



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월13일

(11) 등록번호 10-2077343

(24) 등록일자 2020년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/04 (2006.01) C08K 3/00 (2018.01)

C08K 5/29 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0042217

(22) 출원일자 2013년04월17일

심사청구일자 2018년04월03일

(65) 공개번호 10-2013-0138098

(43) 공개일자 2013년12월18일

(30) 우선권주장

13/492,861 2012년06월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US07262260 B2*

US20040229996 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더 보잉 컴파니

미국, 일리노이스 60606, 시카고, 100 노스 리버
사이드 플라자

(72) 발명자

샤프, 리차드 이.

미국 미주리 63304 웰던 스프링 메르겐탈 코트
5980

노악, 앤드류 피.

미국 캘리포니아 90025 로스앤젤레스 #108 사우스
살타르 애버뉴 1525

저우, 차오인

미국 캘리포니아 91708 치노 크로스워드 애버뉴
16011

(74) 대리인

강철중, 김윤배

전체 청구항 수 : 총 15 항

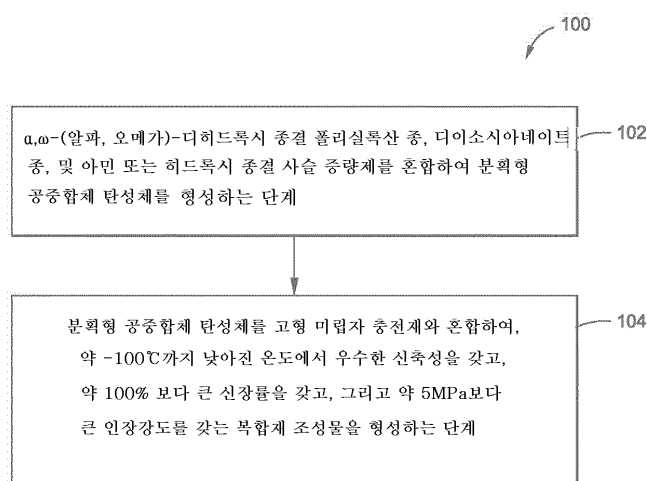
심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 신축성 저온 충전 복합재 조성물, 코팅 및 방법

(57) 요약

본 발명은 신축성, 저온, 충전 복합재 조성물 및 그 복합재 조성물의 합성법을 제공한다. 복합재 조성물은 α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 갖는 분획형 공중합체 탄성체를 갖는다. 복합재 조성물은 추가로 고휘형 미립자 충전제를 갖는다. 복합재 조성물은 약 -100°C 까지 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100%보다 큰 신장률을 갖고, 약 5MPa보다 큰 인장강도를 갖는다.

대표도 - 도10



명세서

청구범위

청구항 1

α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중;

다이소시아네이트 중; 및

아민 또는 히드록시 말단 사슬 증량제를 포함하는 분획형 공중합체 탄성체;

고형 미립자 충전재; 및

보강 충전재로서의 발연 실리카;

를 포함하는 신축성 저온 충전 복합재 조성물로, 상기 복합재 조성물은 -100°C 까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 100 %보다 높은 신장률을 갖고, 그리고 5 MPa보다 큰 인장 강도를 갖는 복합재 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종은 폴리(디메틸실록산) (PDMS), 폴리(디페닐-코-디메틸실록산), 폴리(메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산), 폴리(메틸-n-옥틸실록산), 폴리(디-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-헥실실록산), 폴리(디-n-프로필실록산), 폴리(메틸-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-부틸실록산), 폴리(디-n-부틸실록산), 폴리(메틸-n-프로필실록산), 폴리(메틸에틸실록산), 폴리(메틸히드리도실록산) 및 폴리디에틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 복합재 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종이 폴리(디메틸실록산) (PDMS)인 복합재 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종이 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 30 중량% 내지 80 중량%의 양으로 존재하는 복합재 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 다이소시아네이트 종은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (HMDI), 시클로알킬 기재 다이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-다이소시아네이트 (TDI), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (MDI) 및 이소포론 다이소시아네이트 (IDI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 복합재 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 다이소시아네이트 종은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 5 중량% 내지 40 중량%의 양으로 존재하는 복합재 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는, 평균분자량이 400 그램/몰(g/mol) 내지 5000 g/mol인 선형 α , ω -(알파, 오메가) 아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머 종인 복합재 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 선형 α , ω -(알파, 오메가) 아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머 종은 올리고머 디올 또는 아민 폴리에테르, 선형 폴리에테르, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체, 선형 폴리카보네이트, 및 그들 중 두 가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 복합재 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체이고; 그리고, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 10 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 복합재 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 디이소시아네이트 종과 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제의 결합은 하나 이상의 경질 분획을 포함하고, 그리고 추가로 하나 이상의 경질 분획은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 5 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 복합재 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 고형 미립자 충전제는 분쇄된 또는 분말화된 금속, 분쇄된 또는 분말화된 염, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물, 분쇄된 또는 분말화된 탄소, 분쇄된 또는 분말화된 세라믹, 그리고 그들 중 두 가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 복합재 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 고형 미립자 충전제는 복합재 조성물의 총 부피%(vol%)를 기준으로, 5 부피% 내지 70 부피%의 양으로 존재하는 복합재 조성물.

청구항 13

신축성, 저온, 충전형 복합재 조성물의 제조방법으로,

분획형 공중합체 탄성체를 형성하기 위해, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 혼합하는 단계; 및

-100℃까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 100% 보다 큰 신장률을 갖고, 그리고 5MPa보다 큰 인장강도를 갖는 복합재 조성물을 형성하기 위해, 분획형 공중합체 탄성체를 고형 미립자 충전제와 혼합하고 보강 충전재로서 발연 실리카를 첨가하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 분획형 공중합체 탄성체를 고형 미립자 충전제와 혼합하는 것은, 분획형 공중합체 탄성체와 고형 미립자 충전제의 혼합물의 총 부피%를 기준으로, 고형 미립자 충전제를 5 부피% 내지 70 부피%의 양으로 혼합하는 것을 포함하는 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서, 확대된 빙점하 온도에 노출될 표면에 분사 코팅법으로 적용하기 위해, 복합재 조성물을 용액으로 제제화하는 것을 더욱 포함하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분획형 공중합체들을 사용한 복합재 조성물, 코팅 및 방법에 관한 것으로, 특히 분획형 공중합체 탄성중합체 및 고형 미립자 충전제를 사용한 복합재 조성물, 코팅 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄성체 재료는 -50℃ 미만과 같은, 저온의 빙점하 환경에서의 사용을 포함하여 광범위한 분야에서 요구된다. 높은 신장 및 인장 강도 둘 다를 통해 높은 인성도를 증명할 수 있는 능력을 갖춘 탄성체 재료는 우주항공 환경과

같은, 매우 낮은 온도가 일반적인 다양한 환경에서 적용된다.

[0003] 그러나, 많은 공지의 탄성체들은 탄성체들을 경직시키고 깨지기 쉽게 하는 중합체 종들을 포함하기 때문에 저온에서 그들의 유리한 탄성 특성을 유지할 수 없다. 이에 더하여, 폴리실록산과 같은 저온에서 개별적으로 유연성을 유지할 수 있는 공지의 탄성 중합체는 저온에서 기계적 강도가 감소될 것이다. 공지의 탄성중합 시스템은 저온에서 유리전이온도(Tg)의 시작으로 인해 재료의 중합체 사슬로부터 극적인 경직을 나타낼 것이다. Tg 이하에서, 탄성체들은 냉동 후 10 내지 100 배의 모듈러스의 갑작스러운 증가를 경험하고, 이것은 재료를 단단하게 하고 깨지기 쉽게 한다. 항공기 외부 표면에 일반적으로 사용되는 실리콘 또는 폴리우레탄으로 구성된 많은 수지들은 -30℃ 내지 -40℃에서 이러한 전이를 겪을 것이다. 그러나, 높은 고도에서의 온도는 종종 이 범위보다 훨씬 낮으므로, 더 낮은 온도에서 유연성을 유지할 수 있는 대체체를 찾는 것이 바람직하다.

[0004] 10~100 nm(나노미터) 범위의 미립자 충전재의 첨가는 탄성체의 기계적 특성에 유익한 효과를 가질 수 있고 이들은 통상적으로 "보강 충전재"로 불린다. 그러나, 1~100 μm (마이크로미터) 범위와 같은 더 큰 입자들은, 이들 입자가 종종 전체적인 복합체에 추가의 기능성을 부여하기에 바람직할 수는 있지만, 탄성체의 기계적 특성에 해로운 효과를 가질 수 있다. 더욱이, 몇몇 탄성체 재료들이 더 낮은 Tg를 갖는 반면, 이들은 높은 수준의 고품 충전재와 혼합된 용액에서 처리되고 차량 규모 면적에 쉽게 적용될 수 없다.

[0005] 이에 더하여, 분획형 폴리우레아 실리옥산의 기계적 특성을 향상시키기 위한 폴리에테르 화합물의 사용에 관한 공지의 시스템과 방법들이 존재한다. 그러나, 이들 재료는 실리콘과 우레아 경화 분획 사이의 잔기에 사슬 증량제 또는 치유제로부터 제2 연화 분획 블록으로서 폴리에테르 화합물을 사용하고, 그러므로 다른 사슬 백본 구조를 생산한다. 이와 같은 중간체 폴리에테르 분획은 대략 -50℃의 더 높은 유리전이온도 (Tg)를 갖는 구조적 요소를 중합체 시스템에 도입하여, 그보다 높은 온도에서는 재료가 탄성인 낮은 온도가 되도록 한다. 더욱이, 이들 재료에 충전재를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0006] 또한, 탄성체 재료를 편리하게 제조될 수 있고 현장에 적용할 수 있는 발포체로 제제화되도록 할 수 있는 것이 바람직하다. 이것은 허용가능한 기간에 걸쳐 저장될 수 있고 안정한 전구체 성분을 요구할 것이다. 일단 결합되면, 탄성체 전구체는 허용가능한 가용시간을 입증할 수 있고 또는 편리하게 적용할 수 있는 매질에서 현탁될 것이다. 개개의 성분들의 낮은 일반 독성, 우주항공 환경에서 일반적으로 발견되는 유체에 대한 화학적 내성, 및 충전재와 결합할 수 있는 능력이 또한 바람직하다.

[0007] 따라서, 전형적인 탄성 특성을 유지할 수 있고, 저온, 부담되는 환경에서 높은 수준의 인성을 계속 증명할 수 있는 충전형 복합체에 대한 요구와 더불어 공지의 조성물, 코팅 및 방법보다 유리함을 제공하는 신축성, 저온, 충전형 복합체 조성물이 요구된다.

발명의 내용

[0008] 전형적인 탄성 특성을 유지할 수 있고 저온, 부담되는 환경에서 인성을 높은 정도로 계속 증명할 수 있는 충전형 복합체에 대한 요구, 뿐만 아니라 신축성, 저온 충전형 복합체 조성물, 코팅 및 방법에 대한 요구가 만족된다. 신축성, 저온, 충전형 복합체 조성물, 코팅, 및 방법의 구현에는 아래의 상세한 설명에서 더욱 상세히 논의되는 수많은 이점을 제공한다.

[0009] 본 명세서의 구현예에서, 신축성, 저온, 충전 복합체 조성물이 제공된다. 복합체 조성물은 α , ω (알파, 오메가)-디히드록시 종결(terminated) 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함하는 분획형 공중합체 탄성중합체를 포함한다. 복합체 조성물은 추가로 고품 미립자 충전재를 포함한다. 복합체 조성물은 약 -100℃까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100% 보다 큰 신장률을 갖고, 그리고 약 5MPa(메가파스칼)보다 큰 인장강도를 갖는다.

[0010] 본 명세서의 또 다른 구현예에서, 신축성, 저온, 충전 복합체 코팅이 제공된다. 코팅은 분획형 공중합체 탄성체와 고품 미립자 충전재를 포함하는 복합체 조성물을 포함한다. 분획형 공중합체 탄성체는 α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함한다. 코팅은 약 -100℃까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100% 보다 큰 신장률을 갖고, 그리고, 약 5MPa보다 큰 인장강도를 갖는다.

[0011] 또 다른 구현예에서, 신축성, 저온, 충전 복합체 조성물을 합성하는 방법이 제공된다. 본 방법은 α , ω -디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 혼합하여 분획형 공중합체 탄성체를 형성하는 것을 포함한다. 본 발명은 추가로 분획형 공중합체 탄성체를 고품 미립자 충전재와

혼합하여 복합재 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 복합재 조성물은 약 -100℃까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100%보다 큰 신장률을 갖고, 그리고 약 5MPa보다 큰 인장강도를 갖는다.

[0012] 본 발명의 또 다른 면에서, α , ω -디히드록시 종결 폴리실록산 중; 디이소시아네이트 중; 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함하는 분획형 공중합체 탄성체; 그리고 고휘 미립자 충전재를 포함하는 신축성, 저온, 충전형 복합재 조성물이 제공되고, 여기서 복합재 조성물은 약 -100℃까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100%보다 큰 신장률을 갖고, 그리고 약 5MPa보다 큰 인장 강도를 갖는다.

[0013] 유리하기는, α ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 폴리(디메틸실록산)(PDMS), 폴리(디페닐-코-디메틸실록산), 폴리(메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산), 폴리(메틸-n-옥틸실록산), 폴리(디-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-헥실실록산), 폴리(디-n-프로필실록산), 폴리(메틸-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-부틸실록산), 폴리(디-n-부틸실록산), 폴리(메틸-n-프로필실록산), 폴리(메틸에틸실록산), 폴리(메틸하이드리도실록산) 및 폴리디에틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 α ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 폴리(디메틸실록산)(PDMS)이고; 여기서 α ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 30 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 존재하고; 여기서, 디이소시아네이트 중은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)(HMDI), 시클로알킬 기재 디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 (TDI), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트 (IDI)로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 디이소시아네이트 중은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)(HMDI)이고; 여기서 이소시아네이트 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재하고; 여기서 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는, 약 400 그램/몰(g/mol) 내지 약 5000 g/mol의 평균 분자량을 갖는 선형 α , ω -(알파, 오메가)아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머중이고; 여기서 선형 α ω -(알파, 오메가)아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머중은 올리고머 디올 또는 아민 폴리에테르, 선형 폴리에테르, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체, 선형 폴리카보네이트, 및 그들 중 두 가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체이고; 여기서 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하고; 여기서 디이소시아네이트 종과 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제의 결합은 하나 이상의 경질 분획을 포함하고, 그리고 추가로 하나 이상의 경질 분획은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 5 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재하고; 여기서 고휘 미립자 충전재는 분쇄된 또는 분말화된 금속, 분쇄된 또는 분말화된 염, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물, 분쇄된 또는 분말화된 탄소, 분쇄된 또는 분말화된 세라믹, 및 그들 중 두 가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그리고 고휘 미립자 충전재는 복합재 조성물의 총 부피%(vol%)를 기준으로 5 부피% 내지 약 70 부피%의 양으로 존재한다.

[0014] 본 명세서의 또 다른 면에서, 분획형 공중합체 탄성체와 고휘 미립자 충전재를 포함하는 복합재를 포함하는 신축성, 저온, 충전형 복합재 코팅이 제공되고, 상기 분획형 공중합체 탄성체는 α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중; 디이소시아네이트 중; 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함하고, 여기서 코팅은 약 -100℃까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100%보다 큰 신장률을 갖고, 그리고 약 5MPa보다 큰 인장강도를 갖는다.

[0015] 유리하기는, α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산중은 폴리(디메틸실록산)(PDMS), 폴리(디페닐-코-디메틸실록산), 폴리(메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산), 폴리(메틸-n-옥틸실록산), 폴리(디-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-헥실실록산), 폴리(디-n-프로필실록산), 폴리(메틸-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-부틸실록산), 폴리(디-n-부틸실록산), 폴리(메틸-n-프로필실록산), 폴리(메틸에틸실록산), 폴리(메틸히드리도실록산), 및 폴리디에틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 디이소시아네이트 중은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)(HMDI), 시클로알킬 기재 디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-이소시아네이트 (TDI), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(MDI), 및 이소포론 디이소시아네이트 (IDI)로 이루어진 군으로부터 선택되고; 아민 종결 사슬 증량제는 올리고머 디올 또는 아민 폴리에테르, 선형 폴리에테르, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체, 선형 폴리카보네이트 및 그들 중 2 가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 선형 α , ω -(알파, 오메가)아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머 중이고; 그리고 여기서 고휘 미립자 충전재는 분쇄된 또는 분말화된 금속, 분쇄된 또는 분말화된 염, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물, 분쇄된 또는 분말화된 카본, 분쇄된 또는 분말화된 세라믹; 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0016] 본 명세서의 또 다른 면에서, 신축성, 저온, 충전형 복합재 조성물을 합성하는 방법이 제공되고, 상기 방법은:
- [0017] α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종, 디이소시아네이트종, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 혼합하여 분획형 공중합체 탄성체를 형성하고; 그리고
- [0018] 상기 분획형 공중합체 탄성체를 고형 미립자 충전재와 혼합하여, 약 -100°C 까지 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100% 보다 큰 신장률을 갖고, 그리고 약 5MPa보다 큰 인장 강도를 갖는 복합재 조성물을 형성하는 것을 포함한다.
- [0019] 유리하기는, 분획형 공중합체 탄성체를 고형 미립자 충전재와 혼합하는 것은 분획형 공중합체 탄성체와 고형 미립자 충전재의 혼합물의 총 부피(vol%)를 기준으로 5 부피% 내지 약 70 부피%의 양으로 고형 미립자 충전재를 혼합하는 것을 포함하고; 여기서 분획형 공중합체 탄성체를 고형 미립자 충전재와 혼합하는 것은 추가로 보강 충전재로서 발연(fumed) 실리카를 첨가하는 것을 포함하고; 그리고 추가로 복합재 조성물을 분사 코팅법으로 확장된 빙점하 온도에 노출될 표면에 적용을 위해 용액으로 제제화하는 것을 포함한다.
- [0020] 논의된 특성, 기능 및 장점들은 본 명세서의 여러 구현예에서 독립적으로 달성될 수 있고, 또는 다음의 설명 및 도면을 참조로 더욱 상세히 또 다른 구현예와 결합될 수 있다.
- [0021] 본 명세서는 바람직하고 예시적인 구현예를 설명하는 첨부된 도면과 함께 다음의 상세한 설명을 참조로 더 잘 이해될 수 있지만, 이것은 필요에 따라 일정 규모로 그려진 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1a는 본 명세서의 복합재 조성물에 관한 하나 이상의 구현예에서 사용된 폴리(디메틸실록산)(PDMS)의 화학구조를 나타낸다.
- 도 1b는 본 명세서의 복합재 조성물에 관한 하나 이상의 구현예에서 사용된 디이소시아네이트 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트)의 화학구조를 나타낸다.
- 도 1c는 본 명세서의 복합재 조성물에 관한 하나 이상의 구현예에서 사용된 아민 종결 사슬 증량제의 화학구조를 나타낸다.
- 도 1d는 본 명세서의 복합재 조성물에 관한 하나 이상의 구현예에서 사용된 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체의 아민 종결 사슬 증량제의 화학구조를 나타낸다.
- 도 2는 본 명세서의 복합재 조성물에 관한 하나 이상의 구현예에서 사용된 중합체 성분들의 조성 범위를 나타내는 표이다.
- 도 3은 본 명세서의 비충전 복합재 조성물의 기계적 행동을 나타내는 표이다.
- 도 4는 본 명세서의 충전 복합재 조성물의 기계적 행동을 나타내는 표이다.
- 도 5는 도 3의 비충전 복합재 조성물의 온도에 대한 모듈러스 행동을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 도 4의 충전 복합재 조성물의 온도에 대한 모듈러스 행동을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 도 4의 충전 폴리우레탄과 충전 샘플 3의 복합재 재료 조성물의 시간에 대한 모듈러스 행동을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 도 7에 나타난 충전 폴리우레탄과 충전 샘플 3의 복합재 재료 조성물의 담금(soak) 온도, 담금 지속시간 및 최종 모듈러스를 나타내는 표이다.
- 도 9는 유체 노출 후 본 명세서의 충전 복합재 조성물의 부피비율 변화를 나타내는 표이다.
- 도 10은 본 명세서의 신축성, 저온, 충전 복합재 조성물을 합성하는 방법의 구현예의 흐름도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 기재된 구현예는 첨부 도면을 참조로 더욱 자세히 기재될 것이지만, 도면은 기재된 구현예의 전부가 아닌 일부만을 나타낸다. 참으로, 몇몇 다른 구현예들이 제공될 것이지만, 본 명세서에 기재된 구현예로 제한되는 것은 아니다. 오히려 이들 구현예는 본 명세서를 완전하게 하고 본 분야의 당업자에게 본 명세서의 범위를 완전히 전달할 수 있도록 제공된다.

- [0024] 신축성, 저온, 충전 복합재 조성물, 코팅, 및 방법의 구현예가 제공된다. 기재된 구현예들은 항공 및 항공우주 비행기 및 차량, 선박, 회전날개 항공기, 자동차, 트럭, 빌딩 구조물, 및 기타 차량 및 탈것들 용의 복합부재에 또는 복합부재 상에 사용될 수 있다. 광범위한 온도에 걸쳐 신축성과 함께 인장 강도의 두 가지 특성이 결합된 복합재 조성물, 코팅, 및 방법이 제공된다.
- [0025] 한 구현예에서, 신축성, 저온, 충전 복합재 조성물이 제공된다. 복합재 조성물은 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함하는 분획형 공중합체 탄성체를 포함한다. 복합재 조성물은 추가로 고휘점 미립자 충전제를 포함한다. 복합재 조성물은 약 -100°C 까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100% 보다 큰 신장률을 갖고, 약 5 MPa보다 큰 인장강도를 갖는다.
- [0026] 분획형 공중합체 탄성체는 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중을 포함한다. α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 바람직하기는, 폴리(디메틸실록산) (PDMS), 폴리(디페닐-코-디메틸실록산), 폴리(메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산), 폴리(메틸-n-옥틸실록산), 폴리(디-n-페닐실록산), 폴리(메틸-n-헥실실록산), 폴리(디-n-프로필실록산), 폴리(메틸-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-부틸실록산), 폴리(디-n-부틸실록산), 폴리(메틸-n-프로필실록산), 폴리(메틸에틸실록산), 폴리(메틸히드ريد실록산), 폴리디에틸실록산, 또는 또 다른 안정한 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중으로 이루어진다. 더욱 바람직하기는, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 폴리(디메틸실록산)(PDMS)이다. 도 1a는 본 명세서의 복합재 조성물의 하나 이상의 구현예에서 사용된 폴리(디메틸실록산)(PDMS)의 화학구조를 나타낸다.
- [0027] 도 2는 본 명세서의 복합재의 하나 이상의 구현예에서 사용된 중합체 성분들의 조성 범위를 나타내는 표이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 바람직하기는, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 30 중량% 내지 약 80 중량%의 양의 넓은 범위로 존재한다. 더욱 바람직하기는, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로, 약 40 중량% 내지 약 65 중량%의 양의 실질적인 범위로 존재한다. 더욱 바람직하기는, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 복합재 조성물의 총 중량%의 양을 기준으로, 52 중량%의 양으로 바람직한 표적에 존재한다.
- [0028] α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중은 약 2500 g/mol 내지 약 10,000 g/mol의 평균분자량을 갖는 하나 이상의 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 제1 연성 분획을 포함할 수 있다. 바람직하기는, 하나 이상의 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 제1 연성 분획의 평균 분자량은 약 400 g/mol 내지 약 7000 g/mol이다. 더욱 바람직하기는, 하나 이상의 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 제1 연성 분획의 평균분자량은 5000 g/mol이다.
- [0029] 분획형 공중합체 탄성체는 추가로 디이소시아네이트 중을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 분획형 공중합체 탄성체는 하나 이상의 디이소시아네이트 중을 포함한다. 디이소시아네이트 중은 바람직하기는 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (HMDI - 헥사메틸렌 디이소시아네이트), 시클로알킬 기재 디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트(TDI), 4,4'-메틸렌비스(페닐-이소시아네이트)(MDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IDI), 또는 기타 적절한 디이소시아네이트 중으로 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 디이소시아네이트 중은 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (HMDI - 헥사메틸렌 디이소시아네이트)이다. 도 1b는 본 명세서의 복합재 조성물의 하나 이상의 구현예에서 사용된 디이소시아네이트는 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)의 화학구조(14)를 나타낸다.
- [0030] 도 2에 나타난 바와 같이, 바람직하기는, 디이소시아네이트 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 양의 넓은 범위로 존재한다. 더욱 바람직하기는, 디이소시아네이트 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 10 중량% 내지 약 20 중량%의 양의 특정 범위로 존재한다. 더욱 바람직하기는, 디이소시아네이트 중은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로, 16 중량%의 양으로 표적 화합물에 존재한다.
- [0031] 분획형 공중합체 탄성체는 추가로 치유제로도 알려져 있는 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증강제를 포함한다. 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증강제는 바람직하기는 올리고머 디올 또는 아민 폴리에테르, 선형 폴리에테르, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드) 디아민, 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드), 선형 폴리카보네이트, 그들 중 두 가지 이상의 혼합물로 이루어진 선형 α, ω -(알파, 오메가) 아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머 중, 또는 또 다른 적절한 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함한다. 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 아민 종결 폴리(프로필렌 옥사이드) (또한 폴리(프로필렌 옥사이드)디아민으로도 불린다)를 포함할 수 있고, 예를 들면, JEFFAMINE D400이다 (JEFFAMINE는 텍사스 우드랜드의 Huntsman Corporation의 등록상표이다) (JEFFAMINE D400은 평균 분자량이 약

430인 이작용성 일차 아민이다). 일차 아민기는 지방족 폴리에테르 사슬의 말단에서 2차 탄소원자에 놓여 있다). 도 1c는 본 명세서의 복합재 재료 조성물의 하나 이상의 구현예에서 사용된 아민 종결 사슬 증량제 폴리(프로필렌 옥사이드) (JEFFAMINE D400)의 화학구조(16)를 나타낸다. 이에 더하여, 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는, 예를 들면, JEFFAMINE ED600와 같은 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체를 포함한다 (JEFFAMINE ED600은 프로필렌 옥사이드-캡된 폴리에틸렌 글리콜로부터 유래된 지방족 폴리에테르 디아민 (폴리에테르 아민)이고 대략 분자량이 600이다. 일차 아민기는 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 또는 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 결합물을 기준으로 폴리에테르 백본의 말단에 부착된다). 도 3d는 본 명세서의 복합재 조성물의 하나 이상의 구현예에서 사용된 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체 (JEFFAMINE ED600)의 아민 종결 사슬 증량제의 화학구조(18)를 나타낸다.

[0032] 도 2에 나타난 바와 같이, 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제 (치유제)는 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로, 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 광범위하게 존재한다. 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제 (치유제)는 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로, 약 20 중량% 내지 약 40 중량%의 양의 실질적인 범위로 존재한다. 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제 (치유제)는 바람직한 표적에 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로, 31 중량%의 양으로 존재한다.

[0033] 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 평균 분자량이 몰당 400 그램 이상인 연장된 사슬을 갖는, 선형 폴리에테르 또는 폴리카보네이트와 같은, 선형 α, ω -(알파, 오메가) 아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머종이다. 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는, 연장된 사슬의 평균 분자량이 400 g/mol 내지 5000 g/mol인, 선형 폴리에테르 또는 폴리카보네이트와 같은, 선형 α, ω -(알파, 오메가) 아민 또는 히드록시 말단 종결 올리고머종이다. 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 연장된 사슬의 평균 분자량이 400 g/mol 내지 2000 g/mol인, 선형 폴리에테르 또는 폴리카보네이트와 같은, 선형 α, ω -(알파, 오메가) 아민 또는 히드록시 말단 종결 올리고머종이다.

[0034] 디이소시아네이트 종과 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제의 결합은 하나 이상의 경질 분획을 포함할 수 있다. 성분들은 이소시아네이트 종들의 동등한 작용기가 조성물의 히드록시 및/또는 아민 종과 화학양론적으로 동등한 비율로 첨가된다. 바람직하기는, 하나 이상의 디이소시아네이트 종과 하나 이상의 아민 또는 히드록시 사슬 증량제의 결합물을 구성하는 하나 이상의 경질 분획들은 복합재 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 5 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재한다. 더욱 바람직하기는 하나 이상의 디이소시아네이트 종과 하나 이상의 아민 또는 히드록시 사슬 증량제의 결합물을 구성하는 하나 이상의 경질 분획은 조성물의 총 중량%를 기준으로 약 15 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재한다. 가장 바람직하기는, 하나 이상의 디이소시아네이트 종과 하나 이상의 아민 또는 히드록시 증량제의 결합물을 구성하는 하나 이상의 경질 분획은 조성물의 총 중량%를 기준으로 25 중량%의 양으로 존재한다.

[0035] 복합재 조성물은 추가로 고형 미립자 충전재를 포함한다. 고형 미립자 충전재는 바람직하기는 분쇄된 또는 분말화된 금속, 분쇄된 또는 분말화된 염, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물, 분쇄된 또는 분말화된 탄소, 분쇄된 또는 분말화된 세라믹, 그들 중 두 가지 이상의 혼합물, 또는 또 다른 적절한 고형 미립자 충전재를 포함하거나 또는 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 분쇄된 또는 분말화된 금속은 분쇄된 또는 분말화된 - 철, 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 크롬, 망간, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 파라듐, 은, 카드뮴, 주석, 탄탈륨, 바나듐, 네오디뮴, 사마륨, 이트륨, 텅스텐, 플라티늄, 금, 및 합금 형태의 이들의 조합물, 또는 또 다른 안정한 분쇄된 또는 분말화된 금속을 포함하거나 또는 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물 및 분쇄된 또는 분말화된 세라믹은 세라믹; 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 이트리아, 세리아, 주석 및 아연의 산화물을 포함하여 음이온이 산소 (O^{2-})인 무기 산화물 화합물; 탄산칼슘, 탄산 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산철, 및 탄산 암모늄을 포함하여, 음이온이 카보네이트(CO_3^{2-})인 무기 산화물 화합물; 인회석 군의 미네랄을 포함하여 음이온이 인산염 (PO_4^{2-})인 무기 산화물 화합물; 또는 또 다른 적절한 분쇄된 또는 분말화된 금속 산화물 또는 세라믹을 포함하거나 또는 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 분쇄된 또는 분말화된 탄소는 흑연, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 탄소 블랙, 코크 또는 기타 적절한 분쇄된 또는 분말화된 탄소의 형태의 탄소와 같은 원소성 비-금속을 포함하거나 또는 이루어진다. 고형 미립자 충전재는 복합재 조성물의 총 부피%(vol%)를 기준으로, 약 5 부피% 내지 약 70 부피%의 양으로 존재한다. 바람직하기는 고형 미립자 충전재는 복합재 조성물의 총 부피%를 기준으로 약 10 부피% 내지 약 60 부피%의 양으로 존재할 것이다. 더욱 바람직하기는, 고형 미립자 충전재는 복합재 조성물의 총 부피%를 기준으로 40 부피% 이상의 양으로 존재한다. 더욱 바람직하기는, 고형 미립자 충전재는 복합재 조성

물의 총 부피%를 기준으로 약 30 부피% 내지 약 40 부피%의 양으로 존재할 것이다.

- [0036] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 신축성, 저온, 충전 복합재 코팅이 제공된다. 코팅은 분획형 공중합체 탄성체와 고체 미립자 충전제를 포함하는 복합재 조성물을 포함한다. 분획형 공중합체 탄성체는 α, ω -(알파, 오메가)-디히드로 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함한다. 코팅은 약 -100°C 까지 낮아진 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100%보다 큰 신장률을 갖고, 약 5MPa보다 큰 인장 강도를 갖는다.
- [0037] 상기 상세 논의한 바와 같이, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종은 바람직하기는 폴리(디메틸실록산) (PDMS), 폴리(디히드록시-코-디메틸실록산), 폴리(메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산, 폴리(메틸-n-옥틸실록산), 폴리(디-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-헥실실록산), 폴리(디-n-프로필실록산), 폴리(메틸-n-펜틸실록산), 폴리(메틸-n-부틸실록산), 폴리(디-n-부틸실록산), 폴리(메틸-n-프로필실록산), 폴리(메틸에틸실록산), 폴리(메틸히드리도실록산), 폴리디에틸실록산, 또는 또 다른 적절한 α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종으로 이루어진다. 더욱 바람직하기는, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종은 폴리(디메틸실록산) (PDMS)이다.
- [0038] 위에서 상세히 논의된 바와 같이, 디이소시아네이트 종은 바람직하기는 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (HMDI - 헥사메틸렌 디이소시아네이트), 시클로알킬 기재 디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4,-디이소시아네이트 (TDI), 4,4'-메틸렌비스 (페닐 이소시아네이트) (MDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IDI), 또는 또 다른 적절한 디이소시아네이트 종으로 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 디이소시아네이트 종은 4,4'-메틸렌비스 (시클로헥실 이소시아네이트) (HMDI - 헥사메틸렌 디이소시아네이트)이다.
- [0039] 위에서 상세히 논의된 바와 같이, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 바람직하기는 올리고머 디올 또는 아민 폴리에테르, 선형 폴리에테르, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드)디아민, 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체, 선형 폴리카보네이트, 그들 중 두 가지 이상의 혼합물로 구성된 선형 α, ω -(알파, 오메가) 아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머 종, 또는 또 다른 적절한 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 포함한다. 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는, 예를 들면 JEFFAMINE D400과 같은 아민 종결 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함한다 (도 1c 참조). (JEFFAMINE는 텍사스 우드랜드의 Huntsman Corporation의 등록상표이다). 이에 더하여, 더욱 바람직하기는, 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 예를 들면, JEFFAMINE ED600과 같은 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체를 포함할 수 있다 (도 1d 참조) (JEFFAMINE는 텍사스 우드랜드의 Huntsman Corporation의 등록상표이다).
- [0040] 상기에 논의된 바와 같이, 고형 미립자 충전제는 바람직하기는 분쇄된 또는 분말화된 금속, 분쇄된 또는 분말화된 염, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물, 분쇄된 또는 분말화된 탄소, 분쇄된 또는 분말화된 세라믹, 그들 중 두 가지 이상의 혼합물, 또는 또 다른 적절한 고형 미립자 충전제를 포함하거나 또는 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 분쇄된 또는 분말화된 금속은 분쇄된 또는 분말화된 - 철, 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 크롬, 망간, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 팔라듐, 은, 카드뮴, 주석, 탄탈륨, 바나듐, 네오디뮴, 사마륨, 이트륨, 텅스텐, 플라티늄, 금, 및 합금 형태의 이들의 조합물, 또는 또 다른 안정한 분쇄된 또는 분말화된 금속을 포함하거나 또는 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 분쇄된 또는 분말화된 무기 산화물 및 분쇄된 또는 분말화된 세라믹은 세라믹; 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 이트리아, 세리아, 주석 및 아연의 산화물을 포함하여 음이온이 산소 (O^{2-})인 무기 산화물 화합물; 탄산칼슘, 탄산 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산철, 및 탄산 암모늄을 포함하여, 음이온이 카보네이트 (CO_3^{2-})인 무기 산화물 화합물; 인회석 군의 미네랄을 포함하여 음이온이 인산염 (PO_4^{2-})인 무기 산화물 화합물; 또는 또 다른 적절한 분쇄된 또는 분말화된 금속 산화물 또는 세라믹을 포함하거나 또는 이루어진다. 더욱 바람직하기는, 분쇄된 또는 분말화된 탄소는 흑연, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 탄소 블랙, 코크 또는 기타 적절한 분쇄된 또는 분말화된 탄소의 형태의 탄소와 같은 원소성 비-금속을 포함하거나 또는 이루어진다.
- [0041] 기재된 구현예의 복합재 조성물은 바람직하기는 약 -100°C 까지의 온도에서 높은 신축성을 갖는다. 바람직하기는 본 발명의 구현예의 복합재 조성물은 약 100% 보다 큰 신장률을 갖는다. 바람직하기는, 본 발명의 구현예의 복합재 조성물은 약 5 MPa 보다 큰 인장 강도를 갖는다.
- [0042] 본 명세서의 또 다른 구현예에서, 신축성, 저온, 충전형 복합재 조성물의 합성법 (100)이 제공된다. 도 10은 본 명세서의 복합재 조성물의 합성법의 구현예의 흐름도를 나타낸다. 방법(100)은 α, ω -(알파-오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 혼합하여 분획형 공중합체 탄성체를 형성하는 단계(102)를 포함한다. α, ω -(알파-오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아

네이트 중 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제는 복합재 조성물과 바람직한 화합물에 관하여 위에서 상세히 논의되었다.

[0043] 방법 (100)의 단계 (102)는 추가로 α, ω -(알파-오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 중, 디이소시아네이트 중 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제를 함께 용매에서 혼합하여 분획형 공중합체 탄성체를 형성하는 것을 더욱 포함할 수 있다. 성분들은 디이소시아네이트 중의 당량이 조성물 중 전체 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제 종과 화학당량적으로 동등한 비율로 첨가될 수 있다. 바람직하기는, 용매는 2차 또는 3차 알콜 또는 케톤이다. 더욱 바람직하기는, 용매는 이소프로판올, 메틸에틸 케톤 또는 메틸이소부틸 케톤이다. 방법은 추가로 용매를 제거하는 단계를 포함한다. 방법의 한 구현예에서, 용매는 제거되지 않고 복합재 조성물은 순차적 사용을 위해 용액으로 남아있다.

[0044] 방법 (100)은 추가로 분획형 공중합체 탄성체를 고휘 미립자 충전재와 혼합하여 복합재 조성물을 형성하는 단계 (104)를 포함한다. 고휘 미립자 충전재는 복합재 조성물에 관하여 위에서 상세히 논의된다. 복합재 조성물은 바람직하기는 약 -100°C 까지의 낮은 온도에서 높은 신축성을 갖고, 약 100%를 넘는 탄성률을 갖고, 약 5MPa 보다 큰 인장강도를 갖는다. 분획형 공중합체 탄성체를 고휘 미립자 충전재와 혼합하는 단계(104)는, 분획형 공중합체 탄성체와 고휘 미립자 충전재의 혼합물과 같은, 복합재 조성물의 총 부피를 기준으로, 5 부피% 내지 약 70 부피%의 양으로 고휘 미립자 충전재를 혼합하고; 바람직하기는 분획형 공중합체 탄성체와 고휘 미립자 충전재의 혼합물과 같은, 복합재 조성물의 총 부피를 기준으로 10 부피% 내지 약 60 부피%의 양으로 고휘 미립자 충전재를 혼합하고; 더욱 바람직하기는 분획형 공중합체 탄성체와 고휘 미립자 충전재의 혼합물과 같은, 복합재 조성물의 총 부피를 기준으로, 40 부피% 이상의 양으로 고휘 미립자 충전재를 혼합하고; 또는 가장 바람직하기는, 분획형 공중합체 탄성체와 고휘 미립자 충전재의 혼합물과 같은, 복합재 조성물의 총 부피를 기준으로, 약 30 부피% 내지 약 40 부피%의 양으로 고휘 미립자 충전재를 혼합하는 것을 포함한다. 분획형 공중합체 탄성체를 고휘 미립자 충전재와 혼합하는 단계(104)는 추가로 보강 충전재로서 발연 실리카를 첨가하는 것을 포함할 수 있다.

[0045] 방법(100)은 추가로 복합재 조성물을 -100°C 까지의 낮은 온도와 같은, 빙점하 온도에 노출될 표면에 분사코팅법을 통해 적용하기 위해 용액으로 제제화하는 것을 포함한다. 이것은 사용자의 편의를 위해 나중에 표면에 적용될 수도 있다. 예시적인 구현예에서, 코팅의 형성에서 복합재 조성물은 용액에서 직접 분사 코팅을 통해 표면에 적용될 수 있다. 방법의 또 다른 구현예에서, 분획형 공중합체 탄성체를 개별적으로 제조할 수 있고 최종 산물의 형성을 위한 용매의 첨가 및 결합에 앞서 장기간 저장할 수 있다. 사용가능한 분사 코팅법 또는 공정은 본 분야의 당업자에 의해 사용되는 공지의 분사코팅법 또는 공정을 포함할 수 있다. 실시예들은 열적 분사공정, 고 용적 저압 분사공정, 플라즈마 분사공정, 증착 공정, 또는 적절한 분사 공정을 포함할 것이다.

[0046] 실시예

[0047] 위에서 논의된 복합재 조성물의 다양한 구현예를 제조하고 다양한 기계적 시험을 수행하였다. 비충전 샘플을 비충전 폴리우레탄과 실시예 1~3의 비충전 샘플 1~3 (도 3, 5 참조)에 대해 제조하였다 (도 5 아래의 논의 참조). 충전 샘플을 실시예 4~7의 충전 폴리우레탄과 충전 샘플 1~3 (도 4 참조)에 대하여 제조하였다. 도 2는 복합재 조성물에 사용된 중합체 성분의 조성 범위를 나타내는 표이다. 도 3은 비충전 복합재 조성물의 기계적 행동을 나타내는 표이다. 도 4는 충전 복합재 조성물의 기계적 행동을 나타내는 표이다. 저온 (-50°C 미만) 신축성을 얻기 위해 폴리테트라 분획을 제거하는 것이 필요함을 증명하기 위해 비충전 및 충전 복합재 조성물에 대해 실험을 수행하였다

[0048] 재료 및 방법.

[0049] 모든 물품들을 추가 정제없이 받은 대로 사용하였다. 샘플 복합재 조성물을 제조하기 위해, 다음의 재료들을 얻었다 : (1) 항공우주산업 폴리우레탄 수지 샘플 (미립자 충전재로 비충전된 것 및 미립자 충전재로 충전된 것 둘 다); (2) α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (PDMS)을 펜실베이니아 모리스빌의 Gelest, Inc.로부터 얻었다 (예를 들면, 평균 분자량이 대략 5000 g/mol인 α, ω -(알파, 오메가) 디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (PDMS) 연성 분획); (3) 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (HMDI)은 미저리 세인트 루이스의 Sigma-Aldrich 사로부터 얻었다; (4) 아민 종결 폴리(폴로필렌 옥사이드) (JEFFAMINE D400) 및 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체 (JEFFAMINE ED600)와 같은 선형 α, ω -(알파, 오메가)아미노 또는 히드록시 말단 종결 올리고머 중의 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제; (5) 이소프로판올 용액을 뉴 저지 펠립스부르그의 Mallinckrodt Baker 사로부터 얻었고, 이소프로판올을 활성화된 4Å 분자체로 건조시켰다; (6) 트리에틸아민을 미주리 세인트 루이스의 Sigma-Aldrich로부터 얻었고 그리고

역시 미주리 세인트 루이스의 Sigma-Aldrich로부터 얻은 CaH_2 (칼슘 하이드라이드)에서 건조시키고, 그리고 증류시켰다; 그리고 (7) 뉴저지 플로람 파크의 BASF Corporation로부터 얻은 것과 같은 시판 금속 철 분말의 형태의 고품 미립자 충전재를 사용하였다.

[0050] 인장 시험을 매사추세츠 노르우드의 인스트론(Instron)사의 INSTRON 5565 인장시험기(INSTRON은 일리노이 글랜뷰의 Illinois Tool Works Inc.의 등록상표이다)에서, 크로스헤드 스피드 2.5 mm/분을 사용하여 수행하였다. 동적 기계분석을 텔라웨어 뉴캐슬의 TA Instruments사의 DMA Q800 동적기계분석기에서 수행하였다. 스캔은 3℃/분의 온도 램프속도로 주파수 1Hz에서 수행하였다.

[0051] 필름을 얇은 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 몰드에서 2인치×2인치 또는 3인치×3인치 면적으로 주조하였다. 점성 중합체 용액을 얇은 트레이에 붓고 덮어서 필름이 흐르도록 하고 기계적 시험 샘플로 균일한 두께를 얻도록 하였다. 그리고 나서 덮개를 제거하고 용매를 증발시켰다. 그리고 나서 필름을 진공 챔버에 넣고 나머지 용매가 완전히 제거되도록 하였다.

[0052] 실시예 1

[0053] 비충전 항공우주 폴리우레탄 수지 ("비충전 폴리우레탄")

[0054] 실시예 1에서 비충전 폴리우레탄 샘플을 바이알에 넣고 치유제와 결합시켰다. 메틸에틸케톤(MEK)을 주입가능한 점성으로 점성 수지를 희석시키는데 필요한 만큼 첨가하고 3인치×3인치 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 몰드로 옮기고 밤새도록 덮어놓았다. 그리고 나서 MEK를 증발시켜 제거하고 기계적 시험에 사용할 필름(두께 대략 0.5 mm)을 생산하였다.

[0055] 인장 시험을 비충전 폴리우레탄 샘플에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $566 \pm 86\%$ 이었고(도 3), 얻어진 인장 강도는 58 ± 11.9 MPa이었다 (도 3 참조). 동적 기계적 분석을 비충전 폴리우레탄 샘플에 대해 수행하였고 결과를 도 5에 나타내었다.

[0056] 실시예 2

[0057] 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1

[0058] 실시예 2에서, 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1을 제조하였다. PDMS- α , ω -디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (5.0g, 0.893 mmol) 및 HMDI (1.17g, 4.46 mmol)을 바이알에 담고 질소장갑상자에서 트리에틸아민(40 mg)을 촉매로 하여 100℃에서 8시간 동안 가열하면서 교반하였다. 그리고 나서 혼합물을 대기 온도로 냉각시켰다. 4Å 분자체에서 건조시킨 이소프로판올 (8g)을 혼합물에 첨가하고 혼합물이 균질해질 때까지 교반하였다. 별개의 바이알에서, DAC를 측량하고(407mg, 3.57mmol) 그리고 4Å 분자체에서 건조시켰던 이소프로판올 (2g)에 용해시켰다. 이들 두 용액을 결합하고 강하게 혼합하였다. 대략 5분 후, 용액을 3인치×3인치 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 몰드에 붓고 밤새도록 덮어놓았다. 그리고 나서 이소프로판올을 증발시켜 제거하여 기계적 시험에서 사용할 필름을 생산하였다 (대략 두께 0.5mm).

[0059] 인장 시험을 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $473 \pm 91\%$ 이었고(도 3), 얻어진 인장 강도는 48 ± 14.2 MPa이었다 (도 3 참조). 동적 기계적 분석을 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플에 대해 수행하였고 결과를 도 5에 나타내었다.

[0060] 실시예 3

[0061] 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3.

[0062] 실시예 3에서, 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3을 제조하였다. 샘플 3을 위한 초기 예비중합체 수지 합성에서, α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (PDMS) (500g, 100mmol)을 3목 1000mL (밀리리터) 플라스크에 넣었다. 그리고 나서, HMDI (157.2g, 600mmol)을 첨가하고 오버헤드 TEFLON (TEFLON은 텔라웨어 윌밍톤의 E.I. Du Pont De Nemours and Company의 등록 상표이다) 패들 교반기를 중앙 목에 어댑터를 통해 고정시켰다. 플라스크의 헤드스페이스의 대기를 연속적으로 반응 중에 질소로 제거하였다. 오일 배스를 플라스크 밑에 놓고 패들 교반기를 300 rpm으로 맞춘 동안 100℃로 고정시켰다. 110℃의 반응 온도에 도달한 후, 트리에틸아민 (0.5mL)을 반응에 도입시키고 3시간 동안 혼합하였다. 트리에틸아민의 또 다른 분획(0.5 mL)을 첨가하고 반응을 밤새도록 교반시켰다. 다음날 아침, 수지 혼합물은 투명하였고 트리메틸아민의 최종 분획(0.5 mL)을 추가 2시간 동안 가열하기 전에 도입하였다. 그리고 나서 가열을 그만두고, 수지를 주변 온도로 냉각시켰고, 여기서 수지는 여전히 투명하다.

- [0063] 제조된 예비 중합체 수지(150g)를 빈 1/2 갤론 페인트통에서 중량을 측정하고 여기서 총 975g MEK (메틸에틸케톤) + 109g MIBK(메틸 이소부틸 케톤)/시클로헥산온으로 희석시켰다. 이 용액을 페인트 통 셰이커에 분산시키고 폴리(에틸렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체(JEFFAMINE ED600) (58.71g)를 응집이 생기지 않도록 천천히 혼합하면서 느리게 첨가하였다. 그리고 나서 중합체 용액을 다중 통과를 사용하여 알루미늄 패널에 분사시켰다. 코팅의 두께를 원하는 만큼 증가시키고 밤새도록 120°F의 오븐으로 옮기기 전에 수시간 동안 건조시켰다.
- [0064] 인장 시험을 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $2700 \pm 360\%$ 이었고(도 3), 얻어진 인장 강도는 7.0 ± 1.9 MPa이었다 (도 3 참조). 동적 기계적 분석을 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플에 대해 수행하였고 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0065] 실시예 4
- [0066] 충전 항공우주 폴리우레탄 수지 ("충전 폴리우레탄")
- [0067] 실시예 4에서, 충전 폴리우레탄 샘플을 바이알에 담고 치유제와 결합시켰다. 메틸에틸케톤(MEK)을 혼합물이 점도가 약해지도록 희석시키기 위해 첨가하고 금속 철 분말 형태의 고형 미립자 충전재를 COWLES 분산 블레이드 장비를 사용하여 첨가하였다 (최종 조성물 40 부피%)(COWLES는 캘리포니아 치노의 Morehouse Cowles의 등록 상표이다). 첨가 동안, MEK를 허용가능한 분사 점도를 유지하는데 필요한 만큼 첨가하였다. 그리고 나서 중합체 용액을 대략 7분 간격으로 다중 통과를 사용하여 알루미늄 패널에 분사하여 담체 용액을 플래쉬 오프 시켰다. 코팅의 두께를 원하는 만큼 증가시키고 120°F의 오븐에 밤새도록 옮기기 전에 수시간 동안 건조시켰다.
- [0068] 인장 시험을 충전 폴리우레탄 샘플에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $214 \pm 5.5\%$ 이었고(도 4), 얻어진 인장 강도는 31.2 ± 1.4 MPa이었다 (도 4 참조). 동적 기계적 분석을 충전 폴리우레탄 샘플에 대해 수행하였고 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0069] 실시예 5
- [0070] 충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1.
- [0071] 샘플 5에서, 충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1을 제조하였다. PDMS - α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (5.0g, 0.893mmoles) 및 HMDI (1.17g, 4.46mmoles)을 바이알에 넣고 질소 장갑 상자에서 촉매로서 트리메틸아민과 함께 100°C에서 8시간 동안 가열하면서 교반하였다. 그리고 나서 혼합물을 주변 온도로 냉각시켰다. 4Å 분자체에서 건조시킨 이소프로판올 (8g)을 혼합물에 첨가하고 혼합물이 균질해질 때까지 교반하였다. 별개의 바이알에서, DAC를 측정하고 (407mg, 3.57mmoles) 미세 철 분말 (총 27.2 g, 40 vol%)과 함께 4 Å 분자체에서 건조시켜 놓은 이소프로판올 (2g)에 용해시켰다. 이들 두 용액을 결합시키고 강하게 혼합하였다. 대략 5분 후 용액을 3인치 × 3인치 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 몰드에 붓고 밤새도록 덮어놓았다. 그리고 나서 이소프로판올을 증발시켜 제거하여 기계적 시험에 사용할 필름 (두께 대략 0.5 mm)을 생산하였다.
- [0072] 인장 시험을 충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $5.7 \pm 0.8\%$ 이었고(도 4), 얻어진 인장 강도는 3.3 ± 0.3 MPa이었다 (도 4 참조).
- [0073] 실시예 6
- [0074] 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2.
- [0075] 실시예 6에서, 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 2를 제조하였다. 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플을 위한 초기 예비중합체 수지 합성에서, PDMS- α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (600g, 120mmoles)을 3목 1000mL 플라스크에 넣었다. 그리고 나서, HMDI(125.8g, 480mmoles)을 첨가하고 오버헤드 TEFLON (TEFLON은 델라웨어 윌밍톤의 E.I. Du Pont De Nemours and Company의 등록 상표이다) 패들 교반기를 중앙 목에 어댑터를 통해 고정시켰다. 플라스크의 헤드 스페이스의 대기를 연속적으로 반응 중에 질소로 제거하였다. 오일 배스를 플라스크 밑에 놓고 패들 교반기를 300 rpm으로 맞춘 동안 100°C로 고정하였다. 110°C의 반응 온도에 도달한 후, 트리에틸아민(0.5mL)을 반응에 도입시키고 3시간 동안 혼합하였다. 트리에틸아민의 또 다른 분획(0.5 mL)을 첨가하고 반응을 밤새도록 교반시켰다. 다음날 아침, 수지 혼합물은 투명하였고 트리에틸아민의 최종 분획(0.5 mL)을 추가 2시간 동안 가열하기 전에 도입하였다. 그리고 나서 가열을 제거하였고, 수지는 투명하게 남아있으면서, 주변 온도로 냉각시켰다. (도 3에 나타난 바와 같이, 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에 대한 신장률(%) 및 인장 강도는 측정하지 않았고, 동적 기계 분석은 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에 대해 수행하였다. 그

결과를 도 5에 나타내었다).

- [0076] 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2를 제조하기 위해, 제조된 예비중합체 수지 (150g)을 빈 쿼트(quart) 페인트 통에 측정하였다. 그리고 나서, 미세 금속 철 분말 형태의 고형 미립자 충전재를 예비중합체 수지 1.00부 대 6.15부 (최종 조성물 40 부피%에 대해 미세 금속 철 분말 922.5g)으로 COWLES 분산 블레이드 장비 (COWLES은 캘리포니아 치노의 Morehouse Cowles 사의 등록상표이다)로 느린 속도로 혼합하면서 천천히 첨가하였다. 열 때문에 시기에는 용매를 첨가하지 않았고 블레이드의 힘은 혼합물을 균질화하는데 충분하였다. 일단 모든 금속 철 분말이 첨가되면, 질소 담요를 통의 헤드스페이스에 놓고 블레이드 스피드를 3000 rpm으로 증가시켰다. 수지를 20분 동안 또는 온도가 대략 110℃로 상승될 때까지 혼합하였다. 과열이 발생하면, 더 느린 혼합속도를 사용할 수 있다. 균질화 후, 통을 덮고, 질소 담요를 통의 헤드스페이스에 놓고, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.
- [0077] 혼합물을 1/2 갤론 페인트 통으로 옮기고 여기서 혼합물을 975g MEK (메틸 에틸케톤) + 109g MIBK(메틸이소부틸케톤)/시클로헥산은 전체로 희석시켰다. 이것을 페인트 통 셰이커에 분산시키고 아민 종결 폴리(프로필렌 옥사이드) (JEFFAMINE D400) (34g)를 응집되지 않도록 부드럽게 혼합하면서 천천히 첨가하였다.
- [0078] 그리고 나서 중합체 용액을 다중 패스를 사용하여 알루미늄 패널에 분산하였다. 코팅의 두께는 원하는 만큼 증가시켰고 120°F 오븐에 밤새도록 옮기기 전에 수시간 동안 건조시켰다.
- [0079] 인장 시험을 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $87.2 \pm 1.3\%$ 이었고(도 4), 얻어진 인장 강도는 3.0 ± 0.4 MPa이었다 (도 4 참조). 동적 기계적 분석을 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에 대해 수행하였고 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0080] 실시예 7
- [0081] 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3.
- [0082] 실시예 7에서, 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3 주조 필름을 제조하였다 (CAB-O-SIL은 매사추세츠 보스턴의 Cabot Corporation의 등록상표이다). 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3을 위한 초기 예비중합체 수지 합성에서, α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리(디메틸실록산) (PDMS) (500g, 100mmoles)을 3목 1000mL 플라스크에 넣었다. 그리고 나서, HMDI (157.2g, 600mmoles)을 첨가하고 오버헤드 TEFLON (TEFLON은 델라웨어 윌밍톤의 E.I. Du Pont De Nemours and Company의 등록상표이다) 패들 교반기를 중앙 목에 어댑터를 통해 고정시켰다. 플라스크의 헤드 스페이스의 대기를 연속적으로 반응 중에 질소로 제거하였다. 오일 배스를 플라스크 밑에 놓고 패들 교반기를 300 rpm으로 맞춘 동안 100℃로 고정하였다. 110℃의 반응 온도에 도달한 후, 트리에틸아민(0.5mL)을 반응에 넣고 3시간 동안 혼합하였다. 트리에틸아민의 또 다른 분획(0.5 mL)을 첨가하고 반응을 밤새도록 교반시켰다. 다음날 아침, 수지 혼합물은 투명하였고 트리메틸아민의 최종 분획(0.5 mL)을 추가 2시간 동안 가열하기 전에 도입하였다. 그리고 나서 가열을 제거하였고, 수지는 투명하게 남아있으면서 주변 온도로 냉각시켰다.
- [0083] 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3를 제조하기 위해, 제조된 예비중합체 수지 (150g)을 빈 쿼트(quart) 페인트 통에서 측정하였다. 그리고 나서, 미세 금속 철 분말 형태의 고형 미립자 충전재를 (최종 조성물 40 부피%에 대해 미세 금속 철 분말 1054.5g)으로 COWLES 분산 블레이드 장비 (COWLES은 캘리포니아 치노의 Morehouse Cowles 사의 등록상표이다)로 느린 속도로 혼합하면서 천천히 첨가하였다. 그리고 나서 CAB-O-SIL 발연 실리카를 첨가하였다(4.2g). 열 때문에 시기에는 용매를 첨가하지 않았고 블레이드의 힘은 혼합물을 균질화하는데 충분하였다. 일단 모든 금속 철 분말이 첨가되면, 질소 담요를 통의 헤드 스페이스에 놓고 블레이드 스피드를 3000 rpm으로 증가시켰다. 수지를 20분 동안 또는 온도가 대략 110℃로 상승될 때까지 혼합하였다. 과열이 발생하면, 더 느린 혼합속도를 사용할 수 있다. 균질화 후, 통을 덮고, 질소 담요를 통의 헤드 스페이스에 놓고, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.
- [0084] 혼합물을 1/2 갤론 페인트 통으로 옮기고 여기서 혼합물은 975g MEK (메틸 에틸케톤) + 109g MIBK(메틸이소부틸케톤)/시클로헥산은 전체로 희석되었다. 이것을 페인트 통 셰이커에 분산시키고 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체 (JEFFAMINE ED600) (58.71g)를 응집되지 않도록 부드럽게 혼합하면서 천천히 첨가하였다. 그리고 나서 중합체 용액을 다중 패스를 사용하여 알루미늄 패널에 분산하였다. 코팅의 두께는 원하는 만큼 증가시켰고 120°F 오븐에 밤새도록 옮기기 전에 수시간 동안 건조시켰다.
- [0085] 인장 시험을 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3에서 수행하였고, 얻어진 신장률(%)은 $237 \pm 8.6\%$ 이었고(도 4), 얻어진 인장 강도는 11.2 ± 0.3 MPa이었다 (도 4 참조). 동적 기계적 분석을 충전 PDMS

5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3에 대해 수행하였고 결과를 도 6에 나타내었다.

[0086] 실시예 8

[0087] 유체 시험

[0088] 실시예 8에서, 유체 양립성 시험을 고정 시간과 온도에서 고품 미립자 충전재를 갖는 복합재 조성물의 시험편을 유체에 담금으로써 수행하였다. 시험 재료는 길이가 대략 30 mm, 폭이 6 mm, 높이가 0.5 mm였다. 각각의 스트립을 초기 치수 및 질량에 대해 유체에 노출시키기 전에 측정하였다. 도 9는 유체에 노출된 후 본 발명의 충전 복합재 조성물의 부피 변화율을 나타내는 표이다. 도 9의 표는 사용된 유체를 기재한다: (1) (JP8(Jet Propellant 8)과 같은) 제트 연료; (2) (뉴저지 파르시파니의 Air BP Lubricants사로부터 얻은 CASTROL BRAYCO Micronic 882 (CASTROL 및 BRAYCO는 일리노이 와렌빌의 Castrol Industrial North America 사의 등록상표이다)와 같은) 유압 유체, (3) 텍사스 어빙의 Exxon Mobil Corporation 사의 엔진 오일 MOBIL Jet Oil II 과 같은) 윤활유 (MOBIL은 텍사스 어빙의 Exxon Mobil Corporation 사의 등록상표이다); 및 (4) (탈이온수와 같은) 물. 제트 연료에 대한 노출 시간은 7일이고 노출온도는 대기온도였다. 유압 유체에 대한 노출시간은 7일이고 노출 온도는 대기온도였다. 윤활유에 대한 노출시간은 24시간이고 노출 온도는 120℃였다. 물에 대한 노출시간은 7일이고 노출 온도는 49℃였다. 노출 후, 시험 스트립을 유체로부터 제거하고, 표면상의 어느 과량의 액체를 닦아서 건조시키고, 치수와 질량을 둘 다 측정하였다. 노출 후 변화를 기록하였다. 도 9는 충전 폴리우레탄, 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2, 및 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3에 대한 유체 노출 후 부피변화율을 나타낸다.

[0089] 충전 폴리우레탄, 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2 및 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3을 40 부피% 금속 철 분말로 채우고, 제트 연료, 유압 유체, 윤활유, 및 물을 포함하여 항공우주 환경에 일반적인 다양한 유체와의 양립성을 스크리닝하였다. 도 9에 나타난 바와 같이, 충전 폴리우레탄은 제트 연료에 주변 온도에서 7일 동안 노출 후 10.7 부피%의 변화를 나타내었고; 유압 유체에 7일 동안 주변 온도에서 노출 후 6.5 부피%의 변화를 나타내었고; 윤활유에 24시간 동안 120℃에서 노출 후 15.9 부피%의 변화를 나타내었고; 그리고 물에 7일 동안 49℃에서 노출 후 4.2 부피%의 변화를 나타내었다.

[0090] 도 9에 추가로 나타난 바와 같이, 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2는 제트 오일에 7일 동안 주변 온도에서 노출된 후 125 부피% 변화를 나타내고; 유압 유체에 7일 동안 주변 온도에서 노출된 후 8.4 부피% 변화를 나타내고; 윤활유에 24시간 동안 120℃에서 노출된 후 63 부피% 변화를 나타내고; 그리고 물에 7일 동안 49℃에서 노출된 후 3.5 부피% 변화를 나타내었다.

[0091] 도 9에 추가로 나타난 바와 같이, 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3은 제트 오일에 7일 동안 주변 온도에서 노출된 후 54.6 부피% 변화를 나타내고; 유압 유체에 7일 동안 주변 온도에서 노출된 후 9.6 부피% 변화를 나타내고; 윤활유에 24시간 동안 120℃에서 노출된 후 12.7 부피% 변화를 나타내고; 그리고 물에 7일 동안 49℃에서 노출된 후 5.7 부피% 변화를 나타내었다.

[0092] 도 3은 본 명세서의 비충전 복합재 조성물의 기계적 행동을 나타내는 표이다. 위에서 논의된 바와 같이, 비충전 폴리우레탄은 566±86%의 신장률(%)과 58±11.9MPa의 인장강도를 나타내었다. 비충전 폴리우레탄은 기계적 특성에서 감소를 나타내었지만, 전체적으로는 실온에서 우수한 신장 및 인장강도를 유지하였다. 위에서 논의된 바와 같이, 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1은 473±91%의 신장률(%)과 48±14.2 MPa의 인장강도를 나타내었다. 샘플 1은 극단적인 경우로서, 비충전 상태에서 우수한 기계적 특성과 신축성 저온 행동을 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2의 신장률(%)과 인장 강도는 측정하지 않았지만, 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에서 동적 기계적 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 위에서 논의한 바와 같이, 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3은 2700±360%의 신장률(%)과 7.0±1.9 MPa의 인장강도를 나타내었다. ED600(폴리(프로필렌 옥사이드) 및 폴리(에틸렌 옥사이드) 치유제의 증가된 분자량 및 % 조성물은 도 3에 나타난 바와 같이 7MPa의 상응하는 인장강도와 함께 최대 2700%의 신장이 가능한 우수한 신장 성능을 가진 비충전 재료를 생산하였다.

[0093] 도 4는 본 발명의 충전 복합재 조성물의 기계적 행동을 나타내는 표이다. 위에서 논의된 바와 같이, 충전 폴리우레탄은 214±5.5%의 신장률(%)과 31.2±1.4 MPa의 인장강도를 나타내었다. 비충전 폴리우레탄과 충전 폴리우레탄은 기계적 성질에서 감소를 나타냈지만 전체적으로 이들은 실온에서 우수한 신장 및 인장강도를 유지하였다. 위에서 논의된 바와 같이, 충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1은 5.7±0.8%의 신장률(%)과 3.3±0.3 MPa의 인장강도를 나타내었다. 충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1은 높은 수준의 고품 미립자 충전재의 첨가가 충전

PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1을 딱딱하고 깨지기 쉽게 한다는 것을 나타낸다. 위에서 논의된 바와 같이, 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2는 $87.2 \pm 1.3\%$ 의 신장률(%)과 3.0 ± 0.4 MPa의 인장강도를 나타낸다. 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말 40 부피%를 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에 병합하고 재료를 표면에 분사 코팅한 후, 기계적 특성은 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1보다 개선되었다. 도 4는 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말 40 부피%의 경우, PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2는 유사한 인장 강도를 유지하면서, 신장은 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플에 서보다 5.7 % 내지 87.2%로 증가하였다. 기본 재료와 폴리에테르 치유제의 연화가 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2의 기계적 특성을 충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1보다 개선시킨 반면, 이소시아네이트 대 실록산 비의 변경에 의한 감소된 가교 밀도와 치유제의 증가된 분자량은 모듈러스가 130℃ 초과에서 0.1MPa 미만을 나타냄으로써 온도 증가와 함께 신속히 연화된 재료를 생산한다. 이러한 감소된 가교는 또한 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말 40 부피%에서 온도에 따른 약화로서 120℃에서 <1 MPa로 연화된 재료를 나타내는 충전 샘플 (도 6 참조)에 나타나기 시작했다. 이에 더하여, 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2의 용매 (도 9 참조), 특히 윤활유와 제트 연료에 대한 노출 후 팽윤에 저항하는 능력은 충전 폴리우레탄에 비해 불량하였다.

[0094] 이들 단점을 극복하기 위해, 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2를 다음으로 더욱 변형시켰다: 1) 고온 성능을 개선시키기 위해 이소시아네이트 대 실록산의 비를 증가시킴; 및 2) 변형 1의 보강 효과를 보충하기 위해 치유제의 분자량을 증가시킴; 및 3) 보강 충전재로서 2% 발연 실리카 (CAB-O-SIL)을 병합시킴(CAB-O-SIL는 매사추세츠 보스톤의 Cabot Corporation의 등록상표이다). 위에서 논의되고 도 4에 나타난 바와 같이, 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3은 $237 \pm 8.6\%$ 의 신장률(%)과 11.2 ± 0.3 MPa의 인장강도를 나타낸다.

[0095] 도 5는 도 3의 비충전 복합재 조성물의 온도에 대한 모듈러스 행동을 나타내는 그래프이다. 스캔 속도는 3℃/분이었다. 도 5는 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에서, 저온 행동이 JEFFAMINE D400 성분으로 인한 강직의 증거를 나타내지 않았고 -110℃ 까지 낮은 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1 보다 아래로 모듈러스를 유지하였다. 이들 변화의 산물, 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3은 비충전 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 2에 대해 디이소시아네이트 대 실록산 비의 6~1 대 4~1로의 증가 및 각각 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3과 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에 대해 600 Da(달톤) 대 400 Da의 더욱 고분자량의 폴리에테르 사슬 증량제를 소유한다. 이들 변형의 결과는 비충전 재료의 경우 40℃까지(도 5 참조) 그리고 충전 재료의 경우 100℃까지(도 6 참조) 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3의 고온 연화점을 비충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2 보다 개선시켰다. 폴리(프로필렌 옥사이드) curative 분자량의 400 내지 600의 증가 및 더 높은 이소시아네이트 대 실록산의 비로 인한 증가된 조성물 %는 비충전 재료에서의 약 0℃에서의 현저한 유리전이를 가져온다 (도 5 참조). 40부피%의, 예를 들면 금속 철 분말인, 고휘형 미립자 충전재 충전 재료 경우, 이것은 0℃ 내지 -100℃의 전체 온도범위에 걸쳐 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2에 비해 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3에 대해 대략 3배 더 높은 모듈러스로 변했다. 비충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 샘플 3에서 나타난 갑작스런 뻣뻣해짐은 온도 감소와 함께 꾸준한 증가로 변형되었고 이것은 40% 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말을 갖는 상응하는 충전 폴리우레탄보다 10배 낮았다.

[0096] 구체적으로, 아민 또는 히드록시 사슬 증량제 (치유제)의 분자량은 사슬 간의 분자간 결합을 생성하는데 사용된 수소 결합 우레아 기의 밀도를 줄이기 위해 증가되었다. 충전 폴리우레탄 샘플 (도 6 참조)은 유리 전이 온도를 통과하지마자 -20℃에서 극적인 강직을 분명히 나타내었다. 앞서 개발된 저온 폴리우레아 실록산 공중합체 (샘플 1)은 또한 -90℃내지 150℃의 광범위한 온도를 통해 낮고 일정한 모듈러스 (5~15 MPa)를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 특정 제제는 실록산 (α, ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 PDMS, 분자량 대략 5000g/mole) 및 저분자량 아민 화합물(1,2-디아미노시클로헥산, FW 114)로 경화된 이소시아네이트 예비중합체로부터 생산되었다. 도 3의 모든 샘플은 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면, 금속 철 분말의 40 부피% (83 중량%)의 첨가 후 극적으로 감소된 신장 행동을 나타냈다. 그들의 우선적인 단점은 도 5에 나타난 바와 같은 극적인 강직에 기인하는 불량한 온도 성능이었다. 2% 발연 실리카가 첨가된 기본 매트릭스에서의 이러한 극단적인 신장용량은 200% 신장과 11.2 MPa 인장 강도 이상을 나타내는, 40% 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말, 충전 복합재를 생산하였다. 용매 내성은 또한, 특히 윤활유와 제트 오일 카테고리에서 더 높은 이소시아네이트 대 실록산 비율로부터의 증가된 교차 밀도에 기인하여 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3에서 충전 PDMS 5k/HMDI/D400 Sample 2를 넘어 극적으로 증가하였다 (도 9 참조),

[0097] 도 6은 도 4의 충전 복합재 조성물, 즉 40 부피% 고휘형 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말이 장전된 복합재 조성물의 온도에 대한 모듈러스 행동을 나타내는 그래프이다.

[0098] 도 7은 도 4의 충전 폴리우레탄과 복합재 조성물 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3의 시간에 따른 모듈러스 행동을 나타내는 그래프이다. 도 7은 또한 연장된 저온에 노출된 40 부피% 고휘형 미립자 충전재, 예

를 들면 금속 철 분말, 충전 폴리우레탄 및 복합재 조성물 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3의 시간에 대한 모듈러스를 나타내는 동적 기계적 분석을 나타낸다. 연장된 고도 환경을 자극하기 위해, 충전 폴리우레탄과 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3을 복수의 시간 동안 고정된 저온에 노출시켰다. 도 7은 각각 5시간 및 3.5 시간 동안 주변온도에서 시작하여 -60℃ 또는 -80℃로 신속히 건너 뛰는, 충전 폴리우레탄과 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3 둘 다에 대해 시간의 함수로서 모듈러스를 나타낸다. 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3에 대한 충전 폴리우레탄의 모듈러스에서의 크기 차이가 분명하였다. 모든 샘플의 모듈러스는 3.5 시간 노출 후 1000 MPa 에서 1400 MPa로 꾸준히 증가한 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3을 제외하고는 고정 값에서 신속히 안정되었다. 40 부피%의 고휘 미립자 충전재, 예를 들면 금속 철 분말로 충전시키고, 그리고 표면에 분사했을 때, 복합재 조성물은 고휘 미립자 충전재의 첨가에 의한 모듈러스에서의 안정된 단조로운 상승을 나타내었다. 저온에서 모듈러스의 이와 같은 증가는 이와 같은 높은 수준의 충전 재료로는 불가피하였고, 최선의 낮은 온도 성능은 주변 탄성 매트릭스로 인한 어느 경화 기여의 최소화를 통해 달성될 수 있었다.

[0099] 도 8은 도 7에 나타난 충전 폴리우레탄과 충전 복합재 조성물 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3의 담금 온도, 담금 지속시간, 및 최종 모듈러스를 나타내는 표이다. 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3을 -60℃의 담금 온도에서 5시간 동안 담겼고 최종 모듈러스는 601 MPa이었다. 충전 PDMS 5k/HMDI/ED600 + 2% CAB-O-SIL 샘플 3을 -80℃의 담금 온도에서 3.5 시간동안 담갔고 최종 모듈러스는 1430 MPa이었다. 충전 폴리우레탄은 -60℃의 담금 온도에서 5시간 동안 담갔고 최종 모듈러스는 9300 MPa이었다. 충전 폴리우레탄을 -80℃의 담금 온도에서 3.5 시간 동안 담갔고 최종 모듈러스는 11100 MPa이었다.

[0100] 본 발명의 복합재 조성물과 코팅의 구현에는 기능적 고휘 미립자 충전재의 높은 수준을 수용하고 반면 기존의 폴리우레탄과 실리콘 재료와 비교하여 저온에서 훨씬 신축성을 유지한다. 이것을 달성하기 위해, 상기와 같이, PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1의 수정은 이소시아네이트 대 실록산의 몰비의 감소 및 더 높은 분자량의 치유제의 병합을 통해 재료 모듈러스를 줄이는 것으로 이루어졌다. 감소된 이소시아네이트 대 실록산 비는 재료를 연화시켰는데 물리적으로 연결된 우레아 기의 수가 감소했기 때문이다. PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1은 이소시아네이트 대 실록산 비가 5 대 1인 반면, PDMS 5k/HMDI/D400 샘플 2는 4 대 1의 비율로 감소하였다. 이에 더하여 폴리(프로필렌 옥사이드)와 폴리(프로필렌 옥사이드)/폴리(에틸렌 옥사이드)의 올리고머성 α , ω -(알파, 오메가)-디아미노 선형 폴리에테르아민 화합물 (JEFFAMINE D400, JEFFAMINE ED600)을 PDMS 5k/HMDI/DAC 샘플 1에서 저분자량 치유제로 교환하였다. 이것은 25℃에서 9.3 MPa에서 4.5 MPa로 감소된 모듈러스를 갖는 기본 재료를 생성하였다.

[0101] 치유제로서 폴리(프로필렌 옥사이드) 올리고머의 병합은 폴리(프로필렌 옥사이드)또는 프로필렌 옥사이드 종의 고유 Tg (유리전이온도)로 인해 잠재적 보강 영향을 가져왔다. 그러나, 전체 재료에서 전통적인 유리전이가 관찰되는 정도는 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 프로필렌 옥사이드를 함유하는 조성물 %와 개개의 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 프로필렌 옥사이드 치유제 분자의 길이에 의존할 것이고 조성물이 크고 치유제 분자량이 클수록 폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 프로필렌 옥사이드 열적 행동에 더 크게 기여한다. 치유제로서 폴리에테르 분획의 사용은 경질과 연성 분획 사이의 화학적 차이점과 재료의 강화에서의 극단적인 대비를 감소시키는 것을 돕는다.

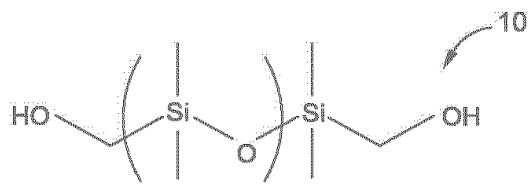
[0102] 결론

[0103] 그러므로, 놀랍게도, 분획형 공중합체 탄성체 (α , ω -(알파, 오메가)-디히드록시 종결 폴리실록산 종, 디이소시아네이트 종, 및 아민 또는 히드록시 종결 사슬 증량제)와 높은 수준 (40 부피% 이상)으로 병합된 고휘 미립자 충전재의 조합물이 약 -100℃까지의 낮은 온도에서 신축성을 유지하고, 약 100%를 넘는 신장률을 나타내고 약 5 MPa 보다 큰 인장강도를 나타낸다는 것을 발견하였다. 본 발명의 복합재 조성물과 코팅의 구현에는 -100℃의 낮은 온도까지 동등한 충전재에 비해 10배 더 낮은 모듈러스를 생산함에 의해 기존의 충전 폴리우레탄 시스템을 극적으로 능가하였다.

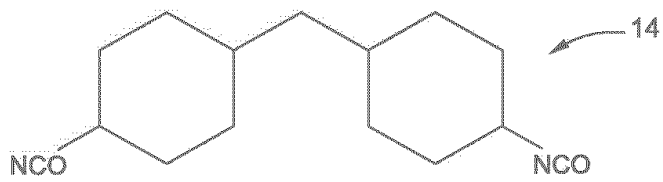
[0104] 본 명세서의 많은 변형 및 다른 구현예들이 상기 설명과 첨부 도면에 존재하는 기술의 이점을 갖는다는 것이 본 분야의 당업자들에게 이해될 것이다. 본 명세서에 기재된 구현예들은 설명을 위한 것으로 제한되거나 철저하다는 것을 의미하는 것은 아니다. 비록 본 발명에 특정 용어들이 사용되었지만, 이들은 오직 포괄적이고 설명적인 의미로만 사용되며 제한의 의미는 아니다.

도면

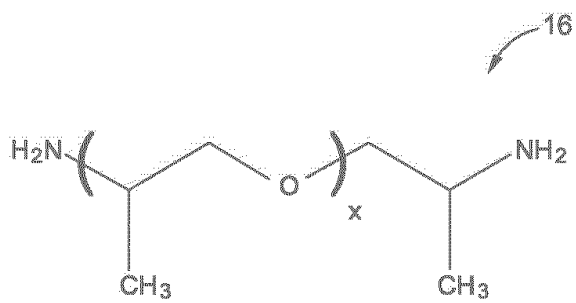
도면1a



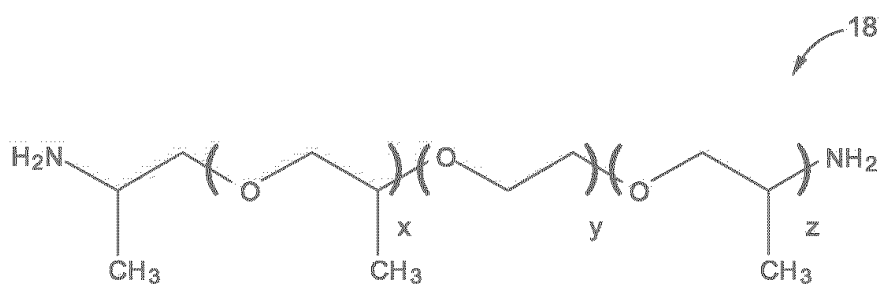
도면1b



도면1c



도면1d



도면2

중합체들의 조성 범위

성분	가장 넓은 범위	실제 범위	바람직한 표적
폴리(디메틸실록산) (PDMS)	30-80%	40-65%	52%
디이소시아네이트 (HMDI)	5-40%	10-20%	16%
사슬 중량제 (치유제)	10-50%	20-40%	31%

도면3

비충전 복합재 조성물의 기계적 행동

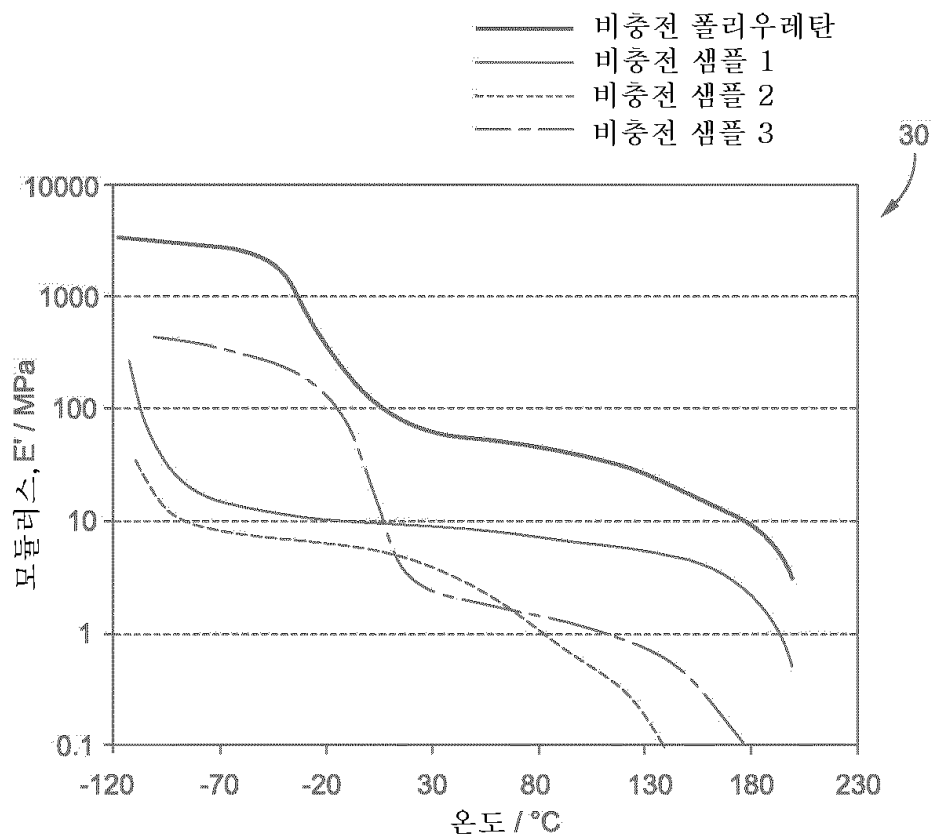
샘플	비충전	
	% 신장	인장강도 (MPa)
폴리우레탄	566 ± 86	58 ± 11.9
샘플 1 PDMS 5k / HMDI / DAC	473 ± 91	48 ± 14.2
샘플 2 PDMS 5k / HMDI / D400	---	---
샘플 3 PDMS 5k / HMDI / ED600	2700 ± 360	7.0 ± 1.9

도면4

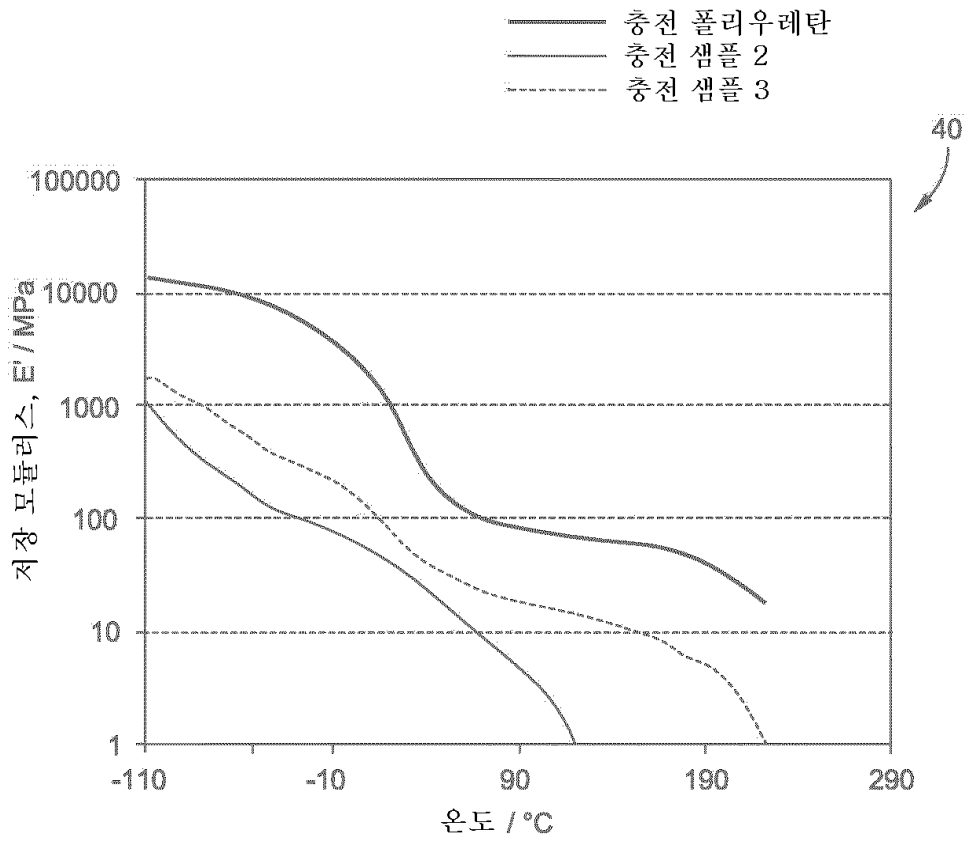
충전 복합재 조성물의 기계적 행동

샘플	40 부피 % 충전재 충전	
	% 신장	인장 강도 (MPa)
폴리우레탄	214 ± 5.5	31.2 ± 1.4
샘플 1 PDMS 5k / HMDI / DAC	5.7 ± 0.8	3.3 ± 0.3
샘플 2 PDMS 5k / HMDI / D400	87.2 ± 1.3	3.0 ± 0.4
샘플 3 PDMS 5k / HMDI / ED600 + 2% Cabosil	237 ± 8.6	11.2 ± 0.3

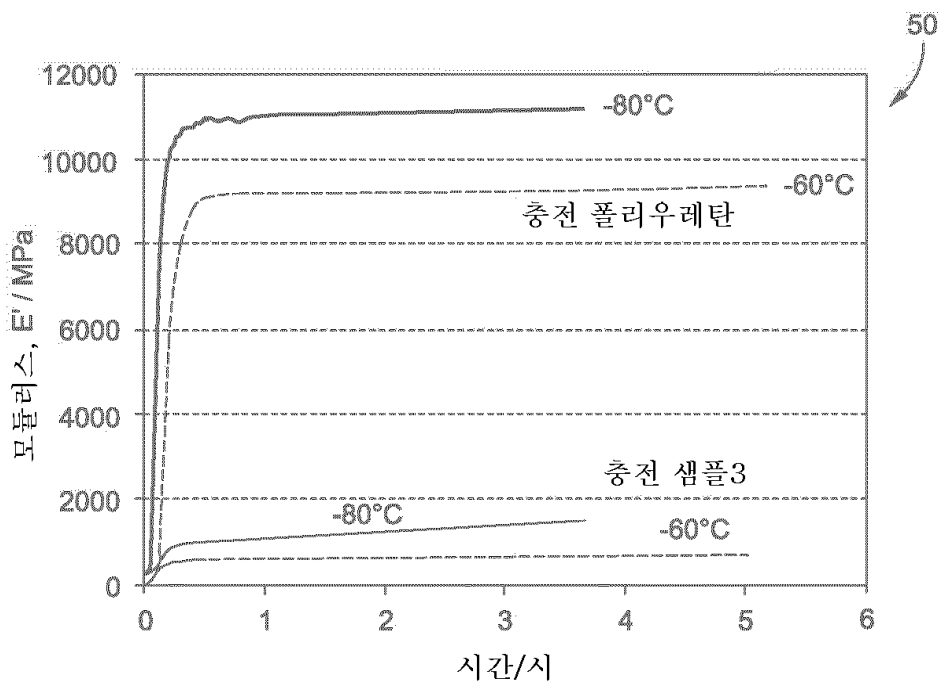
도면5



도면6



도면7



도면8

샘플	담금 온도	담금 지속시간	최종 모듈러스
충전 샘플 3	-60°C	5 시	601 MPa
충전 샘플 3	-80°C	3.5 시	1430 MPa
충전 폴리우레탄	-60°C	5 시	9300 MPa
충전 폴리우레탄	-80°C	3.5 시	11100 MPa

도면9

유체 노출 후의 충전 복합재 조성물의 부피변화율 (%)

유체	충전 폴리우레탄	충전 샘플 2	충전 샘플 3
제트 연료 7일 대기 온도	10.7%	125%	54.6%
유압 유체 7일 대기 온도	6.5%	8.4%	9.6%
윤활유 24시간 120°C	15.9%	63%	12.7%
물 7 일 49°C	4.2%	3.5%	5.7%

도면10

