



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0003924
(43) 공개일자 2021년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F17C 1/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
F17C 1/06 (2013.01)
F17C 2201/0109 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7035438

(22) 출원일자(국제) 2019년06월26일
심사청구일자 2020년12월09일

(85) 번역문제출일자 2020년12월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/067065

(87) 국제공개번호 WO 2020/002462

국제공개일자 2020년01월02일

(30) 우선권주장
18179940.4 2018년06월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
플라스틱 유니엄 어드밴스드 이노베이션 앤드 리서치

벨기에 1130 브뤼셀 튀 드 라 퀴제 98-100

(72) 발명자

나우번 헤르트

벨기에 3570 알켄 페르빈딩스스트라트 6

빌렘스 필리쁘

벨기에 3500 하셀트 신트라위데르스텐베흐 332/1

세이퍼트 악셀

벨기에 3520 존호벤 베링헤르스텐베흐 42

(74) 대리인

특허법인코리아나

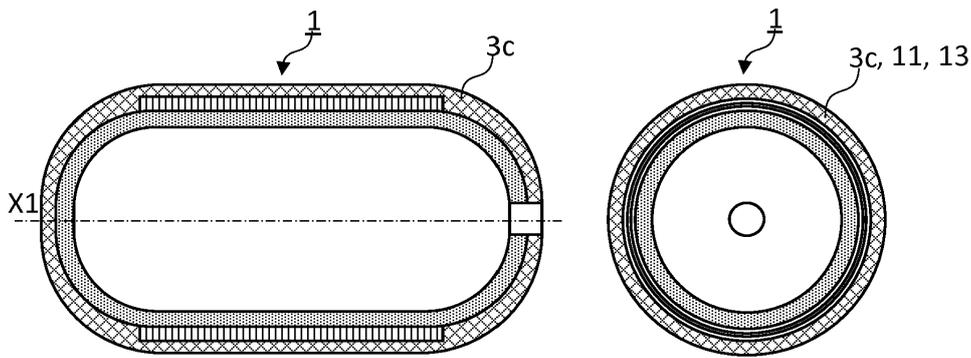
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 내부 라이너가 강화된 복합 압력 용기 및 이의 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 복합 압력 용기 (1) 에 관한 것이고, 상기 복합 압력 용기는, (a) 종축 (X1) 을 따라 연장되는 원통형 부분을 포함하고 열가소성 폴리머 재료로 만들어진 내부 라이너 (2p) 를 포함하는 본체 (2b), 및 (b) 상기 본체 주위에 랩핑되고 강화 섬유 (11) 및 열경화성 매트릭스 (13) 를 포함하는 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합재로 만들어진 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 을 포함하고, 상기 본체는, 강화 섬유 (11) 및 열가소성 매트릭스 (12) 를 포함하는 연속 섬유 강화 열가소성 복합재로 만들어진 열가소성 강화 층 (2c) 을 더 포함하고, 상기 열가소성 강화 층은 내부 라이너의 원통형 부분에 부착되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2c



(52) CPC특허분류

F17C 2201/054 (2013.01)
F17C 2201/056 (2013.01)
F17C 2203/0604 (2013.01)
F17C 2203/066 (2013.01)
F17C 2203/0665 (2013.01)
F17C 2203/067 (2013.01)
F17C 2203/0673 (2013.01)
F17C 2203/0675 (2013.01)
F17C 2209/2154 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복합 압력 용기 (1)로서,

(a) 내부 라이너 (2p)를 포함하는 본체 (2b)로서, 상기 내부 라이너는 종축 (X1)을 따라 연장되는 원통형 부분을 포함하고 열가소성 폴리머 재료로 만들어지는, 상기 본체 (2b), 및

(b) 상기 본체 (2b) 주위에 랩핑되고 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합재로 만들어진 외부 열경화성 강화 구조물 (3c)로서, 강화 섬유 (11) 및 열경화성 매트릭스 (13)를 포함하는, 상기 외부 열경화성 강화 구조물 (3c)

을 포함하고,

상기 본체 (2b)는, 강화 섬유 (11) 및 열가소성 매트릭스 (12)를 포함하는, 연속 섬유 강화 열가소성 복합재로 만들어진 열가소성 강화 층 (2c)을 더 포함하고, 상기 열가소성 강화 층은 상기 내부 라이너 (2p)의 상기 원통형 부분에 부착되는 것을 특징으로 하는, 복합 압력 용기.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 강화 층 (2c)은 상기 내부 라이너 (2p)를 형성하는 상기 열가소성 폴리머 재료의 폴리머군과 동일하거나 상이할 수 있는 폴리머군의 열가소성 매트릭스를 포함하고, 상기 폴리머군 모두는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리아릴에테르케톤, 폴리비닐클로라이드의 그룹에서 선택되며, 상기 열가소성 매트릭스의 폴리머군은 상기 내부 라이너를 형성하는 상기 열가소성 폴리머 재료의 폴리머군과 접촉 호환성 (adhesively compatible)인, 복합 압력 용기.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 내부 라이너의 열가소성물은 분산 성분 $x_{2p}^d = \gamma_{2p}^d / \gamma_{2p}$ 를 가지고, 상기 열가소성 강화 층의 열가소성 매트릭스는 분산 성분 $x_{2c}^d = \gamma_{2c}^d / \gamma_{2c}$ 를 가지며, $x_{2p}^d = x_{2c}^d \times (1 \pm \epsilon)$ 이며, $\epsilon = 0.2$, 바람직하게는 $\epsilon = 0.15$, 보다 바람직하게는 $\epsilon = 0.1$ 이고, γ_{2p} , γ_{2c} 는 표면 에너지이고, γ_{2p}^d , γ_{2c}^d 는 각각 상기 내부 라이너 (2p)의 열가소성물의 분산 표면 에너지 및 상기 열가소성 강화 층 (2c)의 열가소성 매트릭스의 분산 표면 에너지인, 복합 압력 용기.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 강화 층 (2c)은,

- 상기 종축 (X1)에 대하여 80 ~ 100 °의 각도로 배열된 상기 강화 섬유를 가진 필라멘트 또는 테이프가 권취되거나 배치된 구조물, 또는
- 상기 강화 섬유가 편조물 (braid) 또는 직조물 (weave)을 형성하는 구조물

중에서 선택되는, 복합 압력 용기.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은,

- 상기 강화 섬유(섬유)의 적어도 일부가 상기 종축 (X1) 에 대하여 5 ~ 79 ° 의 각도로 나선형으로 배열되고 선택적으로 상기 강화 섬유(섬유)의 다른 부분이 상기 종축 (X1) 에 대하여 80 ~ 100 ° 의 각도로 배열되는, 필라멘트 또는 테이프가 권취되거나 배치된 구조물, 또는

- 상기 강화 섬유(섬유)가 편조물 또는 직조물을 형성하는 구조물

중에서 선택되는, 복합 압력 용기.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내부 라이너 (2p) 는, 상기 열가소성 강화 층의 상기 내부 라이너와의 접착을 향상시키기 위해, 상기 내부 라이너와 상기 열가소성 강화 층 사이에 끼워진 결합층 (2a) 을 더 포함하는, 복합 압력 용기.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 복합 압력 용기를 제조하는 방법으로서,

(a) 열가소성 폴리머 재료로 만들어지고 종축 (X1) 을 따라서 연장되는 원통형 부분을 포함하는 내부 라이너 (2p) 를 제공하는 단계,

(b) 상기 내부 라이너의 원통형 부분 위에 열가소성 강화 층 (2c) 을 랩핑하는 단계로서, 상기 열가소성 강화 층은 열가소성 매트릭스 (12) 에 매립된 연속 강화 섬유 (11) 를 포함하는 연속 섬유 강화 열가소성 복합체로 만들어지는, 상기 내부 라이너의 원통형 부분 위에 열가소성 강화 층 (2c) 을 랩핑하는 단계,

(c) 상기 열가소성 매트릭스를 응고시켜, 상기 내부 라이너의 원통형 부분에 부착된 연속 섬유 강화 열가소성 복합체를 형성하여 본체를 형성하는 단계,

(d) 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합체로 만들어진 외부 열경화성 강화 구조물을 본체 위에 랩핑하여 복합 압력 용기를 형성하는 단계

를 포함하는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 열가소성 강화 층 (2c) 은,

- 단방향 연속 강화 섬유 (11) 및 섬유 (12f) 또는 분말 (12p) 형태의 고체 열가소성 개별 입자 (12) 가 밀접하게 접촉하는 토우프레그들 (towpreg; 10), 또는

- 단방향 연속 강화 섬유(섬유)가 고체 연속 열가소성 매트릭스에 매립된 프리프레그 (preg)

로부터 선택된 예비성형체의 형태로 적용되고,

용융되거나 연화된 열가소성물에 의한 섬유 함침을 유도하기 위한 압력을 인가함으로써, 가열된 토우프레그 또는 프리프레그 (10t) 를 상기 내부 라이너의 원통형 부분 위에 권취하거나 배치하기 전에, 열가소성물 (12) 은 용융 온도 또는 연화 온도 이상으로 가열되어, 용융되거나 연화된 열가소성물과 함께 가열된 토우프레그 또는 프리프레그를 형성하는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 열가소성 강화 층 (2c) 은,

- 토우프레그들을 편조, 직조 또는 권취하여 획득된 직물로 내부 라이너를 랩핑하여, 랩핑된 라이너를 형성하는 단계로서, 상기 토우프레그들은 섬유 또는 분말 형태의 고체 열가소성 개별 입자와 밀접하게 접촉하는 단방향 연속 강화 섬유(섬유)를 포함하는, 상기 랩핑된 라이너를 형성하는 단계,

- 그리하여 랩핑된 직물을 가열하여, 상기 토우프레그들의 열가소성 개별 입자를 용융시키는 단계,
 - 몰드 공동내에 위치한 랩핑된 라이너로 상기 내부 라이너 내부에 가압 가스를 송풍하여, 상기 직물을 가압하고 그리하여 용융된 열가소성물에 의해 상기 강화 섬유를 함침을 유도하는 단계,
 - 상기 직물을 냉각시켜, 열가소성 매트릭스를 응고하는 단계
- 로 적용되는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 열가소성 강화 층 (2c) 은, 상기 강화 섬유를 함침시키고 그리하여 함침된 강화 섬유 (10i) 를 상기 내부 라이너의 원통형 부분을 중심으로 권취하거나 배치하기 위해 반응성 열가소성 전구체 (12r) 를 통하여 연속 강화 섬유 (11) 의 다발 또는 테이프를 통과시킴으로써, 그리고 열가소성 매트릭스를 형성하도록 반응성 조성물에 필요한 공정 조건을 적용함으로써, 필라멘트 또는 테이프 권취 또는 배치에 의해 적용되는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은 상기 열가소성 강화 층 (2c) 위의 반응성 열경화성 수지에 매립된 강화 섬유의 필라멘트 또는 테이프 권취 또는 배치에 의해 적용되는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 12

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은, 편조, 직조 또는 필라멘트 권취된 강화 섬유의 직물로 상기 본체를 랩핑하고 상기 직물에 열경화성 수지를 함침시킴으로써 적용될 수 있고, 공정 조건은 열경화성물을 교차결합시키도록 유지되는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 13

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 강화 층 (2c) 은 상기 종축 (X1) 에 대해 80 ~ 100 ° 의 각도로 배열된 섬유를 포함하는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

청구항 14

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외부 열경화성 강화 구조물은 상기 종축 (X1) 에 대해 5 ~ 79 ° 의 각도로 나선형으로 배열된 강화 섬유의 적어도 일부 및 선택적으로 상기 종축 (X1) 에 대해 80 ° ~ 100 ° 의 각도로 배열된 강화 섬유의 다른 부분을 포함하는, 복합 압력 용기를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 압축 천연 가스 (CNG) 탱크, 압축 수소 가스 (CHG) 탱크, 액화 석유 가스 (LPG) 탱크 등으로서 일반적으로 사용되는 섬유 강화 폴리머 셸로 둘러싸인, 비강화 폴리머로 만들어진 내부 라이너를 포함하고 그리고 내부 공동을 형성하는 유형의 복합 압력 용기들에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 복합 압력 용기들은 내부 공동의 갑작스런 압력 강하 (이러한 현상을 "좌굴 (buckling)" 이라고도 함) 시 복합 셸로부터 내부 라이너의 박리에 특히 저항력이 있다.

배경 기술

- [0002] 고압에서 유체를 저장하기 위한 복합 압력 용기들은 금속 압력 용기들에 비해 경량으로 유리하며, 특히 운송 분야 (자동차, 항공 우주, 철도 등) 에서 압축된 유체를 연료로 저장하기 위한 압력 용기들과 같이 용기들이 이동 가능한 경우에 유리하다. 복합 압력 용기는 통상적으로 (비강화) 열가소성 폴리머, 예를 들어 PA 또는 HDPE 로 만들어진 내부 라이너를 포함한다. 내부 라이너는, 내부 공동을 규정하고, 일반적으로 내부 공동을 폐쇄하는 돔 형상의 캡에 의해 양측에 플랭크된, 종축 (X1) 을 따라 연장되는 실질적으로 원통형 부분을 포함한다. 내부 공동 내외로 가압된 유체를 주입 및 추출하기 위해 대응하는 커넥터들이 장착된 적어도 하나의 개구가 제공된다. 구조물을 강화시키고 압력 용기를 가압 유체로 채울 때 내부 공동 내부의 고압에 대한 저항을 형성하도록, 내부 라이너는 연속 섬유 강화 복합 라미네이트로 둘러싸여 외부 열경화성 강화 구조물을 형성한다. 복합 압력 용기의 예는, 예를 들어 WO 2018007367 에 개시되어 있다.
- [0003] 외부 열경화성 강화 구조물은 내부 공동에서 고압을 지지하기 위해 복합 압력 용기에 필요한 강도와 강성을 제공한다. 도 1a 에 도시된 바와 같이, 원하는 기계적 특성을 제공하기 위해, 외부 열경화성 강화 구조물은,
- [0004] · 후프 방향 (hoop direction) 으로 배열된, 즉 종축 (X1) 에 대하여 80 ~ 100° 의 각도로 배열된 섬유의 일부 (3h),
- [0005] · 나선 방향으로 배열된, 즉 종축 (X1) 에 대하여 10 ~ 70° 의 각도로 배열된 섬유의 일부 (3x) 를 포함하는, 특정 패턴에 따라 배열된 연속 강화 섬유를 포함한다.
- [0006] 강화 섬유는 열경화성 매트릭스에 매립되어 연속 섬유 강화 열경화성 복합재를 형성한다.
- [0007] 외부 열경화성 강화 구조물은 다음 방법을 포함하는 다른 기술들에 의해 내부 라이너 위에 랩핑 (wrapped) 될 수 있다. 외부 열경화성 강화 구조물은, 필라멘트 권취 (FW) 또는 테이프 권취 (TW) (여기서는 필라멘트 및 테이프 권취 모두를 포함하는 "필라멘트 권취" 로 조합하여 지칭) 에 의해, 액체 상태의 열경화성 수지로 함침된 강화 섬유의 다발 또는 테이프를 권취함으로써 적용되어, 폴리머 매트릭스의 응고시 섬유 강화 열경화성 복합재의 외부 쉘을 형성할 수 있다. 권취 각도는, 당업계에 잘 알려진 바와 같이, 섬유 다발 또는 테이프의 일부를 후프 방향으로 배열하고 섬유의 다른 부분을 나선형으로 배열하여, 매우 정확하게 제어될 수 있다.
- [0009] 대안으로, 편조된 예비성형체는 내부 라이너에 형성되거나 삽입되고 수지 운반 몰딩 (RTM) 또는 진공 주입 공정 (VIP) 과 같은 주입 기술에 의해 액체 열경화성 수지로 함침될 수 있다. 이러한 기술은 필라멘트 권취보다 빠르다는 장점이 있지만, 편조된 섬유의 권축 (crimping) 또는 파상 (waviness) 은 최종 복합재의 강도와 강성에 해를 끼친다.
- [0010] 복합 압력 용기를 제조하는데 사용된 기술과 관계없이, 압력 용기 내부의 갑작스런 압력 손실의 경우에 복합 용기를 비가역적으로 파괴할 수 있는 현상이 관찰되었다. 일부 경우에, 도 1b 에 도시된 바와 같이, 예를 들어 가압된 유체의 급속 배출에 의해 야기된 압력 손실의 작용하에서, 내부 라이너가 외부 열경화성 강화 구조물로부터 박리되어 붕괴될 수 있다. 내부 라이너의 붕괴는 내부 라이너의 찢어짐 또는 천공과 같은 회복 불가능한 손상을 유발할 수 있다. 이러한 경우에, 복합 압력 용기가 손상되어 고정할 수 없으며 교체해야 한다. 이러한 현상은, 가압된 가스가 내부 라이너의 벽을 통해 침투하고 내부 라이너와 외부 열경화성 강화 구조물 사이의 경계면에 수용되어, 내부 라이너 벽을 가로지르는 압력차를 실질적으로 증가시켜 박리 위험을 증가시키는 경우에 확대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 복합 압력 용기의 급격한 압력 손실의 경우에 내부 라이너의 박리 및 파괴 문제에 대한 방안을 제공한다. 본 발명의 이러한 장점 및 다른 장점은 이하에서 보다 자세하게 설명된다.

과제의 해결 수단

- [0012] 첨부된 독립항은 본 발명을 규정한다. 종속항에서는 바람직한 실시형태들을 규정한다. 특히, 본 발명은 복합 압력 용기에 관한 것으로서,
- [0013] (a) 종축 (X1) 을 따라 연장되는 원통형 부분을 포함하고 열가소성 폴리머 재료로 만들어진 내부 라이너를 포함하는 본체, 및

- [0014] (b) 본체 주위에 랩핑되고 강화 섬유와 열경화성 매트릭스를 포함하는 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합재로 만들어진 외부 열경화성 강화 구조물
- [0015] 을 포함하고,
- [0016] 상기 본체는, 강화 섬유 및 열가소성 매트릭스를 포함하는 연속 섬유 강화 열가소성 복합재로 만들어진 열가소성 강화 층을 더 포함하고, 상기 열가소성 강화 층은 내부 라이너의 원통형 부분에 부착되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 열가소성 강화 층은, 내부 라이너를 형성하는 열가소성 폴리머 재료의 폴리머군과 동일하거나 상이할 수 있는 폴리머군의 열가소성 매트릭스를 포함한다. 폴리머군 모두는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리아릴에테르케톤의 그룹에서 선택될 수 있다. 열가소성 매트릭스의 폴리머군은 내부 라이너를 형성하는 열가소성 폴리머 재료의 폴리머군과 접착 호환성 (adhesively compatible) 이어야 한다.
- [0018] 내부 라이너의 열가소성물이 분산 성분 $x_{2p}^d = \gamma_{2p}^d / \gamma_{2p}$ 를 가지고, 열가소성 강화 층의 열가소성 매트릭스가 분산 성분 $x_{2c}^d = \gamma_{2c}^d / \gamma_{2c}$ 를 가지면, 2 개의 열가소성물들은 접착 호환성인 것으로 간주될 수 있고, $x_{2p}^d = x_{2c}^d \times (1 \pm \epsilon)$ 이며, $\epsilon = 0.2$, 바람직하게는 $\epsilon = 0.15$, 보다 바람직하게는 $\epsilon = 0.1$ 이고, γ_{2p} , γ_{2c} 는 표면 에너지이고 γ_{2p}^d , γ_{2c}^d 는 각각 내부 라이너 (2p) 의 열가소성물의 분산 표면 에너지 및 열가소성 강화 층 (2c) 의 열가소성 매트릭스의 분산 표면 에너지이다. 이러한 조건은 동일하거나 적어도 유사한 폴리머들 사이에 최고의 접착이 발생하는 이유를 설명해준다.
- [0019] 열가소성 강화 층은,
- [0020] · 종축 (X1) 에 대하여 80 ~ 100 ° 의 각도로 배열된 강화 섬유를 가진 필라멘트 또는 테이프가 권취되거나 배치된 구조물, 또는
- [0021] · 강화 섬유가 편조물 (braid) 또는 직조물 (weave) 을 형성하는 구조물
- [0022] 중에서 선택될 수 있다.
- [0023] 외부 열경화성 강화 구조물은,
- [0024] · 강화 섬유의 적어도 일부가 종축 (X1) 에 대하여 5 ~ 79 ° 의 각도로 나선형으로 배열되고 선택적으로 강화 섬유의 다른 부분이 종축 (X1) 에 대하여 80 ~ 100 ° 의 각도로 배열되는, 필라멘트 또는 테이프가 권취되거나 배치된 구조물, 또는
- [0025] · 강화 섬유가 편조물 또는 직조물을 형성하는 구조물
- [0026] 중에서 선택될 수 있다.
- [0027] 내부 라이너는, 열가소성 강화 층의 내부 라이너와의 접착을 향상시키기 위해, 내부 라이너와 열가소성 강화 층 사이에 끼워진 결합층을 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 복합 압력 용기의 제조 방법에 관한 것으로서:
- [0029] (a) 열가소성 폴리머 재료로 만들어지고 종축 (X1) 을 따라서 연장되는 원통형 부분을 포함하는 내부 라이너를 제공하는 단계,
- [0030] (b) 내부 라이너의 원통형 부분 위에 열가소성 강화 층을 랩핑하는 단계로서, 상기 열가소성 강화 층은 열가소성 매트릭스에 매립된 연속 강화 섬유를 포함하는 연속 섬유 강화 열가소성 복합재로 만들어지는, 상기 내부 라이너의 원통형 부분 위에 열가소성 강화 층을 랩핑하는 단계,
- [0031] (c) 열가소성 매트릭스를 응고시켜, 내부 라이너의 원통형 부분에 부착된 연속 섬유 강화 열가소성 복합재를 형성하여 본체를 형성하는 단계,
- [0032] (d) 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합재로 만들어진 외부 열경화성 강화 구조물을 본체 위에 랩핑하여 복합 압력 용기를 형성하는 단계

- [0033] 를 포함한다.
- [0034] 제 1 실시형태에서, 열가소성 강화 층은,
- [0035] · 단방향 연속 강화 섬유 및 섬유 또는 분말 형태의 고체 열가소성 개별 입자가 밀접하게 접촉하는 토우프레그들 (towpreg), 또는
- [0036] · 단방향 연속 강화 섬유가 고체 연속 열가소성 매트릭스에 매립된 프리프레그 (preg) 로터 선택된 예비성형체의 형태로 적용될 수 있고,
- [0038] 용융 또는 연화 열가소성물에 의한 섬유 함침을 유도하기 위한 압력을 인가함으로써, 가열된 토우프레그 또는 프리프레그를 내부 라이너의 원통형 부분 위에 권취하거나 배치하기 전에, 상기 열가소성물은 용융 온도 또는 연화 온도 이상으로 가열되어, 용융 또는 연화 열가소성물과 함께 가열된 토우프레그 또는 프리프레그를 형성한다.
- [0039] 제 2 실시형태에서, 열가소성 강화 층은,
- [0040] · 토우프레그들을 편조, 직조 또는 권취하여 획득된 직물로 내부 라이너를 랩핑하여, 랩핑된 라이너를 형성하는 단계로서, 토우프레그들은 섬유 또는 분말 형태의 고체 열가소성 개별 입자와 밀접하게 접촉하는 단방향 연속 강화 섬유를 포함하는, 랩핑된 라이너를 형성하는 단계,
- [0041] · 그리하여 랩핑된 직물을 가열하여, 토우프레그들의 열가소성 개별 입자를 용융시키는 단계,
- [0042] · 몰드 공동내에 위치한 랩핑된 라이너로 내부 라이너 내부에 가압 가스를 송풍하여, 직물을 가압하고 그리하여 용융된 열가소성물에 의해 강화 섬유의 함침을 유도하는 단계,
- [0043] · 직물을 냉각시켜, 열가소성 매트릭스를 응고하는 단계
- [0044] 로 적용될 수 있다.
- [0045] 제 3 실시형태에서, 열가소성 강화 층은, 강화 섬유를 함침시키고 그리하여 함침된 강화 섬유 (10i) 를 내부 라이너의 원통형 부분을 중심으로 권취하거나 배치하기 위한 반응성 열가소성 전구체를 통하여 연속 강화 섬유의 다발 또는 테이프를 통과시킴으로써, 그리고 열가소성 매트릭스를 형성하도록 반응성 조성물에 필요한 공정 조건을 적용함으로써, 필라멘트 또는 테이프 권취 또는 배치에 의해 적용될 수 있다.
- [0046] 열가소성 강화 층은, 바람직하게는 종축 (X1) 에 대하여 80 ~ 100 ° 의 각도로 배열된 섬유를 포함한다.
- [0047] 외부 열경화성 강화 구조물은, 열가소성 강화 층 위에 반응성 열경화성 수지에 매립된 강화 섬유의 필라멘트 또는 테이프 권취 또는 배치에 의해 적용될 수 있다. 대안으로, 외부 열경화성 강화 구조물은, 편조, 직조 또는 필라멘트 권취된 강화 섬유의 직물로 본체를 랩핑하고 직물에 열경화성 수지를 함침시킴으로써 적용될 수 있고, 공정 조건은 열경화성물을 교차결합시키도록 유지된다.
- [0048] 외부 열경화성 강화 구조물은, 바람직하게는 종축 (X1) 에 대하여 5 ~ 79 ° 의 각도로 나선형으로 배열된 강화 섬유의 적어도 일부를 포함한다. 선택적으로, 강화 섬유의 다른 부분은 종축 (X1) 에 대하여 80 ° ~ 100 ° 의 각도로 배열될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 본질에 대한 보다 완전한 이해를 위해, 첨부된 도면과 함께 다음의 상세한 설명을 참조한다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1 은 (a) 작동 조건에서 내부 라이너를 가진 선행 기술의 복합 압력 용기의 측면 및 정면 절단도 및 (b) 내부 공동 내부의 압력 강하에 따라 붕괴된 내부 라이너를 가진 선행 기술의 복합 압력 용기의 측면 및 정면 절단도를 도시한다.
- 도 2 는 본 발명에 따른 압력 용기를 구성하는 다양한 층들; (c) 외부 열경화성 강화 구조물로 랩핑된, (b) 본체를 형성하는 열가소성 강화 층을 가진, (a) 내부 라이너를 도시한다.
- 도 3 은 열가소성 섬유 토우프레그, 열가소성 분말 함침 섬유의 (a) 단면 및 (b) 횡방향 절단 및 (c) 혼합 섬유의 횡방향 절단을 도시한다.
- 도 4 는 건식 경로에 의해: (a) 열가소성 섬유 토우프레그의 필라멘트/테이프 권취, (b) 열가소성 섬유 토우프

레그의 배치 및 (c) 열가소성 섬유 토크프레그를 내부 라이너 위에 후프 방향으로 배열함으로써, 열가소성 강화 층을 내부 라이너에 부착하는 것을 도시한다.

도 5 는 (a) 내부 라이너에 걸쳐 편조 또는 직조된 열가소성 섬유 토크프레그의 직물을 랩핑하고, (b) 토크프레그를 가열하고, 몰드 공동내에서 랩핑된 라이너를 가압하며, (c) 몰드 공동으로부터 본체를 냉각 및 추출함으로써, 열가소성 강화 층을 내부 라이너에 부착하는 것을 도시한다.

도 6 은 (a) 반응성 열가소성 혼합물로 함침된 섬유 다발/테이프의 필라멘트/테이프 권취 및 (b) 내부 라이너 위에 후프 방향으로 열가소성 함침된 섬유 다발/테이프를 배열하는 것을 도시한다.

도 7 은 (a) 반응성 열경화성 전구체에 의해 함침된 섬유 다발 또는 테이프를 본체 위에 권취함으로써 (b) 반응성 열경화성 전구체에 의해 함침된 섬유 다발 또는 테이프의 섬유 배치에 의해, 외부 강화 구조물에 의해 본체를 랩핑하여, (c) 본 발명에 따른 복합 압력 용기를 생성하는 것을 도시한다.

도 8 은 (a) 본체 위에 섬유 다발 또는 테이프를 권취함으로써 (b) 수지 주입 공정에 의해 섬유를 함침시킴으로써 외부 강화 구조물에 의해 본체를 랩핑하여, (c) 본 발명에 따른 복합 압력 용기를 생성하는 것을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 발명은, 특히 운송 분야 (지상, 항공 또는 수상 운송) 에서, 압축 천연 가스 (CNG), 압축 수소 가스 (CHG), 액화 석유 가스 (LPG) 등과 같은 압축 유체를 저장하고 전달하는데 일반적으로 사용되는 유형의 복합 압력 용기 (1) 에 관한 것이다. 본 발명의 복합 압력 용기는, 폴리올레핀 또는 폴리아미드 (이에 한정되지 않음) 와 같은 열가소성 폴리머 재료로 제조된 내부 라이너 (2p) 를 포함하고 그리고 가압된 유체를 저장하기 위한 내부 공동 (4) 을 규정하는 본체 (2b) 를 포함한다. 내부 라이너 (2p) 는 종축 (X1) 을 따라 연장되는 원통형 부분을 포함하고, 내부 공동 (4) 을 폐쇄하고 규정하는 돔형 단부 캡에 의해 종축 (X1) 을 따라 양측에 플랭크 (flanked) 된다.

[0052] 공동 내의 고압에 저항하기 위해, 복합 압력 용기는 본체 주위에 랩핑된 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 을 포함한다. 외부 열경화성 강화 구조물은 열경화성 매트릭스 (13) 에 매립된 강화 섬유 (11) 를 포함하는, 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합재로 만들어진다.

[0053] 열가소성 폴리머와 열경화성 복합재 사이의 접착력이 반드시 강할 필요는 없기 때문에, 특히 내부 라이너가 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 또는 폴리프로필렌 (PP) 과 같은 폴리올레핀으로 만들어지면, 압력 용기에서 가압된 유체의 갑작스런 배출시 박리 위험이 있다. 이러한 박리 위험은, 내부 라이너의 벽을 통해 침투할 수 있고 내부 라이너와 외부 열경화성 강화 구조물 사이의 경계면에 수용할 수 있는 작은 분자로 구성된 가압 가스로 인해 특히 강하다.

[0054] 이러한 문제를 해결하기 위한 당업계의 노력이, 예를 들어 라이너의 외부 표면을 플라즈마 등에 의해 처리함으로써, 내부 라이너와 외부 열경화성 강화 구조물 사이의 접착력을 향상시키는데 집중하였을 때, 현재까지 제한된 성공을 거두었고, 본 발명의 요지는 이러한 접착력을 향상시키려는 것이 아니라 본체 (2b) 를 강화하는 것이다. 본 발명의 복합 압력 용기의 본체 (2b) 는, 강화 섬유 (11) 및 열가소성 매트릭스 (12) 를 포함하는 연속 섬유 강화 열가소성 복합재로 만들어진 열가소성 강화 층 (2c) 을 더 포함하고, 상기 열가소성 강화 층은 내부 라이너의 원통형 부분에 부착된다.

[0055] 본 문헌에서, 이하의 표현은 일반적으로 인식되는 규정에 따르거나 적어도 완벽하게 호환가능한 다음과 같은 의미를 갖는다.

[0056] · "(연속) 섬유 강화 열경화성/열가소성 복합재" 는 열경화성/열가소성 폴리머의 폴리머 매트릭스에 매립된 탄소 섬유 (CF), 유리 섬유 (GF) 또는 아라미드 섬유 (AF) 와 같은 연속적인 강화 섬유를 포함하는 복합 재료이다.

[0057] · "연속 섬유" 는 무단 (endless) 섬유에 적용되지만 80 mm 초과와 평균 길이를 가진 임의의 섬유에 적용된다. 이는, 복합 구조물에 적용된 전체 부하가 폴리머 매트릭스로부터 적어도 80 mm 의 길이를 가진 섬유로 전달될 수 있기 때문에, 당업계에서 정당화된다. 본 문헌에 언급된 모든 강화 섬유는 연속 섬유이다.

[0058] · "용융 온도" 는 반결정성 열가소성물에만 적용되며 이 온도를 초과하면 더 이상 결정이 없는 온도를 특징으로 한다.

[0059] · "연화 온도" 는 비정질 열가소성물에 적용되고 이 온도를 초과하면 비정질 열가소성물의 점도가 섬유를 유동

시키고 함침시키기에 충분히 낮게 되는 온도를 지칭한다.

- [0060] · "열가소성물을 응고하기 위해" 는 유동성 액체 상태에서 비유동성 반결정질 고체 또는 고체 비정질 폴리머로 통과하는 것을 의미합니다.
- [0061] · "열경화성물을 응고하기 위해" 는 유동성 액체 수지에서 비유동성 경화 열경화성물로 통과하는 것을 의미한다.
- [0062] · "열가소성물" 또는 "열가소성 폴리머" 또는 "열가소성 매트릭스" 는 특정 온도 이상에서 유연하거나 성형가능하고 냉각시 응고되는 폴리머군이다. 이들은 공유 결합에 의해 서로 결합되지 않는 폴리머 사슬로 구성된다. 열가소성물의 점도는, 상승하는 온도에서도, 일반적으로 수지 운송 몰딩 (RTM) 등과 같은 열경화성물과 함께 적용되는 기술에 의해 강화 섬유층의 밀집층 (dense bed) 을 함침시키기에는 일반적으로 너무 높다.
- [0063] · "열경화성물" 또는 "열경화성 폴리머" 또는 "열경화성 매트릭스" 는 저점도 수지에서 비가역적으로 경화되거나 가교결합된 폴리머들의 군이다. 경화 공정은 수지를 공유 결합된 사슬의 불용성 폴리머 네트워크로 변경하고 종종 촉매와 혼합하여 열의 작용이나 적절한 복사에 의해 유도된다. 비경화된 수지의 낮은 점도는, 수지 운송 몰딩 (RTM) 등과 같은 주입 기술에 의해 밀집한 섬유층을 함침하도록 한다.
- [0064] · "프리프레그" 는 부분적으로 경화된 열경화성물 또는 열가소성물로 함침된 연속 강화 섬유의 테이프를 지칭한다.
- [0065] · "토우프레그" 는 섬유 또는 분말과 같은 입자 형태의 고체 열가소성 폴리머와 밀접하게 접촉하는 연속 강화 섬유의 다발 또는 테이프를 지칭한다.
- [0066] · "직물" 은 원사 (yarns) 로 만든 2 차원 텍스타일 구조물이다. 특히 직조물, 편조물, 편물을 포함한다.
- [0067] · "직조물" 또는 "직물 (woven)" 은 위사 (weft yarns) 에 수직인 일련의 평행사 (날실 (warp) 라고 함) 를 인터레이싱하는 원사 (씨실 (weft) 이라고 함) 로 구성된 직물이다. 인터레이싱 패턴은 일반 천, 능직, 새틴 등을 형성하기 위해 다양할 수 있다. 직조물은 이중 곡률 형상에 맞추기 위해 드레이프성 (drapability) 이 제한된다.
- [0068] · "편조물" 은 대각선 형태로 서로 교차하도록 3 개 이상의 원사들을 인터레이싱함으로써 얻어진다. 플랫폼 편조물, 관형 편조물 (슬리브) 및 두께 3D 편조물이 있다. 편조물의 드레이프성은 일반적으로 직조물의 드레이프성보다 우수하다.
- [0069] **본체- 내부 라이너 (2p)**
- [0070] 내부 라이너 (2p) 는 비강화 열가소성 폴리머로 제조되며, 이는 저장 압력에서 저장하도록 설계된 유체에 실질적으로 불침투성이어야 한다. 내부 라이너와 강화 구조물 사이에 형성된 경계면에서 가압 가스의 이동에 대해 전술한 문제를 가진 모든 유체에 대해서 완전한 불투과성을 항상 달성할 수 있는 것은 아니다. 바람직한 열가소성물은:
 - [0071] · (고밀도) 폴리에틸렌 ((HD)PE), 폴리프로필렌 (PP) 과 같은 폴리올레핀,
 - [0072] · PA6, PA66, PA12 와 같은 폴리아미드,
 - [0073] · 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN) 와 같은 폴리에스테르,
 - [0074] · 폴리우레탄,
 - [0075] · 폴리카르보네이트,
 - [0076] · PEEK, PEK, PEKK, PEEKK, PEKEKK 와 같은 폴리아릴에테르케톤
 - [0077] 을 포함한다.
- [0078] 특정 가스에 대한 불투과성을 향상시키기 위해 가스 차단 재료가 내부 라이너에 포함될 수 있다.
- [0079] 내부 라이너 (2p) 는 돔형 캡들에 의해 양 단부에서 폐쇄된 실질적으로 원통형 부분을 포함하는 공동 (4) 을 갖는 중공 본체를 규정한다. 이는 공동의 내부를 배관 및 밸브 시스템 (도면에 도시되지 않음) 과 유체적으로 연결하기 위한 적절한 연결부들이 장착된 적어도 하나의 개구 (5) 를 포함한다. 적어도 하나의 개구는 일반적으로 종축 (X1) 을 따라 돔형 캡들 중 하나 (또는 둘 다) 의 중심에 있다. 도 2a 에는 단일 개구 (5) 를

갖는 내부 라이너 (2p) 가 도시되어 있다. 내부 라이너는 회전성형 (rotomoulding) 에 의해 생성될 수 있지만, 바람직하게는 사출 성형된 예비성형체 또는 압출된 패리슨을 블로우 성형하여 생성된다.

[0080] **본체-열가소성 강화 층 (2c)**

[0081] 열가소성 강화 층 (2c) 은 본체의 일부이다. 공동의 갑작스러운 감압의 경우에, 붕괴에 대하여 내부 라이너를 강화시키는데 사용된다. 이는 적어도 내부 라이너의 원통형 부분에 부착된다. 실제로, 내부 라이너의 원통형 부분의 단일 곡률로 인해, 구조적으로 안정적인 이중 곡률 돔 형상의 캡들보다 굴곡 변형 및 붕괴가 더 쉽다. 적용 분야에 따라서, 열가소성 강화 층의 연속 강화 섬유는 탄소 섬유 (CF), 유리 섬유 (GF) 또는 아라미드 섬유 (AF) 일 수 있다.

[0082] 일 실시형태에서, 열가소성 강화 층 (2c) 의 연속 강화 섬유 (11) 의 적어도 일부는 종축 (X1) 에 대해 80 ~ 100 ° 의 각도로 배열된다. 이러한 배열을 후프 방향이라고 한다. 후프 방향의 강화 섬유는 공동 내의 고압에 대한 압력 용기의 저항을 증가시키는데 특히 유용하다. 하지만, 그들은 또한 압축에 의한 붕괴에 대해 내부 라이너를 상당히 강화시킨다.

[0083] 대안으로 또는 동시에, 열가소성 강화 층 (2c) 은 직조물 또는 편조물에 배열된 강화 섬유의 적어도 일부를 포함할 수 있다. 편조물 내의 연속 강화 섬유는 일반적으로 나선형으로 배열된다. 직조물을 사용하면, 연속 강화 섬유의 배향은 직물의 배향에 의존한다. 직조물은 날실이 종축 (X1) 에 평행한 (또는 수직인) 내부 라이너의 원통형 부분을 중심으로 랩핑될 수 있어서, 그 결과 위사 섬유가 후프 방향으로 배열된다. 대안으로, 직조물은 종축 (X1) 과 각도를 이루어 랩핑되어, 그 결과 나선형으로 배열된 섬유를 만들 수 있다. 인터레이싱된 섬유의 파상도로 인해, 직조 또는 편조 섬유로 달성된 내부 라이너의 강성 및 강도는 단방향 섬유의 적층 플라이보다 낮다. 하지만, 본체들의 제조는 직물을 사용하면 더 빠르다.

[0084] 열가소성 강화 층 (2c) 의 열가소성 매트릭스는 폴리올레핀 (예를 들어, (HD)PE, PP), 폴리아미드 (예를 들어, PA6, PA66, PA12), 폴리에스테르 (예를 들어, PET, PEN), 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리아릴에테르케톤 (예를 들어, PEEK, PEK, PEKK, PEEKK, PEKEKK) 의 그룹 중에서 선택될 수 있다. 열가소성 매트릭스는 내부 라이너 (2p) 의 열가소성물에 대한 접착력이 복합 압력 용기의 원하는 적용을 위해 충분히 강하도록 선택되어야 한다. 호환성 테스트는, 예를 들어 열가소성 강화 층의 내부 라이너와 열가소성 매트릭스 사이에 충분히 강한 결합을 형성하기 위해 열가소성 폴리머의 접착 호환가능한 커플들을 결정하기 위한 필 테스트 (peel tests) 에 의해 수행될 수 있다. 가장 강한 결합은 일반적으로 동일한 화학적 성질의 열가소성물, 즉 동일한 폴리머 또는 적어도 동일한 폴리머 군들을 사용하여 형성된다.

[0085] 내부 라이너 및 열가소성 매트릭스에 상이한 열가소성물을 사용하면, 열가소성물의 접착 호환성 쌍 (adhesion compatible pairs) 을 선택하면 서로 접촉할 때 열가소성 매트릭스가 내부 라이너의 열가소성물의 고체 표면을 습윤시키는 액상을 형성한다는 점을 고려해야 한다. 고체 표면의 높은 고체 표면 에너지 γ_s 는 더 낮은 액체 표면 에너지 γ_l 을 갖는 액체 재료의 습윤화 및 액상의 응고 후 2 개의 열가소성물 (= 열가소성 매트릭스) 의 접착력을 향상시킨다는 당업계의 일반적인 동의가 있다. 또한, 고상과 액상의 분산 성분 $x^d = \gamma^d / \gamma$ 과 극성 성분 $x^p = \gamma^p / \gamma$ 사이의 일치는 또한 액체와 고체 표면 사이의 습윤화 및 액상의 응고 후 접착력을 향상시킨다. 폴리머의 표면 장력 γ , 극성 및 분산 성분 x^p 및 x^d 은 교과서에서 이용가능하다. 예를 들어, 표 1 은 일련의 열가소성물의 표면 에너지 γ , 분산 및 극성 표면 에너지 γ^d 및 γ^p 및 분산 및 극성 성분 x^d 및 x^p 의 값을 제공한다.

표 1

열가소성물의 표면 에너지, 분산 및 극성 에너지 및 성분

열가소성물	γ_s mj/m ²	γ^d mj/m ²	γ^p mj/m ²	$x^d, \%$	$x^p, \%$
폴리에틸렌-선형 (PE)	35.7	35.7	0	100%	0%
폴리에틸렌-분기형 (PE)	35.3	35.3	0	100%	0%
폴리프로필렌-이소택틱 (PP)	30.1	30.1	0	100%	0%
폴리아미드-6,6 (PA-66)	46.5	32.5	14	70%	30%
폴리아미드-12 (PA-12)	40.7	35.9	4.9	88%	12%
폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)	44.6	35.6	9	80%	20%
폴리카르보네이트(PC)	34.2	27.7	6.5	81%	19%
폴리에테르에테르케톤 (PEEK)	42.1	36.2	5.9	86%	14%
폴리비닐클로라이드 (PVC)	41.5	39.5	2	95%	5%

[0086]

[0087]

비교적 낮은 표면 에너지와 무극성 (zero-polar) 성분은 폴리올레핀이 많은 재료에 부착하기 어려운 이유를 설명한다. 폴리비닐클로라이드 (PVC) 는, 표면 에너지가 약 42 mJ/m² 이고 분산 성분이 $x^d = 5 \%$ 이며, 접착력은 PET 를 가진 PA12 등의 보다 극성의 열가소성 쌍보다 낮지만 폴리올레핀과 접착 호환성 쌍을 형성하는 가장 유망한 후보로 보인다.

[0088]

일반적인 경험으로, 내부 라이너의 열가소성물이 분산 성분 $x_{2p}^d = \gamma_{2p}^d / \gamma_{2p}$ 를 가지고, 열가소성 강화 층의 열가소성 매트릭스가 분산 성분 $x_{2c}^d = \gamma_{2c}^d / \gamma_{2c}$ 를 가지면, 2 개의 열가소성물들은 접착 호환성인 것으로 간주되고, $x_{2p}^d = x_{2c}^d \times (1 \pm \epsilon)$ 이며, $\epsilon = 0.2$, 바람직하게는 $\epsilon = 15$, 보다 바람직하게는 $\epsilon = 0.1$ 이고, γ_{2p} , γ_{2c} 는 표면 에너지이고 γ_{2p}^d , γ_{2c}^d 는 각각 내부 라이너 (2p) 의 열가소성물의 분산 표면 에너지 및 열가소성 강화 층 (2c) 의 열가소성 매트릭스의 분산 표면 에너지이다.

[0089]

주어진 적용에 대해 충분히 접착 호환성이 없는 2 개의 열가소성물이 열가소성 강화 층의 열가소성 매트릭스 및 내부 라이너의 열가소성물로서 선택되는 경우에, 결합층 (2a) (도면에 도시되지 않음) 이 내부 라이너의 원통형 부분의 외부 표면에 적용될 수 있다. 예를 들어, 시중에서 쉽게 이용가능하고 상용성이 낮은 열가소성 층들의 공압출에 일반적으로 사용되는 타이 층들은, 폴리아미드 또는 폴리에스테르에 결합된 폴리올레핀과 같이 상용성이 낮은 열가소성물 사이의 접착력을 향상시키기 위한 결합 층으로 사용될 수 있다. 타이 층들의 예로는 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌 메틸 아크릴레이트 (EMA), 에틸렌 아크릴산 (EAA) 및 에틸렌 메타크릴산 (EMAA) 및 에틸렌-그래프턴-말레산 무수물 (AMP) 과 같은 산 개질된 올레핀 코폴리머를 포함한다. 무수물 개질된 폴리에틸렌은, 폴리올레핀이 아민 말단 그룹과 반응하여 이미드를 형성하고 알코올과 반응하여 에스테르 가교결합물을 형성하기 때문에 폴리올레핀이 폴리아미드 또는 에틸렌 비닐 알코올 코폴리머 (EVOH) 에 결합되어야 할 때 자주 사용된다. AMP 는 또한 PET 및 PVDC 와 폴리올레핀의 접착력을 향상시키는데 사용될 수 있다.

[0090]

이상적으로는, 내부 라이너와 열가소성 강화 층 사이의 접착력은, 박리가 응집성 파괴를 수반하고, 즉 균열이 경계면을 따라(서만) 전파되는 것이 아니라 경계면을 가로질러 전파되도록 하는 것일 수 있다. 열가소성 강화 층의 매트릭스 및 내부 라이너 모두에 동일한 열가소성물을 사용했을 때, 응집성 파괴가 관찰되었다.

[0091]

외부 열경화성 강화 구조물 (3c)

[0092]

선행 기술의 복합 압력 용기에서와 같이, 본 발명의 복합 압력 용기의 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은 공동에 포함된 가압 유체의 내부 압력에 저항하는데 필요한 용기 강도 및 강성을 제공한다. 외부 열경화성 강화 구조물이 공동 내부에서 외부로 향해 내부 라이너의 벽들에 가해지는 압력에 대해 저항을 제공하므로, 열가소성 강화 층 (2c) 에 대한 본체의 접착력을 최적화할 필요가 없고, 그리하여 외부 셀을 형성하는 외부 열경화성 강화 구조물에 대하여 본체를 가압한다. 공동 내부에 함몰된 경우에, 열가소성 강화 층 (2c) 덕분에 본체가

붕괴되지 않을 만큼 충분히 강성이다. 본 발명에 필수적인 것은 아니지만, 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 과 열가소성 강화 층 사이의 접착력은 본체의 외부 표면을 표면 처리함으로써, 예를 들어 플라즈마, 코로나 등에 의해 또는 결합 층을 추가함으로써 향상될 수 있다.

[0093] 외부 열경화성 강화 구조물은 열경화성 매트릭스에 매립된 연속 강화 섬유를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 연속 강화 섬유 (11) 의 적어도 일부는 종축 (X1) 에 대해 5 ~ 79 ° 의 각도로 본체 (2b) 위에, 예를 들어 필라멘트 또는 테이프 권취 또는 배치에 의해, 나선형으로 배열된다. 연속 강화 섬유의 다른 부분은 종축 (X1) 에 대해 80 ~ 100 ° 의 각도로 후프 방향으로 배열될 수 있다. 이는, 열가소성 강화 층이 복합 압력 용기의 최적 강도를 보장하기 위해, 후프 방향으로 배열된 임의의 또는 충분한 연속 강화 섬유를 포함하지 않는 경우에 특히 유리하다. 강화 섬유의 배향 각도는 본체 (2b) 의 원통형 부분에서 측정된다.

[0094] 대안적인 또는 수반되는 실시형태에서, 연속 강화 섬유의 적어도 일부는 직조 또는 편조 구조물로 배열된다. 열가소성 강화 층과 관련하여 전술한 바와 같이, 연속 강화 섬유는 종축 (X1) 과 각도를 이루어 랩핑된 편조 구조물 또는 직조 구조물의 경우에 나선형으로 배열될 수 있다. 열가소성 강화 층 (2c) 이 후프 방향으로 배열된 연속 강화 섬유를 포함하지 않으면, 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은 후프 방향으로 연속 강화 섬유를 포함하는 것이 바람직하다. 직조물이 종축 (X1) 에 평행한 날실로 랩핑되면, 위사 섬유가 후프 방향으로 배열된다.

[0095] **공정**

[0096] 전술한 바와 같은 복합 압력 용기는 다음 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:

[0097] (a) 열가소성 폴리머 재료로 만들어지고 종축 (X1) 을 따라서 연장되는 원통형 부분을 포함하는 내부 라이너 (2p) 를 제공하는 단계,

[0098] (b) 내부 라이너의 원통형 부분 위에 열가소성 강화 층 (2c) 을 랩핑하는 단계로서, 상기 열가소성 강화 층은 열가소성 매트릭스 (12) 에 매립된 연속 강화 섬유 (11) 를 포함하는 연속 섬유 강화 열가소성 복합재로 만들어지는, 상기 내부 라이너의 원통형 부분 위에 열가소성 강화 층 (2c) 을 랩핑하는 단계,

[0099] (c) 열가소성 매트릭스 (12) 를 응고시켜, 내부 라이너의 원통형 부분에 부착된 연속 섬유 강화 열가소성 복합재를 형성하여 본체 (2b) 를 형성하는 단계,

[0100] (d) 연속 섬유 강화 열경화성 매트릭스 복합재로 만들어진 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 을 본체 위에 랩핑하여 복합 압력 용기를 형성하는 단계.

[0101] **공정-열가소성 강화 층 (2c)**

[0102] 도 4 내지 도 6 은 본 발명에 따른 본체 (2b) 를 형성하기 위해 내부 라이너 (2p) 에 부착된 열가소성 강화 층 (2c) 을 형성하기 위한 일부 기술을 도시한다. 2 개의 주요 경로: 건식 경로 (도 4 & 도 5 참조) 및 습식 경로 (도 6 참조) 가 고려된다.

[0103] **공정-열가소성 강화 층 (2c)-건식 경로**

[0104] 건식 경로는 토우프레그 또는 프리프레그를 사용한다. 일반적으로 열경화성물과 함께 적용되는 수지 사출 몰딩 (RIM) 과 같은 주입 기술에 의한 연속 강화 섬유 층의 함침은, 열가소성물의 실질적으로 더 높은 점도로 인해서, 함침을 지속불가능한 수준으로 느리게 하기 때문에, 열가소성물과 함께 사용될 수 없다. 이러한 이유로, 열가소성 토우프레그는 유동 거리를 단축하기 위해서 폴리머를 용융하기 전에 강화 섬유와 고체 열가소성 입자를 밀접 접촉시켜, 열가소성 용융물이 유동하여 강화 섬유층을 함침시켜야 한다. 강화 섬유와 열가소성 입자의 보다 밀접한 접촉 및 분산은 유동 거리를 줄이고 열가소성 용융물에 의한 섬유 함침을 가속화시키고 촉진시킨다. 토우프레그는 실온에서 매우 유연하고 직조물 또는 편조물과 같은 텍스타일 직물로 변형될 수 있다.

[0105] 도 3a 에 도시된 바와 같이, 토우프레그는 고체 열가소성 개별 입자 (12) 와 밀접 접촉하여 분산된 연속 강화 섬유 (11) 로 형성된다. 도 3b 및 도 3c 에 도시된 바와 같이, 열가소성 개별 입자는 섬유 (12f) 형태일 수 있어서 소위 혼합 섬유를 형성하거나, 분말 (12p) 형태일 수 있어서 분말 함침 토우프레그를 형성할 수 있다.

토우프레그는 실온에서 유연하고 직조물, 편조물 등과 같은 텍스타일 직물로 변형될 수 있다. 토우프레그의 강화 섬유는 열가소성 입자를 용융 온도 이상 또는 비정질 열가소성물의 연화 온도 이상으로 가열하여 함침될 수 있다. 압력을 인가하면, 강화 섬유를 함침시키고 열가소성 복합재를 형성하는데 필요한 단축된 유

동 거리에 걸쳐 용융된 열가소성물의 유동을 유도한다. 토우프레그 또는 토우프레그로 만들어진 직물은, 압축 몰딩, 블래더 몰딩, 필라멘트 (토우) 권취 또는 배치, 인발 (pultrusion), 스탬핑 등을 포함하는, 당업계에서 공지된 다양한 기술에 의해 복합 부분으로 변형될 수 있다. 섬유가 함침되면, 복합 부분을 냉각시켜 열가소성물을 응고시킬 수 있다.

[0106] 프리프레그는 열가소성물로 함침된 연속 강화 섬유의 테이프이다. 프리프레그는 용융물을 강제 유동시키기 위해 한 쌍의 실린더를 통하여 연속적으로 실행되는 가열된 토우프레그로 형성될 수 있다. 그 결과 프리프레그는 토우프레그 보다 실온에서 훨씬 더 강성이고 복잡한 형상에 대한 드레이프성은 매우 제한적이다. 혼합 원사의 예는 US 5910361 에 개시되어 있다. 분말 함침된 토우프레그를 사용한 열가소성 프리프레그의 생성은, 예를 들어 US 2001001408 에 개시되어 있다.

[0107] 도 4a 에 도시된 바와 같이, 열가소성 매트릭스의 용융/연화 온도 이상으로 노 (20) 를 통해 토우프레그 (10) 를 가열하고 그리하여 가열된 토우프레그 (10t) 를 용융된 열가소성물로 필라멘트 권취함으로써, 열가소성 강화 층을 내부 라이너의 원통형 부분 위에 랩핑할 수 있다 (물론, 프리프레그로 동일한 공정을 수행할 수 있다). 내부 라이너와의 접촉 영역에서 가열된 토우프레그 (10t) 의 장력은 열가소성 용융물에 의한 강화 섬유의 함침을 유도하는데 필요한 압력을 생성하기에 충분해야 한다. 내부 라이너와 토우프레그의 접촉 영역에서 롤러로 추가 압력을 인가할 수 있다 (= 롤러 보조 필라멘트 권취). 냉각시 열가소성물은 응고되어 열가소성 강화 층 (2c) 을 형성한다. 대안으로 또는 동시에, 도 4a 에 도시된 바와 같이, 토우프레그는 노 (20) 에 위치한 다수의 롤러 아래에서 실행하여, 가열된 토우프레그를 내부 라이너 중심으로 권취하기 전에 노에서 섬유의 함침을 유도하는 압력을 생성할 수 있다.

[0108] 도 4b 는 로봇 암 (23) 이 미리 규정된 패턴에 따라서 두 개를 배치하는 토우프레그 배치에 의해 내부 라이너를 랩핑하는 것을 도시한다. 도 4c 에 도시된 바와 같이, 패턴이 단순히 후프 방향으로 섬유를 배열하면, 토우 배치 공정은 롤러 보조 필라멘트 권취에 상응하게 된다. 토우 배치는 매우 복잡한 패턴에 따라 토우프레그 또는 테이프를 배치하도록 한다.

[0109] 도 5 는 열가소성 강화 층 (2c) 을 내부 라이너 (2p) 의 외부 표면에 접촉하기 위한 대안적인 기술을 도시한다. 토우프레그는 텍스타일 직물 형태로 내부 라이너 위에 랩핑될 수 있다. 예를 들어, 편조물 또는 직조물 형태일 수 있다. 도 5a 는 올바른 치수로 별도로 생성된 관형 편조물 (= 슬리브) 을 도시한다. 편조된 구조물 내의 섬유의 각도는 슬리브를 당김으로써 변경될 수 있기 때문에, 슬리브를 더 큰 직경으로 늘려 내부 라이너에 맞출 수 있고 해제하여 내부 라이너의 형상에 완벽하게 일치할 수 있다. 대안적인 실시형태에서, 토우프레그는 내부 라이너의 형상에 완벽하게 맞도록 내부 라이너 바로 위에 제자리에서 편조될 수 있다.

[0110] 종축 (X1) 에 대한 섬유의 정렬 각도를 제어하여, 내부 라이너의 원통형 부분 위에 직조물을 랩핑할 수 있다. 예를 들어, 날실은 종축 (X1) 에 평행할 수 있고, 위사는 후프 방향으로 배열된다. 대안으로, 직조물은 종축 (X1) 과 각도를 이루어 섬유로 랩핑되어, 그 결과 나선형으로 배열된 섬유를 만들 수 있다.

[0111] 랩핑된 직물은 그 후 열가소성 입자 (12) 의 용융/연화 온도 이상으로 가열되고 몰드 공동내에 위치된다. 가압된 유체 (예를 들어, 공기) 를 내부 라이너로 송풍하고 내부 라이너 벽들의 팽창을 유발함으로써 압력이 인가되어, 가열된 직물을 몰드 공동의 벽들에 대하여 가압한다. 열가소성 용융물에 의한 강화 섬유의 함침을 완료하기에 충분한 시간 동안 압력과 온도를 유지해야 한다. 열가소성 용융물은 냉각되어 응고될 수 있으며, 따라서 내부 라이너 위에 열가소성 강화 층 (2c) 을 형성하여, 강화되고 몰드로부터 추출될 수 있는 본체 (2b) 를 생성할 수 있다.

[0112] 제 1 대안예에서, 내부 라이너를 랩핑하는 직물은 몰드 공동 외부, 예를 들어 적외선 오븐에서 가열되고 더 낮은 온도에 있는 몰드 공동내에 위치될 수 있다. 제 2 대안예에서, 랩핑된 라이너는 가열된 몰드 공동내에 위치될 수 있어서, 그 후에 열가소성물을 응고시키기 위해 냉각된다. 제 1 대안예는, 몰드를 간헐적으로 가열 및 냉각할 필요가 없기 때문에, 일반적으로 더 짧고 저렴한 공정 사이클을 제공하지만, 몰드 공동 내의 함침 동안 열가소성 용융물의 온도 강하로 인해 강화 섬유의 불완전한 함침 위험이 높다. 제 2 옵션은, 몰드를 용융 온도 이상으로 가열하고 각 사이클에서 응고 온도 이하로 냉각해야 하기 때문에, 더 길고 더 비싼 공정 사이클의 비용으로 강화 섬유의 함침을 최적화하기 위한 조건을 보장해준다.

[0113] **공정-열가소성 강화 층 (2c)-습식 경로**

[0114] 도 6a 에 도시된 바와 같이, 일부 열가소성물은, 열가소성 전구체 (12a) 와 열가소성 반응성 화합물 (12b) 을 혼합하여 열가소성 반응성 전구체 (12r) 를 형성하고 이 열가소성 반응성 전구체를 열가소성물을 형성하도록 반

응시킴으로써, 반응성 열가소성 시스템으로부터 현장에서 생성될 수 있다. 이러한 반응성 열가소성물의 장점은, 시작 성분 (열가소성 전구체 (12a) 및 열가소성 반응성 화합물 (12b)) 이 낮은 점도를 가져서, 이들이 열경화성물처럼 가공될 수 있다는 것이다. 그러한 반응성 시스템의 예는 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응에 의한 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 의 중합을 포함한다 (예를 들어, US 8034873 참조). 다른 예는, 예를 들어 US 5747634 에 기재된 바와 같이, 활성화된 음이온 락탐을 중합하여 폴리아미드를 형성하는 것이다.

[0115] 도 6a 에 도시된 바와 같이, 열경화성 복합재의 필라멘트 권취에 사용되는 바과 유사한 필라멘트/테이프 권취 설정은 반응성 열가소성 시스템을 사용하여 열가소성 강화 층을 생성하는데 사용될 수 있다. 열가소성 전구체 (12a) 및 열가소성 반응성 화합물 (12b) 은 혼합 챔버와 유체 연통하는 별도의 탱크내에 적절한 조건으로 저장된다. 열가소성 전구체 (12a) 및 열가소성 반응성 화합물 (12b) 은 혼합 챔버로 계량되어, 이들은 혼합되어 반응성 열가소성 전구체 (12r) 를 형성하며, 이는 강화 섬유 (11) 의 다발 또는 테이프에 의해 연속적으로 횡단되는 함침 챔버 (21) 로 운반된다. 반응성 열가소성 전구체 (12r) 는 낮은 점도를 갖기 때문에, 함침 챔버 내에서 실행하는 섬유 (11) 의 함침이 빠르고 용이하여, 내부 라이너 (2p) 위에 권취 또는 배치되는 함침된 섬유 다발/테이프 (10i) 를 형성한다. 반응성 열가소성 전구체 (12r) 는 반응하여 내부 라이너에 부착된 열가소성 강화 층 (2c) 을 형성하고 본 발명의 복합 압력 용기의 본체 (2b) 를 함께 형성하도록 한다.

[0116] **공정-외부 열경화성 강화 구조물 (3c)**

[0117] 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은 복합 압력 용기의 분야에서 일반적으로 사용되는 열경화성 매트릭스에 매립된 강화 섬유를 포함한다. 이는 당업계에 공지된 임의의 기술에 의해 적용될 수 있다. 특히, 외부 열경화성 강화 구조물은 권취 또는 배치 공정에 의해 또는 주입 공정에 의해 적용될 수 있다.

[0118] **공정-외부 열경화성 강화 구조물 (3c)-권취/배치**

[0119] 도 7 은 열경화성 복합재의 권취 공정을 도시하고, 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은 열가소성 강화 층 (2c) 위의 반응성 열경화성 수지에 매립된 강화 섬유의 필라멘트 또는 테이프 권취 또는 배치에 의해 적용된다. 열경화성 전구체 (13a) 및 반응성 열경화성 화합물 (13b) 은 혼합 챔버와 유체 연통하는 별도의 탱크내에 적절한 조건으로 저장된다. 열경화성 전구체 (13a) 및 열경화성 반응성 화합물 (13b) 은 혼합 챔버로 계량되고, 여기에서 이들은 혼합되어 반응성 열경화성 전구체 (13r) 를 형성하고, 이는 함침 챔버 (21) 로 전달되고, 강화 섬유 (11) 의 다발 또는 테이프에 의해 연속적으로 횡단되며, 그리하여 본체 (2b) 위에 권취 또는 배치되는 함침된 섬유 다발/테이프 (14i) 를 형성한다. 반응성 열경화성 전구체 (13r) 는 경화되어 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 을 형성하는 가교결합된 열경화성 복합재를 생성하여, 본 발명의 복합 압력 용기의 제조를 완료한다.

[0120] 섬유 다발/테이프는 당업계에 잘 공지된 원하는 패턴에 따라 매우 정확하게 적용될 수 있다. 열가소성 강화 층 (2c) 이 후프 방향으로 배열된 강화 섬유를 전혀 또는 거의 포함하지 않는 경우에, 외부 강화 층 (3c) 이 원하는 기계적 특성을 달성하기 위해 후프 방향으로 배열된 강화 섬유의 충분한 부분을 포함하는 것이 바람직하다.

[0121] **공정-외부 열경화성 강화 구조물 (3c)-주입**

[0122] 외부 열경화성 강화 구조물 (3c) 은 또한 다음을 포함하는 2 단계 공정으로 적용될 수 있다: (a) 본체 (2b) 위에 건식 강화 섬유 구조물을 적용한 단계 후 (b) 주입 기술에 의해 반응성 열경화성 전구체 (13r) 로 건식 섬유 구조물을 함침시키는 단계.

[0123] 건식 강화 섬유 (즉, 수지로 함침되지 않음) 는, 필라멘트/테이프 권취 또는 배치하고 (도 8a 에 도시된 바와 같이), 제자리에서 본체 위에 편조되며, 편조된 슬리브 또는 직조된 직물과 같은 직물로 본체를 랩핑함으로써, 본체 (2b) 위에 적용될 수 있다.

[0124] 그리하여 획득된 건식 강화 섬유 구조물의 함침은, 수지 사출 몰딩 (RIM), 수지 운송 몰딩 (RTM), 진공 주입 공정 (VIP) 등과 같은 주입 공정에 의해 수행될 수 있다. 도 8b 에 도시된 바와 같이, 수지 주입은 건조 섬유를 통하여 반응성 열경화성 전구체 (13r) 를 주입하는 것으로 구성되며, 랩핑된 본체는 몰드 공동 또는 진공 백에 둘러싸인다. 몰드는 백보다 표면 마감이 더 좋지만 물론 더 비싸다. 주입은 반응성 열경화성 전구체를, RIM 에 적용된 도 8b 에 도시된 바와 같이 펌프로 가압함으로써 유도될 수 있다. 대안으로 또는 추가적으로, 주입은 몰드 공동 또는 진공 백에 둘러싸인 건조 섬유 내에서 진공을 인출함으로써 유도될 수 있다. RTM 에서는 진공만 사용하고, 도 8b 에 도시된 바와 같이, 소위 진공 보조 RIM 에서는 가압과 진공이 모두 사

용된다.

[0125] 반응성 열경화성 전구체를 가교결합하는데 필요한 공정 조건은, 경화를 완료하고 외부 강화 구조물을 형성하는 열경화성 복합체를 생성하기에 충분한 시간 동안 유지되어야 한다 (도 8c 참조).

[0126] 따라서, 본 발명은, 내부 라이너와 외부 열경화성 강화 구조물 사이의 접착력을 향상시키려는 시도가 없었지만, 내부 라이너에 열가소성 강화 층을 접착함으로써 내부 라이너를 강화하여 공동 (4) 내부에서 갑작스런 함몰이 발생하는 경우에 붕괴하지 않도록 충분한 강도 및 강성을 가진 본체를 형성하여, 이러한 문제를 해결한다는 점에서, 내부 라이너 붕괴 문제에 대한 독창적인 방안을 제공한다.

부호의 설명

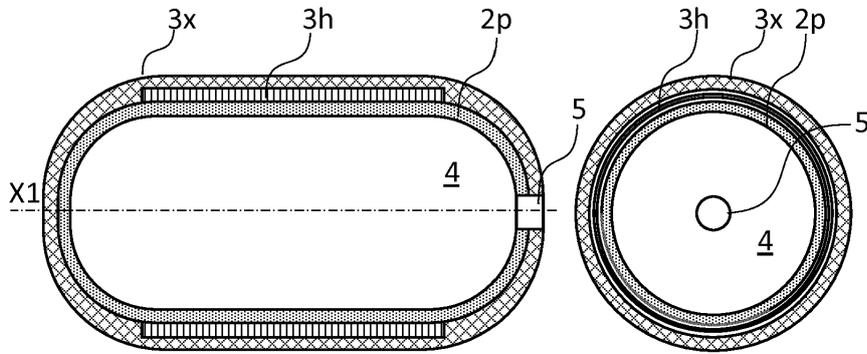
- [0127]
- 1 : 복합 압력 용기
 - 2b : 본체
 - 2c : 열가소성 강화 층
 - 2p : 내부 라이너
 - 3c : 외부 열경화성 강화 구조물
 - 3h : 섬유가 후프 방향으로 배열된 열경화성 복합재
 - 3x : 섬유가 나선형으로 배열된 열경화성 복합재
 - 4 : 내부 공동
 - 5 : 압력 용기 개구
 - 10 : 열가소성 섬유 토크프레그
 - 10b : 편조된 열가소성 섬유 토크프레그
 - 10i : 반응성 열가소성 전구체에 의해 함침된 섬유 번들/테이프
 - 10t : 열가소성물의 T_m 이상으로 가열된 토크프레그 또는 프리프레그
 - 11: 강화 섬유
 - 12 : 열가소성물
 - 12a : 열가소성 전구체
 - 12b : 열가소성 반응성 화합물
 - 12f : 열가소성 섬유
 - 12p : 열가소성 분말
 - 12r : 반응성 열가소성 전구체
 - 13a : 열경화성 전구체
 - 13b : 열경화성 반응성 화합물
 - 13r : 반응성 열경화성 전구체
 - 14i : 가교결합되지 않은 열경화성물로 함침된 섬유
 - 20 : 가열 스테이션
 - 21 : 함침 챔버
 - 22 : 몰드
 - 23 : 필라멘트/테이프/토우를 배치하기 위한 배치 헤드
 - P : 압력

T : 온도

X1 : 종축

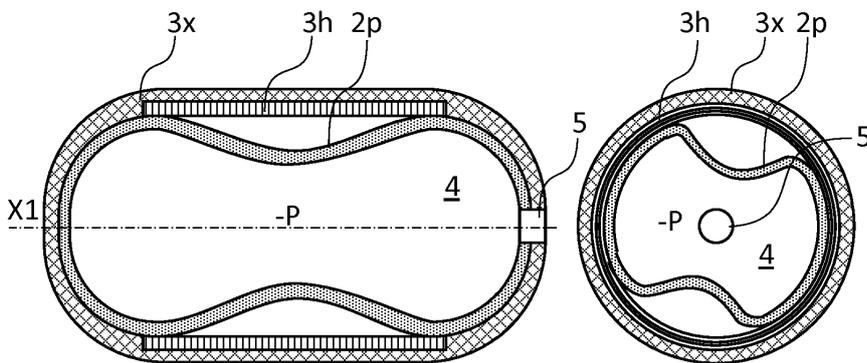
도면

도면1a



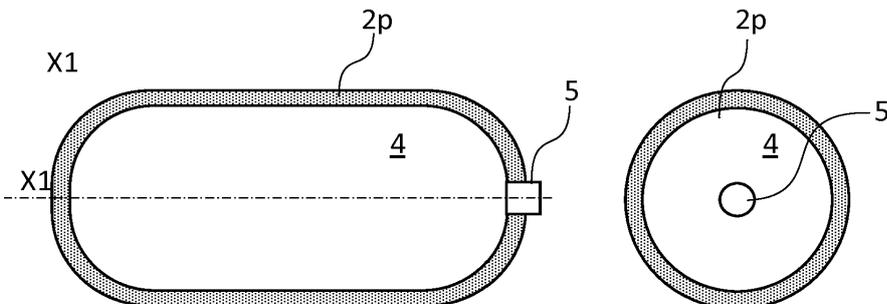
(선행 기술)

도면1b

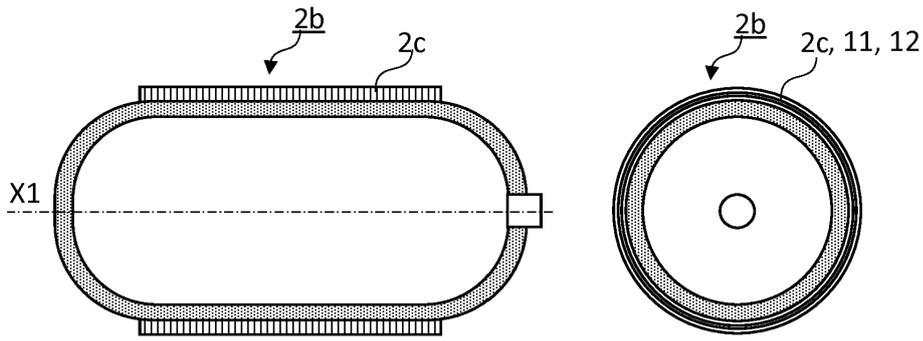


(선행 기술)

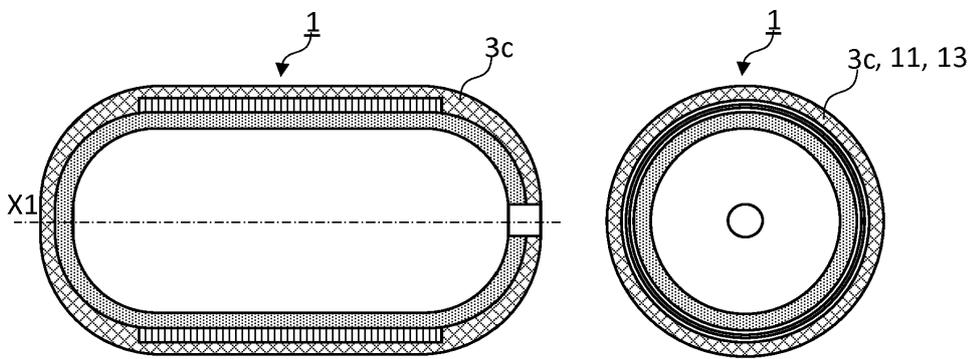
도면2a



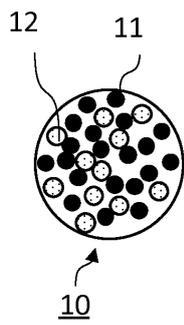
도면2b



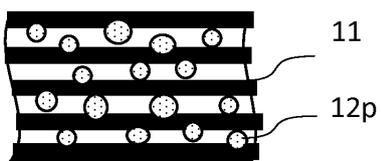
도면2c



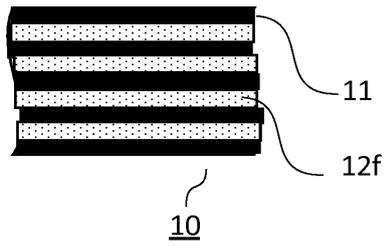
도면3a



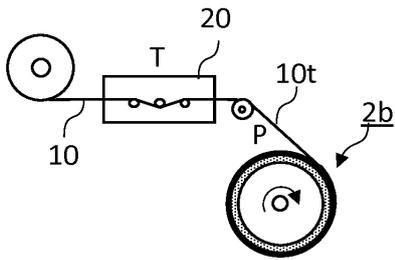
도면3b



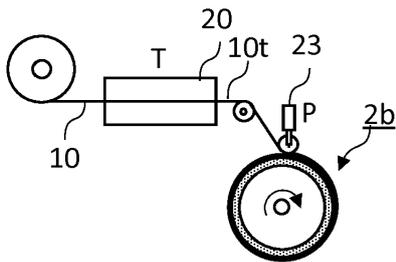
도면3c



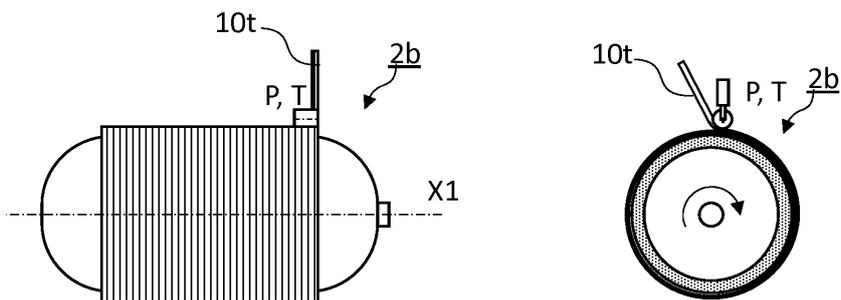
도면4a



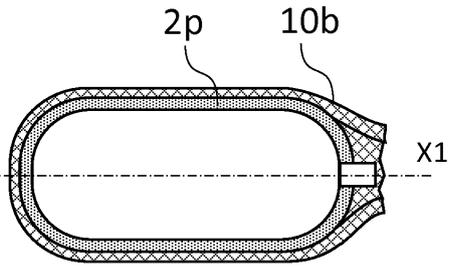
도면4b



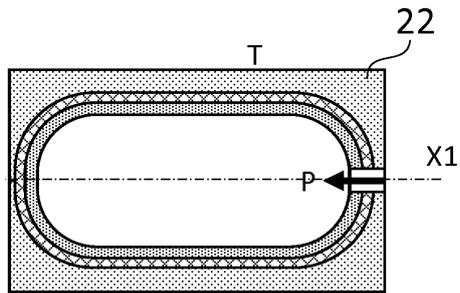
도면4c



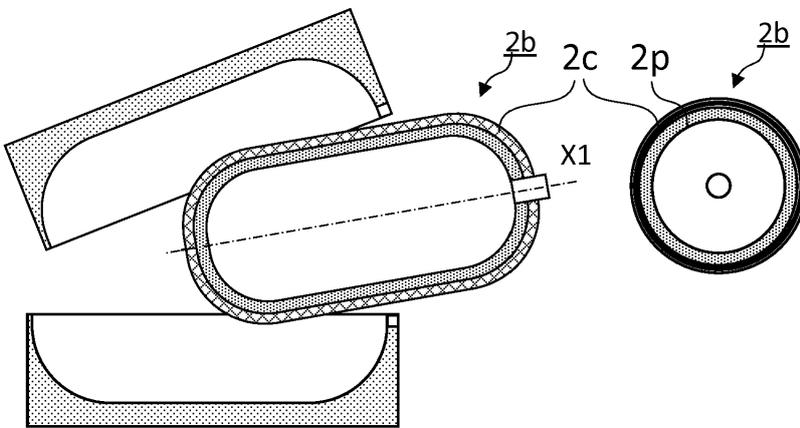
도면5a



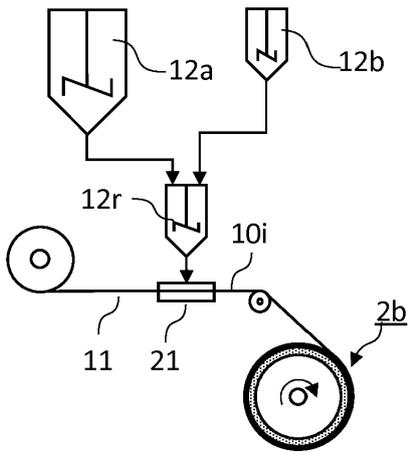
도면5b



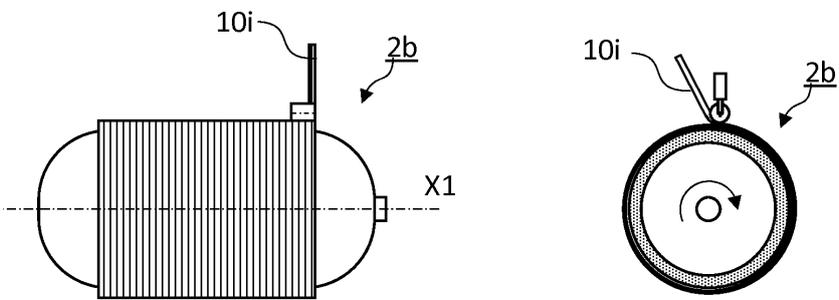
도면5c



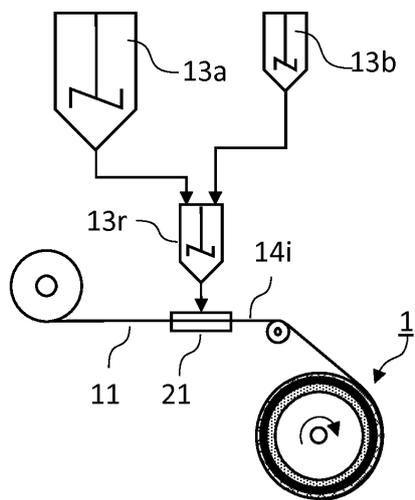
도면6a



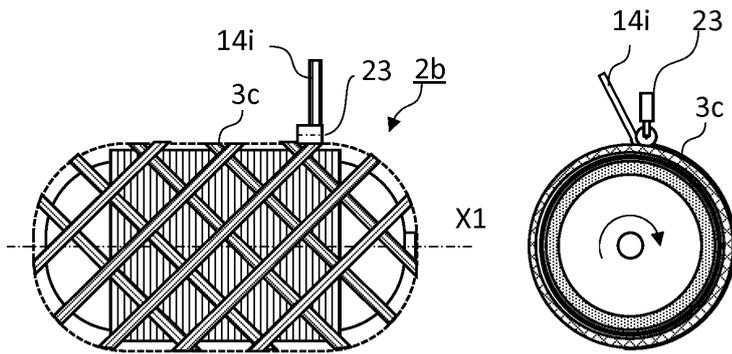
도면6b



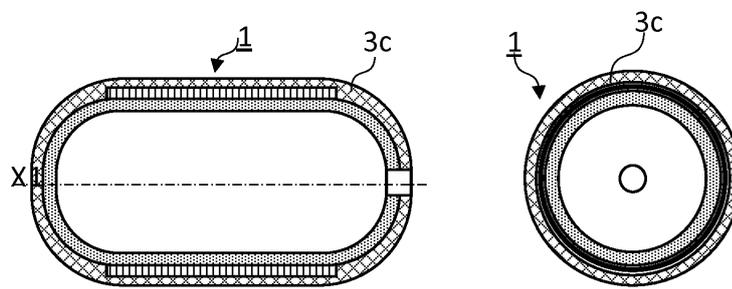
도면7a



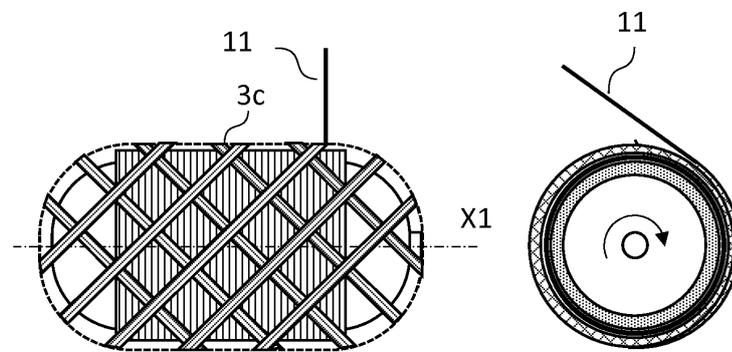
도면7b



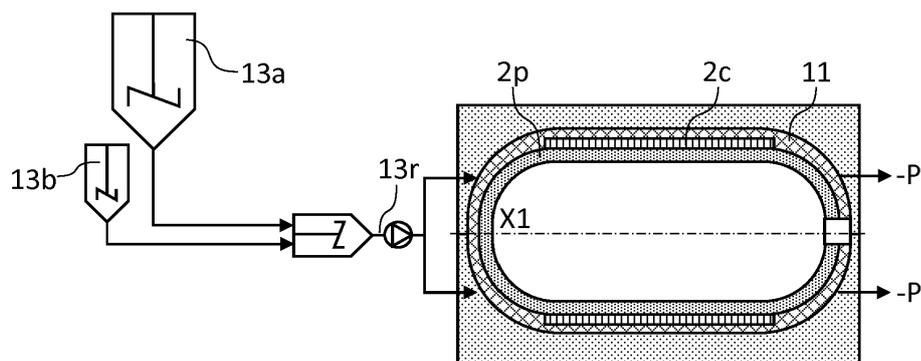
도면7c



도면8a



도면8b



도면8c

