



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월18일

(11) 등록번호 10-2626083

(24) 등록일자 2024년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/12 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B32B 5/02 (2020.01) B32B 7/02 (2019.01)

(52) CPC특허분류
B32B 27/12 (2013.01)
B32B 27/365 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7017790

(22) 출원일자(국제) 2016년12월08일

심사청구일자 2021년10월20일

(85) 번역문제출일자 2018년06월22일

(65) 공개번호 10-2018-0093953

(43) 공개일자 2018년08월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/065555

(87) 국제공개번호 WO 2017/105995

국제공개일자 2017년06월22일

(30) 우선권주장

201510924982.8 2015년12월14일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060051307 A

KR1020140079819 A

WO2015184240 A1

(73) 특허권자

듀폰 세이프티 앤드 컨스트럭션, 인크.

미국 19805 델라웨어주 월밍턴 피. 오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

두, 민

중국 201204 상하이 푸둥 디스트릭트 광후아 로드
넘버 600 빌딩 11 룸 202

리양, 칭

중국 201203 상하이 푸둥 디스트릭트 이펑 로드
넘버 55 빌딩 127 룸 501

송, 타오

중국 201204 상하이 푸둥 디스트릭트 블록 22-602
순치아오 로드 238#

(74) 대리인

양영준

전체 청구항 수 : 총 11 항

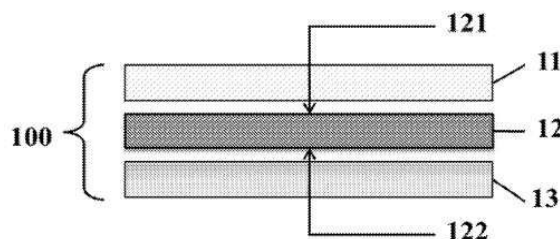
심사관 : 김선한

(54) 발명의 명칭 열가소성 복합 라미네이트 및 이로부터 제조된 물품

(57) 요약

(a) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 상단층(11); (b) 방향족 폴리아미드 섬유 및 접착 보조제를 포함하는 패브릭으로 이루어진 패브릭층(12); 및 (c) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 하단층(13)을 순서대로 포함하되, 접착 보조제는 약 6500 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하는 열가소성 복합 라미네이트(100)가 개시된다. 또한, 열가소성 복합 라미네이트(100)를 포함하거나 이로부터 제조되는 물품이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 5/02 (2021.05)

B32B 7/02 (2022.08)

B32B 2260/021 (2013.01)

B32B 2260/046 (2013.01)

B32B 2262/0269 (2013.01)

B32B 2307/542 (2013.01)

B32B 2307/72 (2013.01)

B32B 2307/732 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 상단층;
 (b) 방향족 폴리아미드 섬유 및 접착 보조제를 포함하는 패브릭으로 이루어진 패브릭층; 및
 (c) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 하단층을 순서대로 포함하는 열가소성 복합 라미네이트로서,

상단층 (a)는 패브릭층 (b)의 제1 표면에 결합되고, 하단층 (c)는 패브릭층 (b)의 제2 표면에 결합되고;

상기 방향족 폴리아미드 섬유는 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체, 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 공중합체, 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 동중중합체, 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 공중합체, 폴리설포아미드 동중중합체, 폴리설포아미드 공중합체, 또는 이들의 혼합물로부터 제조되고;

상기 접착 보조제는 6500 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하며;

상기 열가소성 복합 라미네이트는, 패브릭층 (b)에 상기 접착 보조제가 없는 동일한 패브릭을 갖는 비교 라미네이트의 전단 강도에 비해 30% 이상 증가된 전단 강도(GB7124의 방법에 따라 측정됨)를 갖는, 열가소성 복합 라미네이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열가소성 복합 라미네이트의 전체 두께는 0.1 mm 내지 10 mm인 열가소성 복합 라미네이트.

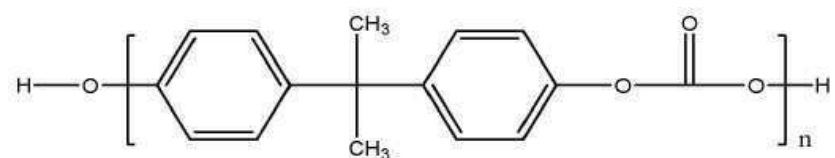
청구항 3

제1항에 있어서, 패브릭층 (b)를 위한 상기 패브릭은 상기 접착 보조제를 상기 패브릭의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 70 중량%의 양으로 포함하는 열가소성 복합 라미네이트.

청구항 4

제1항에 있어서, 상단층 (a) 및/또는 하단층 (c)를 위한 상기 폴리카보네이트 시트는 일반 화학식 1의 비스페놀 A형 폴리카보네이트 중합체를 포함하는 열가소성 복합 라미네이트:

[화학식 1]

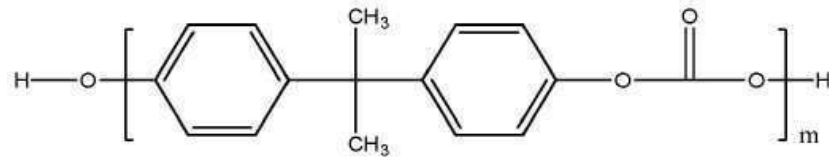


(여기서, n은 50 내지 200의 정수임).

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 접착 보조제는 일반 화학식 2의 폴리카보네이트 올리고머를 포함하는 열가소성 복합 라미네이트:

[화학식 2]



(여기서, m은 2 내지 25의 정수임).

청구항 6

제1항에 있어서, 패브릭층 (b)를 위한 상기 패브릭은,

- i) 미처리 패브릭에 코팅 조성물을 도포하여 습윤 패브릭을 얻는 단계;
 - ii) 상기 습윤 패브릭을 상온 내지 150℃ 범위의 온도에서 5분 내지 180분 동안 건조시키는 단계; 및
 - iii) 선택적으로, 단계 ii)의 건조된 패브릭에 상기 코팅 조성물을 도포하거나 단계 ii)의 건조된 패브릭을 세정하고, 단계 ii)를 반복하여 건조하는 단계를 포함하되,
- 단계 iii)은 선택적으로, 상기 접착 보조제를 포함하는 처리된 패브릭을 얻기 위해 수회 반복되고;

상기 코팅 조성물은 접착 보조제 및 용매를 포함하고;

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 또는 이들의 혼합물이고;

상기 접착 보조제는 6500 이하의 평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하며;

상기 코팅 조성물 내 상기 접착 보조제의 양은 상기 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%인 방법에 의해 제조되는 열가소성 복합 라미네이트.

청구항 7

제6항에 있어서, 미처리 패브릭에 코팅 조성물을 도포하는 상기 방법은 디핑, 침액, 침지, 또는 분무인 열가소성 복합 라미네이트.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 미처리 패브릭의 면 밀도는 20 g/m² 내지 660 g/m²인 열가소성 복합 라미네이트.

청구항 9

핫 프레싱, 열 압축 성형, 오토클레이브 성형, 및 더블 벨트 핫 멜트 프레싱으로부터 선택되는 방법에 의해 제조되는 제1항의 열가소성 복합 라미네이트.

청구항 10

제1항의 열가소성 복합 라미네이트를 포함하는 물품.

청구항 11

휴대 전자 장치용 하우징 또는 보호 커버, 휴대품의 외피, 자동 제어 패널용 장식 부품, 또는 스노우보드용 페이스 시트(face sheet)인 제10항의 물품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 접합 강도가 향상된 열가소성 복합 라미네이트, 및 이로부터 제조되고 휴대 전자 장치용 하우징 또는 보호 커버에 유용한 물품에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근, 폴리카보네이트 수지는 경량일 뿐만 아니라 내구성, 강도, 및 심미적 매력을 가짐으로 인해 휴대폰 및 전기 전자 장치용 하우징 또는 보호 커버로서 널리 사용되어 왔다. 더 높은 내충격성이 요구되는 스포츠 제품 및 산업 제품과 같은 일부 응용분야에서, 복합 라미네이트는 외피로서 폴리카보네이트 시트를 포함하고, 방향족 폴리아미드 섬유로 이루어진 강화 패브릭층은 좋은 해결책인 듯 하다. 방향족 폴리아미드 섬유로 만든 강화 패브릭층 및 열경화성 수지로 이루어진 복합 재료는 이러한 복합 재료의 내충격성을 향상시키는 것으로 잘 알려져 있다.
- [0003] 한 가지 기술적 과제는 방향족 폴리아미드 섬유가 특히 폴리카보네이트 수지에 표면 비활성이라는 점이다. 방향족 폴리아미드 섬유로 이루어진 패브릭과 폴리카보네이트 수지 사이의 접합 강도가 불충분하므로, 열경화성 복합 라미네이트에 비해 열가소성 복합 라미네이트는 박리 문제 및 더 나쁜 기계적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0004] 한 가지 접근법은 비활성 방향족 폴리아미드 섬유를 표면 활성제로 전처리하고, 폴리카보네이트 시트와 강화 패브릭층 사이의 우수한 접합을 보장하기 위해 타이층을 사용함으로써, 박리 문제를 피하는 것이다. 예를 들어, CN204172454U에는 (a) 적어도 하나의 열가소성 필름으로 이루어진 상단층; (b) 제1 타이층; (c) 방향족 폴리아미드 섬유 및 표면 활성제를 포함하는 패브릭으로 이루어진 패브릭층; (d) 제2 타이층; 및 (e) 적어도 하나의 열가소성 필름으로 이루어진 하단층을 순서대로 포함하는 열가소성 복합 라미네이트가 개시되어 있다.
- [0005] 향상된 접합 강도 및 우수한 기계적 특성을 갖는 본 발명의 복합 라미네이트의 기술적 해결에 대한 지속적인 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명은,
- [0007] (a) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 상단층;
- [0008] (b) 방향족 폴리아미드 섬유 및 접착 보조제를 포함하는 패브릭으로 이루어진 패브릭층; 및
- [0009] (c) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 하단층을 순서대로 포함하는 열가소성 복합 라미네이트로서,
- [0010] 상단층 (a)는 패브릭층 (b)의 제1 표면에 결합되고, 하단층 (c)는 패브릭층 (b)의 제2 표면에 결합되고;
- [0011] 방향족 폴리아미드 섬유는 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체, 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 공중중합체, 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 동중중합체, 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 공중중합체, 폴리설포나미드 동중중합체, 폴리설포나미드 공중중합체, 또는 이들의 혼합물로부터 제조되고;
- [0012] 접착 보조제는 폴리카보네이트 수지의 분해로부터 유도되는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하고, 폴리카보네이트 올리고머는 약 6500 이하의 중량 평균 분자량(M_w)을 가지며;
- [0013] 열가소성 복합 라미네이트는 패브릭층 (b)에 대한 접착 보조제 없이 동일한 패브릭을 갖는 비교 라미네이트의 전단 강도에 비해 약 30% 이상 증가된 전단 강도(GB7124의 방법에 따라 측정됨)를 갖는 열가소성 복합 라미네이트를 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트를 포함하는 물품으로서, 휴대 전자 장치용 하우징 또는 보호 커버, 휴대폰의 외피, 자동 제어 패널용 장식 부품, 또는 스노우보드용 페이스 시트(face sheet)인 물품을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 (a) 상단층(11), (b) 패브릭층(12), 및 (c) 하단층(13)의 층 구조를 가지며, 패브릭층 (b)는 제1 표면(121) 및 제2 표면(122)을 갖고, 상단층 (a)는 패브릭층 (b)의 제1 표면에 결합되고, 하단층 (c)는 패브릭층 (b)의 제2 표면에 결합된 본 발명의 복합 라미네이트(100)의 일 구현예에 대한 확대 측면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본원에 언급된 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 기타 참고문헌은, 달리 나타내지 않는 한, 완전히 기재된 것

럼 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에 참조로서 명시적으로 포함된다.

- [0017] 달리 정의하지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.
- [0018] 달리 명시하지 않는 한, 모든 백분율, 부(part), 비율 등은 중량 기준이다.
- [0019] 본원에 사용된 용어 "~로부터 제조된"은 "~을 포함하는"과 동의어이다. 본원에 사용된 용어 "포함한다(comprise)", "포함하는(comprising)", "포함한다(include)", "포함하는(including)", "갖는다", "갖는", "함유한다", "함유하는" 또는 이의 임의의 다른 변형은 비배타적 포함을 나타낸다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 한정되는 것이 아니라, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 고유하지 않은 기타 요소들을 포함할 수 있다.
- [0020] "~로 이루어진"이란 전이구는 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 제외한다. 청구항의 경우, 이러한 표현에 의해 청구항은 통상적으로 관련된 불순물을 제외하고 인용된 것 이외의 물질을 포함하지 않을 것이다. "~로 이루어진"이란 어구가 전체부 바로 다음에 오는 것이 아니라 청구항의 본체부에 있는 경우, 이는 본체부에 기재된 요소만을 한정하는 것이고, 다른 요소들이 전체적으로 청구항에서 배제되는 것은 아니다.
- [0021] 전이구 "본질적으로 ~로 이루어진"은 문자 그대로 논의된 것 이외에도, 물질, 단계, 특징, 성분, 또는 요소를 포함하는 조성물, 방법 또는 장치를 정의하는데 사용되나, 단, 이들 추가적인 물질, 단계, 특징, 성분, 또는 요소는 청구된 발명의 기본적인 신규한 특성(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는다. "본질적으로 ~로 이루어진"이란 용어는 "포함하는"과 "~로 이루어진" 사이의 중간 지점을 차지한다.
- [0022] 용어 "포함하는"은 용어 "본질적으로 ~로 이루어진" 및 "~로 이루어진"에 의해 포괄되는 구현예를 포함하려는 것이다. 유사하게, 용어 "본질적으로 ~로 이루어진"은 용어 "~로 이루어진"에 의해 포괄되는 구현예를 포함하려는 것이다.
- [0023] 양, 농도, 또는 다른 값이나 파라미터가 범위, 바람직한 범위, 또는 상위 바람직한 값 및 하위 바람직한 값의 목록 중 한 가지로 주어진 경우, 이는 범위가 별도로 개시되는지의 여부에 상관없이 임의의 범위 상한 또는 바람직한 값, 및 임의의 범위 하한 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, "1 내지 5"의 범위가 언급된 경우, 언급된 범위는 "1 내지 4", "1 내지 3", "1-2", "1-2 및 4-5", "1-3 및 5" 등의 범위를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 수치의 범위가 본원에 언급되는 경우, 달리 명시되지 않는 한, 범위는 범위의 종점들, 및 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다.
- [0024] 값 또는 범위의 종점을 설명하는 데 용어 "약"이 사용되는 경우, 그 개시는 언급된 특정 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 또한, 명시적으로 반대로 언급되지 않는 한, "또는"은 포괄적인 "또는"을 나타내는 것이며 배타적인 "또는"을 나타내는 것이 아니다. 예를 들어, 조건 A "또는" B는 다음 중 임의의 하나에 의해 충족된다: A는 참(또는 존재)이고 B는 거짓(또는 부존재), A는 거짓(또는 부존재)이고 B는 참(또는 존재), 및 A와 B 모두 참(또는 존재).
- [0026] "Mol%" 또는 "mole%" 몰 퍼센트를 나타낸다.
- [0027] 본 발명을 기술하고/하거나 청구함에 있어, 용어 "동중중합체"는 한 종의 반복 단위의 중합으로부터 유도된 중합체를 지칭한다. 예를 들어, 용어 "폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체"는 본질적으로 p-페닐렌 테레프탈아미드의 한 종의 반복 단위로 이루어진 중합체를 지칭한다.
- [0028] 본원에 사용된 용어 "공중합체"는 2개 이상의 공단량체의 공중합으로 인해 생성되는 공중합된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다. "이중합체"는 본질적으로 2개의 공단량체-유도 단위로 이루어진 중합체를 지칭하고, "삼중합체"는 본질적으로 3개의 공단량체-유도 단위로 이루어진 공중합체를 의미한다.
- [0029] 본원에 사용된 용어 "섬유"는 길이에 수직인 단면 영역의 폭에 대한 길이의 비가 높은 비교적 유연하고 긴 바디로서 정의된다. 섬유 단면은 원형, 납작한 형태 또는 타원형과 같은 임의의 형상일 수 있지만, 일반적으로는 원형이다. 섬유 단면은 중실 또는 중공일 수 있고, 바람직하게는 중실이다. 본원에서, 용어 "필라멘트" 또는 "연속 필라멘트"는 용어 "섬유"와 상호교환적으로 사용된다. 단일 섬유는 단 하나의 필라멘트로부터 또는 여러 필라멘트로부터 형성될 수 있다. 단 하나의 필라멘트로부터 형성된 섬유는 본원에서 "단일-필라멘트" 섬유 또는

"모노필라멘트" 섬유로 지칭되고, 복수의 필라멘트로부터 형성된 섬유는 본원에서 "멀티필라멘트" 섬유로 지칭된다. 본원에 사용된 용어 "실(yarn)"은 여러 섬유로 이루어진 단일 가닥으로서 정의된다.

[0030] 일반적으로, 섬유의 직경은 "데니어" 또는 "dtex"라고 하는 선밀도로 특징지어지고, "데니어"는 섬유 9000 미터의 중량(g)이고, "dtex"는 섬유 10,000 미터의 중량(g)이다.

[0031] 본원에 사용된 바와 같이, "층"은 폴리카보네이트 시트와 패브릭의 대체로 평탄한 구성을 기술한다.

[0032] 발명의 내용에서 기술되는 본 발명의 구현에는 본원에 기술된 임의의 다른 구현예들을 포함하고, 임의의 방식으로 조합될 수 있으며, 구현예에서 변수의 설명은 본 발명의 복합 라미네이트뿐만 아니라 이로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

[0033] 본 발명은 이하 본원에서 상세히 설명된다.

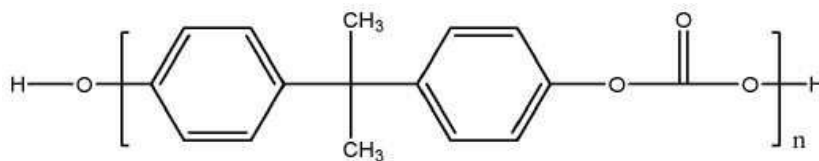
[0034] 폴리카보네이트 시트

[0035] 본 발명에서, 상단층 (a) 또는 하단층 (c)로 사용하기에 적합한 폴리카보네이트 시트는 폴리카보네이트 수지(바람직하게는 방향족 폴리카보네이트 수지)를 포함하거나, 본질적으로 이러한 수지로 이루어지거나, 이러한 수지로 이루어지거나, 이러한 수지로부터 제조된다.

[0036] 본원에 사용된 방향족 폴리카보네이트 수지는 디페놀과 포스겐의 반응을 통해, 또는 디페놀과 디페닐 카보네이트의 에스테르 교환을 통해 생성되는 것과 같이, 용액 방법 또는 용융 방법에서 디페놀과 카보네이트 전구체로부터 유도된다. 사용될 수 있는 디페놀은 예를 들어, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (즉, 비스페놀 A), 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 4,4'-디하이드록시-디페닐, 비스(4-하이드록시페닐)사이클로알칸, 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드, 비스(4-하이드록시-페닐)설파이드, 비스(4-하이드록시페닐)설펜, 비스(4-하이드록시페닐) 설폭사이드, 비스(4-하이드록시페닐)에테르, 비스(4-하이드록시페닐)케톤 등을 포함한다. 하이드로퀴논, 레소르시놀, 카테콜 등과 같은 다른 디페놀도 본 발명에 사용될 수 있다. 본원에 언급된 디페놀은 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명에 사용되는 카보네이트 전구체는 예를 들어, 카보닐 할라이드, 카보닐 에스테르, 할로포르메이트, 포스겐, 디페놀 디할로포르메이트, 디페닐 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등을 포함한다.

[0037] 일 구현예에서, 상단층 (a) 또는 하단층 (c)로 사용하기에 적합한 폴리카보네이트 시트는 일반 화학식 1의 비스페놀 A형 폴리카보네이트 수지를 포함하거나, 본질적으로 이러한 수지로 이루어지거나, 이러한 수지로 이루어지거나, 이러한 수지로부터 제조된다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] 여기서, n은 약 50 내지 약 200의 정수임.

[0041] 이러한 비스페놀 A형 폴리카보네이트(BPA-PC) 수지는 알려져 있고, 종래의 포스겐 방법 또는 에스테르 교환 반응 방법에 의해 주원료인 방향족 디하이드록시 화합물 또는 그 유도체로부터 용이하게 얻을 수 있다. 사출 성형 및 압출용 산업용 BPA-PC는 15000~50000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는다.

[0042] 적합한 폴리카보네이트 수지는 Bayer의 MAKROLONTM, SABIC의 LEXAN[®], Teijin의 PANLITE[®], DSM의 XANTAR[®], Mitsubishi의 IUPILON[®], 및 Dow의 CALIBER[®]와 같은 상업적 공급원로부터 구입할 수 있다.

[0043] 전술한 폴리카보네이트 수지는 용융하여 취입, 캐스팅, 또는 압출 성형에 의해 시트로 가공될 수 있다. 폴리카보네이트 시트의 제조 공정은 당업자에게 잘 알려져 있기 때문에, 간결성을 위해 본원에서 그 개시는 생략한다.

[0044] 본원에 사용된 용어 "시트"는 두께가 균일한 연속적인 얇은 편평 구조를 지칭한다. 일반적으로, 시트는 약 0.05 mm 초과 두께를 가질 수 있다. 상단층 (a) 또는 하단층 (c)로 사용하기에 적합한 폴리카보네이트 시트는 각각 독립적으로 약 0.05 mm 내지 약 5 mm, 또는 약 0.1 mm 내지 약 3 mm, 또는 약 0.15 mm 내지 약 1 mm의 두께를 가질 수 있다. 이러한 두께가 바람직하지만, 특정 요구를 만족시키기 위해 다른 두께로 제조될 수 있고, 이 또

한 본 발명의 범위 내에 있다.

- [0045] 일 구현예에서, 상단층 (a) 및 하단층 (c)는 각각 독립적으로 약 0.05 mm 내지 약 5 mm, 또는 약 0.1 mm 내지 약 3 mm, 또는 약 0.15 mm 내지 약 1 mm의 두께를 갖는다.
- [0046] 다른 구현예에서, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트의 상단층 (a) 및 하단층 (c)를 위한 폴리카보네이트 시트는 동일하다.
- [0047] 패브릭층 (b)
- [0048] 본원에 사용된 바와 같이, 접착 보조제로 처리하기 전의 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭을 "미처리 패브릭"이라 한다.
- [0049] 본 발명에서, 미처리 패브릭은 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체, 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 공중중합체, 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 동중중합체, 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 공중중합체, 폴리설폰아미드 동중중합체, 폴리설폰아미드 공중중합체, 및 이들의 혼합물로부터 제조되는 방향족 폴리아미드 섬유를 포함한다.
- [0050] 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체는 *p*-페닐렌 디아민(PPD)과 테레프탈로일 클로라이드(TC1)의 몰-대-몰(mole-for-mole) 중합으로부터 생성된다. 또한, 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 공중중합체는 10 mol%만큼의 다른 디아민과 *p*-페닐렌 디아민의 융합 및 10 mol%만큼의 다른 디아실 클로라이드와 테레프탈로일 클로라이드의 융합으로부터 생성되고, 단, 다른 디아민 및 디아실 클로라이드에는 중합 반응을 방해하는 반응성기가 없다. *p*-페닐렌 디아민 이외의 디아민의 예는 *m*-페닐렌 디아민, 또는 3,4'-디아미노디페닐에테르(3,4-ODA)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 테레프탈로일 클로라이드 이외의 디아실 클로라이드의 예는 이소프탈로일 클로라이드, 2,6-나프탈로일 클로라이드, 클로로테레프탈로일 클로라이드, 또는 디클로로테레프탈로일 클로라이드를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 본원에 사용된 용어 "*p*-아라미드"는 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체 및 공중중합체를 지칭한다.
- [0052] 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 동중중합체는 *m*-페닐렌 디아민과 이소프탈로일 클로라이드의 몰-대-몰 중합으로부터 생성된다. 또한, 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 공중중합체는 10 mol%만큼의 다른 디아민과 *m*-페닐렌 디아민의 융합 및 10 mol%만큼의 다른 디아실 클로라이드와 이소프탈로일 클로라이드의 융합으로부터 생성되고, 단, 다른 디아민 및 디아실 클로라이드에는 중합 반응을 방해하는 반응성기가 없다. *m*-페닐렌 디아민 이외의 디아민의 예는 *p*-페닐렌 디아민 또는 3,4'-디아미노디페닐에테르를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이소프탈로일 클로라이드 이외의 디아실 클로라이드의 예는 테레프탈로일 클로라이드, 2,6-나프탈로일 클로라이드, 클로로테레프탈로일 클로라이드, 또는 디클로로테레프탈로일 클로라이드를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 본원에 사용된 용어 "*m*-아라미드"는 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 동중중합체 및 공중중합체를 지칭한다.
- [0054] 폴리설폰아미드 동중중합체는 4,4'-디아미노디페닐설폰(*p*-DDS) 또는 3,3'-디아미노디페닐설폰(*m*-DDS)과 같은 설폰기 함유 디아민과, 테레프탈로일 클로라이드 또는 이소프탈로일 클로라이드와 같은 디아실 클로라이드의 몰-대-몰 중합으로부터 생성될 수 있다.
- [0055] 폴리설폰아미드 공중중합체는, 예를 들어, *p*-DDS와 같은 디아민 및 테레프탈로일 클로라이드와 다른 디아실 클로라이드(예컨대, 이소프탈로일 클로라이드)의 혼합물로부터 생성되는 공중중합체; 및 테레프탈로일 클로라이드와 같은 디아실 클로라이드 및 *p*-DDS, *m*-DDS와 같은 디아민과 10 mol%만큼의 다른 디아민(예컨대, *p*-페닐렌 디아민, 또는 *m*-페닐렌 디아민)의 혼합물로부터 생성되는 공중중합체를 포함한다.
- [0056] 바람직하게, 폴리설폰아미드 공중중합체는 *p*-DDS, *m*-DDS, 및 테레프탈로일 클로라이드로부터 3:1:4의 몰비로 유도된다.
- [0057] 본원에 사용된 용어 "PSA"는 폴리설폰아미드 동중중합체 및 공중중합체를 지칭한다.
- [0058] 전술한 방향족 폴리아미드의 중합체 또는 공중중합체는 중합체 또는 공중중합체용 중합 용매 또는 다른 용매 중의 중합체 또는 공중중합체의 용액을 이용한 용액 방사를 통해 섬유로 방사될 수 있다. 섬유 방사는 건식 방사, 습식 방사, 또는 건식-제트 습식 방사(에어-갭 방사로도 알려져 있음)에 의해 멀티 홀 방사노즐을 통해 달성되어 당 업계에 알려진 멀티필라멘트 섬유를 생성할 수 있다. 방사 후 멀티필라멘트 섬유는 이어서, 종래 기술을 이용해 필요에 따라 섬유를 중화, 세척, 건조, 또는 열처리하도록 처리되어 안정적이고 유용한 섬유로 제조될 수 있다. 예시적인 건식, 습식 및 건식-제트 습식 방사 공정은 미국 특허 3,063,966호; 3,227,793호; 3,287,324호; 3,414,645호; 3,869,430호; 3,869,429호; 3,767,756호; 및 5,667,743호에 개시되어 있다.

- [0059] 방향족 폴리아미드 섬유의 제조 방법은 미국 특허 4,172,938호; 3,869,429호; 3,819,587호; 3,673,143호; 3,354,127호; 및 3,094,511호에 개시되어 있다. 셀론 아민 단량체를 함유하는 PSA 섬유 또는 공중합체의 특정 제조 방법은 중국 특허 공개 1389604A호에 개시되어 있다.
- [0060] 방향족 폴리아미드 섬유는 또한 상업적으로 입수 가능하다(예를 들어, Teijin(일본)의 CONEX[®], TECHNORA[®], 및 TWARON[®], Unitika의 APIAIRE[®], DuPont의 NOMEX[®] 및 KEVLAR[®], 코오롱 인더스트리(주)(한국)의 HERACRON[®], Kamensk Volokno JSC(러시아)의 SVM[™] 및 RUSAR[™], JSC Chim Volokno(러시아)의 ARMOS[™] 등). PSA 섬유는 Shanghai Tanlon Fiber Co., Ltd.(중국)로부터 TANLON[™]으로서 상업적으로 입수 가능하다.
- [0061] 더 미세한 섬유는 제조 및 제직 비용이 더 많이 들지만, 단위 중량 당 더 큰 효과를 낼 수 있다. 효과와 비용을 고려할 때, 복수의 섬유를 포함하는 각각의 실은 약 145 dtex 내지 약 6320 dtex, 또는 약 440 dtex 내지 약 2640 dtex, 또는 약 1100 dtex 내지 약 2200 dtex의 바람직한 선밀도를 갖는다.
- [0062] 본 발명에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 직물(woven fabric), 복수 겹의 단방향 패브릭, 또는 부직포(nonwoven fabric)이다. 본원에 사용된 용어 "부직포"는 펠트, 매트 및 기타 구조를 비롯하여, 무작위로 배열된 복수의 차핑(chopped) 섬유 또는 스테이플 섬유로부터 형성된 임의의 다른 패브릭 구조를 지칭한다.
- [0063] 부직포의 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 방향족 폴리아미드 스테이플 섬유를 소면(carding)하여 웹을 형성하고, 이를 니들 펀칭하고, 소정 압력으로 워터 펀칭하여 스테이플 섬유를 서로 접촉시킨다. 방향족 폴리아미드 스테이플 섬유는 평균 길이가 약 5 mm 내지 약 150 mm이고, 단일 필라멘트의 평균 섬도(fineness)는 약 0.5 dtex 내지 약 10 dtex이다.
- [0064] 단방향 패브릭의 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0065] 단방향 패브릭은 실질적으로 평행한 단방향 배열로 정렬된 복수의 섬유를 포함하는 섬유 웹이다. 본 발명의 바람직한 단방향 패브릭 구조에서, 복수의 적층된 중첩 유니테이프가 형성되며, 각각의 단일 겹(유니테이프)의 평행한 섬유는 각각의 단일 겹의 섬유 길이 방향에 대해 각각의 인접한 단일 겹의 평행한 섬유에 직교하게 위치한다. 중첩 섬유 겹의 적층은 열과 압력 하에서 통합되어 당업계에서 단층 통합 네트워크라고도 지칭되었던 단층 모듈리식 요소를 형성할 수 있다.
- [0066] 단방향 패브릭은 일반적으로 1겹 내지 약 6겹을 포함하지만, 다양한 응용분야에 요구될 수 있는 바와 같이, 약 10겹 내지 약 20겹만큼 많이 포함할 수 있다. 겹의 수가 많을수록 내충격성이 더 커지지만, 중량 또한 더 커진다.
- [0067] 직물은 일반적으로 기계 방향으로 세로로 이어지는 복수의 경사(warp yarn), 및 경사에 실질적으로 수직으로(즉, 기계 방향과 교차하는 방향으로) 이어지는 복수의 위사(fill yarn)를 갖는다. 예를 들어, 평직, 능직, 수자직, 바스켓직 등과 같은 임의의 직조 구조 또는 패턴이 사용될 수 있다.
- [0068] 직물의 거칠기 또는 섬도는 길이 실(경사) 및 폭 실(위사)을 모두 포함하여, 1 평방 인치 또는 1 평방 센티미터에 포함된 실의 수를 세어 측정된다.
- [0069] 본 발명에 적합한 직물은 직조의 치밀성에 대한 특별한 요건이 없지만, 직조의 어려움으로 인한 실 섬유의 손상을 방지하기 위해 매우 촘촘한 직조를 피하는 것을 제외하고 촘촘한 직조가 선호된다. 상업적으로 이용 가능한 직물은 평방 인치 당 17 x 17 카운트, 20 x 20 카운트, 34 x 34 카운트를 포함한다.
- [0070] 본 발명의 일 구현예에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 직물, 단방향 패브릭, 또는 부직포이다. 본 발명의 다른 구현예에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 직물이다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 직물은 서로 다른 색상의 경사 섬유 및 위사 섬유로 구성된다.
- [0071] 일부 구현예에서, 상단층 (a)의 폴리카보네이트 시트가 투명할 경우, 직물은 치수 불안정성을 향상시킬 뿐만 아니라, 패브릭층 (b)로서 사용된 패브릭의 색상 및/또는 시스투(see-through) 직조 패턴으로 추가적인 미적 효과를 부여할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 패브릭층 (b)의 두께는 복합 라미네이트 또는 물품의 궁극적인 용도에 따라 다르다. 예를 들어, 휴대용 복합 외피에서, 500 g/m² 내지 2000 g/m² 이하의 원하는 면 밀도를 달성하기 위해, 총 약 3겹 내지 약 10개의 개별 겹이 필요할 수 있고, 겹은 본원에 기술된 방향족 폴리아미드 섬유로 형성된 (평행 배향 섬유 또는

다른 구성을 갖는) 단방향 패브릭일 수 있다. 따라서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭의 두께는 개별 섬유의 두께, 직조 패턴, 및 단방향 패브릭에 혼입된 섬유 겹의 수에 상응할 것이다.

[0073] 직물은 바람직하게 약 0.03 mm 내지 약 2 mm, 또는 약 0.1 mm 내지 약 1 mm, 또는 약 0.15 mm 내지 약 0.5 mm의 두께를 갖는다.

[0074] 단방향 패브릭, 즉 단층 통합 네트워크는 바람직하게 약 0.01 mm 내지 약 1 mm, 또는 약 0.05 mm 내지 약 0.5 mm, 또는 약 0.075 mm 내지 약 0.3 mm의 바람직한 두께를 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 단층 통합 네트워크는 일반적으로 적어도 2개의 통합된 겹(즉, 2개의 유니테이프)을 포함한다.

[0075] 부직포는 바람직하게 약 0.025 mm 내지 약 5 mm, 또는 약 0.05 mm 내지 약 2 mm, 또는 약 0.075 mm 내지 약 1 mm의 두께를 갖는다.

[0076] 일 구현예에서, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트의 패브릭층 (b)의 두께는 약 0.01 mm 내지 약 5 mm, 또는 약 0.05 mm 내지 약 2 mm, 또는 약 0.1 mm 내지 약 1 mm이다.

[0077] 미처리 패브릭의 면 밀도는 약 20 g/m^2 내지 약 660 g/m^2 , 또는 약 60 g/m^2 내지 약 360 g/m^2 , 또는 약 100 g/m^2 내지 약 260 g/m^2 의 범위이다.

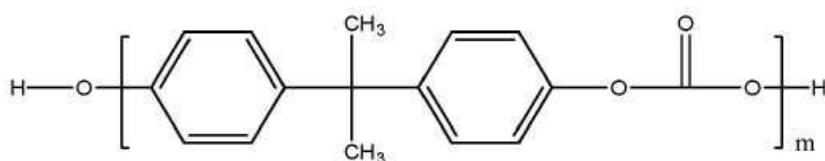
[0078] 본 발명에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 상단층 (a) 또는 하단층 (c)를 위한 폴리카보네이트 시트와 패브릭 사이의 접착 강도를 향상시키기 위해 접착 보조제를 또한 포함한다. 본 출원인은 폴리카보네이트 올리고머가 접착 보조제로서 효과적으로 작용할 수 있음을 예기치 않게 발견하였다. 폴리카보네이트 올리고머는 패브릭 도포 및 복합 라미네이팅 공정 중의 조건 하에서 폴리카보네이트 중합체를 형성하기 위한 전구체로서 화학적으로 기능할 수 없다는 점에 유의해야 한다.

[0079] 적합한 폴리카보네이트 올리고머는 비스페놀 A 및 디페닐 카보네이트로부터 용융 에스테르교환에 의해 얻거나, 산성 또는 염기성 촉매 조건에서 폴리카보네이트 중합체를 분해시켜 얻을 수 있다. 분해 방법의 경우, 폴리카보네이트 중합체는 NaOH 또는 KOH와 같은 염기, 및 적절한 용매를 포함하는 용액으로 상온 이상에서 처리될 수 있다.

[0080] 상온에서 폴리카보네이트 중합체가 선택 용매(들) 내에서 약 15 mL, 또는 10 mL, 또는 5 mL 이하 내 적어도 1 g의 용해도를 갖는 한, 폴리카보네이트 중합체의 분해에 사용하기에 적절한 용매는 일반적으로 알려진 유기 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, 및 이들의 혼합물이다. 또한, 용매는 바람직하게 200°C 이하의 온도에서 가열하여 제거될 수도 있고, 생성된 폴리카보네이트 올리고머는 용매 증발 후에 얻을 수 있다.

[0081] 일 구현예에서, 본원에 사용된 접착 보조제는 일반 화학식 2에 의해 표현되는 폴리카보네이트 올리고머의 혼합물을 포함한다.

[0082] [화학식 2]



[0083]

[0084] 여기서, m은 약 2 내지 약 25의 정수임.

[0085] 본원에 사용된 바와 같이, 폴리카보네이트 올리고머는 바람직하게, 약 500 내지 약 6500; 또는 약 750 내지 약 5100; 또는 약 1000 내지 약 4000의 M_n 를 갖는 폴리카보네이트 중합체의 분해로부터 얻어진다. 다시 말해, 폴리카보네이트 올리고머의 혼합물은 일반 화학식 2에 의해 표현되고, m은 약 2 내지 약 25, 또는 약 3 내지 약 20, 또는 약 4 내지 약 15의 정수이다.

[0086] 폴리카보네이트 올리고머를 함유하는 접착 보조제는 바람직하게 폴리카보네이트 올리고머를 용해시키거나 분산시킬 수 있는 용매와 혼합되어 코팅 조성물을 형성한다. 적합한 용매는, 도포 온도에서 패브릭의 특성에 악영향을 미치지 않는 한, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0087] 코팅 조성물 내 접착 보조제의 양은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%이다.
- [0088] 당업자에 의해 용이하게 결정될 임의의 적절한 도포 방법을 이용하여 코팅 조성물을 도포할 수 있다. 본원에 사용된 "코팅된"이란 용어는 패브릭에 도포되는 방법을 제한하고자 하는 것이 아니다. 예를 들어, 코팅 조성물은 직물에 도포되어 코팅된 직물, 또는 단방향 패브릭 또는 부직포와 같은 다른 구성을 형성할 수 있고, 이에 따라 섬유층이 접착 보조제로 함침될 수 있다. 본원에 사용된 "~로 함침된"이란 용어는 "~에 삽입된" 뿐만 아니라 "~로 코팅된" 또는 그 밖에 코팅 조성물이 도포된 것과 동의어이다(폴리카보네이트 올리고머는 단지 패브릭의 표면에 있지 않고 패브릭 내로 확산함).
- [0089] 예를 들어, 코팅 조성물은 당업계에 잘 알려져 있는 분무, 롤 코팅, 다이렉트 그라비아, 메이어 로드 및 에어 나이프 시스템에 의해 미처리 패브릭에 도포된 후 건조될 수 있다. 대안적으로, 패브릭은 코팅 조성물을 통해 이동되어 실질적으로 패브릭을 코팅하고 나서 건조될 수 있다. 다른 코팅 기술에서, 패브릭은 코팅 조성물의 조에 디핑, 침액, 또는 침지되고 나서, 용매의 증발 또는 휘발을 통해 건조될 수 있다.
- [0090] 전술한 도포 절차는 적절한 양의 접착 보조제를 패브릭에 도포하기 위해 필요에 따라 수회 반복될 수 있다. 패브릭에 도포된 접착 보조제의 양이 원하는 양을 초과하는 경우, 처리된 패브릭은 물로 세정된 다음 다시 건조될 수 있다. 전술한 세정 및 건조 단계는 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 적절한 양의 접착 보조제를 포함하는 처리된 패브릭을 얻기 위해 수회 반복될 수 있다.
- [0091] 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭이 직물인 경우, 대안적으로, 직물의 개별 섬유는 직조 전 또는 후에 코팅 조성물로 처리될 수 있다. 일반적으로, 패브릭의 직조는 접착 보조제로 섬유를 코팅하기 전에 수행되며, 이로 인해 직물은 접착 보조제로 함침된다. 그러나, 본 발명은 접착 보조제가 섬유에 도포되는 단계 또는 접착 보조제를 도포하는 데 사용된 수단에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 필요하다면, 코팅 조성물이 도포될 패브릭은 패브릭 표면 마무리를 적어도 부분적으로 제거할 수 있는 계면활성제, 또는 섬유 표면에서 후속적으로 도포된 흡착물, 즉 접착 보조제를 강화시킬 수 있는 흡착 강화제와 같은 제제로 전처리될 수 있다.
- [0093] 일 구현예에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은, i) 접착 보조제를 포함하는 코팅 조성물을 미처리 패브릭에 도포하여 습윤 패브릭을 얻는 단계; ii) 습윤 패브릭을 상온 내지 약 150℃ 범위의 온도에서 약 5분 내지 약 180분 동안 건조시키는 단계, iii) 선택적으로, 단계 ii)의 건조된 패브릭에 코팅 조성물을 도포하거나 단계 ii)의 건조된 패브릭을 세정하고, 단계 ii)를 반복하여 건조하는 단계를 포함하되, 단계 iii)은 선택적으로, 적절한 양의 접착 보조제를 포함하는 처리된 패브릭을 얻기 위해 수회 반복되는 방법에 의해 제조된다.
- [0094] 다른 구현예에서, 코팅 조성물은 디핑, 침액, 침지, 또는 분무에 의해 미처리 패브릭에 도포된다.
- [0095] 또 다른 구현예에서, 패브릭층 (b)를 위한 패브릭은, 폴리카보네이트 올리고머 및 용매로 이루어진 접착 보조제를 함유하는 코팅 조성물에 미처리 패브릭을 침지하는 단계; 상온에서 건조시켜 대부분의 용매를 증발시키는 단계; 및 선택적으로, 고온의 오븐에서 더 건조시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 미처리 패브릭이 코팅 조성물에 완전히 습윤되는 한, 침액/침지 시간에 특별한 제한은 없다. 일 구현예에서, 침액/침지 시간은 약 0.05시간 내지 약 2시간이다.
- [0096] 침액/침지 온도는 약 10℃ 내지 약 40℃, 바람직하게는 상온이다. 오븐 건조 온도는 약 80℃ 내지 약 150℃이며, 오븐 건조 시간은 약 5분 내지 약 180분이다.
- [0097] 본 발명의 일 구현예에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 접착 보조제를, 패브릭의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 5 중량%, 또는 6 중량%, 또는 7 중량%, 또는 8 중량%, 또는 9 중량%의 양으로 포함한다. 본 발명의 다른 구현예에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 접착 보조제를, 패브릭의 총 중량을 기준으로, 약 70 중량%, 또는 60 중량%, 또는 50 중량%, 또는 40 중량%, 또는 30 중량% 이하의 양으로 포함한다. 본 발명의 일부 구현예에서, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭은 접착 보조제를, 패브릭의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 6 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 7 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 30 중량%의 양으로 포함한다.
- [0098] 열가소성 복합 라미네이트의 제조
- [0099] 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트(100)는 (a) 상단층(11), (b) 패브릭층(12), 및 (c) 하단층(13)을 순서대로 포함하고, 패브릭층 (b)는 제1 표면(121) 및 제2 표면(122)을 갖는다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상단층 (a)는

패브릭층 (b)의 제1 표면에 결합되고, 하단층 (c)는 패브릭층 (b)의 제2 표면에 결합된다.

- [0100] 복합 라미네이트의 구조를 기술하기 위해 본원에서 사용된 바와 같이, "/"는 각각의 별개의 층을 내부의 인접한 층(들)과 구별하기 위해 사용된다. 따라서, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트의 구조는 (a)/(b)/(c)로 표현될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트를 제조하는 방법에 특별한 제한은 없으며, 이 분야에서의 종래의 공지된 임의의 방법일 수 있다. 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트를 제조하기 위한 적합한 방법은 핫 프레싱, 열 압축 성형, 오토클레이브 성형, 및 더블 벨트 핫 멜트 프레싱을 포함한다. 본 발명의 열 가소성 복합 라미네이트를 제조하기 위한 온도, 압력, 및 시간과 같은 공정 파라미터는 일반적으로 폴리카보네이트 시트 및 패브릭의 재료 특성뿐만 아니라 제조 방법에 의존한다. 당업자는 이에 따라 적절한 공정 파라미터를 결정할 수 있다.
- [0102] 일 구현예에서, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트는 핫 프레싱에 의해 제조된다.
- [0103] 일반적으로, 핫 프레싱은 패브릭층 (b)에 포함된 접착 보조제의 용점보다 적어도 높고, 상단층 (a) 및 하단층 (c)를 위한 폴리카보네이트의 용점보다 50℃ 이하만큼 높은 온도에서 수행될 수 있다.
- [0104] 일 구현예에서, 핫 프레싱은 약 100℃ 내지 약 300℃, 또는 약 150℃ 내지 약 250℃ 범위의 온도, 및 약 0.2 MPa 내지 약 17.4 MPa, 또는 약 0.5 MPa 내지 약 5 MPa 범위의 압력에서 약 0.5분 내지 약 40분, 또는 약 1분 내지 약 20분 동안 수행된다.
- [0105] 핫 프레싱 후 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트는 일반적으로 약 0.1 mm 내지 약 10 mm, 또는 약 0.3 mm 내지 약 5 mm, 또는 약 0.5 mm 내지 약 3 mm의 총 두께를 갖는다. 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트의 총 두께는 상단층 (a) 및/또는 하단층 (c)로 사용하기 위한 폴리카보네이트 시트, 및 다양한 두께의 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭을 이용해 쉽게 조절될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트의 접합 강도는 패브릭층 (b)와 상단층 (a) 사이, 또는 패브릭층 (b)와 하단층 (c) 사이의 전단 강도에 의해 평가된다. 전단 강도가 더 높은 경우, 이는 이들 층 사이의 접합 강도가 더 높다는 것을 의미한다. 본원에 사용된 용어 "전단 강도"는 패브릭층 (b)로부터 상단층 (a) 또는 하단층 (c)를 전단 제거함으로써 GB7124에 따라 측정되는 인장 강도를 지칭한다.
- [0107] 비용 및 제조 용이성을 고려할 때, 본 발명에서 상단층 (a) 및 하단층 (c)를 위한 폴리카보네이트 시트는 동일한 것이 바람직하다. 따라서, 열가소성 복합 라미네이트의 전단 강도 시험은 패브릭층 (b)의 한쪽 면에 대해서만 수행될 수 있다.
- [0108] 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트는 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 접착 보조제 없이 동일한 패브릭을 갖는 비교 라미네이트의 전단 강도에 비해 30% 이상 증가된 전단 강도를 나타낸다. 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트는 바람직하게 비교 라미네이트의 전단 강도에 비해 30%, 또는 60%, 또는 90% 또는 120% 이상 증가된 전단 강도를 나타낸다. 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트는 바람직하게 3.6 MPa, 또는 4.5 MPa 이상의 전단 강도를 갖는다.
- [0109] 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트에 추가 층(들)이 선택적으로 도포될 수 있는데, 예를 들어, 상단층 (a) 위에 자외선 차단 재료의 층이 도포될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트를 포함하거나, 본질적으로 이로 이루어지거나, 이로 이루어지거나, 이로 부터 제조된 물품은 층간 접합 강도가 우수하므로 높은 구조적 완전성을 갖는다. 또한, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트는 단축된 사이클 시간을 통해 공정 효율을 향상시킬 뿐만 아니라(즉, 비용 절감), 열경화성 복합 라미네이트와 비교할 때 나중에 도포하기 위해 필요에 따라 재가공할 기회를 제공한다.
- [0111] 본 발명의 물품은 휴대 전자 장치용 하우징 또는 보호 커버, 휴대품의 외피, 자동 제어 패널용 장식 부품, 또는 스노우보드용 페이스 시트로서 유용하다.
- [0112] 휴대 전자 장치의 예는 휴대용 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 휴대폰, e-리더기, 휴대용 게임기, 휴대용 미디어 플레이어, 또는 디지털 카메라를 포함한다. 휴대폰의 예는 플립폰, 슬라이더폰, 무선 전화, 이동 전화, 스마트폰 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 추가적인 상세한 기술 없이도, 전술한 설명을 이용하는 당업자라면 본 발명을 최대한으로 활용할 수 있을 것으로 여겨진다. 따라서, 다음의 실시예는 단지 예시적인 것으로서, 어떤 방식으로든 본 발명을 제한하지 않는 것으로 해석된다.

- [0114] 실시예
- [0115] 약어 "E"는 "실시예"를 나타내고 "CE"는 "비교예"를 나타내며, 그 뒤의 숫자는 열가소성 복합 라미네이트가 어느 예에서 제조되는지를 나타낸다. 실시예와 비교예는 모두 유사한 방식으로 제조되고 시험되었다.
- [0116] 재료
- [0117] 폴리카보네이트 시트(P1): 상품명 LEXAN[®] 8B35로 SABIC에서 구입한 폴리카보네이트 시트; 이 시트는 100 cm의 폭, 약 0.175 mm의 두께, 및 160℃의 비кат 연화 온도를 갖는다.
- [0118] 폴리카보네이트 중합체(P2): 상품명 LEXAN[®] HF1130-111로 SABIC에서 구입한 폴리카보네이트 펠렛은 1.2의 비중, 약 24706의 M_w (GPC로 측정), 및 디클로로메탄 2 mL 당 약 1 g의 상온 용해도를 갖는다.
- [0119] 미처리 패브릭(U1): 경사 및 위사로서 1500 데니어(1670 dtex)의 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 실(DuPont에서 입수 가능한 KELVAR[®])로 제조된 평직 패브릭, 크기: 7 x 7 엔드/cm², 200 g/m²의 면 밀도, Jiangsu Tianniao High Tech. Co.에서 구입.
- [0120] 미처리 패브릭(U2): 경사 및 위사로서 1200 데니어(1334 dtex)의 폴리(*m*-페닐렌 테레프탈아미드) 실(DuPont에서 입수 가능한 NOMEX[®], 화이트)로 제조된 능직 패브릭, 크기: 9 x 9 엔드/cm², 245 g/m²의 면 밀도, Chomarat Co.에서 구입.
- [0121] 비교 접착 보조제(AA1): 1.08 g/mL의 밀도 및 25,000 cP의 점도(20 rpm)를 갖는 아크릴화 우레탄, Multi-Cure[®] CN3106-E의 상품명으로 DYMAX Corporation에서 구입.
- [0122] AA1 개시제: 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르 약 60 중량%, 에폭시 수지 약 25 중량%, 및 부티르알데히드/아닐린 약 15 중량%의 반응 생성 혼합물, DYMAX Corporation에서 구입한 501E.
- [0123] 디클로로메탄: CH₂Cl₂, CAS No.: 75-09-2, Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd.에서 구입.
- [0124] 메틸 알코올: CH₃OH, CAS No.: 67-56-1, Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd.에서 구입.
- [0125] 수산화나트륨: NaOH, CAS No.: 1310-73-2, Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd.에서 구입.
- [0126] 코팅 조성물 1 내지 5의 제조
- [0127] 코팅 조성물 1(CC1): 어떤 접착 보조제도 없이 디클로로메탄 함유.
- [0128] 코팅 조성물 2(CC2): 접착 보조제(AA1) 15 g을 아세톤 35 g에 첨가하고 교반하여 코팅 조성물(CC2)을 얻었다.
- [0129] 코팅 조성물 3(CC3): 응축기가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에서, 수산화나트륨 1 g을 50 mL의 메탄올 및 100 mL의 디클로로메탄에 첨가하고 용해될 때까지 약 2~5분 동안 교반하였다. 이 염기성 용액을 40℃까지 가열한 다음, 폴리카보네이트 중합체 펠렛(P2) 12 g을 혼합 용액에 첨가하고 10분 동안 교반하였다. 생성된 투명 용액을 실온까지 냉각시키고 분액 깔때기에 붓고 물로 세척하여(3회, 매회 약 150 mL) 잔여 수산화나트륨 및 메탄올을 제거하였다. 폴리카보네이트 올리고머를 함유한 유기상을 뚜껑이 달린 250 mL 유리병에 보관하고, 이를 코팅 조성물 3(CC3)으로서 직접 사용하였다. GPC 측정을 위해 CC3의 한 샘플(1 mL)을 채취하여 M_w 및 다분산도를 측정하였다. 디클로로메탄에 용해된 폴리카보네이트 중합체 펠렛(P2)의 샘플도 GPC 분석을 실시하였다. 데이터는 표 1에 열거되어 있다.
- [0130] 코팅 조성물 4(CC4): CC3에 대해 설명한 것과 유사한 절차로 CC4를 제조하였다. 1 g의 수산화나트륨, 50 mL의 메탄올 및 100 mL의 디클로로메탄을 함유한 염기성 용액을 23℃(상온)로 유지하고, 이어서 폴리카보네이트 중합체 펠렛(P2)을 첨가하고 10분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 탈이온수로 세척하고(3회, 매회 약 150 mL), 단리하고, 보관하여 코팅 조성물 4(CC4)로서 직접 사용하였다. GPC 측정을 위해 CC4의 한 샘플(1 mL)을 채취하여 M_w 및 다분산도를 측정하였다. 데이터는 표 1에 열거되어 있다.
- [0131] 코팅 조성물 5(CC5): CC3에 대해 설명한 것과 유사한 절차로 CC5를 제조하였다. 1 g의 수산화나트륨, 50 mL의 메틸 알코올 및 100 mL의 디클로로메탄을 함유한 염기성 용액을 빙점조(ice bath)를 이용해 0℃까지 냉각시키고, 이어서 폴리카보네이트 중합체 펠렛(P2)을 첨가하고 10분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 탈이

온수로 세척하고(3회, 매회 약 150 mL), 단리하고, 코팅 조성물 5(CC5)로서 보관하였다. GPC 측정을 위해 CC5의 한 샘플(1 mL)을 채취하여 M_w 및 다분산도를 측정하였다. 데이터는 표 1에 열거되어 있다.

표 1

코팅 조성물	P2	CC3	CC4	CC5
접착 보조제: 폴리카보네이트 올리고머	-	AA2	AA3	AA4
분해 온도(°C)	-	40	23	0
M_w	24706	1161	2027	5663
다분산도	1.74	1.31	1.63	4.74

[0132]

[0133] E1 내지 E8 및 CE1 내지 CE3의 열가소성 복합 라미네이트 제조

[0134] 단계 A. 패브릭 처리

[0135] 미처리 패브릭 조각(15 cm x 15 cm)을 약 120°C의 오븐에서 2시간 동안 건조시킨 다음, 미처리 중량(W_0)을 측정하기 위해 저울에 올려 놓았다. 특정 코팅 조성물(약 20 mL)을 함유하는 알루미늄 트레이에 미처리 패브릭을 상온에서 약 10분 동안 완전히 침지시킨 다음, 코팅 조성물 조로부터 제거하였다. 습윤 패브릭을 액체가 떨어지지 않을 때까지 약 30초 동안 수직으로 걸어둔 다음, 오븐에 넣고 약 120°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 패브릭을 실온까지 냉각시키고 무게를 달았다.

[0136] 처리된 패브릭의 중량 증가가 원하는 것보다 많으면, 처리된 패브릭을 수조(약 20 mL)에 약 5분 동안 침지시켰고, 반면 처리된 패브릭의 중량 증가가 원하는 것보다 적으면, 처리된 패브릭을 동일한 코팅 조성물조에 상온에서 약 5분 동안 침지시켰다. 이후, 처리된 패브릭을 수조 또는 코팅 조성물 조로부터 제거하고, 약 120°C에서 추가 2시간 동안 오븐 건조시키고 무게를 달았다. 전술한 도포 절차는 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭이 원하는 양의 접착 보조제를 포함할 때까지 수회 반복될 수 있고, 이는 패브릭의 중량 증가에 의해 계산될 것이다. 각각의 처리된 패브릭에 존재하는 접착 보조제의 양(AA 중량%)은 아래 나타낸 식에 의해 계산하였다.

[0137] $AA \text{ 중량\%} = [(W_n - W_0) / W_n] \times 100$

[0138] 여기서, W_0 는 처리 전 패브릭의 중량이고,

[0139] W_n 은 최종 처리 후 패브릭의 중량이다.

[0140] 비교예 및 작업 실시예에서 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 각각의 패브릭의 접착 보조제의 양 및 처리 세부 사항을 표 2에 명시하였다.

표 2

패브릭 번호	코팅 조성물	미처리 패브릭	AA 증량%	처리 공정
F1	CC1: 디클로로메탄	U1	0	침액(10 분) ^a -건조 ^b
F2	CC2: 아크릴화 우레탄	U1	9.6	침액(10 분)-건조-세정(5 분)-건조
F3	CC3: 40℃에서 분해된 PC	U1	4.9	침액(10 분)-건조-세정(5 분)-건조- 세정(5 분)-건조
F4	CC3: 40℃에서 분해된 PC	U1	9.2	침액(10 분)-건조-세정(5 분)-건조
F5	CC3: 40℃에서 분해된 PC	U1	19.8	침액(10 분)-건조-침액(5 분)-건조
F6	CC3: 40℃에서 분해된 PC	U1	28.4	침액(10 분)-건조-침액(5 분)-건조- 침액(5 분)-건조
F7	CC3: 40℃에서 분해된 PC	U1	37.3	침액(10 분)-건조-침액(5 분)-건조- 침액(5 분)-건조-침액(5 분)-건조
F8	CC4: 23℃에서 분해된 PC	U1	10.1	침액(10 분)-건조-세정(5 분)-건조- 세정(5 분)-건조
F9	CC5: 0℃에서 분해된 PC	U1	9.5	침액(10 분)-건조-세정(5 분)-건조
F10	CC1: 디클로로메탄	U2	0	침액(10 분)-건조
F11	CC3: 40℃에서 분해된 PC	U2	10.0	침액(10 분)-건조-세정(5 분)-건조

^a"0"안의 지속시간은 각 단계의 지속시간을 나타낸다.

^b"-"는 처리 공정의 각 단계를 구별하기 위해 사용된다.

[0141]

[0142] 단계 B. 핫 프레스싱

[0143] 금형(2개의 35 cm x 35 cm x 1.5 cm 스테인리스강 플레이트로 구성)을 구비한 핫 프레스기(PHI 제조)를 사용하여 핫 프레스싱함으로써 작업 실시예 및 비교예의 라미네이트를 제조하였다.

[0144] 상단층 (a) 및 하단층 (c)를 위한 폴리카보네이트 시트를 15 cm x 15 cm의 정사각형으로 자르고, 패브릭층 (b)로 사용하기 위해 단계 A로부터 얻은 처리된 패브릭과 2장의 이형지(35 cm x 35 cm)를 후술하는 바와 같이 적층하였다.

[0145] 우선, 핫 프레스기에서 금형을 190℃까지 예열하였다. 핫 프레스기로부터 금형을 꺼낸 후, 금형을 열고 상부 플레이트를 떼어 놓았다. 첫 번째 장의 이형지를 베이스 플레이트 위에 놓은 다음, 상단층 (a)로 사용하기 위한 폴리카보네이트 시트를 금형의 중앙에 놓았다. 이후, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭, 및 상부층 (c)로 사용하기 위한 폴리카보네이트 시트를 표 3 및 표 4에 명시한 바와 같이 각각의 라미네이트 샘플의 별개의 층에 따라 순차적으로 배치하였다. 이들 층을 제 위치에 배치하여 프리폼을 얻은 후, 두 번째 이형지(35 cm x 35 cm)를 프리폼 위에 놓고, 금형의 상부 플레이트를 다시 제 위치에 놓고 금형을 닫았다. 닫힌 금형을 핫 프레스기에 다시 넣었다.

[0146] 각각의 라미네이트 샘플을 190℃에서 1 MPa의 압력으로 10분 동안 핫 프레스싱하였다. 핫 프레스싱 후, 금형을 핫 프레스기에서 꺼내고, 금형으로부터 상부 플레이트를 제거한 다음, 두 번째 이형지를 제거하였다. 열가소성 복합 라미네이트를 금형으로부터 제거하고, 첫 번째 이형지로부터 분리하고, 상온까지 냉각시켰다.

[0147] CE2의 경우, 패브릭층 (b)와 접촉할 상단층 (a) 및 하단층 (c)의 각각의 표면을 약 0.75 g의 AA1 개시제용 브러시로 도포한 직후 프리폼을 조립하였다.

[0148] 시험 방법

[0149] 분자량 측정: 용리액으로서 테트라하이드로퓨란을 사용하고(30℃, 유량은 1 mL/분) 표준물질로서 폴리스티렌을 사용하여, RI 검출기 및 Stryragel[®] HR 1 컬럼(Waters에서 판매, 5 μm, 7.8 mm x 300 mm)이 있는 Waters eAlliance 2695/2414에서, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 코팅 조성물 CC1 및 CC3 내지 CC5의 Mw를 측정하였

다.

[0150] 두께 측정: 라미네이트 샘플의 두께는 디지털 마이크로미터로 측정하였다. 각각의 시편을 서로 다른 지점에서 6~10회 측정하고, 결과를 평균하여 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[0151] 전단 강도 시험: 각각의 라미네이트 샘플을 레이저 절단기(Han's Laser Technology Industry Group Co. Ltd.에서 구입, 모델: P060)로 절단하여 5개의 시험편(즉, 15 mm x 25.4 mm의 직사각형)을 얻었다. 100 mm(L) x 25.4 mm(W) 크기의 2개의 스틸 플레이트 상에 각각의 시험편을 고정시켰다. 시험편의 상단층 (a) 및 하단층 (c)를 에폭시 수지로 2개의 스틸 플레이트에 개별적으로 접합시키고, 적어도 24시간 동안 에폭시 수지를 경화시켰다. Instron® 재료 시험기(Instron® company에서 제조, 모델: 5567)를 이용하여, 시험 샘플이 부착된 스틸 플레이트를 상부 클램프와 하부 클램프(2716-015) 사이에 고정시키고 단단히 조였다. 상부 클램프는 GB7124에 따라 2 mm/분의 속도 및 5 kN의 하중으로 움직였고, 전단 강도는 N/25.4 mm의 단위로 측정 및 기록하였고, 전단력 데이터를 시험 샘플 면적으로 나누어 전단 강도(MPa)를 계산하였다. 5개 시험편의 전단 강도 데이터를 평균하여 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[0152] 전단 강도의 향상(ΔS): 전단 강도의 향상은 아래 나타난 식에 의해 계산하였다.

[0153]
$$\Delta S \% = [(S_n - S_0) / S_0] \times 100$$

[0154] 여기서, S₀는 기준예의 전단 강도이고,

[0155] S_n은 비교예의 전단 강도이다.

표 3

시료 ID	라미네이트 구조: (a)/(b)/(c) ^b	두께(mm))	패브릭의 접착 보조제의 양	전단 강도(MPa)	전단 강도의 향상(%)
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

^a "*"는 비교예가 전단 강도 향상 계산에 사용된 기준예임을 나타낸다.

^b "/"는 각각의 별개의 층을 인접한 층(들)과 구별하기 위해 사용된다.

[0156]

[0157] 표 3의 결과로부터, 다음과 같은 것이 명백하다.

[0158] E1, CE2 및 CE1의 전단 강도 데이터를 비교하면, 아크릴화 우레탄(9.6 중량%)으로 처리된 패브릭을 갖는 CE2의 라미네이트는 CE1의 라미네이트의 전단 강도보다 22% 증가된 전단 강도를 나타낸 반면, 폴리카보네이트 올리고머(4.9 중량%)로 처리된 패브릭을 갖는 E1의 라미네이트는 41%의 증가를 보였다. 이 결과는 거의 2배 양의 아크릴화 우레탄(일반적으로 알려진 접착 보조제)으로 처리된 패브릭의 경우, 상단층 (a) 및 하단층 (c)를 위한 폴리카보네이트 시트와 방향족 폴리아미드 패브릭 사이의 접합 강도를 향상시키는 데 있어서 폴리카보네이트 올리고머로 처리된 것보다 덜 효과적임을 암시한다. 따라서, CE1의 접합 강도 대비 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트(E1)에서 확인된 접합 강도 증가는 접착 보조제로서 폴리카보네이트 올리고머를 사용했기 때문이라고 할 수 있다.

[0159] E1 내지 E5의 전단 강도 데이터는 또한, 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 패브릭에 존재하는 폴리카보네이트 올리고머의 양을 변화시킴으로써, 본 발명의 열가소성 복합 라미네이트에서 확인된 결과적인 전단 강도 증가도, 비례적이지는 않지만, 변한다는(41%~182%) 것을 보여준다.

- [0160] CE1 대비 E7, E6 및 E2의 전단 강도 데이터를 비교하면, E7, E6 및 E2의 열가소성 복합 라미네이트는 각각 패브릭층 (b)로 사용하기 위한 약 10 중량%의 접착 보조제를 함유한 패브릭(각각 CC5, CC4, 또는 CC3)을 가지며, 모두 CE1의 라미네이트의 전단 강도에 비해 전단 강도의 상당한 증가(37%~182%)를 보였다. 따라서, 폴리카보네이트 올리고머의 Mw도 폴리카보네이트 시트 (a) 및 (c)와 패브릭층 (b)로 사용된 *p*-아라미드 섬유로 이루어진 패브릭 사이의 접합 강도를 향상시키는 데 중요한 역할을 한다.
- [0161] 본 발명의 일 구현예에서, 열가소성 복합 라미네이트는,
- [0162] (a) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 상단층;
- [0163] (b) 방향족 폴리아미드 섬유 및 접착 보조제를 포함하는 패브릭으로 이루어진 패브릭층; 및
- [0164] (c) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 하단층을 순서대로 포함하되,
- [0165] 상단층 (a)는 패브릭층 (b)의 제1 표면에 결합되고, 하단층 (c)는 패브릭층 (b)의 제2 표면에 결합되고;
- [0166] 방향족 폴리아미드 섬유는 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 동중중합체, 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드) 공중합체, 또는 이들의 혼합물로 제조되고;
- [0167] 접착 보조제는 약 500 내지 약 6500, 또는 약 750 내지 약 5100, 또는 약 1000 내지 약 4000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하며;
- [0168] 패브릭에 존재하는 접착 보조제의 양은 패브릭의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 6 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 7 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 30 중량%이다.

표 4

시료 ID	(a)/(b)/(c) ^a 순서의 라미네이트 층 구조	두께(mm)	전단 강도(MPa)	전단 강도의 향상(%)
CE3 ^{a,b}	P1/F10/P1	0.59	1.54	-
E8	P1/F11/P1	0.61	4.52	193

^a "*"는 비교예가 전단 강도 향상 계산에 사용된 기준예임을 나타낸다.

^b "/"는 각각의 별개의 층을 인접한 층(들)과 구별하기 위해 사용된다.

- [0169]
- [0170] 표 4의 결과로부터, 다음과 같은 것이 명백하다.
- [0171] CE3과 E8의 전단 강도 데이터를 비교하면, 폴리카보네이트 올리고머(약 10.0 중량%)로 처리된 패브릭을 갖는 E8의 라미네이트는 놀랍게도 193%의 전단 강도 증가를 나타냈다.
- [0172] 본 발명의 일 구현예에서, 열가소성 복합 라미네이트는,
- [0173] (a) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 상단층;
- [0174] (b) 방향족 폴리아미드 섬유 및 접착 보조제를 포함하는 패브릭으로 이루어진 패브릭층; 및
- [0175] (c) 적어도 하나의 폴리카보네이트 시트로 이루어진 하단층을 순서대로 포함하되,
- [0176] 상단층 (a)는 패브릭층 (b)의 제1 표면에 결합되고, 하단층 (c)는 패브릭층 (b)의 제2 표면에 결합되고;
- [0177] 방향족 폴리아미드 섬유는 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 동중중합체, 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드) 공중합체, 또는 이들의 혼합물로 제조되고;
- [0178] 접착 보조제는 약 500 내지 약 6500, 또는 약 750 내지 약 5100, 또는 약 1000 내지 약 4000의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하며;
- [0179] 패브릭에 존재하는 접착 보조제의 양은 패브릭의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 6 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 7 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 30 중량%이다.
- [0180] 본 발명이 일반적인 구현예들로 예시되고 설명되었지만, 본 발명의 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형 및 대체가 가능하므로, 본 발명이 본원에 나타난 세부 사항들에 한정되는 것은 아니다. 이와 같이, 본원에 개시된 본 발명의 변형 및 균등물은 단지 통상적인 실험을 사용하여 당업자에게 발생할 수 있으며, 이러한 모든

변형 및 균등물은 다음 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 사상 및 범위 내에 있는 것으로 여겨진다.

도면

도면1

