

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6818029号
(P6818029)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和3年1月4日(2021.1.4)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B	27/12	(2006.01)	B 32 B	27/12
B32B	27/02	(2006.01)	B 32 B	27/02
B32B	27/34	(2006.01)	B 32 B	27/34
B32B	27/36	(2006.01)	B 32 B	27/36
B32B	27/18	(2006.01)	B 32 B	27/18

102

Z

請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-531179 (P2018-531179)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月8日 (2016.12.8)
 (65) 公表番号 特表2019-500241 (P2019-500241A)
 (43) 公表日 平成31年1月10日 (2019.1.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2016/065555
 (87) 國際公開番号 WO2017/105995
 (87) 國際公開日 平成29年6月22日 (2017.6.22)
 審査請求日 令和1年11月28日 (2019.11.28)
 (31) 優先権主張番号 201510924982.8
 (32) 優先日 平成27年12月14日 (2015.12.14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 中国 (CN)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国デラウエア州19805.
 ウィルミントン. センターロード974.
 ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
 ット・ラン・プラザ
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100103610
 弁理士 ▲吉▼田 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性複合ラミネートおよびそれから製造される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

順に、

(a) 少なくとも 1 つのポリカーボネートシートから構成される最上層と；
 (b) 芳香族ポリアミド繊維および接着助剤を含む布から構成される布層と；
 (c) 少なくとも 1 つのポリカーボネートシートから構成される最下層と

を含む熱可塑性複合ラミネートであって、

前記最上層 (a) が前記布層 (b) の第 1 表面に接着されており、および前記最下層 (c) が前記布層 (b) の第 2 表面に接着されており；

前記芳香族ポリアミド繊維が、ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) ホモポリマー、
 ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) コポリマー、ポリ (m - フェニレンイソフタル
 アミド) ホモポリマー、ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド) コポリマー、ポリスル
 ホンアミドホモポリマー、ポリスルホンアミドコポリマー、またはそれらの混合物から製
 造され；

前記接着助剤が、約 650 以下の重量平均分子量を有するポリカーボネートオリゴマー
 を含み；

前記熱可塑性複合ラミネートが、前記布層 (b) に使われる前記接着助剤なしの同じ布を
 有する比較ラミネートのせん断強度と比べて約 30 % 以上のせん断強度の増加を有し、前
 記せん断強度が GB7124 の方法に従って測定される、熱可塑性複合ラミネート。

【請求項 2】

10

20

請求項 1 に記載の熱可塑性複合ラミネートを含む物品。

【請求項 3】

携帯電子デバイスのためのハウジングもしくは保護カバー、旅行かばんのためのシェル、自動コントロールパネルのための装飾部品、またはスノーボードのための表面板である、請求項 2 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、携帯電子デバイスのためのハウジングまたは保護カバーに対する有用性を有する、改善された接着強度を有する熱可塑性複合ラミネートおよびそれから製造される物品に関する。 10

【背景技術】

【0002】

最近、ポリカーボネート樹脂は、その耐久性、強度、および審美的魅力ならびに軽量により、旅行かばんならびに電気および電子デバイスのためのハウジングまたは保護カバーとして広く使用されている。より高い耐衝撃性を要求するスポーツ製品および工業製品などのいくつかの用途では、複合ラミネートがポリカーボネートシートを外側シェルとして含有し、芳香族ポリアミド繊維から構成される強化布の層が良好な解決策であると思われる。なぜなら、熱硬化性樹脂と、芳香族ポリアミド繊維でできた強化布層とから構成される複合材料がこれらの複合材料の耐衝撃性を増加させることはよく知られているからである。 20

【0003】

1つの技術的課題は、芳香族ポリアミド繊維がとりわけポリカーボネート樹脂に対して表面不活性であることである。ポリカーボネート樹脂と、芳香族ポリアミド繊維から構成される布との間の接着強度が不十分であるため、熱硬化性複合ラミネートと比べて熱可塑性複合ラミネートは劣った機械的特性および層間剥離問題を示し得る。

【0004】

1つのアプローチは、不活性な芳香族ポリアミド繊維を表面活性化剤で前処理し、かつポリカーボネートシートと強化布層との間の優れた接着を確実にするためのタイ層を使用し、このようにして層間剥離問題を回避することである。例えば、中国実用新案第 204172454 号明細書は、順に、(a) 少なくとも 1 つの熱可塑性フィルムから構成される最上層と；(b) 第 1 タイ層と；(c) 芳香族ポリアミド繊維および表面活性化剤を含む布から構成される布層と；(d) 第 2 タイ層と；(e) 少なくとも 1 つの熱可塑性フィルムから構成される最下層とを含む熱可塑性複合ラミネートを開示している。 30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

改善された接着強度および良好な機械的特性を有する本発明の複合ラミネートの技術的解決法が依然として継続的に必要とされている。

【課題を解決するための手段】 40

【0006】

本発明は、順に、

(a) 少なくとも 1 つのポリカーボネートシートから構成される最上層と；
(b) 芳香族ポリアミド繊維および接着助剤を含む布から構成される布層と；
(c) 少なくとも 1 つのポリカーボネートシートから構成される最下層と

を含む熱可塑性複合ラミネートであって、

最上層 (a) が布層 (b) の第 1 表面に接着されており、および最下層 (c) が布層 (b) の第 2 表面に接着されており；

芳香族ポリアミド繊維が、ポリ (p-フェニレンテレフタルアミド) ホモポリマー、ポリ (p-フェニレンテレフタルアミド) コポリマー、ポリ (m-フェニレンイソフタルアミ 50

ド) ホモポリマー、ポリ(m - フェニレンイソフタルアミド)コポリマー、ポリスルホニアミドホモポリマー、ポリスルホニアミドコポリマー、またはそれらの混合物から製造され；

接着助剤が、ポリカーボネート樹脂の分解から誘導されるポリカーボネートオリゴマーを含み、およびポリカーボネートオリゴマーが約 6500 以下の重量平均分子量 (M_w) を有し；および

熱可塑性複合ラミネートが、布層 (b) のための接着助剤なしで同じ布を有する比較ラミネートのせん断強度と比べて約 30 % 以上のせん断強度の増加を有し、せん断強度が GB 7124 の方法に従って測定される、熱可塑性複合ラミネートを提供する。

【0007】

10

本発明はまた、本発明の熱可塑性複合ラミネートを含む物品であって、携帯電子デバイスのためのハウジングもしくは保護カバー、旅行かばんのためのシェル、自動コントロールパネルのための装飾部品、またはスノーボードのための表面板である物品を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本発明の複合ラミネート 100 の一実施形態の拡大側面図を示し、ラミネートは、(a) 最上層 11 と、(b) 布層 12 と、(c) 最下層 13 との層構造を有し、ここで、布層 (b) は、第 1 表面 121 および第 2 表面 122 を有し、最上層 (a) は、布層 (b) の第 1 表面に接着されており、および最下層 (c) は、布層 (b) の第 2 表面に接着されている。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書で言及されるすべての刊行物、特許出願、特許および他の参考文献は、特に明記しない場合、あたかも完全に記載されているかのようにあらゆる目的のためにその全体が参照により本明細書に明確に援用される。

【0010】

30

特に定義しない限り、本明細書で用いられるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。不一致の場合、定義を含む本明細書が優先される。

【0011】

特に明記しない限り、すべての百分率、部、比などは質量による。

【0012】

本明細書で用いる場合、用語「から製造される」は、「含んでいる」と同義語である。本明細書で用いる場合、用語「含む」、「含んでいる」、「包含する」、「包含している」、「有する」、「有している」、「含有する」もしくは「含有している」、またはそれらの任意の他の変形は、非排他的包含に及ぶことを意図される。例えば、要素のリストを含む組成物、プロセス、方法、物品、または装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明確に列挙されていないかまたはそのような組成物、プロセス、方法、物品、もしくは装置に固有の他の要素を含んでもよい。

【0013】

40

移行句「からなる」は、明記されていないあらゆる要素、工程、または原料を除外する。請求項における場合、そのような語句は、それらと通常関係がある不純物を除いて列挙されるもの以外の材料の包含を請求項から排除するであろう。語句「からなる」が、前文の直後よりもむしろ、請求項の本体の条項に現れる場合、それは、その条項に記述される要素のみを限定し、他の要素は、全体として請求項から排除されない。

【0014】

移行句「から本質的になる」は、字義どおり考察されるものに加えて、材料、工程、特徴、構成成分、または要素を含む組成物、方法または装置を定義するために用いられ、ただし、これらの追加の材料、工程、特徴、構成成分、または要素が、特許請求される本発明の基本的および新規な特徴に実質的に影響を及ぼさないことを条件とする。用語「から

50

本質的になる」は、「含んでいる」と「からなる」との間の中間領域を占める。

【0015】

用語「含んでいる」は、用語「から本質的になる」および「からなる」によって包含される実施形態を含むことを意図される。同様に、用語「から本質的になる」は、用語「からなる」によって包含される実施形態を含むことを意図される。

【0016】

量、濃度、または他の値もしくはパラメーターが、範囲、好ましい範囲として、または上側の好ましい値および下側の好ましい値のリストとしてのいずれかで与えられる場合、これは、範囲が別個に開示されているかどうかにかかわらず、任意の上側範囲限界または好ましい値と、任意の下側範囲限界または好ましい値との任意の対から形成されるすべての範囲を具体的に開示していると理解されるべきである。例えば、「1～5」の範囲が列挙される場合、列挙範囲は範囲「1～4」、「1～3」、「1～2」、「1～2および4～5」、「1～3および5」などを含むと解釈されるべきである。数値の範囲が本明細書で列挙される場合、特に明記しない限り、その範囲は、その端点ならびにその範囲内のすべての整数および分数を含むことを意図される。

10

【0017】

用語「約」が値または範囲の端点を表すのに用いられる場合、本開示は、言及される特定の値または端点を含むと理解されるべきである。

【0018】

さらに、それとは反対を明確に述べない限り、「または」は、包括的な「または」を意味し、排他的な「または」を意味しない。例えば、条件A「または」Bは、以下のいずれか1つによって満たされる：Aが真であり（または存在し）、Bが偽である（または存在しない）、Aが偽であり（または存在せず）、Bが真である（または存在する）；ならびにAおよびBが両方とも真である（または存在する）。

20

【0019】

「モル%（Mol%）」または「モル%（mole%）」は、モルパーセントを意味する。

【0020】

本発明を説明しつゝまたは特許請求する際、用語「ホモポリマー」は、繰り返し単位の1つの化学種の重合から誘導されるポリマーを意味する。例えば、用語「ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）ホモポリマー」は、p-フェニレンテレフタルアミドの繰り返し単位の1つの化学種から本質的になるポリマーを意味する。

30

【0021】

本明細書で用いる場合、用語「コポリマー」は、2種以上のコモノマーの共重合から生じる共重合単位を含むポリマーを意味する。「ジポリマー」は、2つのコモノマー由来単位から本質的になるポリマーを意味し、「ターポリマー」は、3つのコモノマー由来単位から本質的になるコポリマーを意味する。

【0022】

本明細書で用いる場合、用語「纖維」は、長さ対その長さに垂直の横断面積の幅の高い比を有する比較的可撓性の細長い物体と定義される。纖維横断面は、円形、平坦または橢円形などの任意の形状であり得るが、典型的には円形である。纖維横断面は、中実または中空、好ましくは中実であり得る。本明細書において、用語「フィラメント」または「連続フィラメント」は、用語「纖維」と同じ意味で用いられる。単纖維は、単一のフィラメントからまたは複数のフィラメントから形成され得る。1つのみのフィラメントから形成される纖維は、本明細書では、「単一フィラメント」纖維または「モノフィラメント」纖維のいずれかとして言及され、複数のフィラメントから形成される纖維は、本明細書では「マルチフィラメント」纖維として言及される。本明細書で用いる場合、用語「糸」は、複数の纖維からなる一本鎖と定義される。

40

【0023】

纖維の直径は、通常、「デニール」または「d tex」と称される線密度として特徴付

50

けられ；「デニール」は、9000メートルの繊維のグラム単位での質量であり、「d t e x」は、10,000メートルの繊維のグラム単位での質量である。

【0024】

本明細書で用いる場合、「層」は、一般に平面配置のポリカーボネートシートおよび布を表す。

【0025】

発明の概要に記載されるような本発明の実施形態は、本明細書に記載されるあらゆる他の実施形態を含み、任意の方法で組み合わせることができ、実施形態における変数の記載は、本発明の複合ラミネートのみならず、それから製造される物品にも関連する。

【0026】

本発明は、本明細書で以下に詳細に説明される。

【0027】

ポリカーボネートシート

本発明において、最上層(a)または最下層(c)として使用するのに好適なポリカーボネートシートは、ポリカーボネート樹脂、好ましくは芳香族ポリカーボネート樹脂を含むか、それから本質的になるか、それからなるか、またはそれから製造される。

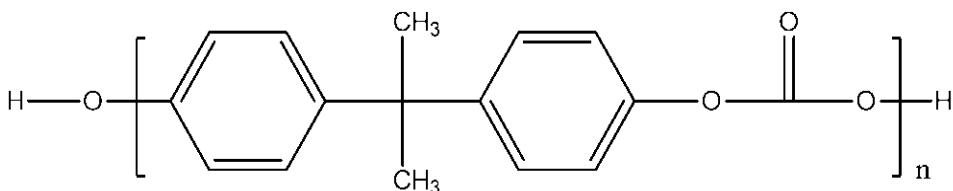
【0028】

本明細書で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、ジフェノールとホスゲンとの反応により、またはジフェノールとジフェニルカーボネートとのエステル交換により製造されるようなものなど、溶液法または溶融法でジフェノールとカーボネート前駆体とから誘導される。有用なジフェノールには、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(すなわちビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが含まれる。ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコールなどの他のジフェノールも本発明に有用である。本明細書で言及されるジフェノールは、単独でまたは組み合わせてのいずれかで使用されてもよい。本発明で使用するためのカーボネート前駆体には、例えば、ハロゲン化カルボニル、カルボニルエステル、ハロホルメート、ホスゲン、ジフェノールジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが含まれる。

【0029】

一実施形態では、最上層(a)または最下層(c)として使用するのに好適なポリカーボネートシートは、1の一般式：

【化1】



1

(式中、nは、約50～約200の整数である)

のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂を含むか、それから本質的になるか、それからなるか、またはそれから製造される。

【0030】

そのようなビスフェノールA型ポリカーボネート(BPA-PC)樹脂は、公知であり

10

20

30

40

50

、従来のホスゲン法またはエステル交換法によって主な原材料としての芳香族ジヒドロキシ化合物またはその誘導体から容易に得ることができる。射出成形および押出のための工業的BPA-PCは、15000～50000の重量平均分子量(M_w)を有する。

【0031】

好適なポリカーボネート樹脂は、Bayer製のMAKROLONTM、SABIC製のLEXAN(登録商標)、帝人株式会社製のPANLITE(登録商標)、DSM製のXANTAR(登録商標)、三菱化学株式会社製のIUPILON(登録商標)、およびDow製のCALIBER(登録商標)などの商業的供給源から購入することができる。

【0032】

上に記載されたポリカーボネート樹脂は、溶融させ、ブローイング、キャスティング、または押出成形によってシートへ加工することができる。ポリカーボネートシートの製造方法は当業者によく知られているため、その開示は、簡略にするために本明細書では省略される。

【0033】

用語「シート」は、一様な厚さの連続的な薄い平らな構造に言及するために本明細書では用いられる。一般に、シートは、約0.05mm超の厚さを有してもよい。最上層(a)または最下層(c)として使用するのに好適なポリカーボネートシートは、それぞれ独立して、約0.05mm～約5mm、または約0.1mm～約3mm、または約0.15mm～約1mmの厚さを有してもよい。そのような厚さが好ましいが、他の厚さが特定のニーズを満たすために製造されてもよく、それにもかかわらず本発明の範囲内に入ることが理解されるべきである。

【0034】

一実施形態では、最上層(a)および最下層(c)は、それぞれ独立して、約0.05mm～約5mm、または約0.1mm～約3mm、または約0.15mm～約1mmの厚さを有する。

【0035】

別の実施形態では、本熱可塑性複合ラミネートの最上層(a)および最下層(b)のためのポリカーボネートシートは同じものである。

【0036】

布層(b)

本明細書で用いる場合、接着助剤で処理する前の布層(b)として使用するための布は「未処理布」と言われる。

【0037】

本発明において、未処理布は、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)ホモポリマー、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)コポリマー、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)ホモポリマー、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)コポリマー、ポリスルホンアミドホモポリマー、ポリスルホンアミドコポリマー、およびそれらの混合物から製造される芳香族ポリアミド纖維を含む。

【0038】

ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)ホモポリマーは、p-フェニレンジアミン(PPD)とテレフタロイルクロリド(TC1)とのモル-モル(mole-for-mole)重合によって生じる。同様に、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)コポリマーは、p-フェニレンジアミンとともに10モル%ほどに多い他のジアミン、およびテレフタロイルクロリドとともに10モル%ほどに多い他のジアシルクロリドの組み込みによって生じ、ただし、他のジアミンおよびジアシルクロリドが重合反応を妨げる反応基をまったく有さないことを条件とする。p-フェニレンジアミン以外のジアミンの例としては、m-フェニレンジアミン、または3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4-O-DA)が挙げられるが、それらに限定されない。テレフタロイルクロリド以外のジアシルクロリドの例としては、イソフタロイルクロリド、2,6-ナフタロイルクロリド、クロロテレフタロイルクロリド、またはジクロロテレフタロイルクロリドが挙げられるが、そ

10

20

30

40

50

れらに限定されない。

【0039】

本明細書で用いる場合、用語「p-アラミド」は、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)ホモポリマーおよびコポリマーを意味する。

【0040】

ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)ホモポリマーは、m-フェニレンジアミンとイソフタロイルクロリドとのモル-モル重合によって生じる。同様に、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)コポリマーは、m-フェニレンジアミンとともに10モル%ほどに多い他のジアミン、およびイソフタロイルクロリドとともに10モル%ほどに多い他のジアシルクロリドの組み込みによって生じ、ただし、他のジアミンおよびジアシルクロリドが重合反応を妨げる反応基をまったく有さないことを条件とする。m-フェニレンジアミン以外のジアミンの例としては、p-フェニレンジアミンまたは3,4'-ジアミノジフェニルエーテルが挙げられるが、それらに限定されない。イソフタロイルクロリド以外のジアシルクロリドの例としては、テレフタロイルクロリド、2,6-ナフタロイルクロリド、クロロテレフタロイルクロリド、またはジクロロテレフタロイルクロリドが挙げられるが、それらに限定されない。

【0041】

本明細書で用いる場合、用語「m-アラミド」は、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)ホモポリマーおよびコポリマーを意味する。

【0042】

ポリスルホンアミドホモポリマーは、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(p-DDS)または3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(m-DDS)などのスルホニル基含有ジアミンと、テレフタロイルクロリドまたはイソフタロイルクロリドなどのジアシルクロリドとのモル-モル重合によって生じ得る。

【0043】

ポリスルホンアミドコポリマーには、例えば、p-DDSなどのジアミンと、テレフタロイルクロリドおよび他のジアシルクロリド(例えば、イソフタロイルクロリド)の混合物とから生じるコポリマー；ならびにテレフタロイルクロリドなどのジアシルクロリドと、p-DDS、m-DDSなどのジアミン、および10モル%ほどに多い他のジアミン(例えば、p-フェニレンジアミン、またはm-フェニレンジアミン)の混合物とから生じるコポリマーが含まれる。

【0044】

好ましくは、ポリスルホンアミドコポリマーは、3:1:4のモル比でのp-DDS、m-DDSおよびテレフタロイルクロリドから誘導される。

【0045】

本明細書で用いる場合、用語「PSA」は、ポリスルホンアミドホモポリマーおよびコポリマーを意味する。

【0046】

上に記載された芳香族ポリアミドのポリマーまたはコポリマーは、重合溶媒またはポリマーもしくはコポリマーのための別の溶媒のいずれかの中のポリマーまたはコポリマーの溶液を使用する、溶液紡糸によって纖維へ紡糸することができる。纖維紡糸は、当技術分野において公知であるようにマルチフィラメント纖維をもたらすために、乾式紡糸、湿式紡糸、またはドライ-ジェット湿式紡糸(空隙紡糸としても知られる)によって多孔紡糸口金を通して達成することができる。紡糸後のマルチフィラメント纖維は、次に、従来技術を用いて必要に応じて纖維を中和するか、洗浄するか、乾燥させるか、または熱処理するため処理して、安定した有用な纖維を製造することができる。模範的な乾式、湿式およびドライ-ジェット湿式法は、米国特許第3,063,966号明細書；同第3,227,793号明細書；同第3,287,324号明細書；同第3,414,645号明細書；同第3,869,430号明細書；同第3,869,429号明細書；同第3,767,756号明細書；および同第5,667,743号明細書に開示されている。

10

20

30

40

50

【0047】

芳香族ポリアミド繊維の製造方法は、米国特許第4,172,938号明細書；同第3,869,429号明細書；同第3,819,587号明細書；同第3,673,143号明細書；同第3,354,127号明細書；および同第3,094,511号明細書に開示されている。スルホンアミンモノマーを含有するPSA繊維またはコポリマーの具体的な製造方法は、中国特許出願公開第1389604号明細書に開示されている。

【0048】

芳香族ポリアミド繊維は商業的に入手可能であり、例えば、帝人株式会社（日本国）からのCONELEX（登録商標）、TECHNORA（登録商標）、およびTWARON（登録商標）、ユニチカ株式会社からのAPIAIRE（登録商標）、DuPontからのNOMEX（登録商標）およびKEVLAR（登録商標）、Kolon Industries, Inc. (Korea)からのHERACRON（登録商標）、RussiaのKamensk Volokno JSCからのSVMTMおよびRUSARTM、RussiaのJSC Chim VoloknoからのARMOSTMなどである。PSA繊維は、Shanghai Tanlon Fiber Co., Ltd. (China)からTANLONTMとして商業的に入手可能である。

10

【0049】

より微細な繊維は、製造しあつ織るのにより多く費用がかかるが、単位質量当たりでより大きい有効性をもたらすことができる。有効性および費用を考慮すれば、複数の繊維を含む各糸は、約145dtex～約6320dtex、または約440dtex～約2640dtex、または約1100dtex～約2200dtexの好ましい線密度を有する。

20

【0050】

本発明では、布層（b）として使用するための布は、織布、一方向布の複数の層、または不織布である。本明細書で用いる場合、用語「不織布」は、フェルト、マットおよび他の構造物など、複数のランダムに配向した短纖維またはステープルファイバーから形成されている任意の他の布構造物を意味する。

【0051】

不織布の製造方法は、当技術分野においてよく知られている。例えば、芳香族ポリアミドステープルファイバーを、梳いてウェブを形成し、それにニードルパンチで穴を開け、ステープルファイバーを互いに接着するように一定の圧力でウォーターパンチすることである。芳香族ポリアミドステープルファイバーは約5mm～約150mmの平均長さを有し、単一フィラメントの平均纖度は約0.5dtex～約10dtexである。

30

【0052】

一方向布の製造方法は、当技術分野においてよく知られている。

【0053】

一方向布は、実質的に平行の一方向配列に並べられた複数の繊維を含む繊維ウェブである。本発明の好ましい一方向布構造では、複数の積み重ねられた重複ユニテープが形成され、ここで、各単層（ユニテープ）の平行繊維は、各単層の縦繊維方向に対して平行の各隣接単層の繊維に直角に配置されている。重複繊維層の積み重ねは、熱および圧力下で強化して、当技術分野において単層の強化ネットワークとしても言及されてきた単層の頑丈な要素を形成することができる。

40

【0054】

一方向布は、典型的には、1～約6層を含むが、様々な用途向けに望ましいものであり得るように約10層～約20層ほどに多くを含んでもよい。層の数が多いほど耐衝撃性がより大きくなるが、質量も大きくなる。

【0055】

織布は、一般に、縦方向に長く走る複数のたて糸と、たて糸に実質的に垂直に（すなわち幅方向に）走る複数のよこ糸とを有する。例えば、平織、綾織、繡子織、バスケット織などの任意の織り構造またはパターンが用いられてもよい。織布の粗さまたは細かさは、

50

長さ（たて糸）および幅（よこ糸）糸を両方とも含めて、1平方インチまたは平方センチメートル中に含有される糸の数をカウントすることによって測定される。

【0056】

本発明に好適な織布は、織りの締まりに対する具体的な要件をまったく有さないが、製織の硬直から生じる糸纖維の損傷を回避するため、極めて詰まった布目を避けるために詰まった布目を除くのが好ましい。商業的に入手可能な織布は、1平方インチ当たり17×17カウント、20×20カウント、34×34カウントを含む。

【0057】

本発明の一実施形態では、布層（b）として使用するための布は、織布、一方向布、または不織布である。本発明の別の実施形態では、布層（b）として使用するための布は織布である。本発明のさらなる実施形態では、織布は、異なる色のたて糸纖維とよこ糸纖維とから構成される。

【0058】

いくつかの実施形態では、最上層（a）のポリカーボネートシートが透明である場合、織布は、寸法不安定性を高め得るのみならず、布層（b）として使用される布の透けて見える織りパターンおよび/または色で追加の審美的効果も付与する。

【0059】

本発明の布層（b）の厚さは、複合ラミネートまたは物品の最終的な使用に依存して変わる。例えば、旅行かばんのための複合シェルでは、500g/m²～2000g/m²以下の所望の面密度を達成するために、合計で約3つの層～約10の個別の層が必要とされ得、ここで、層は、本明細書に記載される芳香族ポリアミド纖維から形成された一方向布（平行の配向纖維または他の配置の）であってもよい。したがって、布層（b）として使用するための布の厚さは、個別の纖維の厚さ、織りパターン、および一方向布中へ組み込まれた纖維層の数に対応するであろう。

【0060】

織布は、好ましくは、約0.03mm～約2mm、または約0.1mm～約1mm、または約0.15mm～約0.5mmの厚さを有する。

【0061】

一方向布、すなわち単層の強化ネットワークは、好ましくは、約0.01mm～約1mm、または約0.05mm～約0.5mm、または約0.075mm～約0.3mmの好ましい厚さを有する。本明細書で用いる場合、単層の強化ネットワークは、典型的には、少なくとも2つの強化層（すなわち2つのユニテープ）を含む。

【0062】

不織布は、好ましくは、約0.025mm～約5mm、または約0.05mm～約2mm、または約0.075mm～約1mmの厚さを有する。

【0063】

一実施形態では、本熱可塑性複合ラミネートの布層（b）の厚さは、約0.01mm～約5mm、または約0.05mm～約2mm、または約0.1mm～約1mmである。

【0064】

未処理布の面密度は、約20g/m²～約660g/m²、または約60g/m²～約360g/m²、または約100g/m²～約260g/m²の範囲である。

【0065】

本発明では、布層（b）として使用するための布はまた、布と、最上層（a）または最下層（c）のためのポリカーボネートシートとの間の接着強度を改善するための接着助剤を含む。本出願人は、ポリカーボネートオリゴマーが接着助剤として有効に機能し得ることを予想外にも発見した。ポリカーボネートオリゴマーは、布適用および複合材積層プロセス中の条件下でポリカーボネートポリマーを形成するための前駆体として化学的に機能できないことが指摘される。

【0066】

好適なポリカーボネートオリゴマーは、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートと

10

20

30

40

50

から溶融エステル交換または酸もしくは塩基触媒条件でのポリカーボネートポリマーの分解によって得ることができる。分解ルートについて、ポリカーボネートポリマーは、周囲温度以上において、NaOHもしくはKOHなどの塩基と、好適な溶媒とを含む溶液で処理されてもよい。

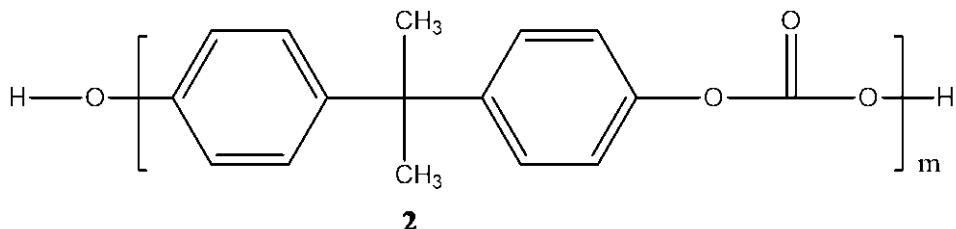
【0067】

ポリカーボネートポリマーの分解に使用するのに好適な溶媒は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、およびそれらの混合物などの一般に公知の有機溶媒である。ただし、ポリカーボネートポリマーが、周囲温度において、約15mL、または10mL、または5mL以下中の少なくとも1グラムである選択された溶媒への溶解度を有することを条件とする。さらに、溶媒は、好ましくは、200以下の温度で加熱することによっても除去することができ、生じたポリカーボネートオリゴマーは、溶媒蒸発後に得られ得る。

【0068】

一実施形態では、本明細書で使用される接着助剤は、2の一般式：

【化2】



10

20

(式中、mは、約2～約25の整数である)

で表されるポリカーボネートオリゴマーの混合物を含む。

【0069】

本明細書で用いる場合、ポリカーボネートオリゴマーは、好ましくは、ポリカーボネートポリマーの分解から得られ、前記ポリカーボネートオリゴマーは、約500～約6500、または約750～約5100、または約1000～約4000のM_wを有する。換言すれば、ポリカーボネートオリゴマーの混合物は、一般式2(式中、mは、約2～約25、または約3～約20、または約4～約15の整数である)で表される。

30

【0070】

ポリカーボネートオリゴマーを含有する接着助剤は、好ましくは、コーティング組成物を形成するためにポリカーボネートオリゴマーを溶解または分散させることができる溶媒と混合される。好適な溶媒には、溶媒が塗布の温度で布の特性に悪影響を及ぼさない限り、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、またはそれらの混合物が含まれ得る。

【0071】

コーティング組成物中の接着助剤の量は、コーティング組成物の総質量を基準として約1質量%～約20質量%、または約5質量%～約15質量%である。

40

【0072】

当業者によって容易に決定されるであろう任意の適切な塗布方法がコーティング組成物を塗布するために利用され得る。本明細書で用いる場合、用語「コートされた」は、布上へ塗布される方法を限定することを意図されない。例えば、コーティング組成物は、コートされた織布を、またはそのような一方向布もしくは不織布などの別の配置として形成するために、それによって纖維層に接着助剤を含浸させるために織布に塗布されてもよい。本明細書で用いる場合、用語「～を含浸される」は、「～に埋め込まれる」および「～でコートされる」、または別の方法でコーティング組成物で塗布されるのと同じ意味であり、ここで、ポリカーボネートオリゴマーは布中へ拡散し、単に布の表面上にあるわけではない。

50

【0073】

例えば、コーティング組成物は、当技術分野においてよく知られている吹き付け、ロールヒーティング、直接グラビア、マイヤー (Meyer) ロッドおよびエアナイフシステムによって未処理布上へ塗布されてもよく、これに乾燥が続く。あるいは、布にコーティング組成物を通過させて布を実質的にコートし、次に乾燥させることができる。別のコーティング技術では、布は、コーティング組成物の浴中へ浸されるか、浸漬されるか、または漬けられ、次に溶媒の蒸発または揮発によって乾燥されてもよい。

【0074】

上に記載された塗布手順は、好適な量の接着助剤を布上へ塗布するために必要に応じて数回繰り返されてもよい。布上へ塗布された接着助剤の量が要望されるものを超える場合、処理布は、水でリノスされ、次に再び乾燥させられてもよい。上に記載されたリノスおよび乾燥工程は、布層 (b) として使用するための好適な量の接着助剤 c を含有する処理布を得るために数回繰り返されてもよい。

10

【0075】

布層 (b) として使用するための布が織布である場合、別法して、織布の個別の纖維が製織前または製織後にコーティング組成物で処理されてもよい。典型的には、布の製織は、纖維を接着助剤でコートする前に行われ、ここで、織布がそれによって接着助剤を含浸される。しかし、本発明は、接着助剤が纖維に塗布される段階により、または接着助剤を塗布するために用いられる手段により限定されることを意図されない。

【0076】

20

一方、コーティング組成物で塗布される布が、布表面仕上げ剤を少なくとも部分的に除去できる界面活性剤、または纖維表面上のその後塗布される吸着質、すなわち接着助剤を高めることができる吸着エンハンサーなどの試剤で前処理され得ることは必要である。

【0077】

一実施形態では、布層 (b) として使用するための布は、i) 接着助剤を含むコーティング組成物を未処理布上へ塗布して湿潤布を得る工程と；ii) 湿潤布を約5分～約180分間にわたって周囲温度～約150の範囲の温度で乾燥させる工程と；iii) 任意選択的に、工程ii) の乾燥布上へコーティング組成物を塗布するか、または工程ii) の乾燥布をリノスし、かつ工程ii) を繰り返すことによって乾燥させる工程とを含む方法であって、工程iii) が、好適な量の接着助剤を含有する処理布を得るために数回繰り返されてもよい、方法によって調製される。

30

【0078】

別の実施形態では、コーティング組成物は、ディッピング、浸漬、漬けること、または吹き付けによって未処理布上へ塗布される。

【0079】

さらなる実施形態では、布層 (b) のための布は、未処理布を、ポリカーボネートオリゴマーから構成される接着助剤および溶媒を含有するコーティング組成物中に漬ける工程と；溶媒のほとんどを蒸発させるために周囲温度で乾燥させる工程と；任意選択的に、高温のオーブン中でさらに乾燥させる工程とを含む方法によって調製される。浸漬する／漬ける時間に関する特別な制限は、未処理布がコーティング組成物中で完全に湿らされる限り、まったくない。一実施形態では、浸漬する／漬ける時間は、約0.05時間～約2時間である。

40

【0080】

浸漬する／漬ける温度は、約10～約40、好ましくは周囲温度である。オーブン乾燥温度は、約80～約150であり、オーブン乾燥時間は、約5分～約180分である。本発明の一実施形態では、布層 (b) として使用するための布は、布の総質量を基準として少なくとも約5質量%、または6質量%、または7質量%、または8質量%、または9質量%の量で接着助剤を含有する。本発明の別の実施形態では、布層 (b) として使用するための布は、布の総質量を基準として約70質量%以下、または60質量%、または50質量%、または40質量%、または30質量%以下の量で接着助剤を含有する。

50

本発明のいくつかの実施形態では、布層（b）として使用するための布は、布の総質量を基準として約5質量%～約70質量%、または約6質量%～約50質量%、または約7質量%～約40質量%、または約8質量%～約30質量%の量で接着助剤を含有する。

【0081】

熱可塑性複合ラミネートの調製

本発明の熱可塑性複合ラミネート100は、順に、（a）最上層11と、（b）布層12と、（c）最下層13とを含み、ここで、布層（b）は、第1表面121と第2表面122とを有する。図1に示されるように、最上層（a）は、布層（b）の第1表面に接着されており、および最下層（c）は、布層（b）の第2表面に接着されている。

【0082】

複合ラミネートの構造を説明するために本明細書で用いる場合、「/」は、その中で各独特の層を隣接層と分離するために用いられる。したがって、本熱可塑性複合ラミネートの構造は、（a）/（b）/（c）と表されてもよい。

【0083】

本発明における熱可塑性複合ラミネートの調製方法に関する特別な制限はまったくなく、それは、この分野における任意の従来の公知方法であり得る。本熱可塑性複合ラミネートの好適な調製方法には、ホットプレッシング、熱圧縮成形、オートクレーブ成形、および二重ベルトホットメルトプレッシングが含まれる。本熱可塑性複合ラミネートを調製するための温度、圧力、および時間などのプロセスパラメータは、一般に、ポリカーボネットシートおよび布の材料特性ならびに調製方法に依存する。当業者は、したがって好適なプロセスパラメータを決定することができる。

【0084】

一実施形態では、本熱可塑性複合ラミネートは、ホットプロセッシングによって調製される。

【0085】

ホットプロセッシングは、典型的には、布層（b）中に含有する接着助剤の融点よりも少なくとも高く、かつ最上層（a）および最下層（c）のためのポリカーボネットの融点を50℃以下だけ上回る温度で行われてもよい。

【0086】

一実施形態では、ホットプロセッシングは、約100℃～約300℃、または約150℃～約250℃の範囲の温度で、約0.2MPa～約17.4MPa、または約0.5MPa～約5MPaの範囲の圧力で、および約0.5分～約40分間、または約1分～約20分間行われる。

【0087】

ホットプロセッシング後の本熱可塑性複合ラミネートは、一般に、約0.1mm～約10mm、または約0.3mm～約5mm、または約0.5mm～約3mmの全厚さを有する。本熱可塑性複合ラミネートの全厚さは、様々な厚さの最上層（a）および/または最下層（c）として使用するためのポリカーボネットシート、ならびに布層（b）として使用するための布を使用することによって容易に調整することができる。

【0088】

本熱可塑性複合ラミネートの接着強度は、布層（b）と最上層（a）との間または布層（b）と最下層（c）との間のせん断強度によって評価される。これらの層間の接着強度がより高いことを意味するより大きいせん断強度の場合である。本明細書で用いる場合、用語「せん断強度」は、最上層（a）または最下層（c）を布層（b）から削ぎ取ることによってGB7124に従って測定される引張強度を意味する。

【0089】

費用および容易な製造を考慮すれば、本発明では、最上層（a）および最下層（c）のためのポリカーボネットシートは同じものであることが好ましい。したがって、熱可塑性複合ラミネートのせん断強度試験は、布層（b）の1つのみの側面に関して行うことができる。

10

20

30

40

50

【0090】

本発明の熱可塑性複合ラミネートは、布層（b）として使用するための接着助剤なしの同じ布を有する比較ラミネートのせん断強度と比べてせん断強度の30%以上の増加を示す。本発明の熱可塑性複合ラミネートは、好ましくは、比較ラミネートのせん断強度と比べてせん断強度の30%、または60%、または90%または120%以上の増加を示す。本発明の熱可塑性複合ラミネートは、好ましくは、3.6 MPa超、または4.5 MPa以上のせん断強度を有する。

【0091】

追加の層が本熱可塑性複合ラミネートに任意選択的に塗布されてもよく、例えば、紫外線保護材料の層が最上層（a）の上に塗布されてもよい。

10

【0092】

物品は、本発明の熱可塑性複合ラミネートを含むか、それから本質的になるか、それからなるか、またはそれから製造され、それらの優れた層間接着強度のために高い構造的完全性を有する。さらに、本発明の熱可塑性複合ラミネートは、短縮されたサイクル時間によりプロセス効率を改善する（すなわち費用削減）のみならず、熱硬化性複合ラミネートと比べてその後の用途向けに必要に応じて再加工する機会も提供する。

【0093】

本発明の物品は、携帯電子デバイスのためのハウジングもしくは保護カバー、旅行かばんのためのシェル、自動コントロールパネルのための装飾部品、またはスノーボードのための表面板として有用である。

20

【0094】

携帯電子デバイスの例としては、ハンドヘルドコンピュータ、パブレットコンピュータ、携帯電話、電子ブックリーダー、携帯ゲーム機、携帯メディアプレーヤー、またはデジタルカメラが挙げられる。携帯電話の例としては、折り畳み式携帯電話、スライド式携帯電話、無線電話機、セル方式携帯無線電話、スマートフォンなどが挙げられるが、それらに限定されない。

【0095】

さらなる詳細な説明なしに、先行の記載を用いる当業者は、本発明を最大限に利用することができると考えられる。以下の実施例は、したがって、単に例示的なものであり、決して本開示を限定するものではないと解釈されるべきである。

30

【実施例】

【0096】

省略形「E」は「実施例」を表し、「CE」は「比較例」を表し、その例において熱可塑性複合ラミネートが調製されることを示す数が続く。実施例および比較例は、すべて類似の方法で調製し、試験した。

【0097】

原材料

ポリカーボネートシート（P1）：商品名LEXAN（登録商標）8B35でSABICから購入したポリカーボネートシート；このシートは、100cmの幅、約0.175mmの厚さ、および160のビカット軟化温度を有する。

40

【0098】

ポリカーボネートポリマー（P2）：商品名LEXAN（登録商標）HF1130-11でSABICから購入したポリカーボネートペレットは、1.2の比重、（GPCによって測定される）約24706のM_wおよびジクロロメタンの2mL当たり約1gの周囲温度での溶解度を有する。

【0099】

未処理布（U1）：Jiangsu Tianniao High Tech. Co.から購入した、たて糸およびよこ糸としての1500デニール（1670dtex）のポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）糸（KELVAR（登録商標）、DuPontから入手可能）から製造された平織布、サイズ：7×7エンド/cm²、200g/m²の

50

面密度。

【0100】

未処理布(U2) : Chomarat Co. から購入した、たて糸およびよこ糸について1200デニール(1334d tex)のポリ(m-フェニレンテレフタルアミド)糸(NOMEX(登録商標)ホワイト、DuPontから入手可能)から製造された綾織布、サイズ: 9 × 9 エンド / cm²、245 g / m²の面密度。

【0101】

比較接着助剤(AA1) : Multi-Cure(登録商標)CN3106-Eの商品名でDYMAX Corporationから購入した、1.08 g / mLの密度および25,000 cP(20 rpm)の粘度を有するアクリル化ウレタン。 10

【0102】

AA1のための開始剤: DYMAX Corporationから購入した、約60質量%のトリエチレングリコールジビニルエーテルと、約25質量%のエポキシ樹脂と、約15質量%のブチルアルデヒド/アニリンとの反応生成物混合物、501E。

【0103】

ジクロロメタン: Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd. から購入したCH₂Cl₂、CAS No. : 75-09-2。

【0104】

メチルアルコール: Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd. から購入したCH₃OH、CAS No. : 67-56-1。 20

【0105】

水酸化ナトリウム: Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd. から購入したNaOH、CAS No. : 1310-73-2。

【0106】

コーティング組成物1~5の調製

コーティング組成物1(CC1) : いかなる接着助剤もなしにジクロロメタンを含有する。

【0107】

コーティング組成物2(CC2) : 15 gの接着助剤(AA1)を35 gのアセトンに添加し、攪拌してコーティング組成物(CC2)を得た。 30

【0108】

コーティング組成物3(CC3) : 冷却器を備えた3つ口丸底フラスコにおいて、1 gの水酸化ナトリウムを50 mLのメタノールおよび100 mLのジクロロメタンに添加し、溶解するまで約2~5分間攪拌した。この塩基性溶液を40 ℃に加熱し、次に12 gのポリカーボネートポリマーペレット(P2)を混合溶液へ添加し、10分間攪拌した。得られた無色透明溶液を室温に冷却し、分液漏斗へ注ぎ込み、水(毎回約150 mL、3回)で洗浄して残留水酸化ナトリウムおよびメタノールを除去した。ポリカーボネートオリゴマーを含有する有機相を蓋付きの250 mLガラスボトル中で保管し、それをコーティング組成物3(CC3)として直接使用した。CC3の1試料(1 mL)をGPC測定のために採取してM_wおよび多分散性を測定した。ジクロロメタンに溶解したポリカーボネートポリマーペレット(P2)の試料もGPC分析にかけた。データを表1に列挙する。 40

【0109】

コーティング組成物4(CC4) : CC4は、CC3について記載されたものと類似の手順で調製した。1 gの水酸化ナトリウム、50 mLのメタノールおよび100 mLのジクロロメタンを含有する塩基性溶液を23 ℃(周囲温度)に保ち；ポリカーボネートポリマーペレット(P2)を次に添加し、10分間攪拌した。得られた混合物を脱イオン水(毎回約150 mL、3回)で洗浄し、分離し、コーティング組成物4(CC4)として直接使用するために保管した。CC4の1試料(1 mL)をGPC測定のために採取してM_wおよび多分散性を測定した。データを表1に列挙する。

【0110】

10

20

30

40

50

コーティング組成物 5 (CC5) : CC5 は、CC3 について記載されたものと類似の手順で調製した。1 g の水酸化ナトリウム、50 mL のメタノールおよび 100 mL のジクロロメタンを含有する塩基性溶液を、氷浴を用いて 0 °C に冷却し；ポリカーボネートポリマー レット (P2) を次に添加し、10 分間攪拌した。得られた混合物を脱イオン水（毎回約 150 mL、3 回）で洗浄し、分離し、コーティング組成物 5 (CC5) として保管した。CC5 の 1 試料 (1 mL) を GPC 測定のために採取して M_w および多分散性を測定した。データを表 1 に列挙する。

【0111】

【表 1】

コーティング組成物	P2	CC3	CC4	CC5
接着助剤: ポリカーボネートオリゴマー	-	AA2	AA3	AA4
分解温度 (°C)	-	40	23	0
M_w	24706	1161	2027	5663
多分散性	1.74	1.31	1.63	4.74

10

20

【0112】

E1 ~ E8 および CE1 ~ CE3 の熱可塑性複合ラミネートの調製
工程 A. 布処理

未処理布の一片 (15 cm × 15 cm) を 2 時間約 120 °C においてオープン中で乾燥させ、次にその未処理質量 (W_0) を測定するために天秤上に置いた。未処理布を、周囲温度で約 10 分間指定のコーティング組成物 (約 20 mL) を含有するアルミナトレイ中に完全に漬け、次にコーティング組成物浴から取り去った。湿潤布を液体が約 30 秒間まったく滴らなくなるまで垂直につるし、次にオープン中へ入れ、約 120 °C で 2 時間乾燥させた。乾燥布を室温に冷却し、秤量した。

【0113】

30

処理布の增量が所望のものを超えている場合、処理布を水浴 (約 20 mL) に約 5 分間漬け；一方で処理布の增量が所望のもの未満である場合、処理布を同じコーティング組成物浴に周囲温度で約 5 分間漬けた。その後、処理布を水浴またはコーティング組成物浴のいずれかから取り去り、約 120 °C でさらに 2 時間オープン乾燥させ、秤量した。上に記載された塗布手順は、布層 (b) として使用するための布が、布の增量によって計算されるであろう所望の量の接着助剤を含有するまで数回繰り返えされてもよい。各処理布中に存在する接着助剤の量 (AA 質量 %) は、下に示される式：

$$\text{AA 質量 \%} = [(W_n - W_0) / W_n] \times 100$$

(式中、 W_0 は、処理前の布の質量であり、および
 W_n は、最終処理後の布の質量である)

によって計算した。

【0114】

40

比較例および実施例における布層 (b) として使用するための各布の処理詳細および接着助剤の量を表 2 に明記した。

【0115】

【表2】

布番号	コーティング組成物	未処理布	AA 質量 %	処理プロセス	
F1	CC1:ジクロロメタン	U1	0	浸漬(10分) ^a -乾燥 ^b	
F2	CC2:アクリル化ウレタン	U1	9.6	浸漬(10分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥	
F3	CC3:40°Cで分解したPC	U1	4.9	浸漬(10分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥	
F4	CC3:40°Cで分解したPC	U1	9.2	浸漬(10分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥	10
F5	CC3:40°Cで分解したPC	U1	19.8	浸漬(10分)-乾燥-浸漬(5分)-乾燥	
F6	CC3:40°Cで分解したPC	U1	28.4	浸漬(10分)-乾燥-浸漬(5分)-乾燥-浸漬(5分)-乾燥	
F7	CC3:40°Cで分解したPC	U1	37.3	浸漬(10分)-乾燥-浸漬(5分)-乾燥-浸漬(5分)-乾燥-浸漬(5分)-乾燥	
F8	CC4:23°Cで分解したPC	U1	10.1	浸漬(10分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥	
F9	CC5:0°Cで分解したPC	U1	9.5	浸漬(10分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥	
F10	CC1:ジクロロメタン	U2	0	浸漬(10分)-乾燥	20
F11	CC3:40°Cで分解したPC	U2	10.0	浸漬(10分)-乾燥-リンス(5分)-乾燥	

^a 「()」中の継続時間は、各工程の継続時間を示す。

^b 「-」は、処理プロセスの各工程を分離するために用いられる。

【0116】

工程B. ホットプレッシング

実施例および比較例のラミネートは、金型(2つの35cm×35cm×1.5cmのステンレス鋼板から構成される)を備えたホットプレッシング機(PHIによって製造された)を用いるホットプレッシングによって調製した。

【0117】

最上層(a)および最下層(c)のためのポリカーボネートシートを15cm×15cmの正方形へカットし、布層(b)として使用するための工程Aから得られた処理布および2片の剥離紙(35cm×35cm)を下に記載されるように積み重ねた。

【0118】

最初に、金型をホットプレッシング機中で190℃に予備加熱した。金型をホットプレッシング機から取り出した後、金型を開き、脇に置き、トッププレートを脇に置いた。剥離紙の第1片をベースプレート上へ置き、引き続き、最上層(a)として使用するためのポリカーボネートシートを金型の中央に置いた。その後、布層(b)として使用するための布と、上層(c)として使用するためのポリカーボネートシートとを、表3~4に明記されるように各ラミネート試料の異なる層と一致して順に置いた。これらの層を、プレフォームを得るために適所に置いた後、第2剥離紙(35cm×35cm)をプレフォーム一面に置き、金型のトッププレートを適所に置き戻して金型を閉じた。閉じた金型をホットプレッシング機中へ入れ戻した。

【0119】

各ラミネート試料を10分間1MPaの圧力において190℃でホットプレスした。ホットプレスした後、金型をホットプレス機から取り出し、トッププレートを金型から取り去り、引き続き第2剥離層を取り去った。熱可塑性複合ラミネートを金型から取り去り、第1剥離紙から分離し、周囲温度に冷却した。

10

20

30

40

50

【0120】

C E 2について、布層（b）と接触するであろう最上層（a）および最下層（c）の各表面に、プレフォームアセンブリングの直前にA A 1のための約0.75 gの開始剤をブラシで塗布した。

【0121】

試験方法

分子量測定：コーティング組成物C C 1およびC C 3～C C 5のM wは、テトラヒドロフランを溶離剤として（30、流量は1 mL / 分であった）、ポリスチレンを標準として使用する、R I 検出器およびS t r y r a g e l（登録商標）H R 1カラム（W a t e r sによって販売される、5 μm、7.8 mm × 300 mm）のW a t e r s e A 1 1 i a n c e 2 6 9 5 / 2 4 1 4でのゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）によって測定した。 10

【0122】

厚さ測定：ラミネート試料の厚さは、デジタルマイクロメータによって測定した。各検体を異なる場所で6～10回測定し、結果は平均され、表3～4に報告した。

【0123】

せん断強度試験：各ラミネート試料をレーザー裁断機（H a n ' s L a s e r T e c h n o l o g y I n d u s t r y G r o u p C o . L t d . から購入した、モデル：P 0 6 0）によってカットして5つの試験検体（すなわち15 mm × 25.4 mmの長方形）を得た。各試験検体を100 mm（L）× 25.4 mm（W）のサイズの2つの鋼板上に固定した。試験検体の最上層（a）および最下層（c）をエポキシ樹脂で別々に2つの鋼板に接着させ、エポキシ樹脂を少なくとも24時間硬化させた。I n s t r o n（登録商標）材料試験機（I n s t r o n（登録商標）社によって製造された、モデル：5 5 6 7）を用いて、試験試料で貼られた鋼板を上方および下方クランプ（2 7 1 6 - 0 1 5）間にロックし、クランプで確実に締め付けた。上方クランプがG B 7 1 2 4に従って2 mm / 分の速度および5 kNのロードで移動し、せん断強度をN / 25.4 mmの単位で測定し、記録し、せん断強度（M P a単位での）を、せん断力データを試験試料面積で割ることによって計算した。5つの試験検体のせん断強度データを平均し、表3～4に列挙した。 20

【0124】

30

せん断強度の改善（S）：せん断強度の改善は、下に示される式：

$$S \% = [(S_n - S_0) / S_0] \times 100$$

（式中、S₀は、参考例のせん断強度であり；および

S_nは、比較する例のせん断強度である）

によって計算した。

【0125】

【表3】

試料ID	ラミネート構造: (a)/(b)/(c) ^b	厚さ (mm)	布の接着助剤の量	せん断強度 (M P a)	せん断強度の改善 (%)
CE1 ^a	P1/F1/P1	0.54	0	2.83	—
CE2	P1/F2/P1	0.48	9.6	3.46	22
E1	P1/F3/P1	0.51	4.9	3.98	41
E2	P1/F4/P1	0.53	9.2	7.99	182
E3	P1/F5/P1	0.52	19.8	6.24	121
E4	P1/F6/P1	0.51	28.4	5.46	93
E5	P1/F7/P1	0.53	37.3	4.77	69
E6	P1/F8/P1	0.54	10.1	7.29	158
E7	P1/F9/P1	0.53	9.5	3.87	37

40

50

^a 「*」は、比較例がせん断強度改善計算のために使用される参考例であることを示す。

^b 「/」は、各独特層を隣接層と分離するために用いられる。

【0126】

表3の結果から以下が明らかである。

【0127】

E1、CE2およびCE1のせん断強度データ間の比較、アクリル化ウレタン(9.6質量%)で処理された布を有するCE2のラミネートがCE1のラミネートのもせん断強度よりもせん断強度の22%の増加を提供し、一方、ポリカーボネートオリゴマー(4.9質量%)で処理された布を有するE1のラミネートは、41%の増加を示した。結果は、ほぼ2倍量のアクリル化ウレタン、一般に公知の接着助剤で処理された布について、芳香族ポリアミド布と、最上層(a)および最下層(c)のためのポリカーボネートシートとの間の接着強度を改善する点で、ポリカーボネートオリゴマーで処理されたものよりも効果が少ないことを示唆する。したがって、CE1の接着強度に対する本発明の熱可塑性複合ラミネート(E1)の見出される接着強度改善は、接着助剤としてのポリカーボネートオリゴマーの使用によるものと見なすことができる。
10

【0128】

E1～E5のせん断強度データはまた、布層(b)として使用するための布中に存在するポリカーボネートオリゴマーの量を変えることにより、本熱可塑性複合ラミネートで見出される、得られるせん断強度増加がまた、比例的にではないが変動する(41%～18.2%)ことを実証した。
20

【0129】

CE1に対するE7、E6およびE2のせん断強度データ間の比較、E7、E6およびE2の熱可塑性複合ラミネートは、それぞれが布層(b)として使用するための約10質量%の接着助剤(それぞれCC5、CC4、またはCC3)を含有する布を有し、すべてがCE1のラミネートのせん断強度と比べてせん断強度の著しい増加(37%～18.2%)を実証した。したがって、ポリカーボネートオリゴマーのMwも、ポリカーボネートシート(a)および(c)と、布層(b)として使用されるp-アラミド繊維から構成される布との間の接着強度を改善するのに重要な役割を果たしている。

【0130】

本発明の一実施形態では、熱可塑性複合ラミネートは、順に、
30
(a)少なくとも1つのポリカーボネートシートから構成される最上層と；
(b)芳香族ポリアミド繊維および接着助剤を含む布から構成される布層と；
(c)少なくとも1つのポリカーボネートシートから構成される最下層と
を含み、

最上層(a)は、布層(b)の第1表面に接着されており、および最下層(c)は、布層(b)の第2表面に接着されており；

芳香族ポリアミド繊維は、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)ホモポリマー、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)コポリマー、またはそれらの混合物から製造され；接着助剤は、約500～約6500、または約750～約5100、または約1000～約4000の重量平均分子量(Mw)を有するポリカーボネートオリゴマーを含み；および
40

布中に存在する接着助剤の量は、布の総質量を基準として約5質量%～約70質量%、または約6質量%～約50質量%、または約7質量%～約40質量%、または約8質量%～約30質量%である。

【0131】

【表4】

試料 ID	(a)/(b)/(c) ^b の順の ラミネート層構造	厚さ (mm)	せん断強度 (MPa)	せん断強度の 改善 (%)
CE3 ^a	P1/F10/P1	0.59	1.54	—
E8	P1/F11/P1	0.61	4.52	193

^a 「*」は、比較例がせん断強度改善計算のために使用される参考例であることを示す。

^b 「/」は、各独特層を隣接層と分離するために用いられる。

10

【0132】

表4の結果から以下が明らかである。

【0133】

CE3およびE8(E8のラミネートは、布をポリカーボネートオリゴマー(約10.0質量%)で処理されている)のせん断強度データ間の比較は、193%のせん断強度の増加を意外にも提供した。

【0134】

本発明の一実施形態では、熱可塑性複合ラミネートは、順に、

(a)少なくとも1つのポリカーボネートシートから構成される最上層と;

(b)芳香族ポリアミド繊維および接着助剤を含む布から構成される布層と;

(c)少なくとも1つのポリカーボネートシートから構成される最下層とを含み、

最上層(a)は、布層(b)の第1表面に接着されており、および最下層(c)は、布層(b)の第2表面に接着されており;

芳香族ポリアミド繊維は、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)ホモポリマー、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)コポリマー、またはそれらの混合物から製造され;接着助剤は、約500~約6500、または約750~約5100、または約1000~約4000の重量平均分子量(Mw)を有するポリカーボネートオリゴマーを含み;および

布中に存在する接着助剤の量は、布の総質量を基準として約5質量%~約70質量%、または約6質量%~約50質量%、または約7質量%~約40質量%、または約8質量%~約30質量%である。

【0135】

本発明が典型的な実施形態で例示されかつ記載されてきたが、様々な修正形態および置換形態が本発明の趣旨から逸脱することなく可能であるため、それは、示された詳細に限定されることを意図されない。したがって、本明細書に開示される本発明の修正形態および均等物は、単なるルーチンにすぎない実験を用いて当業者に想到され得、すべてのそのような修正形態および均等物は、以下の請求項によって定義されるような本発明の趣旨および範囲内にあると考えられる。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

30

〔1〕順に、

(a)少なくとも1つのポリカーボネートシートから構成される最上層と;

(b)芳香族ポリアミド繊維および接着助剤を含む布から構成される布層と;

(c)少なくとも1つのポリカーボネートシートから構成される最下層とを含む熱可塑性複合ラミネートであって、

前記最上層(a)が前記布層(b)の第1表面に接着されており、および前記最下層(c)が前記布層(b)の第2表面に接着されており;

前記芳香族ポリアミド繊維が、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)ホモポリマー、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)コポリマー、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)ホモポリマー、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)コポリマー、ポリスル

40

50

ホンアミドホモポリマー、ポリスルホンアミドコポリマー、またはそれらの混合物から製造され；

前記接着助剤が、約 650 以下の重量平均分子量を有するポリカーボネートオリゴマーを含み；

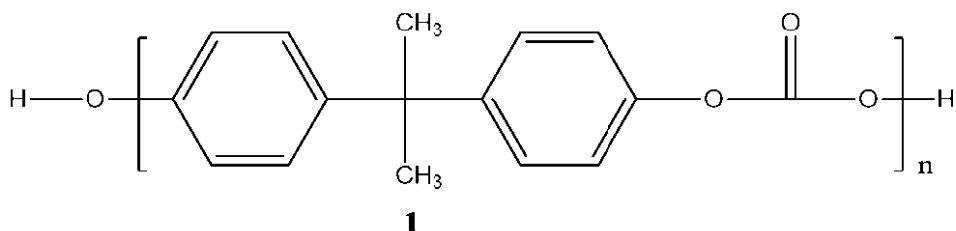
前記熱可塑性複合ラミネートが、前記布層 (b) に使われる前記接着助剤なしの同じ布を有する比較ラミネートのせん断強度と比べて約 30 % 以上のせん断強度の増加を有し、前記せん断強度が G B 7124 の方法に従って測定される、熱可塑性複合ラミネート。

[2] 前記熱可塑性複合ラミネートの全厚さが約 0.1 mm ~ 約 10 mm である、前記 [1] に記載の熱可塑性複合ラミネート。

[3] 前記布層 (b) のための前記布が約 5 質量 % ~ 約 70 質量 % の量で前記接着助剤を含有し、前記質量 % が前記布の総質量を基準とする、前記 [1] に記載の熱可塑性複合ラミネート。

[4] 前記最上層 (a) および / または前記最下層 (c) のための前記ポリカーボネートシートが、1 の一般式：

【化 1】



10

20

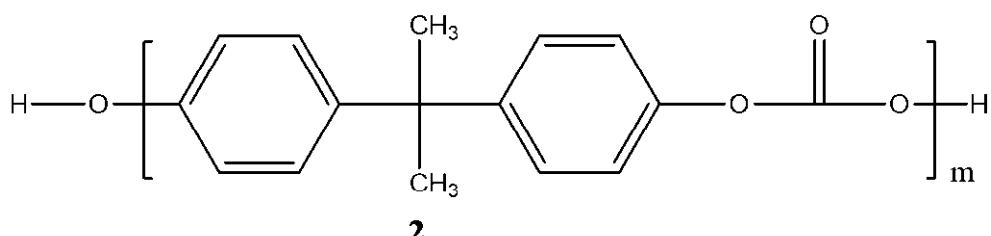
(式中、n は、約 50 ~ 約 200 の整数である)

のビスフェノール A 型ポリカーボネートポリマーを含む、前記 [1] に記載の熱可塑性複合ラミネート。

[5] 前記接着助剤が、2 の一般式：

【化 2】

30



40

(式中、m は、約 2 ~ 約 25 の整数である)

のポリカーボネートオリゴマーを含む、前記 [4] に記載の熱可塑性複合ラミネート。

[6] 前記布層 (b) のための前記布が、

i) コーティング組成物を未処理布上へ塗布して湿潤布を得る工程と；

i i) 前記湿潤布を約 5 分 ~ 約 180 分間にわたって周囲温度 ~ 約 150 の範囲の温度で乾燥させる工程と；

を含み、

i i i) 前記コーティング組成物を工程 i i) の前記乾燥布上へ塗布するか、または工程

i i) の前記乾燥布をリンスし、かつ工程 i i) を繰り返すことによって乾燥させる工程を含んでもよい方法によって製造され、

50

前記工程 i i i) が、好適な量の前記接着助剤を含有する処理布を得るために数回繰り返されてもよく；

前記コーティング組成物が接着助剤および溶媒を含み；

前記溶媒がメタノール、エタノール、2-プロパノール、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、またはそれらの混合物であり、

前記接着助剤が、約 650 以下の平均分子量を有するポリカーボネートオリゴマーを含み；および

前記コーティング組成物中の前記接着助剤の量が、前記コーティング組成物の総質量を基準として約 1 質量 % ~ 約 20 質量 % である、前記〔1〕に記載の熱可塑性複合ラミネート。

10

〔7〕前記コーティング組成物を前記未処理布上へ塗布する方法がディッピング、浸漬、漬けること、または吹き付けである、前記〔6〕に記載の熱可塑性複合ラミネート。

〔8〕前記未処理布の面密度が約 20 g / m² ~ 約 660 g / m² である、前記〔6〕に記載の熱可塑性複合ラミネート。

〔9〕ホットプレッシング、熱圧縮成形、オートクレーブ成形、および二重ベルトホットメルトプレッシングから選択される方法によって製造される、前記〔1〕に記載の熱可塑性複合ラミネート。

〔10〕前記〔1〕に記載の熱可塑性複合ラミネートを含む物品。

〔11〕携帯電子デバイスのためのハウジングもしくは保護カバー、旅行かばんのためのシェル、自動コントロールパネルのための装飾部品、またはスノーボードのための表面板である、前記〔10〕に記載の物品。

20

【図 1】

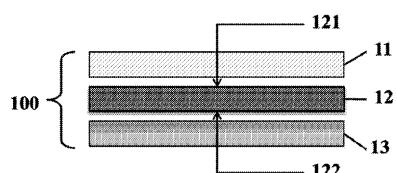


FIG. 1

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
 B 2 9 C 63/02 (2006.01) B 2 9 C 63/02
 C 0 9 J 169/00 (2006.01) C 0 9 J 169/00

(74)代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74)代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治
 (74)代理人 100119013
 弁理士 山崎 一夫
 (74)代理人 100123777
 弁理士 市川 さつき
 (74)代理人 100111796
 弁理士 服部 博信
 (74)代理人 100154988
 弁理士 小林 真知
 (72)発明者 ドゥ ミン
 中華人民共和国 201204 シャンハイ プードン ディストリクト ファンファ ロード
 ナンバー 600 ビルディング 11 ルーム 202
 (72)発明者 リヤン チン
 中華人民共和国 201203 シャンハイ プードン ディストリクト イーフェン ロード
 ナンバー 55 ビルディング 127 ルーム 501
 (72)発明者 ソン タオ
 中華人民共和国 201204 シャンハイ プードン ディストリクト スンチャオ ロード
 238# ブロック 22-602

審査官 河内 浩志

(56)参考文献 特表2018-500189 (JP, A)
 特開2010-158831 (JP, A)
 特開平05-147169 (JP, A)
 特開2014-050981 (JP, A)
 特表2008-540198 (JP, A)
 欧州特許出願公開第00753402 (EP, A1)
 韓国公開特許第10-2008-0093149 (KR, A)
 特開平07-078464 (JP, A)
 特開2014-113761 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 B 2 9 C 6 3 / 0 0 - 6 3 / 4 8
 6 5 / 0 0 - 6 5 / 8 2
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0
 9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0