



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0100348
(43) 공개일자 2018년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B64C 1/00 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) B64D 45/02 (2006.01)
H02G 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B64C 1/00 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7021661
(22) 출원일자(국제) 2016년12월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/069192
(87) 국제공개번호 WO 2017/117383
국제공개일자 2017년07월06일
(30) 우선권주장
62/272,902 2015년12월30일 미국(US)

(71) 출원인
사이텍 인더스트리스 인코포레이티드
미합중국 뉴저지주 08540 프린스턴 카네기 센터
504
(72) 발명자
생, 준지, 제프리
미국 델라웨어 19713 뉴어크 오하이오 스테이트
드라이브 26
렌지, 피오렌조
이탈리아 비톨라치오(씨어) 84141 비아 루치아니
43
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
차윤근

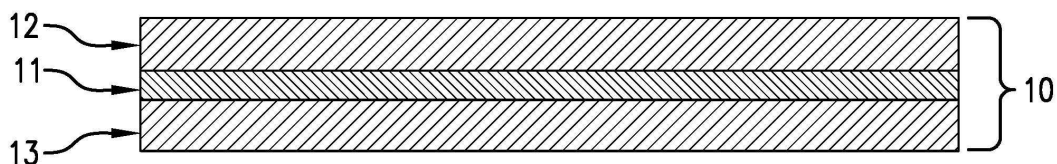
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 발명의 명칭 용량 저항성이 있는 다기능성 표면 재료

(57) 요약

낙뢰 보호(LSP) 및 용량 저항성을 제공할 수 있는 다기능성 표면 재료. 한 양태에서, 다기능성 표면 재료는 적어도 하나가 하나 이상의 난연제 화합물을 함유하는 2매의 수지 층 사이에 위치한 전도 층으로 구성된다. 다른 양태에서, 다기능성 표면 재료는 하나가 열안정성 층인 2매의 수지 층 사이에 위치한 전도 층으로 구성된다. 표면 재료는 섬유 강화 매트릭스 수지를 함유하는 프리프레그 또는 프리프레그 레이업과 같은 복합 기재와 함께 공경화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/20 (2013.01)
B32B 27/283 (2013.01)
B32B 27/38 (2013.01)
B64D 45/02 (2013.01)
H02G 13/00 (2013.01)
B32B 2305/076 (2013.01)
B32B 2305/08 (2013.01)
B32B 2307/202 (2013.01)
B64C 2001/0072 (2013.01)

(72) 발명자

미간, 조나단, 에드워드

영국 체스터 씨에이치1 3이엑스 블랙 다이아몬드
스트리트 11

맥아담스, 레오나드

미국 뉴저지 08085 올위치 타운쉽 제임스 코트 2

짜오, 이치양

미국 델라웨어 17913 뉴어크 콜로라도 드라이브
818

콜리, 달립, 쿠마

미국 매릴랜드 21028 처치빌 미다우 뷰 웨이 2909

명세서

청구범위

청구항 1

낙뢰 보호(LSP) 및 용락(burn-through) 저항성을 제공할 수 있는 다기능성 표면 재료로써, 제1 수지 층과 제2 수지 층 사이에 위치한 전도 층을 함유하고,

상기 적어도 하나의 제1 수지 층 및 제2 수지 층이

(a) 다작용기성 에폭시 수지의 블렌드;

(b) 경화제;

(c) 중합체성 강인화 성분;

(d) 세라믹 미소구; 및

(e) 유기 인 함유 화합물, 무기 인 함유 화합물, 멜라민 시아누레이트, 폴리포스파젠; 인 변형된 에폭시 또는 페놀계 수지; 붕소 함유 화합물 및 이의 조합 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 함유하는 난연제 성분을 함유하고,

상기 제1 및 제2 수지 층은 임의의 강화 섬유를 함유하지 않는 것인, 다기능성 표면 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 인 함유 화합물이 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 트리부톡시에틸 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 크레실디페닐 포스페이트, 옥틸디페닐 포스페이트, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트 및 이의 조합 중에서 선택되는 다기능성 표면 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기 인 함유 화합물이 적색 인, 멜라민 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 피로포스페이트 및 알루미늄 포스포네이트를 포함한 무기 포스포네이트 중에서 선택되는 다기능성 표면 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 붕소 함유 화합물이 붕산아연, 메타붕산바륨 및 메타붕산칼슘 중에서 선택되는 다기능성 표면 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 인 변형된 에폭시 수지가 유기 포스핀산 또는 이의 무수물과 다작용기성 에폭시 수지를 반응시켜 수득한 반응 산물인, 다기능성 표면 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 금속 수산화물 중에서 선택되는 연기 억제제를 함유하는 다기능성 표면 재료.

청구항 7

제6항에 있어서, 연기 억제제가 알루미늄 삼수화물(ATH)인 다기능성 표면 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 미립자 형태의 무기 충전제를 함유하는 다기능성 표면 재료.

청구항 9

제8항에 있어서, 무기 충전제가 실리카인 다기능성 표면 재료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 강인화 성분 (c)가

- (i) 탄성중합체성 또는 열가소성 중합체;
- (ii) 에폭시 수지, 비스페놀 및 탄성중합체의 반응에 의해 형성된 예비반응 첨가생성물;
- (iii) 폴리에테르 설펜(PES) 및 폴리에테르에테르 설펜(PEES)의 공중합체;
- (iv) 코어-셸 고무(CSR) 입자;

및 이의 조합 중에서 선택되는 강인화 물질을 함유하는, 다기능성 표면 재료.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 다작용기성 에폭시 수지의 블렌드가 이작용기성 에폭시 수지 및 삼작용기성 또는 사작용기성 에폭시 수지를 함유하는, 다기능성 표면 재료.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 수지 층이 제1 수지 층과 조성이 거의 동일한, 다기능성 표면 재료.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 및 제2 수지 층이 조성이 다른 것인, 다기능성 표면 재료.

청구항 14

낙뢰 보호(LSP) 및 용락 저항성을 제공할 수 있는 다기능성 표면 재료로써, 경화성 수지 층과 실리콘 층 사이에 위치한 전도 층을 함유하고,

상기 실리콘 층이 실리콘 중합체의 블렌드를 함유하고,

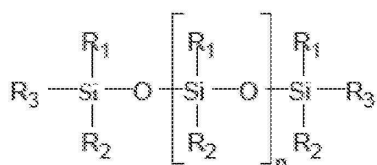
상기 경화성 수지 층과 실리콘 층이 임의의 강화 섬유를 함유하지 않는, 다기능성 표면 재료.

청구항 15

제14항에 있어서, 실리콘 중합체의 블렌드가 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 폴리디오르가노실록산 단독중합체 및 하기 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 실리콘 공중합체를 함유하는, 다기능성 표면 재료:

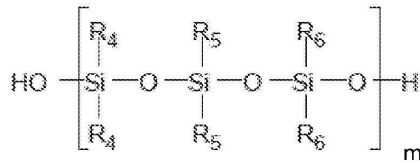
화학식 (I)

단독중합체



화학식 (II)

공중합체



[상기 식 (I)에서, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하고, 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 페닐 기, 비닐 기, 및 할로겐화된 알킬, 페닐 또는 비닐 기를 포함하는 탄소 원자가 1 내지 6개인 알킬 기 중에서 선택되고; R₃은 R₁ 또는 R₂와 동일하거나 또는 하이드록시 기이고; n은 0 내지 10,000의 정수이고;

식 (II)에서, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 상이하고, 개별적으로 수소, 알킬 기, 알킬 페닐 기 및 비닐 기 중에서 선택되고, 이때 알킬은 식 (I)에서 설명한 것과 같고; m은 1 내지 10,000의 정수이다].

청구항 16

제15항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 단독중합체가 실세스퀴녹산 중합체, 폴리디메틸실록산(또는 PDMS), 폴리디페닐실록산, 폴리디에틸실록산 및 실란올 중결된 폴리디메틸 실록산 중에서 선택되는 다기능성 표면 재료.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 공중합체가 페닐실세스퀴녹산-디메틸실록산 공중합체인, 다기능성 표면 재료.

청구항 18

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 중합체의 블렌드가 추가로 무기 산화물 충전제를 함유하는, 다기능성 표면 재료.

청구항 19

제18항에 있어서, 실리콘 층이

페닐실세스퀴녹산-디메틸실록산 공중합체;

실란올-중결된 폴리디메틸폴리실록산;

실세스퀴녹산 중합체;

아연 옥토에이트(촉매로써); 및

무기 산화물 충전제를 함유하는, 다기능성 표면 재료.

청구항 20

제14항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 수지 층이 다기능성 에폭시 수지와 경화제의 블렌드를 함유하는, 다기능성 표면 재료.

청구항 21

제20항에 있어서, 경화성 수지 층이 추가로 유기 인 함유 화합물; 무기 인 함유 화합물; 펄라민 시아누레이트; 폴리포스파젠; 인 변형된 에폭시 또는 페놀계 수지; 붕소 함유 화합물, 및 이의 조합 중에서 선택되는 난연제 화합물을 함유하는, 다기능성 표면 재료.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 경화성 수지 층이 추가로

(i) 탄성중합체성 또는 열가소성 중합체;

(ii) 에폭시 수지, 비스페놀 및 탄성중합체의 반응에 의해 형성된 예비반응 첨가생성물;

(iii) 폴리에테르 설펜(PES) 및 폴리에테르에테르 설펜(PEES)의 공중합체;

(iv) 코어-셸 고무(CSR) 입자;

및 이의 조합 중에서 선택되는 강인화 물질을 함유하는 다기능성 표면 재료.

청구항 23

제20항 또는 제22항에 있어서, 경화성 수지 층이 추가로 세라믹 미소구를 함유하는 다기능성 표면 재료.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 전도 층이 다공성 또는 비다공성 금속 층인, 다기능성 표면 재료.

청구항 25

제24항에 있어서, 전도 층이 구리, 알루미늄, 청동, 티탄 또는 이의 합금의 다공성 또는 비다공성 금속 층인, 다기능성 표면 재료.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 전도 층이 용점이 900℃ 이상인 다공성 또는 비다공성 금속 층인, 다기능성 표면 재료.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 전도 층이 두께가 약 76μm 미만인 비다공성 층인, 다기능성 표면 재료.

청구항 28

제27항에 있어서, 전도 층이 비다공성 금속 호일인, 다기능성 표면 재료.

청구항 29

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 전도 층이 약 60gsm 내지 약 350gsm 범위 내의 면적 중량을 가진 다공성 층인, 다기능성 표면 재료.

청구항 30

제29항에 있어서, 전도 층이 금속 스크린 또는 팽창된 금속 호일인, 다기능성 표면 재료.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 재료가 자동 배치에 적합한 연속 또는 세장형 테이프 형태인, 다기능성 표면 재료.

청구항 32

제31항에 있어서, 테이프가 약 0.125 in 내지 약 12 in(또는 약 3.17mm 내지 약 305mm) 범위의 폭을 가진, 다기능성 표면 재료.

청구항 33

경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 주입된 강화 섬유를 함유하는 복합 기재;

이 복합 기재의 표면에 적층된 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 기재된 다기능성 전도 표면 재료를 함유하는 복합 구조.

청구항 34

경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 주입된 강화 섬유를 함유하는 복합 기재;

이 복합 기재의 표면에 나란히 배치된 연속 또는 세장형 테이프 형태의 제31항 또는 제32항에 기재된 복수의 다기능성 전도 표면 재료를 함유하는 복합 구조.

청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서, 복합 기재가 적층 배열로 배치된 복수의 프리프레그 플라이를 함유하는 프리프레그 레이업이고, 각 프리프레그 플라이는 경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 매립된 강화 섬유를 함유하는, 복합 구조.

청구항 36

경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 매립된 강화 섬유를 함유하는 복합 기재의 표면에 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 기재된 다기능성 표면 재료를 적용하는 단계; 및

복합 기재와 함께 표면 재료를 공경화시키는 단계를 함유하여, 복합 구조를 제조하는 방법.

청구항 37

경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 매립된 강화 섬유를 함유하는 복합 기재를 제조하는 단계;

연속 또는 세장형 형태의 제31항 또는 제32항에 기재된 복수의 표면 재료를 자동 배치 공정에 의해 상기 복합 기재 위에 바로 나란히 분배하여 복합 기재 위에 보호 표면 층을 형성시키는 단계; 및

복합 기재와 함께 보호 표면 층을 공경화시키는 단계를 함유하여, 복합 구조를 제조하는 방법.

청구항 38

제36항 또는 제37항에 있어서, 복합 기재가 적층 배열로 배치된 복수의 프리프레그 플라이를 함유하는 프리프레그 레이업이고, 각 프리프레그 플라이가 경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 매립된 강화 섬유를 함유하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다기능성 표면 재료, 이를 제조하는 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수지 함침된 섬유 강화 복합 재료는 항공기 날개 및 동체와 같은 항공우주 구조 부품을 제조하는데 사용되고 있다. 항공우주 구성부품의 제작에 사용된 복합 재료는 일반적인 환경 발생사건, 특히 낙뢰에 의해 유발되는 손상 또는 위험으로부터 부품을 보호하는 확실한 특성을 보유해야 한다. 낙뢰는 구성부품들이 적당히 전도성이어서 항공기를 통해 접지되지 않는다면 이러한 부품을 심하게 손상시키고(또는) 구멍을 낼 수 있다. 즉, 이러한 구성부품들은 여타 특성들 중에서도 낙뢰로 인한 손상을 예방 또는 경감시키는 특성을 갖도록 제조되는 것이 바람직하다.

[0003] 또한, 상업용 항공기의 압력용기 내에 사용된 모든 비금속 재료는 많은 국가들에서 인화성 규제를 받는다. 연소 복합물에 의해 방출되는 열, 연기 및 기체들 및 구조 완전성의 열화는 항공기의 안전성을 빠르게 위협할 수 있다.

[0004] 열절연체와 같은 일부 재료는 항공기 복합 구조 상에 외각 층으로써 적용된다면, 아마도 화재 시나리오에 대하여 보호할 수 있을 것이다. 한 예로써, 열 절연층은 기초 복합 구조들의 온도 상승 및 후속되는 파괴를 지연시킬 수 있다. 이러한 절연층은 열경화 수지 및 열절연 섬유(예, 유리 또는 미네랄울)를 함유할 수 있다. 하지만, 이 목적에 적합한 층들은 유의적인 중량 증가와 연관되어 있다. 즉, 이것은 항공기의 중량을 증가시켜 항공기의 연비 및 보전성뿐만 아니라 기타 성능에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. 한 예로, 두꺼운 열 절연층을 수반하는 배열은 이것이 복합 구조의 전기 및 낙뢰 성능에 좋지 않은 영향을 미치므로 권장되지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 동체 구조와 같은 항공기 구조에 사용된 복합 재료는 최신 복합 재료에 비해 향상된 용락 보호를 제공할 수 있는 것이 절실히 요구된다. 또한, 중량 절감과 함께 차후 도색에 양호한 표면 성질과 낙뢰 보호 및 화재 차단을 동시에 제공할 수 있는 복합 구조 상의 다기능성 보호 상부 표면층을 보유하는 것이 절실히 요구된다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명은 경량이면서 동시에 용락 저항성, 낙뢰 보호성 및 평활함과 페인트 스트리퍼 저항성과 같은 양호한 표면 성질을 제공할 수 있는 다기능성 표면 재료를 개시한다. 본원에 개시된 다기능성 표면 재료는 복합 구조의 상단 및 상단 부근에서 표면 층으로써 항공기의 1차 및 2차 구조에 혼입시키기에 적합하다.
- [0007] 몇몇 양태들에서, 다기능성 표면 재료는 동체 용락 보호 및 낙뢰 보호의 측면에서 다기능성 요구들을 만족시키는 항공기 복합 구조(예, 동체 스킨)의 외각층으로써 사용된다.

발명의 효과

- [0008] 몇몇 양태들에서, 결과적으로 수득되는 동체 구조는 최신 해법들에 비해 다음과 같은 주요 장점들이 있다:
- [0009] - 불연속이 없는 동체 스킨의 완벽한 연속 도포력.
- [0010] - 복잡한 내부 화재 보호 차단재의 불필요.
- [0011] - 동체 벽 내부에 용락 저항성 절연 재료가 필수적이지 않음으로 인한 중량 절감.
- [0012] - 통합된 낙뢰 보호 및 전자기 차폐 능력.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 한 양태에 따른 통합된 전도성 표면 재료를 개략적으로 예시한다.
- 도 2는 복합 기재 위에 배치된, 도 1에 도시된 통합된 전도성 표면 재료를 개략적으로 예시한다.
- 도 3은 용락 시험의 장치를 예시한다.
- 도 4는 표면 재료가 없는 예시적인 대조용 패널 1.0의 저온 면 및 고온 면에서의 온도 대 시간의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 도 1은 한 양태에 따른 전도성 표면 재료(10)를 개략적으로 예시한다. 도 1을 살펴보면, 전도성 표면 재료(10)는 2개의 경화성 수지 층(12)과 (13) 사이에 개재된 연속적인 비다공성 금속 층(11)을 포함하며, 상기 두 수지 층들은 경화 후 난연 특성 및/또는 열안정성을 제공하도록 조제되어 있다. 경화성 층에는 탄소 섬유와 같은 임의의 강화 섬유가 없다.
- [0015] 한 양태에서, 두 경화성 수지 층은 난연제 성분을 함유하는 에폭시계 조성물로 제조된다. 대안적 양태에서, 두 경화성 층은 2가지 다른 수지 조성물로부터 제조되고, 이 중 하나는 경화 시 고온 내성 및 열안정성 중합체 층을 산출한다. 한 양태에서, 열안정성 중합체 층은 실리콘 층이다. 경화성 층과 금속 층의 조합은 용락 저항성을 향상시키는 상승작용적 효과를 제공할 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0016] 전도성 표면 재료(10)는 복합 기재 위에 배치되기 전에 제작되는 별도의 구조일 수 있다. 도 2는 복합 기재(14)에 바로 접하는 (내부) 수지 층(13) 및 노출면을 가진 외각 수지 층으로써 수지 층(12)을 보유하는, 복합 기재(14) 위에 배치된 표면 재료(10)를 도시한 것이다.
- [0017] 본 발명의 한 관점은 상단 층으로써 전도성 표면 재료(10)를 보유하고, 이 상단 층이 충돌 후 항공기 객실 내로 외부 연료 화재가 침투하는데 적어도 5분의 용락 보호 시간을 제공할 수 있어, 항공기 동체에 추가 용락 저항성 절연 재료가 필요하지 않음과 동시에 그러한 상단층이 임의의 추가 보호 물질없이 동체의 낙뢰 보호를 제공할 수 있는 복합 패널에 관한 것이다.
- [0018] 전도성 표면 재료는 경량이고 자동 테이프 배치(ATL) 또는 자동 섬유 배치(AFP)와 같은 자동 배치 공정용으로 구성된 가요성 테이프(이하 "표면 테이프"라 지칭됨) 형태일 수 있다. 이의 가요성 및 경량 성질로 인해, 표면 테이프는 종래의 수지 함침된 프리프레그 테이프에 비해 훨씬 빠른 속도로 배치될 수 있다. 표면 테이프는 폭이

약 0.125 in 내지 약 12 in(또는 약 3.17mm 내지 약 305mm)일 수 있다. 한 양태에서, 표면 테이프는 폭이 약 0.125 in 내지 약 1.5 in(또는 약 3.17mm 내지 약 38.1mm), 예컨대 약 0.25 in 내지 약 0.50 in(또는 약 6.35mm 내지 약 12.77mm)이다. 다른 양태에서, 표면 테이프는 폭이 약 6 in 내지 약 12 in(또는 약 152mm 내지 약 305mm)이다. 테이프의 길이는 연속적이거나 또는 폭에 비해 매우 길며, 예컨대 폭에 비해 100 내지 100,000 배이다. 연속 형태에서, 표면 테이프는 자동 배치 공정에 적용 전에 저장을 위해 롤(roll)에 권선될 수 있다.

[0019] 도 1의 금속 층(11)은 용융 온도가 900℃ 이상, 특히 약 900℃ 내지 약 2000℃ 범위인 고형 금속 호일일 수 있다. 의도한 목적에 적합한 금속은 비제한적으로 크롬, 구리, 금, 철, 망간, 니켈, 스테인리스 스틸, 티탄, 텅스텐, 황동, 청동, 은 및 이의 합금을 포함한다. 인코넬(오스테나이트 니켈-크롬 조합금)도 적당하다. 특히, 용융 온도가 1000℃ 이상, 특히 약 1000℃ 내지 약 2000℃ 범위인 금속 호일이 바람직하다. 높은 융점과 높은 전기전도성을 가진 금속 호일이 가장 바람직하고, 특히 구리, 티탄, 청동, 니켈 등이다. 금속 호일 표면은 호일과 인접 수지 층 사이에 화학 결합을 향상시키기 위해 화학 처리될 수 있다. 고형 금속 호일은 두께가 약 5 μ m 내지 약 125 μ m 범위일 수 있고, 몇몇 양태들에서는 약 10 μ m 내지 약 38 μ m 범위이다.

[0020] 전도성 표면 재료에 존재하는 경화성 수지 층(12, 13)의 조성물은 이하에 더 상세하게 설명된다.

[0021] 난연제를 보유한 수지층

[0022] 한 양태에서, 도 1의 제1(외각) 경화성 수지 층(12)은 하나 이상의 난연제 화합물이 혼입되어 있는 경량의 에폭시계 수지 층이다. 에폭시계 수지 층은 적어도 하나의 에폭시 수지, 경화제 및 적어도 하나의 난연제 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물로 제조된다. 제2(내측) 경화성 수지 층(13)은 제1 경화성 수지 층(12)과 비교했을 때 조성이 유사하다. 각 수지 층은 면적 중량이 약 100 gsm 내지 약 200 gsm(g/m²)일 수 있다.

[0023] 본원에 사용된 "경화시키다" 및 "경화(curing)"란 용어는 승온에서의 가열, 자외선 및 방사선에 대한 노출 또는 화학적 첨가제에 의해 유발된, 예비중합체 물질, 단량체 또는 수지 전구체의 비가역적 강경화(hardening)을 의미한다. "경화성"이란 용어는 강경화된 물질로 경화될 가능성을 의미한다.

[0024] 수지 층의 경화성 수지 조성물은 다음 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다: 경화된 수지 매트릭스를 강인화하는 중합체성 강인화 성분, 유체 차단 성분으로써 세라믹 미소구, 및 리올로지 변형 성분으로써 미립자형 무기 충전제.

[0025] 몇몇 양태들에서, 수지 조성물은 다작용기성 에폭시 수지, 잠복성 아민 경화제, 난연제 성분, 중합체성 강인화 성분, 세라믹 미소구 및 미립자형 무기 충전제의 혼합물을 포함한다. 다작용기성 에폭시 수지와 세라믹 미소구는 총 조성물의 35중량% 초과, 바람직하게는 45중량% 초과를 구성한다.

[0026] 몇몇 양태들에서, 제1 및 제2 수지 층(12, 13)은 둘 다 동일한 수지 조성물로부터 제조된다. 다른 양태들에서, 제1 및 제2 수지 층(12, 13)은 구체적인 열경화 수지, 경화제, 난연제, 강인화제 및 본원에 개시된 여타 첨가제에 관한 조성이 다르지만, 수지 층들은 둘 다 경화 후 난연 특성을 보유하도록 조제한다.

[0027] 수지 조성물이 다른 경우, 외각 수지 층은 바람직한 낮은 인화성, 낮은 연기 밀도, 낮은 독성, 양호한 복합재 표면 성능, 환경 내구성, 자외선(UV) 안정성 및 미세균열 내성을 제공하도록 조제될 수 있다.

[0028] 난연제 성분

[0029] 경화성 수지 층의 난연제 성분은 용락 시험으로 측정했을 때 경화된 수지 층에 난연성을 제공할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 적당한 난연제 화합물은 다음을 포함한다:

[0030] (a) 유기 인 함유 화합물, 예컨대 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 트리부톡시에틸 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 크레실디페닐 포스페이트, 옥틸디페닐 포스페이트, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 예컨대 방향족 폴리포스페이트;

[0031] (b) 무기 인 함유 화합물, 예컨대 원소 적색 인, 멜라민 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 피로포스페이트 및 무기 포스포네이트, 예컨대 알루미늄 포스포네이트;

[0032] (c) 멜라민 시아누레이드;

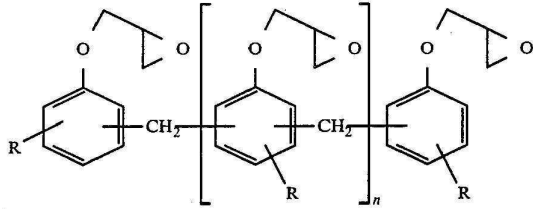
[0033] (d) 폴리포스파젠;

[0034] (e) 인-변형 에폭시 또는 페놀계 수지

- [0035] (f) 붕소 함유 화합물, 예컨대 붕산아연, 메타붕산 바륨, 메타붕산 칼슘;
- [0036] 및 이의 혼합물.
- [0037] 인 변형된 에폭시 또는 페놀계 수지는 화학적으로 결합된 인 원자를 가진 에폭시 또는 페놀계 수지이다. 이 변형 수지는 다작용기성 에폭시 또는 페놀계 수지(예, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 페놀계 폴리글리시딜 에테르, 크레졸 노볼락 수지)를 유기 포스포산(예, 메탄아포스포산 및 디에틸포스포산) 또는 이의 무수물과 반응시켜 수득할 수 있다. 구체적인 예는 DOPO와 다작용기성 에폭시를 반응시켜 제조한 DOPO(또는 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스포페난트렌 10-옥사이드)의 유도체이다. 인 변형된 에폭시 수지는 경화 전에 반응성을 유지하고 통상적인 경화제에 의해 경화될 수 있다. 인 변형된 에폭시 수지의 인 함량은 약 3중량% 내지 약 11중량% 범위일 수 있다.
- [0038] 인 변형된 에폭시 수지 또는 페놀계 수지는 실온(20℃ 내지 25℃)에서 액체 또는 고체일 수 있고, 에폭시 당량(g/eq)이 ASTM D-1652에 따라 측정 시, 약 170 내지 약 450일 수 있다. 시판되는 난연성 인 변형된 에폭시 수지의 예로는 SEN 6070, 6075, 6085, 6095, SEN-275MC 75, SEN-290MC 65, XEN-0140, XEN-0230(Shin-A T&C Co.; HFC-350, HPC 9080-60P 및 EXB-X(DIC Corp. 제품)를 포함한다. 이러한 수지들에 존재하는 인 함량은 3 내지 11 중량% 범위 내이다.
- [0039] 바람직한 양태에서, 나열된 난연제 화합물 (a) 내지 (f) 중 하나 이상은 수산화마그네슘과 같은 금속 수산화물, 및 알루미늄 산화물 중에서 선택될 수 있는 연기 억제제와 조합된다.
- [0040] 바람직한 난연제 조합의 예는 다음과 같은 것을 포함한다:
- [0041] 1) 하나 이상의 유기 및 무기 인 함유 화합물 (a) + (b) + 멜라민 시아누레이트(c) + 붕소 함유 화합물 (g) + 금속 수산화물;
- [0042] 2) 하나 이상의 무기 인 함유 화합물 (b) + 폴리포스파젠 (d) + 붕소 함유 화합물 (g) + 금속 수산화물;
- [0043] 3) 하나 이상의 유기 및 무기 인 함유 화합물 (a) + (b) + 멜라민 시아누레이트 (c) + 인 변형된 에폭시 또는 페놀계 수지 (e) + 붕소 함유 화합물 (g) + 금속 수산화물.
- [0044] 4) 하나 이상의 유기 및 무기 인 함유 화합물 (a) + (b) + 멜라민 시아누레이트 (c) + 붕소 함유 화합물 (g) + 금속 수산화물.
- [0045] 난연제(들) 및 임의의 연기 억제제(함께 "난연제 성분"으로 지칭되기도 함)의 총량은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 60 중량% 범위, 몇몇 양태들에서 약 40 내지 약 60%일 수 있다.
- [0046] *에폭시 수지*
- [0047] 본원에 개시된 경화성 수지 조성물에 적합한 에폭시 수지는 다작용기성 에폭시 수지(또는 폴리에폭사이드), 즉 분자당 2개 이상의 에폭시 작용기를 함유하는 에폭시 수지이다.
- [0048] 다작용기성 에폭시 수지의 예로는 알칼리의 존재 하에 폴리페놀과 에피클로로히드린 또는 에피브로모히드린의 반응에 의해 제조된 폴리글리시딜 에테르를 포함한다. 적당한 폴리페놀은 예컨대 레조시놀, 피로카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀 A(비스(4-하이드록시페닐)-2,2-프로판), 비스페놀 F(비스(4-하이드록시페닐)메탄), 비스(4-하이드록시페닐)-1,1-이소부탄, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 비스(4-하이드록시페닐)-1,1-에탄 및 1,5-하이드록시나프탈렌이다.
- [0049] 또한, 폴리알코올의 폴리글리시딜 에테르도 포함된다. 이러한 폴리알코올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올 및 트리메틸올프로판을 포함한다.
- [0050] 추가 에폭시 수지는 폴리카르복실산의 폴리글리시딜 에스테르, 예컨대 옥살산, 석신산, 글루타르산, 테레프탈산 또는 이량체성 지방산과 같은 지방족 또는 방향족 폴리카르복실산과 글리시돌 또는 에피클로로히드린의 반응 산물을 포함한다.
- [0051] 여타 에폭사이드는 올레핀계 불포화 고리지방족 화합물의 에폭시화 산물 또는 천연 오일 및 지방에서 유래된 것을 포함할 수 있다.
- [0052] 또한, 비스페놀 A 또는 비스페놀 F와 에피클로로히드린의 액체 반응 산물인 액체 에폭시 수지도 포함된다. 이

에폭시 수지는 실온(20℃ 내지 25℃)에서 액체이고 일반적으로 에폭시 당량(g/eq)이 ASTM D-1652에 따라 측정 시, 약 150 내지 약 480이다. 시중에서 입수할 수 있는 액체 에폭시 수지는 Dow Chemical Co.의 D.E.R.TM 331을 포함한다.

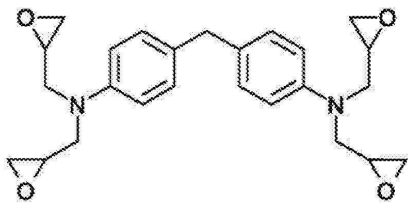
[0053] 특히, 하기 화학식으로 표시되는 크레졸-포름알데하이드 노볼락 또는 페놀-포름알데하이드 노볼락의 폴리글리시딜 유도체인 에폭시 노볼락 수지가 적당하다:



[0054]

[0055] 여기서, n은 0 내지 5이고, R은 H 또는 CH₃이다. R이 H일 때, 수지는 페놀 노볼락 수지이다. R이 CH₃일 때, 수지는 크레졸 노볼락 수지이다. 전자는 Dow Chemical Co.에서 DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 및 DEN 485로써 구입할 수 있다. 후자는 Ciba-Geigy Corp.에서 ECN 1235, ECN 1273 및 ECN 1299로써 구입할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 적당한 노볼락은 Celanese Polymer Specialty Co. 제품인 SU-8을 포함한다. 몇몇 양태에서, 에폭시 노볼락 수지는 점도가 25℃에서 약 4000 내지 약 10,000 mPa·s이고, 에폭시화물 당량(EEW)이 ASTM D-1652에 따라 측정 시 약 190g/eq 내지 약 235g/eq이다.

[0056] 특히 적당한 다작용기성 에폭시 수지는 분자당 4개의 에폭시 작용기와 적어도 하나의 글리시딜 아민 기를 가진 4작용기성 방향족 에폭시 수지이다. 한 예는 다음과 같은 일반적인 화학식으로 표시되는 메틸렌 디아닐린의 테트라글리시딜 에테르이다:



[0057]

[0058] 이 구조에서 아민 기는 방향족 고리 구조의 파라- 또는 4,4' 위치에 나타나지만, 다른 이성질체들, 예컨대 2,1', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4'도 가능한 대안인 것으로 이해되어야 한다. 시판되는 사작용기성 에폭시 수지의 예는 Huntsman Advanced Materials에서 공급하는 Araldite® MY9663, MY9634, MY9655, MY-721, MY-720, MY-725이다.

[0059] 다른 특히 적당한 다작용기성 에폭시 수지는 삼작용기성 에폭시 수지, 예컨대 아미노페놀의 트리글리시딜 에테르이다. 시판되는 삼작용기성 에폭시 수지의 구체적인 예는 Huntsman Advanced Materials에서 공급하는 Araldite® MY0510, MY0500, MY0600, MY0610이다.

[0060] 경화성 수지 조성물은 높은 유리전이온도(Tg) 및 높은 가교 밀도를 산출하도록 조제될 수 있다. 몇몇 양태들에서, 에폭시 노볼락 수지(들)와 비-노볼락 다작용기성 에폭시 수지(들), 예컨대 삼작용기성 및 사작용기성 에폭시 수지의 조합이 사용된다. 에폭시 노볼락 수지와 비-노볼락 다작용기성 에폭시 수지의 상대적 양은 다양할 수 있지만, 에폭시 노볼락 수지의 양이 비-노볼락 다작용기성 에폭시 수지 100부당 약 80 내지 약 100부 범위인 것이 바람직하다. 에폭시 노볼락 수지와 다작용기성 에폭시 수지의 특정 비율의 조합은 경화 시 바람직한 높은 Tg 및 높은 가교밀도에 기여한다.

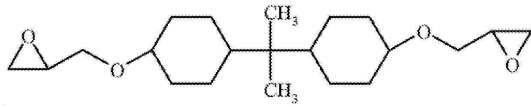
[0061] 경화성 수지 조성물에 존재하는 모든 수지의 총량은 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 15중량%를 구성한다. 예를 들어, 수지의 총량은 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 60 중량%, 또는 약 15 내지 약 25 중량%를 구성할 수 있다.

[0062] 강인화 성분

[0063] 강인화 성분은 열가소성 중합체, 탄성중합체, 코어-셸 고무 입자, 에폭시 수지와 비스페놀 및 탄성중합체성 중합체의 반응 산물인 예비반응 첨가생성물 및 이의 조합 중에서 선택되는 강인화 물질을 포함할 수 있다. 몇몇

양태들에서, 이 그룹 중 2 이상의 다른 강인화 물질의 조합이 사용된다. 강인화 물질(들)의 총량은 약 0.5% 내지 약 30%일 수 있고, 몇몇 경우에는 약 5% 내지 약 20 중량%(조성물의 총 중량을 기준으로 함)일 수 있다.

- [0064] 예비반응 첨가생성물과 관련하여, 이 첨가생성물을 제조하는데 적당한 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 테트라브로모 비스페놀 A의 디글리시딜에테르, 비스페놀 A의 수소화된 디글리시딜 에테르, 또는 비스페놀 F의 수소화된 디글리시딜 에테르를 포함한다. 또한, 분자당 적어도 2개의 옥시란 고리와 적어도 하나의 고리지방족 기를 함유하는 화합물을 포함하는 고리지방족 에폭시도 적당하다. 구체적인 예로는 하기 화학식으로 표시되는 고리지방족 알코올인 수소화된 비스페놀 A의 디에폭사이드를 포함한다:



- [0065]
- [0066] 이러한 고리지방족 에폭시 수지의 한 예는 CVC Thermoset Specialties에서 입수할 수 있는 EPALLOY® 5000(비스페놀 A 디글리시딜 에테르를 수소화하여 제조한 고리지방족 에폭시)이다. 예비반응 첨가생성물에 사용하기에 적합한 다른 고리지방족 에폭시화물은 EPONEX 고리지방족 에폭시 수지, 예컨대 Momentive Specialty Chemicals에서 공급된 EPONEX Resin 1510을 포함할 수 있다.

- [0067] 예비반응 첨가생성물의 비스페놀은 선형 또는 고리지방족 에폭시의 사슬연장제로써 작용한다. 적당한 비스페놀로는 비스페놀 A, 테트라브로모 비스페놀 A(TBBA), 비스페놀 Z 및 테트라메틸 비스페놀 A(TMBP-A)를 포함한다.

- [0068] 예비반응 첨가생성물을 형성하기에 적당한 탄성중합체는 비제한적으로 아민 종결된 부타디엔 아크릴로니트릴(ATBN), 카르복실 종결된 부타디엔 아크릴로니트릴(CTBN), 및 카르복실 종결된 부타디엔(CTB)과 같은 액체 탄성중합체를 포함하나, 이에 국한되는 것은 아니다. 또한, 플루오로탄소 탄성중합체, 실리콘 탄성중합체, 스티렌-부타디엔 중합체도 가능하다. 한 양태에서, 예비반응 첨가생성물에 사용된 탄성중합체는 ATBN, CTBN 또는 CTB이다.

- [0069] 예비반응 첨가생성물의 한 양태에서, 에폭시 수지는 트리페닐 포스핀(TPP)과 같은 촉매의 존재하에 약 300°F(또는 148.9°C)에서 탄성중합체성 중합체 및 비스페놀 사슬 연장제와 반응하여 에폭시 수지를 사슬 결합시켜 고점도 필름 형성성 고분자량 에폭시 예비반응 첨가생성물을 형성한다. 예비반응 첨가생성물은 그 다음 수지 조성물의 나머지 성분들과 혼합된다.

- [0070] 적당한 열가소성 강인화제로는 폴리아릴설폰 중합체, 예컨대 폴리에테르 설폰(PES), 폴리에테르 에테르 설폰(PEES)을 포함한다. 몇몇 양태들에서, 강인화제는 미국 특허 7,084,213에 기술된 PES와 PEES의 공중합체이다. 몇몇 양태들에서, 강인화제는 시차주사열량측정법(DSC)으로 측정 시 T_g 가 약 200°C인 폴리(옥시-1,4-페닐렌설폰-1,4-페닐렌)이다.

- [0071] 강인화 성분은 입자 크기가 레이저 회절로 측정 시 300nm 이하인 코어-셸 고무(CSR) 입자를 포함할 수 있다. CSR 입자는 연결 코어가 경질 셸에 의해 둘러싸인 임의의 코어-셸 입자일 수 있다. 적당한 CSR 입자는 폴리부타디엔 고무 코어 또는 부타디엔-아크릴로니트릴 고무 코어 및 폴리아크릴레이트 셸을 가진 것이다. 하지만, 경질 코어가 연결 셸에 의해 둘러싸인 CSR 입자도 사용될 수 있다. CSR 입자는 액체 에폭시 수지에 분산된 25 내지 40 중량%의 CSR 입자로서 공급될 수 있다. 고무 코어와 폴리아크릴레이트 셸을 가진 CSR 입자는 Kaneka Texas Corporation(Houston, Tex.)에서 상표명 Kane Ace MX로 구입할 수 있다. 코어-셸 고무 입자는 적당한 액체 에폭시 수지 중의 입자 현탁액으로써 수지 조성물에 첨가되는 것이 바람직하지만, 필수적인 것은 아니다. Kane Ace MX411은 MY 721 에폭시 수지 중의 25 중량%의 코어-셸 고무 입자 현탁액이고, 적당한 코어-셸 고무 입자의 급원이다. Kane Ace MX120, MX125 또는 MX156(DER 331 수지에 분산된 25 내지 37중량%의 동일한 코어-셸 고무 입자를 함유함)도 코어-셸 고무 입자의 적당한 급원이다. 다른 코어-셸 고무 입자의 급원, 예컨대 MX 257, MX 215, MX 217 및 MX 451도 사용될 수 있다. 코어-셸 고무 입자의 다른 시판 급원은 Dow Chemical Co.의 Paraloid™ EXL-2691이다(평균 입자 크기가 약 200nm인 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 CSR 입자).

- [0072] 경화제

- [0073] 본원에 개시된 수지 조성물의 에폭시 수지는 승온(예컨대, 약 150°F(65°C) 내지 약 392°F(200°C) 범위의 온도)에서 활성화되는 다양한 잠복성 아민 경화제에 의해 경화될 수 있다. 아민 경화제로는 지방족 폴리아민, 폴리아미드, 아마이드아민 및 고리지방족 아민을 포함한다. 아민 경화제의 구체적인 예로는 디시안디아미드(DICY), 4,4'-디아미노디페닐설폰(4,4' DDS) 및 3,3'-디아미노디페닐설폰(3,3' DDS), 구안아민, 구아니딘,

아미노구아니딘, 및 이의 유도체를 포함한다. 이미다졸 및 아민 착물 클래스의 화합물도 사용될 수 있다. 한 양태로, 경화제는 디시안디아미드(DICY)이다. 아민계 경화제는 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.5중량% 내지 약 30중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 대부분의 경우, 아민 경화제의 양은 반응물 아민 기가 수지 조성물의 반응물 에폭시 기와 1:1 화학량론 비로 존재하도록 선택된다.

[0074] 아민 경화제와 에폭시 수지 간의 경화 반응을 촉진하기 위해 아민 경화제와 함께 경화 가속화제가 사용될 수 있다. 적당한 경화 가속화제는 알킬 및 아릴 치환된 우레아(예, 방향족 또는 지환족 디메틸 우레아), 및 톨루엔디아민 또는 메틸렌 디아닐린을 기반으로 하는 비스우레아를 포함할 수 있다. 비스우레아의 한 예는 디시안디아미드의 적당한 가속화제인 CVC Chemicals에서 Omicure U-52 또는 CA152로써 구입할 수 있는 4,4'-메틸렌 비스(페닐 디메틸 우레아)이다. 다른 예는 CVC Chemicals에서 Omicure U-24 또는 CA150으로써 구입할 수 있는 2,4-톨루엔 비스(디메틸 우레아)이다. 경화 가속화제는 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 3중량% 범위 내의 양으로 존재할 수 있다.

[0075] 세라믹 미소구

[0076] 세라믹 미소구는 이로부터 제조된 수지 필름의 표면 평활도를 향상시키기 위해 수지 조성물에 첨가된다. 한 양태에서는 불활성 실리카-알루미나 세라믹 물질로 제조된 중공의 세라믹 미소구가 사용된다. 세라믹 미소구는 분쇄 강도가 60,000 psi 이상이고, 유전상수가 약 3.7 내지 4.6이며, 연화점이 1000 내지 1100℃(또는 1832-2012°F) 범위이며, 입경이 0.1 마이크론 내지 50 마이크론, 또는 1 내지 50 마이크론 범위일 수 있다. 세라믹 미소구의 높은 연화점은 이 미소구를 용매 비흡수성, 비인화성 및 높은 내약품성일 수 있게 한다. 직경이 약 0.1 μ m 내지 약 20 μ m 또는 약 1 μ m 내지 약 15 μ m 범위인 미소구가 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 본원에 개시된 수지 조성물에 사용하기에 특히 적합한 시판 세라믹 미소구의 예는 Zeelan Industries, Inc.에서 상표명 Zeeospheres®, 예컨대 G-200, G210 및 W-200으로 판매하는 것이다. 이것은 두꺼운 벽을 가진 중공의 실리카-알루미나 구이며, 무취이고 밝은 회색이다. 한 양태에서, 다작용기성 수지와 세라믹 미소구의 조합은 수지 조성물의 50 중량% 초과, 바람직하게는 60 중량% 초과를 구성한다. 세라믹 미소구의 양은 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 3 중량%이다. 예를 들어, 세라믹 미소구의 양은 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%로써, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 30%, 또는 약 20% 또는 약 40% 범위 내일 수 있다.

[0077] 유동 조절제

[0078] 미립자 형태(예, 분말)의 무기 충전제는 리올로지 변형 성분으로써 수지성 조성물의 흐름을 조절하고 그 안의 성분들의 응집을 방지하도록 수지 조성물에 첨가될 수 있다. 수지 조성물에 사용될 수 있는 적당한 무기 충전제는 탈크, 운모, 탄산칼슘, 알루미나 및 발연 실리카를 포함한다. 한 양태에서, 소수성 발연 실리카(예, Cab-O-Sil TS-720)가 무기 충전제로써 사용된다. 무기 충전제의 양은 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 5 중량% 범위내일 수 있다.

[0079] 선택적 첨가제

[0080] 수지 조성물은 추가로 경화된 또는 미경화된 수지 조성물의 기계적, 전기적, 광학적 및/또는 열적 성질들 중 하나 이상에 영향을 미치는 하나 이상의 선택적 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제로는 비제한적으로 자외선(UV) 안정제, 안료/염료 및 전도성 물질을 포함한다.

[0081] 수지 조성물에 첨가될 수 있는 UV 안정제 또는 흡수제의 예로는 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT); 2-하이드록시-4-메톡시-벤조페논(예, UV-9); 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진(예, CYASORB® UV-1164 광흡수제); 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조산; n-헥사데실 에스테르(예, CYASORB® UV-2908 광안정제); 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(예, IRGANOX 1010)를 포함한다. 액체 힌더드 아민 광안정제(Ciba Specialty Chemicals), 예컨대 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디tert펜틸페놀(예, TINUVIN 328), 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트(예, TINUVIN 292). 데칸디산, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리딜 에스테르(예, TINUVIN 123)도 적당한 UV 안정제로써 사용될 수 있다. 또한, 나노크기의 산화아연(n-ZnO), 예컨대 NanoSunGuard 3015, 및 산화티탄 나노입자(n-TiO₂)도 UV 안정제로 사용될 수 있다. UV 안정제 첨가제가 사용될 때, 이의 총량은 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이다.

[0082] 수지 시스템에 색을 첨가하기 위해 당업계에 공지된 안료 및/또는 염료가 수지 조성물에 첨가될 수 있다. 안료

및/또는 염료의 예는 비제한적으로 적색 산화철, 녹색 크롬, 카본블랙 및 산화티탄을 포함한다. 한 양태에 따르면, 수지 조성물에 산화티탄(백색) 안료가 첨가된다. 다른 양태에 따르면, 카본블랙 안료가 첨가된다.

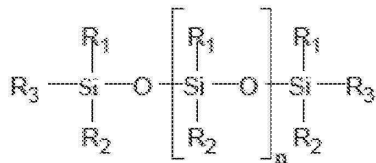
[0083] 입자, 박편(flake)과 같은 미립자 형태의 전도성 물질도 전기전도성을 증가시키기 위해 수지 조성물에 첨가될 수 있다. 적당한 전도성 물질의 예로는 박편 또는 입자 형태의 은, 금, 니켈, 구리, 알루미늄, 청동 및 이의 합금과 같은 금속을 포함한다. 또한, 수지 층에 전기전도성을 부여하기 위해 전도성 첨가제로써 탄소나노튜브(단일벽 나노튜브 또는 다중벽 나노튜브), 탄소 나노섬유 및 그래핀과 같은 탄소계 물질이 사용될 수 있다. 나노섬유는 직경이 70 내지 200 나노미터 범위이고 길이가 약 50 내지 200 마이크로미터 범위일 수 있다. 나노튜브는 외경이 약 10 나노미터이고, 길이가 약 10,000 나노미터이며, 종횡비(L/D)가 약 1000일 수 있다. 또한, 전도성 첨가제는 카본블랙 입자도 포함할 수 있다(예, DeGussa의 Printex XE2).

[0084] 열안정성 수지 층

[0085] 대안적 양태에서, 표면 재료는 하나가 열안정성 층인 2개의 경화성 수지 층 사이에 위치한 전도 층으로 구성된다. 도 1 및 2를 참조하면, 내부 경화성 층(13)(복합 기재 또는 프리프레그 레이업과 접하고 있는 층)은 고온 내성 및 열안정성을 제공하는 층일 수 있다. 열안정성 수지 층의 조성물은 수지 또는 중합체가 약 5°C/min 내지 약 10°C/min의 경사 속도로 약 600°C 내지 약 800°C 범위의 온도로 가열될 때 중량 손실이 50중량%(w/w) 미만, 바람직하게는 25중량%(w/w) 미만으로 작은 수지 또는 중합체를 함유한다. 중량 손실은 ASTM E1131 및 ISO 11358에 따라 열중량측정 열분석(TGA) 시험으로 측정한다. 외각 경화성 수지 층(12)은 전술한 바와 같은 하나 이상의 난연제 화합물을 함유하는 에폭시계 수지 층일 수 있다.

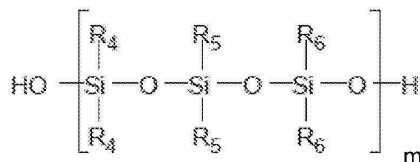
[0086] 한 양태에서, 열안정성 수지 층은 실리콘 중합체의 블렌드, 및 경우에 따라 가교 촉매를 함유하는 실리콘계 조성물로 제조된다. 실리콘 중합체의 블렌드는 하기 화학식 (I)로 표시되는 하나 이상의 폴리디오르가노실록산 단독중합체 및 하기 화학식 (II)로 표시되는 하나 이상의 실리콘 공중합체를 포함할 수 있다:

[0087] (I) 단독중합체



[0088]

[0089] (II) 공중합체



[0090]

[0091] 이 때,

[0092] 화학식 (I)에서 R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하고 수소, 탄소 원자가 1 내지 6개인 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸 등, 페닐 기, 비닐 기 및 상기와 같은 할로겐화된 알킬, 페닐 또는 비닐 기 중에서 독립적으로 선택되고, 예컨대 3,3,3-트리플루오로프로필이고; R₃은 R₁ 및 R₂와 동일할 수 있거나, 또는 하이드록시 기일 수 있고; n은 0 내지 10,000의 정수이며;

[0093] 화학식 (II)에서, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 다르고, 독립적으로 수소, 알킬 기, 알킬 페닐 기 및 비닐 기 중에서 선택되며, 이때 "알킬"은 화학식 (I)에서 전술한 바와 같고; m은 1 내지 10,000의 정수이다.

[0094] 특히 적합한 실리콘 단독중합체는 폴리디오르가노실록산, 예컨대 실세스퀴녹산 중합체, 폴리디메틸실록산(또는 PDMS), 폴리디페닐실록산, 폴리디에틸실록산 및 실란올-종결된 폴리디메틸 실록산이다.

[0095] 적당한 공중합체의 한 예는 70% 페닐과 30% 디메틸을 가진 페닐실세스퀴녹산-디메틸실록산 공중합체이다. 또한, 다른 조성의 실리콘 블록을 가진 실리콘 블록 공중합체도 적합하다. 예를 들어, 유용한 실리콘 블록 공중합체는 실란올 말단 기를 가진 선형 폴리디메틸실록산과 p-비스(디메틸하이드록시실릴)벤젠의 반응에 의해 형성될 수

있다. 다른 실리콘-유기 공중합체, 예컨대 실리콘-폴리에테르 블록 공중합체도 사용될 수 있다.

- [0096] 실리콘 중합체 블렌드에는 내열성 충전제 물질로써 미립자 형태의 충전제가 첨가될 수 있다. 적당한 충전제는 실리카, 석영, 알루미늄, 무기 산화물, 알루미늄실리케이트, 예컨대 멀라이트(mullite), 무기 탄화물, 무기 질화물 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0097] 실리콘 중합체는 특정 열 경화 조건하에 강성 가교된 열경화 망구조를 형성한다. 예를 들어, 실리콘계 수지 층의 경화 온도는 약 175℃ 내지 약 300℃일 수 있다. 가교를 개시시키는 유효량의 촉매가 사용될 수 있다. 적당한 촉매로는 퍼옥사이드(실리콘 중합체가 비닐기를 함유할 때), 실리카산 에스테르, 예컨대 테트라에틸실리케이트, 유기-아연 화합물, 예컨대 아연 헥산산 또는 아연 옥토에이트를 포함한다. 가교 촉매의 유효량의 한 예는 실리콘계 조성물(중합체 블렌드 및 존재하는 경우 충전제)의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 3 중량%이다.
- [0098] 이용분야
- [0099] 본원에 개시된 다기능성 표면 재료는 수동 레이업 또는 AFP 및 ATL과 같은 자동 배치 공정에 의해 복합 기재 위에 적용되어 낙뢰 보호 능력 및 용락 저항성을 가진 복합 구조를 형성할 수 있다. 이 표면 재료는 또한 넓은 주파수 범위(8 내지 18 GHz) 내에서 높은 전자기 간섭(EMI) 차폐(60 dB 초과)를 제공할 수 있다. 또한, 다기능성 표면 재료는 최신 해법에 비해 상당한 중량 절감을 제공할 수 있다.
- [0100] 다기능성 표면 재료를 외각 층으로써 보유하는 항공기의 동체는 객실 내로 화염의 전파를 상당히 보호할 수 있다. 실제 동체가 용락에 대하여 보호된다면, 이 목적을 위해 객실 내에 사용된 성분들은 필요하지 않을 수 있다. 더욱이, 내장 패널은 객실 외부에서 일어나는 화재로부터 단절되어 승객에게 떨어지지 않는다. 이러한 방지는 특히 비상 착륙 시 내장 패널의 붕괴가 승객의 대피를 방해하거나 지연시킬 수 있기 때문에 중요하다.
- [0101] 본원에 개시된 복합 패널의 제조 방법은 본원에 개시된 다기능성 표면 재료를 구조 복합 재료와 함께 공경화시켜 최종 복합 구조를 생산하는 것을 포함한다. 이러한 다기능성 표면 재료의 첨가는 보호층이 없는 구조 복합 재료에 비해 향상된 용락 및 낙뢰 저항성을 초래하는 것으로 밝혀졌다.
- [0102] 용락 저항성의 향상은 182KW/m²에서 실행된 용락 시험 동안 복합 패널의 이면 온도 및 화재 침투 시간을 측정하여 평가할 수 있다. 용락 저항성 시험은 복합 패널이 1100℃ 내지 1200℃의 화염에 적어도 5분 동안 노출되었을 때 화재 침투를 방지하는 것이다. 또한, 복합 패널의 저온면으로부터 12 인치의 지점에서 측정된 열류량은 22.7 KW/m²를 초과하지 않아야 한다.
- [0103] 낙뢰 저항성의 향상은 성분 A+B+C* 또는 D+B+C*를 가진 것으로써 ED-84에 정의된 낙뢰 파형을 적용하는 모의 낙뢰(LS) 후 복합 패널에 일어나는 손상을 측정하여 평가할 수 있다. 손상 면적은 초음파 스캔으로 평가할 수 있다.
- [0104] 본원에 개시된 다기능성 표면 재료는 섬유 강화된 중합체성 복합 기재 위에 적용되어 공경화될 수 있다. 공경화는 200℃ 이하의 승온, 예컨대 93℃ 내지 190℃(또는 200°F 내지 374°F) 범위, 또는 170℃ 내지 190℃(또는 338°F 내지 374°F) 범위에서 탈출 기체의 변형 효과를 제한하거나, 공극 형성을 제한하기 위한 승압을 적당하게는 10bar(1MPa) 이하의 압력, 바람직하게는 3bar(0.3MPa) 내지 7bar(0.7MPa) 범위로 사용하여 수행할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 경화 온도는 5℃/min 이하, 예컨대 2℃/min 내지 3℃/min로 가열하여 달성하고, 9hr 이하, 또는 6hr 이하, 예컨대 2 내지 4hr의 필요 기간 동안 유지한다. 매트릭스 수지에 촉매의 사용은 경화 온도를 훨씬 낮출 수 있다. 압력은 전부 해제하고 온도는 5℃/min 이하, 예컨대 3℃/min 이하씩 냉각시켜 저하시킨다.
- [0105] 섬유 강화된 중합체성 복합 기재는 경화성 매트릭스 수지로 함침되거나 주입된 강화 섬유로 구성된다. 몇몇 양태들에서, 복합 기재는 프리프레그 플라이 또는 프리프레그 레이업이다. 이 프리프레그 레이업은 적층 순서로 배열된 복수의 프리프레그 플라이로 구성된다. 각 프리프레그 플라이는 에폭시 수지와 같은 매트릭스 수지로 함침/주입된 방향으로 정렬된 연속 섬유 형태 또는 직물 형태의 강화 섬유로 구성된다. 방향으로 정렬된 섬유는 일방향성 섬유 또는 다중방향성 섬유일 수 있다. 일반적으로, 본원에 개시된 경화성 표면 재료는 미경화 또는 부분 경화된 상태인, 섬유 강화된 중합체성 복합 기재 위에 적용된 후, 공경화되어 강경화된 표면 필름이 최외각 층으로써 결합된, 완전 경화된 복합 구조를 형성할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 목적을 위해 프리프레그 플라이와 같은 복합 기재의 강화 섬유는 높은 인장 강도를 가진, 예컨대 500 ksi(또는 3447 MPa) 초과인 섬유를 포함한다. 몇몇 양태들에서, 강화 섬유는 탄소 섬유, 아라미드 섬유(예,

Kevlar) 또는 섬유유리이다. 강화 섬유는 각 토우가 다중 필라멘트들로 구성된 연속 토우 형태, 단일방향성 또는 다중방향성 섬유, 단일방향성 섬유의 테이프, 부직물 또는 제직물, 다축 직물, 예컨대 비권축 직물(NCF)의 형태일 수 있다. 더욱이, 강화 섬유는 사이징(sizing)되거나 사이징되지 않을 수 있다.

[0107] 복합 기재의 경화성 매트릭스 수지 조성물은 하나 이상의 열경화 수지와 경화제를 함유하고, 이들은 다기능성 표면 재료의 경화성 수지 조성물에 대해 본원에 기술된 에폭시 수지 및 아민 경화제 중에서 선택될 수 있다. 복합 기재의 경화성 매트릭스 수지 조성물은 추가로 열가소성 또는 탄성중합체성 중합체와 같은 강인화 물질을 포함할 수 있다. 강인화 물질은 입자 형태, 예컨대 폴리아미드 입자 및 CSR 입자일 수 있다.

[0108] 항공우주 산업에서와 같은 고성능 복합 부품에 적용 시에, 복합 기재, 예컨대 프리프레그 플라이 중에 강화 섬유의 함량은 40 내지 80중량%, 또는 55 내지 75 중량% 범위일 수 있다.

[0109] 연속 표면 테이프 형태에서, 표면 재료는 ATL 및 AFP 공정과 같은 자동 배치에 의해 복합 기재, 예컨대 프리프레그 레이업 위에 배치될 수 있다. 표면 테이프는 복합 구조를 형성하기 위해 연속적인 수지 함침된 프리프레그 테이프를 자동 배치하는 ATL/AFP 공정에 혼입될 수 있다. 각 프리프레그 테이프는 에폭시계 수지와 같은 경화성 수지에 매립된 일방향 강화 섬유, 예컨대 탄소 섬유로 구성된다. 자동 배치 공정에서, 개별 프리프레그 테이프는 배치 동안 각 테이프를 분배, 조임, 절단 및 재가동시키기 위해 하나 이상의 수적으로 조절된 배치 헤드를 사용하여 고속으로 맨드릴 또는 몰드 표면 위에 직접 배치된다. 이 프리프레그 테이프는 나란히 분배되어 원하는 폭과 길이의 표면 층을 생성하고, 그 다음 추가 층이 이전 층 위에 증강되어 원하는 두께를 가진 프리프레그 레이업을 제공한다. 표면 테이프는 자동 배치 공정에 혼입되어 최외각 표면 층을 형성할 수 있다. 몰드 표면 구성에 따라, 표면 테이프는 프리프레그 테이프를 배치하기 전에 몰드 표면 위에 먼저 배치될 수 있고, 또는 프리프레그 레이업이 배치된 후 배치될 수 있다. 이러한 ATL/AFP 공정은 통상적으로 대형 복합 항공우주 구조물, 예컨대 항공기의 동체 구역 또는 날개 스킨을 제조하는데 사용된다. 이러한 자동 배치 공정은 기존 프리프레그 레이업 위에 대형 표면 필름을 수동으로 적용하는 종래의 방법에 일반적인 일부 중간 가공처리 단계를 없앤다.

[0110] 실시예

[0111] 이하 실시예에서는 용락 시험 및 낙뢰 시험이 다음과 같은 절차를 기반으로 하여 수행되었다.

[0112] 1. 용락 시험 절차

[0113] 화염 온도로 조정된 열원으로써 프로판 버너를 사용하여 시험을 수행했다. 충돌 후 화재를 모의실험하기 위해, 패널 표면의 열 유속은 182kW/m^2 으로 고정시키고 불꽃 온도는 약 1150 내지 1170℃였다.

[0114] 피복 열전대(타입 N)를 패널의 "고온 면"에 가까이 위치시켜 시험 동안 화염 온도를 모니터했다. 3개의 열전대 타입 K를 사용하여 패널에 바로 접해 있는 "저온면"의 온도 프로필을 모니터하는데 사용했다. 추가 열전대 및 열 유속(HF) 검출기는 각각 패널로부터 4 인치의 거리 및 12 인치의 거리를 두고 위치시켜 시험 동안 패널 위의 고온 기체의 온도 및 열 유속을 모니터했다. 2대의 비디오 카메라를 사용하여 패널을 통한 불꽃 투과를 검출하고 시험 동안 패널 반응을 평가했다.

[0115] 용락 시험은 "고온 면"(불꽃에 노출된 면)의 온도, 패널에서 4 인치 거리에 있는 "저온 면"(패널 이면)의 온도를 모니터하면서 5분 동안 수행했다. 시험 구성의 도식화는 도 3에 제시했다.

[0116] 시험된 패널들은 또한 육안으로 조사하고 결과는 이하 손상률 기준에 따라 평가했다:

[0117] 5 = 매우 심하게 손상된 패널 : 50% 초과와 가시성 건성 섬유를 보유한 패널의 저온 면

[0118] 4 = 심하게 손상된 패널 : 40 내지 50%의 가시성 건성 섬유를 보유한 저온 면

[0119] 3 = 손상된 패널 : 20 내지 40%의 가시성 건성 섬유를 보유한 저온 면

[0120] 2 = 약간 손상된 패널 : 10 내지 20%의 가시성 건성 섬유를 보유한 저온 면

[0121] 1 = 미량 손상된 패널 : 10% 미만의 가시성 건성 섬유를 보유하거나 전혀 보유하지 않는 저온 면

[0122] 2. 낙뢰 시험 절차

[0123] 항공기 복합 구조에 대한 낙뢰(LS) 손상을 모의하기 위해, 도색된 복합 패널을 구역 1A(레이돔에 대한 LS 시험) 또는 구역 2A(대부분의 동체 구역에 대한 LS 시험) 기준을 이용한 낙뢰 직접 효과 시험으로 처리했다. 각 사각형의 시험 패널(20 인치 x 20 인치)을 전극 아래에 위치시켜 구역 1A 또는 구역 2A 모의된 낙뢰가 패널 중심에

맞게 했다.

[0124] 패널은 모두 가능한한 대칭적으로 전류가 추출되도록 하는 알루미늄 사진틀을 사용하여 네 모서리 둘레를 접지시켰다. 전류는 제트 분기성 전극과 100mm 길이의 얇은 구리 퓨즈 와이어를 사용하여 시험 패널의 중심에 주입시켰다. 전체 시험 동안 2가지 낙뢰 파형을 사용했다: 각각 성분 A+B+C* 및 D+B+C*를 보유하는 것으로써, ED-84에 정의된 구역 1A 및 구역 2A. 각각의 성분들은 이하에 정의된다:

[0125] 구역 1A 성분 A+B+C*

[0126] · 성분 A 피크 전류 = 200 kA \pm 10%

[0127] 작용 적분 = 2.0 MJ/ Ω \pm 20%

[0128] 시간 기간 \leq 500 μ s

[0129] · 성분 B 평균 전류 = 2.0 kA \pm 20%

[0130] 전하 이송 = 10 쿨롱 \pm 10%

[0131] 시간 기간 \leq 5ms

[0132] · 성분 C 평균 전류 = 200-800 A

[0133] 전하 이송 = 200 쿨롱 \pm 20%

[0134] 시간 기간 = 0.25s 내지 1s

[0135] · 성분 C* 평균 전류 \geq 400 A

[0136] 전하 이송 = 18 쿨롱 \pm 20%

[0137] 시간 기간 = 45ms \pm 20%

[0138] 구역 2A 성분 D+B+C*

[0139] · 성분 D 피크 전류 = 100 kA \pm 10%

[0140] 작용 적분 = 0.25 MJ/ Ω \pm 20%

[0141] 시간 기간 \leq 500 μ s

[0142] · 성분 B 평균 전류 = 2.0 kA \pm 20%

[0143] 전하 이송 = 10 쿨롱 \pm 10%

[0144] 시간 기간 \leq 5ms

[0145] · 성분 C 평균 전류 = 200-800 A

[0146] 전하 이송 = 200 쿨롱 \pm 20%

[0147] 시간 기간 = 0.25s 내지 1s

[0148] · 성분 C* 평균 전류 \geq 400 A

[0149] 전하 이송 = 18 쿨롱 \pm 20%

[0150] 시간 기간 = 45ms \pm 20%

[0151] 성분 A, B 및 D는 직렬 임피던스를 통해 시험 패널 내로 방전된 콘덴서 뱅크에 의해 생성되었다. 성분 C는 방전 기간이 차단 퓨즈에 의해 제어되는 직류(DC) 배터리 뱅크의 부분 방전에 의해 생성되었다.

[0152] 실시예 1

[0153] 표면 재료 없는 대조 패널

[0154] 수지 조성물은 표 1에 제시된 포물레이션에 따라 제조했다.

표 1

[0155] 구조 프리프레그 플라이를 제조하는데 사용된 수지 조성물

성분	공급업체	중량%
Araldite® PY306CH (비스페놀-F계 에폭시 수지)	Huntsman Advanced Materials	23.1
Araldite® MY0510CH (p-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르)	Huntsman Advanced Materials	23.1
PES 5003P TY2(폴리에테르설폰)	Sumitomo	18.4
Vestamid Z2649(폴리아미드 10,10)	Evonik	12.0
4,4' 디아미노디페닐설폰	Huntsman Advanced Materials	23.4

[0156] Vestamid Z2649는 경화 시 수지 조성물에 불용성인 Evonik의 미립자형 폴리아미드 10,10이다.

[0157] 수지 조성물은 그 다음 고온 용융 함침 공정을 사용하여 단일방향성(UD) 프리프레그를 생산하는데 사용했다. 이 수지 조성물을 이형지 위에 코팅하여 수지 필름을 생산했다. 그 다음, 이러한 수지 필름 2매를 단일방향성 탄소 섬유(UTS50 E13 12K 800tex, Toho Tenax, USA)의 연속층 양면에 열 및 압력의 보조하에 적층시켜 섬유 면적 중량(FAW)이 134gsm이고 수지 함량이 35중량%인 구조 프리프레그를 제조했다.

[0158] 13.5인치 x 13.5 인치의 치수를 가진 대조용 경화된 복합 패널(대조용 패널 1.0)은 16매의 구조 프리프레그 플라이를 적층순서 [+,-,0,90]_{2s}에 따라 적층시킨 뒤, 180℃ 오토클레이브에서 80psi 압력하에 2시간 동안 경화시켜 용락 시험용으로 제조했다.

[0159] 도 4는 고온 면(화재에 노출된 표면) 및 저온 면(화재에 노출되지 않은 표면)에서 시간의 함수로써 패널 온도를 도시한 것이다. 시험 동안 패널 고온면의 온도는 약 1170℃였다. 대조용 패널 1.0의 온도는 화재 노출 시간의 함수로써 증가했다. 도 4는 패널 온도가 시간의 함수로써 빠르게 상승하여, 패널의 저온면에서 약 2min 후 400℃에 도달한다는 것을 보여준다. 이러한 고온은 이것이 동체의 내부 부품에서 나타났다면, 이것이 낮은 하중에 구조 구성요소(예, 프레임)를 파손하고 내장 시스템 및 승객에 대한 보호를 전혀 할 수 없을 것이기 때문에 파괴적일 것이다.

[0160] 대조용 패널 1.0의 용락 시험 결과는 표 2에 기록했다. T_{60s}, T_{120s}, T_{240s}는 각각 화재 노출 60sec, 120sec 및 240sec 후 패널 저온면에서 측정된 온도이다; T_{max}는 시험 동안 패널 저온면에서 측정된 최대 온도이다; 4" 및 12"에서의 T_{air}는 각각 패널로부터 4 인치 및 12 인치의 거리에서 측정된 최대 공기 온도를 나타낸다; 12"에서의 HF는 패널의 저온면으로부터 12인치의 거리에서 시험 동안 패널 위 고온 기체의 최대 열 유속을 나타낸다. "손상"은 상기 시험 절차에 기록된 설명에 따른 용락 시험으로부터 초래된 손상 수준을 의미한다.

표 2

[0161] 대조용 패널 1.0의 용락 시험 결과

	T _{60s} (℃)	T _{120s} (℃)	T _{240s} (℃)	T _{max} (℃)	4"에서 T _{air} (℃)	12"에서 T _{air} (℃)	12"에서 HF (kW/m ²)	손상
대조용 1.0	310	460	550	560	200	142	8.34	5

[0162] 20 인치 x 20 인치의 치수를 가진 2개의 사각형 시험 패널을 앞서 대조용 패널 1.0에서 설명한 바와 같이 제조하고 낙뢰(LS) 시험에 사용했다. LS 시험 전에, 패널은 에폭시 페인트 프라이머(두께 1mil) 및 그 다음 백색 우레탄 탑코트(두께 3mil)로 도색했다.

[0163] LS 시험 결과는 상부 보호층이 없는 대조 패널 1.0이 구역 1A 및 구역 2A 모의 낙뢰에 의해 매우 심하게 손상되었음을 보여준다. 손상은 패널 전체에 이루어졌고, 이는 실제 낙뢰 동안 일어났다면 파괴적이었을 것이다.

[0164] 실시예 2

[0165] 실리콘 층을 가진 비교 패널 2.0

[0166] 용액 코팅 공정을 이용하여 유리 매트(운반체) 위에 0.03 psf(150 gsm) 실리콘 층을 형성시켰다. 실리콘 코팅 조성물은 표 3에 개시했다. 양은 중량%이다.

표 3

[0167] 실리콘 층에 사용된 수지 조성물

성분	중량%
페닐실세스퀴녹산-디메틸실록산 공중합체	33.4
폴리디메틸폴리실록산, 하이드록시 말단화된	11.4
실세스퀴녹산 중합체	6.4
아연 옥토에이트(촉매)	0.1
석영	23.7
아세톤(용매)	25

[0168] 실리콘 층은 건조하여 휘발성물질을 제거하고, 그 후 적층 순서 [+,-,0,90]_{2s}에 따라 적층된 16매의 프리프레그 플라이의 프리프레그 레이업 위에 배치했다. 프리프레그 플라이는 실시예 1의 대조 패널 1.0에 설명한 것과 같다. 실리콘 층과 프리프레그 레이업은 그 후 오토클레이브에서 80psi 압력하에 180℃에서 2시간 동안 공경화시켜 비교 패널 2.0을 제조했다.

[0169] 용락 시험을 수행하고 결과는 표 4에 기록했다. 비교를 위해 대조 패널 1.0의 결과도 포함시켰다.

표 4

[0170] 비교 패널 2.0 및 대조 1.0의 용락 비교 시험 결과

	표면 필름	T _{60s} (℃)	T _{120s} (℃)	T _{240s} (℃)	T _{max} (℃)	4"에서 T _{air} (℃)	12"에서 T _{air} (℃)	12"에서 HRR(HW/m ²)	손상
대조 1.0	없음	310	460	550	560	200	142	8.34	5
비교 패널 2.0	실리콘 층	269	361	468	472	158	NM	NM	4

[0171] NM = 측정되지 않음

[0172] 결과는 단일 실리콘계 수지 층의 첨가가 저온 면에서 온도의 제한된 감소를 제공했지만 구조 복합 기재를 충분히 보호하지는 못했음을 보여준다.

[0173] 실시예 3

[0174] 실리콘 층과 티탄 호일을 가진 표면 재료

[0175] 실리콘 층은 실시예 2에 설명한 것처럼 제조하여 35μm 두께를 가진 티탄 호일에 적층시켜 다층 표면 재료를 형성시켰다. 다층 표면 재료는 16매의 프리프레그 플라이의 프리프레그 레이업과 오토클레이브에서 80psi 압력하에 120℃에서 1시간 및 180℃에서 2시간 동안 공경화시켜 패널 3.0을 형성시켰다. 이 프리프레그 플라이는 실시예 1에 설명한 바와 같이 적층 순서 [+,-,0,90]_{2s}에 따라 적층시켰고, 실리콘계 필름을 프리프레그 레이업에 접착시켰다.

[0176] 용락 시험은 경화된 패널에 수행했고, 결과는 표 5에 기록했다. 대조용 1.0 및 패널 2.0의 결과는 비교하기 위해 이 표에 포함시켰다.

표 5

[0177] 패널 3.0, 패널 2.0 및 대조 1.0의 용락 비교 시험 결과

	표면 필름	T _{60s} (℃)	T _{120s} (℃)	T _{240s} (℃)	T _{max} (℃)	4"에서 T _{air} (℃)	12"에서 T _{air} (℃)	12"에서 HRR(HW/m ²)	손상
대조 1.0	없음	310	460	550	560	200	142	8.34	5
비교 패널 2.0	실리콘	269	361	468	472	158	NM	NM	4

패널 3.0	실리콘 + 티탄 호일(35 μm)	154	211	267	278	111	86	6.12	1
--------	--------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	----	------	---

[0178] NM = 측정되지 않음

[0179] 결과는 티탄 호일의 첨가가 복합 패널 이면에서 온도의 유의적인 감소 및 저하된 패널 손상(손상 1)을 제공하여 용락 성능의 향상을 입증한다는 것을 나타낸다. 이 결과는 높은 열 전도성을 가진 금속 호일의 첨가가 복합 패널의 상기 열 절연 효과를 제공할 것으로 예상되지 않았기 때문에 놀라운 것이다. 따라서, 고형 금속 호일과 실리콘계 필름은 용락 저항성을 향상시키는 상승작용적 효과를 제공하는 것으로 생각된다.

[0180] LS 시험은 패널 3.0 및 대조 패널 1.0에서 수행했고, 결과는 표 6에 기록했다. 패널 3.0 위에 구역 2A 모의 낙뢰로부터 산출되는 손상은 대조 패널 1.0에서 나타난 손상에 비해 상당히 감소된 것으로 관찰되었다.

표 6

[0181] 패널 3.0 및 대조 1.0에 대한 LS 비교 시험 결과

	표면 필름	낙뢰 시험*	낙뢰 후 손상 면적(in ²)	LS 손상
대조 1.0	없음	2A	약 6in 직경의 표면 손상. 패널에 구멍이 생김.	매우 심각한 손상, 패널 천공, LS 시험 실패
패널 3.0	실리콘 + 티탄 호일 (35 μm)	2A	약 5 인치 직경의 표면 손상, 깊이 최대 1겹, 패널 이면에는 손상 없음	표면 손상만 - 시험 통과

[0182] * 구역 2A LS 시험 - 전류 성분 D, B 및 C*가 적용됨.

[0183] 표 6의 결과는 패널 3.0에서 실리콘 및 티탄 호일의 첨가가 대조 패널 1.0에 비해 우수한 낙뢰 보호를 제공했음을 보여준다.

실시예 4

[0185] 난연성 수지, 실리콘 층 및 구리 호일을 가진 표면 재료

[0186] 면적 중량이 0.03 psf(150gsm)인 난연성 수지 층("FST 층"으로 표지됨)을 표 7에 개시된 수지 포물라로 제조했다. 양은 중량%이다.

표 7

[0187] FST 층 수지 조성물

성분	중량%
비스페놀 A의 디글리시딜에테르	22
테트라글리시딜에테르 메틸렌디아닐린	4
테트라브로모 비스페놀 A의 디글리시딜에테르	10
아크릴로니트릴 부타디엔 중합체(NIPOL 1472)	2
CTB 탄성중합체	2
트리에틸 포스페이트(TEP)	6
붕산아연(Firebrake ZB)	10
알루미나 삼산화물(ATH)	4
멜라민 시아누레이트	12
적색 인(RP 607)	8
실리카-알루미나 세라믹 미소구(G-200 Zeeospheres)	13
DICY	1.5
4,4'-DDS	2
우레아 CA152	1.5
발연 실리카(CaboSil TS-720)	2

합계	100
FST 성분(wt%, 합계)	40%

[0188] 0.03psf(150gsm) 실리콘 층은 실시예 2에 설명한 바와 같이 제조했다. FST 층, 실리콘 층 및 구리 호일(35 μ m 두께)은 실리콘 층과 FST 층 사이에 증착된 구리 호일과 함께 적층되어 3층 표면 재료를 형성했다. 이와 같은 방식으로 구리 호일(35 μ m 두께)을 2매의 FST 층(각 층 0.03 psf 또는 150 gsm) 사이에 증착시켜 제2의 3층 표면 재료를 제조했다. 실리콘 층(0.03 psf 또는 150 gsm)과 FST 층(0.03 psf 또는 150 gsm) 사이에 알루미늄 호일(25 μ m 두께)을 증착시켜 제3의 3층 표면 재료를 제조했다.

[0189] 각각의 다층 표면 재료를 동일한 레이업 구성을 가진 16매의 프리프레그 플라이의 프리프레그 레이업과 실시예 3에서 설명한 동일한 경화 조건하에 공경화시켜 패널 4.0, 5.0 및 6.0을 형성시켰다.

[0190] 경화된 모든 패널들에 용락 시험을 수행했다. 용락 시험 결과는 표 8에 기록했다. 대조 1.0의 결과는 비교를 위해 표 8에 포함시켰다.

표 8

[0191] *패널 4.0 내지 6.0 및 대조 1.0의 용락 비교 시험 결과*

	표면 필름	T _{60s} (°C)	T _{120s} (°C)	T _{240s} (°C)	T _{max} (°C)	4"에서 T _{air} (°C)	12"에서 T _{air} (°C)	12"에서 HRR (KW/ m ²)	손상
대조 1.0	없음	310	460	550	560	200	142	8.34	5
패널 4.0	실리콘 + 구리(35 μ m) + FST 필름	224	275	338	371	124	105	6.35	2
패널 5.0	FST 필름 + 구리(35 μ m) + FST 필름	185	218	314	363	116	107	6.93	2
패널 6.0	실리콘 + 알루미늄(25 μ m) + FST 필름	234	290	398	430	136	122	7.17	3

[0192] 알루미늄 호일(패널 6.0)을 함유하는 다층 표면 필름은 대조 패널 1.0에 비해 제한된 용락 저항성을 제공했다. 이 결과는 낮은 알루미늄 용점(900°C 미만)때문인 것으로 생각된다.

[0193] 구리 호일을 함유하는 다층 표면 필름(패널 4.0 및 5.0)은 대조 패널 1.0에 비해 적당한 용락 저항성을 제공했다. 이 결과는 높은 구리 용점(900°C 초과) 때문인 것으로 생각된다. 복합 패널에서 상부층은 이 상부층이 없는 유사 패널에 비해 패널로부터 4인치 거리에 있는 이면에서 온도(182KW/m²에서 5분 동안 수행된 용락 시험 동안)를 약 75°C 내지 85°C로 저하시켰고, 패널로부터 12인치 거리에 있는 이면에서 온도(182KW/m²에서 5분 동안 수행된 용락 시험 동안)를 약 35°C 내지 40°C로 저하시켰다(표 8 참조).

[0194] LS 시험은 패널 4.0 및 5.0과 비교 패널 1.0에 대해 수행했고, 결과는 표 9에 기록했다.

표 9

[0195] *패널 4.0, 5.0 및 대조 1.0의 LS 비교 시험 결과*

	표면 필름	낙뢰 시험*	낙뢰 후 손상 면적(in ²)	LS 손상
대조 1.0	없음	2A	약 6인치 직경 표면 손상. 패널에 구멍 뚫림	매우 심각한 손상, 패널 천공. LS 시험 실패
패널 4.0	실리콘 + 구리(35 μ m) + FST 필름	2A	약 1 인치 직경 전면 손상. 최대 1매 깊이	작은 표면적 손상만. 매우 양호한 LS 보호. LS 시험 통과
패널 5.0	FST 필름 + 구리(35 μ m) + FST 필름	2A	약 1인치 직경 전면 손상. 최대 1매 깊이	작은 표면적 손상만. 매우 양호한 LS 보호. LS 시험 통과
대조 1.0	없음	1A	약 11인치 직경 표면 손상. 패널에 구멍 뚫림	매우 심각한 손상, 패널 천공. LS 시험 실패
패널 4.0	실리콘 + 구리(35 μ m) + FST 필름	1A	약 2.5 인치 직경 전면 손상. 깊이 4 내지 5매.	작은 면적 손상. 양호한 LS 보호. LS 시험 통과

패널 5.0	FST 필름 + 구리(35 μ m) + FST 필름	1A	약 2인치 직경 전면 손상. 깊이 3 내지 4매	작은 면적 손상. 양호한 LS 보호. LS 시험 통과
--------	-------------------------------------	----	-------------------------------	----------------------------------

[0196] * 구역 1A LS 시험 - 전류 성분 A, B 및 C*가 적용됨.

[0197] * 구역 2A LS 시험 - 전류 성분 D, B 및 C*가 적용됨.

[0198] 패널 4.0 및 5.0에 대한 구역 1A 및 구역 2A 모의 낙뢰로부터 초래되는 낙뢰 손상은 최소였고 대조 패널 1.0에서 일어난 손상에 비해 상당히 감소한 것으로 관찰되었다.

[0199] 결과는 향상된 용락 저항성 외에도, 복합 패널(패널 4.0 및 5.0)에 구리 호일을 가진 표면 재료의 첨가가 적당한 낙뢰 보호도 제공했음을 보여준다.

[0200] 용어, 정의 및 약어

[0201] 본 발명에서, 양과 관련하여 사용된 수식어 "대략" 및 "약"은 기술된 값을 포함하고, 문장에서 지시하는 의미를 갖는다(예컨대, 특정 양의 측정과 관련된 오차의 정도를 포함한다). 예를 들어, "약" 이후의 수는 언급된 수 + 또는 - 언급된 수의 0.1% 내지 1%를 의미할 수 있다. 본원에 사용된 어미 "(들)"은 이것이 수식하는 용어의 단수 및 복수 모두를 포함하여 이 용어의 하나 이상을 포함하는 것으로 간주한다(예컨대, 금속(들)은 하나 이상의 금속을 포함한다). 본원에 개시된 범위는 말단값과 이 범위의 모든 중간값을 포함하고, 예컨대 "1% 내지 10%"는 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 3.5% 등을 포함한다.

부호의 설명

[0202] 10: 전도성 표면 재료

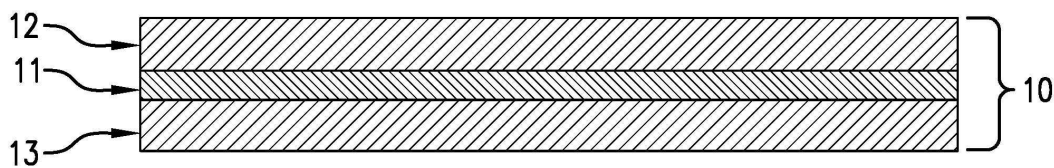
11: 비다공성 금속 층

12 및 13: 경화성 수지 층

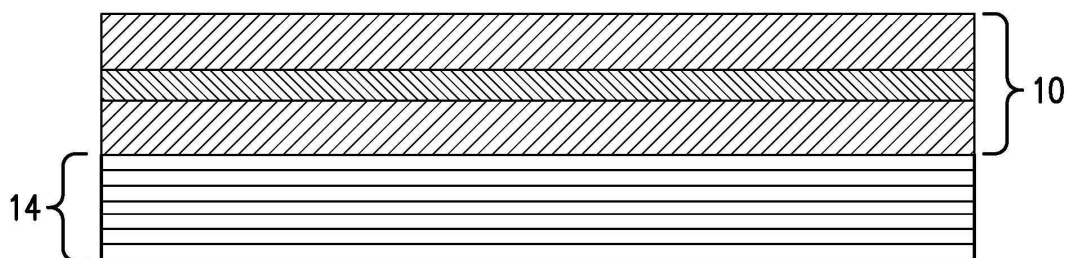
14: 복합 기재

도면

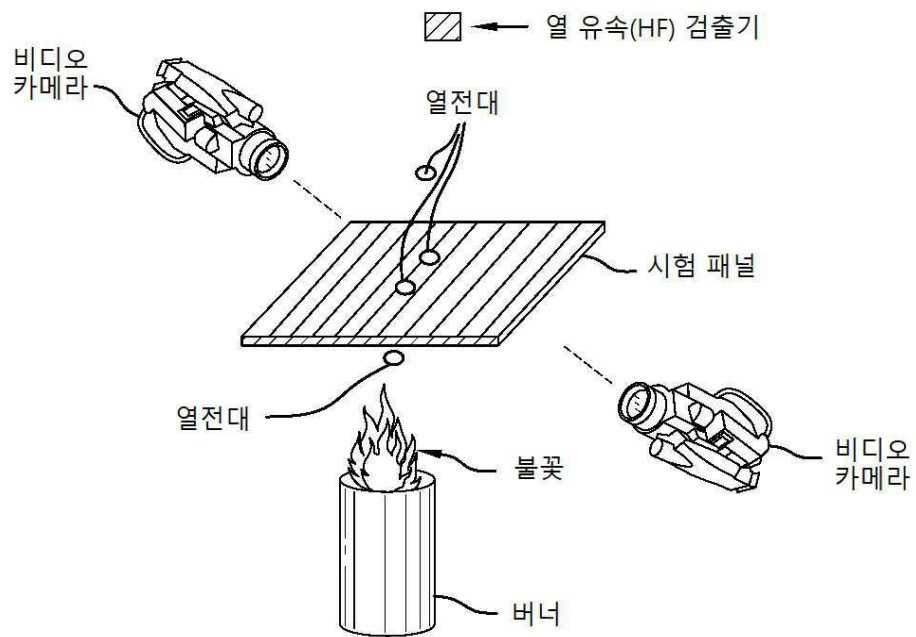
도면1



도면2



도면3



도면4

