



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0089360
(43) 공개일자 2011년08월05일

(51) Int. Cl.

B32B 7/02 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7014379

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년11월24일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년06월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/065698

(87) 국제공개번호 WO 2010/062892

국제공개일자 2010년06월03일

(30) 우선권주장

61/118,242 2008년11월26일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

살니코프 드미트리

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

양영준, 김영

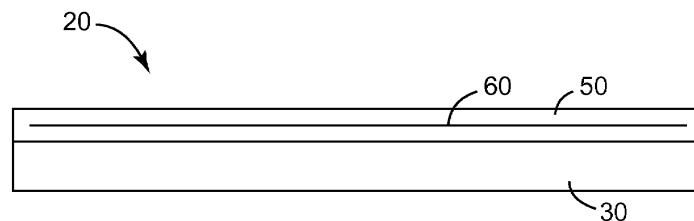
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 복합 구조체용 표면처리 필름

(57) 요약

25℃에서 저장 모듈러스 G'_{t25} 를 갖는 층상 구조물이 제공되는데, 이 층상 구조물은 a) 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{s25} 를 갖는 경화된 중합체성 복합재; 및 b) 그에 접합된 경화된 표면처리 필름을 포함하며; G'_{t25} 는 G'_{s25} 에 비하여 크게 증가하지 않는, 전형적으로 G'_{s25} 의 118% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 경화된 표면처리 필름은 전기 전도성 층, 전형적으로 금속 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화된 표면처리 필름은 선택적으로 사슬-연장된 에폭시 수지일 수 있는 경화된 에폭시 수지를 포함하며, 인을 포함하지 않는다. 생성된 층상 구조물은 높은 내침식성, 높은 내부식성, 및 높은 내미소균열성을 나타낼 수 있다. 다른 태양에서, 본 층상 구조물을 제조하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

25℃에서 저장 모듈러스 G'_{t25} 를 갖는 층상 구조물로서,

- a) 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{s25} 를 갖는 경화된 중합체성 복합재; 및
 - b) 그에 접합된 경화된 표면처리 필름(surfacing film)을 포함하며;
- G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 118% 이하인 층상 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 110% 이하인 층상 구조물.

청구항 3

제1항에 있어서, G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 104% 이하인 층상 구조물.

청구항 4

제1항에 있어서, G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 101% 내지 118%인 층상 구조물.

청구항 5

제1항에 있어서, -54℃에서 저장 모듈러스 G'_{t-54} 를 가지며, 경화된 중합체성 복합재가 -54℃에서 저장 모듈러스 G'_{s-54} 를 갖고; G'_{t-54} 는 G'_{s-54} 의 122% 이하인 층상 구조물.

청구항 6

제5항에 있어서, G'_{t-54} 는 G'_{s-54} 의 101% 내지 122%인 층상 구조물.

청구항 7

제1항에 있어서, 경화된 표면처리 필름은 전기 전도성 층을 포함하는 층상 구조물.

청구항 8

제1항에 있어서, 경화된 표면처리 필름은 전기 전도성 금속 층을 포함하는 층상 구조물.

청구항 9

제1항에 있어서, 경화된 표면처리 필름은 경화된 사슬-연장된 에폭시 수지를 포함하는 층상 구조물.

청구항 10

제1항에 있어서, 경화된 표면처리 필름은 인을 포함하지 않는 층상 구조물.

청구항 11

제1항에 있어서, 경화된 중합체성 복합재는 경화된 표면처리 필름과는 조성이 상이한 매트릭스 중합체를 포함하는 층상 구조물.

청구항 12

- a) 경화되어 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{s25} 를 갖는 경화된 중합체성 복합재를 형성하는 경화성 중합체성 복합재를 제공하는 단계;

- b) 경화성 표면처리 필름을 선택하는 단계;
 - c) 상기 경화성 표면처리 필름을 제공하는 단계;
 - d) 층상 구조물의 원하는 형상의 역상인 형상을 갖는 툴(tool)을 제공하는 단계;
 - e) 경화성 표면처리 필름 및 경화성 중합체성 복합재를 이 순서대로 툴에 적층하는 단계; 및
 - f) 경화성 중합체성 복합재 및 경화성 표면처리 필름을 경화시켜, 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{t25} 를 갖는 층상 구조물을 제조하는 단계를 포함하며;
- 경화성 표면처리 필름을 선택하는 단계 b)는 G'_{t25} 가 G'_{s25} 의 118% 이하가 되도록 필름을 선택하는 것을 포함하는 층상 구조물의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름을 선택하는 단계 b)는 G'_{t25} 가 G'_{s25} 의 110% 이하가 되도록 필름을 선택하는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름을 선택하는 단계 b)는 G'_{t25} 가 G'_{s25} 의 104% 이하가 되도록 필름을 선택하는 것을 포함하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름을 선택하는 단계 b)는 G'_{t25} 가 G'_{s25} 의 101% 내지 118%가 되도록 필름을 선택하는 것을 포함하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름은 전기 전도성 층을 포함하는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름은 전기 전도성 금속 층을 포함하는 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름은 경화된 사슬-연장된 에폭시 수지를 포함하는 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 경화성 표면처리 필름은 인을 포함하지 않는 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 경화성 중합체성 복합재는 경화성 표면처리 필름과는 조성이 상이한 매트릭스 중합체를 포함하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 개시 내용이 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 2008년 11월 26일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/118242호의 이익을 주장한다.

[0003] 본 발명은 높은 내침식성(erosion resistance), 높은 내부식성(corrosion resistance), 및 높은 내미소균열성(resistance to microcracking)을 나타내며 전기 전도성 층을 선택적으로 포함하는, 중합체성 섬유-보강 복합재

를 위한 표면처리 필름(surfacing film)에 관한 것으로, 이 필름은 표면처리 필름을 갖는 복합재의 저장 모듈러스(storage modulus)가 베어(bare) 복합재의 저장 모듈러스에 비하여 크게 증가되지 않도록 선택된다.

발명의 내용

[0004]

간단히, 본 발명은 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{t25} 를 갖는 층상 구조물로서, a) 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{s25} 를 갖는, 경화된 중합체성 복합재; 및 b) 그에 접합된, 경화된 표면처리 필름을 포함하며; G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 112% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 108% 이하, 일부 실시 형태에서는 106% 이하, 그리고 일부 실시 형태에서는 104% 이하인 층상 구조물을 제공한다. 상기 실시 형태의 일부에서, G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 적어도 101%이다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 -54℃에서 저장 모듈러스 G'_{t-54} 를 갖는 층상 구조물로서, a) -54℃에서 저장 모듈러스 G'_{s-54} 를 갖는, 경화된 중합체성 복합재; 및 b) 그에 접합된, 경화된 표면처리 필름을 포함하며; G'_{t-54} 는 G'_{s-54} 의 122% 이하, 더욱 전형적으로는 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 111% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 107% 이하, 일부 실시 형태에서는 104% 이하인 층상 구조물을 제공한다. 상기 실시 형태의 일부에서, G'_{t-54} 는 G'_{s-54} 의 적어도 101%이다. 일부 실시 형태에서, 경화된 표면처리 필름은 전기 전도성 층, 전형적으로 금속 층을 포함하며, 이는 선택적으로 포일, 익스팬디드 포일(expanded foil), 메시, 클로스(cloth), 와이어 등일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화된 표면처리 필름은 선택적으로 사슬-연장된 에폭시 수지일 수 있는, 경화된 에폭시 수지를 포함한다. 전형적으로, 수지는 인을 포함하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 층상 구조물은 높은 내침식성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 층상 구조물은 높은 내부식성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 층상 구조물은 높은 내미소균열성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 층상 구조물은 열 충격에 대하여 높은 내미소균열성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 층상 구조물은 기계적 응력에 대하여 높은 내미소균열성을 나타낸다.

[0005]

다른 태양에서, 본 발명은 a) 경화성 중합체성 복합재를 제공하는 단계; b) 경화성 표면처리 필름을 제공하는 단계; c) 층상 구조물의 원하는 형상의 역상인 형상을 갖는 툴(tool)을 제공하는 단계; d) 경화성 표면처리 필름 및 경화성 중합체성 복합재를 이 순서대로 툴에 적층하는 단계; 및 e) 경화성 중합체성 복합재 및 경화성 표면처리 필름을 경화시키는 단계를 포함하는 층상 구조물의 제조 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{t25} 를 가지고, 동일한 방식으로 제조되나 경화성 표면처리 필름이 없는 구조물은 25℃에서 저장 모듈러스 G'_{s25} 를 가지며; G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 112% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 108% 이하, 일부 실시 형태에서는 106% 이하, 그리고 일부 실시 형태에서는 104% 이하이다. 상기 실시 형태의 일부에서, G'_{t25} 는 G'_{s25} 의 적어도 101%이다. 다른 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 -54℃에서 저장 모듈러스 G'_{t-54} 를 가지고, 동일한 방식으로 제조되나 경화성 표면처리 필름이 없는 구조물은 -54℃에서 저장 모듈러스 G'_{s-54} 를 가지며; G'_{t-54} 는 G'_{s-54} 의 122% 이하, 더욱 전형적으로는 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 111% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 107% 이하, 일부 실시 형태에서는 104% 이하이다. 상기 실시 형태의 일부에서, G'_{t-54} 는 G'_{s-54} 의 적어도 101%이다. 일부 실시 형태에서, 경화는 대기압 미만의 압력, 전형적으로 1 기압의 90% 미만, 더욱 전형적으로는 1 기압의 50% 미만, 그리고 더욱 전형적으로는 1 기압의 10% 미만에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 전기 전도성 층, 전형적으로 금속 층을 포함하며, 이는 선택적으로 포일, 익스팬디드 포일, 메시, 클로스, 와이어 등일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 선택적으로 사슬-연장된 에폭시 수지일 수 있는, 경화성 에폭시 수지를 포함한다. 전형적으로, 수지는 인을 포함하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 높은 내침식성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 높은 내부식성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 높은 내미소균열성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 열 충격에 대하여 높은 내미소균열성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 생성된 층상 구조물은 기계적 응력에 대하여 높은 내미소균열성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0006]

<도 1>

도 1은 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은 층상 구조물의 다이어그램.

<도 2>

도 2는 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은 층상 구조물의 다이어그램.

<도 3>

도 3은 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은 종래의 층상 구조물의 현미경 사진.

<도 4>

도 4는 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은 종래의 층상 구조물의 현미경 사진.

<도 5>

도 5는 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은 종래의 층상 구조물의 현미경 사진.

<도 6>

도 6은 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은 종래의 층상 구조물의 현미경 사진.

<도 7>

도 7은 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은, 본 발명에 따른 층상 구조물의 현미경 사진.

<도 8>

도 8은 하기 실시예 부분에 기재된 바와 같은, 본 발명에 따른 층상 구조물의 현미경 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명은 일반적으로 복합 구조체를 표면처리하는 표면처리 재료 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다.

[0008] 섬유 보강 수지 매트릭스 복합 라미네이트의 사용은 그의 가벼운 중량, 높은 강도 및 강성 때문에 우주항공 산업 및 자동차 산업에서 다양한 응용을 위해 널리 허용되어 왔다. 중량 감소 이익 및 성능 향상은 섬유 보강 수지 매트릭스 복합 라미네이트를 산업적 응용으로 구현하는 것을 지지하는 최대의 구동원이다. 비행기 동체 섹션 및 날개 구조체를 비롯한 다양한 우주항공산업 구성요소가 유리섬유 및 탄소 섬유 보강 복합체로부터 제조되고 있다. 가볍고 강하지만, 복합 구조체는 이전에 널리 이용된 알루미늄 구조체보다 훨씬 덜 전기 전도성이다. 복합 구조체에 대해 충분한 낙뢰 충격 보호를 제공할 필요가 있다. 복합 구조체 및 특히 항상 접지되지는 않는 복합 항공기는 전기 에너지 소산의 수단으로서 그 구조체의 대부분에 걸쳐 전하를 신속하게 소산시킬 수 있는 낙뢰 보호 시스템에 의지해야만 한다. 부식 및 그에 따른 전도성의 손실을 방지하기 위하여, 금속성 낙뢰 충격 구성요소는 표면처리 필름 내에 봉지될 수 있다. 낙뢰 충격 보호 시스템은 충분히 전도성이며, 경량이고 내구성이 있어야 한다. 낙뢰 충격 보호 시스템의 내구성은 금속성 구성요소를 봉지하는 표면처리 중합체의 신뢰도에 따라 크게 좌우된다. 낙뢰 보호 시스템은 온도, 습도 및 압력의 연속적인 변화, 상이한 구성요소들의 열팽창계수의 차이, 잔류 내부 응력(locked-in internal stress), 금속성 구성요소와 표면처리 중합체 사이의 덜 이상적인 계면 접촉뿐만 아니라 다양한 항공기 구성요소들에 대한 연속적인 주기적 응력으로 인해 대량의 미소균열 및 표면 균열이 생기기 쉽다. 미소균열 및 표면 균열은 수분 침투를 허용하여 낙뢰 보호 시스템의 금속성 구성요소를 부식되기 쉽게 만들 수 있으며 그에 따라 전기 전도성이 손실될 수 있다. 낙뢰 충격 보호물의 부식 열화는 점점 시간을 증가시키고, 유지 시간 및 비용을 증가시키고 잠재적으로 항공기 안정성을 위태롭게 할 수 있다. 미소균열 및 표면 균열이 표면 마감재 내로 연장되어 도장된 표면 상에 시각적인 결함을 생성할 수 있으며 유지 비용을 추가로 증가시킬 수 있다.

[0009] 이러한 개시 내용은 본 발명에 따른 표면처리 필름을 갖는 경화된 복합 물품이 미소균열을 견디는 능력이 표면처리 필름의 탄성 (저장) 모듈러스 (G')와 관련이 있음을 입증한다. 탄성 (저장) 모듈러스 (G')는 통상적인 방법, 전형적으로는 실시예에 기재된 바와 같이, 점탄성 동적 분석기(Rheometric Dynamic Analyzer)의 비틀림 모드(torsion mode)에 의해서 시험될 수 있다. 표면처리 필름을 갖는 복합체의 저장 모듈러스가 베어 복합체의 저장 모듈러스에 비하여 크게 증가되지 않도록 필름이 선택되는 본 발명에 따른 표면처리 필름에서 개선된 내미소균열성이 나타났다. 이러한 선택은 또한 다음과 같이 명시될 수 있다: 25℃에서 측정된, 표면처리 필름을 갖는 복합체에 대한 저장 모듈러스 [G'_{25}]는 25℃에서 측정된, 표면처리 필름을 갖지 않는 복합체에 대한 저장 모

들러스 [G'_{s25}]의 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 112% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 108% 이하, 일부 실시 형태에서는 106% 이하, 일부 실시 형태에서는 104% 이하이다. 이러한 선택은 또한 다음과 같이 명시될 수 있다: -54°C 에서 측정된, 표면처리 필름을 갖는 복합재에 대한 저장 모듈러스 [G'_{t-54}]는 -54°C 에서 측정된, 표면처리 필름을 갖지 않는 복합재에 대한 저장 모듈러스 [G'_{s-54}]의 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 112% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 108% 이하, 일부 실시 형태에서는 106% 이하, 일부 실시 형태에서는 104% 이하이다.

- [0010] 임의의 적합한 중합체성 복합재가 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 복합재는 금속, 목재, 중합체, 탄소 입자 또는 섬유, 유리 입자 또는 섬유, 또는 그 조합을 포함할 수 있는 임의의 적합한 보강 구성요소를 포함할 수 있으며, 폴리에스테르, 비닐 에스테르, 에폭시, 페놀류, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리프로필렌, PEEK, 또는 기타 그러한 중합체 또는 그 조합을 포함할 수 있는 임의의 적합한 매트릭스 구성요소를 포함할 수 있고, 선택적으로 프리프레그(pre-preg) 재료를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0011] 본 명세서에 상술된 저장 모듈러스 요건을 충족시키는 임의의 적합한 표면처리 필름이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 경화성 에폭시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 선택적으로 사슬 연장된 에폭시 수지일 수 있는 경화성 에폭시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 코어 셸 고무 강인화제(toughening agent)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 우레탄 개질된 에폭시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 CTBN 개질된 에폭시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 페녹시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 미분화된 페녹시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 페놀계 경화제를 포함한다. 전형적으로, 수지는 인을 포함하지 않는다.
- [0012] 경화성 표면처리 필름의 조성은 전형적으로 중합체성 복합재의 경화성 매트릭스 중합체의 조성보다 상이하다. 경화된 표면처리 필름의 조성은 전형적으로 중합체성 복합재의 경화된 매트릭스 중합체의 조성보다 상이하다.
- [0013] 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름은 전기 전도성 층, 전형적으로 금속 층을 포함하며, 이는 선택적으로 포일, 익스팬디드 포일, 메시, 클로스, 와이어 등일 수 있다.
- [0014] 경화성 표면처리 필름은 임의의 적합한 두께, 전형적으로 0.05 내지 1.0 mm를 가질 수 있다.
- [0015] 층상 구조물은 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 표면처리 필름 및 경화성 중합체성 복합재는 그 순서대로, 층상 구조물의 원하는 형상의 역상인 형상을 갖는 틀에 적층되고, 경화성 중합체성 복합재 및 경화성 표면처리 필름이 경화된다. 일부 실시 형태에서, 경화는 열을 가하여 달성된다. 일부 실시 형태에서, 경화는 대기압 미만의 압력, 전형적으로 1 기압의 90% 미만, 더욱 전형적으로는 1 기압의 50% 미만, 그리고 더욱 전형적으로는 1 기압의 10% 미만에서 수행된다.
- [0016] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0017] 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 5
- [0018] 달리 언급되지 않으면, 모든 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수하였거나 입수가능하고, 또는 공지 방법에 의해 합성될 수 있다.
- [0019] 사용한 물질:
- [0020] 에폰(EPON™) 1004F: 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 레졸루션 퍼포먼스 프로덕츠(Resolution Performance Products)로부터 입수가능한, 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Hexion Specialty Chemicals GmbH)에 의한, 에폭사이드 당량 중량이 800 내지 950 그램/당량인 중분자량 비스페놀 A계 폴리에폭사이드 수지.
- [0021] D.E.H.™ 85: 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 입수가능한, 황성 수소 당량 중량이 250 내지 280 그램/당량인 비개질된 페놀계 경화제.
- [0022] 파펜(PAPHEN)(등록상표) PKHP-200: 미국 사우스캐롤라이나주 록힐 소재의 페녹시 어소시에이츠(Phenoxy Associates)로부터 입수가능한, 입자 크기가 <200 마이크로미터인 미분화된 페녹시 수지.
- [0023] 하이폭스(HYPOX™) UA10: 미국 뉴저지주 무어스타운 소재의 씨브이씨 스페셜티 케미칼스 인크.(CVC Specialty

Chemicals Inc.)로부터 입수가 가능한, 하이폭스™ UA10 우레탄 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지.

- [0024] 하이폭스™ RA95: 미국 뉴저지주 무어스타운 소재의 씨브이씨 스페셜티 케미칼스 인크.로부터 입수가 가능한, 하이폭스™ RA95 CTBN 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지.
- [0025] 카네 에이스(KANE ACE)(등록상표) MX 120: 미국 텍사스주 77507 파사데나 언더우드 로드 6161 소재의 카네카 텍사스 코포레이션(Kaneka Texas Corporation)으로부터 입수가 가능한, 비스페놀 A에 기반한 비개질 액체 에폭시 수지 중 코어 셀 고무 강인화제의 25% 농축액.
- [0026] 에팔로이(EPALLOY)(등록상표) 7200: 미국 뉴저지주 무어스타운 소재의 씨브이씨 스페셜티 케미칼스 인크.로부터 입수가 가능한, 화학적으로 개질된 비스페놀 A 다이글리시딜 에테르 무희석 수지.
- [0027] 아미큐어(AMICURE)(등록상표) CG-1400: 미국 펜실베이니아주 앨런타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스(Air Products and Chemicals)로부터 입수가 가능한 다이시안다이아미드 경화제.
- [0028] 오미큐어(OMICURE™) U-52: 미국 뉴저지주 무어스타운 소재의 씨브이씨 스페셜티 케미칼스 인크.로부터 입수가 가능한, 에폭시 수지의 다이시안다이아미드 경화제를 위한 잠재적인 가속제로서 사용되는 방향족 치환된 우레아(4,4' 메틸렌 비스 (페닐 다이메틸 우레아)).
- [0029] AF-555: 3M™ 스카치-웰드(Scotch-Weld™) 구조 접착제 필름 AF-555 U .015, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가 가능한, 149℃ (300°F) 내지 177℃ (350°F)의 온도에서의 경화를 위해 디자인된, 지지되지 않은, 열경화성 에폭시 구조 접착제.
- [0030] AF-191: 3M™ 스카치-웰드™ 구조 접착제 필름 AF-191 U 0.05, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능한, 177℃ (350°F)에서 높은 강도 및 박리력을 갖는 복합재들, 금속 대 금속 및 금속 대 허니콤 구성요소들을 접합하도록 디자인된, 지지되지 않은 열경화성의 개질된 에폭시.
- [0031] AF-325: 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능한 3M™ 스카치-웰드™ 저밀도 복합재 표면처리 필름 AF-325, 청색, 0.035
- [0032] FM(등록상표) 300-2K: 미국 메릴랜드주 21078 하브르 드 그레이스 소재의 사이텍 엔지니어드 머티어리얼스 테크니컬 서비스(Cytec Engineered Materials Technical Service)로부터 입수가 가능한, 지지체용 편물 캐리어를 포함하는 FM(등록상표) 300-2K 0.08 적색의 개질된 에폭시 접착제 필름.
- [0033] 신스킨(SYNSKIN)(등록상표) HC 9837.1: 지지용 부직포를 포함하는, 허니콤 강화된 복합재 부품의 표면 품질을 개선하도록 디자인된 에폭시계 복합재 표면처리 필름. 미국 캘리포니아주 94565 베이 포인트 윌로우 패스 로드 2850 소재의 헨켈 코포레이션(Henkel Corporation), 에어로스페이스 그룹(Aerospace Group)으로부터 입수가 가능.
- [0034] 라이너: 제품 번호 23210 (76# BL KFT H/HP 4D/6MH 페이지 42")로 미국 아이오와주 아이오와시티 소재의 로파렉스(Loparex)로부터 입수가 가능한 실리콘 처리된 크래프트지.
- [0035] 익스팬디드 구리 포일: 텍스메트(DEXMET)(등록상표) 3CU7-100A, 195.3 g/m² (0.040 lb/ft²). 미국 코네티컷주 브랜포드 퍼.오.박스 427, 커머셜 스트리트 14 소재의 텍스메트 코포레이션(Dexmet Corporation)으로부터 입수가 가능.
- [0036] 프리프레그: 미국 워싱턴주 폴스보 소재의 크리티칼 머티어리얼스, 인코포레이티드(Critical Materials, Incorporated)로부터 BMS 8-256, 타입 4, 클래스 2, 스타일 3K-70-PW, 사이콤(CYCOM)(등록상표) 970/PWC T300 3K VT 42"로 입수가 가능한 직조 탄소 섬유/에폭시 수지 복합재 프리프레그 재료.

표 1

제형

성분	1 시 예 1	2 시 예 2	3 시 예 3	4 시 예 4	5 시 예 5	비 교 예 1	비 교 예 2	비 교 예 3	비 교 예 4	비 교 예 5
에폰™ 1004F	15	15	15	15	10	AF-325	AF-555	AF-191	신스킨(등록상표) HC 9837.1	FM(등록상표) 300-2K
카네 에이스(등록상표) MX 120	15	10	10	10	15					
에팔로이(등록상표) 7200	20	30	20	20	30					
하이폭스™ UA10	0	0	5	0	0					
하이폭스™ RA95	0	0	0	5	0					
파켄(등록상표) PKHP- 200	5	5	5	5	5	AF-325	AF-555	AF-191	신스킨(등록상표) HC 9837.1	FM(등록상표) 300-2K
D.E.H.™ 85	0	0	0	0	2.5					
아미큐어(등록상표) CG- 1400	2.8	3.2	2.8	2.8	3.5					
오미큐어™ U-52	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5					

[0037]

[0038] 수지 조성물의 제조

[0039] 실시예 1 내지 실시예 5를 위해, 표 1에 나타난 폴리에폭사이드 수지 및 유동 개질제(flow modifier) (해당하는 경우)를 표시된 비율로 200 그램 용량 플라스틱 용기에 충전하였다. 용기를 125℃로 설정된 강제 공기 오븐에서 약 15분 동안 가열한 후에, 꺼내어서 1분 동안 2750 rpm의 속도로 설정된 유성형(planetary-type) 혼합기(영국 버킹햄셔 소재의 시너지 디바이시스 리미티드(Synergy Devices Limited)로부터 입수가 가능한, 스피드 믹서(SPEED MIXER™), 모델 DA 400 FV에 넣었다. 그 다음, 폴리에폭사이드 수지와 유동 개질제(해당하는 경우)의 블렌드가 담긴 용기를 다시 오븐에 넣고 약 120℃에서 15분 내지 20분 동안 평형을 이루게 하였다. 그 다음, 수지/개질제 블렌드에 강인화 개질제(toughening modifier)를 첨가하고 이것을 상기한 바와 같이 혼합한 후에, 용기를 유성형 혼합기로부터 꺼내고 100℃ 미만으로 냉각되게 하였다. 그 다음, 경화제를 첨가하고 블렌드를 상기한 바와 같이 혼합하였다. 혼합기로부터 꺼낸 후에, 용기의 내벽을 긁어낸 후 다른 사이클을 위해 용기를 다시 혼합기에 넣었다. 얻어진 수지 조성물을 비경화된, 라이너-지지된 표면처리 필름을 제조하는 데 바로 사용하였다.

[0040] 비경화된 라이너-지지된 표면처리 필름의 제조

[0041] 상기 "수지 조성물의 제조" 절차로부터의 가열된 [90℃/194°F] 조성물을 2장의 0.13 밀리미터 (0.005 인치) 두께 종이 라이너 - 각각은 한쪽 면에 실리콘 이형 코팅을 가지고 반대쪽 면에 폴리에틸렌 코팅을 가짐 - 사이에, 표면처리 필름이 각 라이너의 실리콘-코팅된 면에 접촉하도록 코팅하였다. 코팅은 조합된 이형 라이너 두께보다 0.20 밀리미터 (0.008 인치) 더 큰 간극 설정치와 90℃ (194°F)의 베드 및 나이프 온도를 갖는 나이프-오버-베드 코팅 스테이션(knife-over-bed coating station)을 사용하여 행하였다. 라이너 지지된 표면처리 필름을 얻었다. 라이너/표면처리 필름/라이너 샌드위치를 실온 (약 22℃ (72°F))에서 24시간 동안 보관한 다음, -29℃ (-20°F)에서 추후 사용 시까지 보관하였다.

[0042] 낙뢰 충격 보호물 (익스펜디드 구리 포일)이 포함되어 있는 비경화된 표면처리 필름의 라미네이트의 제조

[0043] 라이너/표면처리 필름/라이너 샌드위치의 샘플을 사용 전에 실온에서 평형을 이루게 하였다. 길이가 약 29.2 센티미터 (11.5 인치)이고 폭이 약 15.2 센티미터 (6 인치)인 샌드위치의 한쪽 면으로부터 라이너를 제거하고 노출된 표면처리 필름 표면 상에 익스펜디드 구리 포일을 놓았다. 대안적으로, 비교예를 위해서는, 익스펜디드 구리 포일을 비교 표면처리 필름의 노출된 표면 상에 놓았다. 이러한 익스펜디드 구리 포일은 샌드위치보다 크기가 다소 더 컸다. 라이너를 익스펜디드 구리 포일 위에 다시 놓고 이러한 적층물을 약 60℃ (140°F)의 온도에서 2개의 고무-코팅된, 가열된 닙 롤러 사이에 통과시켰다. 약 137.9 kPa (20 psi)의 공기 공급 압력을 갖는 공기 가압 피스톤에 의해서, 상부 롤러의 위치 및 그의 하부 구동 롤러와의 접촉 압력을 조절하였다. 익스펜디드 구리 포일이 끼워져 있으며 양쪽 면에 이형 라이너가 있는 표면처리 필름을 얻었다.

[0044] 한쪽 외측 표면 상에 표면처리 필름을 갖는 경화된 중합체성 복합 물품의 제조

[0045] 도 1을 참조하여, 복합 기재(30)의 한쪽 외측 표면 상에 표면처리 필름(40)을 갖는, 경화된, 직조 탄소 섬유 보

강된 중합체성 복합 물품 (10)을 하기 공정에 의해 제조하였다. 10.16 센티미터 × 10.16 센티미터 (4 인치 × 4 인치)인, 탄소 섬유 프리프레그 재료 3겹을 차곡차곡 적층하였고, "비경화된, 라이너-지지된 표면처리 필름의 제조"에 기재된 바와 같이 얻어진 표면처리 필름의 층을 생성되는 구조물의 위쪽 바깥쪽 주표면 상에 위치시켰다. 대안적으로, 비교예를 위해서는, 비교 표면처리 필름의 층을 사용하였다. 표면처리 필름이 틀 표면에 직접 닿게 한 채로 이러한 적층물을 진공 백에 넣은 다음, 이를 오토클레이브 안에 위치시켰다. 실온 (약 22°C (72°F))에서 10 내지 15분 동안 약 94.8 kPa (28 in Hg)의 완전 진공을 인가한 후에, 외부 압력을 397 kPa (55 psi)로 점진적으로 증가시켰다. 경화 사이클의 지속시간 동안 진공 백을 완전 진공 (94.8 kPa (28 in Hg)) 하에 유지하였고, 온도를 2.8°C/분 (5°F/분)으로 최대 177°C (350°F)까지 올리고 그 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 그 다음, 한쪽 표면 상에 표면처리 필름(40)을 갖는 경화된 중합체성 복합 물품(10)을 5.5°C/분 (10°F/분)으로 실온까지 냉각하였고, 이 시점에 압력을 해제하고, 대략적인 두께가 0.114 mm (0.045 인치)인 경화된 물품을 오토클레이브 및 진공 백으로부터 꺼냈다.

[0046] 한쪽 외측 표면 상에 익스팬디드 구리 포일이 포함되어 있는 표면처리 필름을 갖는 경화된 중합체성 복합 물품의 제조

[0047] 도 2를 참조하여, 복합 기재(30)의 한쪽 외측 표면 상에 익스팬디드 구리 포일(60)의 형태로 낙되 충격 보호물을 포함하는 표면처리 필름(50)을 갖는, 경화된 직조 탄소 섬유 보강된 중합체성 복합 물품(20)을 하기 공정에 의해 제조하였다. 10.16 센티미터 × 10.16 센티미터 (4 인치 × 4 인치)인, 탄소 섬유 프리프레그 재료 3겹을 차곡차곡 적층하였고, "낙되 보호물 (익스팬디드 구리 포일)이 포함되어 있는 비경화된 표면처리 필름의 라미네이트의 제조"에 기재된 바와 같이 얻어진 익스팬디드 구리 포일이 포함된 표면처리 필름의 층을 생성되는 구조물의 위쪽 바깥쪽 주표면 상에 위치시켰다. 표면처리 필름이 틀 표면에 직접 닿게 한 채로 이러한 적층물을 진공 백에 넣은 다음, 이를 오토클레이브 안에 위치시켰다. 실온 (약 22°C (72°F))에서 10 내지 15분 동안 약 94.8 kPa (28 in Hg)의 완전 진공을 인가한 후에, 외부 압력을 397 kPa (55 psi)로 점진적으로 증가시켰다. 경화 사이클의 지속시간 동안 진공 백을 완전 진공 (94.8 kPa (28 in Hg)) 하에 유지하였고, 온도를 2.8°C/분 (5°F/분)으로 최대 177°C (350°F)까지 올리고 그 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 그 다음, 한쪽 표면 상에 표면처리 필름을 갖는 경화된 중합체성 복합 물품(도 2)을 5.5°C/분 (10°F/분)으로 실온까지 냉각하였고, 이 시점에 압력을 해제하고, 대략적인 두께가 0.114 mm (0.045 인치)인 경화된 물품을 오토클레이브 및 진공 백으로부터 꺼냈다.

[0048] 강우 침식 시뮬레이터(Rain Erosion Simulator)를 사용한 시험

[0049] 내강우 침식성(rain erosion resistance)에 대해 시험하는 데 사용하는 장치는 미국 특허 출원 공개 제 2008/0209981 A1호 "액적 충격 시험 방법 및 장치(Method of Testing Liquid Drop Impact and Apparatus)"에 상세히 기재되어 있으며, 그 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0050] 시험 장치는 0.177 구경(caliber)의 에어 건(미국 플로리다주 코코아 소재의 유럽피안 아메리칸 아르모리 코퍼레이션(European American Armory Corporation)의 "드로즈드 에어 건(Drozdz Air Gun)") 및 1.27 cm (1/2 인치) 직경의 폴리비닐 클로라이드 튜브를 배럴 섹션으로 이용하여 조립하였다. 4.5 mm II 등급 아세테이트 펠렛(미국 뉴저지주 오클랜드 소재의 엔지니어링 레보라토리즈, 인크.(Engineering Laboratories, Inc))을, 약 414 kPa (60 psi)로 설정된 압축 질소 탱크(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 옥시젠 서비스 컴퍼니(Oxygen Service Company))에 연결된 펠렛 건을 이용하여 추진시킨다. 샘플을 물 펌프(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 VWR의 부품 번호 23609-170)의 사용을 통해 전달된 물의 스트림으로 연속하여 코팅시킨다. 펠렛의 속도는 미국 펜실베이니아주 오레필드 소재의 컴페티티브 에지 다이내믹스 엘엘씨(Competitive Edge Dynamics LLC)로부터 입수가 가능한 CED 밀레니엄 크로노그래프(Millennium Chronograph)로 측정하였다.

[0051] 상기한 바와 같이 제조된 더 큰 시험 패널로부터 다이아몬드 톱으로 시험 시편을 기계가공하였다. 표면처리 필름을 갖는 경화된 중합체성 복합 물품 또는 한쪽 외측 표면 상에 익스팬디드 구리 포일이 포함되어 있는 표면처리 필름을 갖는 경화된 중합체성 복합 물품의 약 1.27 cm × 1.27 cm (0.5 인치 × 0.5 인치) 시편을 외경이 7.6 cm이고 중앙 구멍의 직경이 0.35 cm인 원형 304 스테인리스 강 플레이트에 접착하여 샘플을 시험하였다. 표면처리되지 않은 복합재 표면을 아래로 하여 스테인리스 강 기재에 시험 시편을 위치시켰다. 3M™ 스카치-웰드™ 2158 B/A 2액형 접착제 키트(two part adhesive kit)를 사용하여 샘플을 스테인리스 강 기재에 접착하였다. 샘플을 기재에 접착하는 데 사용된 접착제를 시험 전에 24°C (75°F)에서 24시간 동안 경화되게 하였다. 시험은 쏘(shot) 속도, 즉 10 shot/sec로 실시하였다. 시험 결과가 표 2 및 표 3에 나타나있다.

표 2

익스팬디드 구리 포일이 포함되어 있지 않은 복합 표면처리 패널에 대한 모의 강우 침식 시험 결과

	비교예 5 (FM(등록상표) 300-2K) Cu 없음	비교예 2 (AF-555) Cu 없음	비교예 1 (AF-325) Cu 없음	비교예 3 (AF-191) Cu 없음	실시에 1 (SF-1) Cu 없음	실시에 2 (SF-2) Cu 없음	실시에 4 (SF-4) Cu 없음
숫의 총수	323	437	30	383	366	394	690
평균 속도 (m/s (ft/s))	139 (456)	138 (453)	139.9 (459)	139.9 (459)	140.5 (461)	138 (453)	138.6 (455)
	323 회에서 균열이 검출됨	437 회에서 균열이 없음	30 회에서 균열이 검출됨	383 회에서 균열이 검출되지 않음	366 회에서 균열이 검출되지 않음	394 회에서 균열이 검출되지 않음	690 회에서 균열이 검출되지 않음

[0052]

표 3

익스팬디드 구리 포일이 포함되어 있는 복합 표면처리 패널에 대한 모의 강우 침식 시험 결과

	비교예 5 (FM(등록상표) 300-2K) Cu 있음	비교예 2 (AF- 555) Cu 있음	비교예 1 (AF- 325) Cu 있음	비교예 3 (AF- 191) Cu 있음	실시에 1 (SF-1) Cu 있음	실시에 2 (SF-2) Cu 있음	실시에 4 (SF-4) Cu 있음
숫의 총수	353	63	56	391	180	436	341
평균 속도(m/ s (ft/s))	137.1 (450)	141.1 (463)	138 (453)	139.5 (458)	139.5 (458)	138 (453)	137.4 (451)
	150 회에 서 균열이 검출됨 353 회에 서 구리가 노출됨	63 회에 서 구리가 노출됨	30 회에서 구리가 노출됨	180 회에 서 균열이 검출됨 391 회에 서 구리가 노출됨	180 회에 서 균열이 검출됨	436 회에 서 균열이 검출됨	341 회에 서 균열이 검출되지 않음

[0053]

[0054] 외부 광원을 갖는 보쉬 앤드 롬 가변 (7x 내지 30x) 배율 광학 현미경을 사용하여 균열 검출을 위한 샘플 검사를 실시하였다. 본 발명에 따른 표면처리 필름은 "균열이 검출되기 전의 숫의 수"가 더 큰 것으로 입증되는 바와 같이, 비교 표면처리 솔루션보다 내구성이 더 큰 것으로 나타났다.

[0055] 도 3은 강우 침식 시뮬레이터에서 시험한 후의, 구리를 갖는 비교예 5 (FM(등록상표) 300-2K)의 시험 샘플의 현미경 사진이다. 도 4는 강우 침식 시뮬레이터에서 시험한 후의, 구리를 갖는 비교예 3 (AF-191)의 시험 샘플의 현미경 사진이다. 도 5는 강우 침식 시뮬레이터에서 시험한 후의, 구리를 갖는 비교예 1 (AF-325)의 시험 샘플의 현미경 사진이다. 도 6은 강우 침식 시뮬레이터에서 시험한 후의, 구리를 갖는 비교예 2 (AF-555)의 시험 샘플의 현미경 사진이다. 도 7은 강우 침식 시뮬레이터에서 시험한 후의, 구리를 갖는 실시예 1 (SF-1)의 시험 샘플의 현미경 사진이다. 도 8은 강우 침식 시뮬레이터에서 시험한 후의, 구리를 갖는 실시예 4 (SF-4)의 시험 샘플의 현미경 사진이다.

[0056] 정적 열 충격 노출에 의한 시험

[0057] 대략적인 치수가 12.7 cm (5.0 인치) × 3.8 cm (1.5 인치) × 0.114 cm (0.045 인치)인 시험 시편을 상기한 바와 같이 제조된 더 큰 시험 패널로부터 다이아몬드 톱으로 기계가공하였다.

[0058] 익스팬디드 구리 포일이 포함되어 있는, 상기한 바와 같이 제조된 각각의 실시예 또는 비교예에 대해 5개의 시험 시편을 75°F/주위 습도에서 7일 동안 컨디셔닝한 후에, 이중 챔버 열 충격 오븐 - 여기서, 한 챔버는 -54°C

(-67°F)를 유지할 수 있고 다른 챔버는 80°C (180°F)를 유지할 수 있음 - 에 넣었다. 각 온도에서 평형 시간은 10분이었다. 약 7일에 1000시간의 노출 시간이 달성된다.

[0059] 1000 및 2000시간 표시 시에, 각각의 실시예 또는 비교예에 대해 하나의 샘플을 열 충격 챔버로부터 꺼내어 미소균열에 대해 검사하였다. 나머지 샘플은 시험을 계속하였다.

[0060] 균열 검출을 위한 샘플 검사는 강우 침식 시물레이션에서 샘플의 균열 검출에 사용한 것과 동일한 현미경을 사용하여 실시하였다.

표 4

정적 열 충격 결과

	1000 h	2000 h
비교예 1 (AF-325)	균열 없음	다수의 균열
비교예 2 (AF-555)	균열 없음	다수의 균열
비교예 3 (AF-191)	균열 없음	다수의 균열
비교예 4 (SYNSKIN(등록상표) HC 9837.1)	균열 없음	약간의 균열
비교예 5 (FM(등록상표) 300-2K)	다수의 균열	다수의 균열
실시예 1 (SF-1)	균열 없음	약간의 균열
실시예 2 (SF-2)	균열 없음	균열 없음
실시예 3 (SF-3)	균열 없음	균열 없음
실시예 4 (SF-4)	균열 없음	균열 없음

[0061]

[0062] 점탄성 동적 분석기 (RDA), 비틀림 모드

[0063] 대략적인 치수가 3.8 cm (1.5 인치) × 0.635 cm (¼ 인치) × 0.114 cm (0.045 인치)인 시험 시편을, 익스펜디드 구리 포일이 포함되어 있는 상기한 바와 같이 제조된 더 큰 시험 패넌로부터 다이아몬드 톱으로 기계가공하였다. 또한, 외측 표면 상에 어떠한 표면처리 필름도 없이 3점의 경화된 직조 탄소 섬유 보강된 복합재만으로부터 유사한 치수의 시험 시편을 제조하였다. 1 Hz 또는 10 Hz 주파수 및 0.2% 또는 1.0% 인가된 변형률로, 그리고 24°C (75°F) 또는 -54°C (-67°F)의 등온 조건에서, 비틀림 방법을 사용하는 점탄성 동적 분석기를 이용하여 샘플을 시험하였다. 10 Hz, 1.0% 변형률, 24°C (75°F) 및 -54°C (-67°F)에서 2시간의 지속시간 동안 시험을 행하였다. 1 Hz, 0.2% 변형률, -54°C (-67°F)에서 24시간의 지속시간 동안 시험을 행하였다.

표 5

비틀림 RDA 시험 결과

	-54 °C에서 1 Hz 0.2% 변형률로 24h	24 °C에서 10 Hz 1% 변형률로 2h	-54 °C에서 10 Hz 1% 변형률로 2h
비교예 1 (AF-325)	다수의 균열	2 개의 균열	다수의 균열
비교예 2 (AF-555)	균열 없음	균열 없음	4 개의 균열
비교예 3 (AF-191)	균열 없음	균열 없음	1 개의 균열
비교예 4 (SYNSKIN(등록상표) HC 9837.1)	균열 없음	5 개의 균열	다수의 균열
비교예 5 (FM(등록상표) 300-2K)	다수의 균열	다수의 균열	다수의 균열
실시예 1 (SF-1)	균열 없음	균열 없음	균열 없음
실시예 4 (SF-4)	균열 없음	균열 없음	균열 없음
실시예 5 (SF-5)	균열 없음	균열 없음	균열 없음

[0064]

[0065] 비틀림 모드의 RDA에서 시험한 후에 외부 광원을 갖는 보쉬 앤드 롬 가변 (7x 내지 30x) 배율 광학 현미경을 사용하여 균열 검출을 위한 샘플 검사를 실시하였다.

[0066] 표 5의 데이터로부터 입증되는 바와 같이, 본 발명에 따른 표면처리 필름의 내미소균열성은 비교예들보다 우수하였다.

[0067] 표 6은 실시예 및 비교예에 해당하는 샘플에 대한 탄성 (저장) 모듈러스 (G') 데이터를 보고한다. RDA 시험 방법론에서 G'는 탄성 (저장) 모듈러스 = $\cos \delta (\tau / \gamma)$ (여기서, δ 는 위상각 (응력 벡터와 변형률 벡터 사이의 위상 변이)이고, τ 는 응력이고 γ 은 변형률임)으로서 정의된다.

표 6

베어 경화된 복합 기재 및 익스팬디드 구리 포일을 포함하는 표면처리 필름을 갖는 경화된 복합체 및 복합 물품에 대한 탄성 (저장) 모듈러스 (G') 데이터

	저장 모듈러스, 베어 기재 [G'] @ 25 °C [Pa]	저장 모듈러스, 표면처리 필름을 갖는 기재 [G' _s + G' _{sr}] @ 25 °C [Pa]	저장 모듈러스, 베어 기재 [G'] @ -54 °C [Pa]	저장 모듈러스, 표면처리 필름을 갖는 기재 [G' _s + G' _{sr}] @ -54 °C [Pa]	G' _s / G' _s + G' _{sr} @ 25 °C	G' _s / G' _s + G' _{sr} @ -54 °C	(G' _s + G' _{sr}) / G' _s @ 25 °C	(G' _s + G' _{sr}) / G' _s @ -54 °C
비교예 1 (AF-325)	2.7E+09	3.4E+09	3.0E+09	4.0E+09	0.79	0.75	125%	133%
비교예 2 (AF-555)	2.7E+09	3.5E+09	3.0E+09	3.9E+09	0.77	0.77	129%	130%
비교예 3 (AF-191)	2.7E+09	3.3E+09	3.0E+09	3.7E+09	0.83	0.81	122%	123%
비교예 4 (SYNSKIN(동작성표) HC 9837.1)	2.7E+09	3.2E+09	3.0E+09	3.8E+09	0.84	0.79	118%	126%
비교예 5 (FM(동작성표) 300-2K)	2.7E+09	3.7E+09	3.0E+09	4.2E+09	0.73	0.71	137%	140%
실시예 1 (SF-1)	2.7E+09	3.1E+09	3.0E+09	3.4E+09	0.87	0.88	114%	113%
실시예 2 (SF-2)	2.7E+09	3.0E+09	3.0E+09	3.3E+09	0.90	0.91	111%	110%
실시예 3 (SF-3)	2.7E+09	2.9E+09	3.0E+09	3.2E+09	0.93	0.94	107%	106%
실시예 4 (SF-4)	2.7E+09	2.8E+09	3.0E+09	3.1E+09	0.96	0.97	103%	103%
실시예 5 (SF-5)	2.7E+09	3.0E+09	3.0E+09	3.3E+09	0.92	0.92	111%	110%

[0068]

[0069]

한쪽 외측 표면 상에 익스팬디드 구리 포일을 포함하는 본 발명에 따른 표면처리 필름을 갖는 경화된 복합 물품이 미소균열을 견디는 능력은, (특히, 통상적인 방법, 전형적으로 상기한 바와 같은 점탄성 동적 분석기, 비틀림 모드에 의해 시험되는 바와 같은) 표면처리 필름의 탄성 (저장) 모듈러스 (G')와 관련된다. 본 발명에 따른 표면처리 필름에서는, 특히, 낙뢰 충격 보호물이 포함되어 있는 표면처리 필름을 갖는 3겹의 복합 기재에 대한 저장 모듈러스 $G'_s + G'_{sr}$ 에 대한, 표면처리 필름이 없는 3겹의 복합 기재에 대한 저장 모듈러스 G'_s 의 비가 0.85 이상의 값을 갖는 경우; 즉, 내미소균열성 계수 [C]가 0.85 이상인 경우에, 개선된 내미소균열성이 나타났다.

[0070]

$$C = G'_s / (G'_s + G'_{sr}) \geq 0.85$$

[0071]

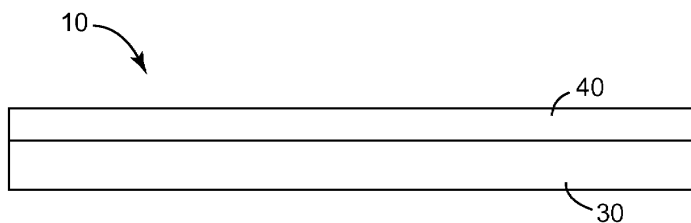
이러한 선택은 또한 다음과 같이 명시될 수 있다: 25°C에서 측정된, 표면처리 필름을 갖는 복합체에 대한 저장 모듈러스 [G'_{t25}]는 25°C에서 측정된, 표면처리 필름을 갖지 않는 복합체에 대한 저장 모듈러스 [G'_{s25}]의 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 112% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 108% 이하, 일부 실시 형태에서는 106% 이하, 일부 실시 형태에서는 104% 이하이다. 이러한 선택은 또한 다음과 같이 명시될 수 있다: -54°C에서 측정된, 표면처리 필름을 갖는 복합체에 대한 저장 모듈러스 [G'_{t-54}]는 -54°C에서 측정된, 표면처리 필름을 갖지 않는 복합체에 대한 저장 모듈러스 [G'_{s-54}]의 118% 이하, 더욱 전형적으로는 115% 이하, 더욱 전형적으로는 112% 이하, 일부 실시 형태에서는 110% 이하, 일부 실시 형태에서는 108% 이하, 일부 실시 형태에서는 106% 이하, 일부 실시 형태에서는 104% 이하이다.

[0072]

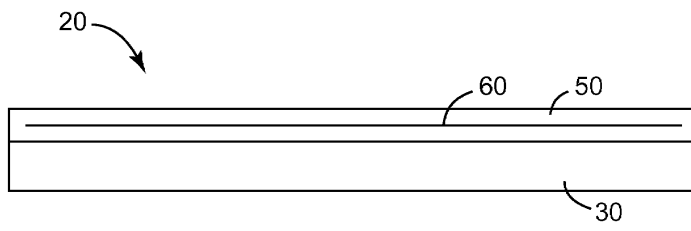
본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백할 것이며, 본 발명이 전술한 예시적인 실시양태들로 부당하게 한정되지 않음을 이해하여야 한다.

도면

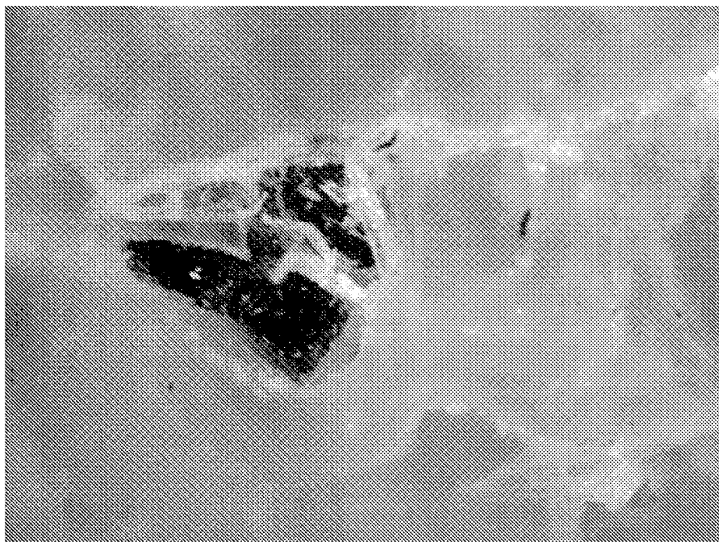
도면1



도면2



도면3



종래 기술

도면4



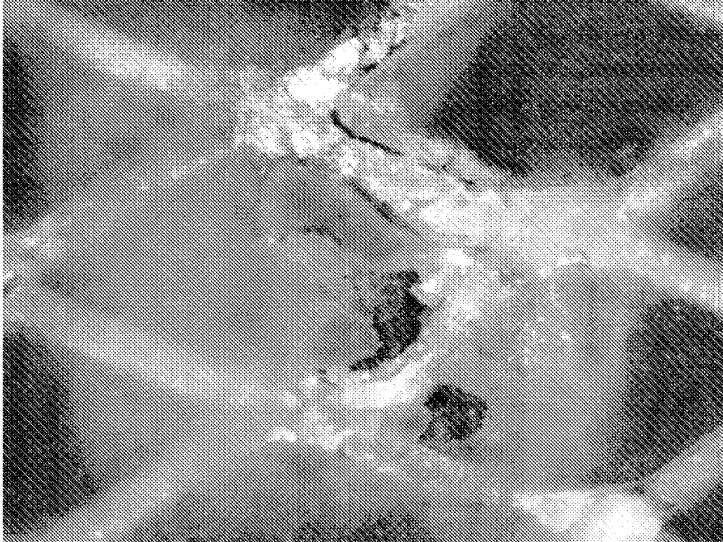
종래 기술

도면5



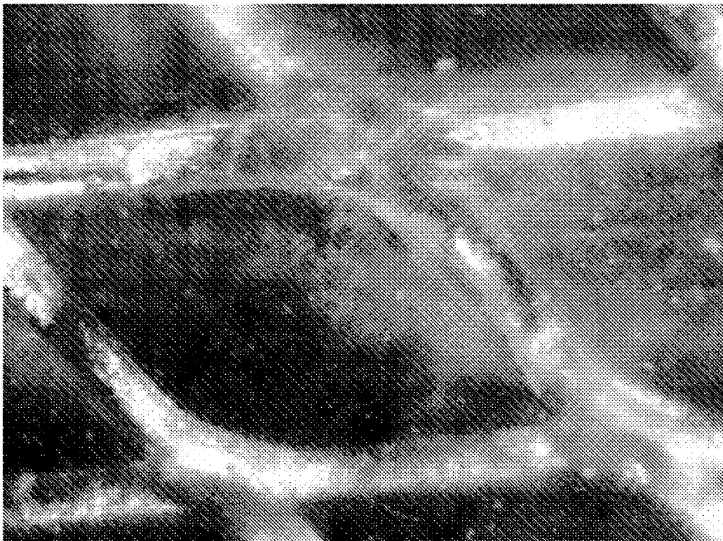
종래 기술

도면6



종래 기술

도면7



도면8

