



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0135345
(43) 공개일자 2015년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/12 (2006.01) B32B 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/12 (2013.01)
B32B 5/022 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7028117
(22) 출원일자(국제) 2014년03월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/058287
(87) 국제공개번호 WO 2014/157205
국제공개일자 2014년10월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-063481 2013년03월26일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1
(72) 발명자
나루코, 사토시
일본 5202141 시가켄 오즈시 오에 1조메 1반 1고
도레이 카부시키가이샤 세타고쥬 내
기무라, 다카시
일본 5202141 시가켄 오즈시 오에 1조메 1반 1고
도레이 카부시키가이샤 세타고쥬 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

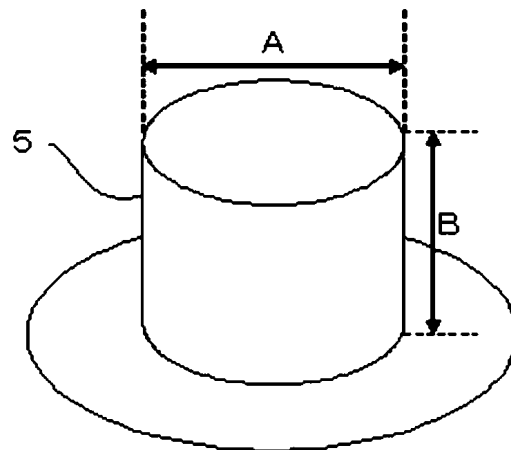
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 적층체 및 그의 제조 방법

(57) 요약

내열성, 내약품성, 계면 접착성, 바니시 함침성 등을 겸비한 데다, 3차원적인 입체 성형성을 갖고 성형 시의 형상 변동이 적어, 우수한 성형 가공 수율을 갖는 적층체를 제공한다. 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 열가소성 수지 시트층의 적어도 한쪽 면에, 폴리페닐렌술피드 섬유를 포함하고 또한 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 습식 부직포층이 접착제를 개재하지 않고 적층되어 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 2262/0215 (2013.01)

B32B 2274/00 (2013.01)

B32B 2307/206 (2013.01)

(72) 발명자

가미야, 다츠시

일본 4720006 아이치켄 치류시 야마마치 히가시나
미키기타 22반 4고 가부시키키가이샤 츠치야 켄큐가
이하츠센터 내

마세기, 다카히로

일본 4720006 아이치켄 치류시 야마마치 히가시나
미키기타 22반 4고 가부시키키가이샤 츠치야 켄큐가
이하츠센터 내

콘도, 신이치

일본 4720006 아이치켄 치류시 야마마치 히가시나
미키기타 22반 4고 가부시키키가이샤 츠치야 켄큐가
이하츠센터 내

명세서

청구범위

청구항 1

시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 열가소성 수지 시트층의 적어도 한쪽 면에, 폴리페닐렌술피드 섬유를 포함하고 또한 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 습식 부직포층이 접착재를 개재하지 않고 적층되어 있는 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 시트층의 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량 Q1과 습식 부직포층의 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량 Q2가 하기 식을 만족시키는 적층체.

$$0.5 < Q1/Q2 < 2.0$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 90℃ 이상 170℃ 이하의 온도에서의 딥 드로잉 성형에 있어서, 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5 이상인 딥 드로잉 성형이 가능하고, 또한 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5인 딥 드로잉 성형의 수율이 90% 이상인 적층체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 90℃ 이상 170℃ 이하의 온도에서의 딥 드로잉 성형에 있어서, 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.7 이상인 딥 드로잉 성형이 가능하고, 또한 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.7인 딥 드로잉 성형의 수율이 90% 이상인 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층체가 가열 성형으로서 사용되는 적층체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층체가 전기 절연용인 적층체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 습식 부직포층을 구성하는 폴리페닐렌술피드 섬유 중, 80 내지 100 질량%가 미연신 폴리페닐렌술피드 섬유이고, 20 내지 0 질량%가 연신 폴리페닐렌술피드 섬유인 적층체.

청구항 8

80 내지 100 질량%가 미연신 폴리페닐렌술피드 섬유, 20 내지 0 질량%가 연신 폴리페닐렌술피드 섬유인 폴리페닐렌술피드 섬유를, 습식 조지법에 의하여 습식 조지한 후에 건조하여 습식 부직포층을 얻고, 열가소성 수지 시트층의 적어도 한쪽 면에 상기 습식 부직포층을 접착재를 개재하지 않고 적층하고 열 압착하는, 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명의 목적은, 모터, 열터네이터, 트랜스 등의 전기 기기의 전기 절연 시트로서도 사용할 수 있는, 열 성형성이 매우 우수한 적층체에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근의 동향으로서, 전기 기기의 소형 경량화, 고성능화에 수반하여, 절연 시스템의 소형화, 고성능화가 요구되고 있다. 이 요구에 대응하는 방법의 하나로서, 신규 형상의 절연 시스템을 설계하는 것이 유효한 수단이지만, 종래의 절연 시트를 사용했을 경우, 절연 시트의 물성 및 성형 성능이 부족하므로, 실현 가능한 형상이 제한되어 버리는 문제가 있었다.
- [0003] 종래, 예를 들어 내열 클래스 F종 이상의 내열성이 요구되는 전기 절연 시트로서는, 폴리페닐렌설폰피드(이하, PPS라고도 기재함)나 폴리이미드 등을 포함하는 필름(특허문헌 1을 참조), 폴리페닐렌설폰피드 섬유를 포함하는 습식 부직포와 합성 수지계 필름의 적층체(특허문헌 2를 참조), 미연신 폴리페닐렌설폰피드 시트와 섬유 시트의 적층체(특허문헌 3을 참조), 섬유 시트와 실리콘 고무의 적층체(특허문헌 4를 참조), 폴리메타페닐렌이소프탈아미드의 피브리드 및 섬유로 구성되는 종이(특허문헌 5를 참조)를 사용할 수 있는 것이 알려져 있다.
- [0004] 그러나 종래부터 사용되고 있는 이들 재료는, 어느 것도 현재의 요구 사항을 만족시키는 것은 아니다. 예를 들어 특허문헌 1의 필름은, 그 단체(單體)로는 표면에 흠집이 나기 쉬워 흠집부를 기점으로 하여 갈라지거나 찢어진다는 등의 문제가 있다. 또한 수지의 함침성이 나빠 주변 부재와의 고착이 곤란하다. 필름의 흠집 발생을 개선할 목적으로 제안되어 있는 특허문헌 2의 필름과 섬유 시트의 적층체는, 섬유 시트가 필름의 보호층으로서의 역할을 담당하여, 갈라짐, 찢어짐 및 수지 함침성의 문제를 해결했지만, 성형성을 상정한 설계를 행하고 있지 않기 때문에 신도가 낮아 성형 시에 찢어져 버린다. 또한 특허문헌 3은, 내충격성 및 성형 가공성을 향상시키기 위하여 미연신 폴리페닐렌설폰피드 시트를 사용한 적층체를 제안하고 있다. 미연신 폴리페닐렌설폰피드 시트는, 그 단체로는 성형성이 우수한 것이지만, 적층체로서 우수한 성형성을 달성하기 위해서는 적층체를 구성하는 각 재료가 모두 성형성이 우수할 것이 필요하다. 또한 특허문헌 3에는 섬유 시트에 관한 규정이 없다.
- [0005] 특허문헌 4의 섬유 시트와 실리콘 고무의 적층체는, 실리콘 고무가 탄성체이기 때문에 딥 드로잉 성형에 있어서 중첩 주름이 발생하기 어려운 장점이 있지만, 고도의 연신이 필요해지는 형상으로는 성형할 수 없다는 문제가 남아 있었다. 특허문헌 5의 폴리메타페닐렌이소프탈아미드 피브리드 및 섬유로 구성되는 종이는, 200℃ 이상의 고온 하에서도 연화, 용융되지 않기 때문에 성형 시에 재료가 신장되지 않으며, 무리하게 신장하면 파단되어 버린다.
- [0006] 이상에서 설명한 바와 같이, 지금까지 양호한 입체 성형성을 갖고 성형 시의 형상 변동이 적어, 우수한 성형 가공 수율을 갖는 적층체는 발명되어 있지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소55-35459호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 소63-237949호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평8-197690호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평4-228696호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2012-245728호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 과제는, 우수한 입체 성형성을 갖고 또한 성형 시의 형상 변동이 적어, 우수한 성형 가공 수율을 갖는 적층체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 이러한 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 시차 주사 열량계를 사용하여 측정된 결정화 열량이 10J/g 이상인 열가소성 수지 시트층의 적어도 한쪽 면에, 폴리페닐렌설폰피드 섬유를 포함하고 또한 시차 주사 열량계를 사용하여 측정된 결정화 열량이 10J/g 이상인 습식 부직포층이 접착재를 개재하지 않고 적층되어 있는

적층체가, 상기한 과제를 해결할 수 있음을 알아내었다.

- [0010] 또한 이러한 적층체의 제조 방법은, 80 내지 100 질량%가 미연신 폴리페닐렌술피드 섬유, 20 내지 0 질량%가 연신 폴리페닐렌술피드 섬유인 폴리페닐렌술피드 섬유를 습식 초지법에 의하여 습식 초지한 후에 건조하여 습식 부직포층을 얻고, 상기 습식 부직포층을 단체로 열 압착하지 않고 미연신된 열가소성 수지 시트층의 적어도 한 쪽 면에, 상기 습식 부직포층을 접착제를 개재하지 않고 적층하고 열 압착하는 것이다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따르면, 양호한 입체 성형성을 갖고 또한 성형 시의 형상 변동이 적어, 우수한 성형 가공 수율을 갖는 적층체가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 실시 형태의 적층체의 성형품의 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에서 딥 드로잉 성형성을 평가하기 위하여 사용한 원주상 프레스 성형기에 의한 프레스 성형 전후의 상태를 도시하는 개략도이며, (A)가 프레스 전의 상태를 도시하고, (B)가 프레스 후의 상태를 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하에, 본 발명의 실시 형태를 설명하지만, 본 발명은 하기 실시 형태에 한정되는 것이 아님은 물론이다.
- [0014] 즉, 본 발명은, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 열가소성 수지 시트층의 적어도 한쪽 면에, 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층이 접착제를 개재하지 않고 적층되어 있는 적층체를 포함한다.
- [0015] 본 발명자들은, 종래의 적층체가 양호한 입체 성형성을 갖고 있지 않고 게다가 성형 시의 형상 변동이 많아, 성형 가공 수율이 낮은 이유를 검토하였다. 그 결과, 적층체를 구성하는 섬유 시트층과 수지 시트층 중 어느 한 쪽 또는 양쪽이 고도로 결정화되어 있고, 또한 섬유 시트의 구조가 불균일한 데 기인하고 있음을 알아내었다. 따라서 적층체를 구성하는 섬유 시트층과 수지 시트층의 양쪽이 특정한 결정화 열량을 갖는 저결정 상태로 하고, 또한 섬유 시트층을 초지법에 의하여 제조하고 그의 구조를 균일화함으로써 개선되는 것을 알아내어, 본 발명에 상도하였다.
- [0016] 여기서, 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 어느 한쪽이라도 규정된 구성, 결정화 열량의 범위를 만족시키고 있지 않으면, 적층체 전체의 시트 신도가 저하되어 성형 시에 파단되기 쉬워지기 때문에, 적층체로 하는, 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 양쪽이 규정된 구성, 결정화 열량의 범위 내인 것이 중요하다. 또한 습식 초지법에 의하여 얻어지는 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층은 균일한 구조체이기 때문에, 성형 시의 응력이 부직포를 구성하는 각 섬유에 균일하게 전달되어, 안정된 성형 결과가 얻어진다.
- [0017] 본 발명에 있어서의, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 열가소성 수지 시트층이란, 열가소성 수지를 용융 성형하여 시트상 또는 필름상으로 한 것이며, 결정화 열량이 10J/g 이상이므로 저결정성이다. 즉, 시트상으로 한 후, 반연신 또는 미연신된 것이 바람직하다. 또한 상기 열가소성 수지 시트층의 두께는 2 내지 500 μ m인 것을 절연재로서 적절히 사용할 수 있다.
- [0018] 여기서, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 결정화 열량이란, 시차 주사 열량계를 사용하여 샘플을 미량 정칭하고, 질소 하에서 승온 속도 10℃/분으로 승온하여 관찰되는 주 발열 피크의 열량을 측정함으로써 얻을 수 있으며, 결정화 열량의 수치가 클수록 비결정 성분이 많이 잔존하고 있음을 의미한다. 결정화 열량이 10J/g 미만이면 성형 가공 시에 수지 시트의 신장이 부족하여, 90℃ 이상 170℃ 이하의 온도에서의 딥 드로잉 성형에 있어서, 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5 이상인 딥 드로잉 성형이 불가능하게 되거나, 또는 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5인 딥 드로잉 성형의 수율(합격 수/성형 총수)이 90% 미만으로 된다.
- [0019] 상기 열가소성 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET라고도 기재함) 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지, PPS 수지 등을 들 수 있으며, 특히 PPS 수지는 내열성, 내약품성, 내가수분해성 등의 여러 특성이 우수하여 가혹한 사용 환경에도 견딜 수 있으므로, 절연재로서 특히 적절히 사용할 수 있다.

- [0020] 여기서 PPS란, 반복 단위로서 p-페닐렌술퍼드 단위나 m-페닐렌술퍼드 단위 등의 페닐렌술퍼드 단위를 함유하는 중합체이다. 본 발명에 있어서의 PPS 수지는, 이들 중 어느 하나의 단위의 단독 중합체일 수도 있고, 양쪽의 단위를 갖는 공중합체일 수도 있다. 또한 다른 방향족 술퍼드와의 공중합체일 수도 있지만, 바람직하게는 반복 단위의 70몰% 이상이 p-페닐렌술퍼드를 포함하는 것이다. 이러한 성분(p-페닐렌술퍼드 단위)이 적으면 중합체의 결정성, 열 전이 온도 등이 낮아져, PPS를 주성분으로 하는 섬유나 필름의 특징인 내열성, 치수 안정성, 기계 특성이 저하된다.
- [0021] 이하에, 본 발명에서 특히 바람직하게 사용할 수 있는 미연신 PPS 필름(미연신 열가소성 수지 시트)에 대하여 설명한다.
- [0022] 본 발명에 적절히 사용되는 미연신 PPS 필름이란, PPS 수지 조성물을 용융 성형하여 이루어지는 두께 2 내지 500 μ m의 필름, 시트, 판의 총칭이며, 연신되어 있지 않고 저결정 상태의 시트이다. 그 때문에 고온 하에서는, 하중을 가했을 때 변형되기 쉽고 매우 고신도이며, 고도의 딥 드로잉 성형이 가능해진다.
- [0023] 여기서 PPS 수지 조성물이란, 상기 PPS를 70질량% 이상, 바람직하게는 80질량% 이상 포함하는 수지 조성물을 말한다. PPS의 함유량이 70질량% 미만이면 조성물로서의 결정성, 열 전이 온도 등이 낮아져, 상기 조성물을 포함하는 필름의 특징인 내열성, 치수 안정성, 기계 특성 및 가공성 등이 저하된다.
- [0024] 또한 상기 PPS 수지 조성물 중의 나머지 30질량% 미만은, PPS 이외의 중합체, 무기 또는 유기 필러, 활제, 착색제 등의 첨가물을 포함할 수 있다. 또한 PPS 수지 조성물의 용융 점도는, 온도 320℃, 전단 속도 200sec⁻¹ 하에서 50 내지 1200Pa·s의 범위가 시트의 성형성의 관점에서 바람직하다.
- [0025] 미연신 PPS 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다. 압출기로 대표되는 용융 압출기에 PPS 수지 조성물을 공급하고, PPS의 용점 이상(바람직하게는 300 내지 350℃의 범위)의 온도로 가열하여 충분히 용융 혼련한 후, 슬릿 형상의 다이로부터 연속적으로 압출하고 PPS의 유리 전이점 이하의 온도까지 급속 냉각함으로써, 실질적으로 미배향(미연신)된 시트가 얻어진다.
- [0026] 본 발명의 적층체는, 상기 열가소성 수지 시트층(시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 열가소성 수지 시트층)의 적어도 한쪽 면에, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상인 폴리페닐렌술퍼드 섬유의 습식 부직포층을 접착제를 개재하지 않고 적층한 것이다.
- [0027] 본 발명의 PPS 섬유의 습식 부직포층을 구성하는 PPS 섬유는, 내열성, 내약품성, 내가수분해성, 흡습 치수 안정성이 우수하므로, 상기 PPS 수지를 용융 방사하여 섬유화한 것을 원료로 하는 것이 바람직하다. 얻어진 습식 부직포, 즉 PPS 섬유를 습식 초지법에 의하여 습식 초지하여 습식 부직포로 한 것도 마찬가지로 특징을 가질 수 있다.
- [0028] 또한 PPS 섬유에 사용하는 PPS 수지의 질량 평균 분자량으로서는, 40000 내지 60000이 바람직하다. 40000 이하로 함으로써 PPS 섬유로서 양호한 역학적 특성을 얻을 수 있다. 또한 60000 이하로 함으로써 용융 방사의 용액 점도를 억제할 수 있어, 특수한 고내압 사양의 방사 설비를 필요로 하지 않아도 충분하므로 바람직하다.
- [0029] 본 발명에 있어서의 PPS 섬유의 습식 부직포층은 결정화 열량이 10J/g 이상인 것이 중요하다. 결정화 열량이 10J/g 미만이면 가열 성형 시에 적층체의 신장이 부족하여, 90℃ 이상 170℃ 이하의 가열에 의하여, 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5 이상인 딥 드로잉 성형이 불가능하게 되거나, 또는 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5인 딥 드로잉 성형의 수율(합격 수/성형 총수)이 90% 미만으로 된다. 결정화 열량을 10J/g 이상 갖는 습식 부직포는, 미연신 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 80질량% 내지 100질량% 포함하고, 연신 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 20질량% 내지 0질량% 포함함으로써 얻을 수 있다. 보다 성형성을 높일 수 있는 관점에서, 미연신 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 90질량% 내지 100질량% 포함하고, 연신 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 10질량% 내지 0질량% 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0030] 미연신 PPS 섬유는 PPS 수지를 압출기형 방사기 등으로 구급 부재를 통하여 용융 방사한 후, 실질적으로 연신하지 않고 회수함으로써 얻을 수 있다.
- [0031] 또 한편, 연신된 PPS 섬유는 PPS 수지를 압출기형 방사기 등으로 용융 방사한 후, 3.0배 이상, 바람직하게는 5.5배 이하, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 5.0배의 범위에서 연신함으로써 얻을 수 있다. 이 연신은 1단으로 행할 수도 있지만, 2단 이상의 다단 연신을 행할 수도 있다. 2단 연신을 행하는 경우의 1단계의 연신은 종합 배율의 70% 이상, 바람직하게는 75 내지 85%로 하고, 나머지를 2단계의 연신으로 행하는 것이 바람직하다. 얻어진 미연신 PPS 섬유 및 연신된 PPS 섬유는 권축을 부여하지 않고 컷할 수도 있고, 권축을 부여하여 컷할

수도 있다.

[0032] 또한 권축의 유무에 대해서는, 권축을 갖는 섬유와 권축을 갖지 않는 섬유의 각각에 이점이 있다. 권축을 갖는 섬유는, 예를 들어 습식 부직포의 제조에 있어서, 섬유끼리의 얽힘성이 향상되어 강도가 우수한 습식 부직포를 얻는 데 적합하다. 한편, 권축을 갖지 않는 섬유는 물에의 분산성이 양호하므로, 불균일이 작은 균일한 습식 부직포를 얻는 데 적합하다.

[0033] 본 발명의 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포란, PPS 섬유를 습식 초지함으로써 제조되는 습식 부직포이며, 다른 부직포 제법인 스핀본드법이나 니들 펀치법 등에 의하여 얻어지는 건식 부직포에 비하여, 균일 구조의 섬유 시트가 용이하게 얻어지고, 성형 가공에 있어서 성형 응력이 구성 섬유에 균일하게 분산되기 때문에 응력 집중이 발생하기 어려워, 우수한 성형 가공 수율이 얻어진다.

[0034] 또한 목적에 따라, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 습식 부직포층은 PPS 섬유 이외의 다른 섬유를 포함할 수 있다. 예를 들어 셀룰로오스 및 폴리에틸렌테레프탈레이트, 아라미드, 폴리이미드, 전체 방향족 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르에테르케톤을 포함하는 섬유를 포함할 수 있다. 즉, 습식 부직포층은, 80 내지 100질량%의 미연신 폴리페닐렌술피드 섬유와, 20 내지 0질량%의 연신 폴리페닐렌술피드 섬유 및 PPS 섬유 이외의 다른 섬유를 포함할 수 있다. 이 외의 섬유의 배합량으로서는 20질량% 이하이고, 다른 섬유를 포함하지 않을 수도 있다. 추가로, 내열성, 절연성을 향상시킬 목적으로 마이카, 산화티타늄, 탈크, 카올린, 수산화알루미늄 등의 광물계 입자를 첨가할 수 있다. 또한 습식 부직포층이 PPS 섬유 이외의 다른 섬유를 포함하는 경우에는, 습식 부직포층 전체로서 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 결정화 열량이 10J/g 이상으로 될 필요가 있다.

[0035] 습식 부직포에 사용하는 PPS 섬유의 단섬유 섬도로서는, 어느 것도 0.05dtex 이상 10dtex 이하가 바람직하다. 0.05dtex보다 가늘면 섬유끼리가 얽히기 쉬워져 균일 분산성이 저하되는 경향이 있다. 10dtex보다 굵어지면 단단해져 섬유끼리의 얽힘력이 약해지는 경향이 있으며, 너무 약해지면 충분한 지력(紙力)이 얻어지지 않아 찢어지기 쉬운 부직포로 되어 버리는 경향이 있다.

[0036] 또한 습식 부직포에 사용하는 PPS 섬유의 섬유 길이로서는, 질량으로서 90% 이상이 1 내지 20mm의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 1mm 이상으로 함으로써, 섬유끼리의 얽힘에 의하여 습식 부직포의 강도를 높게 할 수 있다. 또한 20mm 이하로 함으로써, 섬유끼리가 응어리로 되거나 하여 습식 부직포에 불균일 등이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0037] 본 발명에 사용하는 PPS 섬유의 습식 부직포의 평량은, 저평량으로서는 5g/m² 이상, 나아가 10g/m² 이상, 한편, 고평량으로서는 200g/m² 이하, 나아가 120g/m² 이하인 것이 바람직하다. 두께는, 저두께로서는 5 μ m 이상, 나아가 10 μ m 이상, 한편, 고두께로서는 500 μ m 이하, 나아가 300 μ m 이하의 범위인 것이 바람직하다.

[0038] 다음으로, 상기 PPS 섬유의 습식 부직포를 제조하는 방법의 일례를 나타낸다. 단, 본 발명에 있어서의 PPS 섬유의 습식 부직포의 제조 방법은 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 있어서의 습식 부직포란, 초지법에 의하여 얻어진 부직포이며, 초지법이란 물과 혼합한 섬유를 망에 얹고 압력이나 열로 탈수함으로써 부직포를 얻는 일반적인 방법이다.

[0039] 먼저, PPS 섬유를 수중에 분산시켜 초지 슬러리를 만든다. 초지 슬러리 전체에 대한 섬유의 함계량으로서는 0.005 내지 5질량%가 바람직하다. 함계량을 0.005질량% 이상으로 함으로써, 초지 공정에서 물을 효율적으로 활용할 수 있다. 또한 5질량% 이하로 함으로써 섬유의 분산 상태가 좋아져, 균일한 습식 부직포를 얻을 수 있다.

[0040] 초지 슬러리는, 연신 섬유의 슬러리와 미연신 섬유의 슬러리를 따로따로 만들고 난 후 양자를 초지기로 혼합할 수도 있고, 처음부터 양자를 포함하는 슬러리를 만들 수도 있다. 각각의 섬유의 슬러리를 따로따로 만들고 난 후 양자를 혼합하는 것은, 각각의 섬유의 형상·특성 등에 맞추어 교반 시간을 별개로 제어할 수 있는 점에서 바람직하고, 처음부터 양자를 포함하는 슬러리를 만드는 것은 공정 간략의 관점에서 바람직하다.

[0041] 초지 슬러리에는, 분산 상태를 양호하게 하기 위하여 양이온계, 음이온계, 비이온계 등의 계면 활성제 등을 포함하는 분산제나 유제, 또한 기포의 발생을 억제하는 소포제 등을 첨가할 수도 있다.

[0042] 상기와 같이 준비한 초지 슬러리를 원망식, 장망식, 경사망식 등의 초지기 또는 수제식 초지기를 사용하여 초지하고, 이를 양키 드라이어나 로터리 드라이어 등으로 건조하여, 습식 부직포로 할 수 있다. 이후, 얻어진 습식 부직포의 표면 평활화, 표면 보풀 억제, 고밀도화 등을 위하여 캘린더 가공을 행할 수도 있지만, 고도의 열 압

작을 행하면 습식 부직포를 구성하는 PPS 섬유는 결정화가 진행되어 성형성이 손상되기 때문에, 결정화 열량이 10J/g 이상을 유지할 수 있을 정도로 억제해야 한다. 이 때문에, 습식 부직포 건조 공정 및 캘린더 공정에서는, PPS의 결정화 온도 이상의 열을 부여하지 않는 것이 바람직하다. 결정화 온도란, 시차 주사 열량계, 예를 들어 「시마즈 세이사쿠쇼 제조, DSC-60」을 사용하여 샘플을 미량 정칭하고, 질소 하에서 승온 속도 10℃/분으로 승온하여 관찰되는 주 발열 피크의 온도를 측정함으로써 얻을 수 있다.

[0043] 습식 부직포의 건조 온도와 습식 부직포의 캘린더 온도를, 예를 들어 120℃ 미만으로 함으로써, PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 PPS 섬유를 저결정 상태인 채 접합 공정으로 이행할 수 있으며, 그 결과, 열가소성 수지 시트층과의 밀착력이 높아지기 때문에, 성형 가공을 포함하는 후속 공정의 가공 시에 PPS 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층이 박리되기 어려워진다.

[0044] 본 발명의 적층체는, 상기 열가소성 수지 시트층의 적어도 한쪽 면에, 상기 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층을 접착제를 개재하지 않고 적층한 것이다.

[0045] 열가소성 수지 시트층과 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층의 각각 단독으로는, 다양한 문제로 인하여 적층체의 절연 시트로서의 일반적인 요구 특성을 만족시킬 수 없다. 예를 들어 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포 단독으로는, 섬유 사이에 공극을 갖고 있기 때문에 전기 절연 성능이 낮아 절연 시트로서 기능하지 않는다. 한편, 열가소성 수지 시트 단독은 통상, 전기 절연성은 문제없지만, 절연 시스템에의 삽입 작업에서 표면에 흠집이 나기 쉬워, 흠집 부분의 절연성이 저하되거나, 또는 흠집 부분을 기점으로 하여 갈라지거나, 절연 시스템에 수지로 고착할 때 접착용 수지와 접착성이 부족하다는 등의 문제가 있다. 최소 1층 이상의 PPS 섬유 시트와 최소 1층 이상의 열가소성 수지 시트가 접합·적층되어 있음으로써, 전기 절연성, 절연 시스템에의 삽입 작업성, 수지 고착성 등의 일반적인 요구 특성을 만족시킬 수 있다. 또한 열 성형 가공에 있어서는, 1층 이상의 PPS 섬유 시트와 1층 이상의 열가소성 수지 시트의 적층체로 성형된 절연 시트의 금형에의 부착을 방지할 수 있어, 금형으로부터 용이하게 취출할 수 있다.

[0046] 다음으로 상기 방법에 의하여 얻어진 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 적층 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 적층체는, 저결정성의 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 저결정성의 열가소성 수지 시트층을 포함하며, 접착제를 사용하지 않고 각 층을 직접 열 압착함으로써 얻어진다. 접착제를 사용하지 않음으로써, 적층체를 구성하는 저결정 재료의 열 성형성을 저해하지 않아, 적층체로서도 우수한 성형이 가능해진다.

[0047] 또한 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 결정성에 큰 차가 없는 것이 바람직하다. 따라서 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층의 결정화 열량(Q2)과 열가소성 수지 시트층의 결정화 열량(Q1)은 $0.5 < Q1/Q2 < 2.0$ 의 범위를 만족시키는 것이 바람직하다. 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 결정성에 큰 차가 없는 것에 의하여, 적층 시 및 그 후의 성형 시에 수축 차가 한층 더 작아져, 딥 드로잉 성형의 수율(합격 수/성형 총수)이 한층 더 향상된다. 보다 바람직하게는 $0.8 < Q1/Q2 < 1.3$ 이다.

[0048] 열 압착 수단으로서, 가열 롤이나 가열 프레스에 의한 방법을 들 수 있다. 가열 온도로서는 90℃ 내지 170℃가 바람직하다. 가열 롤의 경우에는, 선압 1 내지 11.8kN/cm, 속도 1m/min 내지 40m/min의 범위가 바람직하다. 이러한 열 압착 공정에 의하여 각 층을 열융착하여 접합해 간다. 이때, 고압력이면 저온에서 접합할 수 있고, 고온이면 저압력으로 접합할 수 있다. 또한 고온이면 고속도로 접합할 수 있고, 저온이면 저속도로 접합하게 된다. 어느 경우에 있어서는, 적층체로 했을 때 결정화 열량이 본 발명에서 규정하는 범위를 만족시키도록 유의할 필요가 있다. 예를 들어 온도 170℃ 초과, 선압 11.8kN/cm 초과, 속도 1m/min 미만으로 접합했을 경우, 결정화가 진행되어 결정화 열량이 너무 낮아지거나, PPS 섬유 시트가 필름상으로 되어 융착되어 PPS 섬유 시트의 밀도가 극히 높아져, 전기 절연체로서 사용할 때의 수지 함침성이 저하되어 버리는 경향이 있다. 또한 절곡 가공 시에 필름화된 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층이 갈라지기 쉬워진다. 또한 예를 들어 온도 90℃ 미만, 선압 1.0kN/cm 미만, 속도 40m/min 초과로 접합했을 경우, 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 접착력이 낮아, 실용을 건디어 낼 수 없는 적층체로 된다.

[0049] 상기와 같이 본 발명에 있어서는, 적층체로 했을 때 각 층의 결정화 열량이 특정한 범위에 있을 것이 필요하고, 그의 결정화 열량은 원료의 결정화 열량과 적층 조건에 따라 변동되거나, 또는 공정 및 설비에 따라서도 상이하기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 120℃ 이상의 온도에서 열 압착하는 경우에는 속도를 높임으로써 가열 시간을 저감시켜 결정화 열량의 감소를 억제하는 것이 가능하며, 상기 조건 중에서도 PPS 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층을 적층한 후 10J/g 이상의 결정화 열량이 남는 조건이 선택된다.

- [0050] 또한 열가소성 수지 시트면 및 PPS 섬유의 습식 부식포면에 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시하여, 표면에 -CO-, -C=O, -COOH와 같은 적절한 관능기를 도입함으로써, 열가소성 수지 시트층과 PPS 섬유의 습식 부식포층을 보다 저온·저압·고속의 조건에 의하여 접합할 수 있다. 그 결과, 열 이력을 억제할 수 있어 저결정 상태의 성형성이 우수한 시트를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 플라즈마 처리는 처리 가스의 선택에 따라, 중합체 표면에 도입되는 관능기의 종류와 그의 양을 제어할 수 있는 점에서, 코로나 처리보다도 적합하다. 플라즈마 처리에서 선택할 수 있는 가스의 일례로서, 산소 가스, 산소 화합물 가스, 아르곤 가스, 암모니아 가스, 질트로 화합물 가스, 또한 이들의 혼합 가스 등을 들 수 있으며, 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 적층체는 입체 성형성이 우수한 것이다. 도 1에 적층체의 성형품(5)을 도시한다. 또한 도 1의 A는 드로잉 직경을 나타내고, 도 1의 B는 깊이를 나타낸다. 도 1에 도시되는 대표적인 성형 형상인 원통 딥 드로잉 성형에 있어서, 금형 온도: 90℃ 이상 170℃ 이하의 어느 온도, 가공 속도: 7.5mm/min의 조건에서, 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5 이상인 딥 드로잉 성형이 가능하고, 또한 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.5인 딥 드로잉 성형의 수율(합격 수/성형 총수)이 90% 이상이다. 더욱 바람직하게는, 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.7 이상인 딥 드로잉 성형이 가능하고, 또한 깊이/드로잉 직경 비율의 값이 0.7인 딥 드로잉 성형의 수율이 90% 이상이다.
- [0052] 본 발명에 있어서의 딥 드로잉 성형이란, 측벽이 주위로부터의 유입에 의하여 형성되는 일반적인 딥 드로잉 성형을 포함하며, 또한 평평한 시트를 3차원적으로 성형할 때 성형체의 일부가 연신 또는 압축되는 성형도 포함한다.
- [0053] 성형 방법으로서, 성형 대상인 시트를 가열에 의하여 연화시켜, 외부 응력에 의하여 원하는 형상으로 하는 공법을 포함하며, 열 프레스 성형, 진공 성형, 압공 성형 등을 사용할 수 있다.
- [0054] 실시예
- [0055] 이하에 실시예를 이용하여 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 범위를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이나 수정이 가능하다.
- [0056] [측정·평가 방법]
- [0057] (1) 평량
- [0058] JIS L 1906: 2000에 준하여, 25cm×25cm의 시험편을 1장 채취하고 표준 상태에 있어서의 각각의 질량(g)을 칭량하여, 1m²당 질량(g/m²)으로 나타내었다.
- [0059] (2) 두께
- [0060] JIS L 1913: 2000A 법에 준하여, 시료의 서로 다른 10개소에 대하여 두께 측정기를 사용하여, 0.5kPa의 가압 하에서 두께를 안정시키기 위하여 10초 간 대기한 후에 두께를 측정하고, 평균값을 산출하였다.
- [0061] (3) 절연 파괴 강도
- [0062] JIS K 6911: 1995에 준하여 측정하였다. 시료의 서로 다른 5개소로부터 약 10cm×10cm의 시험편을 채취하여, 직경 25mm, 질량 250g의 원반상의 전극에 시험편을 끼우고, 시험 매체에는 공기를 사용하여 0.25kV/초로 전압을 상승시키면서 주파수 60Hz의 교류 전압을 가하여, 절연 파괴되었을 때의 전압을 측정하였다. 측정에는, 절연 파괴 내전압 시험기(야스다 세이키 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하였다. 얻어진 절연 파괴 전압을, 미리 측정해 둔 중앙부의 두께로 나누어 절연 파괴 강도를 산출하였다.
- [0063] (4) 성형 테스트 1
- [0064] 도 2와 같이 오목 금형(4), 블랭크 홀딩 패드(2), 프레스 성형기 펀치(1) 등으로 구성되는 원통 딥 드로잉 성형 금형(10)을 사용하여, 프레스 성형기 펀치(1)를 하강시킴으로써 시트상의 적층체(3)의 딥 드로잉 성형 가공을 행하였다. 펀치(1)의 드로잉 직경은 8.0mm, 드로잉 깊이는 최대 15mm로 하고, 금형 온도는 100℃, 가공 속도는 7.5mm/min으로 하고, 적층체에 찢어짐이나 주름이 없이 성형 가능한 최대 드로잉 깊이를 측정하였다.
- [0065] (5) 성형 테스트 2-1
- [0066] 도 2와 같이 오목 금형(4), 블랭크 홀딩 패드(2), 프레스 성형기 펀치(1) 등으로 구성되는 원통 딥 드로잉 성형 금형(10)을 사용하여, 프레스 성형기 펀치(1)를 하강시킴으로써 시트상의 적층체(3)의 딥 드로잉 성형 가공을

행하였다. 펀치(1)의 드로잉 직경을 8.0mm, 드로잉 깊이를 4.0mm, 금형 온도를 100℃, 가공 속도를 7.5mm/min으로 하였다. 성형 후에 찢어짐이나 주름이 없이 세부까지 성형할 수 있었던 것을 합격으로 하고, 100개 성형한 것 중의 합격 수를 수율로 하였다.

(6) 성형 테스트 2-2

도 2와 같이 오목 금형(4), 블랭크 홀딩 패드(2), 프레스 성형기 펀치(1) 등으로 구성되는 원통 딥 드로잉 성형 금형(10)을 사용하여, 프레스 성형기 펀치(1)를 하강시킴으로써 시트상의 적층체(3)의 딥 드로잉 성형 가공을 행하였다. 펀치(1)의 드로잉 직경을 8.0mm, 드로잉 깊이를 5.6mm, 금형 온도를 100℃, 가공 속도를 7.5mm/min으로 하였다. 성형 후에 찢어짐이나 주름이 없이 세부까지 성형할 수 있었던 것을 합격으로 하고, 100개 성형한 것 중의 합격 수를 수율로 하였다.

(7) 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부식포층의 결정화 열량의 측정

핀셋 등을 사용하여, 적층체로부터 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부식포층의 일부를 채취하여 약 2mg 정칭하고, 시차 주사 열량계(시마즈 세이사쿠쇼 제조, DSC-60)로 질소 하에서 승온 속도 10℃/분으로 승온하여 관찰되는 주 발열 피크의 발열량(J/g)을 측정함으로써 행하였다.

(8) 열가소성 수지 시트층의 결정화 열량의 측정

핀셋 등을 사용하여, 적층체로부터 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부식포층을 제거한 후, 열가소성 수지 시트층의 일부를 채취하여 약 2mg 정칭하고, 시차 주사 열량계 「시마즈 세이사쿠쇼 제조, DSC-60」로 질소 하에서 승온 속도 10℃/분으로 승온하여 관찰되는 주 발열 피크의 발열량(J/g)을 측정함으로써 행하였다.

(실시예 1)

(1) PPS 섬유의 습식 부식포의 제조

미연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 3.0dtex, 컷 길이 6mm의 도레이사 "토르콘"(등록 상표), 제품 번호 S111을 사용하였다. 이 미연신 PPS 섬유를 물에 분산시켜 초지 분산액으로 하고, 이 초지 분산액을, 바닥에 140메쉬의 수제식 초지망을 설치한 크기 25cm×25cm, 높이 40cm의 소형 초지기(구마가이 리키 고교사 제조)에 마무리가 50g/m²로 되도록 투입하고, 물을 더 첨가하여 초지 분산액의 총량을 20L로 하고, 교반기로 충분히 교반하였다. 다음으로, 상기 소형 초지기의 물을 빼고, 초지망에 남은 습지를 여과지에 전사하였다. 상기 습지를 여과지마다 로터리식 건조기에 투입하고, 온도 100℃, 공정 통과 속도 0.5m/min, 공정 길이 1.25m(처리 시간 2.5min)로 건조하는 처리를 2회 반복하여, 두께 130μm의 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부식포를 얻었다.

(2) 미연신 PPS 필름(미연신 열가소성 수지 시트)의 제조

교반기가 부착된 오토클레이브에 황화나트륨 33kg(250몰, 결정수 40질량%를 포함함), 수산화나트륨 100g, 벤조산나트륨 36kg(250몰) 및 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라고 약칭함) 79kg을 투입하고 교반하면서 서서히 205℃까지 승온하여 탈수한 후, 잔류 혼합물에 1,4-디클로로벤젠 38kg(255몰) 및 NMP 20kg을 첨가하고 265℃에서 4시간 가열하였다. 반응 생성물을 열탕으로 8회 세정하여, 용융 점도 3200포이즈의 PPS 수지 조성물 21kg을 얻었다.

얻어진 PPS 수지 조성물을 180℃에서 2시간, 감압 하에서 건조한 후, 평균 입경 0.1μm의 실리카 미세 분말을 0.5질량% 혼합하고 310℃의 온도에서 거트 상에 용융 압출하고, 추가로 상기 거트를 칩 형상으로 절단하였다. 상기 칩을 감압 하에서 180℃의 온도에서 3시간 건조한 후, 압출기의 호퍼에 투입하고 320℃에서 용융시켜 T형 구금 부재로부터 시트상으로 압출하고, 표면 온도 30℃로 유지한 금속 드럼 상에서 냉각 고화하여, 두께 50μm의 미연신 PPS 필름을 얻었다.

(3) 적층체의 제조

얻어진 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부식포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 110℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

(실시예 2)

연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 1.0dtex, 컷 길이 6mm의 도레이사 제조의 "토르콘", 제품 번호 S301을 사용하

고, 미연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 3.0dtex, 컷트 길이 6mm의 도레이사 "토르콘"(등록 상표), 제품 번호 S111을 사용하였다. 연신 PPS 섬유 10질량%, 미연신 PPS 섬유 90질량%로 되도록 혼합하고 물에 분산시켜 초지 분산액으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 120 μ m의 PPS 섬유의 습식 부직포와 두께 50 μ m의 미연신 PPS 필름(미연신 열가소성 수지 시트)을 얻었다.

[0083] 얻어진 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 130℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 3m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

[0084] (실시예 3)

[0085] PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유와 미연신 PPS 섬유의 혼합 비율을 변경한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, PPS 섬유의 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 얻었다.

[0086] 얻어진 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 130℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 3m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

[0087] (실시예 4)

[0088] (1) PPS 섬유의 습식 부직포의 제조

[0089] 실시예 1과 마찬가지로 하여 PPS 섬유의 습식 부직포를 얻었다.

[0090] (2) 미연신 PET 필름(미연신 열가소성 수지 시트)의 제조

[0091] 테레프탈산디메틸 194질량부와 에틸렌글리콜 124질량부에 아세트산마그네슘4수염 0.1질량부를 첨가하고, 140 내지 230℃에서 메탄올을 유출하면서 에스테르 교환 반응을 행하였다. 이어서, 인산트리메틸 0.05질량부의 에틸렌글리콜 용액 및 3산화안티몬 0.05질량부를 첨가하여 5분 간 교반한 후, 저중합체를 30rpm으로 교반하면서 반응계를 230℃로부터 290℃까지 서서히 승온함과 함께, 압력을 0.1kPa까지 낮추었다. 최종 온도, 최종 압력 도달까지의 시간은 모두 60분으로 하였다. 3시간 중합 반응시켜 소정의 교반 토크로 된 시점에서 반응계를 질소 퍼지하고, 상압으로 되돌려 중축합 반응을 정지시키고, 냉수에 스트랜드 형상으로 토출하고 즉시 커팅하여 고유점도 0.63dL/g, 용해 온도 257℃의 폴리메틸렌테레프탈레이트(PET)의 펠릿을 얻었다. 상기 펠릿을 감압 하에서 180℃의 온도로 3시간 건조한 후, 압출기의 호퍼에 투입하고 280℃에서 용융시켜 T형 구금 부재로부터 시트상으로 압출하고, 표면 온도 30℃로 유지한 금속 드럼 상에서 냉각 고화하여, 두께 50 μ m의 미연신 PET 필름을 얻었다.

[0092] (3) 적층체의 제조

[0093] 얻어진 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포와 미연신 PET 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 90℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, 미연신 PET 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

[0094] (실시예 5)

[0095] 실시예 2와 마찬가지로 하여 PPS 섬유의 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포 상에 미연신 PPS 필름을 중첩시켜 2층체로 한 후, 2층체의 미연신 PPS 필름측에 상기와 마찬가지로 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포를 중첩시켜 3층체로 하였다. 이때, 3층체는, 아래로부터 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포, 미연신 PPS 필름, 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포의 순으로 중첩되어 있다. 이 3층체를, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 3층의 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 130℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 3m/min으로 하였다. 또한 얻어진 적층체의 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포층의 결정화 열량을 측정할 때, 캘린더 가공 시에 금속 롤측을 통과한 습식 부직포층에 대하여 측정하였다.

[0096] (실시예 6)

- [0097] 실시예 3과 마찬가지로 하여 PPS 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌술퍼드 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 110℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.
- [0098] (실시예 7)
- [0099] 실시예 1과 마찬가지로 하여 PPS 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌술퍼드 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 미연신 PPS 필름만 145℃의 예열 롤러에 접촉시킨 후, 열 압착을 행하였다. 캘린더 조건은 온도 90℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.
- [0100] (실시예 8)
- [0101] 실시예 1과 마찬가지로 하여 PPS 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌술퍼드 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 170℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 10m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.
- [0102] (비교예 1)
- [0103] 적층체를 얻기 위한 캘린더 조건을 온도 180℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 3m/min으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 적층체를 제조하였다.
- [0104] (비교예 2)
- [0105] PPS 섬유와 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유와 미연신 PPS 섬유의 혼합 비율을 변경한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, PPS 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌술퍼드 섬유와 습식 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 150℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 3m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.
- [0106] (비교예 3)
- [0107] 미연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 3.0dtex, 컷 길이 51mm의 도레이사 제조의 "토르콘", 제품 번호 S111을 사용하였다. 이 미연신 PPS 섬유를 바늘 심도 5mm, 바늘 밀도 150개/cm²의 조건에서 니들 펀치 가공한 후, 온도 240℃에서 캘린더 처리하여, 겉보기 비중이 0.7g/cm³, 두께 100μm의 PPS 섬유 니들 펀치 부직포를 얻었다. 또한 실시예 1과 마찬가지로 하여 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 PPS 섬유 니들 펀치 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 240℃, 압력 0.1kN/cm, 롤 회전 속도 1m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.
- [0108] (비교예 4)
- [0109] 연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 1.0dtex, 컷 길이 51mm의 도레이사 제조의 "토르콘", 제품 번호 S301을 사용하고, 미연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 3.0dtex, 컷 길이 51mm의 도레이사 "토르콘"(등록 상표), 제품 번호 S111을 사용하였다. 연신 PPS 섬유 50질량%, 미연신 PPS 섬유 50질량%로 되도록 혼합한 것 이외에는 비교예 3과 마찬가지로 방법으로 적층체를 얻었다.
- [0110] (비교예 5)
- [0111] 비교예 3의 미연신 PPS 섬유 대신, 연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 1.0dtex, 컷 길이 51mm의 도레이사 "토르콘"(등록 상표), 제품 번호 S301을 사용한 것 이외에는 비교예 3과 마찬가지로 방법으로 적층체를 얻었다.
- [0112] (비교예 6)
- [0113] 비교예 3과 마찬가지로 미연신 PPS 섬유로서 단섬유 섬도 3.0dtex, 컷 길이 51mm의 도레이사 제조의 "토르콘", 제품 번호 S111을 사용하였다. 이 미연신 PPS 섬유를 바늘 심도 5mm, 바늘 밀도 150개/cm²의 조건에서 니들 펀치 가공한 후, 캘린더 처리를 행하지 않고 PPS 섬유 니들 펀치 부직포로 하였다. 얻어진 니들 펀치 부직

포로부터 비교예 3과 마찬가지로 방법으로 적층체를 얻었다. 적층체로 하기 위한 캘린더 조건을 온도 130℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하였다.

[0114] (비교예 7)

[0115] 용융 유속(MFR)이 160g/10min인 선상 폴리페닐렌술퍼드 수지(도레이 제조, 제품 번호: E2280)를 질소 분위기 중에서 160℃의 온도에서 10시간 건조한 후 압출기로 용융시키고, 방사 온도 325℃에서 구멍 직경 $\phi 0.30\text{mm}$ 의 직사각형 방사 구금 부재로부터 단공 토출량 1.38g/min으로 방출하고, 실온 20℃의 분위기 하에서 토출된 사조를 방사 구금 부재 바로 아래 550mm에 배치한 직사각형 이젝터를 사용하여 이젝터 압력 0.25MPa로 견인하여 연신하고, 이동하는 네트 상에 포집하여 PPS 섬유 웹으로 하였다. 얻어진 장섬유의 평균 단섬유 섬도는 2.4dtex였다. 계속해서, 인라인 상에 설치된 상측 롤이 금속제이고 물방울 무늬의 조각이 이루어진 압착 면적률 12%의 엠보싱 롤로 구성되고, 하측 롤이 금속제 플랫 롤로 구성된 상하 한 쌍의 엠보싱 롤로 선압 1000N/cm, 추가로 온도 270℃에서 열 압착하고(열접착 처리하고), 270℃로 설정한 네트 컨베이어형의 열풍 건조기로 보내어 20분 간의 열처리를 실시하여, 평량 53g/m²의 PPS 섬유 스펀본드 부직포를 제작하였다.

[0116] 또한 실시예 1과 마찬가지로 하여 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 PPS 섬유 스펀본드 부직포와 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 130℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

[0117] (비교예 8)

[0118] MFR이 160g/10min인 선상 폴리페닐렌술퍼드 수지(도레이 제조, 제품 번호: E2280)를 질소 분위기 중에서 160℃의 온도로 10시간 건조한 후 압출기에서 용융시키고, 방사 온도 325℃에서 구멍 직경 $\phi 0.30\text{mm}$ 의 직사각형 방사 구금 부재로부터 단공 토출량 1.38g/min으로 방출하고, 실온 20℃의 분위기 하에서 토출된 사조를 방사 구금 부재 바로 아래 550mm에 배치한 직사각형 이젝터를 사용하여 이젝터 압력 0.25MPa로 견인하여 연신하고, 이동하는 네트 상에 포집하여 PPS 섬유 웹으로 하였다. 얻어진 장섬유의 평균 단섬유 섬도는 2.4dtex였다.

[0119] 또한 실시예 1과 마찬가지로 하여 미연신 PPS 필름을 얻었다. 얻어진 PPS 섬유 웹과 미연신 PPS 필름을 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 130℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, 미연신 PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

[0120] (비교예 9)

[0121] PPS 섬유 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유와 미연신 PPS 섬유의 혼합 비율을 변경한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, PPS 섬유의 습식 부직포를 얻었다. 코터 바를 사용하여, PPS 섬유 습식 부직포의 편면에 미경화 실리콘 고무를 평균 두께 100 μm 로 되도록 균일하게 도포한 후, 상기 섬유 시트를 150℃로 조정된 건조기 내에서 5분 간 정치하고 실리콘 고무를 경화시켜, 적층체를 얻었다. 이때, 경화 후의 실리콘층의 두께는 평균 100 μm , 도포 평량은 128g/m²였다.

[0122] (비교예 10)

[0123] PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유와 미연신 PPS 섬유의 혼합 비율을 등분으로 하고 실시예 1과 마찬가지로 하여 초지를 행하여, 습지를 얻었다. 상기 습지를 여과지마다 로터리식 건조기에 투입하고, 온도 140℃, 공정 통과 속도 0.5m/min, 공정 길이 1.25m(처리 시간 2.5min)로 건조하는 처리를 2회 반복하여, 폴리페닐렌술퍼드 섬유의 습식 부직포를 얻었다. 상기 건조 처리한 습식 부직포를, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켰다. 캘린더 조건은 온도 160℃, 압력 3.4kN/cm, 롤 회전 속도 5m/min으로 하고 표리를 2회 반복하여 통과시켜, 습식 부직포를 얻었다. 얻어진 PPS 섬유 습식 부직포와, PPS 필름으로서 두께 60 μm , 편면 코로나 처리품인 도레이사 제조의 "토렐리나", 제품 번호 #60-3A30을 사용하여, PPS 섬유 습식 부직포와 PPS 필름의 각각 편면에 플라즈마 처리를 처리 강도 650W·min/m²로 실시한 후, 각각의 플라즈마 처리면이 밀착되도록 적층하고, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켜 열 압착하여, 적층체를 얻었다. 이때, 캘린더 조건은 온도 210℃, 압력 1.3kN/cm, 롤 회전 속도 7m/min으로 하고, PPS 필름이 캘린더 가공기의 페이퍼 롤측으로 되도록 통과시켰다.

[0124] (비교예 11)

[0125] PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유와 미연신 PPS 섬유의 혼합 비율을, 연신 PPS 섬유 75질량%,

미연신 PPS 섬유 25질량%로 하고 실시예 1과 마찬가지로 하여 초지를 행하여, 습지를 얻었다. 상기 습지를 여과지마다 로터리식 건조기에 투입하고, 온도 140℃, 공정 통과 속도 0.5m/min, 공정 길이 1.25m(처리 시간 2.5min)로 건조하는 처리를 2회 반복하여, 폴리페닐렌술피드 섬유의 습식 부직포를 얻었다. 상기 건조 처리한 습식 부직포를, 금속 롤과 페이퍼 롤을 포함하는 캘린더 가공기(유리 롤사 제조)에 통과시켰다. 캘린더 조건은 온도 160℃, 압력 3.4kN/cm, 롤 회전 속도 5m/min으로 하고 표리를 2회 반복하여 통과시켜, 습식 부직포를 얻었다. 얻어진 PPS 섬유의 습식 부직포와, PPS 필름으로서 두께 60μm, 편면 코로나 처리품인 도레이사 제조의 "토렐리나", 제품 번호 #60-3A30을 사용하여, PPS 필름의 편면에 접착제를 15g/m²로 되도록 균일하게 도포한 후 10초 간 시간을 두고 난 후에, 제작한 습식 부직포를 중첩시키고 1.3Pa로 6시간 프레스하여, 접합하였다. 또한 접착제로는, 성분이 아크릴 고무 10%, 유기 용제 54%, 이소헥산 가스 36%인 스미토모 쓰리엡사 제조의 "스프레이 접착제 55"를 사용하였다.

(평가 결과)

실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 11의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	PPS 섬유 시트층				열가소성 수지 시트층		적층체의 성능 테스트				열압착 조건			
	중합체	미연신 섬유 혼합 비율 (wt%)	연신 섬유 혼합 비율 (wt%)	형태	결정화 열량 Q2 (J/g)	중합체	결정화 열량 Q1 (J/g)	Q1/Q2	성형 테스트1 (간이/드로잉 적정 비율)	성형 테스트 2-1 수율(%)	성형 테스트 2-2 수율(%)	열압착 온도 (°C)	열 압착 속도 (m/min)	열 압착 압력 (kN/cm ²)
실시예 1	PPS	100	0	습식 부직포	25	PPS	26	1.0	1.9	100	100	110	7	1.3
실시예 2	PPS	90	10	습식 부직포	14	PPS	16	1.1	1.3	100	100	130	3	1.3
실시예 3	PPS	80	20	습식 부직포	10	PPS	12	1.2	0.8	100	100	130	3	1.3
실시예 4	PPS	100	0	습식 부직포	25	PET	24	1.0	1.9	100	100	90	7	1.3
실시예 5	PPS	90	10	습식 부직포	14	PPS	17	1.2	1.3	100	100	130	3	1.3
실시예 6	PPS	80	20	습식 부직포	12	PPS	26	2.2	0.7	95	95	110	7	1.3
실시예 7	PPS	100	0	습식 부직포	24	PPS	11	0.5	0.7	95	95	90	7	1.3
실시예 8	PPS	100	0	습식 부직포	13	PPS	14	1.1	0.8	100	100	170	10	1.3
비교예 1	PPS	100	0	습식 부직포	8	PPS	10	1.3	0.5	66	0	180	3	1.3
비교예 2	PPS	60	40	습식 부직포	7	PPS	12	1.7	0.1	0	0	150	3	1.3
비교예 3	PPS	100	0	나뭇잎	3	PPS	3	1.0	0.3	0	0	240	1	0.1
비교예 4	PPS	50	50	나뭇잎	2	PPS	3	1.5	0.1	0	0	240	1	0.1
비교예 5	PPS	0	100	나뭇잎	0	PPS	3	-	0	0	0	240	1	0.1
비교예 6	PPS	100	0	나뭇잎	24	PPS	24	1.0	1.9	85	82	130	7	1.3
비교예 7	PPS	-	-	스핀로드 (열교정 없음)	0	PPS	24	-	0	0	0	130	7	1.3
비교예 8	PPS	-	-	스핀로드 (열교정 없음)	28	PPS	24	0.9	1.9	84	86	130	7	1.3
비교예 9	PPS	50	50	습식 부직포	0	-	-	-	0.3	0	0	-	-	-
비교예 10	PPS	50	50	습식 부직포	0	PPS	0	-	0.1	0	0	210	7	3.4
비교예 11	PPS	25	75	습식 부직포	0	PPS	-	-	0.1	0	0	-	-	-
실시예 5만 3종의 적층체이다.														

실시예 5만 3층의 적층체이다.

화 열량이 모두 10J/g 이상이고, 성형 가능한 깊이/드로잉 직경 비율이 높으며, 우수한 입체 성형성을 갖고 성형 시의 형상 변동이 적어, 우수한 성형 가공 수율을 갖는 것이었다. 특히 실시예 1 내지 5, 8은 PPS 섬유의 습식 부직포층의 결정화 열량(Q2)과 열가소성 수지 시트층의 결정화 열량(Q1)이 $0.8 < Q1/Q2 < 1.3$ 이고, 적층 시 및 그 후의 성형 시에 수축차가 작아, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율, 딥 드로잉 성형의 수율(합격 수/성형 총수)이 양호하며, 또한 PPS 섬유의 습식 부직포층과 열가소성 수지 시트층의 결정화 열량이 양쪽 모두 24J/g 이상인 실시예 1과 4의 적층체는, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 1.9로 극히 커, 두드러지게 우수한 성형 가공성을 갖고 있다. 또한 어느 적층체의 절연 파괴 강도도 50kV/mm 이상이며, 절연지로서 문제없었다.

[0130] 그러나 비교예 1은, 적층체를 얻기 위한 캘린더 온도(열 압착 온도)가 180℃로 높기 때문에 결정화가 진행되어 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 낮고 성형 가공 수율이 나쁘다.

[0131] 비교예 2는, PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유의 혼합 비율이 높기 때문에 결정화가 진행되어 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 극히 낮고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0132] 비교예 3은, 적층체를 얻기 위한 캘린더 온도(열 압착 온도)가 240℃로 높기 때문에 결정화가 진행되어 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 낮고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0133] 비교예 4는, 미연신 PPS 섬유의 비율이 낮고 적층체를 얻기 위한 캘린더 온도(열 압착 온도)가 240℃로 높기 때문에, 비교예 3과 마찬가지로 결정화가 진행되어 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형이 불가능하고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0134] 비교예 5는, 연신 PPS 섬유 100%이기 때문에 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 극히 낮고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0135] 비교예 6은, 적층체를 얻기 위한 캘린더 온도(열 압착 온도)는 적정하지만, 니들 펀치 부직포는 시트의 균일성이 부족하기 때문에, 성형 시에 응력이 적층체에 균일하게 부하되지 않아 성형 가공 수율이 나쁘다.

[0136] 비교예 7, 8은, PPS 섬유의 습식 부직포 대신 스펀본드 부직포를 사용하고 있는 예이다. 적층체를 얻기 위한 캘린더 온도(열 압착 온도)는 적정하지만, 장섬유 웹을 열고정한 비교예 7은, PPS 섬유 웹의 열 압착 시에 결정화가 진행되어 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형이 불가능하고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다. 비교예 8은, PPS 섬유 웹을 열고정하지 않았지만 니들 펀치 부직포는 시트의 균일성이 부족하기 때문에, 성형 시에 응력이 적층체에 균일하게 부하되지 않아 성형 가공 수율이 나쁘다.

[0137] 비교예 9는, PPS 섬유의 습식 부직포에 도포한 실리콘 고무를 경화시키는 과정에서 PPS 섬유의 습식 부직포의 결정화가 진행됨과 함께, 실리콘 고무의 신장 특성이 떨어지기 때문에, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 낮고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0138] 비교예 10은, PPS 섬유의 습식 부직포와 PPS 필름에 플라즈마 처리를 실시했지만, PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유의 혼합 비율이 높고 적층체를 얻기 위한 캘린더 온도(열 압착 온도)가 210℃로 높기 때문에, 결정화가 진행되어 성형성이 떨어지므로, 딥 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 극히 낮고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0139] 비교예 11은, PPS 섬유의 습식 부직포를 구성하는 연신 PPS 섬유의 혼합 비율이 높고 초지 후의 건조 및 캘린더 온도가 높아, 결정화가 진행되어 있다. 또한 스프레이 접착제의 추종성이 부족하여, 드로잉 성형의 깊이/드로잉 직경 비율의 수치가 극히 낮고 성형 가공 수율도 극히 나쁘다.

[0140] 본 발명의 적층체는 열 성형성이 우수하므로, 각종 공업품으로서 다양한 분야에서 사용할 수 있다. 예를 들어 전기 절연성을 구비한 성형품, 전기 절연 시트, 열부하를 받는 용도에 사용되는 성형품으로서 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 적층체는 전기 절연용 및 각종 성형품 이외의 외에, 내열 테이프나 내열 용기 등의 내열 용도에 사용할 수도 있다.

[0141] 이러한 경우에도 본 발명의 적층체는, 우수한 입체 성형성을 갖고 또한 성형 시의 형상 변동이 적어 우수한 성형 가공 수율을 갖는다.

산업상 이용가능성

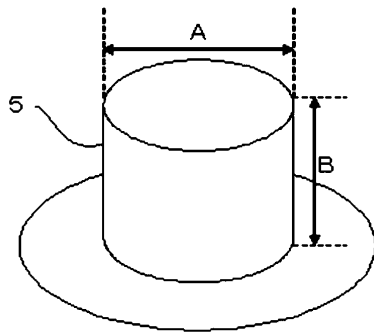
[0142] 본 발명의 적층체는 전기 절연용, 가열 성형용 또는 내열용으로서 이용 가능하다.

부호의 설명

- [0143]
- 1: 펀치
 - 2: 블랭크 홀딩 패드
 - 3: 적층체
 - 4: 오목 금형
 - 5: 성형품
 - 10: 원통 딥 드로잉 성형 금형

도면

도면1



도면2

