



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월10일

(11) 등록번호 10-1511391

(24) 등록일자 2015년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B31D 3/02 (2006.01) **D21H 13/00** (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014744

(22) 출원일자(국제) 2007년12월14일

심사청구일자 2012년12월14일

(85) 번역문제출일자 2009년07월15일

(65) 공개번호 10-2009-0094034

(43) 공개일자 2009년09월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/025704

(87) 국제공개번호 WO 2008/076398

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

11/640,045 2006년12월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000006279 A

US05833807 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자

레빗, 미카일, 알.

미국 23059 버지니아주 글렌 알렌 도린 힐 코트
5120

칸, 서브호트쉬

미국 23114 버지니아주 미드로티안 고스워 텃지
로드 1100

헨드렌, 개리, 리

미국 23238 버지니아주 리치몬드 웨이디 브랜치
코트 12302

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 최명환

(54) 발명의 명칭 조절된 다공성 종이로부터의 허니콤

(57) 요약

본 발명은 개선된 고성능 허니콤과, 상기 허니콤의 제조 방법과, 상기 허니콤을 포함하는 공기 역학적 구조체를 포함한 물품에 관한 것으로, 상기 허니콤은 제조 동안에 노드 라인 접착제의 과도한 함침을 저지하면서 구조용 수지에 의한 허니콤의 신속한 함침을 가능하게 하는 종이로 제조된다. 허니콤은 2초 이상의 걸리 다공도를 갖고 고 모듈러스 섬유 및 120℃ 내지 350° 의 용융점을 갖는 열가소성 결합제를 포함하는 종이를 포함하며, 열가소성 재료의 총량의 적어도 30 중량%는 종이에서 이산된 필름-유사 입자들의 형태이고, 상기 입자는 필름 두께가 약 0.1 내지 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직한 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터이다.

명세서

청구범위

청구항 1

종이로 형성된 셀 벽을 갖는 허니콤(honeycomb)으로서,

상기 종이는, 종이의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유를 포함하는 것으로,

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

b) 테너어당 600 그램 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유

를 포함하며,

열가소성 재료의 총량의 적어도 30 중량%는 종이에서 이산된 필름-유사 입자들의 형태이고, 상기 입자는 필름 두께가 0.1 내지 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직인 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터이며, 필름-유사 입자들은 종이에서 고 모듈러스 섬유를 결합시키고,

종이는 2초 이상의 걸리 다공도(Gurley porosity)를 갖는 허니콤.

청구항 2

제1항에 있어서, 종이는 2 내지 20초의 걸리 다공도를 갖는 허니콤.

청구항 3

제2항에 있어서, 종이는 5 내지 10초의 걸리 다공도를 갖는 허니콤.

청구항 4

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

청구항 5

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

청구항 6

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 180℃ 내지 300℃의 용융점을 갖는 허니콤.

청구항 7

제1항에 있어서, 필름-유사 입자는 필름 두께에 수직인 최대 치수가 최대 1.5 mm인 허니콤.

청구항 8

제1항에 있어서, 열경화성 매트릭스 수지를 추가로 포함하는 허니콤.

청구항 9

제1항에 있어서, 무기 입자를 추가로 포함하는 허니콤.

청구항 10

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

청구항 11

제10항에 있어서, 파라-아라미드 섬유는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 섬유인 허니콤.

청구항 12

제1항에 있어서, 고 모듈러스 섬유는 폴리벤즈아졸 섬유, 폴리피리다졸 섬유, 탄소 섬유, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 허니콤.

청구항 13

제1항에 있어서, 열가소성 재료는 폴리에스테르를 포함하는 허니콤.

청구항 14

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

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 열가소성 결합제를 포함하는 개선된 고성능 허니콤(honeycomb)과, 상기 허니콤의 제조 방법과, 상기 허니콤을 포함하는 물품에 관한 것으로, 상기 허니콤은 제조 동안에 노드 라인(node-line) 접착제의 과도한 함침을 저지하면서 구조용 열경화성 수지에 의한 허니콤의 신속한 함침을 가능하게 하는 종이로 제조된다.

배경 기술

[0002]

종이 기재(paper-based)의 허니콤은 전형적으로 (1) 노드 라인이라 불리는 소정의 라인을 따라 종이 시트에 접착제 수지를 도포하는 것, (2) 각각의 시트의 노드 라인이 인접한 시트에 대해 오프셋되는 상태로, 수개의 종이 시트들을 이들 노드 라인을 따라 부착시켜 적층체(stack)를 형성하는 것, (3) 적층체를 확장시켜, 한정된 셀 벽을 갖는 허니콤을 형성하는 것, (4) 허니콤을 액체 수지에 담금으로써 허니콤의 셀 벽을 구조용 수지(structural resin)로 함침시키는 것, 및 (5) 수지를 열로 경화시키는 것에 의해 형성된다. 린(Lin)의 미국 특허 제5,137,768호; 노모토(Nomoto)의 미국 특허 제5,789,059호; 및 노모토의 미국 특허 제6,544,622호는 고 모듈러스(modulus) 파라-아라미드 재료로부터 제조된 시트로부터 제조된 허니콤을 개시하고 있다. 이들 허니콤은 그들의 높은 강성 및 높은 강도 대 중량 비로 인해 구조용 응용에 대해 매우 높이 평가되고 있다. 일반적으로, 이들 허니콤은 파라-아라미드 섬유, 펄프 및/또는 다른 섬유질 재료에 더하여 결합제를 포함하는 종이로부터 제조된다.

[0003]

왕(Wang) 등의 미국 특허 제6,551,456호 및 제6,458,244호와, 니시무라(Nishimura) 등의 일본 특허 출원 공개 제61-58,193호는 폴리에스테르 섬유와 조합된 아라미드 섬유로부터 제조된 종이를 개시하고 있다. 이들 종이가 매우 개방된 또는 다공성인 구조를 가져서 열경화성 구조용 수지의 신속한 함침을 가능하게 한다는 것이 밝혀졌다.

[0004]

불행하게도, 이들 아라미드/폴리에스테르 종이가 허니콤을 위해 사용되는 경우, 수지에 대한 높은 다공성은 또한 종이를 통한 노드 라인 접착제 수지의 빠른 통과를 허용할 수 있다. 접착제가 종이의 표면에 인쇄되거나 도포될 때 종이의 표면 상에 실질적으로 남아 있고 반대 표면으로 종이를 통과하지 않을 것이 고도로 요구된다. 그렇지 않다면, 종이 시트들은 단순히 함께 접합되어 균일한 허니콤 구조체로 확장될 수 없다. 이러한 문제는 고성능 경량 항공기 허니콤에 대해 고도로 요구되는 75 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 얇은 종이에 대해 특히 중요하다.

[0005]

전형적으로, 접착제 노드 라인의 도포 또는 인쇄는 상대적으로 빠른 방법인 반면에, 구조용 수지의 함침은 다소

더 느린 방법이다. 따라서, 필요한 것은 구조용 수지의 전체적으로 양호한 함침을 유지하면서 접착제 수지에 의한 함침율을 조절할 수 있는 특성을 갖는 종이로 제조된 허니콤이다.

[0006] 발명의 간단한 개요

[0007] 본 발명은 종이를 포함하는 셀을 갖는 허니콤에 관한 것으로서, 상기 종이는 종이의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유를 총량을 기준으로, 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료, 및 테너당 600 그램(데시텍스당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함하며, 열가소성 재료의 총량의 적어도 30 중량%는 종이에서 이산된 필름-유사 입자들의 형태이고, 상기 입자는 필름 두께가 약 0.1 내지 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직한 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터이며, 필름-유사 입자들은 종이에서 고 모듈러스 섬유를 결합시키고, 종이는 2초 이상의 걸리 다공도(Gurley porosity)를 갖는다.

[0008] 일 실시 형태는 상기 허니콤을 포함하는 물품을 포함하는데, 이때 그러한 물품은 패널 또는 공기 역학적 구조체를 포함한다.

발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명은 고 모듈러스 섬유 및 열가소성 재료를 포함하는 종으로 제조된 허니콤에 관한 것으로, 여기서 열가소성 재료는 이산된 필름-유사 입자들 형태로 종이에 적어도 부분적으로 존재한다. 허니콤은, 노드 라인 접촉제 수지에 의한 용인될 수 없는 통과 없이, 많은 구조용 수지로 함침될 수 있다.

[0013] 도 1a는 허니콤의 하나의 예시이다. 도 1b는 도 1a에 도시된 허니콤의 직교 도면이고, 도 2는 허니콤의 3차원 도면이다. 육각형 셀(2)을 갖는 허니콤(1)이 도시되어 있다. 육각형 셀이 도시되어 있으나, 다른 기하학적 배열이 가능한데, 이때 정사각형 및 굴곡성-코어 셀이 다른 가장 통상적인 가능한 배열이다. 그러한 셀 유형은 당업계에 잘 알려져 있으며, 가능한 기하학적 셀 유형에 대한 추가적인 정보를 위해 문헌[Honeycomb Technology by T. Bitzer (Chapman (null) Hall, publishers, 1997)]을 참조할 수 있다.

[0014] 많은 실시 형태에서, 허니콤에는 구조용 또는 매트릭스 수지, 전형적으로는 허니콤의 셀 벽을 완전히 함침시키거나 포화시키거나 코팅하는 열경화성 수지가 구비된다. 상기 수지는 이어서 추가로 가교결합되거나 경화되어 허니콤에 대해 최종 특성(강성 및 강도)을 실현시킨다. 몇몇 실시 형태들에서, 이들 구조용 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0015] 허니콤의 셀 벽은 바람직하게는 고 모듈러스 섬유 및 열가소성 재료를 포함하는 종이로 형성된다. 몇몇 실시 형태들에서, "종이"라는 용어는 그의 통상적인 의미로 채용되며, 종래의 웨트-레이(wet-lay) 제지 공정 및 장비를 사용하여 제조된 부직 시트를 말한다. 그러나, 몇몇 실시 형태들에서 종이의 정의는 일반적으로, 결합제 재료를 필요로 하고 적당한 허니콤 구조체를 제공하기에 충분한 특성을 갖는 임의의 부직 시트를 포함한다.

[0016] 본 발명에 사용되는 종이의 두께는 허니콤의 최종 용도 또는 원하는 특성에 따르며, 몇몇 실시 형태들에서 전형적으로 25 내지 130 마이크로미터 (1 내지 5 밀(mil)) 두께이다. 몇몇 실시 형태들에서, 종이의 평량은 제곱 미터당 15 내지 200 그램 (제곱 야드당 0.5 내지 6 온스)이다.

[0017] 허니콤에 사용되는 종이는 종이의 열가소성 재료 및 고 모듈러스 섬유의 총량을 기준으로, 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료 및 데니어당 600 그램(데시텍스(dtex)당 550 그램) 이상의 모듈러스를 갖는 50 내지 95 중량부의 고 모듈러스 섬유를 포함한다. 열가소성 재료의 적어도 30 중량부는 필름 두께가 약 0.1 내지 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직한 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터인 이산된 필름-유사 입자들의 형태이다. 필름-유사 입자들은 종이에서 고 모듈러스 섬유를 위한 결합제로서 작용하며, 그들의 특성에 의해 2초 이상의 걸리 다공도를 갖는 종이를 생성한다.

[0018] 몇몇 실시 형태들에서, 고 모듈러스 섬유는 약 60 내지 80중량부의 양으로 종이에 존재하며, 몇몇 실시 형태들에서, 열가소성 재료는 20 내지 40 중량부의 양으로 종이에 존재한다.

[0019] 몇몇 실시 형태들에서, 두께에 수직한 열가소성 필름-유사 입자의 최대 치수는 최대 1.5 mm이다.

[0020] 종이는 또한 무기 입자를 포함할 수 있으며, 대표적인 입자에는 운모, 질석 등이 포함되고, 이들 입자의 첨가는 개선된 내화성, 열전도성, 치수 안정성 등과 같은 특성을 종이 및 최종 허니콤에 부여할 수 있다.

[0021] 본 발명에 사용되는 종이는 실험실용 스크린으로부터 푸어드리니어(Fourdrinier) 또는 경사 와이어 제지기 (inclined wire paper machine)와 같은 통상적으로 사용되는 기계를 포함한 상용 크기의 제지 기계까지의 임의

의 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. 최종 분산물은 또한 섬유의 분산물을 결합제 재료의 분산물과 조합함으로써 만들어질 수 있는데, 분산물은 선택적으로 무기 재료와 같은 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 결합제 재료가 섬유라면, 섬유는 먼저 고 모듈러스 섬유와의 혼합물을 제조함으로써 분산물에 첨가될 수 있거나, 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. 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 또는 다른 압력 힘에 의해 추가로 탈수되고, 잔류 액체를 증발시킴으로써 추가로 건조된다.

[0022] 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 종이로 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; 토크스키(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.

[0023] 일단 종이와 형성되면, 이는 바람직하게는 열 캘린더링(hot calendering)된다. 이는 종이의 밀도 및 강도를 증가시킬 수 있다. 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 방식으로 종이를 캘린더링하는 것은 또한 형성된 종이의 다공성을 감소시키며, 몇몇 바람직한 실시 형태들에서 허니콤에 사용되는 종이는 캘린더링된 종이다. 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 복사 히터 또는 비- 님형 롤(un-nipped roll)로부터와 같은 종이의 열처리가 수행될 수 있다.

[0024] 본 발명에 유용한 종이는 2초 이상의 걸리 다공도를 갖는다. 몇몇 실시 형태들에서, 종이는 2 내지 약 20초의 걸리 다공도를 가지며, 몇몇 바람직한 실시 형태들에서 종이는 약 5 내지 10 초의 걸리 다공도를 갖는다. 2초 미만의 다공도를 갖는 종이는 접착제 및 구조용 수지 둘 모두에 의한 종이의 비조절된 함침을 허용하는 것으로 여겨지는 반면에, 20초 초과와 다공도를 갖는 종이는 바람직한 것으로 여겨지지 않는데, 그 이유는 몇몇 경우에 낮은 다공도가 종이의 구조용 수지 함침을 허니콤의 침지(dipping)/함침 공정율이 매우 실용적이지 않게 하는 정도로 저지할 것이라고 여겨지기 때문이다.

[0025] 허니콤은 고 모듈러스 섬유를 포함하는데, 본 명세서에 사용된 바와 같이 고 모듈러스 섬유는 데니어당 600 그램(데시텍스당 550 그램) 이상의 인장 탄성률 또는 영률(Young's modulus)을 갖는 것들이다. 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 높은 수준의 기계적 특성을 최종 허니콤 구조체에 제공하도록 적어도 2%이다.

[0026] 바람직한 실시 형태에서, 고 모듈러스 섬유는 내열성 섬유이다. "내열성 섬유"는 섬유가 공기 중에서 분당 20℃의 비율로 500℃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 한계산소지수(Limiting Oxygen Index, LOI)를 가짐을 의미하며, 바람직한 LOI 범위는 약 26 이상이다.

[0027] 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. 플록은 일반적으로 연속 스핀 필라멘트(spun filament)를 특정 길이의 단편(piece)들로

절단함으로써 제조된다. 플록 길이가 2 밀리미터 미만이면, 이는 일반적으로 너무 짧아 종이에 충분한 강도를 제공할 수 없으며, 플록 길이가 25 밀리미터 초과이면, 균일한 웨트-레이드(wet-laid) 웨브를 형성하는 것이 매우 곤란하다. 5 마이크로미터 미만, 특히 3 마이크로미터 미만의 직경을 갖는 플록은 충분한 횡단면 균일성 및 재현성을 가지고서 생성하는 것이 곤란하며, 플록 직경이 20 마이크로미터 초과이면, 경량 내지 중간의 평량을 갖는 균일한 종이를 형성하는 것이 매우 곤란하다.

[0028] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "펄프"라는 용어는 스토크(stalk) 및 일반적으로 그로부터 연장되는 피브릴(fibril)을 갖는 고 모듈러스 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.

[0029] 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 일 실시 형태에서, 고 모듈러스 섬유는 아라미드 중합체, 특히 파라-아라미드 중합체로 제조된다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 고 모듈러스 섬유는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)이다.

[0030] 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 배향된(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 섬유 및 이들 섬유의 다양한 형태들은 미국 델라웨어주 윌밍턴 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.

[0031] 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.

[0032] 허니콤은 120℃ 내지 350℃의 용융점을 갖는 5 내지 50 중량부의 열가소성 재료를 구비한다. 열가소성 물질은 그의 전통적인 중합체 정의를 갖는 것으로 의도되는데, 이들 재료는 가열시 점성 액체의 방식으로 유동하고, 냉각시 고화되며, 후속 가열 및 냉각 단계에서 여러 번 가역적으로 그린다. 몇몇 다른 바람직한 실시 형태들에서, 열가소성 물질의 용융점은 180℃ 내지 300℃이다. 몇몇 다른 바람직한 실시 형태들에서, 열가소성 물질의 용융점은 220℃ 내지 250℃이다. 종이 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 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, 종이 120℃ 미만의 용융점을 갖는 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 한다.

[0033] 열가소성 재료는 허니콤에 사용되는 종이에서 고 모듈러스 섬유를 결합시킨다. 열가소성 재료는 플레이크(flake), 입자, 피브리드(fibrid), 플록, 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있다. 종이 내로 혼입된 경우, 이들 재료는 필름 두께가 약 0.1 내지 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직한 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터인 이산된 필름-유사 입자들을 형성할 수 있다. 바람직한 일 실시 형태에서, 두께에 수직한 입자의 최대 치수

는 최대 1.5 mm이다. 허니콤에 사용되는 종이 및 허니콤 자체는 이러한 이산된 필름-유사 입자들의 형태로 존재하는 적어도 30 중량%의 열가소성 재료를 갖는다. "이산된"은 입자들이 고 모듈러스 섬유라는 바다에 필름-유사 입자라는 섬을 형성하며, 필름-유사 입자들의 일부 중첩이 있을 수 있지만 이들이 종이의 평면 내에서 열가소성 재료의 연속적인 필름을 형성하지 않음을 의미한다. 이는 종이로 만들어진 허니콤 셀 벽을 함침시키는데 사용되는 임의의 매트릭스 수지의 비교적 완전한 이동을 가능하게 한다. 종이 및 허니콤에서의 그러한 입자의 존재 및 양은, 적합하게 제조되어 입자의 크기를 측정하고 단위 샘플 내에서의 입자의 평균 개수를 세기 위한 충분한 배율 하에서 관찰되는 종이 또는 허니콤의 샘플의 검사에 의한 것과 같은 광학적 방법에 의해 결정될 수 있다.

[0034] 본 발명에 유용한 열가소성 재료는 폴리에스테르, 폴리오레핀, 폴리아미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르-이미드, 폴리페닐렌 설파이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 재료를 포함한다.

[0035] 몇몇 바람직한 실시 형태들에서, 열가소성 재료는 폴리프로필렌 또는 폴리에스테르 중합체 및/또는 공중합체를 포함한다. 몇몇 실시 형태들에서, 폴리에스테르 중합체 플레이크 및 피브리드는 바람직한 결합체이지만, 전술된 바와 같은 이산된 필름-유사 입자들을 형성하는 임의의 재료가 사용될 수 있음이 의도된다. 결합체 분말이 사용되는 경우, 바람직한 결합체 분말은 코폴리에스테르 그릴텍스(Griltex) EMS 6E 접착제 분말과 같은 열가소성 결합체 분말이다.

[0036] 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 응고욕 내로 중합체 용액을 흐르게 함으로써 제조된다. 중합체 용액의 스트림은 중합체가 응고됨에 따라 격렬한 난류(turbulence) 및 전단력을 받게 된다.

[0037] 몇몇 실시 형태들에서, 본 발명에서 종이에 사용되는 바람직한 열가소성 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN) 중합체이다. 이들 중합체는 다이에틸렌 글리콜, 사이클로hex산 다이메탄올, 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 다이카복실산 및 에틸렌 글리콜로부터 공지된 중합 기술에 의해 얻어질 수 있다.

[0038] 다른 실시 형태들에서, 사용되는 바람직한 열가소성 폴리에스테르는 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. 본 발명에서 열가소성 재료로서 유용한 LCP는 최대 350°C의 용융점을 갖는다. 용융점은 시험 방법 ASTM D3418에 따라 측정된다. 용융점은 용융 흡열온도(endotherm)의 최대치로서 취해지며, 10°C/분의 가열율로의 두 번째 가열시 측정된다. 하나보다 많은 용융점이 존재한다면, 중합체의 용융점은 용융점들의 최고치로서 취해진다. 본 발명에 바람직한 LCP는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 해당 등급의 제니트(Zenite)(등록상표) 및 티코나 컴퍼니(Ticona Co.)로부터 입수가 가능한 벡트라(Vectra)(등록상표) LCP를 포함한다.

[0039] 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. 다른 바람직한 실시 형태에서, 다른 중합체는 윤활제 및 처리 조제로서 기능하는 것과 같은 작은 총량(5 중량% 미만)의 중합체를 제외하고는 열가소성 재료에 존재하지 않는다.

[0040] 본 발명의 일 실시 형태는 고 모듈러스 섬유 및 열가소성 재료를 포함하는 종이로 제조된 허니콤을 포함하는 물품이며, 여기서 열가소성 재료는 이산된 필름-유사 입자들 형태로 종이에 적어도 부분적으로 존재한다. 물품에

서 사용될 때, 허니콤은 원하는 경우에 구조적 구성요소로서 기능할 수 있다. 몇몇 바람직한 실시 형태들에서, 허니콤은 공기 역학적 구조체에서 적어도 부분적으로 사용된다. 몇몇 실시 형태들에서, 허니콤은 상용 여객기의 머리 상부 보관함(overhead storage bin) 및 날개로부터 동체로 이어지는 유선형 덮개(wing-to-body fairing)와 같은 것들에서 구조적 구성요소로서 유용하다. 허니콤의 경량의 구조적 특성으로 인해, 하나의 바람직한 용도는 보다 가벼운 중량이 물체를 공기를 통해 추진시키는 데 요구되는 연료 또는 동력의 절감을 가능하게 하는 공기 역학적 구조체에 있다.

[0041]

본 발명의 다른 실시 형태는 고 모듈러스 섬유 및 열가소성 재료를 포함하는 종이로 제조된 허니콤을 포함하는 패널이며, 여기서 열가소성 재료는 이산된 필름-유사 입자들 형태로 종이에 적어도 부분적으로 존재한다. 패널을 형성하기 위해 하나 이상의 면시트가 허니콤의 면에 부착될 수 있다. 면시트는 구조체에 완전성을 제공하며, 허니콤 코어의 기계적 특성을 실현하는 데 도움을 준다. 또한, 면시트는 셀의 재료를 보호하기 위해 허니콤의 셀을 밀봉시킬 수 있거나, 면시트는 셀의 재료를 유지시키는 데 도움을 줄 수 있다. 도 3은 면시트(6)가 접착제를 사용하여 일면에 부착된 허니콤(5)을 도시한다. 제2 면시트(7)가 허니콤의 반대면에 부착되며, 2개의 대향 면시트들이 부착된 허니콤은 패널을 형성한다. 원하는 바에 따라, 추가의 재료층(8)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 및/또는 탄소 및/또는 다른 고 강도 및 고 모듈러스 섬유를 함유한 천이 면시트 재료로서 유용하다.

[0042]

몇몇 실시 형태들에서, 허니콤은 미국 특허 제5,137,768호, 제5,789,059호, 제6,544,622호, 제3,519,510호, 및 제5,514,444호에 기술된 것들과 같은 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 허니콤 제조 방법은 일반적으로 고 모듈러스 종이의 일 표면 상에 소정 폭 및 피치의 다수의 접착제 라인(노드 라인)의 도포 또는 인쇄와, 이어서 접착제의 건조를 필요로 한다. 전형적으로, 접착제 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지 및 다른 수지로부터 선택되지만, 열경화성 수지가 사용되는 것이 바람직하다.

[0043]

노드 라인의 도포 후에, 고 모듈러스 종이는 소정 간격으로 절단되어 복수의 시트를 형성한다. 절단된 시트들을 각각의 시트가 피치의 절반만큼 또는 도포된 접착제의 간격의 절반만큼 다른 시트에 대해 변위되도록, 상하 방향으로 적층한다. 그리고 나서, 적층된 고 모듈러스 섬유-함유 종이 시트 각각은 압력 및 열을 가하는 것에 의해 노드 라인을 따라 서로 접합된다. 그리고 나서, 접합된 시트들은 시트의 평면에 수직인 방향으로 잡아당겨져 이격되거나 확장되어 셀을 갖는 허니콤을 형성한다. 결과적으로, 형성된 허니콤 셀은 다수의 라인을 따라 서로 접합되어 확장된 종이 시트들로 만들어지는 셀 벽에 의해 분리된 중공 원주형 셀의 평면형 조립체로 구성된다.

[0044]

몇몇 실시 형태들에서, 허니콤은 이어서 확장된 후에 전형적으로 구조용 수지로 함침된다. 전형적으로, 이는 확장된 허니콤을 열경화성 수지의 욕 내에 침지시킴으로써 달성되지만, 확장된 허니콤을 코팅하고 완전히 함침시키고/시키거나 포화시키기 위해 스프레이와 같은 다른 수지 또는 수단이 채용될 수 있다. 허니콤이 수지로 완전히 함침된 후에, 수지는 이어서 포화된 허니콤을 가열하여 수지를 가교결합시킴으로써 경화된다. 일반적으로, 이러한 온도는 많은 열경화성 수지에 대해 150℃ 내지 180℃의 범위 내이다.

[0045]

수지 함침 및 경화 전 또는 후의 허니콤은 슬라이스(slice)로 절단될 수 있다. 이러한 방식으로, 허니콤의 큰 블록으로부터 허니콤의 다수의 얇은 섹션(section) 또는 슬라이스가 얻어질 수 있다. 허니콤은 일반적으로 허니콤의 셀형 특성이 보존되도록 셀 에지의 평면에 수직하게 슬라이스 절단된다.

[0046]

허니콤은 무기 입자들을 추가로 포함할 수 있으며, 입자 형상, 특정 종이 조성, 및/또는 다른 이유에 따라, 이들 입자는 제지 동안에 종이 내로 혼입되거나(예를 들어, 운모 플레이크, 질석 등), 또는 이들은 매트릭스 또는 구조용 수지 내로 혼입될 수 있다(예를 들어, 실리카 분말, 금속 산화물 등).

[0047]

시험 방법

[0048]

종이에 대한 걸리 다공도는 TAPPI T460에 따라 1.22 kPa의 압력차를 사용하여 종이의 대략 6.4 제곱 센티미터 원형 영역에 대해 실린더 변위 100 밀리미터당 초 단위의 공기 저항을 측정함으로써 결정된다.

[0049]

섬유 데니어는 ASTM D1907을 사용하여 측정된다. 섬유 모듈러스, 강인성, 및 연신율은 ASTM D885를 사용하여 측정된다. 종이 밀도는 ASTM D374에 의해 측정된 종이 두께 및 ASTM D646에 의해 측정된 평량을 사용하여 계산

된다.

실시예

- [0050] 하기의 실시예는 열가소성 재료의 이산된 필름-유사 입자들이 적당히 형상화된 원재료를 선택하는 것(실시예 1)에 의해 또는 열가소성 재료의 원래의 형상을 제지 공정에서의 최적 단계에 의해 원하는 필름-유사 형상으로 변환시키는 것(실시예 2)에 의해 최종 종이 구조 내로 혼입될 수 있음을 증명한다. 비교예 1 및 비교예 2는, 이산된 필름-유사 입자들이 종이 조성물에 초기에 혼입되지 않거나 제지 공정 동안에 종이에서 생성되지 않는다면, 걸리 다공도 수가 너무 낮을 것이고 노드 라인 접착제가 종이 두께를 쉽게 통과하여 양호한 품질의 허니콤을 제조하는 것을 곤란하게 하거나 불가능하게 할 것임을 예시한다.
- [0051] 실시예 1
- [0052] 52 중량%의 파라-아라미드 플록, 18 중량%의 파라-아라미드 펄프, 10 중량%의 폴리에스테르 플록, 및 20 중량%의 폴리에스테르 피브리드의 조성을 갖는 아라미드/열가소성 물질 종이를 약 150℃의 온도를 갖는 가열된 실린더(캔(can))로 이루어진 건조 섹션이 구비된 종래의 웹트-레이 종이 형성 장비에서 형성한다. 따라서, 종이는 70 중량%의 고 모듈러스 섬유 및 30 중량%의 열가소성 재료를 함유한다.
- [0053] 파라-아라미드 플록은 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(듀폰)에 의해 상표명 케블라(등록상표) 49로 판매되는 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드) 섬유이고, 필라멘트당 1.5 데니어(필라멘트당 1.7 데시텍스)의 공칭 필라멘트 선밀도 및 6.7 mm의 공칭 절단 길이를 갖는다. 이 섬유는 약 930 그램/데니어 (850 그램/데시텍스)의 인장 탄성률, 약 24 그램/데니어 (22 그램/데시텍스)의 인장 강도, 및 약 2.5%의 연신율을 갖는다. 파라-아라미드 펄프는 또한 듀폰에 의해 상표명 케블라(등록상표)로 판매되는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 펄프 유형 1F361이다. 폴리에스테르 플록은 미국 캔자스주 위치타 소재의 인비스타 컴퍼니(Invista Company)에 의해 판매되고 2.1 dpf (2.4 dtex)의 공칭 필라멘트 선밀도 및 6 mm 길이의 공칭 절단 길이를 갖는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 플록 106A75이다. 폴리에스테르 피브리드는 80%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 20%의 폴리에틸렌 아이소프탈레이트를 함유한 공중합체를 이용하여 미국 특허 제 2,999,788호의 실시예 176에 기술된 방법으로부터 취득될 수 있다. 피브리드의 평균 두께는 약 1 마이크로미터이고, 피브리드의 얇은 평면 내의 최소 치수는 약 40 마이크로미터이며, 평면 내의 최대 치수는 약 1.3 mm이다.
- [0054] 형성후, 종이를 1200 N/cm의 넓에서의 선압력을 가지고 260℃의 온도에서 작동하는 2개의 금속 캘린더 롤들의 넓에서 캘린더링한다. 최종 종이는 31 g/m²의 평량, 38 마이크로미터(1.5 밀)의 두께, 및 5초의 측정된 걸리 다공도를 갖는다.
- [0055] 그리고 나서, 하기의 방식으로, 캘린더링된 종이로부터 허니콤을 형성한다. 접착제 수지의 노드 라인을 접착제의 라인의 폭이 1.78 mm가 되는 상태로 종이 표면에 도포한다. 피치, 또는 하나의 라인의 시작 부분과 다음 라인의 시작 부분 사이의 직선 거리는 5.33 mm이다. 접착제 수지는 셸 케미칼 컴퍼니(Shell Chemical Co.)에 의해 판매되는 에폰(Epon) 826으로 식별되는 70 중량부의 에폭시 수지와; 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 월밍턴 케미칼 코퍼레이션(Wilmington Chemical Corp)에 의해 판매되는 헬록시(Helox) 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 오븐에서 130℃로 6.5분간 종이 상에서 부분적으로 건조시킨다. 접착제의 주목할만한 관통(strike through)이 종이 상에서 관찰되지 않는다.
- [0056] 접착제 노드 라인을 갖는 시트를 노드 라인에 평행하게 절단하여 50개의 보다 작은 시트들을 형성한다. 절단된 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. 그리고 나서, 시트 적층체를 140℃의 제1 온도에서 30분간 그리고 이어서 177℃의 온도에서 40분간 345 kPa에서 열간가압하여 접착제 노드 라인이 용융되게 하며, 열을 일단 제거하면 이때 접착제는 경화하여 시트들을 서로 접합시킨다. 그리고 나서, 확장 프레임을 사용하여, 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.

[0057] 확장된 허니콤을 이어서 듀레즈 코포레이션(Durez Corporation)으로부터의 페놀 수지 플라이오펜(PLYOPHEN) 23900의 용액을 포함하는 함침욕 내에 둔다. 수지로 함침한 후에, 허니콤을 함침욕으로부터 꺼내어 고온 공기를 이용하여 건조로에서 건조시킨다. 허니콤을 이러한 방식으로 실온으로부터 82℃까지 가열하고 나서, 이 온도를 15분간 유지한다. 그리고 나서, 온도를 121℃로 증가시키고, 이 온도를 추가의 15분간 유지한 후에, 온도를 182℃까지 증가시키고 이 온도에서 60분간 유지한다. 그후에, 함침 및 건조 공정을 한 번 더 반복한다. 최종 허니콤은 약 40 kg/m³의 벌크 밀도(bulk density)를 갖는다.

[0058] 비교예 1

[0059] 30 중량%의 열가소성 재료가 전적으로 실시예 1에서 언급된 폴리에스테르 플록인 것을 제외하고는 실시예 1에서 처럼 웨트-레이 및 캘린더링을 통해 종이를 제조한다. 최종 종이는 31 g/m²의 평량, 41 마이크로미터 (1.6 밀)의 두께 및 약 0.3초의 걸리 다공도를 갖는다. 이러한 종이의 다공도는 실시예 1의 노드 라인 접착제가 종이를 통과하도록 할 것이고 균일한 허니콤을 제조하기 위한 시트 적층체의 확장을 방해하도록 하는 것이다.

[0060] 실시예 2

[0061] 50 중량%의 파라-아라미드 플록 및 50 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플록의 조성을 갖는 아라미드/열가소성 물질 종이를 약 260℃의 공기 온도에서 작동하는 통풍 건조기(thru-air dryer)로 이루어진 건조 섹션이 구비된 종래의 웨트-레이 종이 형성 장비에서 형성한다. 따라서, 종이는 50 중량%의 고 모듈러스 섬유 및 50 중량%의 열가소성 재료를 함유한다. 파라-아라미드 플록 및 폴리에스테르 플록은 실시예 1에서와 동일하다. 형성후, 종이를 실시예 1에서처럼 캘린더링한다.

[0062] 최종 종이는 85 g/m²의 평량, 102 마이크로미터 (4.0 밀)의 두께 및 4초의 걸리 다공도를 갖는다. 건조 섹션에서의 높은 열의 사용은 종이의 약 40%의 열가소성 폴리에스테르 플록을 부분적으로 연화시키거나 액화시키며, 캘린더링후에 열가소성 재료는 필름 두께가 약 0.5 내지 약 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직한 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터인 이산된 필름-유사 입자들의 형태이다.

[0063] 실시예 1의 동일한 접착제의 노드 라인을 2.67 mm의 폭 및 8.0 mm의 피치로 도포한다는 것을 제외하고는, 노드 라인을 상기 실시예에서처럼 종이 표면에 도포한다. 접착제의 주목할만한 관통이 관찰되지 않는다. 실시예 1의 단계들을 반복하여 허니콤을 확장시키고 나서, 허니콤을 실시예 1에서와 동일한 열경화성 수지로 함침시킨 다음에, 수지를 건조 및 경화시키지만, 본 실시예에서는 함침 및 건조 사이클을 총 12회 반복하였다. 최종 허니콤은 약 130 kg/m³의 벌크 밀도를 갖는다.

[0064] 비교예 2

[0065] 건조 섹션이 실시예 1에서 언급된 260℃와 대비하여 150℃에서 작동하는 통풍 건조기로 이루어진 것을 제외하고는 실시예 1에서처럼 웨트-레이 및 캘린더링을 통해 종이를 제조한다. 최종 종이는 85 g/m²의 평량, 102 마이크로미터 (4.0 밀)의 두께 및 1초의 걸리 다공도를 갖는다. 검사시, 최종 종이에서의 단지 약 5%의 열가소성 재료만이, 필름 두께가 약 0.5 내지 약 5 마이크로미터이고 상기 두께에 수직한 최소 치수가 적어도 30 마이크로미터인 이산된 필름-유사 입자들의 형태이다.

[0066] 접착제의 노드 라인을 실시예 2에서처럼 종이 표면에 도포하지만, 접착제의 주목할만한 관통이 관찰된다. 실시예 2의 허니콤 제조 방법을 반복하지만, 시트 적층체를 확장하는 데 있어서의 곤란함 및 생성된 상당한 양의 개방되지 않은 셀 및 손상된 셀로 인해 사용가능한 허니콤이 얻어지지 않는다.

도면의 간단한 설명

삭제

도면

삭제