



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0089346
(43) 공개일자 2011년08월05일

(51) Int. Cl.

D04H 1/42 (2006.01) D04H 1/54 (2006.01)
D21H 13/26 (2006.01) D21H 27/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7013480

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년11월10일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년06월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/063854

(87) 국제공개번호 WO 2010/056659
국제공개일자 2010년05월20일

(30) 우선권주장

61/114,720 2008년11월14일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 별명자

래비트, 미하일, 알.
미국 23059 베지니아주 글렌 알렌 도린 힐 코트
5120

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 개선된 압축 성능을 가진 시트 구조체를 제조하는 방법

(57) 요 약

본 발명은 시트 구조체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은 a) 열안정성 플록(floc)과 적어도 10 중량%의 아라미드 피브리드(fibril)를 포함하는 복수의 플라이 - 여기서, 상기 플라이들은 추가로 25 내지 95 부피%의 기공률(void content)과 1.5 내지 7 중량%의 함수율(moisture content)을 가짐 - 를 조합하는 단계; b) 플라이들을 함께 열 라미네이팅하기 위하여 조합된 복수의 플라이들을 온도가 섭씨 250 내지 400도인 가열된 프레스에 제공하는 단계; c) 플라이들을 섭씨 250 내지 400도의 온도에서 가열하면서 적어도 1.3 MPa의 압력에서 플라이들을 압축시킴으로써 가열된 프레스에서 복수의 플라이를 열 라미네이팅하여 시트 구조체를 형성하는 단계; 및 d) 시트 구조체를 섭씨 100도 미만의 온도로 냉각하면서 시트 구조체 상에 적어도 1.3 MPa의 일정한 압력을 유지하는 단계를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 열안정성 플록(floc)과 적어도 10 중량%의 아라미드 피브리드(fibril)를 포함하는 복수의 플라이 - 여기서, 상기 플라이들은 추가로 25 내지 95 부피%의 기공률(void content)과 1.5 내지 7 중량%의 함수율(moisture content)을 가짐 - 를 조합하는 단계;
 - b) 플라이들을 함께 열 라미네이팅하기 위하여 조합된 복수의 플라이들을 온도가 섭씨 250 내지 400도인 가열된 프레스에 제공하는 단계;
 - c) 플라이들을 섭씨 250 내지 400도의 온도에서 가열하면서 적어도 1.3 MPa의 압력에서 플라이들을 압축시킴으로써 가열된 프레스에서 복수의 플라이를 열 라미네이팅하여 시트 구조체를 형성하는 단계; 및
 - d) 시트 구조체를 섭씨 100도 미만의 온도로 냉각하면서 시트 구조체 상에 적어도 1.3 MPa의 일정한 압력을 유지하는 단계
- 를 포함하는, 시트 구조체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 c)와 단계 d)에서의 압력이 동일한 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 열 라미네이팅과 냉각은 실질적으로 일정한 압력 하에서 시트 구조체를 유지하면서 가열 구역과 냉각 구역을 가진 벨트 프레스(belt press) 상에서 실시되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 냉각 후 시트 구조체는 냉각 단계 d) 후에 적어도 1 중량%의 함수율을 갖는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 라미네이팅 압력, 라미네이팅 온도, 및/또는 시간은 최종 시트 구조체가 30 부피% 이하의 기공률을 갖도록 선택되는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 라미네이팅 압력, 라미네이팅 온도, 및/또는 시간은 최종 시트 구조체가 25 부피% 이하의 기공률을 갖도록 선택되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 아라미드 피브리드는 폴리(메타페닐렌 아이소프타미드) 피브리드인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 열안정성 플록은 아라미드 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유, 플루오로중합체 섬유, 폴리이미드 섬유, 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 아라미드 섬유는 폴리(메타페닐렌 아이소프타미드) 섬유인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 냉각 후 시트 구조체는 두께가 0.90 mm 이상인 판지가 되도록 복수의 플라이가 선택되는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 두께는 0.90 내지 10.0 mm 인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 냉각 후 시트 구조체는 두께가 0.05 mm 내지 최대 0.90 mm 인 종이가 되도록 복수의 플라이가 선택되는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 두께는 0.40 내지 0.9 mm 인 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 개선된 국소 플라이 박리 성능 및 압축 성능을 가진 시트 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 이를 시트 구조체는 전기 절연, 복합 구조 및 기타 응용에 적합할 수 있는 종이 및 판지를 포함한다.

배경기술

[0002]

아라미드 피브리드(fibrid)를 함유하는 두꺼운 시트 구조체는 보통 웨트레이(wet-lay) 기술을 이용하여 재료의 플라이(ply)를 제조하고 이어서 재료의 다수의 플라이의 고온 압축(hot compression) 또는 조밀화(densification)에 의해 형성된다. 최종 평균 또는 공칭 두께가 최대 약 0.9 - 1.0 mm 인 그러한 다겹 시트 구조체는 전형적으로 종이로 지칭되며; 최종 평균 또는 공칭 두께가 0.9 - 1.0 mm 이상이면, 시트 구조체는 전형적으로 판지로 불린다.

[0003]

플라이 층들 사이의 접착력 (즉, 플라이 접착력)이 최종 시트 구조체에서 충분히 높고 균일하지 않으면, 시트 구조체 상에서 행해지는 추가적인 가공 단계, 예컨대 폭이 좁은 스트립으로의 슬리팅(slitting) 및/또는 작은 부품의 편침(punching)에 의해 시트 구조체의 박리 및 부품의 손실을 야기될 수 있다. 구체적으로, 편침된 더 작은 부품에 대한 요구와 결합된 고속의 편침 작업의 이용은 개선된 국소 플라이 접착력을 필요로 한다. 이를 편침 작업은 또한 평탄하고 휘지 않은 시트 구조체를 필요로 하며; 그렇지 않으면 정확한 크기와 필요한 형상의 최종 부품을 제조하는 것이 불가능하다.

[0004]

아라미드 판지를 제조하기 위하여 플라이 층들을 열적으로 라미네이팅하기 위한 예시적 방법이 프로보스트(Provost)의 미국 특허 제4,752,355호와 핸드伦(Hendren)의 미국 특허 제5,076,887호 및 제5,089,088호에 개시된다. 이를 방법의 모두는 섭씨 270도 내지 320도의 온도에서의 열 라미네이션 전에 플라이로부터 수분을 제거할 것을 필요로 한다. 두꺼운 종이의 제조를 위한 헤이스(Hayes)의 미국 특허 제4,481,060호는 라미네이션 전에 플라이를 완전히 건조시켜야 할 필요성을 예시하고 있으며, 종래의 생각은 가열된 시트 구조체가 고 압축 구역에서 나가면 플라이 내에 함유된 임의의 여분의 수분이 갑자기 증발(flash)하여, 시트 내의 영역들이 박리되게 하며, 당업계에서 "블리스터"(blister)로 알려진 것들을 생성하여 종이 또는 판지를 사용할 수 없게 한다는 것이다. 이러한 효과는 메머저(Memeger)의 미국 특허 제4,515,656호에 의해 예시되는데, 여기서 통상 판지로 허용될 수 없는 응집성의 팽창된, 공극이 많은 시트가 그 시트 내의 함수율(water content)을 적어도 60 중량%로 증가시키고, 압력과 온도 하에서 습윤 시트를 가열하여 수분을 신속하게 기화시키고 동시에 시트를 팽창시킴으로써 제조된다. 이러한 방법은 플라이들 내에서 그리고 플라이들 사이에서 임의의 팽창된 거시적인 셀을 형성한다.

[0005]

하지만, 일본 특허 공개 공보 소54-50613호는 방향족 폴리아미드 종이 라미네이팅된 재료의 제조 방법을 개시하며, 여기서 물, 또는 물과 물에 용해가능한 유기 용매의 혼합물이 방향족 폴리아미드 종이에 첨가되어 종이의 함수율을 최대 6 내지 30 중량%로 증가시킨다. 이어서, 이를 습윤 종이 중 몇몇은 함께 층을 이루고, 그 후 조립된 층들은 먼저 정상(실온) 온도에서 압축되고, 이어서 조립된 층들의 압축을 유지하면서 저온으로 층들이 가열된다. 저온은 상기 공보에서 "방향족 폴리아미드의 융점"으로 불리는 것 미만이며, 150 내지 230 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 바람직하게는 170 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 이러한 저온 열 압착에 이어, 라미네이팅된 재료 상에 압력을 유지하면서 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 냉각된다. 실온에서의 비가열 프레스(press)에서의 제1 압축 단계에 이은 저온에서의 후속의 적당한 가열을 추가하는 제2 단계를 포함하는 처음 두 단계는 다른 방법에 비하여 라미네이팅된 재료를 저온에서 제조한다고 한다.

[0006]

불행하게도, 이러한 방법은 공보의 실시예에서 높은 압축률(compressibility)을 가진 라미네이팅된

재료를 생성하며; 이 라미네이팅된 재료는 15 내지 23% 범위의 압축률을 갖는다. 이러한 재료는 너무 고도로 압축성이며 스페이서(spacer) 및/또는 스틱(stick)과 같은 전기 절연체 또는 최소의 압축률과 압축 영구변형률(compression set)을 필요로 하는 다른 구조적 구성요소로서 적합할만큼 충분히 강성이지는 않다.

[0007] 따라서, 필요한 것은 개선된 플라이 접착력과 충분한 압축 특성을 가진, 두꺼운 종이와 판지와 같은 조밀한 시트 구조체를 제조하는 개선된 방법이다.

발명의 내용

[0008] 일 실시 형태에서, 본 발명은

[0009] a) 열안정성 플록(floc)과 적어도 10 중량%의 아라미드 피브리드를 포함하는 복수의 플라이 - 여기서, 상기 플라이들은 추가로 25 내지 95 부피%의 기공률(void content)과 1.5 내지 7 중량%의 함수율(moisture content)을 가짐 - 를 조합하는 단계;

[0010] b) 플라이들을 함께 열 라미네이팅하기 위하여 조합된 복수의 플라이들을 온도가 섭씨 250 내지 400도인 가열된 프레스에 제공하는 단계;

[0011] c) 플라이들을 섭씨 250 내지 400도의 온도에서 가열하면서 적어도 1.3 MPa의 압력에서 플라이들을 압축시킴으로써 가열된 프레스에서 복수의 플라이를 열 라미네이팅하여 시트 구조체를 형성하는 단계; 및

[0012] d) 시트 구조체를 섭씨 100도 미만의 온도로 냉각하면서 시트 구조체 상에 적어도 1.3 MPa의 일정한 압력을 유지하는 단계를 포함하는, 시트 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 개선된 플라이 접착력을 가지며, 이런으로써 개선된 국소 박리 성능을 갖는 한편 또한 개선된 압축 특성, 특히 개선된 압축 영구변형률을 갖는, 종이 및/또는 판지와 같은 조밀한 시트 구조체를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 플라이 접착력이란 ASTM D 952-02에 따라 측정할 때 시트의 z-방향으로의 (평면 외로의) 구조체의 박리시 최대 하중(peak load)을 의미한다.

[0014] 다겹 시트 구조체를 제조하는 이러한 개선된 방법은, 아라미드 피브리드와 열안정성 플록을 포함하며 1.5 내지 7 중량%의 함수율을 갖는 복수의 플라이를 조합하는 단계; 시트 구조체를 형성하기에 충분한 시간 동안 압력 하에서 상기 시트를 유지하면서 고온에서 복수의 플라이를 열 라미네이팅시키고, 이어서 시트 구조체 상에 압력을 유지하면서 100 C 미만의 온도로 구조체를 냉각시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 압축 사이클의 마지막에, 생성된 시트 구조체는 시트 구조체 내에 적어도 1%의 수분을 갖는다. 40 중량% 이상의 피브리드로 제조되고 25 부피% 이하의 기공률을 이루도록 조밀화된 생성된 시트 구조체는 하기 식에 의해 정의된 메가파스칼(MPa) 단위의 플라이 접착력(Y)을 갖는다:

$$Y > 2.97 (X)^{(-0.25)}.$$

[0016] 여기서, (X)는 밀리미터(mm) 단위의 판지 두께이며; 이 판지는 1.6% 이하의 압축률 및 0.18% 이하의 압축 영구변형률을 가질 수 있다.

[0017] 이러한 방법에 의해 제조된 판지는 놀랍고 매우 바람직한 압축 특성을 가진다. 낮은 압축률과 낮은 압축 영구변형률을 가진 판지는 판지의 두께 치수가 전기 장치의 설계시 스페이서로서의 기능 측면에서 더 안정적이고 더 효율적임을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 정전 및 일부 다른 사건 중 있을 수 있는 가압 동안의 판지의 비가역적인 압축 변형인 압축 영구변형률은 0.18% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 이러한 판지의 압축률은 또한 낮으며, 1.6% 이하이다.

[0018] 시트 구조체에 사용되는 플라이는 드라이-레이드(dry-laid) 또는 웨트-레이드(wet-laid) 방법에 의해 형성될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 웨트-레이드 방법은 실험실 스크린(laboratory screen)으로부터 상업용 크기의 제지 기계류, 예를 들어 장망식 초지기(Fourdrinier), 환망식 초지기(cylinder machine), 또는 경사 와이어형 초지기까지의 임의의 규모의 장비 상에서 아라미드 시트를 형성하기 위하여 사용된다. 일반적 방법은 수성 액체 중에 아라미드 피브리드, 열적으로 안정한 섬유 및 다른 가능한 성분들의 분산액을 제조하는 단계, 이 분산액으로부터 액체를 배출시켜 습윤 조성물을 생성하는 단계, 및 습윤 종이 조성물을 건조시키는 단계를 포함한다. 분산액은, 섬유를 분산시키고 이어서 피브리드 재료를 첨가함으로써 또는 피브리드를 분산시키고 이어서 섬유를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 분산액은 또한 섬유의 분산액을 피브리드의 분산액과 조합함으로써

제조될 수 있다. 분산액 중의 섬유의 농도는 분산액의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 1.0 중량%의 범위일 수 있다. 분산액 중의 피브리드의 농도는 고형물의 총 중량을 기준으로 최대 90 중량%일 수 있다. 분말 또는 섬유질 형태의 추가의 성분, 예를 들어 시트 전도성 및 기타 특성의 조절을 위한 충전제, 안료, 산화방지제 등이 조성물에 첨가될 수 있다.

[0019] 분산액의 수성 액체는 일반적으로 물이지만, 다양한 다른 물질, 예를 들어 pH-조절 물질, 성형 보조제, 계면활성제, 소포제 등을 포함할 수 있다. 보통 스크린이나 다른 천공된 지지체 상으로 분산액을 안내하고, 분산된 고형물을 유지시키고, 이어서 액체를 통과시킴으로써 수성 액체를 분산액으로부터 배출시켜, 습윤 종이 조성물을 생성한다. 지지체 상에 일단 형성되면 습윤 종이 조성물은 보통 추가로 진공 또는 기타 압력 힘에 의해 탈수되며, 또한 나머지 액체를 증발시킴으로써 건조되어 시트 구조체에 사용되는 플라이를 형성한다.

[0020] 플라이는 적어도 10 중량%의 아라미드 피브리드를 함유하며, 나머지는 일반적으로 열안정성 플록이다. 명세서에 사용되는 "피브리드"라는 용어는 100 내지 1000 마이크로미터 정도의 길이 및 폭과 단지 0.1 내지 1 마이크로미터 정도의 두께를 갖는 작은 박막형의, 본질적으로 2차원인 입자의 아주 미세하게 분할된 중합체 생성물을 의미한다. 피브리드는 중합체 용액을 그 용액의 용매와 불흔화성인 액체의 응고육(coagulating bath) 내로 스트리밍(stream)함으로써 제조된다. 중합체 용액의 스트리밍은 중합체가 응고됨에 따라 격렬한 전단력 및 난류에 처해진다. 일부 실시 형태에서, 플라이는 적어도 40 중량%의 아라미드 피브리드를 함유한다. 피브리드 함량이 높은 이들 플라이는 판지에서처럼 매우 강성인 시트 구조체가 바람직한 경우에 가장 유용하다.

[0021] 아라미드 피브리드에 유용한 적합한 아라미드 중합체는 아미드 (-CO-NH-) 결합의 적어도 85%가 2개의 방향족 고리에 직접 부착되는 폴리아미드이다. 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있으며, 최대 10 중량% 만큼 많은 다른 중합체성 재료가 아라미드와 블렌딩될 수 있음이 밝혀졌다. 아라미드의 다이아민을 치환하는 10% 만큼 많은 기타 다이아민 또는 아라미드의 이산 클로라이드를 치환하는 10% 만큼 많은 기타 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서 아라미드 피브리드는 메타-아라미드 중합체를 포함하며, 일부 가장 바람직한 실시 형태에서 메타-아라미드 중합체는 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드)이다.

[0022] 개별 플라이의 조성물의 90 중량% 이하는 열안정성 플록 또는 열안정성 플록들의 혼합물을 포함한다. "플록"은 길이가 2 내지 25 밀리미터, 바람직하게는 3 내지 7 밀리미터이고, 직경이 3 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 5 내지 14 마이크로미터인 섬유를 의미한다. 플록 길이가 3 밀리미터 미만이면 최종 라미네이트 구조체 강도에 대한 그의 영향이 충분히 크지 않을 것이며, 플록 길이가 25 밀리미터 초과이면 웨트-레이드 방법에 의해 균일한 웨브(web)를 형성하는 것이 어렵게 된다. 플록 직경이 5 마이크로미터 미만이면 충분한 균일성 및 재현성을 가지고서 플록을 제조하는 것이 어려울 수 있으며, 플록 직경이 20 마이크로미터 초과이면 경량 내지 중간의 평량을 갖는 균일한 종이를 형성하는 것이 매우 어렵게 된다. 플록은 일반적으로 연속 스펀 필라멘트(continuous spun filament)를 특정 길이의 단편으로 절단함으로써 제조된다. 일부 실시 형태에서, 플라이는 60 중량% 이하의 열안정성 플록 또는 열안정성 플록들의 혼합물을 함유하며, 나머지는 아라미드 피브리드이다. 이러한 실시 형태는 판지에서처럼 매우 강성인 시트 구조체가 바람직할 때 특히 유용하다. 일반적으로, 플라이는 열안정성 플록 및 아라미드 피브리드로 본질적으로 이루어지지만, 다른 종이 첨가제가 최대 약 10 중량%까지 첨가될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 열가소성 플록과 같은 다른 재료는 존재하지 않지만; 일부 실시 형태에서는, 최종 라미네이팅된 시트 구조체 또는 판지의 온도 안정성이 훼손되지 않는 한 최대 20%의 다른 플록이 존재할 수 있다.

[0023] "열안정성"이란 공기 중에서 10분 동안 250 °C에 노출 후 섬유가 그 강도(tenacity)의 10% 이하를 상실함을 의미한다. 섬유가 열안정성인지를 결정하기 위하여, 섬유 샘플의 강도가 실온 조건에서 측정되며; 이어서 샘플은 제한된 채 10분 동안 250 °C로 공기 중에서 가열되고, 실온 조건으로 냉각되며, 이어서 강도가 측정되고 비가열 섬유의 측정된 강도와 비교된다. 일부 실시 형태에서, 열안정성 플록은 아라미드 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하지만, 예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리아크릴로니트릴 등의 다른 재료로부터의 플록이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 열안정성 플록은 아라미드 섬유, 유리 섬유, 또는 그 혼합물을 포함한다. 바람직한 일 실시 형태에서 열안정성 플록은 메타-아라미드 플록이며, 가장 바람직한 실시 형태에서 플록은 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드)를 포함한다.

[0024] 라미네이션 전에, 개별 플라이의 기공률은 적어도 25부피%이다. 이러한 기공률은 플라이들의 다겹 스택(stack)이 피브리드 중합체의 유리 전이 온도(Tg) 근처 또는 그보다 높은 온도에서의 고온 라미네이션 과정에서 후속

적으로 압축될 때 하나의 플라이 내의 피브리드가 다른 플라이 내로 부분적으로 침투할 수 있게 하는 것으로 생각된다. 일부 실시 형태에서, 개별 플라이 내의 기공률은 35 부피% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 기공률은 95 부피% 만큼 높을 수 있다. 일 실시 형태에서, 모든 개별 플라이의 기공 부피는 적어도 25 부피%이다.

[0025] 플라이들의 다겹 스택은 열 라미네이션 단계에 들어갈 때 함수율이 1.5 내지 7 중량%이다. 최종 라미네이트 구조체에서 원하는 더 나은 플라이 접착력을 얻기 위해서는 열 라미네이션 동안 플라이들의 스택 내에서 적어도 1 중량% 수분이 유지되어야 하는 것으로 생각된다. 열 라미네이션 전의 플라이들의 스택의 함수율이 1.5 중량% 미만이면, 전체 라미네이션 사이클 동안 라미네이트 내에 적어도 1 중량%를 유지하기 어렵게 되며, 따라서 플라이 접착력의 개선과 놀라운 압축 특성을 얻기도 어렵게 된다. 열 라미네이션 상태에 있는 플라이의 함수율이 7 중량%보다 크면 추가적인 이점이 얻어지지 않는 것으로 생각되며, 가열 및 냉각 단계를 위해 더 많은 에너지가 필요할 뿐이며 이는 바람직하지 않은 것으로 생각된다.

[0026] 플라이들은 한 플라이를 다른 플라이 위에 층을 이루게 함으로써 조합될 수 있으며, 일부 실시 형태에서는 전형적으로 2개 내지 12개의 플라이들이 함께 층을 이룰 수 있다. 이는 배치 압축(batch compression)을 위한 가열된 플래튼 프레스에 배치하기 위해 별개의 플라이들(시트)을 수동으로 함께 적층시킴으로써 배치 공정으로 이루어지거나; 또는 연속 공정에서는 플라이들이 연속 열 라미네이션을 위한 이중 벨트 프레스(double belt press) 또는 다른 장비의 낍(nip)으로의 입구에서 플라이들을 푸는 동안 자동적으로 그리고 연속적으로 함께 조합될 수 있다.

[0027] 플라이는 250 내지 400 °C의 표면 접촉 온도에서 작동하는 가열된 프레스에 제공된다. 일부 실시 형태에서, 온도는 290 내지 360 °C이다. 이러한 가열 동안 플라이들의 스택은 시트 구조체의 가열 전체에 걸쳐 유지되는 적어도 1.3 MPa의 압력에서 열 라미네이팅된다. 일부 실시 형태에서, 압력은 3.5 내지 5 MPa로 유지된다. 벨트 프레스와 같은 연속 온라인 공정이 이용되는 일부 실시 형태에서, 열 라미네이션은 약 30초 내지 3분 동안 실시된다. 플래튼 프레스가 이용되는 일부 실시 형태에서, 열 라미네이션은 10분 정도의 수 분에 걸쳐, 또는 매우 두꺼운 구조체에 대해서는 훨씬 더 오래 실시된다. 열 라미네이션 후, 적어도 1.3 MPa의 라미네이팅 압력은 라미네이트 구조체가 100 °C 미만으로 냉각되는 동안 유지된다. 일부 실시 형태에서, 3.5 내지 5 MPa의 압력은 냉각 동안 유지된다. 가열 및 냉각에 걸친 고압의 유지는, 라미네이트 구조체에 보유된 수분이 라미네이트에 대한 압력이 제거되면 갑자기 증발되지 않도록 하는 것을 보장한다. 일반적으로 냉각 시간은 라미네이트 시트 구조체의 평량에 좌우된다. 라미네이트 시트 구조체가 플래튼 프레스의 일 유형을 이용하는 수동 배치 공정으로 제조되면, 냉각 시간은 라미네이트 시트 구조체의 중량뿐만 아니라 프레스의 용량에 따라 열 라미네이션 시간보다 상당히 더 길 수 있다. 배치 방법을 이용하는 일부 실시 형태에서, 냉각 시간은 짧게는 30분 정도에서 길게는 2시간 정도일 수 있다.

[0028] 일부 실시 형태에서, 열 라미네이팅과 냉각은 실질적으로 일정한 압력 하에서 시트 구조체를 유지하면서 가열 구역과 냉각 구역을 가진 벨트 프레스 상에서 실시된다. 일부 바람직한 실시 형태에서 냉각은 적어도 하나의 가열 섹션(section)과 적어도 하나의 냉각 섹션을 가진 벨트 프레스 상에서 연속적으로 실시된다. 이 경우에, 냉각에 필요한 시간은 열 라미네이션을 위한 시간과 동일할 수 있거나 또는 더 짧거나 더 길 수 있다. 일부 실시 형태에서, 냉각 단계에 필요한 시간이 열 라미네이션 시간보다 더 짧은 것이 유리하며; 일부 실시 형태에서 이는 3분 미만일 수 있다.

[0029] 시트 구조체 열 라미네이션은 플래튼 프레스, 이중 벨트 프레스, 또는 압력 해제의 임의의 중간 단계 없이 구조체 상에 연속적인 압력을 유지하면서 가열 및 냉각 둘 모두를 시트 구조체에 적용할 수 있게 하는 임의의 다른 장치를 이용하여 이루어질 수 있다. 유용한 방법은 미국 특허 제4,336,096호; 제4,334,468호; 제5,098,514호; 제5,141,583호; 및 제5,149,394호에 일반적으로 개시된 유형 또는 상기 특허에 나타낸 배열로부터 도출된 유형의 벨트 프레스를 이용할 수 있다.

[0030] 벨트 프레스가 이용되는 일부 바람직한 실시 형태에서, 벨트 프레스의 동일 표면은 시트 구조체의 가열 및 냉각 둘 모두를 제공하며; 다시 말하면, 일단 플라이들의 스택이 벨트 프레스에 들어가면, 벨트 프레스의 동일 표면은 플라이들의 스택에 연속적인 가압 및 가열 둘 모두를 제공하여 가열된 라미네이트 구조체를 만들고, 이어서 이 구조체가 100 °C 미만으로 냉각될 때 동일한 라미네이트 구조체에 연속적인 가압을 계속 제공한다. 그렇게 함에 있어서, 이는 플라이 내의 수분이 개선된 국소 박리 성능 및 놀라운 압축 특성을 가진 라미네이트 구조체의 형성을 돋게 할 수 있다.

[0031] 일부 실시 형태에서, 공정을 빠져 나가는 냉각된 라미네이트 구조체의 함수율은 적어도 1 중량%이며, 최종 라미네이트 구조체 내의 기공률은 30 부피% 이하이다. 최종 라미네이트 구조체 내의 상대적으로 작은 기공률은 높

은 수준의 플라이 접착력 및 낮은 압축률과 압축 영구변형률을 위해 중요하다. 판지 유형의 라미네이트 구조체의 경우에, 바람직한 기공률은 10 내지 20 부피%이다. 10 부피% 미만의 기공은 보통 재료의 취성(brittleness) 및 10% 미만의 과단신율(elongation at break)로 이어진다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 냉각 후 시트 구조체는 두께가 0.05 mm 내지 최대 0.90 mm인 종이가 되도록 복수의 플라이가 선택된다. 매우 유용한 일 실시 형태에서, 종이의 두께는 0.40 내지 0.9 mm이다. 일부 실시 형태에서, 냉각 후 시트 구조체는 두께가 0.90 mm 이상인 판지가 되도록 복수의 플라이가 선택된다. 매우 유용한 일 실시 형태에서, 판지의 두께는 0.90 내지 10.0 mm이다.

[0033] 판지는 열안정성 플록 및 적어도 40 중량%의 아라미드 피브리드를 포함하고 0.9 mm 이상의 두께를 갖는 복수의 플라이를 포함하며, 판지는 기공률이 25 부피% 이하이며 메가파스칼 단위의 플라이 접착력(Y)은 하기 식에 의해 정의된다:

$$Y > 2.97 (X)^{(-0.25)}.$$

[0035] 여기서, (X)는 밀리미터 단위의 판지 두께이며; 이 판지는 1.6% 이하의 압축률 및 0.18% 이하의 압축 영구변형률을 가질 수 있다.

[0036] 일부 실시 형태에서, 최종 판지는 기공률이 10 내지 20 부피%이다. 전술한 바와 같이, 기공률이 10 부피% 미만이면 재료는 취성을 가질 것이며, 판지가 우수한 수준의 플라이 접착력을 가지더라도 최종 부품으로의 판지의 가공성을 그것의 지나친 취성으로 인해 열등할 수 있다. 또한, 10 부피% 미만의 기공률은 판지가 액체-충전 변압기에서 전기 절연체로서 사용되는 경우 판지를 오일로 함침시키는 것을 어렵게 하는 것으로 생각된다. 판지의 기공 내로의 오일의 함침이 부족하게 되면 절연체에서의 부분적인 국소 전기 방전을 야기하며, 이는 시간에 걸쳐 판지를 사용하지 못하게 한다.

[0037] 가공 및 최종 사용 동안 허용할만한 성능을 위해, 최종 라미네이트 구조체의 z-방향으로의 플라이 접착력 또는 인장 강도는 매우 중요하다. 불충분한 플라이 접착력은 박리 및 나아가서는 재료 및 최종 전기 장치의 고장으로 이어질 수 있다.

[0038] 라미네이트 구조체의 평탄한 정도(degree of flatness)는 반대 특성인 뒤틀림 정도(degree of warpage)에 의해 보통 측정된다. 뒤틀림이 적은 라미네이트 구조체가 더 평탄하다. 바람직한 실시 형태에서, 앞서 기술된 방식으로 제조된 라미네이트 구조체 또는 판지는 높은 내압축성 판지를 제조하는 공지된 방법으로 제조된 라미네이트 구조체보다 더 평탄하고 뒤틀림이 더 적다. 일반적으로 품질 관리로서 사용되는, 라미네이트 시트 구조체의 뒤틀림의 상대량을 결정하는 한 가지 방법은, 구조체를 프레스로부터 꺼낼 때 라미네이트 시트 구조체의 직사각형 샘플을 취하는 것이며, 이 샘플은 폭이 프레스만큼 넓으며 길이가 아마도 폭의 30 내지 50%이다. 그러나, 원한다면, 50 × 50 cm의 정사각형 샘플 또한 사용될 수 있다. 라미네이트 시트 구조체는 샘플보다 큰 상부 표면을 갖는 균등하게 평탄한 표면, 예컨대 견고한 금속 테이블(table) 상에 배치된다. 이어서, 시트의 한 코너는 평탄한 금속 테이블 상으로 손으로 단단하게 압착된다. 라미네이트 구조체의 일 섹션이 임의의 뒤틀림을 갖게 되면, 그 섹션은 상향으로 힘을 받게 될 것이며 라미네이트 시트가 테이블로부터 상승되는 거리를 측정할 수 있다. 이러한 측정 기술을 이용하는 일부 실시 형태에서, 판지는 50 × 50 cm 샘플에서 측정할 때 2 mm 이하의 뒤틀림을 갖는다.

[0039] 라미네이트 구조체 또는 판지의 적절한 인장 강도는 재료의 성공적인 가공성 및 최종 응용에서 그 내구성을 보장하는 것을 돋는다. 일부 실시 형태에서, 판지는 인장 강도가 80 MPa보다 크다.

[0040] 라미네이트 구조체 또는 판지의 과단신율의 측정은 구조체 또는 판지의 인성 또는 취성의 정도를 특징짓는다. 일부 실시 형태에서, 판지의 과단신율은 열안정성 플록의 초기 모듈러스가 3000 cN/tex 미만일 때 적어도 10%이다.

[0041] 판지의 압축 특성은 표준 조건에서 전체 압축 변형을 특징짓는 압축률과, 비가역적 압축 변형을 특징짓는 압축 영구변형률을 포함한다. 낮은 압축률과 낮은 압축 영구변형률을 가진 판지는 전기 장치 및 기계의 설계시 절연 스페이서로서의 기능 측면에서 더 효율적이며 더 안정한 두께를 갖는다. 일부 실시 형태에서 판지의 압축률은 1.6% 이하이며, 일부 실시 형태에서 판지의 압축 영구변형률은 0.18% 이하이다. 바람직한 실시 형태에서, 압축 영구변형률은 0.15% 미만이다.

[0042] 종이 또는 판지를 비롯한 라미네이트 구조체는 모터, 발전기 및 변압기를 비롯한 다양한 전기 장치를 위한 그리고 또한 샌드위치 패널을 위한 코어 및 페이스 시트(face sheet)를 비롯한 다양한 구조적 복합체를 위한 전기

절연 시스템의 부품으로 유용하다. 이를 응용에서, 종이 또는 판지는 원한다면 함침 수지를 사용하거나 또는 함침 수지 없이 이용될 수 있다.

[0043] 시험 방법

[0044] 시트 구조체의 Z-방향으로의 플라이 접착력 또는 인장 강도는, 직경이 7.06 cm인 원 형상 샘플을 이용하여 ASTM D 952-02에 기초하여 인스트론(Instron)(등록상표)-타입 시험 기계 상에서 결정하였다.

[0045] 시트 및 시트 구조체의 두께는 ASTM D 374-99에 따라 결정하였다.

[0046] 시트 및 시트 구조체의 밀도, 압축률 및 압축 영구변형률은 ASTM D 3394-94에 따라 결정하였다. 압축률 및 압축 영구변형률은, 50.8 mm × 39.1 mm의 평면내 치수를 갖고 전체 스택 높이가 약 51 mm인 직사각형 샘플을 이용하여 결정하였다.

[0047] 시트 및 시트 구조체의 인장 특성은 ASTM D 202에 따라 결정하였다.

[0048] 실시예 1

[0049] 두꺼운 라미네이트 구조체 내의 플라이로 사용될 중간 밀도의 아라미드 판지 (기공률은 약 40 부피%)를 미국 특허 제4,752,355호에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이러한 판지의 제조에 사용된 고형 재료는 60 중량%의 메타-아라미드 피브리드와 40 중량%의 메타-아라미드 플록이었다. 메타-아라미드 피브리드는 미국 특허 제3,756,908호에 기재된 바와 같이 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드)로부터 제조되었다. 메타-아라미드 플록은 선형 밀도가 0.22 tex (2.0 데니어)이고 길이가 0.64 cm이며 초기 모듈러스가 약 800 cN/tex인 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) 플록이었다 (상표명 노멕스(NOMEX)(등록상표)로 듀Pont(DuPont)에서 판매함). 이러한 중간 밀도의 판지는 1214 g/m²의 평량, 1.5 mm의 두께, 및 0.81 g/cm³의 밀도를 가졌다.

[0050] 평면내 치수가 50 × 50 cm인 이러한 판지 두장을 4.5 중량%의 함수율로 공기 중에서 평형화시키고, 285 °C로 가열된 플래튼 프레스에서 하나의 판지 상부에 다른 판지를 두었다. 2겹 구조체를 285 °C의 온도와 2413.2 kPa (350 psi)의 압력에서 2분 동안 압축시켰다. 그 후, 동일 압력을 유지하면서 프레스를 90 °C의 온도로 냉각시키고 이 온도에서 10분 동안 유지하였다.

[0051] 최종 판지는 함수율이 약 3 중량%, 두께가 2.0 mm 및 밀도가 1.14 g/cm³였으며, 이는 약 16 부피%의 기공률에 해당하였다. 플라이 접착력은 3.2 MPa였으며, 압축률은 1.14%였고, 압축 영구변형률은 0.12%였다. 최종 판지 샘플을 뒤틀림 측정을 위해 플래튼 프레스로부터 직접 취하였으며; 이 최종 보드에서는 감지할만한 뒤틀림은 발견되지 않았다. 이 판지의 다른 특성은 하기 표 1에 기재되어 있다.

[0052] 비교예 A

[0053] 더 두꺼운 라미네이트 구조체에서 플라이로 사용될, 실시예 1의 중간 밀도의 아라미드 판지를 약 2시간 동안 160 °C의 오븐에서 건조시켜 판지로부터 모든 수분을 본질적으로 제거하였다. 실시예 1에서와 같이, 이러한 판지 두장을 285 °C로 가열된 플래튼 프레스에서 하나의 판지 상부에 다른 판지를 두었다. 2겹 구조체를 285 °C의 온도와 2413.2 kPa (350 psi)의 압력에서 2분 동안 압축시켰다. 고온 프레스의 개방 후, 고온 압축 판지를 고온 프레스로부터 꺼내어 냉각 프레스로 옮겨 약 90 °C로 냉각시켰다.

[0054] 프레스로부터 꺼낼 때, 최종 판지는 어떤 측정 가능한 수분도 함유하지 않았으며, 두께가 2.0 mm 및 밀도가 1.13 g/cm³였으며, 이는 약 16 부피%의 기공률에 해당하였다. 플라이 접착력은 2.3 MPa였으며, 압축률은 1.40%였고 압축 영구변형률은 0.20%였다. 최종 판지의 측정된 뒤틀림은 3 mm였다. 이 판지의 다른 특성은 하기 표 1에 기재되어 있다.

[0055] 실시예 2

[0056] 밀도가 0.27 g/cm³이고 기공률이 약 80 부피%인 저밀도 아라미드 종이를 미국 특허 제3,756,908호에 개시된 일반적인 방법을 이용하여 제조하였다. 이러한 판지의 제조에 사용된 고형 재료는 60 중량%의 메타-아라미드 피브리드와 40 중량%의 메타-아라미드 플록이었으며, 실시예 1에서와 동일하였다. 종이는 평량이 128 g/m²였다.

[0057] 함수율이 3.5 내지 4 중량%인 이러한 종이의 9개의 를을 길이가 2.1 미터인 가열 구역과 길이가 0.95 미터인 냉각 구역을 갖는 정압 이중 벨트 프레스의 풀림 스탠드(unwind stand)에 설치하였으며, 2 m/min의 속도와 4200 kPa (42 bar)의 압력에서 프레스의 가열 구역과 냉각 구역으로 플라이들의 스택을 통과시킴으로써 종이의 9개 플라이를 함께 라미네이팅시켰다. 가열 구역의 온도는 312 °C였으며, 냉각 구역의 말단의 온도는 95 °C였다.

[0058] 최종 라미네이트 구조체는 함수율이 3.2 중량%, 두께가 0.99 mm 및 밀도가 1.14 g/cm³였으며, 이는 약 16 부피%의 기공률에 해당하였다. 플라이 접착력은 4.3 MPa였으며, 압축률은 1.20%였으며 압축 영구변형률은 0.12%였다. 판지의 다른 특성은 하기 표 1에 기재되어 있다.

[0059] 실시예 3

[0060] 저밀도 아라미드 종이를 실시예 2와 유사하게 제조하였으나, 이 종이는 기공률이 약 78 부피%였으며, 54 중량%의 메타-아라미드 퍼브리드와 46 중량%의 메타-아라미드 플록으로 제조되었으며, 평량이 196 g/m²였다. 함수율이 3.5 내지 4 중량%인 이러한 4개의 를을 6 m/min의 속도와 3000 kPa (30 bar)의 압력에서 실시예 2에서와 같이 동일한 정압 이중 벨트 프레스에서 라미네이팅시키고 이어서 냉각시켰다. 가열 구역의 온도는 312 °C였으며, 냉각 구역의 말단의 온도는 60 °C였다. 최종 종이는 함수율이 2.8 중량%, 두께가 0.73 mm 및 밀도가 1.07 g/cm³였으며, 이는 약 22 부피%의 기공률에 해당하였다. 플라이 접착력은 4.0 MPa였으며; 이 종이의 다른 특성은 표 1에 기재되어 있다.

표 1

| 실시예 | t | D | V | C | CS | Pa | S | E |
|-----|------|------|----|------|------|-----|---------|-------|
| | | | | | | | MD/CD | MD/CD |
| 1 | 2.0 | 1.14 | 16 | 1.14 | 0.12 | 3.2 | 170/140 | 17/18 |
| A | 2.0 | 1.13 | 16 | 1.40 | 0.20 | 2.3 | 165/130 | 15/14 |
| 2 | 0.99 | 1.14 | 16 | 1.20 | 0.12 | 4.3 | 130/97 | 13/12 |
| 3 | 0.73 | 1.07 | 22 | | | 4.0 | 125/85 | 18/12 |

T = 두께, mm

D = 밀도, g/mm³

V = 기공률, 부피%

C = 압축률, %

CS = 압축 영구변형률, %

PA = 플라이 접착력, MPa

S MD/CD = 인장 강도 기계 방향/폭 방향, MPa

E MD/CD = 파단신율 기계 방향/폭 방향, %

[0061]