



공개특허 10-2019-0120828



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0120828  
(43) 공개일자 2019년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 27/16* (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)  
*C08L 53/00* (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
*C08L 27/16* (2013.01)  
*C08L 33/12* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7029546  
(22) 출원일자(국제) 2018년03월13일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2019년10월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/056291  
(87) 국제공개번호 WO 2018/167090  
국제공개일자 2018년09월20일  
(30) 우선권주장  
62/471,127 2017년03월14일 미국(US)

(71) 출원인  
솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.  
이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 룸바  
르디아 20  
(72) 발명자  
맥길로이, 테이비드  
미국 30022 조지아주 존스 크릭 라우렐 그린 웨이  
335  
가우탐, 케샤브 에스.  
미국 30097 조지아주 덜루스 윈슬리 플레이스  
2663  
스리니바산, 샷치트  
미국 75230 텍사스주 달拉斯 로얄 레인 5930 에스  
티이 이493  
(74) 대리인  
양영준, 정진일

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 반결정질 열가소성 플루오로중합체 및 플루오린화 열가소성 탄성중합체 블록 공중합체를 포함하는 조성물

### (57) 요 약

본 발명은, 개선된 내충격성 및 뛰어난 가연성 거동을 갖는, 열가소성 플루오로중합체 및 플루오린화 열가소성 탄성중합체의 조합을 기재로 한 플루오로중합체 조성물, 그의 제조 방법, 및 그를 이용한 성형 부품의 제조 방법, 및 상기 부품을 이용한 모바일 전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08L 53/00* (2013.01)

*C08L 2205/03* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- ASTM D3418에 따라 측정될 때, 적어도 25 J/g의 중합체(F-TPE)의 용해열( $\Delta H_f$ )을 갖고, 50 중량% 내지 95 중량%의 양으로 존재하는, 적어도 하나의 열가소성 플루오로중합체[중합체(F)];

- (i) 반복 단위의 배열로 구성되는 적어도 하나의 탄성중합체 블록(A)으로서, 상기 배열은 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하며, 상기 블록(A)은 ASTM D3418에 따라 측정될 때, 25°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 블록(A),

(ii) 반복 단위의 배열로 구성되는 적어도 하나의 열가소성 블록(B)으로서, 상기 배열은 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 블록(B)

을 포함하며, 여기서 상기 블록(B)의 결정도 및 중합체(F-TPE) 내의 상기 블록(B)의 중량 분율은, ASTM D3418에 따라 측정될 때, 최대 20 J/g의 중합체(F-TPE)의 용해열( $\Delta H_f$ )을 제공하도록 하고, 5 중량% 내지 35 중량%의 양으로 존재하는, 적어도 하나의 열가소성 탄성중합체[중합체(F-TPE)]; 및, 선택적으로

- 최대 25 중량%의 양의 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 중합체[중합체(M)]

를 포함하고, 여기서 중량%는 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 중량의 합계에 대한 것인, 플루오로중합체 조성물.

#### 청구항 2

중합체(F-TPE)는:

- 적어도 하나의 탄성중합체 블록(A)으로서:

(1) 반복 단위의 배열로 구성되는 비닐리텐 플루오라이드(VDF)-기재 탄성중합체 블록( $A_{VDF}$ )으로서, 상기 배열은 VDF로부터 유도되는 반복 단위 및 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하며, VDF와 상이한 상기 플루오린화 단량체는 통상적으로:

(a)  $C_2-C_8$  퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TEF), 헥사플루오로프로필렌(HFP);

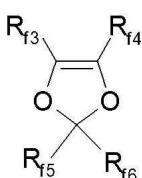
(b) VDF와 상이한 수소-함유  $C_2-C_8$  플로오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌(TrFE), 헥사플루오로이소부틸렌(HFIB), 화학식  $CH_2=CH-R_{f1}$ (여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  퍼플루오로알킬 기임)의 퍼플루오로알킬 에틸렌;

(c)  $C_2-C_8$  클로로- 및/또는 브로모-함유 플로오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);

(d) 화학식  $CF_2=CFOR_{f1}$ (여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  퍼플루오로알킬 기, 예컨대  $CF_3(PMVE)$ ,  $C_2F_5$  또는  $C_3F_7$ 임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르(PAVE);

(e) 화학식  $CF_2=CFOX_0$ (여기서,  $X_0$ 은 하나 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는  $C_1-C_{12}$  퍼플루오로옥시알킬 기임)의 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르, 특히 화학식  $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ (여기서,  $R_{f2}$ 는  $C_1-C_3$  퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대  $-CF_2CF_3$ ,  $-CF_2CF_2-O-CF_3$  및  $-CF_3$ 임)의 퍼플루오로메톡시알킬비닐에테르; 및

(f) 하기 화학식의 (퍼)플루오로디옥솔:



(상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의  $R_{f3}$ ,  $R_{f4}$ ,  $R_{f5}$  및  $R_{f6}$ 은 독립적으로 플루오린 원자, 선택적으로 하나 이상의 산소 원자를 포함하는  $C_1-C_6$  퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ,  $-OCF_3$  또는  $-OCF_2CF_2OCF_3$ 임)

로 이루어진 군으로부터 선택되는, 블록( $A_{VDF}$ ); 및

(2) 반복 단위의 배열로 구성되는 테트라플루오로에틸렌(TFE)-기재 탄성중합체 블록( $A_{TFE}$ )으로서, 상기 배열은 TFE로부터 유도되는 반복 단위 및 TFE와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하며, 상기 플루오린화 단량체는 통상적으로 상기에 정의된 바와 같은 부류 (b), (c), (d), (e)의 것들로 이루어진 군으로부터 선택되는, 블록( $A_{TFE}$ )

으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 블록( $A$ );

- 반복 단위의 배열로 구성되는 적어도 하나의 열가소성 블록( $B$ )으로서, 상기 배열은 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 블록( $B$ )

을 포함하며, 바람직하게는 이로 구성되는, 조성물( $C$ ).

### 청구항 3

제2항에 있어서, 탄성중합체 블록( $A$ )은, 블록( $A_{VDF}$ )의 배열의 반복 단위의 총 몰수에 대하여,

- 45 몰% 내지 80 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 반복 단위,

- 5 몰% 내지 50 몰%의, VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위,

- 선택적으로, 1.0 몰% 이하의, 하기 화학식의 적어도 하나의 비스-올레핀(OF)으로부터 유도된 반복 단위:

$$R_A R_B = CR_C - T - CR_D = R_E R_F$$

(식 중, 서로 동일하거나 상이한  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_C$ ,  $R_D$ ,  $R_E$  및  $R_F$ 는 H, F, Cl,  $C_1-C_5$  알킬 기 및  $C_1-C_5$  (퍼)플루오로알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, T는, 선택적으로 하나 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형  $C_1-C_{18}$  알킬렌 또는 사이클로알킬렌 기, 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 기임); 및

- 선택적으로, 30 몰% 이하의, 적어도 하나의 수소화 단량체로부터 유도된 반복 단위

를 포함하는, 바람직하게는 이로 구성된 반복 단위의 배열로 구성되는 블록( $A_{VDF}$ )인, 조성물( $C$ ).

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 블록( $B$ )은:

- 비닐리덴 플루오라이드, 및 선택적으로 VDF와 상이한 하나 이상의 추가의 플루오린화 단량체, 예를 들어 HFP, TFE 또는 CTFE, 및 선택적으로 상술한 바와 같은 수소화 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴 단량체로부터 유도된 반복 단위의 배열로 구성되는 블록( $B_{VDF}$ )으로서, VDF로부터 유도된 반복 단위의 양은 블록( $B_{VDF}$ )의 반복 단위의 총 몰수를 기준으로, 85 몰% 내지 100 몰%인, 블록( $B_{VDF}$ );

- 테트라플루오로에틸렌, 및 선택적으로 TFE와 상이한 추가의 퍼플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위의 배열로 구성되는 블록( $B_{TFE}$ )으로서, TFE로부터 유도된 반복 단위의 양은, 블록( $B$ )의 반복 단위의 총 몰수를 기준으로, 75 몰% 내지 100 몰%인, 블록( $B_{TFE}$ );

- 에틸렌으로부터 유도된 반복 단위 및 CTFE 및/또는 TFE로부터 유도된 반복 단위의 배열로 구성되는, 가능하게는 추가의 단량체와 조합된, 블록( $B_{E/(C)TFE}$ )

으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물( $C$ ).

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(F-TPE) 중 블록(A)와 블록(B)의 중량비는 95:5 내지 65:35, 바람직하게는 90:10 내지 70:30인, 조성물(C).

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 블록(B)의 결정도 및 중합체(F-TPE) 내의 블록(B)의 중량 분율은, ASTM D3418에 따라 측정될 때, 최대 20 J/g, 바람직하게는 최대 18 J/g, 더욱 바람직하게는 최대 15 J/g의 중합체(F-TPE)의 용해열을 제공하도록 하며; 한편으로는 중합체(F-TPE)는, 특정 결정도를 갖도록 열가소성 및 탄성 중합체성 특징을 조합한, 적어도 2.5 J/g, 바람직하게는 적어도 3.0 J/g의 용해열을 제공하는, 조성물(C).

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(F)는:

- (a') 적어도 85 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 반복 단위;
- (b') 선택적으로, 0.1 몰% 내지 15 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 12 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 10 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위; 및
- (c') 선택적으로, 0.1 몰% 내지 5 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 3 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 1 몰%의 하나 이상의 수소화 공단량체(들)로부터 유도된 반복 단위

를 포함하는 중합체이며, 상기 언급된 모든 몰%는 중합체(F)의 반복 단위의 총 몰수에 대한 것인, 조성물(C).

### 청구항 8

제7항에 있어서, 중합체(F)는 본질적으로:

- (a') 적어도 85 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 반복 단위;
- (b') 선택적으로, 0.1 몰% 내지 15 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 12 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 10 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 단량체로서; 상기 플루오린화 단량체는 바람직하게는 비닐플루오라이드( $VF_1$ ), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 퍼플루오로메틸비닐에테르(MVE), 트리플루오로에틸렌(TrFE) 및 그로부터의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 플루오린화 단량체

로 이루어지는 중합체이며, 상기 언급된 모든 몰%는 중합체(F)의 반복 단위의 총 몰수에 대한 것인, 조성물(C).

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(M)는 메틸 메타크릴레이트의 단일중합체 및 메틸 메타크릴레이트와  $C_2-C_6$  알킬 아크릴레이트의 공중합체로부터 선택되고, 여기서 공중합체의 메틸 메타크릴레이트 함량은 적어도 대략 55 중량%, 바람직하게는 적어도 대략 60 중량%이며, 중합체(M)의 총 중량에 대하여 일반적으로 대략 90 중량%를 초과하지 않으며; 대부분의 경우에 80 중량%를 초과하지 않는, 조성물(C).

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물(C)은 임의의 중합체(M)를 포함하지 않고,

- 65 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 67 중량% 내지 93 중량%, 더욱 바람직하게는 70 중량% 내지 90 중량%의 중합체(F-TPE), 및
- 5 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 33 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%의 중합체(F)

를 포함하며, 여기서 중량%는 중합체(F-TPE) 및 중합체(F)의 총 중량에 대하여 정의되는 것인, 조성물(C).

### 청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물(C)은 중합체(M)를 포함하고, 상기 조성물(C)은 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 총 중량에 대하여:

- 55 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 중량% 내지 85 중량%의 중합체(F-TPE);
  - 7 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 27 중량%의 중합체(F); 및
  - 3 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 18 중량%의 중합체(M)
- 를 포함하는, 조성물(C).

### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 플루오로중합체 조성물로 제조된 적어도 하나의 부품을 포함하는 모바일 전자 장치.

### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 장치는 모바일 전화기, 개인용 정보 단말기, 노트북 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 라디오, 카메라 및 카메라 액세서리, 시계, 계산기, 음악 재생기, 위성 위치확인 시스템 수신기, 휴대용 게임, 하드 드라이브 및 기타 전자 저장 장치로 이루어진 군으로부터 선택되는, 모바일 전자 장치.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 모바일 전자 장치의 하우징은 모바일 전화기 하우징, 태블릿 하우징, 노트북 컴퓨터 하우징 및 태블릿 컴퓨터 하우징으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 모바일 전자 장치.

### 청구항 15

모바일 전자 장치의 부품의 제조 방법으로서, 상기 방법은 상기 부품을 제공하기 위하여 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C)을 성형하는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 16

모바일 전자 장치의 제조 방법으로서, 상기 방법은:

- a. 구성요소로서 적어도 회로기판, 스크린 및 배터리를 제공하는 단계;
- b. 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물(C)로부터 적어도 하나의 부품을 성형하는 단계; 및
- c. 적어도 하나의 상기 구성요소를 상기 부품과 조립하거나, 적어도 하나의 상기 구성요소를 상기 부품 상에 장착하는 단계

를 포함하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

#### 관련 출원과의 상호참조

[0002]

본 출원은 미국 가출원 번호 62/471127(2017년 3월 14일)에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003]

#### 기술 분야

[0004]

본 발명은 개선된 내충격성 및 뛰어난 가연성 거동을 갖는 플루오로중합체, 그의 제조 방법, 및 그를 이용한 성형 부품의 제조 방법, 및 상기 부품을 이용한 모바일 전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0005]

오늘날, 휴대전화, 개인용 정보 단말기(PDA), 노트북 컴퓨터, MP3 플레이어, 등과 같은 모바일 전자 장치는 세계적으로 널리 사용되고 있다. 모바일 전자 장치는 더 나은 휴대성과 편의성을 위해 더 작고 더 가벼워지고 있으며, 동시에 장치와 네트워크 시스템의 발달로 인해 갈수록 더욱 진전된 기능과 서비스를 수행할 수 있게 되었다.

[0006] 편의를 위해, 이들 장치는 작고 경량인 것이 종종 바람직하지만, 또한 정상적인 취급시 및 이따금 떨어뜨리는 경우에 손상되지 않도록 특정한 구조적 강도를 가질 필요가 있다. 따라서, 대개 그러한 장치 내에는, 그의 1차 기능이 장치에 강도 및/또는 강성 및/또는 내충격성을 제공하고, 또한 가능하게는 장치의 다양한 내부 구성요소 및/또는 모바일 전자 장치 케이스(외부 하우징)의 부분 또는 전부를 위한 장착 장소를 제공하는 한편, 구성요소들 간에 전기 절연/전기 차폐를 보장하고, 엄격한 적용 가능한 기준 및 규제 요건을 준수하는 적합한 방염 성능을 갖는 구조 부품이 내장되어 있다. 따라서, 그러한 장치의 플라스틱 부품은, 다양하고 복잡한 형상으로 가공되기 쉽고, 뛰어난 내충격성을 포함하여 빈번한 사용의 어려움을 견딜 수 있고, 일반적으로 전기 절연능을 가지며, 앞서 언급된 성능 프로파일을 방해하지 않으면서 까다로운 가연성 성능을 충족할 수 있는 재료로 만들어진다.

[0007] 모바일 전자기기 부품에 사용되는 플라스틱 재료에 대한 추가적인 요건은 이들 휴대용 전자 장치 하우징과 종종 접촉되는 얼룩 제제에 대한 저항성이 있어야 한다. 통상적인 얼룩 제제는: 메이크업 화장품(예컨대 립스틱, 립글로스, 립라이너, 립플럼퍼, 립밤, 파운데이션, 파우더, 블러시), 인공 또는 천연 착색제(예컨대 청량음료, 커피, 적포도주, 머스터드, 케첩 및 토마토 소스에서 발견되는 것들), 염료 및 안료(예컨대 휴대용 전자 장치 하우징의 제조에 사용되는, 염색 직물 및 가죽에서 발견되는 것들)를 포함한다. 이들 얼룩 제제와 접촉시, 휴대용 전자 장치 하우징은 쉽게 얼룩질 수 있다: 따라서 얼룩 방지 특성은, 구체적으로 휴대 장치가 밝은 색이거나 흰색 또는 투명한 색의 색조인 경우, 상기 휴대 장치의 미적 외관을 유지하는 데 매우 높이 평가된다.

[0008] 상기 언급된 모든 요건, 즉 구조적 지지를 보장하기 위한 적절한 기계적 성능(인장 강도)과 또한 장착/조립을 가능하게 하기 위한 특정한 가연성(파단시 연신)을 보유하고, 충격에 그리고 공격적인 화학물질에 견딜 수 있고, 착색성 및 얼룩 저항성을 갖고, 또한 때때로 전력 시스템과 관련하여 부가되는 바와 같은 엄격한 가연성 저항성 요건에 따름을 보장하는 것을 충족하는 중합체성 조성물의 제공은, 이 기술분야에서 지속적인 도전 과제이며, 다양한 플라스틱을 기재로 한 해결책이 이미 시도되어 왔지만, 충족되지 않은 도전 과제들에 도달하기 위한 지속적인 개선이 여전히 요구된다.

[0009] 이러한 틀 내에서, WO 2017/021208(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT, 2017년 2월 9일)은, 착색성, 사출 성형 부품에서의 표면 마감, 허용가능한 얼룩 저항성 및 만족스러운 기계적 성능을 포함하는 VDF 중합체의 기타 유리한 특성을 여전히 유지하면서, 현저히 개선된 내충격성을 갖는, 적어도 하나의 비닐리덴 플루오라이드 중합체 및 적어도 하나의 아크릴 탄성중합체를 포함하는 플루오로중합체 조성물로 제조된 적어도 하나의 부품을 포함하는 모바일 전자 장치를 개시하고 있다.

### 발명의 내용

[0010] 이러한 틀 내에서, 본 발명은 플루오린화 중합체를 기재로 한 특정 조성물의 사용에 기초한 용액을 제공하고자 한다.

[0011] 더욱 구체적으로, 본 발명은, 제1 양태에서, 플루오로중합체 조성물[조성물(C)]에 관한 것으로, 상기 조성물은:

[0012] - ASTM D3418에 따라 측정될 때, 적어도 25 J/g의 중합체(F-TPE)의 융해열( $\Delta H_f$ )을 갖고, 50 중량% 내지 95 중량%의 양으로 존재하는, 적어도 하나의 열가소성 플루오로중합체[중합체(F)];

[0013] - (i) 반복 단위의 배열로 구성되는 적어도 하나의 탄성중합체 블록(A)으로서, 상기 배열은 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하며, 상기 블록(A)은 ASTM D3418에 따라 측정될 때, 25°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 블록(A),

[0014] (ii) 반복 단위의 배열로 구성되는 적어도 하나의 열가소성 블록(B)으로서, 상기 배열은 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 블록(B)

[0015] 을 포함하며, 여기서 상기 블록(B)의 결정도 및 중합체(F-TPE) 내의 상기 블록(B)의 중량 분율은, ASTM D3418에 따라 측정될 때, 최대 20 J/g의 중합체(F-TPE)의 융해열( $\Delta H_f$ )을 제공하도록 하고, 5 중량% 내지 35 중량%의 양으로 존재하는, 적어도 하나의 열가소성 탄성중합체[중합체(F-TPE)]; 및, 선택적으로

[0016] - 최대 25 중량%의 양의 적어도 하나의 메틸 메타크릴레이트 중합체[중합체(M)]

[0017] 를 포함하고, 여기서 중량%는 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 중량의 합계에 대한 것이다.

[0018] 본 발명의 추가의 목적은, 모바일 전자 장치의 부품의 제조 방법이며, 상기 방법은 상기 부품을 제공하기 위해

상기 조성물(C)을 성형하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 모바일 전자 장치의 제조로서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다:

a. 구성요소로서 적어도 회로기판, 스크린 및 배터리를 제공하는 단계;

b. 상술한 바와 같은 중합체 조성물(C)로 제조된 적어도 하나의 부품을 제공하는 단계; 및

c. 적어도 하나의 상기 구성요소를 상기 부품과 조립하거나, 적어도 하나의 상기 구성요소를 상기 부품 상에 장착하는 단계.

[0023] 본 출원인은 놀랍게도, 상술한 바와 같은 조성물(C)은, 딱딱한 비닐리덴 플루오라이드 중합체 매트릭스 내 상기 언급된 양의 중합체(F-TPE)의 혼입으로 인해, 이들이 특히 모바일 전자 장치의 부품의 제조에 적합하게 만드는 특성의 특히 유리한 조합을 제공한다는 것을 발견하였다. 보다 구체적으로, 조성물(C)은 양호한 기계적 특성을 가지며, 여전히 뛰어난 가연성을 유지하면서 동시에 뛰어난 내충격성, 및 우수한 얼룩 저항성을 가진다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### 중합체(F)

표현 "열가소성 플루오로중합체" 및 "중합체(F)"는, 플루오린화 단량체(들)로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 중합체를 지정하기 위해 본 발명의 틀 내에서 사용된다. 구체적으로, 중합체(F)는 일반적으로 플루오린 원자(들)를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 다중첨가 중합체들 중에서 선택되며, 일반적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0026] (a) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 퍼플루오로이소부틸렌;

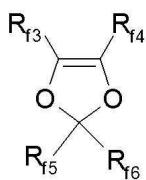
[0027] (b) 수소 함유 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 플루오로올레핀, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 비닐 플루오라이드(VF), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 헥사플루오로이소부틸렌(HFIB), 화학식 CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f1</sub>(식 중, R<sub>f1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 퍼플루오로알킬 기임)의 퍼플루오로알킬 에틸렌;

[0028] (c) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 클로로-함유 및/또는 브로모-함유 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);

[0029] (d) 화학식 CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1</sub>(식 중, R<sub>f1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 퍼플루오로알킬 기, 예컨대 CF<sub>3</sub>(PMVE), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르(PAVE);

[0030] (e) 화학식 CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>(식 중, X<sub>0</sub>은 하나 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 퍼플루오로옥시알킬 기임)의 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르, 예컨대 특히 화학식 CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>f2</sub>(식 중, R<sub>f2</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대 -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>3</sub> 및 -CF<sub>3</sub>임)의 퍼플루오로메톡시알킬비닐에테르; 및

[0031] (f) 하기 화학식의 (퍼)플루오로디옥솔:



[0033] (식 중, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R<sub>f3</sub>, R<sub>f4</sub>, R<sub>f5</sub> 및 R<sub>f6</sub>은 독립적으로 플루오린 원자, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 퍼플루오로(옥시)알킬 기이며, 선택적으로 하나 이상의 산소 원자, 예컨대 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -OCF<sub>3</sub> 또는 -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>를 포함함).

[0034] 바람직하게는, 본 발명의 중합체(F)는, 더욱 용이한 가공성 및 비용적 이점 때문에, 부분적으로 플루오린화된 플루오로중합체이다.

[0035] 본 발명의 목적을 위한, 용어 "부분적으로 플루오린화된 플루오로중합체"는 하기를 포함하는 임의의 플루오로중

합체를 나타내고자 하는 것이다:

[0036] - 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위; 및

[0037] - 적어도 하나의 수소 원자를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 반복 단위(이하, 수소-함유 단량체).

[0038] 플루오린화 단량체 및 수소-함유 단량체는 동일한 단량체일 수 있거나 상이한 단량체일 수 있다.

[0039] 부분적으로 플루오린화된 플루오로중합체는 유리하게는, 그의 반복 단위의 전체 개수에 대하여, 1 몰% 초과, 바람직하게는 5 몰% 초과, 더욱 바람직하게는 10 몰% 초과의, 수소-함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함한다.

[0040] 부분적으로 플루오린화된 플루오로중합체는 유리하게는, 그의 반복 단위의 전체 개수에 대하여, 25 몰% 초과, 바람직하게는 30 몰% 초과, 더욱 바람직하게는 40 몰% 초과의, 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함한다.

[0041] 플루오린화 단량체가 예를 들어, 비닐리텐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 비닐플루오라이드와 같은 수소-함유 플루오린화 단량체라면, 부분적으로 플루오린화된 플루오로중합체는 상기 수소-함유 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 단일중합체이거나, 상기 수소-함유 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위 및 플루오린 원자가 없거나 플루오린화될 수 있는 적어도 하나의 다른 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0042] 더욱 바람직하게는, 중합체(F)는 하기로부터 선택된다:

[0043] (A-1) (a1-1) 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 선택된 적어도 하나의 퍼(할로)플루오로단량체(들)로부터 유도된 반복 단위 및 (a1-2) 에틸렌, 프로필렌 및 이소부틸렌(바람직하게는 에틸렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된, 플루오린이 없는 적어도 하나의 수소화 단량체로부터 유도된 반복 단위를, 일반적으로 30:70 내지 70:30의 퍼(할로)플루오로단량체(들)/수소화 공단량체(들)의 몰 비로 포함하며, 선택적으로 하나 이상의 공단량체를 퍼(할로)플루오로단량체(들)/수소화 공단량체(들)의 총량을 기준으로, 0.1 몰% 내지 30 몰%의 양으로 함유하는 공중합체;

[0044] (A-2) 비닐리텐 플루오라이드(VDF) 중합체.

[0045] 중합체(F)는 바람직하게는 비닐리텐 플루오라이드 중합체이다.

[0046] 비닐리텐 플루오라이드 중합체라는 표현은 반복 단위의 50 몰% 초과가 비닐리텐 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 상기 반복 단위로 본질적으로 구성된 중합체를 지정하기 위해 본 발명의 틀 내에서 사용된다.

[0047] 비닐리텐 플루오라이드 중합체[중합체(VDF)]는 바람직하게는 하기를 포함하는 중합체이며:

[0048] (a') 적어도 60 몰%, 바람직하게는 적어도 75 몰%, 더욱 바람직하게는 85 몰%의, 비닐리텐 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 반복 단위;

[0049] (b') 선택적으로, 0.1 몰% 내지 15 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 12 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 10 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위; 및

[0050] (c') 선택적으로, 0.1 몰% 내지 5 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 3 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 1 몰%의, 하나 이상의 수소화 공단량체(들)로부터 유도된 반복 단위,

[0051] 상기 언급된 모든 몰%는 중합체(VDF)의 반복 단위의 총 몰수에 대한 것이다.

[0052] 상기 플루오린화 단량체는 유리하게는, 비닐 플루오라이드( $VF_1$ ) ; 트리플루오로에틸렌( $VF_3$ ) ; 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) ; 1,2-디플루오로에틸렌 ; 테트라플루오로에틸렌(TFE) ; 헥사플루오로프로필렌(HFP) ; 퍼플루오로(알킬)비닐 에테르, 예컨대 퍼플루오로(메틸)비닐에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸) 비닐에테르(PEVE) 및 퍼플루오로(프로필)비닐에테르(PPVE) ; 퍼플루오로(1,3-디옥솔) ; 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 가능한 추가의 플루오린화 단량체는 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 트리플루오로에틸렌( $VF_3$ ) 및 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로부터 선택된다.

[0053] 상기 수소화 공단량체(들)의 선택은 특별히 제한되지 않으며; 알파-올레핀, (메트)아크릴 단량체, 비닐 에테르 단량체, 스티렌성 단량체가 사용될 수 있고; 그럼에도 불구하고, 내화학성을 최적화하기 위하여, 중합체(F)는

상기 수소화 공단량체(들)로부터 유도된 반복 단위가 본질적으로 없는 구현예가 바람직하다.

[0054] 따라서, 비닐리덴 플루오라이드 중합체[중합체(VDF)]는 더욱 바람직하게는, 본질적으로:

[0055] (a') 적어도 60 몰%, 바람직하게는 적어도 75 몰%, 더욱 바람직하게는 85 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 반복 단위;

[0056] (b') 선택적으로, 0.1 몰% 내지 15 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 12 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 10 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 단량체로서; 상기 플루오린화 단량체는 바람직하게는 비닐플루오라이드( $VF_1$ ), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 퍼플루오로메틸비닐에테르(MVE), 트리플루오로에틸렌(TrFE) 및 그로부터의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 플루오린화 단량체

[0057]로 구성된 중합체이며, 상기 언급된 모든 몰%는 중합체(VDF)의 반복 단위의 총 몰수에 대한 것이다.

[0058] 결론, 말단 사슬, 불순물, 사슬 전도(inversion) 또는 분지 등은, 이를 구성요소가 중합체(F)의 거동 및 특성을 실질적으로 변경시키지 않으면서, 상기 반복 단위 외에 중합체(VDF)에 추가적으로 존재할 수 있다.

[0059] 본 발명에 유용한 중합체(VDF)의 비제한적인 예로서, 특히 VDF의 단일중합체, VDF/TFE 공중합체, VDF/TFE/HFP 공중합체, VDF/TFE/CTFE 공중합체, VDF/TFE/TrFE 공중합체, VDF/CTFE 공중합체, VDF/HFP 공중합체, VDF/TFE/HFP/CTFE 공중합체 등으로 구성된 것들을 언급할 수 있다.

[0060] VDF 단일중합체는 조성물(C)에서 중합체(F)로 사용되기에 특히 유리하다.

[0061] 중합체(VDF)의 용융 지수는, ASTM 시험 제1238호에 따라, 230°C에서 2.16 kg의 피스톤 하중 하에서 작동시켜 측정될 때, 유리하게는 적어도 0.01 g/10 분, 바람직하게는 적어도 0.05 g/10 분, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1 g/10 분이고, 유리하게는 50 g/10 분 미만, 바람직하게는 30 g/10 분 미만, 더욱 바람직하게는 20 g/10 분 미만이다.

[0062] 중합체(VDF)의 용융 지수는, ASTM 시험 제1238호에 따라, 230°C에서 5kg의 피스톤 하중 하에서 작동시켜 측정될 때, 유리하게는 적어도 1 g/10 분, 바람직하게는 적어도 2 g/10 분, 더욱 바람직하게는 적어도 5 g/10 분이고, 유리하게는 70 g/10 분 미만, 바람직하게는 50 g/10 분 미만, 더욱 바람직하게는 40 g/10 분 미만이다.

[0063] 상기 언급된 범위 내의 용융 지수는 조성물(C)의 양호한 가공성을 보장하는 데 특히 유효하다.

[0064] 중합체(VDF)는, ASTM 시험 D 3418에 따라, 10°C/분의 가열 속도에서 DSC에 의해 측정될 때, 유리하게는 적어도 120°C, 바람직하게는 적어도 125°C, 더욱 바람직하게는 적어도 130°C의, 그리고 최대 190°C, 바람직하게는 최대 185°C, 더욱 바람직하게는 최대 180°C의 융점( $T_m$ )을 갖는다.

#### 플루오린화 열가소성 탄성중합체[중합체(F-TPE)]

[0066] 본 발명의 목적상, 본 명세서에서 용어 "탄성중합체"는 "블록(A)"과 관련하여 사용될 때, 단독으로 사용되는 경우, 실질적으로 비정질인, 즉 ASTM D3418에 따라 측정될 때 융해열이 2.0 J/g 미만, 바람직하게는 1.5 J/g 미만, 더 바람직하게는 1.0 J/g 미만인 중합체 사슬 세그먼트를 나타내고자 한다.

[0067] 본 발명의 목적상, 본 명세서에서 용어 "열가소성"은 "블록(B)"과 관련하여 사용될 때, 단독으로 사용되는 경우, 반결정질이고, 검출 가능한 융점을 가지며, 이때 관련된 융해열은 ASTM D3418에 따라 측정될 때 10.0 J/g을 초과하는 중합체 사슬 세그먼트를 나타내고자 한다.

[0068] 본 발명의 조성물(C)의 플루오린화 열가소성 탄성중합체는 유리하게는 블록 공중합체이며, 상기 블록 공중합체는 통상적으로, 적어도 하나의 블록(B)과 교번하는 적어도 하나의 블록(A)을 포함하는 구조를 가지고, 즉 상기 플루오린화 열가소성 탄성중합체는 통상적으로 유형 (B)-(A)-(B)의 하나 이상의 반복 구조를 포함하고, 바람직하게는 이로 구성된다. 일반적으로, 중합체(F-TPE)는 유형 (B)-(A)-(B)의 구조, 즉 양쪽 말단에서 사이드 블록(B)에 연결된, 2개의 말단을 갖는 중심 블록(A)을 포함하는 구조를 갖는다.

[0069] 블록(A)은 종종 대안적으로 연질 블록(A)을 지칭하고; 블록(B)은 종종 대안적으로 경질 블록(B)을 지칭한다.

[0070] 본 명세서에서, 용어 "플루오린화 단량체"는 적어도 하나의 플루오린 원자를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체를 나타내고자 한다.

- [0071] 플루오린화 단량체는 하나 이상의 다른 할로겐 원자(Cl, Br, I)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0072] 블록(A) 및 블록(B) 중 어느 것도 적어도 하나의 수소화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 용어 "수소화 단량체"는 적어도 하나의 수소 원자를 포함하고 플루오린 원자가 없는 에틸렌계 불포화 단량체를 나타내고자 한다.
- [0073] 탄성중합체 블록(A)은 다음 화학식의 적어도 하나의 비스-올레핀[비스-올레핀(OF)]으로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다:
- [0074]  $R_A R_B = C R_C - T - C R_D = R_E R_F$
- [0075] (식 중, 서로 동일하거나 상이한  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_C$ ,  $R_D$ ,  $R_E$  및  $R_F$ 는 H, F, Cl,  $C_1-C_5$  알킬 기 및  $C_1-C_5$  (퍼)플루오로알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, T는, 선택적으로 하나 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형  $C_1-C_{18}$  알킬렌 또는 사이클로알킬렌 기, 바람직하게는 적어도 부분적으로 플루오린화된, 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 기임).
- [0076] 비스-올레핀(OF)은 바람직하게는 하기 화학식 OF-1, OF-2 및 OF-3 중 임의의 것들로 이루어진 군으로부터 선택된다:
- [0077] [식 OF-1]
- $$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2=C=|C-F_2-C=|C=R_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H \qquad \qquad \qquad H \end{array}$$
- [0078] [0079] (식 중, j는 2 내지 10, 바람직하게는 4 내지 8에 포함되는 정수이고, 서로 동일하거나 상이한 R1, R2, R3 및 R4는 H, F,  $C_1-C_5$  알킬 기 및  $C_1-C_5$  (퍼)플루오로알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택됨);
- [0080] [식 OF-2]
- $$\begin{array}{c} A \\ | \\ A=C=O-E-O=C=A \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ B \qquad \qquad \qquad B \end{array}$$
- [0081] [0082] (식 중, 서로 동일하거나 상이한 각각의 A는 각각의 경우에 독립적으로 H, F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택되고; 서로 동일하거나 상이한 각각의 B는 각각의 경우에 독립적으로 H, F, Cl 및  $OR_B$ (식 중,  $R_B$ 는 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 플루오린화되거나 염소화될 수 있는 분지형 또는 직쇄 알킬 기임)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; E는 에테르 결합이 삽입될 수 있는, 선택적으로 플루오린화된 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가의 기이며; 바람직하게는 E는  $-(CF_2)_m-$ (식 중, m은 3 내지 5에 포함되는 정수임) 기이며; (OF-2) 유형의 바람직한 비스-올레핀은  $F_2C=CF-O-(CF_2)_5-O-CF=CF_2$ 임);
- $$\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ R_6=C=|E-O=C=A \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ R_7 \qquad \qquad \qquad B \end{array}$$
- [0083] [0084] (식 중, E, A 및 B는 상기에 정의된 바와 동일한 의미를 가지며, 서로 동일하거나 상이한 R5, R6 및 R7은 H, F,  $C_1-C_5$  알킬 기 및  $C_1-C_5$  (퍼)플루오로알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택됨).
- [0085] 블록(A)이 적어도 하나의 비스-올레핀(OF)으로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 반복 단위 배열로 구성되는 경우, 상기 배열은 통상적으로 상기 적어도 하나의 비스-올레핀(OF)으로부터 유도된 반복 단위를, 블록(A)의 반복 단위의 총 몰수를 기준으로 0.01 몰% 내지 1.0 몰%, 바람직하게는 0.03 몰% 내지 0.5 몰%, 더욱 바

람직하게는 0.05 몰% 내지 0.2 몰%에 포함되는 양으로 포함한다.

[0086] 중합체(F-TPE)는 통상적으로:

- 적어도 하나의 탄성중합체 블록(A)으로서:

(1) 반복 단위의 배열로 구성되는 비닐리덴 플루오라이드(VDF)-기재 탄성중합체 블록( $A_{VDF}$ )으로서, 상기 배열은 VDF로부터 유도되는 반복 단위 및 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하며, VDF와 상이한 상기 플루오린화 단량체는 통상적으로:

(a)  $C_2-C_8$  퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP);

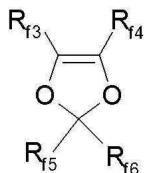
(b) VDF와 상이한 수소-함유  $C_2-C_8$  플로오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌(TrFE), 헥사플루오로이소부틸렌(HFIB), 화학식  $CH_2=CH-R_{f1}$ (여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  퍼플루오로알킬 기임)의 퍼플루오로알킬 에틸렌;

(c)  $C_2-C_8$  클로로- 및/또는 브로모-함유 플로오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);

(d) 화학식  $CF_2=CFOR_{f1}$ (여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  퍼플루오로알킬 기, 예컨대  $CF_3$ (PMVE),  $C_2F_5$  또는  $C_3F_7$ 임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르(PAVE);

(e) 화학식  $CF_2=CFOX_0$ (여기서,  $X_0$ 은 하나 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는  $C_1-C_{12}$  퍼플루오로옥시알킬 기임)의 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르, 특히 화학식  $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ (여기서,  $R_{f2}$ 는  $C_1-C_3$  퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대  $-CF_2CF_3$ ,  $-CF_2CF_2-O-CF_3$  및  $-CF_3$ 임)의 퍼플루오로메톡시알킬비닐에테르; 및

(f) 하기 화학식의 (퍼)플루오로디옥솔:



[0095]

[0096] (상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의  $R_{f3}$ ,  $R_{f4}$ ,  $R_{f5}$  및  $R_{f6}$ 은 독립적으로 플루오린 원자, 선택적으로 하나 이상의 산소 원자를 포함하는  $C_1-C_6$  퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ,  $-OCF_3$  또는  $-OCF_2CF_2OCF_3$ 임)

[0097] 로 이루어진 군으로부터 선택되는, 블록( $A_{VDF}$ ); 및

[0098] (2) 반복 단위의 배열로 구성되는 테트라플루오로에틸렌(TFE)-기재 탄성중합체 블록( $A_{TFE}$ )으로서, 상기 배열은 TFE로부터 유도되는 반복 단위 및 TFE와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하며, 상기 플루오린화 단량체는 통상적으로 상기에 정의된 바와 같은 부류 (b), (c), (d), (e)의 것들로 이루어진 군으로부터 선택되는, 블록( $A_{TFE}$ )

[0099] 으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 블록(A);

[0100] - 반복의 배열로 구성되는 적어도 하나의 열가소성 블록(B)으로서, 상기 배열은 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 블록(B)

[0101] 을 포함하며, 바람직하게는 이로 구성된다.

[0102] 블록(들) ( $A_{VDF}$ ) 및 ( $A_{TFE}$ ) 중 임의의 것은,  $C_2-C_8$  비-플루오린화 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 또는 이소부틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 적어도 하나의 수소화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함할 수 있으며, 상술한 바와 같은, 적어도 하나의 비스-올레핀(OF)으로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다.

- [0103] 탄성중합체 블록(A)은 바람직하게는 상술한 바와 같은 블록( $A_{VDF}$ )이고, 상기 블록( $A_{VDF}$ )은, 블록( $A_{VDF}$ )의 배열의 반복 단위의 총 몰수에 대하여, 통상적으로 하기를 포함하는, 바람직하게는 하기로 구성된 반복 단위의 배열로 구성된다:
- [0104] - 45 몰% 내지 80 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 반복 단위,
- [0105] - 5 몰% 내지 50 몰%의, VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체로부터 유도된 반복 단위,
- [0106] - 선택적으로, 1.0 몰% 이하의, 상술한 바와 같은, 적어도 하나의 비스-올레핀(OF)으로부터 유도된 반복 단위; 및
- [0107] - 선택적으로, 30 몰% 이하의, 적어도 하나의 수소화 단량체로부터 유도된 반복 단위.
- [0108] 블록(B)은 반복 단위의 배열로 구성될 수 있으며, 상기 배열은:
- [0109] - 하나 이상의 플루오로단량체로부터 유도되는 반복 단위로서, 바람직하게는:
- [0110] (a)  $C_2-C_8$  퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP);
- [0111] (b) 수소-함유  $C_2-C_8$  플로오로올레핀, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌(TrFE), 헥사플루오로이소부틸렌(HFIB), 화학식  $CH_2=CH-R_{f1}$ (여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  퍼플루오로알킬 기임)의 퍼플루오로알킬 에틸렌;
- [0112] (c)  $C_2-C_8$  클로로- 및/또는 브로모-함유 플로오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);
- [0113] (d) 화학식  $CF_2=CFOX_0$ (여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  퍼플루오로알킬 기, 예컨대  $CF_3(PMVE)$ ,  $C_2F_5$  또는  $C_3F_7$ 임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르(PAVE);
- [0114] (e) 화학식  $CF_2=CFOX_0$ (여기서,  $X_0$ 은 하나 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는  $C_1-C_{12}$  퍼플루오로옥시알킬 기임)의 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르, 특히 화학식  $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ (여기서,  $R_{f2}$ 는  $C_1-C_3$  퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대  $-CF_2CF_3$ ,  $-CF_2CF_2-O-CF_3$  및  $-CF_3$ 임)의 퍼플루오로메톡시알킬비닐에테르; 및
- [0115] (f) 하기 화학식의 (퍼)플루오로디옥솔:
- $$\begin{array}{c} R_{f3} \quad R_{f4} \\ | \quad | \\ C = O \\ | \quad | \\ O - C - O \\ | \quad | \\ R_{f5} \quad R_{f6} \end{array}$$
- [0116]
- [0117] (상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의  $R_{f3}$ ,  $R_{f4}$ ,  $R_{f5}$  및  $R_{f6}$ 은 독립적으로 플루오린 원자, 선택적으로 하나 이상의 산소 원자를 포함하는  $C_1-C_6$  퍼플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ,  $-OCF_3$  또는  $-OCF_2CF_2OCF_3$ 임)
- [0118]로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로단량체로부터 유도되는 반복 단위; 및
- [0119] - 선택적으로, 상술한 바와 같은, 하나 이상의 수소화 단량체, 특히 에틸렌, 프로필렌, (메트)아크릴 단량체, 스티렌계 단량체로부터 유도되는 반복 단위
- [0120]를 포함한다.
- [0121] 더 구체적으로는, 블록(B)은 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:
- [0122] - 비닐리덴 플루오라이드, 및 선택적으로, VDF와 상이한 하나 이상의 추가의 플루오린화 단량체, 예를 들어 HFP, TFE 또는 CTFE, 및 선택적으로, 상술한 바와 같은 수소화 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴 단량체로부터 유도되는 반복 단위의 배열로 구성되는 블록( $B_{VDF}$ )으로서, VDF로부터 유도되는 반복 단위의 양은 블록( $B_{VDF}$ )의 반복 단위의 총 몰수를 기준으로 85 몰% 내지 100 몰%인, 블록( $B_{VDF}$ );

- [0123] - 테트라플루오로에틸렌, 및 선택적으로, TFE와 상이한 추가의 퍼플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위의 배열로 구성되는 블록( $B_{TFE}$ )으로서, TFE로부터 유도되는 반복 단위의 양은 블록(B)의 반복 단위의 총 몰수를 기준으로 75 몰% 내지 100 몰%인, 블록( $B_{TFE}$ );
- [0124] - 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위 및 CTFE 및/또는 TFE로부터 유도되는 반복 단위의 배열로 구성되는 블록( $B_{E/(C)TFE}$ )으로서, 가능하게는 추가의 단량체와 조합된, 블록( $B_{E/(C)TFE}$ ).
- [0125] 플루오린화 열가소성 탄성중합체 내의 블록(A)과 블록(B) 사이의 중량비는 통상적으로 95:5 내지 10:90 내에 포함된다.
- [0126] 특정 바람직한 구현예에 따르면, 중합체(F-TPE)는 대량의 블록(A)을 포함하며; 이들 구현예에 따르면, 본 발명의 방법에 사용되는 중합체(F-TPE)는 블록(A)과 블록(B) 사이의 중량비가 95:5 내지 65:35, 바람직하게는 90:10 내지 70:30인 것을 특징으로 한다.
- [0127] 블록(B)의 결정도 및 중합체(F-TPE) 내의 블록(B)의 중량 분율은, ASTM D3418에 따라 측정될 때, 최대 20 J/g, 바람직하게는 최대 18 J/g, 더욱 바람직하게는 최대 15 J/g의 중합체(F-TPE)의 용해열( $\Delta H_f$ )을 제공하도록 하는 것이며; 한편으로는, 중합체(F-TPE)는 특정한 결정도를 갖도록 열가소성 및 탄성중합체성 특징을 조합하여, 적어도 2.5 J/g, 바람직하게는 적어도 3.0 J/g의 용해열을 제공한다.
- [0128] 바람직한 중합체(F-TPE)는 하기를 포함하고:
- [0129] - 상술한 바와 같은, 적어도 하나의 탄성중합체 블록( $A_{VDF}$ ), 및
- [0130] - 상술한 바와 같은, 적어도 하나의 열가소성 블록( $B_{VDF}$ ),
- [0131] 여기서, 상기 블록(B)의 결정도 및 중합체(F-TPE) 내의 상기 블록(B)의 중량 분율은, ASTM D3418에 따라 측정될 때, 최대 15 J/g의 중합체(F-TPE)의 용해열( $\Delta H_f$ )을 제공하도록 하는 것이다.
- [0132] 중합체(M)
- [0133] 표현 "메틸 메타크릴레이트 중합체" 또는 "중합체(M)"에 대하여, 이들 용어는 본 명세서에서 메틸 메타크릴레이트 단일중합체, 및 우세한 양의 메틸 메타크릴레이트와, 알킬(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌 및 이소프렌으로부터 선택된 소량의 다른 단량체를 갖는 메틸 메타크릴레이트 공중합체를 나타내는 데 사용된다.
- [0134] 메틸 메타크릴레이트의 단일중합체 및 메틸 메타크릴레이트와  $C_2-C_6$  알킬 아크릴레이트의 공중합체를 사용하여 유리한 결과가 얻어진다. 메틸 메타크릴레이트의 단일중합체, 및 메틸 메타크릴레이트와  $C_2-C_4$  알킬 아크릴레이트, 예를 들어 부틸 아크릴레이트의 공중합체를 사용하여 뛰어난 결과가 얻어진다. 공중합체의 메틸 메타크릴레이트 함량은 일반적으로 적어도 대략 55 중량%이고, 바람직하게는 적어도 대략 60 중량%이다. 이는 중합체(M)의 총 중량에 대하여, 일반적으로 대략 90 중량%를 초과하지 않으며; 대부분의 경우에 80 중량%를 초과하지 않는다.
- [0135] 유리하게는, 중합체(M)는, 중합체(M)의 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 15 중량%의 적어도 하나의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트를 함유할 수 있다.
- [0136] 중합체(M)는 관능화될 수 있으며, 즉 예를 들어 산, 산염화물, 알코올 또는 무수 관능기를 함유한다. 이들 관능기는 그레프팅에 의해 또는 공중합에 의해 도입될 수 있다. 유리하게는, 중합체(M)는 아크릴 산 공단량체에 의해 제공된 산 관능기이다. 두 개의 이웃하는 아크릴 산 관능기는 무수물을 형성하기 위해 물을 잃을 수 있다. 관능기의 비는 선택적인 관능기를 함유하는 중합체(M)의 0 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0137] 중합체(M)는, ASTM D 3418에 따라 측정될 때, 유리하게는 적어도 80°C, 바람직하게는 적어도 85°C, 더욱 바람직하게는 적어도 100°C의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0138] 특정 바람직한 구현예에 따라, 중합체(M)는 폴리메틸메타크릴레이트 단일중합체이다.
- [0139] 조성물(C)
- [0140] 조성물(C) 중 중합체(F-TPE)의 양은 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 총 중량에 대하여, 일반적으로

적어도 7 중량%이고/이거나; 유리하게는 최대 33 중량%이다.

[0141] 조성물(C) 중 중합체(F)의 양은, 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 총 중량에 대하여, 적어도 55 중량%이고/이거나 최대 95 중량%이다.

[0142] 설명된 바와 같이, 조성물(C) 중 중합체(M)의 존재가 필수적이지는 않지만, 즉 그 양이 0일 수 있지만, 중합체(M)의 양에 대한 상한치는 일반적으로 이하에 정의된 바와 같다: 조성물(C) 중 중합체(M)의 양은, 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 총 중량에 대하여, 일반적으로 최대 25 중량%, 바람직하게는 최대 20 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 15 중량%이다.

[0143] 특정 구현예에 따라, 조성물(C)은 상술한 바와 같은 임의의 중합체(M)를 포함하지 않는다. 이러한 구현예에 따라, 바람직한 조성물(C)은 하기를 포함하며:

[0144] - 65 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 67 중량% 내지 93 중량%, 더욱 바람직하게는 70 중량% 내지 90 중량%의 중합체(F-TPE), 및

[0145] - 5 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 33 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%의 중합체(F),

[0146] 여기서 중량%는 중합체(F-TPE) 및 중합체(F)의 총 중량에 대하여 정의된다.

[0147] 특정 다른 구현예에 따라, 중합체(M)는 조성물 중에 존재한다. 이러한 구현예에 따라, 바람직한 조성물(C)은 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 총 중량에 대하여, 하기를 포함한다:

[0148] - 55 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 중량% 내지 85 중량%의 중합체(F-TPE);

[0149] - 7 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 27 중량%의 중합체(F); 및

[0150] - 3 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 18 중량%의 중합체(M).

[0151] 조성물(C)은, 중합체(F) 중합체(F-TPE) 및 가능하게는 중합체(M) 외에, 하나 이상의 첨가제, 특히 안료, 가공조제, 가소제, 안정화제, 이형제 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0152] 존재하는 경우, 첨가제는 일반적으로, 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 100 중량부 당 10 중량부를 초과하지 않는 양, 바람직하게는 5 중량부를 초과하지 않는 양으로 조성물(C) 중에 포함된다.

[0153] 바람직한 구현예는 조성물(C)이 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 100 중량부 당, 중합체(F), 중합체(F-TPE), 중합체(M) 및 선택적으로 0 내지 10 중량부의 하나 이상의 첨가제로 구성된 것이다.

[0154] 미적 외관을 위해, 조성물은 안료로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 포함할 것이 일반적으로 이해된다.

[0155] 조성물(C)에서 유용한 안료는 일반적으로 산화물, 세파이드, 산화 수산화물, 실리케이트, 세페이트, 티타네이트, 포스포네이트, 카보네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0156] 백색 부품을 제공하고자 하는 경우, 백색 무기 안료가 조성물(C)에서 바람직하다.

[0157] 본 발명의 조성물에 적합한 백색 안료들 중, TiO<sub>2</sub> 안료(예를 들어, 루틸, 아나타제), 산화 아연(ZnO) 안료(예를 들어, 아연백(Zinc white), 차이니즈 화이트 또는 아연화(flowers of Zinc)), 아연 세파이드(ZnS) 안료, 리토폰(lithopone)(아연 세파이드 및 바륨 세페이트로부터 생성된 혼합된 안료) 안료, 백색 납 안료(염기성 납 카보네이트), 바륨 세페이트, 및 적합한 무기 담체, 예를 들어 실리케이트, 알루미노-실리케이트, 운모 등에 상기 언급된 안료를 코팅하는 것으로부터 얻어진 상응하는 복합 안료를 언급할 수 있다.

[0158] 특히 바람직한 안료는 산화 아연 및 아연 세파이드 안료로, 이는 조성물(C) 중에 혼입된 경우, 뛰어난 백색도를 갖는 성형 부품을 생성하는 것으로 나타났다.

[0159] 상기 언급된 바와 같이, 특정 경우에, 표적 백색에 향한 색 좌표를 조정하기 위해, 및/또는 황변을 감소시키기 위해 또는 임의의 다른 이유로, 상기 언급된 백색 안료 중 임의의 것을 조합하여, 소량의 착색 안료를 첨가하는 것이 적절할 수 있다.

[0160] 조성물(C)에서 유용한 착색 안료는 특히 하기 중 하나 이상을 포함하거나 포함할 것이다: 아티 블루 #3, 토파즈 블루 #9, 올림픽 블루 #190, 킹피셔 블루 #211, 엔사인 블루 #214, 러셋 브라운 #24, 월넛 브라운 #10, 골든

브라운 #19, 초콜렛 브라운 #20, 아이언스톤 브라운 #39, 허니 엘로우 #29, 셔우드 그린 #5 및 제트 블랙 #1(미국 오하이오주 신시내티 소재 Shepard Color Company에서 입수가능함); 블랙 F-2302, 블루 V-5200, 터쿼이즈 F-5686, 그린 F-5687, 브라운 F-6109, 버프(buff) F-6115, 체스넛 브라운 V-9186 및 엘로우 V-9404(미국 오하이오주 클리블랜드 소재 Ferro Corp.에서 입수가능함) 및 METEOR<sup>®</sup> 안료(미국 뉴저지주 에디슨 소재 Englehard Industries에서 입수가능함); 울트라마린 블루 #54, 울트라마린 바이올렛 # 5012(Hollidays Pigments International에서 구매가능함).

[0161] 따라서, 이러한 맥락 내에서, 바람직한 구현예는, 조성물(C)이 중합체(F), 중합체(F-TPE), 중합체(M), 및 중합체(F), 중합체(F-TPE), 중합체(M) 100 중량부 당 0.01 내지 10 중량부의 하나 이상의 첨가제로 구성된 것이며, 적어도 하나의 상기 첨가제는 상술한 바와 같은 안료이며, 상기 적어도 하나의 안료는 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)의 100 중량부 당 0.01 내지 5, 바람직하게는 0.01 내지 3 중량부의 양으로 사용된다.

#### [0162] 조성물(C)의 제조 방법

[0163] 본 발명은 추가로, 상술한 바와 같은, 조성물(C)의 제조 방법에 관한 것이다.

[0164] 본 방법은 유리하게는 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 가능하게는 중합체(M)를 혼합하는 적어도 하나의 단계를 일반적으로 포함한다. 혼합은 표준 혼합 장치를 사용하여 달성될 수 있고; 일반적으로 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)(존재하는 경우)는 용융 형태로 혼합되며; 그럼에도 불구하고, 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)(존재하는 경우)가 라텍스 형태로 혼합되고, 이어서 공동-옹고되는 방법, 및/또는 중합체(F), 중합체(F-TPE) 및 중합체(M)(존재하는 경우)가 적절한 용매 중 용액으로서 또는 분말로서 혼합되는 방법이 또한 수행될 수 있다.

[0165] 용융 상태에서의 혼합은 일반적으로 압출기 장치를 사용하여 달성되며, 이축 압출기가 바람직하다.

[0166] 따라서 펠렛 형태로 조성물(C)을 제조하는 것은 일반적인 실시이다.

#### [0167] 모바일 전자 장치

[0168] 본 발명은 추가로, 상술한 바와 같은 플루오로중합체 조성물[조성물(C)]로 제조된 적어도 하나의 부품을 포함하는 모바일 전자 장치에 관한 것이다.

[0169] 용어 "모바일 전자 장치"는, 예를 들어 무선 연결 또는 모바일 네트워크 연결을 통해, 데이터를 교환하고/데이터에 대한 접근을 제공하면서, 다양한 위치에서 편리하게 전송되고 사용되도록 설계된 임의의 전자 장치를 나타내고자 한다. 모바일 전자 장치의 대표적인 예는 모바일 전화기, 개인용 정보 단말기, 노트북 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 라디오, 카메라 및 카메라 액세서리, 시계, 계산기, 음악 재생기, 위성 위치확인 시스템 수신기, 휴대용 게임, 하드 드라이브 및 기타 전자 저장 장치 등을 포함한다.

[0170] 본 발명에 따른 모바일 전자 장치 중 적어도 하나의 부품은 다수의 용품 목록, 예컨대 피팅(fitting) 부품, 스냅 팅(snap fit) 부품, 상호 이동 가능한 부품, 기능 요소, 운영 요소, 추적(tracking) 요소, 조정 요소, 캐리어 요소, 프레임 요소, 스위치, 커넥터, 및 하우징의 (내부 및 외부) 구성요소로부터 선택될 수 있으며, 이는 특히 사출 성형, 압출 또는 기타 성형 기술에 의해 제조될 수 있다.

[0171] 구체적으로, 중합체 조성물(C)은 모바일 전자 장치의 하우징 구성요소의 제조에 매우 적합하다.

[0172] 따라서, 본 발명에 따른 모바일 전자 장치의 적어도 하나의 부품은 유리하게는 모바일 전자 장치 하우징의 구성요소이다. "모바일 전자 장치 하우징"이라 함은 모바일 전자 장치의 뒷면 커버, 전면 커버, 안테나 하우징, 프레임 및/또는 백본 중 하나 이상을 의미한다. 하우징은 단일 구성요소-용품일 수 있거나, 더욱 종종 둘 이상의 구성요소를 포함할 수 있다. "백본"이라 함은, 장치의 기타 구성요소, 예컨대 전자기기, 마이크로프로세서, 스크린, 키보드 및 키패드, 안테나, 배터리 소켓 등의 위에 장착되는 구조적인 구성요소를 의미한다. 백본은 모바일 전자 장치의 외부로부터 보이지 않거나 부분적으로만 보이는 내부 구성요소일 수 있다. 하우징은 충격 및 오염 및/또는 환경 물질(예컨대 액체, 먼지 등)로부터의 손상으로부터 장치의 내부 구성요소에 대한 보호를 제공할 수 있다. 하우징 구성요소, 예컨대 커버는 또한 장치의 외부에 대한 노출을 갖는 특정 구성요소, 예컨대 스크린 및/또는 안테나의 충격에 대한, 실질적이거나 주요한 구조적 지지 및 보호를 제공할 수 있다. 하우징 구성요소는 그의 미적 외관 및 터치를 위해 설계될 수도 있다.

[0173] 바람직한 구현예에서, 모바일 전자 장치 하우징은 모바일 전화기 하우징, 태블릿 하우징, 노트북 컴퓨터 하우징 및 태블릿 컴퓨터 하우징으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따른 모바일 전자 장치의 부품이 모바

일 전화기 하우징인 경우, 뛰어난 결과가 얻어졌다.

[0174] 본 발명에 따른 모바일 전자 장치 중 적어도 하나의 부품은 유리하게는, 상기 부품의 편평한 부분의 두께가 평균 0.9 mm 이하, 바람직하게는 0.8 mm 이하, 더욱 바람직하게는 0.7 mm 이하, 더욱더 바람직하게는 0.6 mm 이하, 가장 바람직하게는 0.5 mm 이하인 것을 특징으로 한다. 용어 "평균"은 본 명세서에서 적어도 하나의 편평한 부분 중 적어도 3개의 지점에서 두께를 측정한 것을 기준으로 부품의 평균 두께를 나타내고자 한다.

#### 부품 제조 방법

[0176] 본 발명의 추가의 목적은, 상술한 바와 같이, 모바일 전자 장치의 부품의 제조 방법이며, 상기 방법은 상기 부품을 제공하기 위하여 조성물(C)을 성형하는 단계를 포함한다.

[0177] 조성물(C)은 상기 부품을 제공하기 위해 성형된다. 성형에 사용되는 기술은 특별히 제한되지 않으며; 조성물(C)을 용융/연화된 형태로 성형하는 단계를 포함하는 표준 기술이 유리하게 적용될 수 있으며, 특히 압축 성형, 압출 성형, 사출 성형, 전이 성형 등을 포함한다.

[0178] 그럼에도 불구하고, 특히 모바일 전자 장치의 상기 부품이 복잡한 디자인을 갖는 경우, 사출 성형 기술이 가장 다양하고 광범위하게 사용되는 것으로 일반적으로 이해된다.

[0179] 이러한 기술에 따라, 램(ram) 또는 스크류-유형 플런저는 용융 상태의 조성물(C)의 일부를 몰드 구멍 내로 밀어 넣는 데 사용되며, 여기서 조성물(C)은 몰드의 윤곽에 따른 형상으로 고형화된다. 이어서, 몰드를 개방하고 적절한 수단(예를 들어, 핀, 슬리브, 스트리퍼(stripiper) 등의 어레이)을 전방으로 작동시켜 용품을 몰드에서 떼어낸다. 이어서, 몰드를 닫고, 과정을 반복한다.

[0180] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 모바일 전자 장치의 부품의 제조 방법은 상기 표준 형상 용품과 상이한 크기 및 형상을 갖는 상기 부품을 얻기 위해 표준 형상 용품을 기계가공하는 단계를 포함한다. 상기 표준 형상 용품의 비제한적인 예는 특히 플레이트, 로드(rod), 슬래브 등을 포함한다. 상기 표준 형상 부품은 특히 중합체 조성물(C)의 압출 또는 사출 성형을 포함하는 임의의 가공 기술에 의해 얻어질 수 있다.

[0181] 본 발명에 따른 모바일 전자 장치의 부품은, 그를 달성하기 위한 임의의 알려진 방법, 예컨대 진공 증착(침착될 금속을 가열하는 다양한 방법을 포함함), 무전해 도금, 전기도금, 화학 증착, 금속 스퍼터링 및 전자빔 증착에 의해 금속으로 코팅될 수 있다. 이에 따라, 상술한 바와 같은 방법은, 상기 부품의 표면의 적어도 하나의 부품 상에 적어도 하나의 금속을 코팅하는 단계를 포함하는 적어도 하나의 추가 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0182] 금속은 임의의 특별한 처리 없이 부품에 잘 부착될 수 있지만, 접착을 개선하기 위해 이 기술분야에서 어느 정도 잘 알려진 방법이 일반적으로 사용될 것이다. 이는 표면의 단순한 마모에서부터 표면 조도화, 접착 촉진제의 첨가, 화학적 에칭, 플라즈마 및/또는 방사선(예를 들어 레이저 또는 UV 방사선) 또는 이들의 임의의 조합에 대한 노출에 의한 표면 기능화의 범위일 수 있다.

[0183] 또한, 일부 금속 코팅 방법은, 부품이 산조(acid bath) 내에 침지되는 적어도 하나의 단계를 포함한다. 하나 초과의 금속 또는 금속 합금이 중합체 조성물(C)로 제조된 부품 상에 도금될 수 있으며, 예를 들어 하나의 금속 또는 합금이 양호한 접착력 때문에 표면 상에 직접 도금될 수 있고, 또 다른 금속 또는 합금이 더욱 높은 강도 및/또는 단단함을 갖기 때문에 그 위에 도금될 수 있다. 금속 코팅을 형성하는 데 유용한 금속 및 합금은 구리, 니켈, 철-니켈, 코발트, 코발트-니켈 및 크롬, 및 이들의 상이한 충들에서의 조합을 포함한다. 바람직한 금속 및 합금은 구리, 니켈 및 철-니켈이 바람직하고, 니켈이 더욱 바람직하다. 부품의 표면은 금속으로 완전히 또는 부분적으로 코팅될 수 있다. 부품의 상이한 영역에서, 두께 및/또는 금속 층의 수, 및/또는 금속 층의 조성은 다양할 수 있다. 금속은 부품의 특정 섹션에서 하나 이상의 특성을 효율적으로 개선하기 위해 패턴으로 코팅될 수 있다.

[0184] 상기 방법으로부터 얻어진 바와 같이, 부품은 일반적으로 모바일 전자 장치의 제조를 위해 다른 구성요소들과 함께 조립된다.

#### 모바일 전자 장치의 제조 방법

[0186] 본 발명의 또 다른 목적은 모바일 전자 장치의 제조이며, 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0187] a. 구성요소로서 적어도 회로 기판, 스크린 및 배터리를 제공하는 단계;

[0188] b. 상술한 바와 같은 중합체 조성물(C)로 제조된 적어도 하나의 부품을 제공하는 단계;

[0189] c. 적어도 하나의 상기 구성요소를 상기 부품과 조립하거나, 적어도 하나의 상기 구성요소를 상기 부품 상에 장착하는 단계.

[0190] 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특히 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선시 될 것이다.

[0191] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 설명할 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시적일 뿐이며 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.

## 원료

[0193] SOLEF<sup>®</sup> 6008/0001 PVDF는, 약 5.5 g/10 분 내지 11 g/10 분의 용융 유량(230°C/2.16 kg에서, ASTM D1238), 16 g/10 분 내지 30 g/10 분의 용융 유량(230°C/5 kg), 약 63 J/g의 용융열( $\Delta H_f$ )을 갖는, Solvay Specialty Polymers에서 구매가능한 저점도 PVDF 단일중합체(본 명세서에서 이하, 6008)이다.

[0194] OPTIX<sup>®</sup> CA51 PMMA는 약 15.0 g/10분의 용융 유량(230°C/3.8 kg, ASTM D1238)을 갖고, Plaskolite, Inc에서 구매가능한 폴리메틸메타크릴레이트 단일중합체(본 명세서에서 이하, CA51)이다.

[0195] SOLEF<sup>®</sup> XPH-909 PVDF는 70 중량%의 SOLEF<sup>®</sup> 6008 PVDF, 15 중량%의 PARALOID<sup>®</sup> EXL 2314 아크릴 탄성중합체, 및 15 중량%의 CA51을 포함하는 조성물(본 명세서에서 이하, XPH-909)이다.

[0196] SACHTOLITH<sup>®</sup> HD-S 백색 안료는, 유기 코팅된 합성 미크론화 ZnS(ZnS:>98 중량%, 주로 ZnS의 다결정질 섬유아연석)로, 이는 Sachtleben Chemie GmbH로부터 상업적으로 입수 가능하다(이하, ZnS).

## 제조예

### 제조예 1: 중합체 F-TPE-1의 제조

[0199] PVDF-P(VDF-HFP)-PVDF(P(VDF-HFP) VDF: 78.5 몰%, HFP: 21.5 몰%)

[0200] 72 rpm으로 작동하는 기계식 교반기가 구비된 7.5 리터 반응기 내에, 4.5 l의 탈염수 및 22 ml의 마이크로에멀젼을 도입하였는데, 이때 마이크로에멀젼은, 4.8 ml의 평균 분자량이 600인, 화학식:  $CF_2ClO(CF_2-CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_mCF_2COOH$ (여기서, n/m은 10임)의 산성 말단 기를 갖는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌, 3.1 ml의 30% v/v NH<sub>4</sub>OH 수용액, 11.0 ml의 탈염수 및 3.0 ml의 평균 분자량이 450인, 화학식:  $CF_3O(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_mCF_3$ (여기서, n/m은 20임)의 GALDEN<sup>®</sup> D02 퍼플루오로폴리에테르를 혼합함으로써 미리 수득한 것이다.

[0201] 반응기를 가열하고, 85°C의 설정점 온도로 유지하고; 이어서, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)(78.5 몰%) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)(21.5 몰%)의 혼합물을 첨가하여 20 bar의 최종 압력에 도달하였다. 이어서, 사슬 전달제로서 8 g의 1,4-디요오도페플루오로부탄( $C_4F_8I_2$ )을 도입하고, 개시제로서 1.25 g의 과황산암모늄(APS)을 도입하였다. 비닐리덴 플루오라이드(VDF)(78.5 몰%) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)(21.5 몰%)의 기체상 혼합물을 최대 총 2000 g까지 연속 공급함으로써 20 bar의 설정점으로 압력을 유지하였다. 또한, 20 당량으로 일부씩 공급되는(매회마다 전환율이 5% 증가함) 0.86 g의  $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ 를 도입하였다.

[0202] 일단 2000 g의 단량체 혼합물을 반응기에 공급하였으면, 반응기를 실온까지 냉각시킴으로써 반응을 중단하였다. 이어서, 잔류 압력을 배출하고, 온도가 80°C가 되게 하였다. 이어서, VDF를 오토클레이브 내로 최대 20 bar의 압력까지 공급하고, 개시제로서 0.14 g의 과황산암모늄(APS)을 도입하였다. VDF를 최대 총 500 g까지 연속 공급 함으로써 20 bar의 설정점으로 압력을 유지하였다. 이어서, 반응기를 냉각시키고, 통기시키고, 라텍스를 회수하였다. 라텍스를 황산알루미늄으로 처리하고, 수성 상으로부터 분리하고, 탈염수로 세척하고, 대류식 오븐 내에서 90°C에서 16시간 동안 건조시켰다.

[0203] 이렇게 얻어진 중합체의 특성화 데이터가 표 1에 기록되어 있다.

**표 1**

		제조예 1
DSC		

$T_g$	[ °C ]	-21.5	
$T_m$	[ °C ]	162.5	
$\Delta H_f$	[ J/g ]	8.6	
<b>조성물 - NMR</b>		연성 (A)	강성 (B)
VDF	[ 몰% ]	78.5	100
HFP	[ 몰% ]	21.5	-

[0205] **사출 성형 부품의 제조를 위한 조성물의 일반적인 제조 절차**

표 2에 기술된 바와 같은 성분을, 펠렛을 얻기 위하여 ZSK30 이축 압출기를 사용하여, 15 kg/h의 처리량에서 200 rpm의 스크류 속도로 약 200°C의 온도에서 압출함으로써 컴파운딩하였다.

**표 2**

	실시예 1C	실시예 2	실시예 3C	실시예 4C
F-TPE-1	100	25		
6008		75	100	
XPH-909				100
ZnS	2			

[0208] **부품의 사출 성형을 위한 일반적인 절차**

압출에 의해 얻어진 펠렛을, ASTM D790에 따라, ASTM 인장 바 형상을 갖는 사출된 부품의 제조를 위해 Toshiba ISG 150N 사출 성형 장치로 공급하였다. 사용된 사출 성형 장치에는 1000 kN 이하의 클램핑 힘의 스크류 압출기 배럴 및 몰드, 및 2500 바 이하의 용융 압력 제어기가 장착된다.

[0210] 사출 성형 조건은, 용융 온도가 약 190°C 내지 210°C이고, 몰드 온도가 35°C로 설정되도록 하였다.

[0211] **사출 성형된 시편의 특성- 기계적 특성**

[0212] 사출 성형된 시편을 그의 인장 강도에 대해 시험하였다(ASTM D638에 따름). 결과를 아래 표에 요약하였다.

**표 3**

인장 특성	실시예 1C	실시예 2	실시예 3C	실시예 4C
탄성 모듈러스 (MPa)	11.69	1300	2000	1800
과단시 인장 변형(%)	420	98	50	91
과단시 인장 강도 (MPa)	7.49	28	35	27
항복시 인장 강도 (MPa)	7.56	33.9	55	34

[0214] **사출 성형된 시편의 특성- 굴곡 특성**

[0215] 사출 성형된 시편을 굴곡 특성에 대해 시험하였다(ASTM D790에 따름). 결과를 아래 표에 요약하였다.

**표 4**

굴곡 특성	실시예 1C	실시예 2	실시예 3C	실시예 4C
굴곡 탄성 모듈러스 (MPa)	20.6	1061	2200	1260
5% 변형에서 굴곡 응력 (MPa)	1.52	41	78	39

[0217]

## 사출 성형된 시편의 특성 - 색/얼룩 저항성

[0218]

성형된 시편의 성형된 색상은, 일광 유형의 표준 입사광(D65)을 적용한 경우, 사출 성형된 부품의 백색도를 평가하는 데 사용되었다. 색은 CIE L-a-b 좌표 표준에 따라 측정되었으며, 여기서 L\* 좌표는 명도(흑색 내지 백색) 스케일을 나타내고, a\* 좌표는 녹색-적색 색도를 나타내며, b\* 스케일은 청색-황색 색도를 나타내고, CIE L-C-h 좌표 표준에 따르면, L\*은 CIE L-a-b 표준에서의 상기와 같으며, C\*는 채도를 나타내고, h는 색조각이다. 색 좌표는 원래 얻어진 시편 상에서, 그리고 특정 얼룩 제제(케첩, 머스터드, 선스크린, 피지, 젖은 데님(denim))에 대한 노출 및 표준화된 절차에 따른 세척 후 시편 상에서 측정되었다.

표 5

[0219]

작동	L*	a*	b*	C*	h*
CIE L-a-b 및 CIE L-C-h 값/원래 시편					
실시예 1C	96.32	-0.23	3.1	3.11	94.21
실시예 2	73.47	1.29	10.15	10.24	82.77
실시예 3C	62.61	-0.04	1.41	1.41	91.71
실시예 4C	91.45	-0.35	-0.73	0.81	244.55
케첩 얼룩 및 세척 후					
실시예 1C	94.56	-0.59	9.54	9.56	93.56
실시예 2	74.14	0.89	9.16	9.21	84.45
실시예 3C	62.45	-0.07	2.33	2.34	91.68
실시예 4C	90.18	-0.53	0.54	0.75	134.54
머스터드 얼룩 및 세척 후					
실시예 1C	95.28	-2.3	16.23	16.39	98.05
실시예 2	75.11	-0.35	12.49	12.49	91.6
실시예 3C	62.3	-1.08	4.71	4.83	102.9
실시예 4C	90.58	-4.1	10.64	11.41	111.09
선스크린 얼룩 및 세척 후					
실시예 1C	96.54	-0.53	4.89	4.92	96.16
실시예 2	73.6	1.21	9.76	9.83	82.91
실시예 3C	63	-0.07	1.36	1.36	93.1
실시예 4C	90.52	-0.56	-1.38	1.48	247.98
피지 얼룩 및 세척 후					
실시예 1C	94.27	-0.03	8.16	8.16	90.19
실시예 2	72.9	1.19	9.29	9.36	82.73
실시예 3C	62.19	-0.05	1.14	1.14	92.64
실시예 4C	90.68	-0.48	-1.23	1.32	248.76

[0220]

얼룩 제제에 대한 저항성과 관련된 동일한 결과가 얼룩 시험 전후 단일 좌표의 값의 차이로서( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta C^*$  및  $\Delta h^*$ ), 그리고  $\Delta E$  및  $\Delta 94$ 로서 본 명세서에 하기 표에 표시되며, 한편  $\Delta E$ [ $\Delta E=((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ ] 및  $\Delta 94$ [ $\Delta 94=((\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta h^*)^2)^{1/2}$ ] $]$ 는 각각의 색 좌표 공간에서의 거리이다.

표 6

[0221]

작동	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E$	$\Delta 94$
CIE L-a-b 및 CIE L-C-h 값/케첩							
실시예 1C	94.56	-0.59	9.54	9.56	93.56	6.68	5.73
실시예 2	0.66	-0.4	-0.99	-1.03	0.28	1.26	0.82
실시예 3C	-0.17	-0.03	0.92	0.92	0	0.94	0.87
실시예 4C	-0.36	-0.05	1.81	-0.6	-1.71	1.85	1.78
CIE L-a-b 및 CIE L-C-h 값/머스터드							
실시예 1C	95.28	-2.3	16.23	16.39	98.05	13.34	11.68
실시예 2	1.63	-1.64	2.33	2.26	1.74	3.29	2.31
실시예 3C	-0.32	-1.04	3.3	3.42	0.51	3.47	3.25
실시예 4C	0.03	-3.62	11.91	10.05	-7.36	12.45	11.9
CIE L-a-b 및 CIE L-C-h 값/선스크린							

실시예 1C	96.54	-0.53	4.89	4.92	96.16	1.83	1.6
실시예 2	0.12	-0.07	-0.4	-0.4	0.02	0.42	0.28
실시예 3C	0.38	-0.03	-0.05	-0.05	0.03	0.39	0.2
실시예 4C	-0.03	-0.08	-0.1	0.13	-0.03	0.13	0.12
CIE L-a-b 및 CIE L-C-h 값/파지							
실시예 1C	94.27	-0.03	8.16	8.16	90.19	5.47	4.57
실시예 2	-0.58	-0.1	-0.87	-0.87	-0.01	1.04	0.66
실시예 3C	0.13	0	0.04	-0.04	-0.01	0.13	0.07
실시예 4C	-0.42	-0.01	-0.28	-0.27	0.02	0.5	0.33

[0222] 상기에 포함된 모든 데이터는, 플루오린화 열가소성 탄성중합체에 비닐리덴 플루오라이드를 첨가한 경우, 모바일 전자기기 및 그의 액세서리가 매일 사용되는 동안 노출될 수 있는 일반적인 작용제를 대표하는, 상기 열거된 다양한 얼룩 제제에 대한 노출 후, 색 공간에서( $\Delta E$  및  $\Delta 94$ 의 면 모두에서) 더욱 짧은 거리를 가져, 얼룩 저항성이 개선되는 놀라운 효과를 명백하게 입증한다.

[0223] UL 표준에 따른 가연성 성능

[0224] 사출 성형된 시편을 UL 방법에 따라 난연성 특성에 대해 시험하였다. 결과는 아래 표에 요약되어 있다.

표 7

[0225]

	실시예 1C	실시예 2	실시예 3C	실시예 4C
최장 T1	0	0	0	204
최장 T2	0	0	0	218
잔광(afterglow) + T2	0	0	0	396
T1+T2	0	0	0	1087
클램프까지의 연소	0	0	0	5
점화된 코튼(ignited cotton)	0	0	0	5
UL 등급	V-0	V-0	V-0	NR
두께	3.15	3.00	3.20	3.20