



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월20일
 (11) 등록번호 10-1980336
 (24) 등록일자 2019년05월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/12 (2019.01) *B32B 5/18* (2006.01)
B32B 5/26 (2006.01) *B32B 5/32* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08L 25/04* (2006.01)
C09J 123/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 7/12 (2019.01)
B32B 5/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0073747
- (22) 출원일자 2017년06월13일
 심사청구일자 2017년06월13일
- (65) 공개번호 10-2018-0135575
- (43) 공개일자 2018년12월21일
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060045363 A*
 KR1020000041503 A*
 KR1019980058717 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
임춘삼
 대전광역시 유성구 어은로 57, 106동 1302호 (어은동, 한빛아파트)
- (72) 발명자
임춘삼
 대전광역시 유성구 어은로 57, 106동 1302호 (어은동, 한빛아파트)
전미경
 대전광역시 유성구 어은로 57, 106동 1303호 (어은동, 한빛아파트)
- (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 **적층체 및 이를 포함하는 자동차용 복합소재**

(57) 요약

본 발명은 자동차용 복합소재에 사용되는 적층체에 관한 것으로, 상기 적층체는 특정 조성의 폴리올레핀 수지와 스티렌 공중합체를 포함하는 열 접착층의 일면 또는 양면에 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층 중 어느 하나 이상을 포함하는 기재층을 포함하여 소재의 경량화와 충분한 강도 구현이 가능하고 150℃ 이상의 고온에서 높은 열 접착력을 가지며 열 접착 후 냉각 시 수치 안정성이 뛰어나 내구성과 외관이 우수하므로, 자동차 내외장재, 구체적으로는 자동차 헤드라이너 등에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 5/26 (2013.01)

B32B 5/32 (2013.01)

C08L 23/0853 (2013.01)

C08L 25/04 (2013.01)

C09J 123/00 (2013.01)

B32B 2266/0278 (2013.01)

B32B 2605/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열 접착층; 및

상기 열 접착층의 일면 또는 양면에 마련된 기재층을 포함하고,

상기 기재층은 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,

65%RH 및 125±1℃ 조건 하에서 2분간 열처리 후 상온(22±1℃)에서 10분 경과 시, 수축율이 단위 면적당 30% 이하이고,

기재층에 대한 접착력 평가 시 하기 식 1의 조건을 만족하는 적층체:

[식 1]

$$100 \text{ g/in}^2 \leq AS \leq 800 \text{ g/in}^2$$

식 1에서, AS는 열 접착층과 기재층의 하단을 50±2 mm/s의 속도로 잡아당겨 탈착되는 시점에서의 가해진 힘을 나타낸다.

청구항 2

열 접착층; 및

상기 열 접착층의 일면 또는 양면에 마련된 기재층을 포함하고,

상기 기재층은 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,

65%RH 및 125±1℃ 조건 하에서 2분간 열처리 후 상온(22±1℃)에서 10분 경과 시, 수축율이 단위 면적당 30% 이하이고,

디프 드로잉 시험 시 하기 식 2의 조건을 만족하는 적층체:

[식 2]

$$10 \text{ cm} \leq D_{60} \leq 40 \text{ cm}$$

식 2에서, D₆₀은 170±2℃ 및 14±0.1 MPa 조건 하에서 평균 직경이 400±20 mm인 펀치를 포함하는 압축기로 30±2초 동안 적층체의 압축 성형 시 적층체에 형성되는 홀의 깊이를 나타낸다.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

열 접착층은,

폴리올레핀 수지 50 내지 100 중량부; 및

스티렌 공중합체 1 내지 50 중량부를 포함하는 적층체.

청구항 5

제4항에 있어서,

폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 에틸렌프로필렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 적층체.

청구항 6

제4항에 있어서,

폴리올레핀 수지는,

폴리에틸렌(PE) 10 내지 90 중량부; 및

폴리프로필렌(PP) 1 내지 60 중량부를 포함하는 적층체.

청구항 7

제4항에 있어서,

스티렌 공중합체는 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 공중합체; 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(S-EB-S) 공중합체; 스티렌-디비닐벤젠(S-DVB) 공중합체; 스티렌-아크릴로니트릴(SAN); 스티렌-부타디엔 고무(SBR); 및 스티렌-부타디엔-스티렌 고무(SBSR)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 적층체.

청구항 8

제7항에 있어서,

스티렌 공중합체는 스티렌 반복단위를 전체 중량에 대하여 10 내지 60 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 9

제4항에 있어서,

열 접착층은 에틸렌 비닐 아세테이트를 더 포함하는 적층체.

청구항 10

제9항에 있어서,

에틸렌 비닐 아세테이트의 비닐기 함량은 5 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

열 접착층은,

폴리에틸렌(PE) 20 내지 90 중량부;
 폴리프로필렌(PP) 1 내지 70 중량부;
 스티렌 공중합체 15 내지 35 중량부; 및
 에틸렌 비닐 아세테이트 30 중량부 이하를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,
 열 접착층의 평균 두께는 1 내지 500 μm 인 적층체.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,
 기재층은 다층 구조인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 14

제13항에 있어서,
 다층 구조의 기재층은,
 각 기재층의 평균 두께가 각각 0.1 내지 10 mm이고,
 평균 두께 총 합은 1 내지 15 mm인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,
 폴리우레탄 발포층은 경질 우레탄폼 또는 연질 우레탄폼을 포함하는 적층체.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 따른 적층체를 포함하는 자동차용 복합소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소재의 경량화가 가능하고, 고온 공정에서 높은 접착력과 냉각 시 뛰어난 수축 안정성을 가져 소재의 내구성과 외관이 우수한 적층체 및 이를 포함하는 자동차용 복합소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업의 발달에 따라 원유 고갈 및 환경오염에 따른 바이오 및 재활용이 가능한 친환경 소재에 대한 요구가 점차 커지고 있다. 자동차 산업에서도 자동차의 연비 개선을 위한 경량화 소재 개발과 환경오염을 예방할 수 있는 바이오 또는 천연소재를 이용한 재활용이 가능한 열가소성 소재의 개발이 급증하고 있다.

[0004] 종래, 경량화 및 친환경을 위해 개발된 자동차 내장재용 열가소성 복합소재로는 내열성 및 강성이 우수한 천연 섬유, 무기섬유, 고용점 열가소성 섬유 등의 보강 섬유에 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 저융점 폴리아미드, 저융

점 폴리에스테르 등의 접착성 유기섬유들을 함침 또는 적층시켜 제조되는 소재들이 개발된 바 있다. 그러나, 이들 접착성 섬유들의 낮은 강성 및 내열성으로 인해 고온 열 접착성이 낮아 내구성이 낮고, 고온 공정 수행 후 소재의 냉각 시 지지재의 수축이 진행되어 외관이 불량해지거나 자동차 내장재용 소재가 요구하는 신뢰성을 만족시키지 못하는 문제로 인해 응용에 제한적인 한계가 있다.

[0005] 따라서, 소재의 경량화가 가능할 뿐만 아니라, 고온 공정에서도 높은 접착력을 가지며, 냉각 시 수치 안정성이 뛰어나 내구성과 외관이 우수한 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1279522호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 소재의 경량화가 가능하고, 고온 공정에서 높은 접착력과 열 접착 후 냉각 시 뛰어난 수치 안정성을 가져 내구성과 외관이 우수한 복합소재를 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 복합소재를 이용한 자동차용 복합소재를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0012] 열 접착층; 및 상기 열 접착층의 일면 또는 양면에 마련된 기재층을 포함하고,

[0013] 상기 기재층은 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,

[0014] 65%RH 및 125±1℃ 조건 하에서 2분간 열처리 후 상온(22±1℃)에서 10분 경과 시, 수축율이 단위 면적당 30% 이하인 적층체를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 일실시예에서 상기 적층체를 포함하는 자동차용 복합소재를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 적층체는 특정 조성의 폴리올레핀 수지와 스티렌 공중합체를 포함하는 열 접착층의 일면 또는 양면에 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층 중 어느 하나 이상을 포함하는 기재층을 포함하여 소재의 경량화와 충분한 강도 구현이 가능하고 150℃ 이상의 고온에서 높은 열 접착력을 가지며 열 접착 후 냉각 시 수치 안정성이 뛰어나 내구성과 외관이 우수하므로, 자동차 내외장재, 구체적으로는 자동차 헤드라이너 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 적층체의 구조를 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 열 접착층의 구조를 나타낸 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 적층체에 포함된 스티렌 공중합체의 스타일렌 함량별 접착 온도에 따른 접착강도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0022] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포

함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0023] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0027] 본 발명은 자동차용 복합소재에 사용 가능한 적층체에 관한 것이다.
- [0028] 산업의 발달에 따라 원유 고갈 및 환경오염에 따른 바이오 및 재활용이 가능한 친환경 소재에 대한 요구가 점차 커지고 있다. 자동차 산업에서도 자동차의 연비 개선을 위한 경량화 소재 개발의 개발이 급증하고 있다.
- [0029] 종래 경량화 및 친환경을 위한 자동차 내장재용 복합소재로는 보강섬유로 내열성 및 강성이 우수한 천연섬유, 무기섬유, 고용점 열가소성 섬유 등이 사용되고, 접착성 기지재 섬유로 낮은 비중에 의한 경량화 및 우수한 가공성을 가지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 저융점 폴리아미드, 저융점 폴리에스테르 등의 열가소성 유기섬유들을 사용하여 제조되는 소재들이 있으나, 이들 소재들은 기지재 섬유들의 낮은 강성 및 내열성으로 인해 성형 시 또는 성형 이후에 수행되는 고온 공정에서 기지재의 수축이 진행되어 외관이 불량해지거나 자동차 내장재용 소재가 요구하는 접착력 등의 신뢰성을 만족시키지 못하는 문제로 인해 응용에 제한적인 한계가 있다.
- [0030] 이에, 본 발명은 자동차용 복합소재에 사용되는 적층체를 제공한다.
- [0031] 본 발명에 따른 적층체는 특정 조성의 폴리에틸렌 수지와 스티렌 공중합체를 포함하는 열 접착층의 일면 또는 양면에 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층 중 어느 하나 이상을 포함하는 기재층을 포함하여 소재의 경량화와 충분한 강도 구현이 가능하고 150℃ 이상의 고온에서 높은 열 접착력을 가지며 열 접착 후 냉각 시 수축 안정성이 뛰어나 내구성과 외관이 우수하므로, 자동차 내외장재, 구체적으로는 자동차 헤드라이너 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0033] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명은 일실시예에서, 열 접착층; 및 상기 열 접착층의 일면 또는 양면에 마련된 기재층을 포함하는 적층체를 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 적층체는 특정 조성을 갖는 열 접착층의 일면 또는 양면에 경량이고 강성 및 강도가 높은 i) 폴리우레탄 발포층, ii) 합성섬유층 및 iii) 유리섬유층으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상이 적층된 구조를 가질 수 있다. 구체적으로 상기 적층체는 도 1의 (a)에 나타낸 바와 같이 열 접착층의 일면에 기재층이 적층된 2층 구조를 가질 수 있고, 도 1의 (b) 및 (c)와 같이 열 접착층의 양면에 2개 이상의 층이 적층된 다층 구조의 기재층이 적층된 구조를 가질 수 있으며, 경우에 따라서는 복수개 열 접착층과 2개 이상의 기재층이 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 적층체는 다음과 같은 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0039] (1) 폴리우레탄 발포층/열 접착층/부직포/열 접착층/폴리우레탄 발포층/유리 섬유/열 접착층/부직포,
- [0040] (2) 폴리우레탄 발포층/열 접착층,
- [0041] (3) 유리 섬유/열 접착층.
- [0042] (4) 부직포/열 접착층,
- [0043] (5) 폴리우레탄 발포층/열 접착층/부직포,
- [0044] (6) 유리 섬유/열 접착층/부직포,
- [0045] (7) 폴리우레탄 발포층/열 접착층/유리섬유.
- [0047] 이때, 상기 기재층은 제조되는 적층체의 경량화와 충분한 강성 및 강도 구현을 위하여 일정한 평균 두께를 가질 수 있다. 구체적으로 상기 기재층의 평균 두께는 1 내지 15 mm일 수 있고 구체적으로는 1 내지 10mm, 1 내지 5

mm, 5 내지 10mm, 4 내지 8mm, 2 내지 6mm, 2 내지 4mm, 3 내지 5mm, 4 내지 6mm, 또는 2.5 내지 5.5mm일 수 있다. 또한, 상기 기재층이 다층 구조인 경우 다층 구조를 이루는 각 기재층의 평균 두께는 평균 두께 총합을 고려하여 각각 1 내지 10mm일 수 있고, 보다 구체적으로는 1 내지 3mm, 3 내지 6mm, 6 내지 9mm, 1 내지 5mm, 5 내지 10mm, 2 내지 4mm, 2 내지 6mm 또는 4 내지 8mm일 수 있다.

[0048] 또한, 상기 기재층은 폴리우레탄 발포층을 포함할 경우 상기 폴리우레탄 발포층은 적층체의 용도에 따라 경질 우레탄폼 및 연질 우레탄폼 중 어느 하나를 선택적으로 포함할 수 있고, 경우에 따라서는 경질 우레탄폼과 연질 우레탄폼을 함께 포함할 수 있다.

[0049] 나아가, 상기 열 접착층은 폴리올레핀 수지와 스티렌 공중합체를 특정 조성으로 포함할 수 있다. 구체적으로는 상기 열 접착층은 폴리올레핀 수지 50 내지 100 중량부와 스티렌 공중합체 1 내지 50 중량부를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 열 접착층은 폴리올레핀 수지 90 중량부와 스티렌 공중합체 10 중량부를 포함할 수 있고, 폴리올레핀 수지 70 중량부에 스티렌 공중합체 30 중량부를 포함할 수 있으며, 폴리올레핀 수지 80 중량부에 스티렌 공중합체 20 중량부를 포함할 수 있다. 또한, 경우에 따라서 상기 열 접착층은 폴리올레핀 수지 70 중량부에 스티렌 공중합체 30 중량부를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 또한, 상기 폴리올레핀 수지는 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니나 150℃ 이상의 고온 조건에서 열 접착성을 나타내는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 또는 이들의 공중합체인 에틸렌 프로필렌 공중합체(ethylene-propylene copolymer)를 포함할 수 있다.

[0051] 아울러, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌(PE) 10 내지 90 중량부와 폴리프로필렌(PP) 1 내지 60 중량부를 포함할 수 있다. 구체적으로는 폴리에틸렌(PE)은 20 내지 80 중량부, 30 내지 70 중량부, 20 내지 40 중량부, 30 내지 50 중량부, 50 내지 70 중량부, 10 내지 30 중량부, 45 내지 65 중량부, 70 내지 80 중량부, 60 내지 80 중량부 또는 30 내지 40 중량부일 수 있다. 또한, 상기 폴리프로필렌(PP)은 10 내지 50 중량부, 20 내지 40 중량부, 30 내지 40 중량부, 5 내지 35 중량부, 5 내지 20 중량부, 40 내지 60 중량부, 또는 1 내지 10 중량부일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌(PE) 30 내지 50 중량부와 폴리프로필렌(PP) 20 내지 40 중량부를 포함할 수 있다.

[0052] 또한, 상기 폴리에틸렌(PE)은 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 이와 더불어, 상기 스티렌 공중합체는 스티렌 반복단위를 포함하는 공중합체로서 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 공중합체; 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(S-EB-S) 공중합체; 스티렌-디비닐벤젠(S-DVB) 공중합체; 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 수지; 스티렌-부타디엔 고무(SBR); 및 스티렌-부타디엔-스티렌 고무(SBSR)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-부타디엔-스티렌 고무(SBSR) 또는 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(S-EB-S) 공중합체 등을 포함할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 스티렌 공중합체는 스티렌 반복단위를 전체 스티렌 공중합체 중량에 대하여 10 내지 60 중량% 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 스티렌 공중합체 중량에 대하여 10 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량%, 10 내지 30 중량%, 20 내지 40 중량%, 30 내지 60 중량%, 15 내지 25 중량%, 25 내지 35 중량% 또는 45 내지 55 중량%일 수 있다. 본 발명은 스티렌 공중합체의 함량을 상기 범위로 조절함으로써 열 접착층의 실링 강도를 극대화할 수 있다.

[0055] 나아가, 상기 열 접착층은 150℃ 이상의 고온 열 접착 시 접착강도 향상을 위하여 에틸렌 비닐 아세테이트(ethylene vinyl actate, EVA)를 포함할 수 있으며, 이때 상기 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)는 전체 중량에 대하여 5 내지 20 중량%의 비닐기를 포함할 수 있다. 이때, 상기 비닐기는 비닐 아세테이트(VA)와 동일할 수 있고, 구체적인 함량은 5 내지 15 중량%, 5 내지 10 중량%, 10 내지 20 중량% 또는 13 내지 17중량%일 수 있다.

[0056] 상기 열 접착층은 에틸렌 비닐 아세테이트를 포함하는 경우, 폴리에틸렌(PE) 20 내지 90 중량부; 폴리프로필렌(PP) 1 내지 70 중량부; 스티렌 공중합체 15 내지 35 중량부; 및 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 30 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[0057] 하나의 예로서, 상기 열 접착층은 폴리에틸렌(PE)을 20 내지 40 중량부 또는 50 내지 70 중량부로 포함하고, 폴리프로필렌(PP)을 5 내지 15 중량부 또는 20 내지 40 중량부로 포함하며, 스티렌 공중합체를 18 내지 22 중량부로 포함하고 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)를 1 내지 15 중량부, 10 내지 20 중량부, 3 내지 7 중량부, 또는 8 내지 12 중량부로 포함할 수 있다.

- [0058] 이와 더불어, 본 발명에 따른 열 접착층은 도 2의 (a)에 나타낸 바와 같이 단층 구조일 수 있고, 경우에 따라서는 도 2의 (b) 및 (c)와 같이 용융 접착성을 갖는 폴리올레핀 필름의 일면 또는 양면에 적층된 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 열 접착층은 그 구조에 상관없이 제조되는 적층체의 충분한 접착강도를 구현하기 위하여 일정 범위의 평균 두께를 가질 수 있다. 구체적으로 상기 열 접착층의 평균 두께는 1 내지 500 μm 일 수 있고, 보다 구체적으로는 10 내지 450 μm , 100 내지 400 μm , 200 내지 400 μm , 150 내지 300 μm , 250 내지 500 μm , 100 내지 200 μm , 10 내지 50 μm , 50 내지 100 μm , 50 내지 80 μm , 60 내지 70 μm 또는 65 내지 75 μm 일 수 있다.
- [0061] 본 발명은 앞서 설명한 바와 같이 특정 조성의 폴리올레핀 수지와 스티렌 공중합체를 포함하는 열 접착층의 일면 또는 양면에 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층 중 어느 하나 이상을 포함하는 기재층을 포함하여 소재의 경량화와 충분한 강도 구현이 가능하고 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서 높은 열 접착력을 가지며 열 접착 후 냉각 시 수치 안정성이 뛰어나 내구성과 외관이 우수하다.
- [0062] 하나의 예로서, 상기 적층체는 고온에서도 높은 수치 안정성을 나타내므로 고온 조건에서의 적층체 수축율이 단위 면적(가로 10cm \times 세로 10cm) 당 30% 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 적층체는 65%RH 및 125 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 조건 하에서 2분간 열처리 후 상온(22 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$)에서 10분 경과 시, 수축율이 단위 면적(가로 10cm \times 세로 10cm) 당 수축률이 30% 이하, 25% 이하, 20% 이하, 15% 이하 또는 10% 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 0.1 내지 50%, 0.1 내지 15%, 0.1 내지 10%, 0.1 내지 7%, 0.1 내지 5%, 0.1 내지 4%, 0.5 내지 4%, 0.1 내지 3.5%, 0.5 내지 3.5%, 0.1 내지 3%, 0.5 내지 3%, 0.1 내지 2.5%, 0.5 내지 2.5%, 0.1 내지 2%, 0.5 내지 2%, 0.1 내지 1.6%, 0.5 내지 1.6%, 또는 0.8 내지 1.2%일 수 있다.
- [0063] 다른 하나의 예로서, 상기 적층체는 고온에서도 접착력이 우수하여 열 접착층과 기재층에 대한 접착력 평가 시 접착강도가 하기 식 1의 조건을 만족할 수 있다:
- [0064] [식 1]
- [0065] $400 \text{ g/in}^2 \leq AS \leq 800 \text{ g/in}^2$
- [0066] 식 1에서, AS는 열 접착층과 기재층의 하단을 50 \pm 2 mm/s의 속도로 잡아당겨 탈착되는 시점에서의 가해진 힘, 즉 접착강도를 나타낸다.
- [0067] 구체적으로, 상기 적층체의 접착강도(AS)는 100 내지 800 g/in^2 , 150 내지 200 g/in^2 , 400 내지 800 g/in^2 , 400 내지 700 g/in^2 , 450 내지 660 g/in^2 , 450 내지 600 g/in^2 , 450 내지 560 g/in^2 , 450 내지 500 g/in^2 , 500 내지 560 g/in^2 , 500 내지 520 g/in^2 , 500 내지 540 g/in^2 , 530 내지 580 g/in^2 , 630 내지 670 g/in^2 또는 700 내지 750 g/in^2 로 상기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0068] 또 다른 하나의 예로서, 상기 적층체는 앞서 설명한 바와 같이 고온에서의 수치 안정성이 우수하여 고온 조건에서 수행되는 성형 공정에서 우수한 성형성을 갖는다. 예를 들어, 상기 적층체는 디프 드로잉(deep drawing) 시 하기 식 2의 조건을 만족할 수 있다:
- [0069] [식 2]
- [0070] $10 \text{ cm} \leq D_{60} \leq 40 \text{ cm}$
- [0071] 식 2에서, D_{60} 은 170 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 및 14 \pm 0.1 MPa 조건 하에서 평균 직경이 400 \pm 20 mm인 펀치를 포함하는 압축기로 30 \pm 2초 동안 적층체의 압축 성형 시 적층체에 형성되는 홀의 깊이를 나타낸다.
- [0072] 구체적으로, 상기 적층체는 디프 드로잉 시 성형된 적층체에 형성된 홀의 깊이(D_{60})는 40cm 이하, 35cm 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 내지 40cm, 26 내지 30cm, 27 내지 31cm, 28 내지 36cm, 21 내지 23cm, 18 내지 36cm, 18 내지 25cm, 28 내지 32cm 또는 34 내지 36cm로 상기 식 2를 만족할 수 있다.
- [0074] 또한, 본 발명은 일 실시예에서, 상기 적층체를 포함하는 자동차용 복합소재를 제공한다.
- [0075] 본 발명에 따른 복합소재는 특정 조성의 폴리올레핀 수지와 스티렌 공중합체를 포함하는 열 접착층의 일면 또는 양면에 폴리우레탄 발포층, 합성섬유층 및 유리섬유층 중 어느 하나 이상을 포함하는 기재층을 포함하는 적층체를 구비하여 가볍고, 충분한 강성 및 강도의 구현이 가능하며, 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서 높은 열 접착력을 갖고,

열 접촉 후 냉각 시 수치 안정성이 뛰어나 내구성과 외관이 우수하므로, 자동차 내외장재, 구체적으로는 자동차 헤드라이너 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0077] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0078] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] **제조예 1 내지 22.**

[0081] 폴리에틸렌 수지로서 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, 용융지수(M.I.): 3.0±0.1, 밀도: 0.92 g/ml), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 폴리프로필렌(PP, 용융지수(M.I.): 4.0±0.1, 밀도: 0.92 g/ml)을 준비하였다. 또한, 스티렌 공중합체로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-부타디엔-스티렌 고무(SBSR) 및 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(S-EB-S) 공중합체를 준비하고, 에틸렌비닐아세테이트(EVA, VA 함량: 15 중량%)를 준비한 후 하기 표 1과 같은 조성으로 혼합하여 핫멜트 조성물을 제조하였다. 제조된 조성물을 캐스팅하여 평균 두께가 65±5µm인 열 접촉층(가로 100 mm × 세로 150 mm)을 제조하였다.

표 1

[0082]

제조예	폴리에틸렌 수지			스티렌 공중합체				EVA
	LDPE	LLDPE	PP	SBR1	SBR2	SBSR	SEBSR	
1	98	-	-	2	-	-	-	-
2	90	-	-	10	-	-	-	-
3	75	-	-	25	-	-	-	-
4	70	-	-	30	-	-	-	-
5	50	-	-	50	-	-	-	-
6	35	-	35	30	-	-	-	-
7	35	-	35	-	30	-	-	-
8	35	-	35	-	-	30	-	-
9	35	-	35	-	-	-	30	-
10	50	28	2	20	-	-	-	-
11	25	50	5	20	-	-	-	-
12	25	25	30	20	-	-	-	-
13	10	10	60	20	-	-	-	-
14	35	-	30	-	30	-	-	5
15	30	30	10	20	-	-	-	10
16	100	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	100	-	-	-	-	-
18	-	100	-	-	-	-	-	-
19	40	55	5	-	-	-	-	-
20	30	30	-	30	-	-	-	10
21	30	55	5	-	-	-	-	10
22	30	40	-	30	-	-	-	-

※ 스티렌 공중합체 전체 중량 기준 스티렌 함량은 다음과 같다:
SBR1 - 20 중량%, SBR2 - 50 중량%, SBSR - 20 중량%, SEBSR - 30 중량%.

[0084] **실시예 1 내지 10.**

[0085] 가로 100 mm × 세로 150 mm의 우레탄 폼(평균 두께: 4±0.5mm)을 준비하고, 제조예 6 내지 15에서 제조된 열 접촉층을 접합시키고 165±2℃ 조건에서 20초간 14MPa의 압력을 가하여 우레탄폼과 열 접촉층이 합지된 구조의 적층체를 얻었다.

[0087] **실시예 11.**

[0088] 가로 100 mm × 세로 150 mm의 우레탄 폼(평균 두께: 4±0.5mm)을 준비하고, 제조예 14에서 제조된 열 접촉층의 표면을 코로나 처리(45±1 dyne)한 후 준비된 우레탄 폼과 겹치도록 고정하였다. 고정된 우레탄 폼과 열 접촉층을 165±2℃ 조건에서 20초간 14MPa의 압력을 가하여 우레탄폼과 열 접촉층이 합지된 구조의 적층체를 얻었다.

[0090] **실시예 12.**

[0091] 크기가 가로 100 mm × 세로 150 mm인 우레탄폼(평균 두께: 4±0.5mm)과 부직포(평균 두께: 4±0.5mm)를 준비하고, 준비된 우레탄폼과 부직포를 제조예 6에서 제조된 열 접착층의 양면에 각각 접합시킨 후 165±2℃ 조건에서 20초간 14MPa의 압력을 가하여 우레탄폼, 열 접착층 및 부직포가 순차적으로 적층된 구조의 적층체를 얻었다.

[0093] 실시예 13.

[0094] 가로 100 mm × 세로 150 mm의 우레탄폼(평균 두께: 4±0.5mm), 부직포(평균 두께: 4±0.5mm) 및 유리섬유(GF, 평균 두께: 0.2±0.1mm)를 준비하고, 준비된 각 재료를 부직포, 제조예 6에서 제조된 열 접착층, 유리섬유 및 우레탄폼 순으로 적층시킨 후 165±2℃ 조건에서 20초간 14MPa의 압력을 가하여 적층체를 얻었다.

[0096] 비교예 1 내지 12.

[0097] 가로 100 mm × 세로 150 mm의 우레탄폼(평균 두께: 4±0.5mm)을 준비하고, 제조예 1 내지 5와 제조예 16 내지 22에서 제조된 열 접착층을 접합시키고 165±2℃ 조건에서 20초간 14MPa의 압력을 가하여 우레탄폼과 열 접착층이 합지된 구조의 적층체를 얻었다.

[0099] 실험예 1.

[0100] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 11과 비교예 1 내지 12에서 얻은 적층체를 대상으로 i) 고온 접착강도 및 ii) 수축율을 측정하였으며, 측정된 결과는 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다. 구체적인 측정 방법은 다음과 같다:

[0101] 1) 고온 접착강도

[0102] 가로 1 인치(inch) × 세로 20cm × 두께 5mm의 폴리우레탄 발포층 및 열 접착층을 준비하고, 준비된 발포층 및 열 접착층의 세로 방향을 기준으로 하단 10cm가 겹치도록 고정된 후 13 MPa의 압력으로 30초간 열 접착시켰다. 이후 폴리우레탄 발포층과 열 접착층의 겹쳐지지 않은 부위를 50±2 mm/s의 속도로 잡아당겨 열 접착된 부위가 탈락되는 시점에 작용한 힘의 세기를 측정하였다. 여기서, 상기 열 접착은 85 내지 165℃의 온도 범위에서 5℃ 간격으로 수행되었으며 각 열 접착 온도 별 접착강도를 측정하였다. 측정된 결과는 하기 표 2 및 도 3에 나타내었다.

[0103] 2) 수축율

[0104] 실시예 및 비교예에서 얻은 적층체(가로 100 mm × 세로 150 mm)를 125±1℃ 및 65%RH의 숙성오븐(aging oven)에서 2분간 숙성시키고 상온(22±1℃)에서 10분간 방치하였다. 그 후 적층체의 가로 및 세로 수축율을 각각 측정하였으며, 측정된 각 수축율로부터 적층체의 단위면적(가로 10 cm × 세로 10 cm) 당 수축율을 도출하였다.

표 2

	접착 온도 [℃]	접착강도 [g/in ²]	총 수축율 [가로/세로]
실시예 1	165±1	490±2	0.2% [0.1%/0.1%]
실시예 2	165±1	550±2	0.25% [0.1%/0.15%]
실시예 3	165±1	510±2	0.25% [0.1%/0.15%]
실시예 4	165±1	505±2	0.25% [0.1%/0.15%]
실시예 5	165±1	515±1	4% [2%/2%]
실시예 6	165±1	500±1	3.5% [1.5%/2%]
실시예 7	165±1	505±1	1.5% [0.5%/1%]
실시예 8	165±1	495±1	1.0% [0.5%/0.5%]
실시예 9	165±1	580±2	0.2% [0.1%/0.1%]
실시예 10	165±1	650±1	0.25% [0.1%/0.15%]
실시예 11	165±1	730±2	0.25% [0.1%/0.15%]
비교예 1	125±1	180±2	80% [20%/60%]
비교예 2	125±1	470±2	75% [18%/57%]
비교예 3	125±1	510±2	72% [17%/55%]
비교예 4	125±1	500±2	70% [15%/55%]
비교예 5	125±1	520±2	65% [15%/50%]
비교예 6	125±1	5±0.5	70% [20%/50%]
비교예 7	125±1	0±0.5	0.1% [0.05%/0.05%]
비교예 8	125±1	15±0.5	35% [7%/28%]
비교예 9	125±1	10±1	7% [2%/5%]

비교예 10	125±1	58±1	20% [10%/30%]
비교예 11	125±1	10±1	15% [5%/10%]
비교예 12	125±1	310±1	17% [4%/13%]

[0106] 표 2 및 도 3을 살펴보면, 본 발명에 따른 적층체는 고온 조건에서 접착강도가 높고 수치 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0107] 구체적으로, 도 3에 나타난 바와 같이 열 접착층에 스티렌 공중합체를 포함하는 비교예 1 내지 3과 5의 적층체는 약 125℃의 고온에서 접착되어 180 g/in² 이상의 접착강도를 나타내고, 특히 스티렌 공중합체의 함량이 열 접착층 전체 중량 대비 10 중량% 이상이 되면 450 g/in² 내지 550 g/in²의 높은 접착강도를 나타냈다. 그러나, 열 접착층에 스티렌 공중합체를 포함하지 않는 비교예 6 내지 8의 적층체는 15 g/in² 이하의 낮은 접착강도를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 열 접착층에 스티렌 공중합체를 포함하는 경우 적층체의 접착강도가 향상됨을 의미한다.

[0108] 또한, 열 접착층에 스티렌 공중합체와 함께 에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 더 포함하는 실시예 9의 적층체는 에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 포함하지 않는 실시예 2의 적층체와 대비하여 높은 570 내지 590 g/in²의 접착강도를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 열 접착층에 에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 더 포함하는 경우 적층체의 접착강도가 향상됨을 나타낸다.

[0109] 아울러, 열 접착층 표면을 코로나 처리한 후 우레탄 폼과 합지한 실시예 11의 적층체는 코로나 처리를 하지 않은 실시예 9의 적층체와 대비하여 높은 700 내지 750 g/in²의 접착강도를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 열 접착층의 표면을 코로나 등을 이용하여 표면처리를 수행한 후 기재층과 합지할 경우 열 접착강도가 보다 향상됨을 의미한다.

[0110] 나아가, 열 접착층에 폴리프로필렌(PP)을 포함하는 실시예 5 내지 8의 적층체는 125±1℃에서의 고온 숙성 후 단위 면적(가로 10 cm × 세로 10 cm) 당 4% 이하의 수축율을 나타내고, 상기 수축율을 폴리프로필렌(PP)의 함량이 증가할수록 낮은 경향을 갖는 것으로 확인되었다. 이에 반해, 열 접착층에 폴리프로필렌(PP)을 포함하지 않는 비교예 10의 적층체는 단위 면적(가로 10 cm × 세로 10 cm) 당 20% 이상의 수축율을 갖는 것으로 나타났다. 이는 열 접착층에 폴리프로필렌(PP)을 포함하는 경우 열 접착 후 냉각에 따른 적층체의 수축이 억제되어 수치 안정성이 향상됨을 의미한다.

[0112] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 적층체는 중량이 가볍고 강도가 우수한 기재층과 함께 특성 성분의 폴리올레핀 수지와 스티렌 공중합체를 일정량 함유하는 열 접착층을 포함하여 고온에서도 접착력이 우수하고 열 접착 후 냉각 시 수치 안정성이 개선됨을 알 수 있다.

[0114] **실험예 2.**

[0115] 본 발명에 따른 적층체의 고온 성형성을 평가하기 위하여 디프 드로잉(deep drawing) 후 적층체의 디프 드로잉 깊이를 측정하였다. 구체적으로, 상기 디프 드로잉 깊이는 실시예 5 내지 8, 10과 비교예 10 및 12에서 얻은 적층체(가로 50 cm × 세로 50 cm)를 가로 40 cm × 세로 40 cm의 단위 면적 내에 평균 직경이 400mm이고 깊이가 40±0.5cm인 요철이 형성된 측정 장비를 이용하여 170±1℃의 온도에서 30초간 14 MPa의 압력을 가한 후 적층체에 형성된 요철의 평균 깊이를 측정하였다. 상기 과정을 3회 반복 수행하여 평균값을 도출하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	디프 드로잉 깊이
실시예 5	20±1 cm
실시예 6	22±1 cm
실시예 7	30±1 cm
실시예 8	35±1 cm
실시예 10	28±1 cm
비교예 10	15±1 cm
비교예 12	15±1 cm

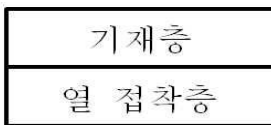
[0116]

- [0117] 상기 표 3을 살펴보면, 본 발명에 따른 적층체는 성형성이 우수하여 디프 드로잉 깊이가 깊은 것을 알 수 있다.
- [0118] 구체적으로, 폴리올레핀 수지로서 폴리프로필렌(PP)을 포함하는 실시예 5 내지 8과 10의 적층체는 디프 드로잉된 평균 깊이가 20 cm 이상인 것으로 나타났으며, 열 접착층에 함유된 폴리프로필렌(PP)의 함량이 증가할수록 그 깊이는 깊어지는 것으로 확인되었다. 이와 비교하여 폴리프로필렌(PP)을 포함하지 않는 비교예 10 및 12의 적층체는 디프 드로잉된 평균 깊이가 15 cm 이하로 요철에 의한 성형이 충분히 이뤄지지 않는 것으로 나타났다.
- [0119] 이러한 결과는 열 접착층에 폴리올레핀 수지로 함유된 폴리프로필렌(PP)이 적층체의 디프 드로잉에 영향을 미치므로 적층체의 성형성을 위해서는 일정량의 폴리프로필렌(PP)을 포함하여야 함을 의미한다.

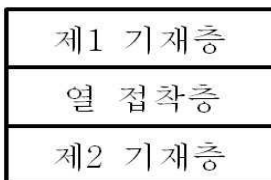
도면

도면1

(a)



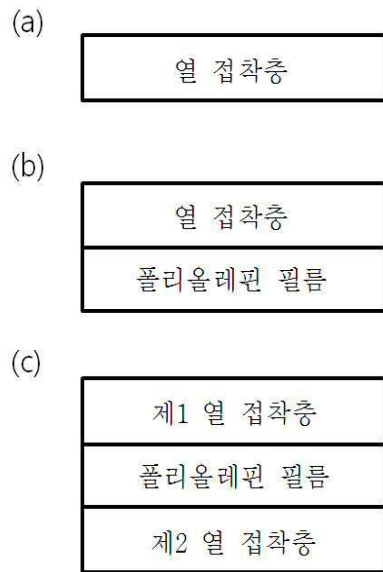
(b)



(c)



도면2



도면3

