

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	(45) 공고일자	1996년04월23일
B32B 27/32	(11) 공고번호	특1996-0005304
B32B 27/34	(24) 등록일자	1996년04월23일

(21) 출원번호	특1993-0022879	(65) 공개번호	특1994-0008878
(22) 출원일자	1993년10월30일	(43) 공개일자	1994년05월16일
(30) 우선권주장	92-13040 1992년10월30일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	엘프 아토켐 에스. 에이. 앙리 니일 프랑스공화국 92800 뿐또 꾸르 미슐레 4에 8 라데팡스 10		

(72) 발명자	뻬에르 이브 라보렐 프랑스공화국 74270 프라니 에꼴 드 꾸시-에무니 쿨리 미리암 세르브 프랑스공화국 74000 아네시 19 뤼 뒤 빠기에 미셸 뷔아쉐 프랑스공화국 69500 브롱 18 뤼 루이 빼르고 브뤼노 에살리에 프랑스공화국 75006 빠리 13 뤼 뒤 몽빠르나쎄
(74) 대리인	이준구, 박해선

**심사관 : 이희명 (책자공보 제4429호)****(54) 폴리아미드/폴리올레핀 알로이(alloy) 기재 적층물 및 이로부터 얻은 물체****요약**

내용 없음.

**명세서**

## [발명의 명칭]

폴리아미드/폴리올레핀 알로이(alloy) 기재 적층물 및 이로부터 얻은 물체

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리아미드 및 폴리올레핀 알로이(alloy) 및 동시 압출 결합제를 기재로한 적층물 및 이로부터 수득한 물체에 관한 것이다. 본 발명은 특히, 지지체(substrate)를 강화, 보호 및 장식할 목적으로 이들 적층물로 부터 또는 이들을 결합시켜 얻은 물품, 시이트 및 필름에 관한 것이다.

금속, 목재, 열경화성 중합체, 플라스틱 재료등과 같은 각종 지지체를 장식할 경우, 이들 재료는 특별한 성질을 지니고 있어야 한다. 따라서 제품이 사용되는 용도에 따라 먼지, 충격, 적지않은 흡습등과 같은 외부 요인으로부터 장식물을 보호할 필요가 있다.

극한 환경 조건하에서 장기간 안정성을 유지할 수 있는 요구와 더불어 매우 복잡하고 정교한 장식물을 요구하는 경향이 늘어가고 있다. 적당한 장식물을 제공하는 신기술이 개발되고 있다. 이러한 기술로는 특히, 승화성 잉크의 이동, 특히, 승화방법이 있다. 후자에 관해서는 참고로 본 명세서에 일부 내용이 기재된 프랑스공화국 특허 제 2,387,793호에 기재되어 있다.

승화성을 이용한 이러한 장식 기술은 색의 농담 및 상호 흡집, 파손등으로부터의 장식물의 보호를 포함하는 니스칠과 같은 현 기술에 비해 현저한 장점을 지니고 있다.

본 기술에 사용된 재료는 장식물의 지지물로서 작용하며, 또한 금속, 목재, 플라스틱, 열경화성 중합체등의 지지체의 표면을 보호한다.

따라서, 이러한 재료에 여러가지 성질이 요구되고 있다. 필름으로된 시이트는 변화하는 표면(금속, 목재, 중합체)을 보호하고/하거나 장식하도록 고안되어 있으므로, 재료는 과학적으로 내성이 있고, 기계적으로 강해야하며(열 및 한기 모두에 대해), 흡습률이 적어야 한다. 이러한 고유 성질과는 별도로 재료는 가열시 모양이 변화될 수 있어야 하고, 필름 또는 시이트의 지지체에 대한 결합이 열성형 중에 단일 조작으로 가능하거나, 필름에의 매립 성형, 구조물에의 성분의 사출성형등과 같은 어떠한 기술에 의해서도 유리하게 가능하여야 하므로, 재료는 승화 과정중에 이용된 조건에 적합할 필요가 있고, 쉽게 가용한 가공 조건하에서 고품질의 장식물을 얻을 수 있어야 한다.

본 발명은 특히, 승화에 의한 장식 기술에서 사용되도록 고안된 재료를 제공한다.

아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 또는 ABS 중합체가 이러한 목적으로 잘 알려져 있다. 그러나, 이들 중합

체는 온도에 견딜 수 있고, 흡집 및 용매에 의한 손상에 강할 수 있는 성질면에서 불량하며, 비교적 강하여 성형이 용이하지 못하다.

폴리우레탄도 공지되어 있으나, 승화 기술은 이들에 쉽게 적용 할 수 없다. 더욱이, 폴리우레탄의 실질적인 용도는 열가소성 수지류의 용도와는 매우 다르며, 그 이유는, 폴리우레탄이 열가소성 수지류가 지니고 있는 용이한 성형성을 지니고 있지 않기 때문이다.

프랑스공화국 특허 제 2,596,286호에는 폴리아미드 11의 외부층과 서열 폴리아미드-폴리에테르(PEBA)의 중간층으로 구성된 지지체의 용도가 개시되어 있다. 그러나, 이러한 유형의 지지체는, 고온에서, 연질 등 급일때 크리프(creep) 내성의 문제가 있으며, 지지체에 대한 접착에도 문제가 있다.

프랑스 공화국 특허 출원 제 900 74 20호에는 폴리아미드와 개질 폴리올레핀을 기재로한 조성을 상태의 재료로서 중간층을 대체함으로써 프랑스공화국 특허 출원 제 2,596,286호의 발명을 보다 개선시킨 결합 필름이 개시되어 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 결합물은 경제적인 면에서 단점을 지닌 매우 정교한 재료를 사용한다. 또한, 상당한 고온 크리프로 인하여 결합물을 성형하는데에 문제가 있고, 더욱이, 지지율(support)로서 작용하는 지지체가 현저한 돌출부를 지니고 있을때 특히, 열성형이 매우 어렵고, 승화에 의한 장식과 돌출부를 지니고 있을때 특히, 열성형이 매우 어렵고, 승화에 의한 장식과 정의 사이클 시간이 비교적 길다(150°C에서 5분 정도).

외부층을 제공하기 위해, 비개질(PA 6 또는 PA 66) 폴리아미드 또는 충진제 내충격성 개량제등을 첨가하여 다소 개질시킨 것이 많은 장점을 가지고 있으나, 이들 생성물의 잘 알려진 성질인 흡수성은 제품의 치수 변화를 현저하게 일으키며, 기계적 강도를 현저하게 감소시킨다. 폴리아미드 PA6 및 PA6. 6 공중합 아미드 PA 6/6,6 및, 일반적으로 폴리아미드 PA는 한편으로는 극성 용매에 민감하고, 다른 한편으로는 (무기산 및 유기산에 의한) 가수분해 현상에 내성이 약한 것으로 알려져 있다. 폴리프로필렌(PPs)을 사용할 수 있으나, 이들의 기계적 강도(특히, 저온 충격내성 및 내마모성)가 떨어진다. 이들의 내열성은 제한되어 있고, 이들 제품은 승화에 의하거나, 페인트 필름이 지지체에 강하게 부착하여야 함이 요구되는 종래의 페인팅 기술을 사용함으로써 장식을 하는데에 적합하지 못하다. 폴리프로필렌, 또는 일반적으로, 폴리올레핀은 페인팅하기 어렵다고 잘 알려져 있다.

따라서, 종래 기술의 단점을 극복하고, 전술한 기술적 요구사항을 만족시키는 재료가 필요하다.

본 발명은, (ii) 지지체에 결합된 동시 압출 결합제로된 1개 이상의 층을 포함하는 지지체의 강화, 보호 및 장식용 적층물을 제공한다.

PA6/폴리올레핀 또는 PA66/폴리올레핀 알로이, 특히 PA6/PP 또는 PA66/PP는 PA6 또는 PA66보다 매우 적은 수분을 흡수한다. PA6/폴리올레핀 알로이 또는 PA66/폴리올레핀 알로이에 대한 용매는 알려진바 없고, PA/폴리올레핀 알로이의 가수분해에 대한 내성은 상응하는 폴리아미드보다 매우 높다. PA/폴리올레핀 알로이의 화학적 내성은 조성물내에 존재하는 폴리아미드보다 우수하며, 이는 고려되는 폴리아미드에 무관하게 적용된다. 폴리아미드 11 및 12와 비교할때, PA6 또는 PA66 알로이, 또는 공중합아미드 6/66의 폴리프로필렌과의 알로이의 내열성은 매우 높다. 이러한 이유로, PA/폴리올레핀 알로이는 현기술과 비교할때 화학적 비활성, 내열성 뿐아니라, 폴리아미드만을 사용하였을때와 비교하였을때 이들 PA/폴리올레핀 알로이가 제공하는 성질의 독특한 조합뿐아니라, 이들 PA/폴리올레핀 알로이를 사용할 수 있는 높은 작업 온도등의 면에서 현저한 장점을 가지고 있다.

더욱이, PA/폴리올레핀 알로이는 PA를 페인팅하는데에 일반적으로 이용되는 기술, 예를들면:화염에 의한 열에 순간 노출 또는 폴리아미드형 하도. 또는 폴리올레핀에 대한 시도 및 시험된 페인팅 기술. 예를들면:화염에 의한 열에 순간 노출 또는 플라즈마 처리 기술등을 사용하여 페인팅된다.

승화에 의해 얻어진 장식물의 품질은 승화 작용을 수행하는 온도에 따라 증가한다. PA6/폴리올레핀 또는 PA66/폴리올레핀 알로이는 융점이 높기 때문에 승화가 고온에서 이루어진다. 따라서 얻어진 장식물은 낮은 융점 온도에서 폴리프로필렌과 함께 ABS 또는 PA로 부터 출발하여 얻은 것과 비교할때 품질이 매우 좋다.

그럼에도 불구하고, 전술한 PA/폴리올레핀 알로이의 화학적 비활성은 용매 기재 접착제를 사용한 공지의 결합 방법을 사용하여 이들 생성물을 결합시키는 것이 불가능할 정도이다.

PA/폴리올레핀 알로이를 금속 또는 목재 지지체 또는 합성(예를들면, 열경화성) 표면상에 열 및 압력을 적용하여 직접 결합시키는 것은 매우 힘들고, 대부분의 경우에 불가능하다.

따라서, 본 발명은 상용성인 폴리아미드/폴리올레핀 종합체를 포함하는 표면층 2개 이상과 상기 종합체 알로이가 각종 지지체상에 결합될 수 있도록 하는 접착성 결합제 기재층을 포함하는 다층 사이트 또는 적층물을 제공한다.

알로이는 1종 이상의 폴리아미드와 1종 이상의 폴리올레핀으로 구성되어 있으며, 상용화제를 포함한다. 이들 사이트 또는 필름은 쉽게 성형 및 승화 될 수 있으며, 지지체 부분을 강화, 보호 또는 장식하는데에 사용될 수 있다.

이들 적층 또는 다층 구조물은 각종 지지체상에 결합될 수 있고, 용이하게 장식되며, 내열성, 화학적 내성 및 저흡수 경향등의 매우 유용한 조화를 나타내는 특성을 지니고 있다.

본 발명은 이러한 적층을 또는 다층 구조물과, 이들 제조 및 각종 용도, 특히 장식성 및 표면 보호재로서의 용도를 포함한다.

바람직한 구현예에 따르면, 폴리아미드는 알로이의 매트릭스를 형성한다. 이 구현예에서, 폴리올레핀은 매트릭스를 형성하는 폴리아미드 상에 분산된다.

알로이에 있는 폴리올레핀은 분자량이  $10^6$  내지  $10^6$ 인 것이 바람직하고, 폴리프로필렌 PP인 것이 유리하다.

알로이에 있는 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 폴리아미드(예:PA6, PA6.6, PA11, PA12, PA12, 12)의 혼합물인 것이 바람직하며, 폴리아미드가 PA6 또는 PA6.6인 것이 더욱 유리하다.

폴리아미드의 양은 알로이 총량의 25 내지 75중량%, 유리하게는 30 내지 70중량%, 바람직하게는 50 내지 70중량%이다.

폴리아미드/폴리올레핀 중합체 알로이는, 양호한 기계적 성질을 갖기 위해 1종 이상의 상용화제를 포함할 필요가 있다.

이 상용화제는 산기 또는 이의 유도체, 예컨대, 말레산 무수물로 그라프트된 공중합 올레핀 또는 폴리올레핀, 또는 예컨대, 에틸렌 단량체 또는  $\alpha$ -올레핀 단량체 또는, 바람직하게는 디올레핀 단량체를 포함한 카르복실산의 비닐계 에스테르, 불포화 모노- 및 디-카르복실산, 이의 에스테르, 염 및 포화 또는 불포화 디카르복실산의 무수물에서 선택한 공단량체와 함께 포함하는 공중합체로 이루어진다.

"단량체로 그라프트된 중합체"라는 용어는 단량체 형태의 그라프트가 그라프트된 중합체를 의미한다.

폴리올레핀 또는 공중합 올레핀은 주로 폴리에틸렌, 특히, 폴리  $\alpha$ -올레핀, 폴리디올레핀, 에틸렌 및 프로필렌 공중합체 뿐 아니라 스티렌 기재 블록 공중합체, 특히, 폴리스티렌 서열 및 폴리부타디엔 서열(SBS), 폴리스티렌 서열 및 폴리이소프렌 서열(SIS), 폴리스티렌 서열 및 폴리(에틸렌-부틸렌) 서열(SEBS)로 구성된 것들을 의미하며, 말레산 무수물 0.2 내지 0.8중량%를 함유하고, SBS인 경우, 스티렌 30 내지 55중량%를 함유하고, SIS의 경우 15 내지 25%, SEBS의 경우 스티렌 13 내지 32%를 함유한다.

전술한 공중합체는 랜덤 또는 서열 형태로 중합될 수 있으며 직쇄 또는 측쇄 구조를 지닌다.

바람직한 구현예에 따르면, 알로이는 바람직하게는, 말레산 무수물로 그라프트된 폴리올레핀(또는 개질 폴리올레핀)을 함유하는 상용화제를 함유한다. 이 폴리올레핀 또는 개질 폴리올레핀은 예컨대, 말레산 무수물 작용기와 반응할 수 있는 올리고아미드 또는 폴리아미드로 더 그라프트화 될 수 있다.

예컨대, 본 명세서에서 참고로 인용된 프랑스공화국 특허 제 91 03870호에 기재된 하기 조성물을 적당한 PA/폴리올레핀 알로이로서 언급할 수 있다:

A. 분자량이 1,000 내지 1,000,000인  $\alpha$ -올레핀; B. A의 말레산-또는 아크릴산-그라프트화  $\alpha$ -올레핀; C. 분자량이 500 내지 40,000이고, 모노아민화된 올리고아미드 또는 폴리아미드로 이루어진 그라프트  $\alpha$ -올리핀과 올리고아미드 또는 폴리아미드의 아민 작용기와 반응할 수 있는 단량체로 그라프트화된  $\alpha$ -올레핀으로 이루어진 공중합체; D. 지방족 폴리아미드 또는 지방족 폴리아미드의 혼합물; 본 발명의 목적에 의하면, 성분 A, B, C 및 D가 하기 중량비로 존재하는 것이 바람직하다:  $30 \leq A+B+C \leq 65$ ; (여기에서,  $1 \leq A \leq 64$ ); 및  $B+C \leq 1$ ; (여기에서,  $0 \leq B \leq 64$ ); 및  $35 \leq D \leq 70$ ; 및  $A+B+C+D=100$ ; (여기에서,  $0 \leq C \leq 64$ ).

전술한 PA/폴리올레핀 알로이 조성물과 엘라스토머 조성물을 혼합하는 것이 가능하며 이는 임의의 중합체 매트릭스에서 알려진 역할을 수행하고, 이의 목적은 굴곡 탄성을 줄이고 내충격성을 증가시키기 위한 것이다. 이들 엘라스토머는 최종 조성물의 중량의 50중량%이하, 바람직하게는 5 내지 25중량%로 존재하는 것이 좋다. 엘라스토머의 예는 하기와 같다:-말레산 무수물 0.1 내지 2중량%를 함유하는 말레산 그라프트화된 에틸렌 및 프로필렌 고무(EPRm)(본 출원인이 특히 선호하는 것임);-말레산 그라프트화된 에틸렌, 프로필렌, 디엔 단량체 공중합체.(EPDM);-에틸렌, 알킬(메트) 아크릴레이트(예:메틸, 에틸, N-부틸 아크릴레이트)와 임의로, 공중합체 총량의 2 내지 40중량%의 알킬(메트) 아크릴레이트와 0.01 내지 8중량%의 무수물을 함유하는 말레산 무수물로된 공중합체.

각종 성분, 예컨대 충진제, 안료 또는 착색제 및 각종 첨가제와 같은 것을 상기 조성물에 혼합할 수 있다.

충진제의 예로는, 유리 섬유 또는 구체를 언급할 수 있고, 탄소 섬유 및 아라미드 섬유, 탈크, 실리카, 탄산칼슘, 카울린, 세라믹, 알루미늄, 망간 분마 페라이트 및 산화 티탄 분말 및 금속 마무리된 외관을 주는 플레이크 형태의 안료등이 있다.

상용화된 PA/폴리올레핀 알로이 조성을 기재의 충진제 50중량% 이하를 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 충진제는 총량의 40중량% 이하이다. 첨가제의 예로는 UV광 보호제, 형광 중백제, 탈형제, 대전방지제 및 열에 의한 품질저하 방지제가 있다.

조성물은 배합하는 하나의 단계로 제조할 수 있다. 대부분 평균 직경이 5mm이하인 과립 상태인 성분을 용융 상태로, 일반적으로 230 및 300°C의 반죽기에서 일반적으로 혼합한다. 수득된 조성물은 평균직경이 5mm 이하인 과립 형태로 대부분 존재한다. PA 또는 폴리올레핀에 예비 알로이를 혼합 또는 희석하는 여러 단계로 알로이를 제조할 수 있으며, 더욱이, 이 혼합 또는 희석 단계는 성분의 일부가 부착되었을 때 실질적인 압출 단계에서 수행될 수 있다.

어떤 첨가제(착색제, 탈형제, 윤활제등등)은 용융 상태로 이들을 혼합물과 혼합하거나 건조 상태로 수득된 과립과 혼합함으로써 배합될 수 있다.

하기에서, PA/PO 알로에는 전술한 PA/폴리올레핀 알로이를 간략히 명시하기 위해 사용된 용어이다. 상기 정의에 해당하는 PA/PO 알로이는 Elf Atochem에서 제조한 것이다. 이들은 ORGALLOY 상표로 시판되며, PA/PP, PA/PE 및 PA/개질 폴리올레핀 알로이에 해당한다.

동시 압출 결합제는 알로이가 지지체에 결합되도록 고안되고, 최종 단계에서 알로이와의 적층물을 지지체 상에 형성시킨다. 동시 압출 결합제는 때로 열가소성 결합제, 고온 용융 결합제등으로 간주된다.

바람직한 구현예에 따르면, 동시 압출 결합제는 개질 폴리올레핀 또는 불포화 카르복실산 유도체로 개질된(공중합, 3원 공중합 또는 그라프트화) 폴리올레핀의 공중합체이다. 이들 (공)중합올레핀은 다른 폴리올레핀과 혼합하거나 단독으로, 사용할 수 있다.

이러한 조성물을 얻기위해, 미합중국 특허 제 4,452,942호에서는 하기 방법을 교지하고 있다:1) 불포화

카르복실산 유도체 (예: 말레산 무수물)를 폴리올레핀(예: 직쇄 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌) 상에 그라프트화하는 방법; 2) -에틸렌 단독중합체; 또는 -에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체; 또는 -에틸렌과 불포화 에스테르 또는 이의 유도체와의 공중합체; 또는 -이들 폴리올레핀의 혼합물, 또는 상기의 모든 가능한 조합을 포함하는 다른 폴리올레핀과 생성된 그라프트화 (공)중합체를 혼합하는 방법.

동시 압출 결합제를 얻기 위해 폴리올레핀의 혼합물을 직접 그라프트화하는 것이 가능하다. 또 다른 가능성은 라디칼 공중합으로부터 유래된 불포화 카르복실산 유도체를 포함하는 공중합체 또는 삼원공중합체를 결합제로서 사용하는 방법에 있다.

결합제에 사용된 개질 폴리올레핀을 경유하여 실시예에서 언급될 조성물을,

A. 에틸렌,  $\alpha$ -올레핀 또는 임의로 디-올레핀 단량체

B. 카르복실산 비닐 에스테르, 불포화 모노- 및 디-카르복실산 및 이의 에스테르와 염, 및 포화 또는 불포화 디카르복실산 무수물에서 선택한 공단량체 1종 이상과 중합시켜 얻을 수 있다.

올레핀 즉, 올레핀 단량체는 공중합체 총량의 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상을 나타낸다. 본 발명의 공중합 올레핀에 대해 공중합체는 랜덤하게 중합되거나 서열화 될 수 있으며 직쇄 또는 측쇄 구조를 가질 수 있다.

이러한 그라프트화 방법 또는 결합제 조성물의 예는 하기 특허에 기재되어 있으나, 또 다른 것도 있다 : EP-210,307, EP-33,220, EP-266,994, FR-2, 132, 780, EP-171, 777, USP-4,758,477, USP-4,762,890, USP-4,966,810, USP-4, 452, 942, USP-3, 658, 948.

다수의 결합제에서 일반적으로 사용된, 동시 압출 결합제중에서 하기 화학적 조성을 갖는 결합제가 바람직하다 :

- 공중합체 총 중량의 35 내지 80 중량 % 의 에틸렌을 함유하고 그라프트화된 말레산 무수물이 0.01 내지 1 중량 %, 바람직하게는 0.05 내지 0.5% 인 에틸렌/올레핀 공중합체로서 부텐, 헥센, 옥тен으로 공중합되고, 말레산 무수물로 그라프트화된 에틸렌-프로필렌 공중합체와 혼합될 수 있는 에틸렌의 공중합체
- 공중합체 총 중량의 2 내지 40 중량 % 의 비닐 아세테이트, 0.01 내지 0.5 중량 % 의 그라프트화 말레산 무수물 또는 0 내지 10 중량 % 의 삼원 공중합 말레산 무수물을 함유하는 말레산 무수물(말레산 무수물은 그라프트화되거나 삼원 공중합 될 수 있다)이 있거나 없는 에틸렌과 비닐 아세테이트 (EVA)의 공중합체
- 공중합체 총 중량의 2 내지 40 중량 % 의 알킬 (메트) 아크릴레이트 및 0.01 내지 8 중량 % 의 무수물을 함유하는 말레산 무수물과 알킬 (메트) 아크릴레이트 (예 : 메틸, 에틸, t-부틸 아크릴레이트)와 에틸렌의 공중합체.

전술한 정의에 해당하는 결합제는 Elf Atochem에서 제조한 것이다. 이러한 결합제의 하나는 말레산 무수물 그라프트화를 통해 카르복실산기에 의해 개질된 폴리올레핀의 혼합물이다. 이결합제는 OREVAC 18302 또는 OREVAC PP-C 상표의 과립형으로 시판된다. 하기에서, 결합제는 동시 압출 결합제를 나타내고, 전술한 개질 폴리올레핀 조성물을 포함하는 것으로 간주한다.

전술한, 동일한 알로이용 첨가제 및/또는 충진제를 결합제에, 일반적으로 동일 비율로 배합할 수 있다.

용이한 사용, 탁월한 기계적 성질 (특히 저온 충격내성, 내마모성, 흡집 또는 파손 방지성), 탁월한 화학적 비활성 (비공기용매), 및  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $+150^{\circ}\text{C}$ 에서의 치수 안정성, 탁월한 노화 특성 및 결합 및 장식에 대한 탁월한 접합성 (내열성, 크리프 내성) 등으로 인해, 본 발명에 따르는 조성물은 다양한 형태 (성형 또는 압출부품, 압출 필름 및 시이트)로 복합 제품의 보호, 장식 또는 강화, 특히 평평한 지지체 또는 복잡한 모양 또는 성형부품의 보호 및 장식에 사용할 수 있다. 또한 이들은 부품상에 매립성형될 수 있으며 부가적인 부분에 결합될 수 있고, 복잡한 부품상에 열성형될 수 있고, 필름 또는 시이트로 열 밀봉 적층될 수 있다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 최종 적층물을 포함하는 알로이나 결합제로부터 수득된 성형품 또는 압출품 및 시이트 또는 필름을 포함한다. 따라서, 본 발명은 또한, 알로이와 결합제를 사용하여 지지체를 피복하는 각종 방법을 포함한다.

필름 또는 시이트는 공자의 압출 방법, 예를들면, 평압출-압연, 열밀봉 적층 및 압출, 송풍 압출등에 의해 수득될 수 있다. PA/PO 알로이를 사용한 온도는 일반적으로 알로이에 사용된 PA의 융점보다 20 내지  $60^{\circ}\text{C}$  높다. 결합제가 사용된 온도는 일반적으로, 적층물이 정확한 융점을 가질 때, 적층물을 제조하는데에 사용된 결합제의 융점보다 20 내지  $60^{\circ}\text{C}$  높다. "Modern Plastics Encyclopaedia"에 따르면, "필름"은  $250\mu\text{m}$  두께 이하의 평평한 물체이며 "시이트"는 수  $\text{mm}$  두께 이하의 두꺼운 물체이다. 본 명세서에서는, 간단 명료화하기 위해 두 용어를 제품을 명시하는 데에 선택적으로 사용하였다. 사용된 기술에 따라, 필름 또는 시이트는  $10\mu\text{m}$  내지  $5\text{mm}$  또는 그 이상의 두께를 가질 수 있다.

PA/PO 알로이 또는 PA/PO 알로이의 수개의 층, 또는 서로 상용화되고, 저층이 결합제층과 상용가능한 재료로된 수개의 층 및 1층 또는 수개의 결합제층을 동시 압출함으로써, 적층물 또는 2층 또는 다층 구조를 직접얻는다.

필름 또는 시이트 형태의 이 적층물은 본 발명의 범위내에 드는 각종 지지체상에 직접 결합될 수 있다.

본 발명의 구현예에 따르면, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 접착되는 지지체상에 도포된 필름을 얻기 위해 PA/폴리올레핀 알로이와 결합제를 동시 압출함을 특징으로 한다.

필름 형태로 성분들을 압출시키고, 이어서 이 필름들을 열 밀봉 적층시켜 결합함으로써 적층물을 제조할 수 있으며 ; 특히, 평압출 또는 송풍 압출에 의해 제조된 결합제의 시이트는 미리 제조된 PA/PO 알로이의 시이트 상에서 석출되며, 두 시이트는 열을 가하여 가압된다. 고온 압연을 압출기의 출구에서 수행하면,

결합제 필름의 열 밀봉 적층후 즉시 PA/P0 알로이 필름을 압출 제조한 결과가 양호하다.

본 발명의 한 구현예에 따르면, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 PA/폴리올레핀 알로이 필름과 결합제 필름을 제조하고, 이를 필름을 열 밀봉 적층하고, 얻어진 제품을 지지체 상에 적용하여 접착되도록 함을 특징으로 한다.

PA/P0 알로이 또는 알로이들로 이루어진 단층 또는 다층 필름 결합제의 필름은 사용시 가열 (170°C에서 2 내지 3분) 및 가압하여 하나를 다른 하나상에 위치시켜 다른 층들간의 결합이 이루어질 수 있도록 한다.

한 구현예에서, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 PA/폴리올레핀 알로이와 결합제로된 2개의 필름을 제조하고 이를 두 필름을 지지체에 적용하여 접촉되도록 함을 특징으로 한다.

한 구현예에 따르면, 열압, 열밀봉 적층, 또는 매립 성형에 의해 접착이 이루어진다. 온도는 접착이 충분히 될 정도가 되어야 하며, 130°C 이상인 것이 유리하다.

이렇게 얻어진 필름은 경질 요소, 특히 금속성 부분 (예 ; 케이블, 사이트 등등)상에 결합될 수 있으며, 이것은 목재상에, 결합 응집물 또는 합성 물질, 예를들면, 폴리에스테르, 에폭시 수지, ABS공중합체, 폴리스티렌등 (예 ; 폐놀계 결합제와 함께)에 결합될 수 있다. 이를 필름은 전술한 각종 바람직한 기술을 사용하거나 공지 기술을 사용하여 전술한 각종 지지체 상에 결합시킨다.

본 발명은 또한 물품의 또 다른 구현예를 포함한다. 필름이나 사이트가 아닌 모양, 예컨대 예비 성형형태의 성형 또는 압출 부품은 바람직한 기술, 실패할 경우 종래 기술을 사용하여 얻을 수 있다.

성형 부품 또는 압출 부품은 일반적인 사출 성형 또는 동시 압출 (알로이와 결합제의 동시 사출을 이용)에 의해 수득하여, 단일 조작으로 복합물을 얻을 수 있으며, 특정 지지체상에 결합이 요구되는 면에 결합제 층이 있다.

본 발명의 한 구현예에 따르면, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 PA/폴리올레핀 알로이 및 결합제 필름을 성형하고, 이 성형 필름을 지지체 상에 적용하여 접착되도록 함을 특징으로 한다.

이 과정은 2단계로도 가능하며, 알로이를 사출 성형한뒤, 결합제를 그 위에 성형하거나, 역으로 한다.

본 발명의 한 구현예에 따르면, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 PA/폴리올레핀 알로이 필름을 성형하고, 결합제 층을 그 위에 매립성형하거나 그 역으로하고, 얻어진 성형품을 지지체 상에 적용하고, 접착이 이루어지도록 함을 특징으로 한다.

PA/P0 알로이 부품은 단일 사출 성형 또는 단일 압출에 의해 수득될 수 있으며, 결합제로된 사이트 또는 필름은 알로이와 이 지지물을 구성하는 지지체 사이에 내재되어 있다. 고온 결합 조작은 결합제가 지지체에 부착한뒤, 동시에 결합제가 지지체에 결합하며, PA/P0 알로이 사이트가 수득된다. 전술한 부품은 다중 재료 복합 부품일 수 있으며, 이는 동시 사출 성형 또는 동시 압출에 의해 PA/P0 알로이를 PAs, PEs 또는 개질 폴리올레핀 및, 일반적으로, 폴리올레핀 또는 폴리아미드에 결합성을 갖는 것으로 알려진 임의의 열가소성 중합체를 결합시켜 얻을 수 있다.

본 발명의 한 구현예에 따르면, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 PA/폴리올레핀 알로이 필름을 성형하고, 결합제의 필름을 제조하고 결합제의 필름을 성형된 알로이 부품과 지지체 사이에 삽입하여, 결합이 일어나도록 함을 특징으로 한다.

단일 - 또는 다중 재료 사출 성형 부품 또는 압출 부품은 또한, 결합제 층으로 미리 덮은 지지물로 구성된 지지체 상에 놓은 후 열 밀봉 적층. 동시 사출 성형 또는 매립 성형 조작하여 접착시킬 수 있다.

본 발명의 한 구현예에 따르면, 지지체를 피복하여 강화, 보호 및 장식하는 방법은 PA/폴리올레핀 알로이 필름을 성형하고, 지지체를 결합제 층으로 피복하고, 성형된 알로이 부품을 결합제층으로 피복된 지지체 상에 적용함으로써 결합이 이루어짐을 특징으로 한다.

또 다른 구현예에 따르면, 가열, 가압하거나, 열 밀봉 적층하거나 매립성형함으로써 접착이 이루어진다. 적당한 온도가 이용되어야 하는데, 130°C 이상인 것이 유리하다.

임의의 적당한 방법을 사용하여 적층체를 형성시킨뒤, 이것을 금형에 넣어 지지체를 구성하는 필러를 사출 성형한다.

일반적으로, 접착과 동시에 매립성형 또는 열성형하거나, 열성형한후 접착함으로써 적층물을 지지체상에 고정시킨다.

본 발명의 재료는 승화성 잉크 이동 프린팅 기술, 특히 프랑스공화국 특히 제 2,387,793호에 기재된 방법을 사용하여 장식할 수 있다.

이들 재료의 장식은 스크린 프린팅, 페인팅 또는 니스칠, 고온 이동, 패딩, 잉크 제트 프린팅, 레이저 조각과 같은 다른 기술을 사용하여 수행할 수 있으나, 이러한 모든 장식 기술을 본 발명에 포함되는 모든 필름에 그리고 이로부터 유도된 성형물 또는 물품에 적용할 수 있음을 인지하여야 한다.

이들의 장식 및 보호의 질을 보다 더 향상시키기 위해, 투명하거나, 반투명한 PA/P0 알로이 (착색제가 없거나 소량으로만 함유하는)로 된 층과 PA/P0 알로이 또는 다른 비율로 성분을 함유하는 알로이 또는 상용성 알로이 또는 PA/P0 알로이 제조에 사용한 것과 회학적 구조가 같거나 동일한 PA로 이루어진 불투명한 층과 결합시켜 2중 층을 외부에 제공할 수 있다. 불투명한 층은 백색인 것이 바람직하다. 승화에 의해 제공된 장식물의 명도 및 채도는 강화될 것이다. 이러한 다층 필름 또는 사이트는 쉽게 동시 압출되고, 외부 알로이 층과 내부의 채색된 알로이 층을 접착시키기 위해 동시에 압출 결합제를 사용할 필요가 없다. 결합제와 접촉하는 층은 상호간에 반응성이 있음에 주의 하여야 한다.

본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 적층물은 알로이 층이 2층 이상으로 구성되며, 이들 층의 1층 이상

은 전술한 알로이로 이루어지고, 결합제와 접착하고 착색 첨가제를 함유함을 특징으로 한다. 착색 첨가제는 불투명제 일수 있다. 이렇게 얻은 다층 구조물은, 한 층이 PA/PO 알로이 층이고, 다른 층(들)이 알로이거나, 결합제를 사용할 필요 없이 함께 접착한다는 의미에서 다른 상용성 재료이다. 비상용성 물질을 사용하고, 결합제층을 사용하여 이들을 함께 결합시킬 수 있다.

전술한 구현예에 따르면, 투명한 층은 두께가 약 0.1 내지 약 1mm이고, 불투명한 층은 약 0.3 내지 약 2mm이다. 이 층은 반투명한 층을 통해 승화에 의해 장식될 수 있다. 장식물은 일정 두께의 투명한 층에 의해 보호되고 불투명한 층에 의해 향상된다. 후자는 지지물을 형성하는 지지체로서 차폐 효과를 나타낸다. 승화 작용은 적층체, 필름 또는 성형 부품에 어느때에도 수행할 수 있다.

따라서 본 발명의 한 구현예에 따르면, 동일 또는 상이 할 수 있는 알로이의 층의 두께는 0.1 내지 1mm, 바람직하게는 0.15 내지 0.8mm이다. 이 구현예에서, 결합제 층의 두께는 0.1 내지 1mm, 바람직하게는 0.15 내지 0.5mm이다.

또한 보호 및 장식 효과의 질을 향상시킬 목적으로, 결합제층이 불투명한 층이거나, 채색된 층인 적층물을 제공하는 것이 유리하다. 이러한 불투명하거나 채색된 층은 백색인 것이 바람직하고; 이색은 종래 안료, 예컨대 산화 티탄을 사용하여 얻을 수 있다. 승화에 의해 얻은, 불투명한 층에 의해 향상된 폴리아미드층의 두께에 가해진 장식성 효과의 색의 명도 및 채도는 강화될 것이고, 이러한 구현예에서, 단일층의 알로이가 있다. 이러한 적층물은 종래 방법으로 수득되며, 어떠한 부수적인 문제도 없다.

본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 적층물은 결합제의 층이 착색 첨가제를 함유함을 특징으로 한다. "착색 첨가제"는 불투명화제를 포함한다.

이 구현예에서, 알로이 층의 두께는 0.1 내지 1mm, 바람직하게는 0.15 내지 0.8mm이고, 결합제 층의 두께는 0.1 내지 1mm, 바람직하게는 0.15 내지 0.5mm이다.

본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 적층물은 최종 두께가 0.2 내지 2mm, 바람직하게는 0.4 내지 1.3mm이다.

더욱이, 금속, 수지, 특히 에폭시수지 또는 폴리에스테르를 기재로한 층 또는 웨브와 같은 강화층을 본 발명의 생성물과 함께 결합 할 수 있다. 사용한 기술에 따라, 접착이 되면, 수지의 가교 결합이 일어날 수 있다. 비가교 결합 수지로 험침된 섬유 매트를 사용하고, 가교 결합이 성형중에 일어날 때 특히 유리하다.

본 발명은 PA/PO 알로이와 극성 또는 비극성 지지체와 결합시키는 모든 제품에 적용된다. 전술한 지지체와는 별도로, PA/PO 알로이와 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀과 결합된 다층 필름 또는 성형 부품으로된 설비를 언급할 수 있다.

얻어진 다층 필름을 사용하는 분야 중에서, 특히 하기 분야를 언급할 수 있다.

-자동차 분야, 예컨대, 대쉬보드, 암레스트, 도어 트림등과 같은 내부 자체 이음부 설비 및 윙, 도어, 휠 트림, 범퍼 또는 오버라이더와 같은 차량의 외부 차체 설비

-가전 분야, 예를들면, 세탁기 상부, 체중계용 저울등;

-보건 분야, 화장실용 커버, 용기, 선반 및 수건 걸이;

-전기 전자 분야, 특히 콘트롤 박스용 프론트 판넬, 매뉴얼 콘트롤, 디스플레이판 등의 설비;

-가구재 분야, 예를들면, 컵판의 도어, 창, 주방 기구, 벽 보호재, 광고판;

-스포츠 분야, 편보드, 보트의 데크, 수상 스키 또는 원드서핑 장치등의 보호 또는 장식용으로 사용될 수 있는 제품.

성형 부품은 하기의 다수의 적용 분야에서 사용될 수 있다 :

-기초 신발 또는 신발창에 첨가된 강화 부분 또는 부분들의 제조를 위한 신발 분야;

-모델 명판, 콘트롤 버튼, 범퍼 부분등의 크기가 변화하는 제품 제조를 위한 자동차 분야;

-콘트롤 버튼, 장식성 또는 구조적 부분의 제조용 가전 분야;

-장식 또는 조종 부품등의 가구분야.

본 발명은 또한, 전술한 적층물을 사용하여 얻은 필름, 이러한 적층물로 피복한 지지체에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 승화 기술을 사용하여 장식용으로 이러한 적층물을 이용하는 것을 포함한다.

승화 장식 기술에 따르면, 장식 단계는 경우에 따라, 적층물을 지지체에 고정시키기 전 또는 고정시킨 후에 수행할 수 있고, 후자의 경우, 지지체는 일반적으로 단순한 모양을 갖는다.

하기 실시예로 본 발명을 보다 상세히 설명하겠다.

[실시예 1]

드로를 바아 및 조절립이 있는 "웃걸이" 형 압출 다이 (폭 1m)가 장치된 2 개의 압출기 A 및 B가 설치된 평평한 동시 압출 기계, 카우프만(Kaufman)형 연장 박스에서 PA/PP 알로이(Orgalloy R6000)와 결합제 층(Orevac 18302)으로 된 2중층 사이트를 제조한다. Elf Atochem에서 시판되는 Orgalloy R6000은 하기 특성을 갖는다 :

· 용융 유동 지수 (235°C, 2.16 kg)

6~12

· 밀도

1.03~1.04

· 샤르피 (Charpy) 놋치 충격 시험 15~27 kJ/m<sup>2</sup>

(ISO 표준 179)

· 23°C~50% RH에서의 평형 굴곡 탄성을 1400~1700 MPa

(ISO 표준 178)

· 50% RH, 23°C에서의 평형 수분 함량 1.2~1.5%

· 융점 (ISO R1218) 220°C

Elf Atochem에서 시판된 OREVAC은 하기 특성을 갖는 말레산 무수물 그라프트화 저밀도 폴리에틸렌형 동시 압출 결합제이다 :

· 밀도 (ISO 1183) 0.91

· 용융 유동 지수 (ASTM D1238) 0.89 g/10분

· 융점 (ISO R1218) 117°C

· 쇼어 A 경도 (ISO R868) 48

· 인장 탄성을 (ISO R527) 44 MPa

압출 조건은 하기와 같다 :

-압출기 A-PA/PP 알로이(ORGALLOY R6000)

· 압출기 직경 90mm

· 길이/직경 비율 28/1

· 압출 온도 230/240/250/255

-압출기 B-말레산 무수물 그라프트화 폴리에틸렌 기재 결합제(OREVAC 18302)

· 압출기 직경 45mm

· 길이/직경 비율 24/1

· 압출 온도 210/220/230/255

다이 간격은 3mm로 고정하고, 압연 로울러 간격은 2.5mm이다. 압연 로울러 온도는 하기와 같다 :

· 상부 로울러 20°C

· 중간 로울러 60°C

· 하부 로울러 40°C

0.8mm의 ORGALLOY R6000 및 0.2mm의 OREVAC 18302를 포함하는 두께 1mm의 2중층 시이트를 얻는다 (연신 속도 : 1m/분). 130°C 내지 150°C 간에서 3 내지 5분간 고온 프레싱하여 유리 섬유 강화 에폭시 또는 폴리에스테르 구조물상의 결합물을 얻는다. 폭이 50mm이고 길이가 250mm인 샘플로 T박리 시험을 수행한 결과 중간의 결합은 양호한 것으로 검사되었다. 절단 칼날은 박리를 시작하는데에 사용된다. 5회 시험한 평균 값은 11.7N/mm 이었다. 하기와 같은 특성을 갖는, Elf Atochem에서 시판되는 ORGALLOY RS60ES로, 본 실시예에서의 ORGALLOY R6000을 대체하면 24 N/mm보다 좋은 값이 얻어진다.

· 용융 유동 지수 (235°C, 2.16 kg) 1.0~2.0

· 밀도 1.03~1.04

· 샤르피 놋치 충격 시험 20~30 kJ/m<sup>2</sup>

(ISO 표준 179)

· 23°C~50% RH에서의 평형 굴곡 탄성을 1400~1700 MPa

(ISO 표준 178)

· 50% RH, 23°C에서의 평형 수분 함량 1.2~1.5%

· 융점 220°C

(ISO R1218)

[실시예 11]

실시예 1에 기재된 기계를 사용하여 PA/PP 알로이 (ORGALLOY RS600)층, 산화 티탄 (RESNO TL 화이트)을 배하하여 백색으로 만든 폴리아미드 6층 및 OREVAC 18302 결합제로 이루어진 3층 구조물을 만든다.

Elf Atochem에서 시판된 RESNO TL. 폴리아미드 6기재 수지는 하기 특성을 갖는다 :

· 밀도 (ISO R1183) 1.13~1.14

· 샤르피 놋치 충격 시험 6~9 kJ/m<sup>2</sup>

(ISO 표준 179)

· 23°C~50% HR에서의 평형 굴곡 탄성을 (ISO 표준 178)	1100~1300 MPa
· 50% RH, 23°C에서의 평형 수분 함량	2.3~2.8%
본 실시예에서는, 산화 티탄을 함유하는 폴리스티렌 마스터 배치 2중량부와 RA6 98 중량부를 반죽기에서 혼합하여 백색 생성물을 얻는다.	

압출 조건은 하기와 같다 :

-압출기 A-PA/PP 알로이 (ORGALLOY RS6000)

· 압출기 직경	90mm
· 길이/직경 비율	28/1
· 압출 온도	230/240/250/255

-압출기 B-백색 열 및 광 안정화 폴리아미드 6(RESNO TL 화이트)

· 압출기 직경	45mm
· 길이/직경 비율	24/1
· 압출 온도	230/240/250/255

-압출기 C-말레산 무수물 그라프트화 폴리에틸렌 기재 결합제 (OREVAC 18302)

· 압출기 직경	45 mm
· 길이/직경 비율	24/1
· 압출 온도	210/220/230/250

다이 간격은 3 mm로 고정하고, 압연 로울러 간격은 2.5mm이다. 압연 로울러 온도는 하기와 같다 :

· 상부 로울러	20°C
· 중간 로울러	60°C
· 하부로울러	40°C

0.3mm의 ORGALLOY RS 6000, 0.7mm의 RESON TL 화이트 및 0.2mm의 OREVAC 18302를 포함하는 1.2mm 두께의 2중층 사이트를 얻는다 (연신 속도 : 1m/분). 130°C 내지 150°C 간에서 3 내지 5분간 고온 프레싱하여 유리 성유 강화 에폭시 또는 폴리에테르 구조물상의 결합물을 얻는다. 폭이 50mm이고 길이가 250mm인 샘플로 T 박리 시험을 수행한 결과 층간의 결합은 양호한 것으로 검사되었다. 절단 칼날은 박리를 시작하는데에 사용된다. 5회 시험한 평균 값은 10 N/mm이었다.

[실시예 111]

실시예 1에 기재된 기계를 사용하여,

-PA/PP 알로이(ORGALLOY RS 6000) 층,

-OREVAC 9314형 (Elf Atochem에서 시판, 이 결합제는 에틸렌과 비닐 아세테이트의 말레산 그라프트화 공중합체이다)의 결합제층 및

-폴리에틸렌의 층 (1020 FN 24)을 포함하는 3층 구조물을 압출한다.

Elf Atochem에서 제조된 ORGALLOY RS 6000은 하기 특성을 갖는다 :

· 용융 유동 지수(235°C, 2.16 kg)	4~9
· 밀도	1.04~1.05
· 샤르피 놋치 충격 시험	15~27 kJ/m <sup>2</sup>

(ISO 표준 179)

· 23°C~50% HR에서의 평형 굴곡 탄성을  
(ISO 표준 178)

(ISO 표준 178)

· 50% RH, 23°C에서의 평형 수분 함량

1.2~1.5%

· 융점 (ISO R1218)

220°C

Elf Atochem에서 시판된 LACQTENE 1020 FN 24로 알려진 저밀도 폴리에틸렌은 하기 특성을 갖는다 :

· 용융 유동 지수 (190°C, 2.16kg)	1.5~4
· 밀도	0.91~0.93
· 파열시 신장을 (ISO 표준 R527)	>400%
· 인장 탄성을 (ISO 표준 R527)	200~400 MPa

· 비카점 (ISO R306) 90~100°C

압출 조건은 하기와 같다 :

-압출기 A-PA/PP 알로이 (ORGALLOY R6000)

· 압출기 직경 90mm

· 길이/직경 비율 28/1

· 압출 온도 230/240/250/255

-압출기 B-말레산 무수물 그라프트화 폴리에틸렌 기재 결합제 (OREVAC 9314)

· 압출기 직경 45mm

· 길이/직경 비율 24/1

· 압출 온도 200/210/220/240

-압출기 C-폴리에틸렌 (1020 FN 24)

· 압출기 직경 45 mm

· 길이/직경 비율 241/1

· 압출 온도 165/170/190/190

다이 간격은 3mm로 고정하고, 압연 로울러 간격은 2.5mm 이다. 압연 로울러 온도는 하기와 같다 :

· 상부 로울러 20°C

· 중간 로울러 60°C

· 하부 로울러 40°C

0.3mm의 ORGALLOY RS 6000, 0.2mm의 OREVAC 9314 및 0.7mm의 폴리에틸렌 1020 F 24를 포함하는 두께 1.2mm의 3층 사이트를 1m/분의 연신 속도로 얻는다. 박리 시험(실시예 II 참조)을 수행하여 층간의 접착을 검사한 결과는 양호하였고 12 N/mm 보다 좋았다.

#### [실시예 IV]

실시예 I에 기재된 기계를 사용하여,

-PA/PP 알로이 (ORGALLOY RS 6000) 층,

-10 중량 %의 에틸렌 및 프로필렌 말레산 개질 공중합제 (EPR<sub>m</sub>)를 배합하여 개질시킨 알로이 층. 얻어진 조성물에 산화 티탄 (ORGALLOY R60 E10 화이트)을 첨가하여 백색이 되도록 한다. 및

-OREVAC 18302 결합제 층

을 포함하는 3층 구조물을 압출한다.

Elf Atochem에서 제조된 ORGALLOY RS60 E10은 하기 특성을 갖는다 :

· 밀도 (ISO R1183) 1.00~1.05

· 샤르피 놋치 충격 시험 25~35 kJ/m<sup>2</sup>

(ISO 표준 179)

· 23°C~50% RH에서의 평형 굴곡 탄성을 1200~1300 MPa

(ISO 표준 178)

· 50% RH, 23°C에서의 평형 수분 함량 1~1.4%

본 실시예에서는, 산화 티탄을 함유하는 폴리스티렌 마스터 배치 2중량부와 ORGALLOY R60 E10 98 중량부를 반죽기에서 혼합하여 백색 생성물을 얻는다.

압출 조건은 하기와 같다 :

-압출기 A-PA/PP 알로이 (ORGALLOY R6000)

· 압출기 직경 90mm

· 길이/직경 비율 28/1

· 압출 온도 230/240/250/255

-압출기 B-PA/PP 백색 알로이 (ORGALLOY R60 E10 화이트)

· 압출기 직경 45mm

· 길이/직경비율 24/1

· 압출 온도 230/240/250/255

-압출기 C-말레산 무수물 그라프트화 폴리에틸렌 기재 결합제 (OREVAC 18302)

· 압출기 직경	45mm
· 길이/직경비율	241/
· 압출 온도	210/220/230/250

다이 간격은 3mm로 고정하고, 압연 로울러 간격은 2.5mm이다. 압연 로울러 온도는 하기와 같다 :

· 상부 로울러	20°C
· 중간 로울러	60°C
· 하부 로울러	40°C

0.3mm의 ORGALLOY RS 6000, 0.7mm의 ORGALLOY R60 E10 및 0.2mm의 OREVAC 18302를 포함하는 두께 1.2mm의 3층 시이트를 얻는다(연신 속도 : 1/m분). 130°C 내지 150°C 간에서 3 내지 5분간 고온 프레싱하여 유리 섬유 강화 에폭시 또는 폴리에스테르 구조물상의 결합물을 얻는다. 폭이 50mm이고 길이가 250mm인 샘플로 T 박리 시험을 수행한 결과 층간의 결합은 양호한 것으로 검사되었다. 절단 칼날은 박리를 시작하는데에 사용된다. 5회 시험한 평균 값은 11N/mm이었다.

#### [실시예 V]

실시예 I에 기재된 기계를 사용하여,

-PA/PP 알로이 층(ORGALLOY RS 6000) 및

-OREVAC 18302 결합제층

을 포함하는 2층 구조물을 압출한다.

Atochem에서 시판된 ORGALLOY LE6000은 하기 특성을 갖는다 :

· 밀도 (ISO R1183)	1.00~1.05
· 샤르피 놋치 충격 시험	50~60 kJ/m <sup>2</sup>
(ISO 표준 179)	
· 23°C~50% RH에서의 평형 굴곡 탄성을	1000~1100 MPa
(ISO 표준 178)	
· 50% RH, 23°C에서의 평형 수분 함량	1.2~1.5%

압출 조건은 하기와 같다 :

-압출기 A-PA/PE 알로이 (ORGALLOY R60000

· 압출기 직경	90mm
· 길이/직경 비율	28/1
· 압출 온도	230/240/250/255

-압출기 B-말레산 무수물 그라프트화 폴리에틸렌 기재 결합제 (OREVAC 18302)

· 압출기 직경	45mm
· 길이/직경 비율	24/1
· 압출 온도	210/220/230/250

다이 간격은 3mm로 고정하고, 압연 로울러 간격은 2.5mm이다. 압연 로울러 온도는 하기와 같다 :

· 상부 로울러	20°C
· 중간 로울러	60°C
· 하부 로울러	40°C

0.8mm의 ORGALLOY LE6000, 0.3mm의 OREVAC 18302를 포함하는 두께 1.1mm의 2중층 시이트를 얻는다(연신 속도 : 1/m분). 130°C 내지 150°C 간에서 3 내지 5분간 고온 프레싱하여 유리 섬유 강화 에폭시 또는 폴리에스테르 구조물상의 결합물을 얻는다. 폭이 50mm이고 길이가 250mm인 샘플로 T 박리 시험을 수행한 결과 층간의 결합은 양호한 것으로 검사되었다. 절단 칼날로 절단을 개시한다.

5회 시험한 평균 값은 11 N/mm보다 좋았다.

NF-76-112("클라이밍 드럼" 법) 표준에 따르면, 상기 실시예에서 접착은 10 N/mm 보다 좋은 것으로 검사되었다.

#### (57) 청구의 범위

**청구항 1**

(i) 상용화제를 함유하는 폴리아미드/폴리올레핀 알로이로 된 1개 이상의 층과 (ii) 지지체와 접촉된, 동시 압출 결합제로 된 1개 이상의 층을 포함하는 지지체의 강화, 보호 및 장식용 적층물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 폴리아미드가 알로이의 매트릭스를 구성하는 적층물.

**청구항 3**

제1항 또는 2항에 있어서, 알로이 중의 폴리올레핀이 폴리프로필렌 PP인 적층물.

**청구항 4**

제1항 또는 2항에 있어서, 알로이 중의 폴리아미드가 PA6 또는 PA 6, 6인 적층물.

**청구항 5**

제1항 또는 2항에 있어서, 폴리아미드가 알로이의 30 내지 70 중량 % 인 적층물.

**청구항 6**

제1항 또는 2항에 있어서, 상용화제가, 카르복실산 작용기 또는 이 작용기의 유도체가 그라프된 (공) 종합 올레핀을 포함하는 적층물.

**청구항 7**

제1항 또는 2항에 있어서, 알로이가 A. 분자량이 1,000 내지 1,000,000 인  $\alpha$ -올레핀 ; B. A의 말레산 또는 아크릴산 그라프트화  $\alpha$ -올레핀 ; C. 분자량이 500 내지 40,000이고 모노아민화된 올리고아미드 또는 폴리아미드로 이루어진  $\alpha$ -올레핀 및 올리고아미드 또는 폴리아미드의 아민 작용기가 반응할 수 있는 단량체로 그라프트화된  $\alpha$ -올레핀의 그라프트화 공중합체 ; 및 D. 지방족 폴리아미드 또는 지방족 폴리아미드의 혼합물 ; 을 함유하고, 성분 A, B, C 및 D가 하기 비율로 존재함을 특징으로 하는 적층물 :  $30 \leq A+B+C \leq 65$  ;  $1 \leq A \leq 64$  ;  $B+C > 1$  ;  $0 \leq B \leq 64$  ;  $35 \leq D \leq 70$  ;  $0 \leq C \leq 64$ .

**청구항 8**

제1항 또는 2항에 있어서, 동시 압출 결합제가 불포화 카르복실산 유도체로 개질된 폴리올레인 적층물.

**청구항 9**

제1항 또는 2항에 있어서, 동시 압출 결합제가, A. 에틸렌,  $\alpha$ -올레핀 또는 디-올레핀 단량체, 및 B. 포화 카르복실산 비닐 에스테르, 불포화 모노- 및 디-카르복실산 및 이의 에스테르 염 및 포화 불포화 디-카르복실산 무수물로부터 선택한 1종 이상의 공단량체를 중합시켜 수득한 조성물을 함유함을 특징으로 하는 적층물.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서, 동시 압출 결합제에서, 올레핀 기재 단량체가 결합제 총량의 50 중량% 이상인 적층물.

**청구항 11**

제1항 또는 2항에 있어서, 결합제의 층이 착색 첨가제를 함유하는 적층물.

**청구항 12**

제1항 또는 2항에 있어서, 적층물의 최종 두께가 0.2 내지 2mm인 적층물.

**청구항 13**

제1항 내지 12 항중 어느 한 항에서 청구한 적층물로 피복시킨 지지체.

**청구항 14**

제1항 내지 12 항중 어느 한 항에서 청구한 적층물로서, 승화 기술을 이용한 장식용 적층물.

**청구항 15**

지지체상에 적층물을 매립 성형함을 특징으로 하는, 지지체 상에 제1항에서 청구한 적층물을 강화, 보호 및 장식하는 방법.

**청구항 16**

제12항에 있어서, 적층물의 최종 두께가 0.4 내지 1.3mm인 적층물.

**청구항 17**

접착시킴과 동시에 적층물을 열성형함을 특징으로 하는, 지지체상에 제1항에서 청구한 적층물을 강화, 보호 및 장식하는 방법.

**청구항 18**

적층물을 열성형한 후 접착시킴을 특징으로 하는, 지지체상에 제1항에서 청구한 적층물을 강화, 보호 및 장식하는 방법.