

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 1월 28일 (28.01.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/013726 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 27/16 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011326
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 24일 (24.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0094925 2014년 7월 25일 (25.07.2014) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이진원 (LEE, Jin Won); 305-721 대전시 유성구 가정로 65, 109동 104호, Daejeon (KR). 박범진 (PARK, Bum Jin); 305-720 대전시 유성구 가정로 65, 109동 405호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

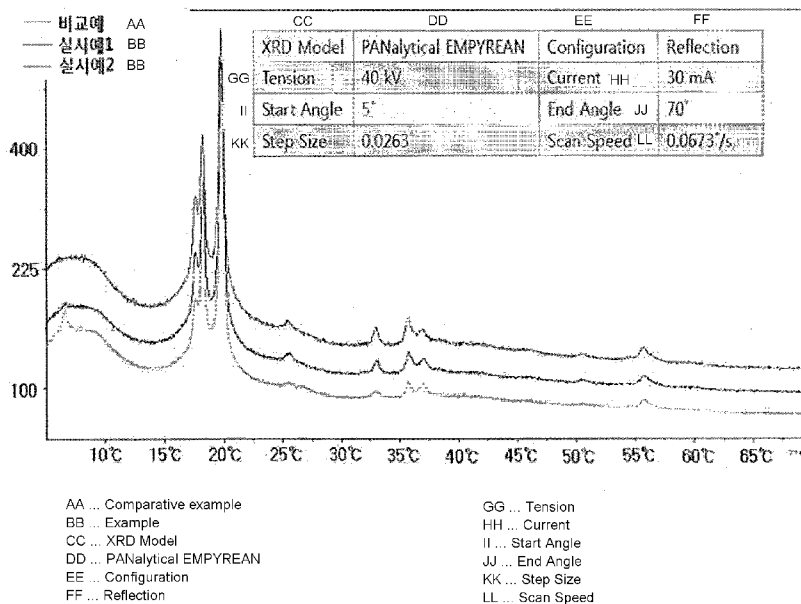
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYMER RESIN COMPOSITION, AND VINYLIDENE FLUORIDE-BASED POLYMER RESIN MOLDED PRODUCT

(54) 발명의 명칭: 고분자 수지 조성물 및 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer resin composition and a polymer resin molded product prepared by using the polymer resin composition, the polymer resin composition comprising: a vinylidene fluoride-based polymer resin; and one or more types of nucleating agents selected from the group consisting of an organic phosphate and a C₅-C₁₅ bicycloalkane substituted with one or more metal carboxylate functional groups.

(57) 요약서: 본 발명은, 불화비닐리덴계 고분자 수지; 및 유기 인산염 및 카르복실산 금속염 작용기가 1 이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 핵제;를 포함하는 고분자 수지 조성물과 상기 고분자 수지 조성물을 이용하여 제조되는 고분자 수지 성형품에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고분자 수지 조성물 및 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품

【기술분야】

5 본 발명은 고분자 수지 조성물 및 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 충격강도를 확보하면서도 결정화도 및 결정성을 향상시켜서 기계적 강도, 내열성 및 내화확성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 성형 이후 발생하는 후수축을 최소화하고 성형 또는 가공 시간을 크게 줄일 수 있는 고분자 수지 조성물과 상기 고분자 수지 조성물로부터 얻어지는
10 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

불화비닐리덴계 고분자 수지는 우수한 기계적 물성, 내후성, 내약품성, 전기 화학적 안정성, 내연성 등이 우수한 불소계 수지로서, 도료, 전자제품, 필름, 분리막 등 다양한 산업에서 사용되고 있다.

15 이러한 불화비닐리덴계 고분자 수지는 결정성 영역과 무정형 영역으로 구성된 반결정성 고분자수지이며, 특히 반결정성 고분자수지의 결정화도는 전체 물성 및 특성에 영향을 끼친다. 일반적으로 반결정성 고분자 수지의 결정화도가 높을 수록 기계적강도, 내열성, 내화확성 등이 향상되는 것으로 알려져 있다. 최근 산업계에서는 강도 및 내화확성이 우수하며 효율적인 방법으로
20 폴리비닐리덴 수지 조성물 및 성형품을 제조하는 기술에 대한 요구가 증가하고 있다.

예를 들어, 한국특허공개 제 2013-0110848호에는 고결정성의 폴리비닐리덴 수지를 얻기 위해서 가열, 냉각, 소결 등의 다단계의 열처리를 통해서 결정화도를 향상시키는 방법이 개시되어 있는데, 구체적인 공정 단계가
25 복잡할 뿐만 아니라 최종 제조 완료시까지 시간이 많이 소요되는 한계가 있다.

또한, 한국특허공개 제 10-2013-0016153호에는 연신 공정을 통해서 폴리비닐리덴 수지의 결정성을 향상시켜 고강도의 중공사막을 제공하는 방법이 개시되어 있는데, 이러한 중공사막 제조 방법은 연신 공정 전단계에서 충분한 결정화도를 얻기 위한 열처리 공정이 필수적으로 적용하여야 한다.

30 보다 단순화된 공정이나 간단한 방법을 통하여 우수한 물성을 갖는

폴리비닐리덴 수지 조성물 및 성형물을 제공할 수 있는 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

5 (특허문헌 1) 한국특허공개 제 10-2013-0110848호

(특허문헌 2) 한국특허공개 제 10-2013-0016153호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 높은 충격강도를 확보하면서도 결정화도 및 결정성을
10 향상시켜서 기계적 강도, 내열성성 및 내화확성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라
성형 이후 발생하는 후수축을 최소화하고 성형 또는 가공 시간을 크게 줄일 수
있는 고분자 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 높은 충격강도를 확보하면서도 결정화도 및 결정성을
향상시켜서 기계적 강도, 내열성성 및 내화확성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라
15 성형 이후 발생하는 후수축을 최소화하고 성형 또는 가공 시간을 크게 줄일 수
있는 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서, 불화비닐리덴계 고분자 수지; 및 카르복실산 금속염
작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸 및 유기 인산염으로
20 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 핵제;를 포함하는, 고분자 수지 조성물이
제공된다.

또한, 본 명세서에서, 상기 고분자 수지 조성물의 용융 압출물을
포함하는, 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품이 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 다른 고분자 수지 조성물 및
25 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예 따르면, 불화비닐리덴계 고분자 수지; 및 카르복실산
금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸 및 유기
인산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 핵제;를 포함하는, 고분자 수지
30 조성물이 제공될 수 있다.

이전에는 불화비닐리덴계 고분자 수지의 결정화도를 높이기 위하여 다단의 열처리 공정 단계를 거쳤으나, 이러한 열처리 공정을 거치는 경우 충분한 결정화도를 얻기 위해 많은 시간이 소요되는 한계가 있었다.

이에 본 발명자들은 불화비닐리덴계 고분자 수지의 물성 향상에 관한
 5 연구를 진행하여, 불화비닐리덴계 고분자 수지와 함께 상술한 특정의 핵제(카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸 및 유기 인산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물)을 사용하면, 불화비닐리덴계 고분자 수지의 결정화도 및 결정화 속도를 촉진시키고 결정 크기를 미세화시킬 수 있으며, 이에 따라 불화비닐리덴계 고분자 수지의
 10 인장강도, 굴곡탄성율, 강도 및 내화학성 등의 물성을 향상시킬 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

상기 고분자 수지 조성물은 불화비닐리덴계 고분자 수지; 및 카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸 및 유기 인산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 핵제를 혼합하여 얻어질 수
 15 있으며, 추가로 상기 혼합된 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 핵제를 고온, 예를 들어 130℃ 내지 250℃의 온도에서 용융하여 얻어질 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 α 형태, β 형태, γ 형태 등의 결정 구조를 가질 수 있다. α 형태가 열역학적으로 가장 안정적이며 특정 가공조건에 따라 β 형태, γ 형태의 결정 구조를 가질 수 있다

일반적인 반결정성 고분자는 열에 의해 고분자 용융점 이상에서 균일한
 20 고분자 용융체로 존재하다가 특정 결정화 온도로 냉각시키면, 내부 고분자 사슬이 서로 특정한 질서로 뭉치면서 결정핵을 생성한다. 그 결정핵 중심으로 고분자 사슬들은 더욱 질서(Ordered) 있게 접히면서 라멜라를 형성하고, 그것이 구정으로 성장한다. 라멜라들 사이에는 타이(TIE) 분자들에 의해 연결이 되는데,
 25 타이(TIE) 분자들은 라멜라를 더 촉진시켜 구조를 더욱 견고하게 만든다. 이것은 반결정 고분자의 기계적강도가 부여되는 원인이다. 일반적으로 타이(TIE) 분자수는 분자량이 증가함에 따라 증가하고 결정화 속도가 빠를수록 증가한다.

일반적인 순수한 고분자가 용융상태에서 냉각될 때 자체 사슬들이 뭉쳐 핵을 성장하여 결정화를 이루는 것을 균일핵(Homogeneous Nucleation)
 30 발생이라고 한다. 이때 핵 형성 속도는 과냉각 되는 온도의 함수이며, 용융된

고분자를 빠르게 냉각시키면 동일 시간에 작고 미세한 다수의 핵이 형성되고 반대로 서서히 냉각시키면 소수의 큰 구정 결정이 형성된다.

본 발명자들은 반결정성 고분자인 불화비닐리덴계 고분자 수지의 결정성 또는 결정화를 향상시키기 위하여 특정 핵제(Nucleating agent)를 첨가하였다.

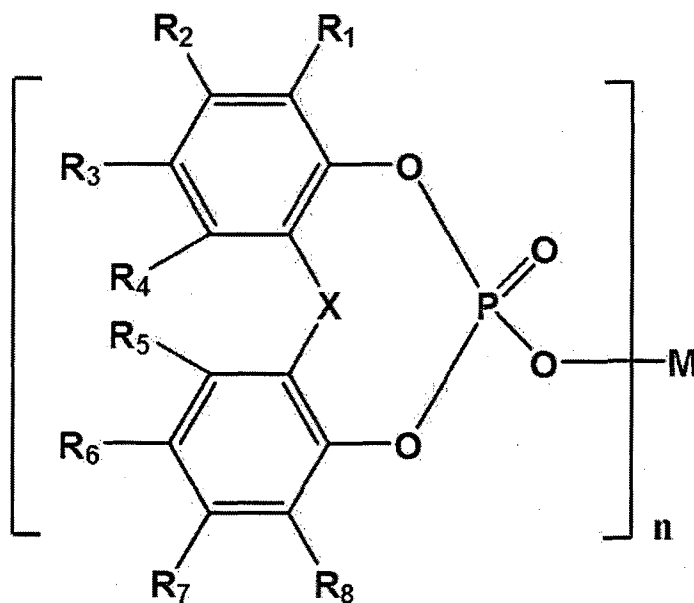
- 5 상기 핵제에 의한 결정화 거동은 불균일핵(Heterogeneous Nucleation)발생이라고 하며, 상기 핵제는 미세한 다수 결정을 형성시키며 결정화 속도를 높이는 역할을 한다. 상기 핵제의 사용에 따라서 불화비닐리덴계 고분자 수지 내의 타이(TiE) 분자수가 급격하게 증가할 수 있으며, 이에 따라 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 기계적 물성이 현저히 증가할 수 있다.

- 10 상술한 바와 같이, 상기 핵제는 카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸, 유기 인산염, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- 상기 유기 인산염은 방향족 인산 에스테르 금속염을 포함할 수 있으며, 상기 유기 인산염은 방향족 인산 에스테르 금속염을 포함할 수 있다. 상기
15 방향족 인산 에스테르 금속염은 탄소수 6 내지 20의 방향족 작용기를 1이상 포함하는 인산에스테르의 금속염을 의미한다.

구체적으로 상기 방향족 인산 에스테르 금속염은 하기 화학식1의 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식1]



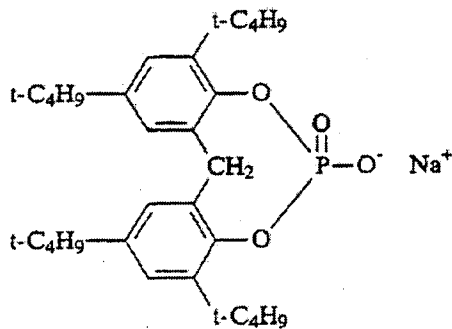
상기 화학식1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소이거나 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며, X는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이며, n은 1 또는 2이다. 그리고, 상기 n이 1일 때 M은 알칼리금속이며, n이 2일 때 M은 알칼리토금속 또는 히드록시 알루미늄이다.

그리고, 상기 화학식1에서, R_1 , R_3 , R_6 , 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, R_2 , R_4 , R_5 및 R_7 은 수소일 수 있다.

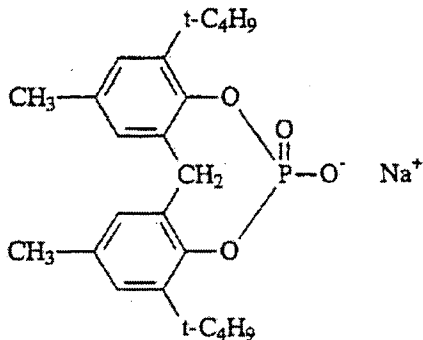
상기 화학식1의 화합물의 구체적인 예로, 하기 화학식 2 내지 6의 화합물을 들 수 있다.

10

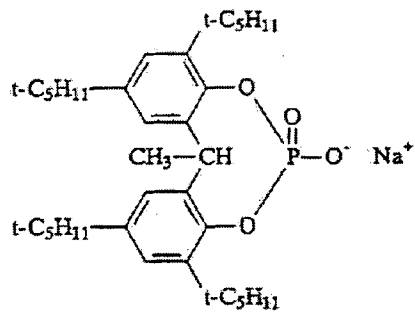
[화학식2]



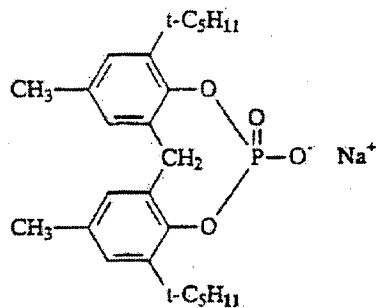
[화학식3]



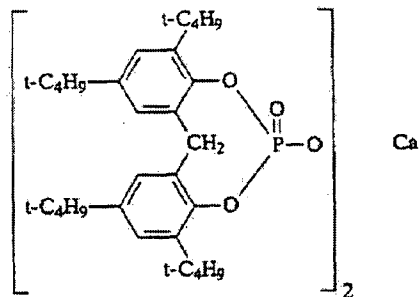
[화학식4]



[화학식5]



[화학식6]



5

한편, 상기 핵제로는 카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸을 사용할 수 있다.

상기 카르복실산 금속염 작용기는 금속 카르복실레이트(metal carboxylate) 작용기를 의미하며, 구체적으로 리튬 카르복실레이트기, 나트륨 카르복실레이트기 또는 칼륨 카르복실레이트기일 수 있다.

상기 바이시클로 알킨은 2개의 지방족 고리가 결합된 형태의 화합물을 의미하며, 상기 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸의 구체적인 예로는 바이시클로[2.2.1]헵탄 또는 바이시클로[2.2.2]옥탄을 들 수 있다.

구체적으로, 상기 카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸은 리튬 카르복실레이트기, 나트륨 카르복실레이트기 및 칼륨 카르복실레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종의 작용기가 1개 내지 4개 치환된 바이시클로[2.2.1]헵탄 또는 바이시클로[2.2.2]옥탄을 포함할 수 있다.

상기 고분자 수지 조성물은 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 100중량부 대비 상기 핵제 0.01 내지 5중량부를 포함할 수 있다. 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 대비 핵제의 함량이 너무 작으면, 핵제의 사용에 따른 효과(예를 들어, 불화비닐리덴계 고분자 수지의 결정화도 및 결정화 속도를 촉진시키고 결정 크기를 미세화시키거나 불화비닐리덴계 고분자 수지의 인장강도, 굴곡탄성율, 강도 및 내화학성 등의 물성을 향상) 정도가 미미할 수 있다. 또한, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 대비 핵제의 함량이 너무 많으면, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지에 잔류하는 핵제의 양이 많아져서 수지 내에 응집되어 불균일하게 분포할 수 있으며, 불화비닐리덴계 고분자 수지의 결정화도 및 결정화 속도를 촉진시키거나 결정 크기를 미세화하는 작용이 오히려 저해될 수 있다.

한편, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 반복 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 의미하며, 구체적으로 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 단독중합체, 불화비닐리덴 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

상기 불화비닐리덴 공중합체는 불화비닐리덴 단량체 및 이와 다른 단량체, 예를 들어 테트라플루오르화 에틸렌, 육불화 프로필렌, 삼불화 에틸렌 또는 삼불화 염화 에틸렌과의 공중합체를 포함한다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 100,000 내지 1,000,00, 또는 250,000 지 800,000, 또는 300,000 내지 600,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 고분자 수지 조성물 또는 이로부터 제조되는 수지 성형품이 기계적 물성이나 내화학성 등이 충분히 확보되지 못한다. 또한, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 중량평균분자량이 너무 크면, 상기 고분자 수지 조성물의 점도가 너무 높아져서 수지 성형품 제조가 어려워 질 수 있으며, 또한 핵제가 균일하게

분산되지 않을 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 0.1 내지 30 g/10min의 용융지수(230℃, 하중 5kg)를 가질 수 있다.

한편, 상기 일 구현예의 고분자 수지 조성물은 이로부터 제조되는 수지
5 성형품의 용도나 요구되는 물성 등을 고려하여 고분자 수지에 첨가될 수 있는
것으로 알려진 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 일 구현예의
고분자 수지 조성물은 산화방지제, 활제, 내열제, UV안정제, 중화제, 안료,
내스크래치 개선제 및 소취제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더
포함할 수 있다.

10

한편, 발명의 다른 일 구현예 따르면, 상기 고분자 수지 조성물의 용융
압출물을 포함하는, 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품이 제공될 수 있다.

상술한 바와 같이, 불화비닐리덴계 고분자 수지와 함께 특성의
핵제(카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로
15 알칸 및 유기 인산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물)을
사용하면, 불화비닐리덴계 고분자 수지의 결정화도 및 결정화 속도를 촉진시키고
결정 크기를 미세화시킬 수 있으며, 이에 따라 높은 인장강도, 굴곡탄성율, 강도
및 내화학적 등의 물성을 갖는 수지 성형품이 제공될 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 상술한 고분자 수지 조성물을
20 130℃ 내지 250℃의 온도에서 용융하고 압출하여 얻어질 수 있으며, 추가로 사출
성형 과정을 거칠 수도 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 핵제에 관한 내용은 상기 일
구현예의 고분자 수지 조성물에서 상술한 내용을 포함한다.

ASTM D790에 의하여 측정된 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의
25 굴곡탄성율은 20,000 kgf/cm² 이상, 또는 20,000 kgf/cm² 내지 25,000 kgf/cm²일
수 있다.

ADTM D638에 의하여 측정된 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의
인장 강도가 530 kgf/cm² 이상, 또는 530 kgf/cm² 내지 560 kgf/cm² 일 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 60% 내지 75%의 상대
30 결정화도를 가질 수 있다. 이러한 상대 결정화도는 X-선 회절분석(XRD)

데이터에서 결정성 피크의 면적 및 무결정 피크의 면적 총합에 대한 결정성 피크의 면적의 비율로 결정될 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 고분자 필름, 분리막, 중공사막, 또는 다양한 사출 성형품 및 압출 성형품 등의 용도로 제조 및 사용될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면 높은 충격강도를 확보하면서도 결정화도 및 결정성을 향상시켜서 기계적 강도, 내열성 및 내화학성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 성형 이후 발생하는 후수축을 최소화하고 성형 또는 가공 시간을 크게 줄일 수 있는 고분자 수지 조성물 및 상기 고분자 수지 조성물로부터 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도1은 실험예3에서 얻어진 XRD 그래프를 나타낸 것이다.

도2는 실험예4에서 얻어진 SEM 확대 이미지(x100배수)를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

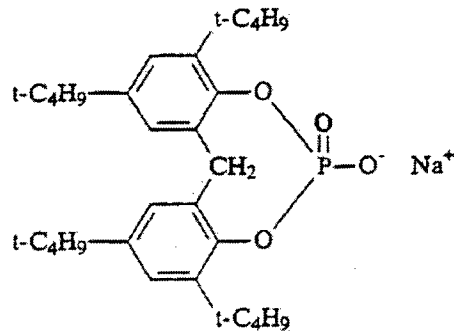
20 [실시예 및 비교예: 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의 제조]

실시예1

불화비닐리덴계 고분자 수지[용융지수(230℃, 하중 5kg): 약 10 g/10min] 및 하기 화학식1의 방향족 인산 에스테르 금속염 0.3 중량부를 헨셀 믹서기에서 3분간 혼합한 후, 약 220℃의 이축 압출기로 압출하여 약 1 내지 2mm의 직경을 갖는 펠렛상의 수지 조성물을 얻는다.

동신유화 150톤 성형압출기(PRO-150WD)를 이용하여 상기 제조된 펠렛상의 수지 조성물로부터 인장강도 시편(ASTM D638), 굴곡탄성율 시편(ASTM D790), 아이조드 충격강도 시편(D258)을 제조하였다.

[화학식1]



실시예 2

상기 화학식1의 방향족 인산 에스테르 금속염 대신에 Disodium cis-endo-
 5 bicyclo(2.2.1) heptane-2-3-dicarboxylate)를 사용한 점을 제외하고는
 실시예1과 동일한 방법으로 수지 성형품 및 시편을 제작하였다.

비교예

상기 화학식1의 방향족 인산 에스테르 금속염을 사용하지 않은 점을
 10 제외하고, 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 수지 성형품 및 시편을
 제작하였다.

[실험예: 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의 물성 측정 및 관찰]

실험예1: 용융점(Tm) 및 결정화 온도(Tc) 측정

15 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의
 용융점(Tm) 및 결정화 온도(Tc)를 시차 주사 열분석기(DSC)를 사용하여
 측정하였다.

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 시편 5mg을 220℃에서 5분간
 용융시키고, 열적 이력(Thermal history)를 완전히 제거 하기 위해 냉각 속도
 20 10℃/min으로 냉각시켜 결정화 온도 및 발생된 열량을 측정하였으며, 상온에서
 결정화된 성형품은 다시 10℃/min 속도로 220℃로 가열하여 용융점 및 흡수된
 열량을 측정하였다.

이 조건에서 결정화 온도(Tc), 결정화시간(sec) 및 용융점을 측정하였다.

【표 1】 DSC 측정결과

	결정화온도(Tc)	결정화시간	용융점
비교예1	134℃	76 sec	170℃
실시예1	145℃	68 sec	172℃
실시예2	138℃	73 sec	170℃

상기 표1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예1 및 실시예2에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 비교예에 비하여 높은 결정화 온도 및 용융점을 가질 뿐만 아니라 상대적으로 짧은 결정화 시간을 갖는다는 점이 확인되었다. 구체적으로, 상기 실시예1 및 실시예2에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 135℃ 이상의 결정화 온도 및 170℃ 이상의 용융점을 나타내었다.

실험예2: 용융지수, 인장강도 및 굴곡탄성률의 측정

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의 용융 지수, 인장 강도, 굴곡 탄성률 및 IZOD 충격강도를 하기 표2에 기재된 방법으로 측정하였다.

【표 2】 용융지수, 인장강도 및 굴곡탄성률 측정결과

	측정 방법	비교예	실시예1	실시예2
용융지수(g/min) 230℃, 5kg	ASTM D1238	6.6	6.0	6.2
인장강도 (kgf/cm ²)	ASTM D638 온도 23℃/ 상대습도 50%	520	540	535
굴곡탄성률 (kgf/cm ²)	ASTM D790 온도 23℃/ 상대습도 50%	19,000	21,000	20,600
IZOD 충격강도 (kgf · cm/cm)	ASTM D256(23℃, 3T)	28.3	28.1	28.0

상기 표2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 비교예의 수지 성형품에 비하여 높은 인장 강도 및 굴곡 탄성률을 가지면서도 비교예에 동등 수준의 충격 강도를 갖는다는 점이 확인되었다. 구체적으로, 상기 실시예 1 및 2에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품은 20,000 kgf/cm²의 굴곡탄성률 및 530 kgf/cm² 이상의 인장 강도를 가졌다.

실험예3: 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의 상대 결정화도 측정

실시예 1 및 2에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품에 대하여 Reflection으로 0℃ 내지 70℃의 온도 범위에서 X-선 회절분석(XRD)을 하였으며, 5 발생된 FWHM이 2.5이하인 피크들의 면적비를 이용하여 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의 상대 결정화도를 구하였다. 얻어진 X-선 회절분석 그래프는 도1에 나타내었다.

【표 3】 XRD 에 의하여 측정한 상대 결정화도

X-ray diffraction (XRD)	상대 결정화도 (FWHM < 2.5)
비교예	52.6 %
실시예1	63.6 %
실시예2	62.2 %

10 *FWHM=Full width at half maximum (반값 전폭)

*결정화도 = (결정성 피크의 면적 / (결정성 피크의 면적 + 무결정 피크의 면적)) X 100

상기 표3에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 및 2의 불화비닐리덴계 15 고분자 수지 성형품은 비교예에 비하여 높은 상대 결정화도를 가지며, 구체적으로 60% 내지 70%의 상대 결정화도를 갖는다는 점이 확인되었다. 또한, 비교예의 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품이 갖는 α 형태의 X-ray 산란 피크보다 실시예1 및 실시예2의 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품이 갖는 산란피크가 안정화 되었다는 점이 확인되었다.

20

실험예4: SEM을 이용한 결정성장크기 관찰

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품을 Heating stage와 SEM을 이용하여 관측하였다. 구체적으로 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품의 시편을 Heating 25 stage를 이용하여 220℃까지 가열시켜 5분간 완전히 용융 시킨 후 162℃로 등은 결정화 시켜고 SEM을 통하여 시편의 결정화 거동을 측정하였다.

도2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품에 포함된 고분자 결정이 보다 작으며, 이에 따라 실시예의 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품에서는 다수의 작은 결정들은 성장하여 전체적으로 결정성 및 결정화 온도를 향상시킬 수 있다는 점이 확인되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

불화비닐리덴계 고분자 수지; 및

- 5 카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의
 바이시클로 알칸 및 유기 인산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의
 핵제;를 포함하는, 고분자 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

- 10 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 0.1 내지 30 g/10min의 용융지수(230℃,
 하중 5kg)를 갖는 고분자 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

- 15 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 100,000 내지 1,000,000의 중량평균분자량을
 갖는, 고분자 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

- 20 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 단독중합체 및 불화비닐리덴
 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 중공사막 제조용
 고분자 수지 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

- 25 상기 유기 인산염은 방향족 인산 에스테르 금속염을 포함하는, 고분자 수지
 조성물.

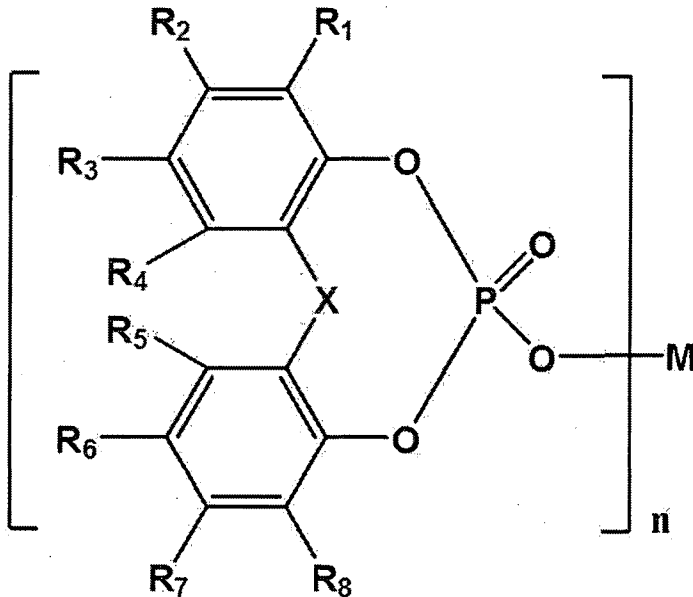
【청구항 6】

제5항에 있어서,

30

상기 방향족 인산 에스테르 금속염은 하기 화학식1의 화합물을 포함하는, 고분자 수지 조성물:

[화학식1]



- 5 상기 화학식1에서,
 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소이거나 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,
 X 는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이며,
 n 은 1 또는 2이며,
 10 n 이 1일 때 M 은 알칼리금속이며, n 이 2일 때 M 은 알칼리토금속 또는 히드록시 알루미늄이다.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

- 15 상기 카르복실산 금속염 작용기가 1이상 치환된 탄소수 5 내지 15의 바이시클로 알칸은
 리튬 카르복실레이트기, 나트륨 카르복실레이트기 및 칼륨 카르복실레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종의 작용기가 1개 내지 4개 치환된 바이시클로[2.2.1]헵탄 또는 바이시클로[2.2.2]옥탄을 포함하는, 고분자 수지
 20 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서,
상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 100중량부 대비 상기 핵제 0.01 내지
5 5중량부를 포함하는, 고분자 수지 조성물.

【청구항 9】

제1항에 있어서,
산화방지제, 활제, 내열제, UV안정제, 중화제, 안료, 내스크래치 개선제 및
10 소취제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는, 고분자
수지 조성물.

【청구항 10】

제1항의 고분자 수지 조성물의 용융 압출물을 포함하는, 불화비닐리덴계
15 고분자 수지 성형품.

【청구항 11】

제10항에 있어서,
ASTM D790에 의하여 측정된 굴곡탄성율이 20,000 kgf/cm² 이상인, 불화비닐리덴계
20 고분자 수지 성형품.

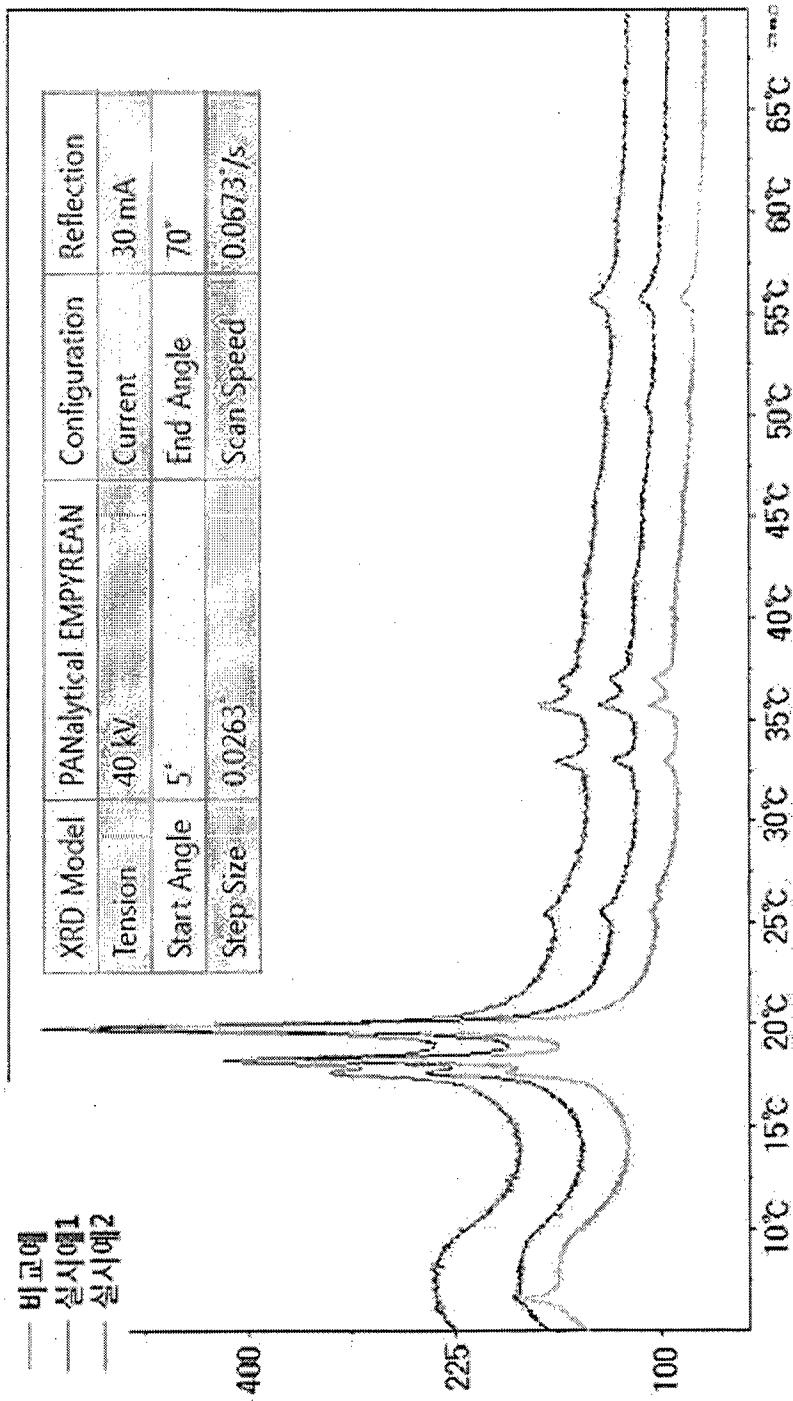
【청구항 12】

제10항에 있어서,
ADTM D638에 의하여 측정된 인장 강도가 530 kgf/cm² 이상인, 불화비닐리덴계
25 고분자 수지 성형품.

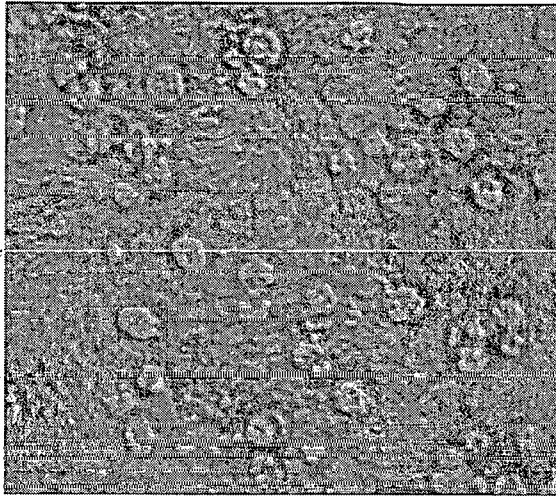
【청구항 13】

제10항에 있어서,
상대 결정화도가 60% 내지 75%인, 불화비닐리덴계 고분자 수지 성형품.

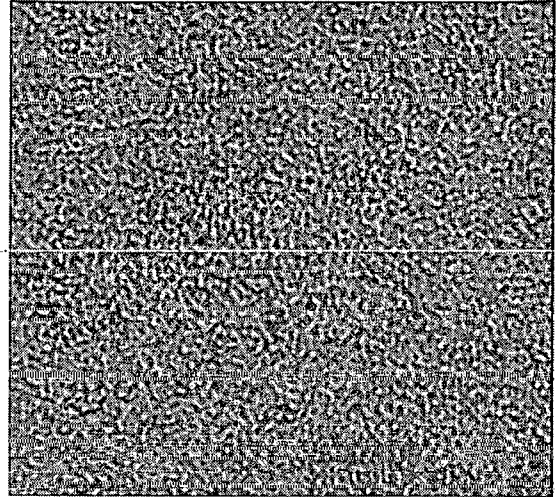
【도 1】



【도 2】



비교예



실시예1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011326**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 27/16(2006.01)i, C08K 5/56(2006.01)i, C08K 5/49(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 27/16; C08L 1/00; B01D 69/08; B01D 63/02; C08K 5/527; C08K 5/56; C08K 5/49; C08J 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: vinylidene fluoride, nucleating agent, organic phosphate, bicycloalkane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5062798 B2 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 October 2012 See paragraph [0012].	1-13
Y	KR 10-2002-0019078 A (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 09 March 2002 See claims 1-4.	1-13
Y	US 6585819 B2 (MILLIKEN & COMPANY) 01 July 2003 See claims 1-6.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 APRIL 2015 (08.04.2015)

Date of mailing of the international search report

08 APRIL 2015 (08.04.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/011326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 5062798 B2	31/10/2012	AT 433795 T	15/07/2009
		AU 2002-338039 A1	22/04/2003
		AU 2002-338039 B2	16/08/2007
		CA 2433786 A1	17/04/2003
		CA 2433786 C	31/05/2011
		CN 1481272 A	10/03/2004
		CN 1481272 C0	17/12/2008
		DE 60232668 D1	30/07/2009
		EP 1435261 A1	07/07/2004
		EP 1435261 A4	12/04/2006
		EP 1435261 B1	17/06/2009
		ES 2324704 T3	13/08/2009
		GC 0000246 A	29/03/2006
		KR 10-0904943 B1	29/06/2009
		KR 10-2004-0041091 A	13/05/2004
		TW 572776 A	21/01/2004
		TW 572776 B	21/01/2004
		US 2003-0094409 A1	22/05/2003
		US 2005-0258101 A1	24/11/2005
		US 2007-0090051 A1	26/04/2007
		US 7182870 B2	27/02/2007
		US 7504034 B2	17/03/2009
		WO 2003-031038 A1	17/04/2003
KR 10-2002-0019078 A	09/03/2002	EP 1209190 A1	29/05/2002
		EP 1209190 A4	06/05/2004
		EP 1209190 B1	29/03/2006
		JP 2001-059040 A	06/03/2001
		JP 4420417 B2	24/02/2010
		WO 2000-77086 A1	21/12/2000
US 6585819 B2	01/07/2003	US 2003-0073764 A1	17/04/2003
		WO 2003-016421 A1	27/02/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 27/16(2006.01)i, C08K 5/56(2006.01)i, C08K 5/49(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i														
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 27/16; C08L 1/00; B01D 69/08; B01D 63/02; C08K 5/527; C08K 5/56; C08K 5/49; C08J 5/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 불화비닐리텐, 핵제, 유기인산염, 마이스클로알칸														
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 5062798 B2 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 2012.10.31 [0012] 단락 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2002-0019078 A (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2002.03.09 청구항 1-4 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6585819 B2 (MILLIKEN & COMPANY) 2003.07.01 청구항 1-6 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	JP 5062798 B2 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 2012.10.31 [0012] 단락 참조.	1-13	Y	KR 10-2002-0019078 A (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2002.03.09 청구항 1-4 참조.	1-13	Y	US 6585819 B2 (MILLIKEN & COMPANY) 2003.07.01 청구항 1-6 참조.	1-13
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항												
Y	JP 5062798 B2 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 2012.10.31 [0012] 단락 참조.	1-13												
Y	KR 10-2002-0019078 A (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2002.03.09 청구항 1-4 참조.	1-13												
Y	US 6585819 B2 (MILLIKEN & COMPANY) 2003.07.01 청구항 1-6 참조.	1-13												
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.														
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌														
국제조사의 실제 완료일 2015년 04월 08일 (08.04.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 04월 08일 (08.04.2015)												
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 7140		심사관 나수연 전화번호 +82-42-481-8297 												

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 5062798 B2	2012/10/31	AT 433795 T AU 2002-338039 A1 AU 2002-338039 B2 CA 2433786 A1 CA 2433786 C CN 1481272 A CN 1481272 C0 DE 60232668 D1 EP 1435261 A1 EP 1435261 A4 EP 1435261 B1 ES 2324704 T3 GC 0000246 A KR 10-0904943 B1 KR 10-2004-0041091 A TW 572776 A TW 572776 B US 2003-0094409 A1 US 2005-0258101 A1 US 2007-0090051 A1 US 7182870 B2 US 7504034 B2 WO 2003-031038 A1	2009/07/15 2003/04/22 2007/08/16 2003/04/17 2011/05/31 2004/03/10 2008/12/17 2009/07/30 2004/07/07 2006/04/12 2009/06/17 2009/08/13 2006/03/29 2009/06/29 2004/05/13 2004/01/21 2004/01/21 2003/05/22 2005/11/24 2007/04/26 2007/02/27 2009/03/17 2003/04/17
KR 10-2002-0019078 A	2002/03/09	EP 1209190 A1 EP 1209190 A4 EP 1209190 B1 JP 2001-059040 A JP 4420417 B2 WO 2000-77086 A1	2002/05/29 2004/05/06 2006/03/29 2001/03/06 2010/02/24 2000/12/21
US 6585819 B2	2003/07/01	US 2003-0073764 A1 WO 2003-016421 A1	2003/04/17 2003/02/27