예4	57	2	35	-	156	59700	123000	2.05	461.9	90
실시예5	64	23	13	-	121	97000	207000	2.14	451	89
실시예6	72	17	11	-	128	81200	140000	1.72	442	91
실시예7	67	15	-	18	118	59100	91500	1.55	448	89
실시예8	65	8	-	27	123	96500	172000	1.78	400.7	90
실시예9	65	14	21	-	151	26200	45300	1.73	452	89

<122>

<123> 실시예 10~13

<124> 반응기에 메틸 메타크릴레이트(MMA) 28mmol, 메타크릴산(MAA) 5.6mmol, 그리고 루이스산으로는 알루미늄 28mmol을 투입하였다. 그리고, 톨루엔에 녹인 개시제 AIBN을 0.056mmol 투입하였다. 이어서, 하기 표 5에 기재된 1-알켄 단량체를 반응기에 투입한 후 반응기 온도를 65°C까지 상승시키고 18시간 동안 중합을 실시하였다.

<125> 중합이 끝나면 중합액은 필터를 통해 알루미늄을 제거하고, 에틸렌 또는 헥산에 침전시켰다. 얻어진 고분자는 24시간 동안 감압 하 Tg 이하의 온도에서 건조하였다. 제조된 공중합체의 물성 측정 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 5

	반응 투입량 [용매] / [단량체] (부피비)	루이스산		단량체 투입량				개시제 [AIBN] / [단량체] (mole비)	중합조건	
		[알루미늄] / [MMA] (mole비)	[산화 지르코늄] / [MMA] (mole비)	[MAA] / [MMA] (mole비)	[1-butene] (mole비)	[1-hexene] (mole비)	[1-decene] (mole비)		온도 (°C)	시간 (h)
실시예10	9	1	-	0.1	5	-	-	0.002	65	18
실시예11	6	1	-	0.1	-	3	-	0.002	65	18
실시예12	9	-	1	0.1	-	3	-	0.002	65	18
실시예13	9	1	-	0.1	-	-	3	0.002	65	18

표 5에서 [단량체]는 MMA + MAA 의 부피 또는 몰수를 의미한다.

표 6

	고분자조성비(mole%)			물성				
	MMA	1-알켄	MAA	Tg (°C)	Mn	Mw	PDI	투명도 (%)
실시예10	74	9	17	138	96500	172000	1.78	90
실시예11	71	17	12	120	56700	84000	1.68	90
실시예12	74	12	14	131	64500	96600	1.79	89
실시예13	66	15	19	103	102000	165000	1.61	89

아크릴레이트계 비닐 단량체 중에서 유리전이온도가 가장 높은 메틸 메타크릴레이트의 경우 일반적으로 단독 중합시 유리전이온도가 110°C로 얻어진다. 필름 형성시 부서지는 단점을 극복하기 위해 아크릴레이트계 고분자에 에틸렌을 공단량체로 첨가하는데 이 때 내열성이 저하되는 문제점이 발생한다. 그러나 가공상의 열을 견디기 위해 유리전이온도가 100°C 이상은 되어야 하므로 이 문제를 아크릴산 첨가로 해결할 수 있다. 또한 아크릴산은 극성기인 카르복실기를 함유하고 있어 광학필름으로 적용시 접착성이 매우 증대된다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 비교예 1 에서 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체의 수소 핵자기 공명 스펙트럼(<sup>1</sup>H-NMR spectrum) 이다.

도 2 은 실시예 2 에서 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트-메타크릴산 3원 공중합체의 IR 이다.

도 3 는 실시예 3 에서 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트-메타크릴산 3원 공중합체에 대한 TGA 결과이다

도 4 는 실시예 4 에서 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트-메타크릴산 3원 공중합체에 대한 주사 열량(DSC) 그래프이다.

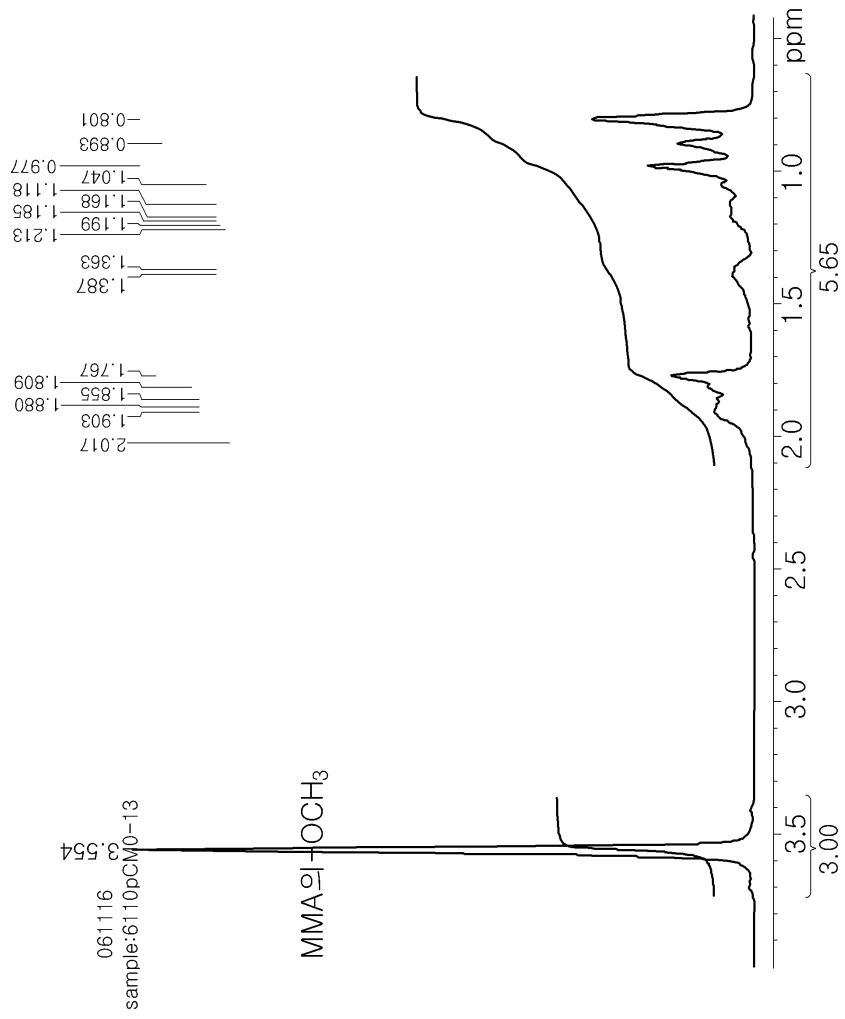
도 5 는 실시예 4 에서 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트-메타크릴산 3원 공중합체에 대한 겔투과 크로마토그래피(GPC) 분석결과이다.

도 6 은 비교예 1 에서 얻어진 에틸렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체의 IR 그래프이다.

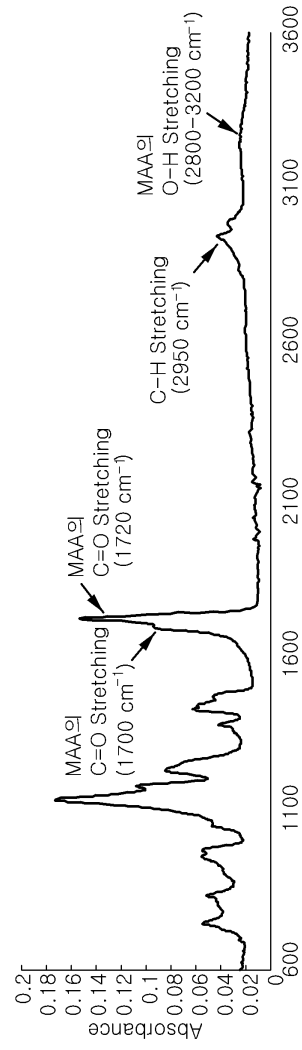


도면

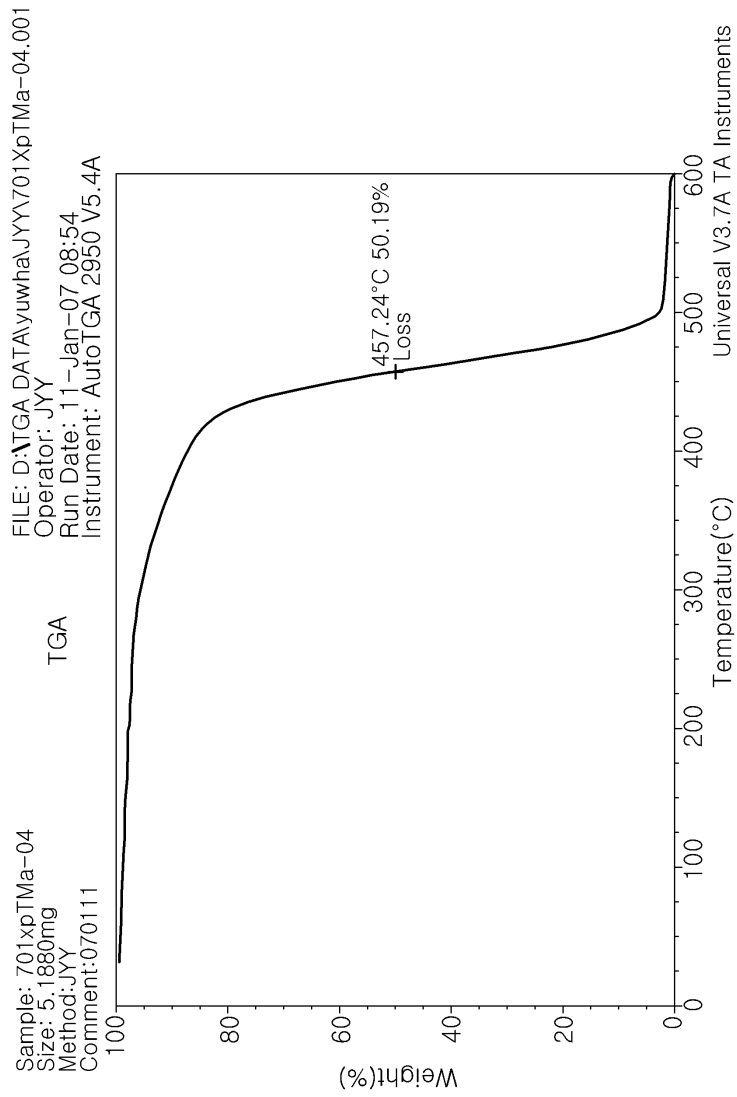
도면1



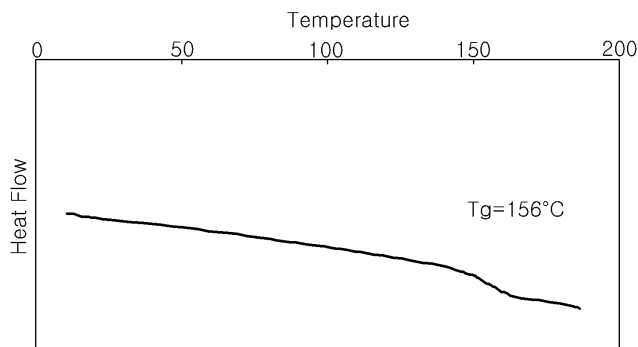
도면2



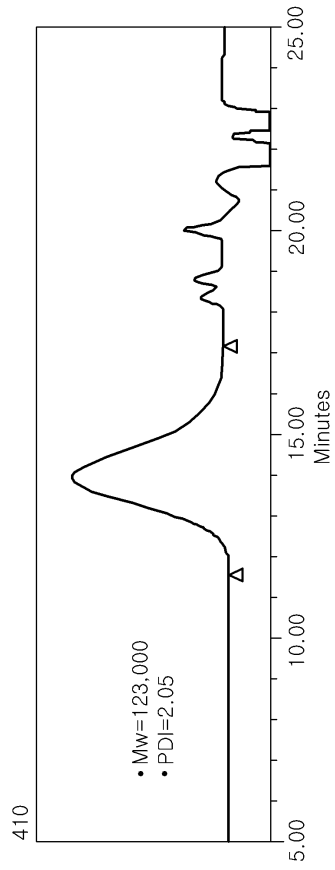
도면3



도면4



도면5



도면6

