



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0100403  
(43) 공개일자 2009년09월23일

(51) Int. Cl.

*B29D 31/00* (2006.01) *B32B 3/12* (2006.01)  
*B29C 67/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014733

(22) 출원일자 2007년12월12일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/025413

(87) 국제공개번호 WO 2008/076283

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

11/639,468 2006년12월15일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

핸드렌, 개리, 리

미국 23238 버지니아주 리치몬드 웨이디 브랜치  
코트 12302

레빗, 미카일, 알.

미국 23059 버지니아주 글렌 알렌 도린 힐 코트  
5120

칸, 서브호토쉬

미국 23114 버지니아주 미드로티안 고스워 텃지  
로드 1100

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 17 항

**(54) 형상화된 허니콤**

**(57) 요약**

본 발명은, 허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 점평면들에 위치된 곡률 영역을 가짐 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤으로서, 셀의 벽은 벽에서의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유를 포함하는 층으로, 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료, 및 테너당 600 그램(테시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함하며, 곡률 영역에서 허니콤 셀의 25% 미만은 180도 초과를 갖는 허니콤에 관한 것이다. 본 발명은 또한 허니콤을 포함하는 패널 및/또는 공기 역학적 구조체를 포함하는 물품에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면들에 위치한 곡률 영역을 가진 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤으로서,

셀의 벽은 벽에서의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유의 총량을 기준으로,

a) 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료, 및

b) 테니어당 600 그램(테시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함하며,

곡률 영역에서 허니콤 셀의 25% 미만은 180도 초과각(re-entrant angle)을 갖는 허니콤.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 고 모듈러스 섬유는 약 60 내지 80 중량부의 양으로 존재하는 허니콤.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 20 내지 40 중량부의 양으로 존재하는 허니콤.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 고 모듈러스 섬유는 파라-아라미드 중합체를 포함하는 허니콤.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 파라-아라미드 중합체는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)인 허니콤.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 고 모듈러스 섬유는 탄소 섬유인 허니콤.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 고 모듈러스 섬유는 폴리벤즈아졸 섬유, 폴리피리다졸 섬유, 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 허니콤.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 폴리에스테르 중합체를 포함하는 허니콤.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 폴리에스테르 중합체는 액정 중합체인 허니콤.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르-이미드, 폴리페닐렌 설파이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 허니콤.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 섬유의 형태인 허니콤.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 피브리드(fibrid)의 형태인 허니콤.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 입자, 플레이크(flake), 또는 분말의 형태인 허니콤.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 열경화성 매트릭스 수지를 추가로 포함하는 허니콤.

#### 청구항 15

제1항의 허니콤을 포함하는 물품.

#### 청구항 16

제1항의 허니콤을 포함하는 공기 역학적 구조체.

#### 청구항 17

제1항의 허니콤과, 허니콤의 면에 부착된 면시트(facesheet)를 포함하는 패넬.

### 명세서

#### 기술분야

- <1> 본 발명은 허니콤(honeycomb)의 면(face)이 상이한 접평면(tangential plane)들에 위치한 적어도 2개의 점을 구비한 곡률 영역(area of curvature)을 갖도록 형상화된, 고온 환경에서 유용한 허니콤에 관한 것이다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명은 만곡 형상을 갖는 허니콤에 관한 것이다.

#### 배경기술

- <2> 미국 특허 제5,096,526호는 고 용융 온도의 열가소성 라미네이트(laminate) 및 허니콤 코어로부터 형상화된 구조체를 형성하는 방법, 특히 열가소성 라미네이트를 허니콤 코어에 접합한 다음에 구조체를 성형 도구(molding tool)에서 형상화하는 방법을 개시한다. 이 방법은 라미네이트를 315℃(600°F) 초과로 가열하여 열가소성 라미네이트 커버시트를 접착제 없이 허니콤 코어에 접합하는 단계와, 이어서 커버시트를 허니콤 코어와 함께 형상화하는 단계를 포함한다.
- <3> 미국 특허 제5,137,768호, 제6,544,622호, 및 제5,789,059호는 고 모듈러스(modulus) 파라-아라미드 재료로 제조된 시트로부터 제조되는 허니콤을 개시한다. 이들 허니콤은 그들의 높은 강성(stiffness), 높은 강도 대 중량 비, 및 내온도성(temperature resistance)으로 인해 높이 평가되고 있다. 파라-아라미드 재료의 고 모듈러스는 많은 경우에 바람직한 매우 강성인 허니콤을 생성할 수 있지만, 이들 허니콤을 만곡 형상으로 성형하고자 할 때에는 문제점을 야기할 수 있다. 허니콤이 곡률 영역을 갖는 형상체(form) 상에서 또는 그 내부에서 형상화될 때, 허니콤의 일면은 인장 상태가 되고 타면은 압축 상태가 된다. 압축 상태에 있는 면은 일반적으로 보다 많은 손상을 겪게 되며, 이러한 손상은 일반적으로 셀(cell) 벽의 내향 만곡(recurving), 즉 셀 내로의 셀 벽의 붕괴 또는 굽힘이다. 많은 개수의 셀이 내향 만곡된 셀 벽을 구비하면, 허니콤은 심각한 구조적 결함을 갖는다.
- <4> 따라서, 필요한 것은 과도한 개수의 허니콤 셀에 손상을 주지 않고서 성형을 또한 견딜 수 있는, 고 모듈러스 재료를 포함하는 허니콤이다.
- <5> 발명의 간단한 개요
- <6> 본 발명은, 허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면들에 위치한 곡률 영역을 가짐 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤으로서, 셀의 벽은 벽에서의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유층의 총량을 기준으로, 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료, 및 테니어당 600 그램(테시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유층을 포함하며, 곡률 영역에서 허니콤 셀의 25% 미만은 180도 초과로 요각을 갖는 허니콤에 관한 것이다.

#### 발명의 상세한 설명

- <19> 허니콤은 허니콤의 면을 형성하는 에지(edge)를 구비한 셀을 포함하며, 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면에 위치한 곡률 영역을 구비한다. 도 1a는 허니콤의 하나의 예시이다. 도

1b는 도 1a에 도시된 허니콤의 직교 도면이고, 도 2는 허니콤의 3차원 도면이다. 육각형 셀(2)을 구비한 허니콤(1)이 도시되어 있다. 각각의 셀은 다수의 셀 벽(3)에 의해 형성되며, 셀 벽의 외부 에지(4)는 허니콤의 면(5)을 형성한다. 실제로, 셀 벽의 외부 에지는 허니콤의 면 상에서의 상이한 접평면들에 놓이는 복수의 점(6)들을 형성한다. 육각형 셀이 도시되어 있지만, 다른 기하학적 배열도 가능하며, 이때 직사각형 셀이 다른 가장 일반적인 가능한 배열이다.

<20> 허니콤은 상이한 접평면들에 위치된, 허니콤의 면 상에서의 복수의 점들을 구비하는데, 이는 허니콤의 면이 곡률을 갖거나 몇몇 방식으로 굽혀짐을 의미한다. 몇몇 바람직한 실시 형태들에서, 허니콤의 면은 포물선 형태, 쌍곡선 형태, 또는 만곡 형태들의 몇몇 조합으로 만곡된다. 다른 바람직한 실시 형태들에서, 허니콤의 면은 반구형 또는 사발형 방식으로 만곡된다. 몇몇 실시 형태들에서, 허니콤은 곡률을 갖지 않는 영역 및 곡률을 갖는 영역의 조합을 구비할 수 있다. 그러한 실시 형태들에서, 곡률 영역은 검사에 의해 곡률을 갖지 않는 영역과 구별될 수 있다. 곡률 영역은 적어도 하나의 표면 치수에서 상이한 접평면들 내에 복수의 점들을 갖는 면을 구비할 것이며, 곡률을 갖지 않는 영역은 하나의 평면에 복수의 점 모두를 갖는 면을 구비할 것이다. 몇몇 실시 형태들에서, 곡률을 갖는 영역은 허니콤의 두께 중심으로부터 측정될 때의 곡률 반경이 허니콤 두께의 10배 이하이다. 몇몇 실시 형태들에서, 곡률 영역은 허니콤의 두께 중심으로부터 측정될 때의 곡률 반경이 허니콤 두께의 7배 내지 2배이다.

<21> 만곡된 허니콤의 형성은 일반적으로, 곡률 영역을 갖는 형상체 상에서 또는 주형(mold) 내에서, 또는 곡률 영역을 갖는 주형의 수형부(male section)와 암형부(female section) 사이에서 허니콤을 굽힘, 성형 또는 형성하는 것을 필요로 한다. 예를 위해, 도 3은 볼록한 표면을 갖는 만곡된 형상체(14) 상에서 형성되는 제1 면(11) 및 제2 면(12)을 구비한 허니콤(10)을 도시하는데, 대안적으로 도 3은 오목한 표면을 갖는 만곡된 주형(15) 내에서 성형되는 허니콤(10)을 도시한다. 제1 면(11)은 형상체와 접촉하며, 허니콤이 볼록한 형상체 상에서 평탄한 평면으로부터 만곡된 구조체로 변형될 때 이러한 면은 압축 상태로 된다. 반대면(12)은 마찬가지로 인장 상태로 된다. 대안적으로, 면(11)은 오목한 주형과 접촉하며, 허니콤이 평탄한 평면으로부터 만곡된 구조체로 변형될 때 이러한 면은 인장 상태로 되고 면(12)은 압축상태로 된다.

<22> 허니콤의 일면이 압축 상태로 되게 하는 행위는 허니콤 면의 셀 벽을 붕괴시킬 수 있다. 도 4는 6개의 셀 벽(21)을 갖는 손상되지 않은 육각형 셀(20)을 도시한다. 압축으로 인해, 육각형 셀은 붕괴될 수 있으며, 붕괴된 또는 내향 만곡된 벽(23)을 갖는 손상된 육각형 셀(22)이 도시되어 있다. 붕괴된 벽이 셀 내부로 이루는 각도는 요각(re-entrant angle)으로 불린다. 육각형 셀(24)은 또한 실선(25)을 사용하여 셀 벽의 원래 위치를 도시하며, 파선(27)을 사용하여 180도의 요각을 도시한다. 점선(28)은 180도 초과 요각을 나타낸다. 셀 벽의 붕괴는 도 4에 나타난 정도로 뚜렷한 것이 아닐 수 있다. 셀 벽은 육각형 셀(22)에 의해 도시된 바와 같은 셀 내로 곡선을 형성하는 방식으로 반전될 수 있다. 이러한 경우에, 요각은 내향 만곡된 벽에 대한 접선에 기초하여 계산된다. 도 4는 요각(34)이 어떻게 측정되는가를 보이기 위해 그려진 점선(32, 33)과 함께, 내향 만곡된 셀 벽(31)을 갖는 허니콤 셀(30)을 도시한다. 도시된 도면에서, 요각은 180도 초과이다. 상기 도시로부터, 셀 중심으로의 2개의 인접한 셀 벽의 임의의 상당한 붕괴가 일반적으로 180도 초과 요각을 형성할 것임을 쉽게 이해할 수 있다.

<23> 도 5는 4개의 셀 벽(41)을 갖는 손상되지 않은 정사각형 셀(40)을 도시한다. 압축으로 인해, 정사각형 셀은 붕괴될 수 있으며, 붕괴된 또는 내향 만곡된 벽(43)을 갖는 손상된 정사각형 셀(42)이 도시되어 있다. 정사각형 셀(44)은 또한 실선(45)을 사용하여 셀 벽의 원래 위치를 도시하며, 파선(47)을 사용하여 180도의 요각을 도시한다. 정사각형 셀에 대해, 파선(47)은 임의의 점에서 셀 벽(41)을 가로질러 그려질 수 있다. 점선(48)은 180도 초과 요각을 나타낸다. 셀 벽의 붕괴는 도 5에 나타난 정도로 뚜렷한 것이 아닐 수 있다. 셀 벽은 육각형 셀(42)에 의해 도시된 바와 같은 셀 내로 곡선을 형성하는 방식으로 반전될 수 있다. 이러한 경우에, 요각은 내향 만곡된 벽에 대한 접선에 기초하여 계산된다. 도 5는 요각(54)이 어떻게 측정되는가를 보이기 위해 그려진 점선(52, 53)과 함께, 내향 만곡된 셀 벽(51)을 갖는 허니콤 셀(50)을 도시한다. 도시된 도면에서, 요각은 180도 초과이다. 상기 도시로부터, 셀 중심으로의 2개의 인접한 셀 벽의 임의의 상당한 붕괴가 일반적으로 180도 초과 요각을 형성할 것임을 쉽게 이해할 수 있다. 180도 초과 요각을 갖는 셀의 개수는 검사에 의해, 또는 매우 작은 셀의 경우에는 다른 광학 방법에 의해 결정될 수 있다.

<24> 허니콤은 곡률 영역에서 압축 상태로 되는 셀의 상당한 붕괴 없이 만곡된 또는 굽혀진 형상으로 형성될 수 있다. 실제로, 형성 후에, 곡률 영역에서 허니콤 셀의 25% 미만은 180도 초과 요각을 갖는다. 하나의 바람직한 실시 형태에서, 곡률 영역에서 허니콤 셀의 15% 미만은 180도 초과 요각을 갖는다. 셀 벽에서의 고 모듈러스 섬유 및 충분한 부분의 열가소성 재료의 조합이 셀의 현저한 붕괴 없이 변형될 수 있는 보다 유연한 구

조체를 제공하면서, 높은 강성 및 높은 온도 안정성을 갖는 궁극적인 허니콤 구조체를 제공하는 것으로 생각된다.

- <25> 허니콤의 셀 벽은 바람직하게는 고 모듈러스 섬유 및 열가소성 재료를 포함하는 종이로 형성된다. 명세서에 채용되는 바와 같이, "종이" 라는 용어는 그의 통상적인 의미로 채용되며, 이는 종래의 제지 방법 및 장비를 사용하여 제조될 수 있다.
- <26> 본 발명에 사용되는 종이는 실험실용 스크린으로부터 푸어드리니어(Fourdrinier) 또는 경사 와이어 제지기 (inclined wire paper machine)와 같은 상용 크기의 제지 기계까지의 임의의 규모의 장비에서 형성될 수 있다. 전형적인 방법은, 수성 액체 중의 플록(floc) 및/또는 펄프와 같은 고 모듈러스 섬유질 재료 및 결합제 재료의 분산물을 제조하는 단계와, 분산물로부터 액체를 배출하여 습윤 조성물을 산출하는 단계와, 습윤 종이 조성물을 건조시키는 단계를 포함한다. 분산물은 섬유를 분산시킨 다음에 결합제 재료를 첨가함으로써, 또는 결합제 재료를 분산시킨 다음에 섬유를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 분산물은 또한 섬유의 분산물을 결합제 재료의 분산물과 조합함으로써 제조될 수 있다. 결합제 재료가 섬유라면, 결합제 섬유는 먼저 고 모듈러스 섬유와의 혼합물을 제조함으로써 분산물에 첨가될 수 있거나, 결합제 섬유는 분산물에 별도로 첨가될 수 있다. 분산물에서 섬유의 농도는 분산물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 1.0 중량%의 범위일 수 있다. 분산물에서 결합제 재료의 농도는 고형물의 총 중량을 기준으로 최대 50 중량%일 수 있다.
- <27> 전형적인 방법에서, 분산물의 수성 액체는 일반적으로 물이지만, pH 조절 물질, 형성 보조제, 계면활성제, 소포제 등과 같은 다양한 다른 물질을 포함할 수 있다. 수성 액체는 일반적으로 분산물을 스크린 또는 다른 천공 지지체 상으로 안내하고 분산된 고형물을 유지시킨 다음에 액체를 통과시켜 습윤 종이 조성물을 산출함으로써 분산물로부터 배출된다. 습윤 조성물은 일단 지지체 상에 형성되면 일반적으로 진공 및/또는 다른 압력 힘에 의해 추가로 탈수되고, 잔류 액체를 증발시킴으로써 추가로 건조된다.
- <28> 하나의 바람직한 실시 형태에서, 단섬유들의 혼합물 또는 단섬유 및 결합제 입자의 혼합물과 같은, 고 모듈러스 섬유질 재료 및 열가소성 결합제는 와이어 스크린 또는 벨트 상에서 종이를 변환되는 혼합물을 형성하도록 함께 슬러리로 될 수 있다. 다양한 유형의 섬유질 재료 및 결합제로부터 종이를 형성하는 예시적인 방법에 대해서, 미국 특허 및 특허 출원들, 즉 그로스(Gross)의 제3,756,908호와; 토카르스키(Tokarsky)의 제4,698,267호 및 제4,729,921호와; 헤슬러(Hesler) 등의 제5,026,456호와; 키레이요글루(Kirayoglu) 등의 제5,223,094호와; 키레이요글루 등의 제5,314,742호와; 왕(Wang) 등의 제6,458,244호 및 제6,551,456호와; 사무엘스(Samuels) 등의 제6,929,848호 및 제2003-0082974호를 참고한다.
- <29> 일단 아라미드 종이가 형성되면, 이는 바람직하게는 열 캘린더링(hot calendering)되며, 이때 물의 높은 온도 및 압력은 종이의 접합 강도를 증가시킨다. 이러한 단계는 종이의 밀도 및 강도를 증가시킨다. 일반적으로 종이의 하나 이상의 층이 금속-금속, 금속-복합재, 또는 복합재-복합재 롤들 사이의 님(nip)에서 캘린더링된다. 대안적으로, 종이의 하나 이상의 층이 특정 조성물 및 최종 응용에 최적인 압력, 온도 및 시간으로 평압식 프레스(platen press)에서 압축될 수 있다. 이러한 방식으로의 종이의 캘린더링은 또한 종이의 다공성을 감소시킨다. 본 발명에 사용되는 종이의 두께는 허니콤의 최종 용도 또는 원하는 특성에 따르며, 몇몇 실시 형태들에서 전형적으로 25.4 내지 127  $\mu\text{m}$ (1 내지 5 밀(mil)) 두께이다. 몇몇 실시 형태들에서, 종이의 평량은 17 내지 203.4 gsm(제곱 야드당 0.5 내지 6 온스)이다. 또한, 치밀화(densification) 없이 또는 치밀화에 더하여, 강화 또는 몇몇 다른 특성 변경을 원하는 경우에, 캘린더링 또는 압축 전에, 그 후에, 또는 그 대신에 하나의 독립 단계로서 복사열 처리와 같은 종이의 열처리가 수행될 수 있다.
- <30> 허니콤은 데니어당 600 그램(데시텍스(dtex)당 550 그램) 이상의 인장 탄성률 또는 영률(Young's modulus)을 갖는 고 모듈러스 섬유를 포함한다. 섬유의 고 모듈러스는 최종 허니콤 구조체 및 대응 패널의 필요한 강성을 제공한다. 바람직한 실시 형태에서, 섬유의 영률은 데니어당 900 그램(데시텍스당 820 그램) 이상이다. 바람직한 실시 형태에서, 섬유 강인성(tenacity)은 적어도 데니어당 21 그램(데시텍스당 19 그램)이며, 그의 연신율은 성형 처리를 보다 양호하게 견디도록 그리고 보다 높은 수준의 기계적 특성을 최종 구조체에 제공하도록 적어도 2%이다.
- <31> 바람직한 실시 형태에서, 고 모듈러스 섬유는 내열성 섬유이다. "내열성 섬유"는 섬유가 공기 중에서 분당 20  $^{\circ}\text{C}$ 의 비율로 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열될 때 바람직하게는 그의 섬유 중량의 90%를 유지함을 의미한다. 그러한 섬유는 보통은 난연성이며, 이는 섬유 또는 섬유로 제조된 천(fabric)이 공기 중에서 화염을 지속시키지 않도록 하는 한계 산소 지수(Limiting Oxygen Index, LOI)를 가짐을 의미하며, 바람직한 LOI 범위는 약 26 이상이다.

- <32> 고 모듈러스 섬유는 플록이나 펄프 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있다. "플록"은 2 내지 25 밀리미터, 바람직하게는 3 내지 7 밀리미터의 길이와 3 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 5 내지 14 마이크로미터의 직경을 갖는 섬유를 의미한다. 플록 길이가 3 밀리미터 미만이면, 종이 강도에 대한 그의 영향이 충분히 크지 않으며, 그것이 25 밀리미터 초과이면, 웨트-레이드(wet-laid) 방법에 의해 균일한 웹(web)을 형성하는 것이 거의 불가능하다. 플록 직경이 5 마이크로미터 미만이면, 그를 충분한 균일성 및 재현성을 가지도록 제조하는 것이 곤란할 수 있으며, 그것이 20 마이크로미터 초과이면, 경량 내지 중간의 평량을 갖는 균일한 종이를 형성하는 것이 사실상 불가능하다. 플록은 일반적으로 연속 스핀 필라멘트(spun filament)를 특정 길이의 단편(piece)들로 절단함으로써 제조된다.
- <33> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "펄프"라는 용어는 스토크(stalk) 및 일반적으로 그로부터 연장되는 피브릴(fibril)을 갖는 재료의 입자를 의미하는데, 여기서 스토크는 대체로 원주형(columnar)이고 직경이 약 10 내지 50 마이크로미터이며, 피브릴은 일반적으로 스토크에 부착되는 미세한 모발형 부재로서 단지 1 마이크로미터의 몇 분의 1 또는 수 마이크로미터의 직경과 약 10 내지 100 마이크로미터의 길이를 갖는다.
- <34> 몇몇 실시 형태들에서, 본 발명에 유용한 고 모듈러스 섬유는 파라-아라미드, 폴리벤즈아졸 또는 폴리피리다졸 중합체, 또는 이들의 혼합물로 제조된 섬유를 포함한다. 몇몇 실시 형태들에서, 본 발명에 유용한 고 모듈러스 섬유는 탄소 섬유를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 고 모듈러스 섬유는 아라미드 중합체, 특히 파라-아라미드 중합체로 제조된다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 고 모듈러스 섬유는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)이다.
- <35> 본 명세서에 채용되는 바와 같이, "아라미드"라는 용어는 아미드(-CONH-) 결합의 적어도 85%가 2개의 방향족 고리에 직접 부착되는 폴리아미드를 의미한다. "파라-아라미드"란 2개의 고리 또는 라디칼이 분자 사슬을 따라 서로에 대해 파라 배향됨(para oriented)을 의미한다. 아라미드와 함께 첨가제가 사용될 수 있다. 실제로, 최대 10 중량% 정도로 많은 다른 중합체성 재료가 아라미드와 블렌딩될 수 있다는 것, 또는 아라미드의 다이아민을 치환하는 10% 정도로 많은 다른 다이아민 또는 아라미드의 이산(diacid) 클로라이드를 치환하는 10% 정도로 많은 다른 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 몇몇 실시 형태들에서, 바람직한 파라-아라미드는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)이다. 본 발명에 유용한 파라-아라미드 섬유의 제조 방법은 일반적으로 예를 들어 미국 특허 제3,869,430호, 제3,869,429호 및 제3,767,756호에 개시되어 있다. 그러한 방향족 폴리아미드 유기 섬유 및 이들 섬유의 다양한 형태들은 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 상표명 케블라(Kevlar)(등록상표) 섬유로, 그리고 테이진, 리미티드(Teijin, Ltd.)로부터 상표명 트와론(Twaron)(등록상표)으로 입수가능하다.
- <36> 본 발명에 유용한 구매가능한 폴리벤즈아졸 섬유는 일본 소재의 토요보(Toyobo)로부터 입수가능한 자일론(Zylon)(등록상표) PBO-AS (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유, 자일론(등록상표) PBO-HM (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유를 포함한다. 본 발명에 유용한 구매가능한 탄소 섬유는 토호 테낙스 아메리카, 인크.(Toho Tenax America, Inc.)로부터 입수가능한 테낙스(Tenax)(등록상표) 섬유를 포함한다.
- <37> 허니콤은 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료를 구비한다. 몇몇 바람직한 실시 형태들에서, 열가소성 재료는 20 내지 40 중량부인 양으로 존재한다. 열가소성 물질은 그의 전통적인 중합체 정의를 갖는 것으로 의도되는데, 즉 이들 재료는 가열시 점성 액체의 방식으로 유동하고, 냉각시 고화되며, 후속 가열 및 냉각시 여러 번 가역적으로 그리한다.
- <38> 몇몇 다른 바람직한 실시 형태들에서, 열가소성 물질의 용융점은 180℃ 내지 300℃이다. 몇몇 다른 바람직한 실시 형태들에서, 열가소성 물질의 용융점은 220℃ 내지 250℃이다. 종이가 120℃ 미만의 용융점을 갖는 열가소성 재료로 제조될 수는 있지만, 이러한 종이는 종이 제조 후 바람직하지 않은 용융 유동, 고착 및 다른 문제점의 영향을 받기 쉬울 수 있다. 예를 들어, 허니콤 제조 동안에, 노드 라인(node line) 접착제가 종이에 도포된 후에, 일반적으로 열이 가해져 접착체로부터 용매를 제거한다. 다른 단계에서, 종이 시트들이 함께 가압되어 그 시트들을 노드 라인에서 부착시킨다. 이들 단계들 중 어느 단계 동안에, 종이가 저 용융점 열가소성 재료를 갖는다면, 그 재료는 유동하여 바람직하지 않게 종이 시트들을 제조 장비 및/또는 다른 시트에 부착시킬 수 있다. 따라서, 바람직하게는 종이에 사용되는 열가소성 재료는 종이의 형성 및 캘린더링 동안에 용융 또는 유동될 수 있지만 허니콤의 제조 동안에 인지할 수 있을 정도로 용융 또는 유동되지 않는다. 350℃ 초과 용융점을 갖는 열가소성 재료는 바람직하지 않은데, 그 이유는 그들은 종이 제조 동안에 종이의 다른 성분들이 열화되기 시작할 수 있을 정도로 높은 연화 온도를 필요로 하기 때문이다. 하나보다 많은 유형의 열가소성 재료가 존재하는 실시 형태들에서, 이때 열가소성 재료의 적어도 30%는 350℃를 초과하지 않는 용융점을 가져야 한

다.

- <39> 몇몇 실시 형태들에서, 열가소성 물질의 유리 전이 온도(Tg)는 약 100℃ 내지 250℃이다. 100℃ 미만의 Tg를 갖는 열가소성 물질은 몇몇 경우들에서 제조 동안에 허니콤 셀의 효율적인 확장에 악영향을 미칠 수 있으며, 250℃ 초과 Tg를 갖는 열가소성 물질은 몇몇 경우들에서 허니콤의 최종 성형에 영향을 미칠 수 있다.
- <40> 본 발명에 유용한 열가소성 재료는 섬유, 2성분 섬유, 중합체 플레이크(flake), 중합체 입자, 피브리드(fibrid), 펄프 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있다. 결합체 섬유는 전형적으로 섬유 블렌드에서 임의의 다른 섬유의 연화점보다 낮은 온도에서 유동하는(즉, 그보다 낮은 연화점을 갖는) 열가소성 재료로 제조된다. 일본 소재의 유니티카 컴퍼니(Unitika Co.)로부터 일반적으로 입수가 가능한 것(예컨대, 상표명 멜티(MELTY)(등록상표)로 판매되는 것)와 같은 외피(sheath)/코어 2성분 섬유가 결합체 섬유, 특히 폴리에스테르 단일중합체의 코어와 결합체 재료인 코폴리에스테르의 외피를 구비한 2성분 결합체 섬유로서 바람직하다. 유용한 유형의 결합체 섬유는 폴리프로필렌, 폴리에스테르 중합체 또는 공중합체로 제조된 것을 포함할 수 있으며, 이러한 섬유는 단지 그 중합체 또는 공중합체만을 함유하거나, 나란한 또는 외피/코어 형태의 2성분 섬유로서 함유한다. 몇몇 실시 형태들에서, 바람직한 결합체 분말은 코폴리에스테르 그릴텍스(Griltex) EMS 6E 접착제 분말과 같은 열가소성 결합체 분말이다. 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 전형적으로 용액의 용매와는 불혼화성인 액체의 응고속 내로 중합체 용액을 흐르게 함으로써 제조된다. 중합체 용액의 스트림은 중합체가 응고됨에 따라 격렬한 난류(turbulence) 및 전단력을 받게 된다.
- <41> 몇몇 실시 형태들에서, 종이에 사용되는 바람직한 열가소성 재료는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및/또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 중합체이다. 이들 중합체는 다이에틸렌 글리콜, 사이클로헥산다이메탄올, 폴리(에틸렌 글리콜), 글루타르산, 아젤라산, 세바식산, 아이소프탈산 등을 포함하는 다양한 공단량체를 포함할 수 있다. 이들 공단량체에 더하여, 트라이메식산, 파이로멜리트산, 트라이메틸올프로판 및 트라이메틸올로에탄, 그리고 펜타에리트리톨과 같은 분지화제(branching agent)가 사용될 수 있다. PET는 테레프탈산 또는 그의 저급 알킬 에스테르(예컨대, 다이메틸 테레프탈레이트) 및 에틸렌 글리콜 또는 이들의 블렌드나 혼합물로부터 공지된 중합 기술에 의해 얻어질 수 있다. PEN은 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 및 에틸렌 글리콜로부터 공지된 중합 기술에 의해 얻어질 수 있다. 하나의 유용한 PEN 섬유가 테이진, 리미티드에 의해 상표명 테오넥스(Teonex)(등록상표)로 판매되고 있다.
- <42> 다른 실시 형태들에서, 사용되는 바람직한 열가소성 재료는 액정 폴리에스테르이다. 본 명세서에서의 "액정 폴리에스테르(LCP)"는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,118,372호에 기재된 바와 같이 TOT 시험 또는 그의 임의의 적당한 변형을 이용하여 시험될 때 이방성인 폴리에스테르 중합체를 의미한다. LCP의 하나의 바람직한 형태는 "모두 방향족(all aromatic)"인데, 즉 중합체 주쇄의 모든 기들이 방향족이지만(에스테르기와 같은 연결기는 제외함) 방향족이 아닌 측기(side group)가 존재할 수 있다. 바람직하게는, LCP의 용융점은 최대 약 350℃이다. 외피 중합체가 결합체 또는 저 용융성 성분인 외피-코어 이성분 섬유의 경우에, 이러한 외피 중합체는 약 350℃ 미만 또는 최대 약 350℃의 용융점을 가져야 하지만, 코어 성분은 보다 높은 용융점을 갖는 중합체일 수 있다. 용융점은 ASTM 방법 D3418에 의해 측정된다. 용융점은 용융 흡열온도(endotherm)의 최대치로서 취해지며, 10℃/분의 가열율로의 두 번째 가열시 측정된다. 하나보다 많은 용융점이 존재한다면, 중합체의 용융점은 용융점들의 최고치로서 취해진다. 본 발명에 바람직한 LCP는 듀폰 컴퍼니로부터 입수가 가능한 해당 등급의 제니트(Zenite)(등록상표) 및 티코나 컴퍼니(Ticona Co.)로부터 입수가 가능한 벡트라(Vectra)(등록상표) LCP를 포함한다.
- <43> 다른 재료들, 특히 열가소성 조성물에서 종종 발견되거나 그에 사용되도록 제조된 것들이 또한 열가소성 재료에 존재할 수 있다. 이들 재료는 바람직하게는 허니콤의 작용 환경 하에서 화학적 불활성 및 적당한 열안정성이어야 한다. 그러한 재료는 예를 들어 하나 이상의 충전제, 보강제, 안료 및 핵화제를 포함할 수 있다. 다른 중합체가 또한 존재하여서 중합체 블렌드를 형성할 수 있다. 몇몇 실시 형태들에서, 다른 중합체가 존재하며, 이들이 조성물의 25 중량% 미만으로 존재하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시 형태에서, 다른 중합체는 윤활제 및 처리 조제로서 기능하는 것과 같은 작은 총량(5 중량% 미만)의 중합체를 제외하고는 열가소성 재료에 존재하지 않는다.
- <44> 허니콤은 상용 여객기의 머리 상부 보관함(overhead storage bin) 및 날개로부터 동체로 이어지는 유선형 덮개(wing-to-body fairing)를 포함한 많은 물품에서 구조적 구성요소로서 유용하다. 허니콤의 경량의 구조적 특성

으로 인해, 하나의 바람직한 용도는 보다 가벼운 중량이 물체를 공기를 통해 추진시키는 데 요구되는 연료 또는 동력의 절감을 가능하게 하는 공기 역학적 구조체에 있다.

- <45> 패널을 형성하기 위해 하나 이상의 면시트가 허니콤의 면에 부착될 수 있다. 면시트는 최종 패널에 그의 압축, 굽힘 및 다른 응력에 대한 저항성에 있어서 완전성을 제공한다. 또한, 면시트는 셀의 재료를 보호하기 위해 허니콤의 셀을 밀봉시킬 수 있거나, 면시트는 셀의 재료를 유지시키는 데 도움을 줄 수 있다. 도 6은 면시트(61)가 접착제를 사용하여 일면에 부착된 허니콤(60)을 도시한다. 제2 면시트(62)가 허니콤의 반대면에 부착되며, 2개의 대향 면시트들이 부착된 허니콤은 패널을 형성한다. 원하는 바에 따라, 추가의 재료층(63)이 패널의 어느 쪽에도 부착될 수 있다. 몇몇 바람직한 실시 형태들에서, 허니콤의 양면에 적용된 면시트는 2개의 재료층을 포함한다. 몇몇 바람직한 실시 형태들에서, 면시트는 직조 천 또는 교차적층 단방향 천(crossplied unidirectional fabric)을 포함한다. 몇몇 실시 형태들에서, 교차적층 단방향 천은 0/90 교차적층체이다. 원하는 경우에, 면시트는 보기에 좋은 외부 표면을 형성하기 위해 엠보싱 또는 다른 처리와 같은 장식 표면을 가질 수 있다. 유리 섬유, 탄소 섬유, 및/또는 다른 고 강도/고 모듈러스 섬유를 함유한 천이 면시트 재료로서 유용하다.
- <46> 허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면들에 위치한 곡률 영역을 가짐 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤을 제조하는 하나의 방법은,
- <47> a) 벽의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유의 총량을 기준으로, 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료 및 데니어당 600 그램(데시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함하는 복수의 시트를 접착제의 평행 라인을 따라 접합하는 단계;
- <48> b) 접합된 시트들을 시트의 평면에 수직한 방향으로 잡아당겨 이격시켜서 셀을 갖는 허니콤을 형성하는 단계;
- <49> c) 허니콤을 가열하여 열가소성 재료를 연화시키는 단계;
- <50> d) 곡률 영역을 갖는 주형 내에서 또는 형상체 상에서 허니콤을 굽힘, 성형 또는 형성하는 단계; 및
- <51> e) 허니콤을 냉각하여 주형 또는 형상체의 곡률 영역의 형상을 유지시키는 단계를 포함한다.
- <52> 도 7 내지 도 9는 이격된 평행 라인을 따라 복수의 시트를 접합하는 단계의 일 실시 형태를 도시한다. 전형적인 육각형 셀의 경우, 임의의 하나의 시트 상에서 하나의 도포된 노드 라인의 후연(trailing edge)과 다음의 도포된 노드 라인의 전연(leading edge) 사이의 거리는 하나의 셀 벽 길이의 3배와 동일하다. 도 7에서, 접착제(112)는 임의의 도포 방법 또는 인쇄 방법에 의해 소정의 폭 및 피치(pitch)로 다수의 라인을 따라 고 모듈러스 섬유 함유 종이(101)의 벨트에 도포된다. 접착제는 에폭시 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지 및 다른 수지로부터 선택되는 수지일 수 있지만, 열경화성 수지가 사용되는 것이 바람직하다. 도면에서, 릴(reel, 113)로부터의 벨트형 고 모듈러스 섬유 함유 종이(101)가 도포 롤러(114) 및 가압 롤러(115)를 포함하는 적어도 한 세트의 롤러들의 밑 내로 이송된다. 도포 롤러(114)에 제공된 홈을 통해, 접착제 탱크(116)에 담긴 접착제(112)가 다수의 라인을 따라 종이(101)의 하나의 표면에 도포 또는 코팅된 다음에 건조된다.
- <53> 도 8에서, 벨트형 고 모듈러스 섬유 함유 종이(101)는 소정의 간격으로 복수의 시트(111)로 절단된다. 절단된 시트들은 각각의 시트가 피치의 절반만큼 또는 도포된 접착제(112) 간격의 절반만큼 다른 시트에 대해 변위되도록 상하방향으로 적층된다. 전형적인 예의 경우, 400개의 절단된 시트들이 각각의 시트가 코팅된 접착제 라인 간격의 절반만큼 변위되는 위치 관계로 화살표(117)로 도시된 바와 같이 수직으로 적층되어 블록을 형성할 수 있다.
- <54> 도 9에서, 적층된 고 모듈러스 섬유 함유 종이 시트(111)의 각각은 압력 및 열에 의해 서로 접합된다. 바람직한 실시 형태에서, 다수의 적층된 고 모듈러스 섬유 함유 종이 시트는 이어서 접착제(112)의 연화점에서 열간가압된다. 접착제는 이어서 시트들을 서로 접합하기 위해 경화된다.
- <55> 도 10a 및 도 10b는 접합된 시트들을 시트의 평면에 수직한 방향으로 잡아당겨 이격시켜서 셀을 갖는 허니콤을 형성하는 단계를 도시한다. 이는 또한 확장 단계로 불릴 수 있다. 적층되고 접합된 고 모듈러스 섬유 함유 종이 시트(111)들은 화살표(117)로 도시된 방향으로 가해지는 인장력 또는 장력에 의해 적층 방향의 반대 방향으로 확장된다. 이에 의해, 시트가 접합된 부분의 에지를 따라 접히고 접합되지 않은 부분이 시트의 상호 분리를 위해 적층 방향의 반대 방향으로 연장되도록, 시트(111)들의 각각은 그들 사이에서 확장 또는 연장된다. 결과적으로, 다수의 접착제 노드 라인(115)을 따라 서로 접합되어 확장된 시트(111)들로 만들어지는 셀 벽(118)에 의해 분리된 증공 원주형 셀(119)의 평면형 조립체로 구성되는 허니콤 셀이 형성된다.

- <56> 이러한 허니콤 제조 방법의 다음 단계는 허니콤을 가열하여 허니콤의 셀 벽의 열가소성 재료를 연화시키는 것이다. 이는 복사 가열, 강제 공기 가열 오븐 및 유전식 오븐 등과 같은 열원을 제공하는 임의의 이용가능한 수단에 의해 수행될 수 있지만, 몇몇 바람직한 실시 형태들에서 복사 가열이 바람직하다. 가열은 셀 벽의 열가소성 재료를 연화시키기에 충분한 온도에서 그리고 그러기에 충분한 시간 동안 수행되며, 일반적으로 온도는 열가소성 재료의 용융점에 근접하거나 그를 초과할 것이고, 요구되는 시간은 존재하는 재료의 질량에 의해 영향을 받을 것이다. 몇몇 실시 형태들에서, 바람직한 가열 온도는 열가소성 재료 용융 온도의  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이다. 원하는 경우에, 열원 및 주형 또는 형상체는 가열된 허니콤을 중도에 취급하지 않고서 허니콤이 가열 및 형성될 수 있도록 조합될 수 있다.
- <57> 허니콤은 이어서 곡률 영역을 갖는 주형 내에서의 또는 형상체 상에서의 가열된 허니콤의 굽힘, 성형, 또는 형성에 의해 형상화된다. 도 11a에 도시된 바와 같이, 원하는 물품의 형상을 갖는 성형 형상체(121) 상에 배치된 허니콤(120)에 열(124)이 가해진다. 허니콤은 이어서 허니콤이 형상체의 만곡된 또는 굽혀진 표면(125)을 취하게 하는 임의의 이용가능한 수단에 의해 형상체 상에서 가압된다. 몇몇 실시 형태들에서, 도 11b에 도시된 바와 같이, 형상체는 수형 절반부(132) 및 압형 절반부(133)를 구비한 성형 도구(131)일 것이며, 이러한 수형 및 압형 절반부들은 함께 가압되어 그들 사이에서 만곡된 허니콤(125)을 성형 및 형성하여 허니콤이 성형 도구에 의해 나타내어지는 원하는 형상에 정합되게 한다. 성형 도구 또는 형상체는 온도 제어되어, 허니콤에 추가의 가열 또는 냉각을 제공할 수 있다.
- <58> 가열되고 형상화된 허니콤은 이어서 열가소성 물질의 연화 온도 미만으로 냉각되어, 주형 또는 형상체의 곡률 영역의 형상을 고정 및 유지시킨다. 이러한 냉각은 자유 대류와 같은 자연 냉각(passive cooling)에 의해, 또는 주형을 공기, 물 또는 다른 유체와 같은 어떤 냉각제로 냉각시키는 것과 같은 능동 냉각(active cooling)에 의해 달성될 수 있다. 일반적으로, 냉각은 허니콤이 주형 내에 유지되거나 형상체 상에 배치되는 동안에 달성될 것이다. 원하는 경우에, 허니콤은 주형 또는 형상체로부터 제거되어 별도로 냉각될 수 있다. 허니콤이 냉각없이 주형으로부터 제거된다면, 허니콤이 원하는 곡률 영역 형상을 충분히 나타내어 유지하는 것을 보장하기 위한 단계가 취해질 것이 필요할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 냉각 단계 후에, 허니콤의 곡률 영역에서 허니콤 셀의 약 25% 미만이 180도 초과 의 각을 갖는다. 본 방법은 허니콤을 수지, 바람직하게는 열경화성 수지로 함침(impregnating)시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- <59> 허니콤의 셀 벽에 상당량의 열가소성 재료를 사용하는 것은 형상화 동안에 압축 상태가 되는 허니콤의 면에서의 허니콤 셀의 과도한 손상 또는 붕괴 없이 이들 만곡된 또는 굽혀진 형상의 형성을 가능케 한다.
- <60> 허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면들에 위치한 곡률 영역을 가짐 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤을 제조하는 다른 방법은,
- <61> a) 벽의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유층의 총량을 기준으로,  $120^{\circ}\text{C}$  내지  $350^{\circ}\text{C}$ 의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료 및 테니아당 600 그램(테시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함하는 복수의 시트를 접착제의 평행 라인을 따라 접합하는 단계;
- <62> b) 접합된 시트들을 시트의 평면에 수직한 방향으로 잡아당겨 이격시켜서 셀을 갖는 허니콤을 형성하는 단계;
- <63> c) 허니콤을 열경화성 수지로 함침시키는 단계;
- <64> d) 허니콤을 가열하여 열경화성 수지를 경화시키는 단계;
- <65> e) 허니콤을 슬라이스로 절단하는 단계;
- <66> f) 허니콤 슬라이스를 열경화성 수지 및 열가소성 재료 둘 모두의 연화점 초과 온도에서 가열하는 단계;
- <67> g) 곡률 영역을 갖는 주형 내에서 또는 형상체 상에서 허니콤 슬라이스를 굽힘, 성형 또는 형성하는 단계; 및
- <68> h) 허니콤 슬라이스를 냉각하여 주형 또는 형상체의 곡률 영역 형상을 실질적으로 유지시키는 단계를 포함한다.
- <69> 허니콤 형성 방법의 본 실시 형태에서, 허니콤은 확장된 후에 열경화성 수지로 함침된다. 전형적으로, 이는 단계 b) 후에 만들어진 확장된 허니콤을 열경화성 수지의 욕(bath) 내에 침지시킴으로써 달성되지만, 확장된 허니콤을 코팅하고 완전히 함침시키기 위해 스프레이와 같은 다른 수단이 채용될 수 있다. 몇몇 실시 형태들에서, 함침재로서 유용한 열경화성 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- <70> 허니콤이 열경화성 수지로 완전히 함침된 후에, 수지는 이어서 포화된 허니콤을 가열하여 열경화성 수지를 가교

결합시킴으로써 경화된다. 일반적으로, 이러한 온도는 150℃ 내지 180℃의 범위이다. 열경화성 수지를 경화시키는 것은 허니콤에 강성을 제공한다. 경화된 허니콤은 이어서 슬라이스로 절단된다. 이러한 방식으로, 허니콤의 큰 블록으로부터 허니콤의 다수의 얇은 섹션(section) 또는 슬라이스가 얻어질 수 있다. 허니콤은 허니콤의 셀형 특성이 보존되도록 셀 에지의 평면에 수직하게 슬라이스 절단된다.

<71> 슬라이스는 이어서 이전 방법에서와 같이 가열 및 성형 또는 형성된 다음에 냉각된다. 허니콤이 경화된 열경화성 수지를 갖지만, 열의 추가는 셀 벽의 열가소성 재료를 연화시킬 뿐만 아니라, 벽의 열경화성 수지를 또한 가소화시킬 수 있다. 셀 벽 재료의 연화 및 가소화는 형상화 동안에 압축 상태로 되는 허니콤의 면에서의 허니콤 셀의 과도한 손상 또는 붕괴 없이 만족된 또는 굽혀진 형상의 형성을 돕는다. 원하는 경우에, 슬라이스는 온수에 침지될 수 있으며, 마찬가지로 슬라이스는 가열 및 성형 또는 형성 전에 물에 침지될 수 있다. 몇몇 수지 시스템들에서, 이는 보다 양호한 형상화를 위해 몇몇 수지들, 예를 들어 몇몇 페놀 수지들을 추가로 가소화시킬 것이다. 바람직한 실시 형태에서, 냉각 단계 후에, 허니콤의 곡률 영역에서 허니콤 셀의 약 25% 미만이 180도 초과를 요각을 갖는다.

<72> 허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면들에 위치한 곡률 영역을 가짐 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤을 제조하는 다른 방법은,

<73> a) 벽의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유를 포함하는 층을 기준으로, 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료 및 테니어당 600 그램(테시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함하는 복수의 시트를 접착제의 평행 라인을 따라 접합하는 단계;

<74> b) 접합된 시트들을 시트의 평면에 수직인 방향으로 잡아당겨 이격시켜서 셀을 갖는 허니콤을 형성하는 단계;

<75> c) 허니콤을 열경화성 수지로 함침시키는 단계;

<76> d) 허니콤을 가열하여 열경화성 수지를 B-스테이지(stage)화하거나 부분 경화시키는 단계;

<77> e) 허니콤을 슬라이스로 절단하는 단계;

<78> f) 허니콤 슬라이스를 열경화성 수지 및 열가소성 재료 둘 모두의 연화점 초과 온도에서 가열하는 단계;

<79> g) 곡률 영역을 갖는 주형 내에서 또는 형상체 상에서 허니콤 슬라이스를 굽힘, 성형 또는 형성하는 단계;

<80> h) 열경화성 수지를 경화시키기 위해 충분한 온도 및 시간 동안 허니콤 슬라이스를 주형 내에서 또는 형상체 상에서 유지시키는 단계; 및

<81> i) 허니콤을 냉각하여 주형 또는 형상체의 곡률 영역 형상을 실질적으로 유지시키는 단계를 포함한다.

<82> 본 방법에서, 확장된 허니콤은 다시 열경화성 수지로 함침되지만, 본 실시 형태에서 열경화성 수지는 단지 부분적으로 경화되거나, 당업계에서 언급되는 바와 같이 "B-스테이지화"된다. "B-스테이지화"는 통상적으로 소정의 열경화성 중합체의 반응의 중간 스테이지를 지칭하기 위해 사용되는데, 여기서 재료는 가열될 때 또는 소정의 액체와 접촉시 팽윤될 때 여전히 연화될 수 있지만 완전히 용해 또는 용해될 수 없으며, B-스테이지화 수지는 일반적으로 소정의 특정 형태의 어느 정도의 형성성 또는 형상화를 허용한다.

<83> 이전 방법에서와 유사한 방식으로, B-스테이지 허니콤은 이어서 허니콤의 셀형 특성이 보존되도록 슬라이스로 절단된다. 슬라이스는 이어서 이전 방법에서와 같이 가열 및 성형 또는 형성된 다음에 냉각되지만, 본 방법에서 가열은 열가소성 재료를 연화시키는 목적과 열경화성 수지를 또한 경화시키는 목적 둘 모두를 제공한다. 이전과 같이, 열의 부가는 형상화 동안에 압축 상태로 되는 허니콤의 면의 곡률 영역에서 허니콤 셀의 과도한 손상 또는 붕괴 없이 이들 만족된 또는 굽혀진 형상의 형성을 가능케 하기 위해 성형 동안에 벽의 어느 정도의 연신율을 제공하도록 열가소성 재료를 충분히 연화시킨다. 바람직한 실시 형태에서, 냉각 단계 후에, 허니콤의 곡률 영역에서 허니콤 셀의 약 25% 미만이 180도 초과를 요각을 갖는다.

<84> 허니콤의 면 - 상기 면은 복수의 점에 의해 한정되고, 점들 중 적어도 2개가 상이한 접평면들에 위치한 곡률 영역을 가짐 - 을 형성하는 에지를 갖는 셀을 포함하는 허니콤을 제조하는 다른 방법은,

<85> a) 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 열가소성 재료 및 테니어당 600 그램(테시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 고 모듈러스 섬유를 포함하고 복수의 평행 평면에서 접착제의 복수의 평행 라인을 갖는 복수의 시트로부터 셀을 갖는 허니콤을 형성하는 단계;

<86> b) 허니콤을 열경화성 수지로 함침시키는 단계;

- <87> c) 열경화성 수지를 경화 또는 부분적으로 경화시켜 경화된 또는 부분적으로 경화된 허니콤을 형성하는 단계;
- <88> d) 경화된 또는 부분적으로 경화된 허니콤을 접착제의 평행 라인의 평면에 수직한 방향으로 가압하여 열경화성 수지의 적어도 일부분을 파괴시키는 단계;
- <89> e) 가압된 허니콤을 접착제의 평행 라인의 평면에 수직한 방향으로 잡아당겨 이격시켜서 파괴점을 갖는 허니콤을 형성하는 단계;
- <90> f) 곡률 영역을 갖는 주형 내에서 또는 형상체 상에서, 파괴점을 갖는 허니콤을 굽힘, 성형 또는 형성하는 단계;
- <91> g) 허니콤을 가열하여 열가소성 재료가 파괴점으로 유동하게 하는 단계; 및
- <92> h) 허니콤을 냉각하여 주형 또는 형상체의 곡률 영역 형상을 실질적으로 유지시키는 단계를 포함한다.
- <93> 본 방법에서, 열경화성 수지 함침된 허니콤은 먼저 완전히 또는 부분적으로 경화되지만, 경화 후에 허니콤은 이어서 접착제의 평행 라인의 평면에 수직한 방향으로 의도적으로 가압되어 열경화성 수지의 적어도 일부분을 파괴시켜 셀의 적어도 일부분을 붕괴시킨다. 도 12에 도시된 바와 같이, 확장된 허니콤(170)은 화살표(171)의 방향으로 가압되어 셀을 일반적으로 표면(173)에 대해 압축하여, 구조체 내에서 경화된 열경화성 수지의 적어도 일부분을 부분적으로 또는 완전히 파괴시킨다. 많은 실시 형태에서, 이러한 가압은 또한 허니콤의 면들을 표면(174)을 이용하여 측방향으로 지지 또는 구속하여 허니콤의 측방향 움직임을 방지하고 코어 상에서 균일하게 지향된 응력을 성취하면서 달성된다. 일단 원하는 정도의 파괴가 달성되면, 허니콤은 이어서 화살표(172)의 방향으로, 즉 접착제의 평행 라인의 평면에 수직한 방향으로 잡아당겨져 허니콤을 다시 한번 확장시키고 파괴점을 갖는 허니콤을 형성한다.
- <94> 허니콤은 이어서 주형 내에서 또는 형상체 상에서 굽힘, 형성 또는 성형되고 나서, 허니콤에 가열이 적용되어 열가소성 재료가 파괴점으로 유동하게 한다. 그리고 나서, 허니콤은 냉각되어 주형 또는 형상체의 곡률 영역의 형상을 실질적으로 유지하도록 한다. 이전의 방법에서와 유사한 방식으로, 허니콤은 일반적으로 본 방법의 임의의 단계에서 슬라이스로 절단될 수 있어, 허니콤의 셀형 특성이 보존되도록 한다. 바람직한 실시 형태에서, 경화 단계 후에, 허니콤의 곡률 영역에서 허니콤 셀의 약 25% 미만이 180도 초과의 요각을 갖는다.
- <95> 시험 방법
- <96> ASTM D1907을 이용하여 섬유 테니어를 측정한다. ASTM D885를 이용하여 섬유 모듈러스를 측정한다. ASTM D374에 의해 측정된 종이 두께와 ASTM D646에 의해 측정된 평량을 이용하여 종이 밀도를 계산한다. ASTM D3418을 이용하여 유리 전이 온도(Tg) 및 용융점 온도(Tm)를 측정한다.
- <97> 실시예 1
- <98> 테이진 트와론(등록상표) 1080 쇼핑된(chopped) 필라멘트 섬유, 테이진 트와론(등록상표) 1094 펄프, 및 토레이(Toray) 테토론(Tetoron)(등록상표) 열가소성 폴리에스테르 섬유로 이루어진 아라미드/열가소성 물질 종이를 종래의 종이 형성 장비에서 형성한다. 종이의 조성은 52 중량%의 트와론 1080 섬유, 18 중량%의 트와론 1094 펄프 및 30 중량%의 테토론(등록상표) 섬유이다. 트와론 1080 섬유는 필라멘트당 1.5 테니어(필라멘트당 1.7 데시텍스)의 공칭 필라멘트 선밀도 및 6 mm의 절단 길이를 갖는다. 테토론(등록상표) 열가소성 섬유는 필라멘트당 2 테니어(필라멘트당 2.2 데시텍스)의 공칭 필라멘트 선밀도 및 6 mm의 절단 길이를 갖는다. 종이를 예열하고 245℃에서 그리고 2 MPa 압력 하에서 예비 가압한다. 그리고 나서, 이를 260℃에서 1200 N/cm의 선형 압력 하에서 캘린더링한다. 이는 약 0.75 g/cm<sup>2</sup>의 밀도를 갖는 아라미드/열가소성 물질 종이를 생성한다.
- <99> 이어서 캘린더링된 종이로부터 허니콤을 형성한다. 접착제의 노드 라인을 2 mm의 폭 및 5 mm의 피치로 종이 표면에 도포한다. 접착제는, 셀 케미칼 컴퍼니(Shell Chemical Co.)에 의해 판매되는 에폰(Epon) 826으로 식별되는 70 중량부의 에폭시 수지와; 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 윌밍턴 케미칼 코퍼레이션(Wilmington Chemical Corp)에 의해 판매되는 헬록시(Heloxys) WC 8006으로 식별되는 30 중량부의 탄성중합체-개질된 에폭시 수지와; 유니온 카바이드 코퍼레이션(Union Carbide Corp.)에 의해 판매되는 유카(UCAR) BRWE 5400으로 식별되는 54 중량부의 비스페놀 A-포름알데히드 수지 경화제와; 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)에 의해 판매되는 도와놀(Dowanol) PM으로 식별되는 글리콜 에테르 용매 중의 경화 촉매로서의 0.6 중량부의 2-메틸이미다졸과; 밀러-스티븐슨 케미칼 컴퍼니(Miller-Stephenson Chemical Co.)에 의해 판매되는 에포놀(Eponol) 55-B-40으로 식별되는 7 중량부의 폴리에테르 수지와; 캐보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)에 의해 판매되는 캡-오-실(Cab-O-Sil)로 식별되는 1.5 중량부의 건식 실리카(fumed silica)를 포함하는 50% 고형물 용액이다. 접착제를 오븐에

서 130℃로 6.5분간 종이 상에서 부분적으로 경화시킨다.

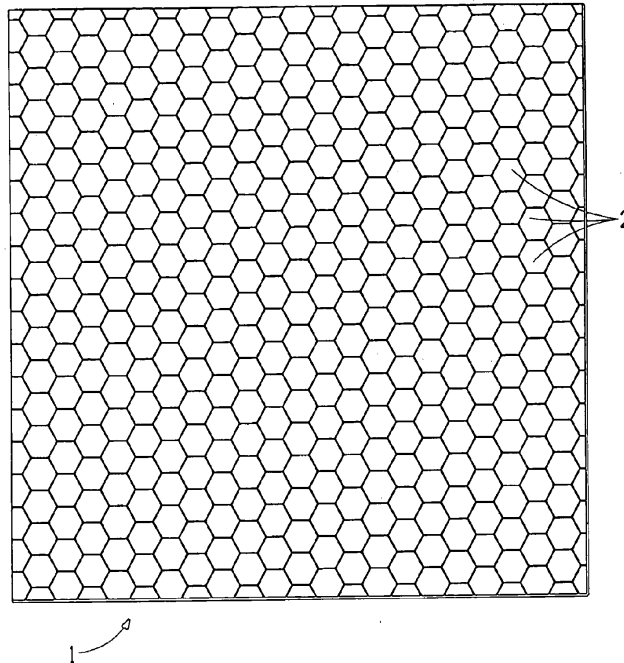
- <100> 접착제 노드 라인을 갖는 시트를 500 mm 길이로 절단한다. 40개의 시트를, 각각의 시트가 피치의 절반만큼 또는 도포된 접착제 노드 라인의 간격의 절반만큼 다른 시트에 대해 변위되도록, 상하방향으로 적층한다. 이러한 변위는 일측 또는 타측으로 교대로 발생하여, 최종 적층체가 균일하게 수직이도록 한다. 이어서 적층된 다수의 시트를 접착제의 연화점에서 판들 사이에서 열간가압하여 접착제 노드 라인이 용융되게 하며, 열을 일단 제거하면 이때 접착제는 경화하여 시트들을 서로 접합시킨다. 상기 노드 라인 접착제에 대해, 열간가압은 제품cm당 3.5 kg의 압력으로 140℃에서 30분간, 이어서 177℃에서 40분간 작용한다.
- <101> 그리고 나서, 접합된 아라미드 시트들을 적층 방향의 반대 방향으로 확장시켜 등변 단면을 갖는 셀을 형성한다. 각각의 시트를, 시트들이 접합된 노드 라인의 에지를 따라 접히고 접합되지 않은 부분이 인장력의 방향으로 연장되어 시트들을 서로 분리시키도록, 서로의 사이에서 연장시킨다. 허니콤을 확장시키고 이를 확장된 형상으로 유지하기 위해 프레임을 사용한다.
- <102> 그리고 나서, 확장된 허니콤을 듀레즈 코포레이션으로부터의 플라이오웬 23900 용매계 페놀 수지를 함유한 욕 내에 둔다. 페놀 수지는 수지가 에탄올에 용해된 액체 형태로 사용된다. 수지는 셀 벽의 내부 표면에 부착되어 그를 덮으며, 또한 종이의 기공(pore)을 채우고 그 내부로 침투할 수 있다. 수지로 함침시킨 후, 허니콤을 욕으로부터 꺼내어, 건조로에서 고온 공기에 의해 우선 82℃로 15분간, 이어서 121℃로 15분간, 그리고 이어서 182℃로 60분간 건조시켜서, 용매를 제거하고 페놀 수지를 경화시킨다. 그리고 나서, 허니콤을 유지하는 프레임 제거한다. 수지 욕에서의 함침 단계 및 건조로에서의 건조 단계를 5회 반복하여, 허니콤의 셀 벽이 총 730 그램의 보강 수지에 의해 코팅되고 이로 함침되도록 한다.
- <103> 코어 두께의 10 배의 굽힘 반경을 갖는 만곡된 허니콤을 형성하기 위해, 허니콤을 물에 흠뻑 젖어 습윤될 때까지 담가 페놀 매트릭스를 가소화시킨다. 코어를 저 열질량(thermal mass) 금속 주형 내에 배치하는데, 이때 코어 셀은 주형 표면과 직접 접촉하여 있다. 코어를 주형의 제위치에 유지하기 위해 스프링 하중식 와이어 메시(spring loaded wire mesh)를 코어의 상부 위에 적용한다. 주형 및 코어를 270℃로 예열된 고온 공기 대류 오븐 내로 도입한다. 일단 주형이 260℃에 도달하면, 이를 오븐에서 5분간 유지한다. 주형을 제거하고, 코어를 주위 온도로 복귀시키기 위해 강제 공냉을 30분간 적용한다. 주형을 개방하여, 형상화된 코어를 제거한다. 180° 초과와 요각을 갖는 붕괴된 셀에 대해 코어를 검사한다. 곡률 영역에서 임의의 하나의 면에서의 붕괴된 셀의 총계는 곡률 영역에서 셀의 총 개수의 25% 미만이다.
- <104> 실시예 2
- <105> 종이를 실시예 1에서와 같이 제조한다. 실시예 1에서와 같이, 종이에 접착제 노드 라인을 인쇄하고 종이를 시트로 형성하여 적층시켜 접합한다.
- <106> 그리고 나서, 접합된 아라미드 시트들을 적층 방향의 반대 방향으로 확장시켜 등변 단면을 갖는 셀을 형성한다. 각각의 시트를, 시트들이 접합된 노드 라인의 에지를 따라 접히고 접합되지 않은 부분이 인장력의 방향으로 연장되어 시트들을 서로 분리시키도록, 서로의 사이에서 연장시킨다. 허니콤을 확장시키고 이를 확장된 형상으로 유지하기 위해 프레임을 사용한다.
- <107> 그리고 나서, 확장된 허니콤을 듀레즈 코포레이션으로부터의 플라이오웬 23900 용매계 페놀 수지를 함유한 욕 내에 둔다. 페놀 수지는 수지가 에탄올에 용해된 액체 형태로 사용된다. 수지는 셀 벽의 내부 표면에 부착되어 그를 덮으며, 또한 종이의 기공(pore)을 채우고 그 내부로 침투할 수 있다. 수지로 함침시킨 후, 허니콤을 욕으로부터 꺼내어, 건조로에서 고온 공기에 의해 우선 82℃로 15분간, 이어서 121℃로 15분간 건조시켜서, 용매를 제거하고 페놀 수지를 부분적으로 경화시키거나 b-스테이지화시킨다. 이러한 확장된 허니콤은 실시예 1의 것보다 가요성이 더 크다. 그리고 나서, 허니콤을 유지하는 프레임을 제거한다.
- <108> 코어 두께의 10 배의 굽힘 반경을 갖는 만곡된 허니콤을 형성하기 위해, 코어를 저 열질량 금속 주형 내에 두는데, 이때 코어 셀은 주형 표면과 직접 접촉하여 있다. 코어를 주형의 제위치에 유지하기 위해 스프링 하중식 와이어 메시(spring loaded wire mesh)를 코어의 상부 위에 적용한다. 주형 및 코어를 190℃로 예열된 고온 공기 대류 오븐 내로 도입한다. 일단 주형이 182℃에 도달하면, 이를 오븐에서 60분간 유지한다. 주형을 제거하고, 코어를 주위 온도로 복귀시키기 위해 강제 공냉을 30분간 적용한다. 주형을 개방하여, 형상화된 코어를 제거한다. 180° 초과와 요각을 갖는 붕괴된 셀에 대해 코어를 검사한다. 곡률 영역에서 임의의 하나의 면에서의 붕괴된 셀의 총계는 곡률 영역에서 셀의 총 개수의 25% 미만이다.

## 도면의 간단한 설명

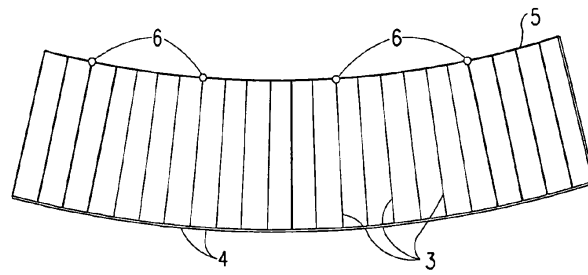
- <7> 도 1a 및 도 1b는 육각형 형상의 허니콤의 도면.
- <8> 도 2는 육각형 셀 형상의 허니콤의 다른 도면.
- <9> 도 3a, 도 3b 및 도 3c는 만곡된 허니콤의 간단한 형성 방법의 도면.
- <10> 도 4a, 도 4b, 도 4c 및 도 4d는 손상되지 않은 육각형 셀과, 내향 진입(re-entrant) 셀 벽을 구비한 손상된 육각형 셀의 도면.
- <11> 도 5a, 도 5b, 도 5c 및 도 5d는 손상되지 않은 정사각형 셀과, 내향 진입 셀 벽을 구비한 손상된 정사각형 셀의 도면.
- <12> 도 6은 허니콤 및 하나 이상의 면시트(facesheet)로 제조된 패널 형태의 하나의 형상화된 물품의 도면.
- <13> 도 7은 허니콤의 제조시 접착제를 도포하는 공정 단계의 도면.
- <14> 도 8은 허니콤의 제조시 섬유 함유 종이의 시트들을 적층시키는 공정 단계의 도면.
- <15> 도 9는 허니콤의 제조시 종이 시트들의 적층체(stack)를 열간가압(hot-pressing)시키는 공정 단계의 도면.
- <16> 도 10은 허니콤의 제조시 종이 시트들의 적층체를 확장시키는 공정 단계의 도면.
- <17> 도 11a 및 도 11b는 허니콤을 형상화하는 예시적인 공정 단계의 도면.
- <18> 도 12는 열경화성 수지를 적어도 부분적으로 파괴시키도록 허니콤을 압축하는 공정 단계의 도면.

## 도면

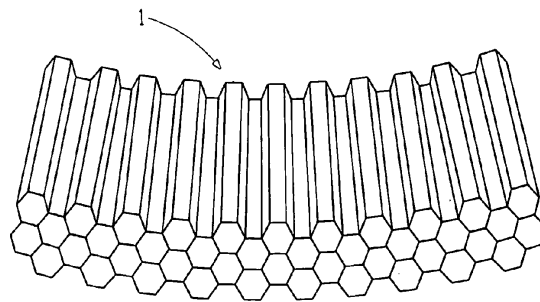
### 도면1a



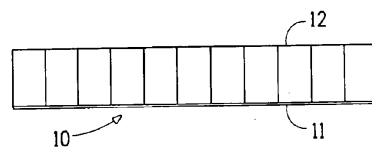
도면1B



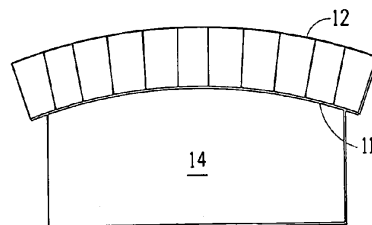
도면2



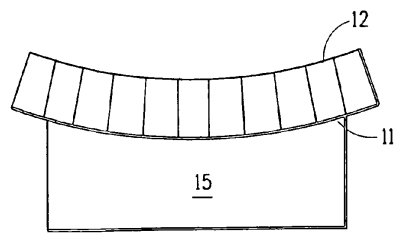
도면3A



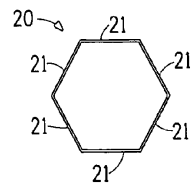
도면3B



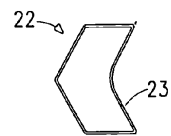
도면3C



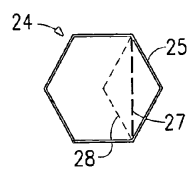
도면4A



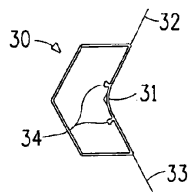
도면4B



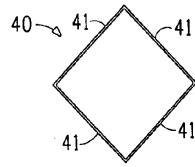
도면4C



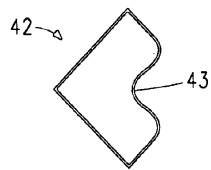
도면4D



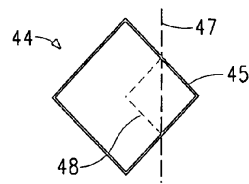
도면5A



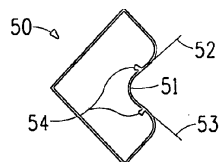
도면5B



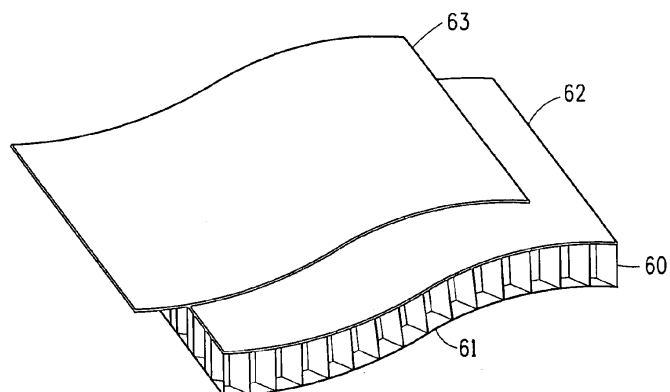
도면5C



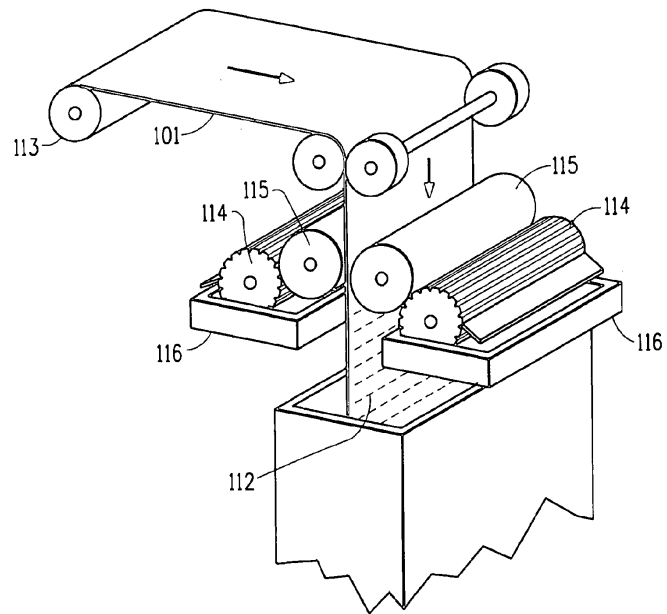
도면5D



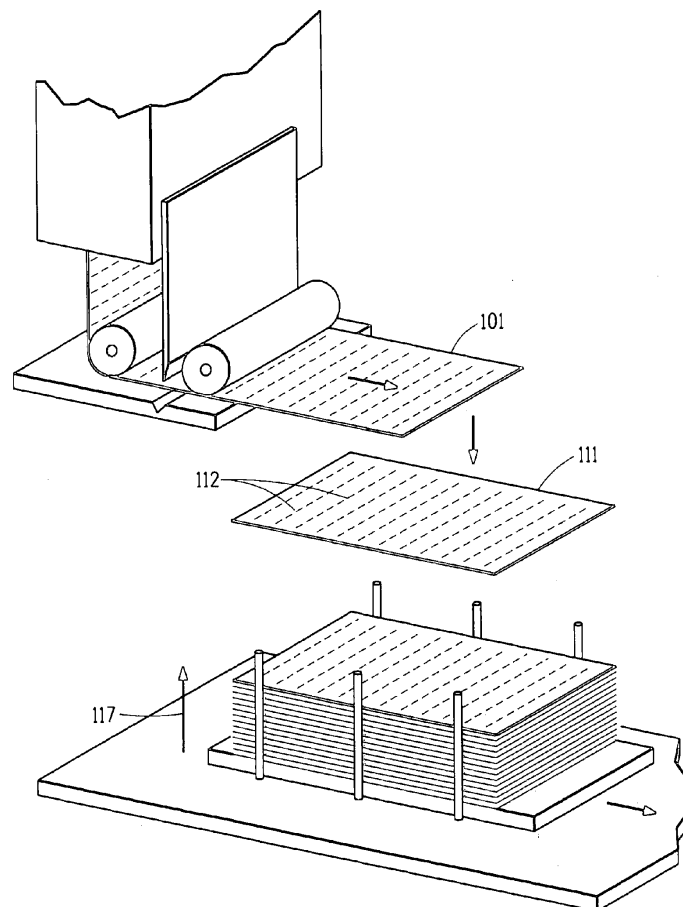
도면6



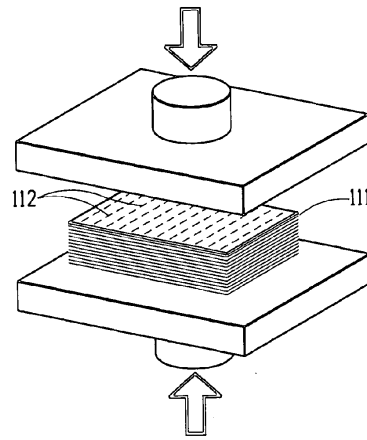
도면7



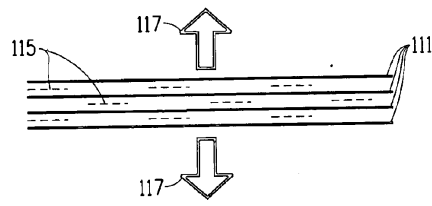
도면8



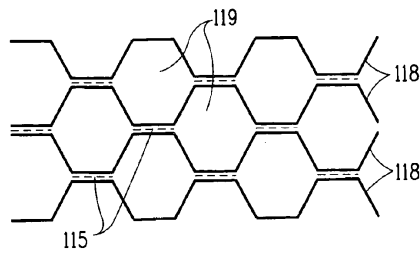
도면9



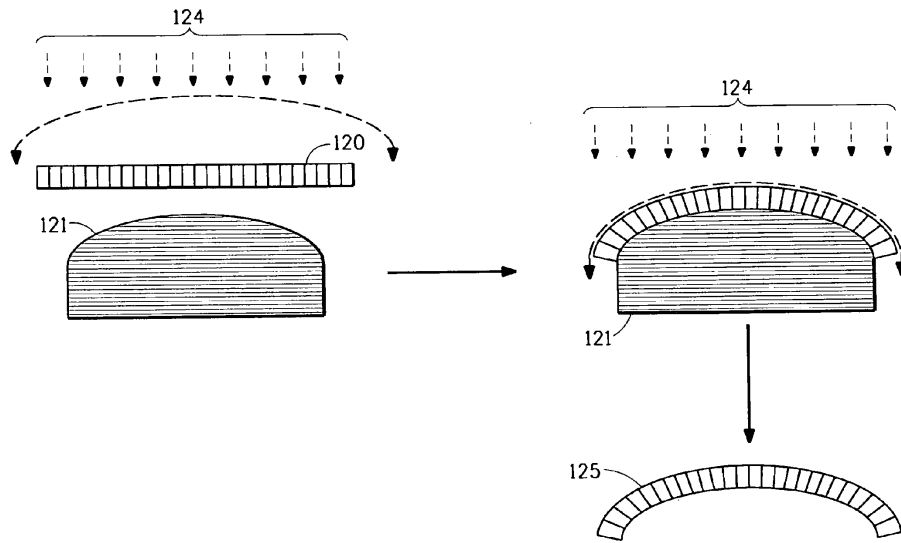
도면10A



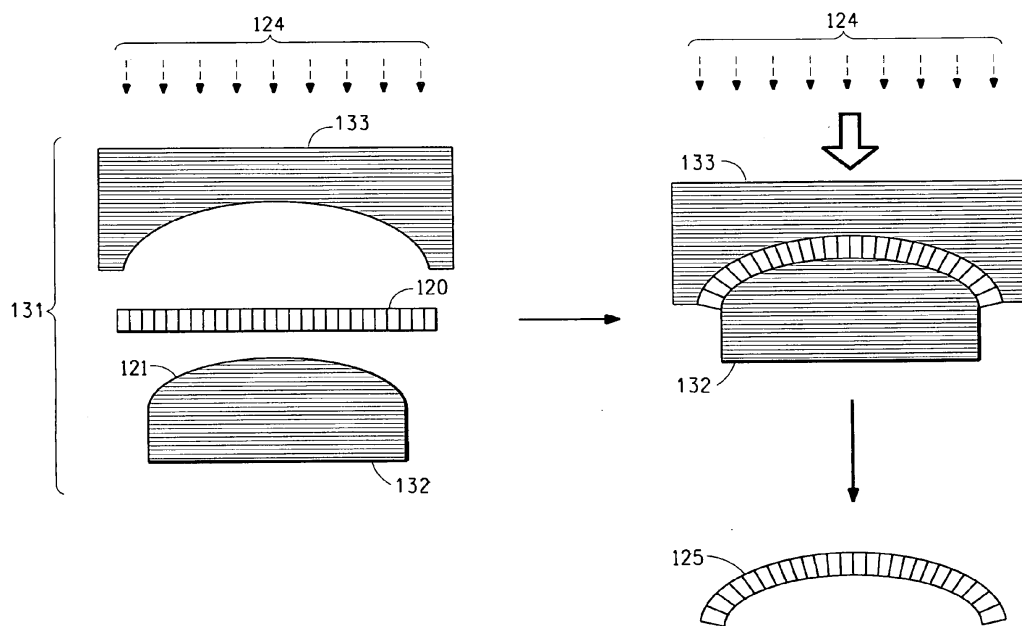
도면10B



도면11A



도면11B



도면12

