

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 81/04
C08L 81/02
C09K 3/10

(11) 공개번호 10-2005-0105988

(43) 공개일자 2005년11월08일

(21) 출원번호 10-2005-7013938

(22) 출원일자 2005년07월28일

번역문 제출일자 2005년07월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/002263

(87) 국제공개번호 WO 2004/067635

국제출원일자 2004년01월28일

국제공개일자 2004년08월12일

(30) 우선권주장 10/355,813 2003년01월30일 미국(US)

(71) 출원인 피알시-데소토 인터내셔널, 인코포레이티드
미국, 캘리포니아 91209, 글린데일 산 페르난도 로드 5430

(72) 발명자 코스만 마이클 에이
미국 캘리포니아주 91354 발렌시아 웨스트 몬테비스타 서클 24578

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 있음

(54) 성형된 형태의 예비형성된 조성물

요약

본 발명은 성형된 형태의 황-함유 중합체를 포함하는 예비형성된 조성물 및 구멍을 밀폐하는 성형된 형태의 예비형성된 조성물의 용도에 관한 것이다. 특정한 양태에서, 예비형성된 조성물은 황-함유 중합체 및 충전제의 블렌드를 포함하고 이때 블렌드는 실질적으로 동량의 운모 및 폴리아미드를 포함한다.

명세서

기술분야

본 발명은 성형된 형태에서 예비형성된 조성물 및 구멍 밀폐용 예비형성된 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

본원은 2003년 1월 30일자로 출원된 미국 특허 출원 제 10/355,813 호를 우선권 주장하고 그 전체 내용은 본원에 전적으로 참고로 혼입되었다.

폴리설파이드 중합체는 당분야에 공지되어 있다. 폴리설파이드 중합체의 제조는 페테스(Fettes) 및 조르크자크(Jorzak)에 의해 문헌[Industrial and Engineering Chemistry, November 1950, on pages 2,217-2,223]에서 규정되

어 있다. 항공우주 적용하기 위한 밀폐제의 제조에서 폴리설파이드 중합체의 시판되는 용도는 공지되어 있고 상업적으로 사용되었다. 폴리설파이드 밀폐제는 높은 인장 강도, 높은 인열 강도, 열 저항성 및 높은 자외선에 대한 저항성 때문에 항공기 외부 동체를 밀폐하는데 사용되었다. 폴리설파이드 밀폐제는 연료에 저항성 및 연료에 노출 시 접착성 때문에 항공 연료 탱크를 밀폐하는데 사용되었다.

일반적으로, 폴리설파이드 밀폐제는 누수방지 층을 사용하는 압출성형에 의해 적용된다. 이러한 공정은 항공 동체 상에 장착된 영구 패널에 효과적일 수 있다. 그러나, 항공기의 동체, 예컨대 액세스 도어와 관련된 것에서 구멍을 밀폐하는 압출성형법은 영구 패널에 동일한 밀폐제를 압출성형하기 위해서 보다 충분한 양의 추가 노력을 필요로할 수 있다. 밀폐제를 압출성형하기 위해서, 액세스 도어 개구의 내부 주변을 차폐하고 액세스 도어 개구의 차폐된 구역에 밀폐제를 압출성형하기 이전에 액세스 도어의 외부 주변을 이형체로 피복하여 액세스 도어가 닫히는 밀폐를 피할 수 있다. 액세스 도어를 위치시키고 액세스 도어 주변에 초과 밀폐제를 아래 힘으로 죄었다. 밀폐제는 경화하게되고 액세스 도어 주변에 밀폐된다. 밀폐제는 경화하게되고 초과 밀폐제가 재단된다. 이 공정은 시간 집약적이고 항공기에 많은 액세스 도어를 제공하는데 상당한 노동을 추가할 수 있다. 일부의 항공기는 주기적으로 점검되어야하는 민감한 기구 및 부속품을 피복하는데 사용되는 100개 이상의 액세스 도어 만큼 많이 가질 수 있다.

따라서, 액세스 도어, 예를 들어 항공기의 동체에서의 것을 밀폐하는 방법을 제공하는 것이 바람직하고, 이는 차폐를 필요로하지 않고 재단을 감소시키고/또는 액세스 도어를 밀폐하는 통상적인 압출성형 방법 만큼 노동 및 시간 집약적이지 않다.

발명의 요약

본 발명에 양태에 따라서, 밀폐 구멍에 대한 예비형성된 조성물은 성형된 형태의 황-함유 중합체를 포함한다.

본 발명의 양태에 따라서, 구멍을 밀폐하는 방법은

- (a) 테이프 형태에서 황-함유 중합체를 포함하는 예비형성된 조성물을 적용하여 구멍을 덮는 단계 및
- (b) 구멍을 밀폐하기 위해서 구멍을 덮는 장소에서 조성물을 경화하는 단계

를 포함한다.

본 발명의 양태에 따라서, 조성물은

- (a) 황-함유 조성물 및
- (b) 실질적으로 중량당 동량의 운모 및 폴리아미드를 포함하는 충전제의 블렌드

를 포함한다.

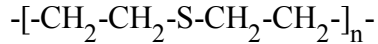
발명의 상세한 설명

본 발명의 특정한 양태에서, 구멍 밀폐에 적합한 예비형성된 조성물, 예를 들어, 항공기의 동체에서 연장된 구멍은 성형된 형태의 황-함유 중합체를 포함한다. 용어 "예비형성된"은 포장, 저장 및/또는 적용에서 용이하게 특정 형태로 제조될 수 있는 조성물을 지칭한다. 예비형성되는 조성물을 계획적으로 임의의 형태 또는 선박 및/또는 취급의 결과로서 재성형할 수 있다. 용어 "성형된 형태"는 예비형성된 조성물의 두께가 실질적으로 후자의 치수 보다 적고 테이프, 시트 및 세제기(cut-out) 또는 개스킷 형태를 포함하는 이러한 배열을 지칭한다. "성형된 형태"는 롤, 좁은 외형, 스트립 또는 밴드를 의미하는 테이프 형태일 수 있다. 또한, "성형된 형태"는 밀폐되는 구멍의 치수에 다이-컷(die-cut)일 수 있다.

용어 "밀폐제", "밀폐"는 대기 조건(예컨대, 습도 및 온도)에 저항하고 물질(예컨대, 물, 연료 및 다른 액체 및 기체)의 전달을 부분적으로 차폐하는 능력을 갖는 조성물을 의미한다. 종종 밀폐제는 접착 특성을 갖지만, 밀폐제의 차폐 특성을 갖지 않는 단순히 점착성이 아니다. 용어 "연장된 구멍"은 길이가 너비의 3배 이상인 개구를 지칭한다.

특정한 양태에서, 본 발명의 실행에서 유용한 황-함유 중합체는 중합체 골격 및/또는 중합체 쇄 상에 말단 또는 매달린 위치에서 여러 설과이드 기, 즉 -S-를 함유하는 폴리설과이드 중합체이다. 이러한 중합체는 미국 특허 제 2,466,963 호에 기술되어 있고, 개시된 중합체는 중합체 골격에 여러 -S-S- 결합을 갖는다. 기타 유용한 폴리설과이드 중합체는 폴리설과이드 결합이 폴리싸이오에터 결합으로 대체된 것이다.

화학식 I



상기 식에서,

n은 미국 특허 제 4,366,307 호에 기술된 바와 같이 8 내지 200이다.

폴리설과이드 중합체는 바람직하게 말단 또는 매달린 위치에서 반응성 기를 함유할지도, 알킬과 같은 비-반응성기 말단일 수 있다. 전형적인 반응성 기는 사이올, 하이드록실, 아미노 및 바이닐이다. 이러한 폴리설과이드 중합체를 미국 특허 제 2,466,963 호, 미국 특허 제 4,366,307 호 및 미국 특허 제 6,372,849 호에 기술되어 있다. 이러한 폴리설과이드 중합체는 폴리설과이드 중합체의 반응성 기와 반응성인 경화제로 경화할 수 있다. 특정한 양태에서, 2-성분 경화성 조성물은 1-성분 경화성 조성물이 바람직하고, 2-성분 조성물이 적용시 우수한 유동학을 제공하고 생성된 경화된 조성물에서 바람직한 물리적 및 화학적 특성을 나타내기 때문이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 2-성분은 염기 조성물 및 경화제 조성물로서 지칭된다. 특정한 양태에서, 염기 조성물은 폴리설과이드 중합체, 산화제, 첨가제, 충전제, 가소제, 유기 용매 및 그의 조합을 포함한다. 특정한 양태에서, 경화제 조성물은 경화제, 가소제, 첨가제, 충전제 및 그의 조합을 포함한다.

본 발명의 황-함유 중합체는 폴리스티렌 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 바와 같이, 전형적으로 500 내지 8000 달톤, 보다 전형적으로 1,000 내지 4,000달톤 범위의 수 평균 분자량을 갖는다. 반응성 작용기를 함유하는 황-함유 중합체에 대해서, 황-함유 중합체는 2.05 내지 3.0, 보다 전형적으로 2.1 내지 2.6 범위의 평균 기능성을 갖는다. 구체적인 평균 기능성은 반응성 성분의 적당한 선택에 의해 달성될 수 있다. 적당한 황-함유 중합체의 예는 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드(PRC-DeSoto International, Inc.)에서 시판되는 상표 퍼르마폴(PERMAPOL, 등록상표), 구체적으로 퍼르마폴 P-3.1E(등록상표) 또는 퍼르마폴 P-3(등록상표)이다.

특정한 양태에서, 본 발명의 예비형성된 조성물은 황-함유 중합체용 경화제를 포함한다. 다른 양태에서, 경화제는 10°C 내지 80°C에서 반응성이다. 용어 "반응성"은 화학 반응할 수 있음을 의미하고 임의의 수준으로 반응, 즉 반응물의 부분적 내지 완전한 반응을 포함한다. 특정한 양태에서, 경화제는 가교화 또는 황-함유 중합체의 겔화를 제공할 때 반응성이다.

특정한 양태에서, 예비형성된 조성물은 황-함유 중합체의 말단 머캡탄 기를 산화하여 다이설과이드 결합을 형성하는 산화제를 함유하는 경화제를 포함한다. 유용한 경화제는 이산화 납, 이산화 망간, 이산화 칼슘, 나트륨 퍼보레이트 단일수화물, 과산화 칼슘, 과산화 아연 및 다이크로메이트를 포함한다. 용어 "경화제"는 황-함유 중합체에 첨가하여 황-함유 중합체의 경화 또는 겔화를 촉진시키는 임의의 물질을 지칭한다. 또한, 경화제는 촉진제, 촉매 또는 경화 페이스트로서 공지되어 있다.

특정한 양태에서, 본 발명의 예비형성된 조성물은 황-함유 중합체에 결합한 작용기와 반응성인 반응성 작용기를 함유하는 하나 이상의 경화제를 포함한다. 유용한 경화제는 바이닐-말단 중합체 경화용으로 폴리싸이올, 예컨대 폴리싸이오에터; 사이올-, 하이드록실- 및 아미노-말단 중합체 경화용으로 폴리아이소시아네이트, 예컨대 아이소포론 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 및 혼합물 및 아이소시아누레이트 유도체; 및 아민- 및 사이올-말단 중합체 경화용으로 폴리에폭사이드를 포함한다. 폴리에폭사이드의 예는 하이단토인 다이에폭사이드, 비스페놀-A 에폭사이드, 비스페놀-F 에폭사이드, 노보락-형 에폭사이드, 지방족 폴리에폭사이드 및 에폭시화된 불포화 및 페놀성 수지를 포함한다. 용어 "폴리에폭사이드"는 하나 보다 큰 1,2-에폭시 당량을 갖는 물질을 지칭하고 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함한다.

특정한 양태에서, 본 발명의 예비형성된 조성물은 첨가제를 포함한다. 용어 "첨가제"는 목적 특성을 제공하는 예비형성된 조성물에서 비-반응성 성분을 지칭한다. 첨가제의 예는 운모 및 폴리아미드를 포함한다. 운모는 박막에 유연성을 부여하는 염기성 절단에 의해 특징지어진다. 운모는 천연 백운모, 금운모 및 흑운모 뿐만 아니라 합성 형광금운모 및 바륨 다이실리식을 포함한다. 합성 운모의 제조는 문헌[Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13, pp. 398-424, John Wiley

& Sons (1967)]에서 기술되어 있다. 운모는 예비형성된 조성물에 유연성 및 가요성을 제공하고 점성을 감소시킨다. 폴리아미드 분말은 점도를 제공하고 예비형성된 조성물의 점성을 감소시킨다. 폴리아미드 수지는 이량체화된 지방산, 예컨대 이량체화된 리놀레산을 저급 지방족 폴리아민, 예컨대 에틸렌 다이아민 또는 다이에틸렌 트리아민과의 축합 반응에 의해 제조되고, 따라서 최종 생성물은 수지 골격에서 여러 아미드기를 갖는다. 폴리아미드 수지의 제조방법은 미국 특허 제 2,450,940 호에 개시되어 있다. 예비형성된 조성물에 적당한 폴리아미드 수지는 사용 온도에서 고체이고 전형적으로 10,000달톤 이상의 수 평균 분자량을 갖는다.

본 발명의 예비형성된 조성물에서 유용한 기타 첨가제는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것, 예컨대 카본 블랙 및 탄산 칼슘을 포함한다. 기타 첨가제는 훈증 실리카, 미소구체, 이산화 티탄, 백악, 알칼리 블랙, 셀룰로스, 아연 설페이드, 무거운 설파석, 알칼리 토 산화물 및 알킬린 토 수산화물을 포함한다. 또한, 첨가제는 높은 밴드 간격 물질, 예컨대 아연 설페이드 및 무기 바륨 화합물을 포함한다. 기타 첨가제는 가스제를 포함한다. 유용한 가스제는 프탈라제 에스터, 염소화된 파라핀 및 수소화된 터페닐을 포함한다.

특정한 양태에서, 예비형성된 조성물은 추가로 유기 용매, 예컨대 케톤 또는 알콜, 예를 들어 메틸, 에틸 케톤 및 아이소프로필 알콜 또는 그의 조합을 포함한다.

특정한 양태에서, 운모 및 폴리아미드가 함께 예비형성된 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 50중량%를 실질적으로 운모 및 폴리아미드의 동량으로 형성한다. 실질적으로 동일한 운모의 양 및 폴리아미드의 양이 각각 5% 미만의 양으로 존재하는 것을 의미한다. 50중량% 초과 양은 혼합하기 어려울 수 있다. 운모의 양은 5중량% 내지 25중량%이고 폴리아미드의 양은 5중량% 내지 25중량% 범위일 수 있다. 하나의 양태에서, 운모의 양은 10중량% 내지 20중량% 범위이고 폴리아미드의 양은 예비형성된 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 20중량% 범위이다. 운모 또는 폴리아미드 단독 첨가는 비경화된 예비형성된 조성물의 유동학에 영향을 주지만, 일반적으로 경화, 예컨대 장력 신장, 압착, 연료 저항성 및 열 저항성에서, 예비형성된 조성물의 특성을 변화시키지 않는다.

특정한 양태에서, 염기 조성물 및 경화제 조성물은 염기 조성물 100부 및 경화제 조성물 2 내지 12부로 비율로 조절된다. 일반적으로, 경화제 대 황-함유 중합체의 동일 비는 0.5:1 내지 2.0:1 범위이다.

특정한 양태에서, 운모 및 폴리아미드와 다른 첨가제는 예비형성된 조성물의 총 중량의 30중량% 이하를 포함한다.

특정한 양태에서, 본 발명의 예비형성된 조성물은 혼합 및 적용 이전에 염기 조성물 및 경화제 조성물로서 지칭되는 분리 성분으로 제조된다.

특정한 양태에서, 염기 조성물은 진공하에서 이중 유성연동 믹서에서 황-함유 중합체, 운모, 폴리아미드 및 기타 첨가제를 배치식 혼합하여 제조한다. 기타 적당한 혼합 장치는 반죽기 압출성형기, 시그마 믹서 또는 이중 "A" 암(arm) 믹서를 포함한다. 예를 들어, 황-함유 중합체, 2-머캅토에탄올 및 가스제는 이중 유성연동 믹서에 채우고 진공 하에서 6 내지 8분동안 혼합한다. 이어서, 실리카를 절단할 때까지 혼합한 후 절단할 때까지 혼합한 이산화 티탄을 첨가한다. 탄산 칼슘을 채우고 절단할 때까지 혼합한 후 절단할 때까지 혼합한 운모를 첨가한다. 이어서, 폴리아미드를 채우고 절단할 때까지 혼합하고, 이어서 혼합물을 진공 하에서 3 내지 15분동안 혼합한다. 이어서, 미소구체를 채우고 절단할 때까지 혼합한다. 이어서, 혼합물을 27인치 이상 수은의 진공 하에서 15 내지 20분동안 추가로 혼합한다. 가공 시험을 수행하고 혼합물이 너무 점성이라면, 운모 및 폴리아미드 분말의 동일 양을 첨가하고 진공 하에서 혼합하여 점성을 감소시킨다. 이어서, 염기 조성물을 혼합기로부터 고압 피스톤 램을 사용하여 압출성형한다.

경화제 조성물을 경화제 및 기타 첨가제를 배치 혼합하여 제조할 수 있다. 특정한 양태에서, 총 가스제, 예컨대 부분적으로 수소화된 터페닐 및 촉진제, 예컨대 다이펜타메틸렌/싸이유람/폴리설페이드 혼합물 75%를 싱글-샤프트 앵커 믹서(single-shaft anchor mixer)에서 혼합한다. 이어서, 분자체 분말을 첨가하고 2 내지 3분동안 혼합한다. 이어서, 총 이산화 망간 50%를 절단할 때까지 혼합한다. 이어서, 스테아르산, 나트륨 스테아레이트 및 잔류하는 가스제를 절단할 때까지 혼합한 후 절단할 때까지 혼합한 이산화 망간 50%가 잔류한다. 이어서, 실리카를 절단할 때까지 혼합한다. 혼합물이 너무 뻑뻑하다면 계면활성제를 첨가하여 습성을 증가시킬 수 있다. 이어서, 경화제 조성물을 2 내지 3분동안 혼합하고 3-롤 페인트 밀을 통과시켜 연마를 달성하고 싱글-샤프트 앵커 믹서에 회수하고 5 내지 10분동안 추가로 혼합한다. 이어서, 경화제 조성물을 피스톤 램을 갖는 믹서로부터 제거하고 저장 용기에 위치시키고 염기 조성물과 합하기 이전에 5일 이상동안 숙성시킨다.

염기 조성물 및 경화제 조성물을 함께 혼합하여 예비형성된 조성물을 형성한다. 염기 조성물 및 경화제 조성물을 다이내믹 믹스 헤드(dynamic mix head)가 장착된 미터 믹스(meter mix) 기구를 사용하여 목적 비율로 혼합한다. 미터 믹스 기구

에서 압력은 역동성 혼합 헤드 및 압출성형 다이(die)에 염기 및 경화제 조성물을 밀어넣는다. 특정한 양태에서, 예비형성된 조성물을 테이프 또는 시트를 포함하는 박막 형태로 압출성형한다. 시트 형태에서 압출성형된 조성물을 임의의 목적 외형, 예컨대 밀폐된 구멍의 치수를 한정하여 절단할 수 있다. 특정한 양태에서, 성형된 형태는 포장 목적으로 각각의 고리 분리된 방출 종이로 감길 수 있다. 이어서, 드라이 아이스 토대 상에 성형된 형태를 위치시키고 성형된 형태의 상단에 드라이 아이스의 또다른 층을 위치시켜서 성형된 형태를 동결한다. 성형된 형태는 염기 조성물 및 경화제 조성물을 혼합한 후 즉시 동결된다. 성형된 형태는 5 내지 15분동안 드라이 아이스에 노출을 유지한 후 -40°C 이하의 저장 온도에 위치시킨다. 용어 "동결된"은 예비형성된 조성물의 온도를 감소시켜서 예비형성된 조성물의 경화를 지연 및/또는 중단시키는 것을 지칭한다. 전형적으로, 성형된 형태의 예비형성된 조성물을 -40°C 미만으로 동결한다.

특정한 양태에서, 예비형성된 조성물의 온도는 적용 이전에 4°C 내지 32°C (40°F 내지 90°F) 범위의 온도를 사용하게 된다. 이는 예비형성된 조성물이 적용 이전에 겨우 10분 동안 사용 온도에 도달하게 된다.

특정한 양태에서, 성형된 형태의 예비형성된 조성물을 제거성 액세스 패널과 항공기 동체에서 개구의 주변에 인접한 표면 사이의 구멍을 밀봉하는데 사용할 수 있다. 표면이 세척 용매, 예컨대 데소크린(Desoclean, 등록상표)으로 세척한 후 점착성 개시제는 액세스 패널 개구의 주변을 먼저 솔질한다. 이어서, 액세스 패널의 표면을 세척하고 예비형성된 조성물을 적용하기 이전에 이형제로 피복한다. 성형된 형태의 예비형성된 조성물을 수동으로 액세스 패널 개구의 주변에 인접한 표면에, 액세스 패널의 주변에 인접한 표면에 또는 둘다에 적용한다. 이어서, 액세스 패널을 위치시키고 액세스 패널의 모서리 주변에 초과 예비형성된 조성물을 아래 힘으로 죄었다. 초과 예비형성된 조성물을 예를 들어 평평한 표면을 사용하여 용이하게 제거한다. 초과 예비형성된 조성물을 경화 이전 또는 예비형성된 조성물이 경화하고난 후, 바람직하게는 예비형성된 조성물 경화 후 제거할 수 있다.

본 발명의 예비형성된 조성물의 적용에서 생성되는 밀폐의 보전, 내수성의 연료를 명세서 MMS 332에서 확인된 시험을 수행하여 평가할 수 있다. 수용가능한 밀폐는 빈틈이 없고 내수성의 항공기 연료이다.

본 명세서 및 첨가된 청구항에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 표현적으로 및 명확하게 하나의 지시대상에 제한되지 않는다면 복수 지시대상을 포함함을 주의해야 한다. 따라서, 예를 들어 "충전제"에 대상은 둘 이상의 충전제를 포함함을 주의해야 한다. 또한, 본원에서 사용되는 바와 같이 용어 "중합체"는 중합체, 올리고머, 단일중합체 및 공중합체를 지칭하는 것을 의미하고 있다.

본 명세서 및 첨부된 청구항의 목적에 대해서, 달리 언급되지 않는다면 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 기타 물질, 반응 조건 등의 성분 또는 % 또는 부의 모든 수 표현 양은 용어 "약"에 의해 예시되는 모두에서 변형되는 바와 같이 이해된다. 따라서, 반대로 언급되지 않는다면, 다음 명세서 및 첨부된 청구항에서 설명되는 수치 매개변수는 본 발명에 의해 수득하고자하는 목적 특성에 따라서 다양할 수 있는 근사값이다. 매우 드물게 및 거의 청구항의 범위에 동등한 순이론의 적용을 제한하지 않는 시도에서, 각각의 수치 매개변수는 적어도 보고된 중요한 아라비아 숫자의 수 보다 가볍고 통상적인 라운딩 기법을 적용하여 구성되어야 한다.

본 발명의 넓은 범위를 설명하는 수 범위 및 매개변수가 근사값임에도 불구하고, 구체적인 실시예에서 설명되는 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고되어 있다. 그러나, 임의의 수치 값은 본질적으로 이들 각각 시험 측정에서 관찰되는 표준 편차로부터 필수적으로 생성된 특정한 오차를 함유하고 있다. 또한, 본원에서 개시된 모든 범위는 그안에 요약된 임의의 및 모든 하위-범위를 포괄하는 것으로 이해되고 있다. 예를 들어 "10 내지 50"의 범위는 최소 값 10 및 최대 값 50 사이의 임의의 및 모든 하위 범위를 포함하고, 즉 임의의 및 모든 하위-범위는 10에 동일하거나 또는 초과인 최소 값 및 50에 동일하거나 미만인 최대 값, 예를 들어 25 내지 50을 갖는다.

다음 실시예는 본 발명의 특정한 양태를 예시하고 있다.

실시예

실시예 1

실시예 1에 따른 비율로 혼합되어 염기 조성물을 형성하였다: 아크조-노벨(Akzo-Nobel)로부터 폴리설파이드 중합체인 싸이오플라스트(Thioplast, 등록상표), 바스프(BASF)로부터 2-머캅토에탄올, 솔루티아(Solutia)로부터 부분적으로 수소화된 터페닐 가소제인 터미놀(Terminol, 등록상표), 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 페놀성 수지, 카보트 코포레이션(Cabot Corporation)으로부터 혼중 실리카인 파브-오-실(Cab-O-Sil, 등록상표), 솔베이(Solvay)로부터

침전된 탄산 칼슘인 소칼(Socal, 등록상표) 또는 윈노필(Winnofil, 등록상표), 에이씨엠이-하드네스티 캅파니(ACME-Hardesty Company)로부터 운모, 아토피나(Atofina)로부터 폴리아미드 분말인 오가솔(Orgasol, 등록상표) 및 아크조-노벨로부터 미소구체인 엑스판셀(Expancel, 등록상표).

표 1.

염기 조성물	
	중량%
폴리설퍼이드 중합체	36.56
2-머캅토에탄올	0.10
부분적으로 수소화된 터페닐	6.28
페놀성 수지	1.05
혼중 실리카	1.83
이산화 티탄	3.04
탄산 칼슘	20.99
운모	15.06
폴리아미드 분말	14.92
미소구체	0.17

개별적으로, 다음 물질을 표 2에 따른 양으로 혼합하여 경화제 조성물을 형성하였다: 이글 피셔(Eagle Picher)로부터 이산화 망간, 부분적으로 수소화된 터페닐, 스테아르산, 혼중 실리카, 위트코 케미칼(Witco Chemicals)로부터 나트륨 스테아레이트, 경화제로부터 초과 수분을 제거한 분자체 분말 및 아크로켄 코포레이션(Akrochem Corporation)으로부터 경화를 촉진하는 다이펜타메틸렌/싸이유람/폴리설퍼이드 혼합물.

표 2.

경화제 조성물	
	중량%
이산화 망간	54.59
부분적으로 수소화된 터페닐	35.92
스테아르산	0.60
혼중 실리카	2.00
나트륨 스테아레이트	0.73
분자체 분말	0.70
다이펜타메틸렌/싸이유람/폴리설퍼이드 혼합물	5.46

염기 조성물 100중량부 및 경화제 조성물 10중량부를 혼합하여 예비형성된 조성물을 제조하였다. 혼합한 후, 예비형성된 조성물을 테이프 형태로 압출성형하고, -40°C로 동결하였다.

명세서 MMS-423에 따라서 액세스 패널의 주변에 인접한 표면을 낮은 VOC 에폭시 시발체로 먼저 피복하고 경화하였다. 표면을 세척한 후 피알시-데스토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 점착 개시제 PR-148(등록상표) 또는 PR-184(등록상표)로 피복하였다. 액세스 패널을 AMS-T-9046 티탄 합금으로 제작하였다. 동결된 예비형성된 조성을 사용 온도, 4°C 내지 32°C(40°F 내지 90°F)로 평형화한 후, 테이프 형태에서 예비형성된 조성물을 수동으로 액세스 패널의 주변에 인접한 표면에 적용하였다. 액세스 패널을 위치시켜 액세스 도어를 덮고 액세스 패널의 모서리 주변에 초과 예비형성된 조성물을 아래 힘으로 죄고 구멍을 충전하였다. 초과 예비형성된 조성물을 용이하게 제거하였다. 3 내지 4시간동안 4°C 내지 32°C(40°F 내지 90°F)의 온도에서 빈틈없이 밀폐한 후, 내수성의 항공기 연료를 생성하였다.

또한, 상기에 기술된 바와 같은 예비형성된 조성물을 명세서 MIL-5541에 부합하는 전화 피복으로 처리된 알루미늄에서 제작된 액세스 패널에 적용한 후 명세서 AMS-C-27725에 부합하는 연료 탱크 피복으로 피복하였다. 3 내지 4시간동안 4℃ 내지 32℃(40°F 내지 90°F)의 온도에서 빈틈없이 밀폐한 후, 내수성의 항공 연료를 생성하였다.

실시예 2

또다른 실시예에서, 폴리싸이오에터 중합체, 캘리포니아 그렌달의 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 퍼마폴(Permapol) P-3.1e(등록상표), 비스페놀-A 에폭시 수지 및 트라이에틸렌 다이아민을 표 3에 따른 비율로 합하여 싸이올-말단 중합체 부가생성물을 형성하였다.

표 3.

중합체 부가생성물	
	중량%
퍼마폴 P-3.1e(등록상표)	95.01
비스페놀 A 에폭시 수지	4.75
트라이에틸렌 다이아민	0.24

표 3에서 화합물을 혼합하고 71℃(160°F)로 가열하고 71℃에서 1시간동안 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 14 내지 24시간동안 60℃(140°F)에서 혼합없이 가열하여 싸이올-말단 중합체 부가생성물을 형성하였다. 싸이올-말단 중합체 부가생성물, 트라이에틸렌다이아민, 부분적으로 수소화된 터페닐, 이산화 티탄, 탄산 칼슘, 운모, 폴리아미드 분말 및 미소구체를 표 4에 따른 비율로 혼합하여 염기 조성물을 형성하였다.

표 4.

염기 조성물	
	중량%
싸이올-말단 중합체 부가생성물	37.42
트라이에틸렌다이아민터페닐	0.47
부분적으로 수소화된 터페닐	1.40
이산화 티탄	3.56
탄산 칼슘	21.54
운모체 분말	17.80
폴리아미드 분말	17.64
미소구체	0.17

경화제 조성물은 셸 케미칼(Shell Chemical)로부터 액체 에폭시 수지, 부분적으로 수소화된 터페닐, 카보트 코포레이션 으로부터 카본 블랙, 훈증 실리카, 탄산 칼슘, 운모, 폴리아미드 분말 및 미소구체를 표 5에 따른 비율로 혼합하여 형성하였다.

표 5.

경화제 조성물	
	중량%
액체 에폭시 수지	33.39
부분적으로 수소화된 터페닐	4.00
카본 블랙	0.17
혼중 실리카	0.67
탄산 칼슘	30.05
운모	20.03
폴리아미드 분말	11.69

하나의 양태에서, 염기 조성물 100중량부 및 경화제 조성물 10.9중량부를 혼합하여 에폭시 대 싸이올 비 1.53:1로 예비형성된 조성물을 제조하였다. 또다른 양태에서, 염기 조성물 100중량부 및 경화제 조성물 11.67중량부의 혼합 비로 혼합하여 에폭시 대 싸이올 비 1.64:1를 갖는 예비형성된 조성물을 제조하였다. 둘다의 양태에서, 예비형성된 조성물을 실질적으로 테이프 형태로 압출성형하고 -62℃로 동결하였다. 사용 온도를 평형화한 후, 예비형성된 조성물을 실시예 1에서 기술된 바와 같은 액세스 패널의 주변에 인접한 표면에 적용하였다. 3 내지 4시간동안 4℃ 내지 32℃(40°F 내지 90°F)의 온도에서 빈틈없이 밀폐한 후, 내수성의 항공기 연료를 생성하였다.

실시예 3

실시예 3에서, 실시예 1의 조성물의 상이한 양을 사용하는 4개의 추가된 염기 조성물을 표 6에 따라 제조하였다.

표 6.

염기 조성물				
	중량%	중량%	중량%	중량%
폴리설파이드 중합체	38.10	35.86	34.89	30.99
2-머캡소에탄올	0.10	0.09	0.09	0.08
부분적으로 수소화된 터페닐	6.53	6.15	5.95	5.90
페놀성 수지	1.09	1.03	0.90	0.85
혼중 실리카	1.91	1.79	1.73	1.63
이산화 티탄	3.16	2.98	2.88	2.78
탄산 칼슘	17.59	20.58	19.76	18.65
운모	16.65	15.76	16.82	19.48
폴리아미드 분말	14.69	15.60	16.82	19.480
미소구체	0.18	0.16	0.16	0.16

표 6의 염기 조성물을 독립적으로 실시예 1의 경화제 조성물과 혼합하였다. 실시예 1에서와 같이, 염기 조성물 100중량부를 경화제 조성물 10중량부와 혼합하여 예비형성된 조성물을 제조하였다. 예비형성된 조성물을 테이프 형태로 압출성형하고, 동결하고 사용 온도로 평형화를 유지하고 실시예 1에서 기술된 바와 같은 액세스 패널에 적용하였다. 3 내지 4시간동안 4℃ 내지 32℃(40°F 내지 90°F)의 온도에서 빈틈없이 밀폐한 후, 내수성의 항공기 연료를 생성하였다.

본 발명이 다른 양태는 명세서의 고려 및 본원에서 개시된 발명의 실행에서 당분야 숙련자에게 명백하다. 명세서 및 실시예는 다음 청구항에 의해 제시되는 본 발명의 진정한 범위 및 정신을 갖는 하나의 정형으로서 고려되었으면 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

성형된 형태의 황-함유 중합체를 포함하는 예비형성된 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

황-함유 중합체가 폴리설파이드 중합체인 예비형성된 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

황-함유 중합체가 머캅토-말단 중합체인 예비형성된 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

황-함유 중합체에 대한 경화제를 추가로 포함하는 예비형성된 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

경화제가 이산화 망간 및 폴리에폭사이드에서 선택된 예비형성된 조성물.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

경화제가 10℃ 내지 80℃ 범위의 온도에서 반응성인 예비형성된 조성물.

청구항 7.

제 4 항에 있어서,

경화제가 예비형성된 조성물의 총 중량의 5중량% 내지 20중량% 범위의 양으로 존재하는 예비형성된 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

예비형성된 조성물이 10℃ 내지 30℃ 범위의 온도에서 경화성인 예비형성된 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

예비형성된 조성물이 적용 이전에 동결되는 예비형성된 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

황-함유 중합체가 예비형성된 조성물의 총 중량의 20중량% 내지 50중량% 범위의 양으로 존재하는 예비형성된 조성물.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

실질적으로 동량의 운모 및 폴리아미드를 포함하는 충전제의 블렌드를 추가로 포함하는 예비형성된 조성물.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 예비형성된 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 50중량% 범위의 양으로 존재하는 예비형성된 조성물.

청구항 13.

제 11 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 예비형성된 조성물의 총 중량의 15중량% 내지 45중량% 범위의 양으로 존재하는 예비형성된 조성물.

청구항 14.

제 11 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 예비형성된 조성물의 총 중량의 5중량% 내지 25중량% 범위의 운모의 양 및 예비형성된 조성물의 총 중량의 5중량% 내지 25중량% 범위의 폴리아미드의 양을 포함하는 예비형성된 조성물.

청구항 15.

제 11 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 예비형성된 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 20중량% 범위의 운모의 양 및 예비형성된 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 20중량% 범위의 폴리아미드의 양을 포함하는 예비형성된 조성물.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,
가소제를 추가로 포함하는 예비형성된 조성물.

청구항 17.

구멍을 밀폐하는 표면에 예비형성된 조성물을 적용하는 단계를 포함하는 구멍을 밀폐하는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,
예비형성된 조성물이 성형된 형태의 황-함유 중합체를 포함하는 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,
황-함유 중합체가 폴리설파이드 중합체인 방법.

청구항 20.

제 18 항에 있어서,
황-함유 중합체가 머캅토-말단 중합체인 방법.

청구항 21.

제 17 항에 있어서,
표면이 제거성 패넬의 표면인 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,
개구에 인접한 표면에 대해서 제거성 패넬을 위치시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23.

제 17 항에 있어서,

표면이 개구에 인접한 표면인 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

개구에 인접한 표면에 대해서 제거성 패널을 위치시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25.

제 17 항에 있어서,

구멍이 개구에 인접한 표면과 제거성 패널의 표면 사이의 공간인 방법.

청구항 26.

제 17 항에 있어서,

구멍이 항공기 상에 있는 방법.

청구항 27.

제 17 항에 있어서,

접착 촉진제가 예비형성된 조성물을 적용하기 이전에 구멍을 한정하는 하나 이상의 표면에 적용되는 방법.

청구항 28.

제 17 항에 있어서,

이형제가 예비형성된 조성물을 적용하기 이전에 구멍을 한정하는 하나 이상의 표면에 적용되는 방법.

청구항 29.

(a) 황-함유 중합체 및

(b) 실질적으로 동량의 운모 및 폴리아미드를 포함하는 충전제의 블렌드

를 포함하는 조성물.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

황-함유 중합체가 폴리설파이드 중합체인 조성물.

청구항 31.

제 29 항에 있어서,

황-함유 중합체가 머캅토-말단 중합체인 조성물.

청구항 32.

제 29 항에 있어서,

황-함유 중합체에 대한 경화제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 33.

제 32 항에 있어서,

경화제가 이산화 망간 및 폴리에폭사이드에서 선택된 조성물.

청구항 34.

제 32 항에 있어서,

경화제가 10℃ 내지 80℃ 범위의 온도에서 반응성인 조성물.

청구항 35.

제 32 항에 있어서,

경화제가 조성물의 총 중량의 5중량% 내지 20중량% 범위의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 36.

제 29 항에 있어서,

황-함유 중합체가 조성물의 총 중량의 20중량% 내지 50중량% 범위의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 37.

제 29 항에 있어서,

온도 및 폴리아미드가 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 50중량% 범위의 합한 양으로 존재하는 조성물.

청구항 38.

제 29 항에 있어서,

운모 및 폴리아미드가 조성물의 총 중량의 15중량% 내지 45중량% 범위의 합한 양으로 존재하는 조성물.

청구항 39.

제 29 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 조성물의 총 중량의 5중량% 내지 25중량% 범위의 운모의 양 및 조성물의 총 중량의 5중량% 내지 25중량% 범위의 폴리아미드의 양을 포함하는 조성물.

청구항 40.

제 29 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 20중량% 범위의 운모의 양 및 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 20중량% 범위의 폴리아미드의 양을 포함하는 조성물.

청구항 41.

제 29 항에 있어서,

조성물이 페놀성 수지를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 42.

제 41 항에 있어서,

페놀성 수지가 조성물의 총 중량의 0.1중량% 내지 10중량% 범위의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 43.

제 29 항에 있어서,

충전제의 블렌드가 탄산 칼슘, 훈증 실리카, 미소구체, 산화 티탄 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 44.

제 43 항에 있어서,

충전제가 조성물의 총 중량의 10중량% 내지 50중량% 범위의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 45.

제 29 항에 있어서,

가소제를 추가로 포함하는 조성물.