



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0014160
(43) 공개일자 2018년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 64/106 (2017.01) B29C 64/209 (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01) B33Y 70/00 (2015.01)
C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 64/106 (2017.08)
B29C 64/209 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-7000209
(22) 출원일자(국제) 2016년06월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년01월03일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2016/053246
(87) 국제공개번호 WO 2016/193933
국제공개일자 2016년12월08일
(30) 우선권주장
62/170,423 2015년06월03일 미국(US)

(71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
네덜란드 베켄 옴 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
칼야나라만, 비스와나탄
미국 인디애나주 47620-9367, 마운트 버넌, 랙산
레인 1
토이추, 에릭
미국 매사추세츠주 01254, 리치몬드, 서미트 로드
488
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

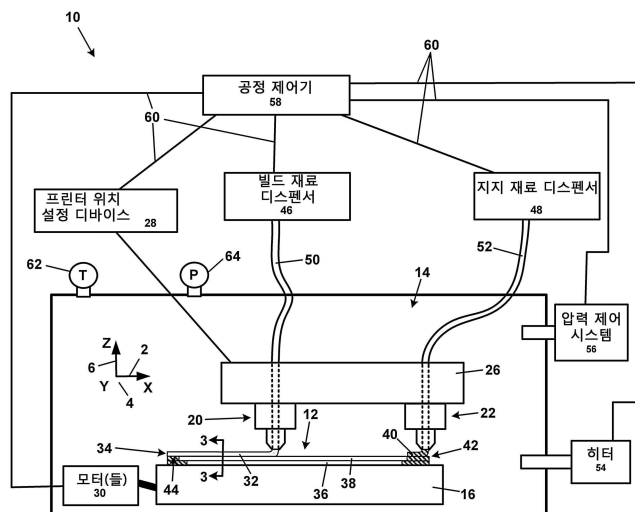
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 전구체의 재료 압출 방식의 적층 가공법

(57) 요약

시스템은 전구체 용액의 비드를 빌드 영역 내의 기판 상의 타겟 로드 상으로 선택적으로 압출하는 압출 헤드로서, 상기 전구체 용액은 용매에 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 것인 압출 헤드, 상기 압출 헤드에 연결되어 상기 압출 헤드를 이동시키는 액추에이터, 상기 액추에이터에 연결되어 상기 타겟 로드를 따라 상기 압출 헤드를 제어하고 상기 전구체 용액을 상기 압출 헤드에 선택적으로 분배하는 제어 시스템, 및 제작 중에 상기 타겟 로드를 수용하도록 구성된 환경 시스템으로서, 상기 환경 시스템은 상기 분배된 전구체 용액을 상기 용액으로부터 용매를 증발시키기 위해 선택되는 온도에 노출시켜서 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응을 개시하여 폴리이미드 부품의 적어도 일부를 형성하도록 구성된 환경 시스템을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 10/00 (2013.01)

B33Y 70/00 (2013.01)

C08G 73/1028 (2013.01)

C08G 73/1032 (2013.01)

C08G 73/1053 (2013.01)

C08G 73/106 (2013.01)

C08G 73/1064 (2013.01)

C08G 73/1071 (2013.01)

(72) 발명자

호커, 토마스

미국 매사추세츠주 01201, 피츠필드, 플라스틱 에
비뉴 1

프라이스, 브라이언

미국 인디애나주 47620-9367, 마운트 버넌, 렉산
레인 1

명세서

청구범위

청구항 1

제품(article) 제작 시스템에 있어서, 상기 시스템은,

전구체 용액의 비드(bead)를 빌드 영역(build area) 내의 기관 상의 타겟 로드(target road) 상으로 선택적으로 압출(extrude)시키도록 구성된 압출 헤드로서, 상기 전구체 용액은 용매에 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 것인 압출 헤드(extrusion head);

상기 압출 헤드에 연결되어 상기 압출 헤드를 이동시키는 압출 헤드 액츄에이터(extrusion head actuator);

상기 압출 헤드 액츄에이터에 연결되어 압출 헤드 액츄에이터를 제어하여 타겟 로드를 따라 압출 헤드를 제어하고 상기 전구체 용액을 상기 압출 헤드에 선택적으로 분배하는(disperse) 제어 시스템; 및

상기 제품의 제작 중에 상기 타겟 로드를 수용(accommodate)하도록 구성된 환경 시스템으로서, 상기 환경 시스템은 상기 분배된 전구체 용액을 상기 용액으로부터 용매를 증발시키기 위해 선택되는 온도에 노출시켜서 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하여 폴리이미드 부품(part)의 적어도 일부를 형성하도록 구성된 환경 시스템(environmental system);을 포함하는 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체 화합물은 비스안히드리드(bisanhydride) 전구체 화합물, 디아민(diamine) 전구체 화합물, 및 비스안히드리드 전구체 화합물과 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물 중 적어도 하나를 포함하는 것인 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 반응 생성물은,

상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 2차 또는 3차 아민의 존재 하에 물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계;

상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 지방족 알코올에 용해시켜서 알코올계 폴리이미드 전구체를 제공하고, 선택적으로 2차 또는 3차 아민을 상기 알코올계 폴리이미드 전구체에 첨가하여서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 또는

상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 물과 지방족 알코올의 혼합물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 중 하나를 포함하는 공정에 의해 형성되는 것인 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물은 실질적으로 등몰 비율(equimolar ratio)로 용해되는 것인 시스템.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매는 물과 지방족 알코올 중 적어도 하나를 포함하는 것인 시스템.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압출 헤드는 전구체 용액이 압출 헤드로부터 압출될 때 상기 전구체 용액을 중합온도로 가열하기 위한 히터(heater)를 포함하는 것인 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 압출 헤드는 상기 전구체 용액이 압출되는 압출 노즐(extrusion nozzle)을 포함하며, 상기 히터는 상기 압출 노즐의 적어도 일부를 가열하여서 상기 전구체 용액을 예열시키는 것인 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 노즐의 가열부는 상기 압출 노즐의 둘레의 비균일(non-uniform)부를 포함하는 것인 시스템.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전구체 용액은 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물 중 첫 번째(first one) 것을 포함하며, 상기 시스템은 빌드 영역 내의 상기 타겟 로드(target road) 상으로 제2 전구체 용액의 비드를 선택적으로 압출시키도록 구성된 제2 압출 헤드를 더 포함하고, 상기 제2 전구체 용액은 제2 용매에 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물 중 두 번째(second one) 것을 포함하는 것인 시스템.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시스템은,

제1 폴리이미드 전구체를 상기 압출 헤드에 분배하도록 구성된 제1 디스펜서로서, 상기 제1 폴리이미드 전구체는 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물을 포함하는 것인 제1 디스펜서(first dispenser); 및

제2 폴리이미드 전구체를 상기 압출 헤드에 분배하도록 구성된 제2 디스펜서로서, 상기 제2 폴리이미드 전구체는 제2 용매에 디아민 전구체 화합물을 포함하는 것인 제2 디스펜서(second dispenser);를 더 포함하며,

상기 압출 헤드는 상기 전구체 용액의 비드를 상기 빌드 영역 내의 상기 기관 상의 상기 타겟 로드 상으로 압출시키기에 앞서 상기 제1 폴리이미드 전구체 및 상기 제2 폴리이미드 전구체를 혼합하여 상기 전구체 용액을 형성시키기 위한 혼합 구역(mixing zone)을 포함하는 것인 시스템.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전구체 용액의 압출 비드는 실질적으로 상부(top), 하부(bottom), 및 측면 가장자리(side edge)를 갖는 단면 형상(cross-sectional shape)을 가지는 것인 시스템.

청구항 12

부품 제작 방법에 있어서, 상기 방법은,

전구체 용액의 비드를 기관 상의 타겟 로드 상으로 선택적으로 압출하는 단계로서, 상기 전구체 용액은 용매에 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 것인 단계; 및

상기 전구체 용액의 압출 비드를 가열하여서 폴리이미드를 포함하는 구조체로의 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체는 비스안히드ريد 전구체 화합물, 디아민 전구체 화합물, 및 비스안히드ريد 전구체 화합물과 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물 중 적어도 하나를 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 2차 또는 3차 아민의 존재 하에 물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계;

상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 지방족 알코올에 용해시켜서 상기 알코올계 폴리이미드 전구체를 제공하고, 선택적으로 2차 또는 3차 아민을 알코올계 폴리이미드 전구체에 첨가하여서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 또는

상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 물과 지방족 알코올의 혼합물에 용해시켜서 상

기 전구체 용액을 제공하는 단계; 중 하나를 포함하는 공정에 의해 상기 전구체 용액을 제조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물은 실질적으로 등몰 비율로 용해되는 것인 방법.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전구체 용액의 비드를 선택적으로 압출시키는 단계는 압출 헤드로 수행되며, 상기 방법은 상기 압출 헤드에서 상기 전구체 용액을 중합 온도로 예열시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 압출 헤드에서 상기 전구체 용액을 예열시키는 단계는 상기 전구체 용액의 압출 비드의 둘레의 비균일부를 가열하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전구체 용액은 제1 용매에서 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물 중 첫 번째(first one) 것을 포함하며, 상기 방법은 빌드 영역 내의 상기 타겟 로드 상으로 제2 전구체 용액의 비드를 선택적으로 압출시키는 단계를 더 포함하고, 상기 제2 전구체 용액은 제2 용매에 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물 중 두 번째(second one) 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전구체 용액을 선택적으로 압출시키는 단계는 제1 폴리이미드 전구체 및 제2 폴리이미드 전구체를 함께 혼합하여서 상기 전구체 용액을 형성시키는 단계를 포함하며, 상기 제1 폴리이미드 전구체는 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물을 포함하는 것이고 상기 제2 폴리이미드 전구체는 제2 용매에 디아민 전구체 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제12항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 전구체 용액을 복수의 층으로 형성되는 상기 폴리이미드 부품의 기공(porosity)에 흡착시키는 단계(absorbing)로서, 상기 제2 전구체 용액은 제2 용매에 상기 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 것인 단계; 및

상기 폴리이미드 부품을 가열하여서 상기 기공 내의 상기 제2 전구체 용액의 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하여 상기 폴리이미드 부품의 층 밀도를 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

발명의 설명

배경 기술

[0001]

적층 가공(additive manufacturing) 또는 3D 프린팅으로도 불리는 3차원(3D) 컴퓨터 보조 설계(CAD) 데이터를 사용하는 주문형(on-demand) 제품 제작법이 개선되고 점차 보편화 되고 있다. 3D 프린팅 기술은 여러 가지 서로 다른 기술 방법들을 포함할 수 있다. 그 중 일 방법으로는 용융 증착 모델링(fused deposition modeling) 또는 용융 필라멘트 제작법(fused filament fabrication)으로도 알려진 재료 압출법(material extrusion)이라 불리며, 이는 압출 노즐을 통해 재료를 압출시켜서 로드(road)를 형성시켜서 층층 방식(layer-by-layer manner)으로 부품을 제작하는 단계를 수반한다.

발명의 내용

[0002]

본 개시는 폴리이미드 부품을 형성하기 위하여 반응성 폴리이미드 전구체 화합물의 재료를 압출하여 전구체의

반응성 중합을 가능하게 하는 시스템 및 방법을 기재한다.

[0003] 본 발명자들은 다른 것들 중에서도, 해결되어야 할 문제점으로 재료 압출 방식의 적층 제조법(material extrusion additive manufacturing)에 의해 제작된 제품의 인접하고 있는 비드들 또는 층들 사이의 불량한 확산(diffusion) 및 가교결합(crosslinking)으로 인하여, 특히 폴리이미드와 같은 고분자량 폴리머에 대해서 인접하는 로드 또는 층들 사이의 접착이 불량해지는 결과를 갖는 것을 포함한다는 것을 인지하였다. 본 명세서에 기재된 특허 대상은 가령 층 사이의 반응 및 가교 결합을 하여서 층 사이에 더 우수한 접착을 제공하는 반응성 폴리이미드 전구체 화합물의 재료 압출법을 제공함으로써 이 문제에 대한 해결책을 제공할 수 있다.

[0004] 본 발명자들은 다른 것들 중에서도, 해결되어야 할 문제점으로 재료 압출 방식의 적층 제조법(material extrusion additive manufacturing)에 의해 제작된 폴리머 제품이고 점도를 갖고 이로 인하여 인접하는 로드들 또는 층들 사이의 불량한 접착의 결과를 갖으며, 특히 폴리이미드와 같은 고분자량 폴리머에 대해서 인접하는 로드 또는 층들 사이에 접착이 불량해지는 결과를 갖는 문제점을 포함한다는 것을 인지하였다. 본 명세서에 기재된 특허 대상은 가령 인접하는 로드 및 층들 사이에 더 큰 접촉면적 및 리플로우(reflow)를 제공하여 층들 사이의 더 우수한 접착을 제공하는 반응성 폴리이미드 전구체 화합물의 재료 압출법을 제공함으로써 이 문제에 대한 해결책을 제공할 수 있다.

[0005] 본 발명자들은 다른 것들 중에서도, 해결되어야 할 문제점으로 신속한 프로토타이핑(rapid prototyping)에 의해 형성된 폴리이미드의 분자량, 밀도, 인장 강도, 및 기타의 특성과 같은 최종 특성을 제어하기 위한 제한적 능력을 포함할 수 있다는 것을 인지하였다. 본 명세서에 기재된 특허 대상은 가령 프린트되는 상기 폴리이미드 전구체 용액의 초기 특성을 제어하여 최종 폴리이미드 재료의 물리적 특성(physical properties)에 대한 제어를 제공함으로써 이 문제에 대한 해결책을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1은 반응성 폴리이미드 전구체 용액의 선택적 압출에 의해 폴리이미드 제품을 제작하는 예시적 시스템의 개략도이다.

도 2A 및 2B는 도 1의 예시적 시스템에서 사용될 수 있는 예시적 압출 헤드의 개념 단면도이다.

도 3A 및 3B는 도 1에서의 선 3-3을 따라 자른 예시적 압출 비드의 단면도이다.

도 4는 압출하는 동안 폴리이미드 전구체 용액을 직접 가열하여 폴리이미드 전구체 용액의 비드를 형성하도록 구성된 예시적 압출 헤드의 단면도이다.

도 5는 도 4에서의 선 5-5를 따라 자른 압출 헤드의 가열부의 단면도이다.

도 6은 압출하는 동안 폴리이미드 전구체 용액을 비균일하게 직접 가열하여서 폴리이미드 전구체 용액의 비균일 중합 비드를 형성하도록 구성된 다른 예시적 압출 헤드의 단면도이다.

도 7은 도 6에서의 선 7-7을 따라 자른 압출 헤드의 가열부의 단면도이다.

도 8은 도 6에서의 선 8-8을 따라 자른 예시적 비균일 중합된 압출 비드의 단면도이다.

도 9는 반응성 폴리이미드 전구체 용액의 선택적 압출에 의해 폴리이미드 제품을 제작하는 또 다른 예시적 시스템의 개략도이다.

도 10은 도 9의 예시적 시스템으로부터 압출되는 제1 및 제2 전구체 용액 비드들을 결합하여 형성되는 폴리이미드 전구체 용액의 반응성 빌드 재료 비드의 평면도이다.

도 11은 반응성 폴리이미드 전구체 용액의 재료 압출법을 통해 폴리이미드 부품을 제작하는 예시적 방법의 흐름도이다.

도 12는 제1 및 제2 반응성 폴리이미드 전구체 용액의 재료 압출법을 통해 폴리이미드 부품을 제작하는 다른 예시적 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 개시는 반응성 폴리이미드 전구체 용액을 선택적으로 증착시켜 구조체를 형성시키는 것에 의한 폴리이미드를 포함하는 구조체의 재료 압출 방식의 적층 가공법을 기재한다. 압출 헤드는 데카르트 및 극좌표 시스템과 같은

선택된 좌표 시스템에 의해 정의되는 바와 같이 타겟 영역 내에서 선택적으로 지향되어(directed) 기관 상으로 폴리이미드 전구체 용액을 증착시켜 구조체의 일부를 형성하는 비드를 빌드할 수 있다. 상기 압출 폴리이미드 전구체 용액은 폴리이미드 전구체 용액 내의 폴리이미드 전구체 화합물이 폴리이미드 전구체 화합물을 폴리이미드 폴리머로 중합시켜서, 폴리이미드를 포함하는 구조체의 적어도 일부를 형성시키는 환경에 노출될 수 있다.

[0008] 다층 구조체가 제작되는 일부 실시예에서, 구조체의 제1 전구체층은 상기 제1층의 단면에 대응하는 "로드(road)"를 따라 하나 이상의 비드로서 상기 폴리이미드 전구체 용액을 선택적으로 증착시킴으로써 빌드될 수 있다. 상기 제1 전구체층은 예를 들어, 상기 용액으로부터 용매를 증발시키고 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하기 위해 상기 제1 전구체층을 가열함으로써 적어도 부분적(at least partially)으로 중합될 수 있다. 상기 전구체층이 증착되는 빌드 챔버(build chamber)는 선택된 중합온도로 가열되어 상기 폴리이미드 전구체 화합물을 선택된 분자량으로 적어도 부분적으로 중합시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 폴리이미드 전구체 용액의 압출 비드의 적어도 일부분은 그 자체 및 그 위에 증착될 층들을 지지할 수 있는 B-단계-유사 상태(B-stage-like state)에 있어서, 복수의 전구체층들(상기 폴리이미드 전구체 용액의 하나 이상의 비드 포함)이 상기 폴리이미드 전구체 화합물을 중합하기 전에 압출될 수 있다.

[0009] 상기 제1 전구체층이 프린트되고, 선택적으로 적어도 부분적으로 중합된 후에, 상기 빌드된 제1층은 예를 들어, 아래로 이동될 수 있고, 제2 전구체층은 제2 부품층의 단면에 대응하는 하나 이상의 비드로서 상기 폴리이미드 전구체 용액을 선택적으로 증착시킴으로써 상기 제1 전구체층의 상부에 증착될 수 있다. 상기 제2층은 적어도 부분적으로 중합되거나, 또는 전술한 바와 같이, 상기 폴리이미드 전구체 용액은 B-단계-유사 상태에서 압출될 수 있으며, 모든 전구체층들과 같이 복수의 전구체층들은 동시에 중합되어서 상기 폴리이미드 부품을 형성시킬 수 있다. 이 공정은 부품이 완성될 때까지 제3 부품층, 제4 부품층, 제5 부품층 등으로 반복될 수 있다.

[0010] 완전히 중합된 폴리이미드는 비정질 폴리머 수지(amorphous polymer resins)로서, 가열될 때 광범위한 연화 거동(softening behavior)을 나타내기 때문에 현재 재료 압출 제조법(material extrusion manufacturing)에 널리 사용되지 않는다. 일단 유동점(point of flowing)까지 가열되면, 일반적으로 점도로 인하여 상기 압출 비드 주위에 갇힌 공기가 용융 풀(melt pool) 밖으로 흘러나가지 않는다. 그 결과 기포가 상기 압출 비드에 포획되어서 기계적 성능을 저하시킬 수 있다. 이는 상대적으로 높은 다공성을 갖는 최종 구조체를 초래할 수 있다. 또한, 폴리이미드는 종종 불완전하게 용융되기 때문에, 공기 및 기타 가스가 제조된(resulting) 구조체 내의 공극 공간(void spaces)에 갇히게 될 수 있다. 상대적으로 다수의 기공 및 상기 공극 공간 내 포획된 공기 또는 가스로 인하여 상대적으로 낮은 밀도 및 상대적으로 낮은 부품 강도를 가지는 제조된 부품을 초래할 수 있다. 또한, 압출-프린트된 폴리이미드 비드는 현재층(occurrent layer), 예컨대 능동 프린트되는(actively printed) 층 및 선행층 또는 층들, 예컨대 현재층들 아래의 층들 사이의 접착이 종종 불량하다. 불량한 접착은 용융 폴리이미드의 큰 점도, 상기 현재층과 하나 이상의 상기 선행층들 사이의 제한된 분자 확산, 및 일반적으로는 상기 현재층과 상기 선행층 또는 층들 사이의 큰 온도 차이로 인해 발생하는 것으로 여겨진다.

[0011] 본 개시는 폴리이미드 제품을 제작하기 위한 폴리이미드 전구체 화합물의 압출계(extrusion-based) 적층 제조에 유용한 시스템 및 방법을 기재한다. 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법은 폴리이미드 폴리머로 연속적으로 또는 동시에 중합되어 폴리이미드 중합체 구조체를 형성할 수 있는 전구체 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 용액의 선택적 분배 단계를 수반한다.

[0012] 도 1은 폴리이미드 전구체 용액을 압출시킴으로써 폴리이미드를 포함하는 구조체(12)를 제작하는 예시적 압출 시스템(10)을 도시한다. 상기 시스템(10)은 상기 구조체(12)가 그 위에 빌드될 기관(16)을 둘러싸는 빌드 챔버(14)를 포함할 수 있다. 아래에 상세히 설명되는 바와 같이, 상기 전구체 용액은 반응 및 중합되어 폴리이미드를 포함하는 구조체(12)의 최종 폴리이미드 재료를 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전구체 용액은 용매에, 비스안히드ريد 전구체 화합물(bisanhydride precursor compound); 디아민 전구체 화합물(diamine precursor compound); 또는 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물; 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 화합물은 상기 폴리이미드 전구체 용액을 가열하여 중합될 수 있으며, 이는 용매를 상기 용액으로부터 제거시키고 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하게 하여 상기 구조체(12)의 폴리이미드 부분을 구성하는 폴리이미드 폴리머를 형성하도록 한다.

[0013] 상기 시스템(10)은 제1 압출 헤드(20)를 포함하여 상기 전구체 용액을 선택적으로 압출할 수 있으며, 이는 상기 빌드 재료 용액을 분배하기 위한 상기 빌드 압출 헤드(20)로도 지칭될 수 있다. 상기 시스템(10)은 제2 압출 헤드(22)를 포함하여 지지 재료를 선택적으로 분배할 수 있으며, 이는 지지 압출 헤드(22)로도 지칭된다.

[0014] 상기 압출 헤드(20, 22)는 상기 압출 헤드(20, 22)가 본 명세서에서 로드(road)라고도 지칭되는 압출 경로

(extrusion path)를 따라 지향될 수 있도록 상기 기관(16)에 대해 이동되도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 압출 헤드(20, 22)는 원하는 로드를 따라 상기 압출 헤드(20, 22)를 지향하기 위해 상기 기관(16) 상에서 이동할 수 있는 헤드 블록(head block)(26)에 연결될 수 있다. 상기 헤드 블록(26)은 데카르트 및 극좌표 시스템과 같은 선택된 좌표 시스템 내에서 임의의 방향으로 이동할 수 있다. 상기 헤드 블록(26)은 X 방향(2) (도 1에서 좌측에서부터 우측으로 도시됨)으로 상기 기관(16) 상에서 이동할 수 있다. 상기 헤드 블록(26)은 Y 방향(4) (도 1에서 페이지 안쪽으로 및 바깥쪽으로 도시됨)으로 상기 기관(16) 상에서 이동할 수 있다. 상기 X 방향(2)는 Y 방향(4)에 실질적으로 직교할 수 있다. 상기 X 및 Y 방향(2, 4) 모두는 상기 기관(16)의 상부 표면에 실질적으로 평행할 수 있다. 상기 헤드 블록(26)은 상기 선택된 좌표 시스템에 따른 압출 헤드 액추에이터(28), 예를 들어 하나 이상의 모터(motors) 및 하나 이상의 스크류 드라이브(screw drives) 중 적어도 하나로 상기 기관(16) 상에서 X 방향(2) 및 Y 방향(4)을 따라 상기 헤드 블록(26)을 이동시킴으로써 이동시킬 수 있다. 상기 액추에이터(28)는 Z 방향(6) (도 1에서 위 및 아래로 도시됨)으로 상기 헤드 블록(26)을 이동시킬 수 있다. 상기 Z 방향(6)은 상기 X 방향(2), 상기 Y 방향(4), 및 상기 기관(16)의 상부 표면 중 하나 이상에 실질적으로 직교할 수 있다. 상기 압출 헤드(20, 22)는 예를 들어, 자체 액추에이터에 의해 개별적으로 이동될 수 있다. 상기 기관(16)은 하나 이상의 모터(30)와 같은 별도의 기관 액추에이터에 의하여 하나 이상의 X, Y 및 Z 방향(2, 4, 6)과 같은 하나 이상의 방향으로 이동될 수 있다.

[0015] 상기 빌드 압출 헤드(20)는 상기 폴리이미드 전구체 재료의 하나 이상의 비드(32)를 분배하여서 상기 기관(16) 또는 임의의 이전에 증착된 선행층(36, 38)의 상부에 하나 이상의 현재 전구체층(34)을 형성할 수 있다. 상기 지지 압출 헤드(22)는 상기 지지 재료의 하나 이상의 지지 비드(40)를 분배하여서 빌드 재료층(34, 36, 38)의 돌출부(overhangs)(44)를 지지할 수 있다. 상기 구조체(12)가 완성된 후, 예를 들어 모든 빌드 재료층이 증착된 후, 상기 지지 구조체(42)는 가령 용매로 용해시켜 제거되어서 폴리이미드를 포함하는 상기 구조체(12) 내에 빌드 재료층만이 남아있도록 할 수 있다.

[0016] 도 1에 추가로 도시된 바와 같이, 상기 시스템(10)은 압출 헤드(20, 22)에 용액을 분배하기 위하여 하나 이상의 디바이스를 포함할 수 있다. 상기 시스템(10)은 제1 디스펜서(46)를 포함하여 제1 유체, 예를 들어 상기 폴리이미드 전구체 용액을 상기 빌드 압출 헤드(20)에 분배할 수 있다. 상기 시스템(10)은 제2 디스펜서(48)를 포함하여 제2 유체를 분배하여, 예를 들어 지지 재료를 상기 지지 압출 헤드(22)에 분배할 수 있다. 상기 디스펜서(46, 48)는 각각의 압출 헤드(20, 22)에 분배되는 유체용 저장조(reservoir)를 포함할 수 있다. 상기 디스펜서(46, 48)는 펌프 또는 다른 유체 배수 디바이스를 포함하여서 상기 유체를 상기 저장조로부터 대응하는 압출 헤드(20, 22)로 이동시킬 수 있다. 상기 유체는 가요성 배관(tubing) 및 관(piping)과 같은 가요성 도관(flexible conduits)을 통해 상기 압출 헤드(20, 22)로 투입되어서 상기 압출 헤드(20, 22)의 이동을 수용할 수 있다. 제1 가요성 도관(50)은 상기 빌드 재료 전구체 용액을 상기 빌드 압출 헤드(20)로 이송할 수 있다. 제2 가요성 도관(52)은 지지 재료를 지지 압출 헤드(22)로 운반 할 수 있다.

[0017] 상기 시스템(10)은 환경 시스템을 포함하여 상기 압출 재료가 노출되는 조건을 제어할 수 있다. 상기 환경 시스템은 상기 폴리이미드 전구체 화합물, 예를 들어 비스안히드ريد 전구체 및 디아민 전구체 화합물 또는 이들의 반응 생성물 중 하나 이상의 중합을 촉진(facilitate)시킬 수 있다. 상기 환경 시스템은 상기 지지 구조체(36)의 형성을 촉진시키기 위해 조건을 제어할 수 있다. 상기 환경 시스템은 선택된 온도 및 선택된 압력 중 하나 또는 둘 다를 제어할 수 있다. 상기 환경 시스템은 상기 빌드 챔버(14) 내의 온도를 제어하기 위한 히터(54)를 포함할 수 있다. 상기 히터(54)는 고화되거나(solidified) 또는 실질적으로 고화된(substantially solidified) 폴리이미드 폴리머가 되도록 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 화합물들 간의 중합 반응 또는 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 화합물들의 반응 생성물의 중합 반응을 개시(initiate) 및 성장(propagate)시키기 위하여 상기 빌드 챔버(14)를 반응 온도로 가열하여 폴리이미드를 포함하는 상기 구조체(12)를 형성할 수 있다. 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 중합 반응을 위해서, 상기 히터(54)는 약 100℃ 내지 약 400℃, 예컨대 약 250℃ 내지 약 500℃, 예를 들어 약 300℃ 내지 약 450℃의 반응 온도로 상기 빌드 챔버(14)를 가열하도록 구성될 수 있다.

[0018] 상기 히터(54)에 의해 제공되는 실제 반응 온도(actual reaction temperature)는 상기 비드(32) 내의 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 농도 및 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합에 대한 선택된 반응속도를 포함하는 다수의 요인에 의존할 수 있다. 상기 선택된 반응속도는 상기 현재층(34)이 후속층의 프린트를 지지할 수 있을 정도까지, 예를 들어 적어도 B-단계 수준의 중합 반응까지 현재층(34)이 중합되도록 충분히 빠를 수 있다. 상기 반응 속도는 후속층이 프린트된 후까지도 상기 현재층(34)의 최종 중합 및 고화가 일어나지 않도록 충분히 느린 것으로 선택될 수 있다. 이러한 느린 반응속도는 상기 현재층(34)을 형성하는 상기 압출 비드 또는 비드들(32)

의 유체를 상기 직전 선행층(38) 및 후속 프린트된 층과 추가로 결합시켜서 폴리이미드를 포함하는 실질적으로 연속적인 구조체(12)를 형성하도록 할 수 있다. 느린 반응속도는 상기 현재층(34)과 상기 직전 선행층(38) 및 임의의 후속 프린트된 층 사이에서 적어도 부분 가교결합하도록 할 수 있다. 이러한 가교결합은 가교결합이 일어나지 않는 경우보다 더 강한 부품을 제공할 수 있다. 상기 환경 시스템은 압력 제어 시스템(56)을 포함하여 상기 빌드 챔버(14) 내의 압력을 제어할 수 있다. 상기 빌드 챔버(14) 내의 압력은 상기 현재층(34)에 의해 경험된 압력이 폴리이미드 전구체의 중합에 대해 최적화될 수 있도록 제어될 수 있다.

[0019] 상기 시스템(10)은 제어 시스템을 포함하여서 하나 이상의 상기 압출 헤드(20, 22), 상기 액추에이터(28), 하나 이상의 상기 모터(30) (존재하는 경우), 및 상기 디스펜서(46, 48)와 같은 상기 시스템(10)의 하나 이상의 구성요소들(components)을 제어할 수 있다. 상기 제어 시스템은 하나 이상의 상기 비드(32)가 특정 시간에 그리고 타겟 로드(26) 상에 프린트되도록 할 수 있다. 상기 제어 시스템은 명령을 처리하고 명령을 상기 시스템의 하나 이상의 구성요소에 제공할 수 있는 하나 이상의 공정 제어기(process controller)(58)를 포함할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 하나 이상의 마이크로프로세서(microprocessors), 하나 이상의 제어기(controllers), 하나 이상의 디지털 신호 프로세서(digital signal processor, DSP), 하나 이상의 주문형 집적 회로(application-specific integrated circuit, ASIC), 하나 이상의 필드 프로그램 가능 게이트 어레이(field-programmable gate array, FPGA) 및 기타 디지털 논리 회로를 포함하지만 이에 제한되지는 않는 명령(instructions)을 제공할 수 있는 임의의 처리 또는 제어 디바이스의 형태를 취할 수 있다. 하나 이상의 공정 제어기(58)에 의해 제공되는 상기 명령은 하나 이상의 통신 회선(communiation links)(60)을 통해 전기 신호의 형태를 취할 수 있다. 상기 통신 회선(60)은 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)와 상기 신호를 수신하는 상기 하나 이상의 구성요소 사이에서 신호를 전송할 수 있는 임의의 유선 또는 무선 연결일 수 있다.

[0020] 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 상기 환경 시스템을 제어하도록 구성될 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 상기 히터(54)를 제어할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 상기 압력 제어 시스템(56)을 제어할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 상기 빌드 챔버(14) 내의 반응 조건을 제어하여서 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 촉진할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 상기 빌드 챔버(14) 내의 온도를 결정하고 하나 이상의 공정 제어기(58)에 온도 판독 신호를 제공할 수 있는 온도 센서(62)와 같은 피드백 시스템을 통해 히터(54)를 제어할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 제어 신호를 히터(54)에 제공하여 빌드 챔버(14) 내의 온도를 조절하여 원하는 설정점(set point) 온도에 도달하게 할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 예컨대 빌드 챔버(14) 내의 압력을 결정하고 압력 판독 신호를 상기 공정 제어기(58)에 제공할 수 있는 압력 센서(64)를 갖는 피드백 시스템을 통해 압력 제어 시스템(56)을 제어할 수 있다. 상기 하나 이상의 공정 제어기(58)는 원하는 설정점 압력에 도달하기 위해서 제어 신호를 상기 압력 제어 시스템(56)에 제공하여 빌드 챔버(14) 내의 압력을 조절할 수 있다.

[0021] 상기 빌드 압출 헤드(20)에 의해 압출되는 폴리이미드 전구체 용액은 제1 폴리이미드 전구체 화합물(예컨대, 비스안히드ريد 전구체 화합물) 및 제2 폴리이미드 전구체 화합물(예컨대, 디아민 전구체 화합물)을 포함할 수 있다. 상기 빌드 압출 헤드(20)는 제1 전구체 용액과 제2 전구체 용액을 상기 압출 헤드에서(at) 또는 상기 압출 헤드 근처에서(near) 함께 혼합하여서 비드(예컨대, 비드(32))를 형성하도록 압출되는 상기 최종 폴리이미드 전구체 용액을 형성하도록 제공될 수 있다. 상기 제1 전구체 용액은 상기 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물과 같은 제1 폴리이미드 전구체 화합물을 포함할 수 있다. 상기 제2 전구체 용액은 상기 제2 용매에 디아민 전구체 화합물과 같은 제2 폴리이미드 전구체 화합물을 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 전구체 용액은 상기 빌드 압출 헤드(20)에 개별적으로 투입될 수 있고, 상기 빌드 압출 헤드(20)는 압출 헤드에서(at), 압출 헤드 내에서(within), 또는 압출 헤드 근처에서(proximate to) 혼합 구역(mixing zone)을 제공하는 하나 이상의 구조체를 포함할 수 있다.

[0022] 도 2A 및 2B는, 예를 들어 도 1의 상기 압출 시스템(10)에서의 상기 빌드 압출 헤드(20)처럼 상기 제1 및 제2 전구체 용액을 혼합하는 서로 다른 혼합 구역 구성을 가지는 예시적 압출 헤드의 개념 단면도를 도시한다. 도 2A는 제1 전구체 투입선(first precursor feed line)(72)은 상기 제1 전구체 용액(예컨대, 용액 중 비스안히드ريد 전구체 화합물)을 운반하고 제2 전구체 투입선(second precursor feed line)(74)은 상기 제2 전구체 용액(예컨대, 용액 중 디아민 전구체 화합물)을 운반하는 압출 헤드(70)를 도시한다. 상기 전구체 투입선(72, 74)은 전술한 제1 디스펜서(46)와 유사하게 디스펜서에 의해 투입될 수 있다. 상기 전구체 투입선(72, 74)은 합쳐져서 상기 압출 헤드(70)로 지향되는 조인트 투입선(joint feed line)(76)을 형성한다. 상기 조인트 투입선(76)은 상기 제1 및 제2 전구체 용액이 함께 혼합되어서 혼합 전구체 용액을 형성하는 혼합 구역(78)을 제공한다. 상기 조인트 투입선(76)의 직경 및 길이는 용액이 상기 압출 헤드(70)에 들어가기 전에 상기 제1 및 제2 전구체 용액

의 실질적으로 완전하고 균일한(substantially complete and uniform) 혼합을 제공하도록 선택될 수 있으며, 예를 들어 유체의 선택된 난류에 대한 직경 및 실질적으로 완전하고 균일한 혼합을 위한 충분한 거리를 제공하는 길이로 선택될 수 있다.

[0023] 도 2B는 상기 압출 헤드(80)에 둘 다 들어갈 수 있는 유사한 제1 및 제2 전구체 투입선(82, 84)을 가지는 또 다른 예시적 압출 헤드(80)를 도시한다. 상기 압출 헤드(80)는 상기 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 용액이 투입되는 혼합 챔버(mixing chamber)(86)를 포함할 수 있다. 상기 혼합 챔버(86)는 상기 제1 및 제2 전구체 용액을 혼합하는 혼합 챔버(86)를 포함한다. 상기 투입선(82, 84) 및 상기 혼합 챔버(86)는 상기 혼합 챔버(86)를 나가서 상기 압출 헤드(80)로부터 분배되는 혼합 전구체 용액을 형성시키기 전에 제1 및 제2 전구체 용액의 실질적으로 완전하고 균일한 혼합을 제공하도록 구성될 수 있다. 일부 실시예에서, 전체(full) 혼합 챔버는 필요하지도 바람직하지도 않을 수 있으며, 상기 전구체 투입선(82, 84)은 단순히 상기 압출 헤드(80) 내에서 합쳐질 수 있다.

[0024] 도 1에서의 압출 헤드(20), 도 2A에서의 압출 헤드(70), 또는 도 2B에서의 압출 헤드(80)와 같은 빌드 압출 헤드는 그것으로부터 압출되는 비드의 선택된 단면 형상을 제공할 수 있다. 상기 압출 헤드(20)의 노즐 내의 출구 개구(outlet opening)는 상기 비드(32)의 선택된 단면 형상에 대응하는 형상을 가질 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 점도가 충분히 높아서 압출 후의 단면 형상이 실질적으로 유지되도록 제조될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 폴리이미드 전구체 용액은 상기 노즐 개구로부터 압출됨에 따라, 상기 노즐 출구 개구의 형상과 실질적으로 동일한 단면 형상을 가질 수 있다. 상기 비드(32)의 단면 형상은 상기 압출 폴리이미드 전구체 용액의 인접하는 층들(34, 36, 38) 사이에 적절한 접촉을 제공하여 인접하는 비드들 및 층들 사이의 접촉을 촉진시키도록 선택될 수 있다.

[0025] 도 3A 및 3B는 도 1에서의 선 3-3을 따라 자른 층들(34, 36 및 38)을 형성할 수 있는 예시적 비드(90)의 단면도를 도시한다. 도 3A에 도시된 바와 같이, 비드(90)는, 예를 들어 실질적으로 수평한 상기 기관(16)의 상부 표면과 실질적으로 정렬되는 난형(ovular) 단면의 긴 치수(longer dimension)(92)를 가지는 실질적으로 난형의 단면 형상을 가질 수 있다. 상기 난형 단면의 짧은 치수(shorter dimension)(94)는 상기 긴 치수(92)에 실질적으로 직교, 예를 들어 실질적으로 수직일 수 있다. 상기 긴 치수(92)는 상기 현재층(34) 및 상기 직전 선행층(38)과 같은 인접하는 층들 사이에 실질적 접촉을 제공할 수 있다. 상기 압출 후 비드(90)의 슬럼프(slumping)은 상기 현재층(34)의 비드(90) 및 밑의(underlying) 비드 또는 상기 선행층(38)의 비드(90) 사이에 접촉을 제공할 수 있다.

[0026] 도 3B는 실질적으로 편평한 상부 엣지(98), 실질적으로 편평한 하부 엣지(100), 및 실질적으로 편평한 측면 엣지(102, 104)를 가지는 실질적으로 직사각형인 단면 형상을 가지는 예시적 비드(96)를 도시한다. 상기 현재층(34)을 형성하는 상기 비드(96)의 하부 엣지(100)는 상기 직전 선행층(38)을 형성하는 상기 비드(96)의 대응하는 상부 가장자리(98)의 적어도 일부에 실질적으로 인접하여서 상기 인접하는 층들(34 및 38) 사이에 실질적인 접촉을 제공할 수 있다. 상기 측면 엣지(102, 104)는 동일한 층(34)에서 인접하는 비드들(96) 사이에 실질적인 접촉을 제공할 수 있다. 인접한 실질적으로 편평한 상부 및 하부 엣지(98 및 100) 사이 및 인접한 실질적으로 편평한 측면 엣지(102, 104) 간의 접촉을 제공하고 접촉을 최대화함으로써, 일반적으로 상기 비드(92)의 직사각형인 단면이 폴리이미드 전구체 용액의 비드(92)로의 압출로 인해 부품 내에 형성될 수 있는 기공(porosity)(106)을 감소 또는 최소화시킬 수 있다.

[0027] 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응은 폴리이미드 전구체 용액을 가열함으로써 달성될 수 있다. 반응 중합온도 이상으로 가열하여 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응을 개시할 수 있다. 가열은 상기 용액 용매의 적어도 일부를 증발시킬 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액이 가열되는 온도는 상기 폴리이미드 전구체 화합물이 중합되는 레벨을 좌우할 수 있으며, 예를 들어 최종 폴리머 분자량 또는 분자량 범위를 좌우할 수 있다. 상기 전구체 용액이 약 50℃의 비교적 낮은 제1 온도로 가열되는 경우, 제조된 폴리머는 약 2000 돌턴의 수평균 분자량(number average molecular weight)을 가지는 중간 올리고머(intermediate oligomeric) 또는 적당히(moderately) 중합된 폴리이미드일 수 있다. 상기 전구체 용액이 약 120℃의 더 높은 제2 온도로 가열되는 경우, 제조된 폴리머는 약 20,000 돌턴의 수평균 분자량을 가지는 더 큰 폴리머 사슬을 가질 수 있다. 상기 전구체 용액이 약 250℃ 또는 약 300℃ 등의 최종 중합 온도로 가열되는 경우, 제조된 폴리머는 적어도 약 50,000 돌턴, 예컨대 적어도 약 100,000 돌턴의 수평균 분자량을 가지는 실질적으로 완전히 중합된 폴리이미드를 형성할 수 있다. 일부 실시예에서는, 상기 전구체 용액을 제1 온도로 가열하여서 제1 분자량을 가지는 중간 폴리이미드 폴리머를 제공한 다음, 상기 중간 폴리이미드 폴리머를 제1 온도보다 더 높은 제2 온도로 가열할 수 있는데, 이는 상기 중간 폴리이미드 폴리머를 더 중합하여서 상기 제1 분자량보다 높은 제2 분자량을 가지는 최종 폴리이미드 중합체를 형성시킬 수 있게 한다. 추가적인 중간 가열 단계는 상기 중간 폴리이미드 중합체와 상

기 최종 폴리이미드 중합체 사이의 다양한 중간 레벨(예컨대, 분자량)의 중합 반응에 대해 수행될 수 있다.

[0028]

도 1의 상기 빌드 압출 헤드(20)와 같은 압출 헤드는 가열 디바이스를 포함하여 상기 압출 헤드 내부(within) 또는 압출 헤드 근처에서(proximate to) 전구체 용액을 직접 가열할 수 있다. 상기 히터는 선택된 폴리이미드 분자량을 달성하기 위해서 상기 압출 헤드 내부 또는 압출 헤드 근처에 가열 구역(heating zone)을 형성하여 선택된 온도로 상기 폴리이미드 전구체 용액을 가열할 수 있다. 도 4는 상기 압출 헤드(110)로부터 압출될 때 폴리이미드 전구체 용액을 직접 가열하도록 구성된 압출 헤드(110)의 측 단면도이다. 상기 예시적 압출 헤드(110)는 압출 노즐(112) 및 상기 폴리이미드 전구체 용액(116)을 투입하여 상기 압출 노즐(112)로부터 분배시키는 도관(114)을 포함한다. 압출 헤드(110) 내의 히터(118)는 가열 구역(120) 내에서 전구체 용액(116)의 온도를 증가시킨다. 상기 가열 구역(120)은 도관(114) 내부에 형성될 수 있다. 그러나, 상기 히터(118)는 투입선(122) 내의 상기 압출 헤드(110)의 상류(upstream) 또는 노즐(112)의 출구(124)에서 또는 출구 근처에서와 같은 서로 다른 위치에서 상기 폴리이미드 전구체 용액을 가열할 수 있다. 상기 히터(118)는 발열체(heating element)(126) 또는 도관(114) 근처에 가깝게 배치될 수 있는 다른 가열성 구조체(heatable structure)를 포함할 수 있다. 상기 발열체(126)는 상기 폴리이미드 전구체 용액(116)이 압출 헤드(110)로부터 분배되기 직전에 실질적으로 가열되도록 상기 압출 노즐(112) 내에 위치될 수 있다. 도 5는 압출 헤드(110)의 가열 구역(120)을 통해 도 4에서의 선 5-5를 따라 자른 단면을 도시한다. 도 5에 도시된 바와 같이, 상기 히터(118)의 발열체(126)는 그 안의 폴리이미드 전구체 용액(116)이 도관(114)의 실질적으로 전체 둘레 주위에서 실질적으로 균일하게 가열되도록 상기 도관(114)의 전체 둘레를 실질적으로 둘러싼다.

[0029]

도 6은 압출될 때 폴리이미드 전구체 용액을 직접 가열하도록 구성된 예시적 압출 헤드(130)의 측 단면도이다. 상기 압출 헤드(130)는 상기 폴리이미드 전구체를 비균일하게 가열하도록 구성된 압출 헤드(130)를 갖는 도 4의 압출 헤드(110)와 유사하다. 비균일 가열은 상기 압출 비드가 비균일 중합 반응 프로파일(non-uniform polymerization profile)을 갖게 하는 결과를 초래할 수 있다. 예를 들어, 상기 비드의 단면의 일 부분은 단면의 제2 부분의 중합보다 더 높은 중합(예컨대, 평균 분자량)을 가질 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 폴리이미드 전구체가 가열되는 온도는 폴리이미드 전구체 화합물에 의한 중합의 레벨을 좌우할 수 있다. 따라서, 압출될 때 상기 폴리이미드 전구체 용액의 일부만을 가열하는 것은 가열된 부분이 비가열된 부분보다 더 높은 분자량을 가지는 결과를 초래할 수 있다.

[0030]

상기 압출 헤드(130)는 압출 노즐(132) 및 그곳을 통하여 상기 폴리이미드 전구체 용액(136)을 투입하여 압출 노즐(132)로부터 분배시키는 도관(134)을 포함할 수 있다. 상기 압출 헤드(130) 내의 히터(138)는 가열 구역(140) 내에서 상기 전구체 용액(136)의 일부의 온도를 증가시킨다. 상기 가열 구역(140)은 상기 도관(134)의 단면의 단지 일부분 내에서만 형성될 수 있어서, 상기 도관(134)의 그 부분 내의 폴리이미드 전구체 용액만이 가열될 수 있다. 상기 히터(138)는 도관(134) 내의 상기 폴리이미드 전구체 용액(136)의 한 면만을 가열하도록 구성될 수 있다. 상기 히터(138)는 도관(134)의 측면 상에 발열체(142) 또는 다른 가열성 구조체를 포함할 수 있다. 상기 발열체(142)는 상기 폴리이미드 전구체 용액(136)이 상기 압출 헤드(130)로부터 분배되기 직전에 실질적으로 가열되도록 상기 압출 노즐(132) 내에 위치될 수 있다. 도 7은 압출 헤드(130)의 가열 구역(140)을 통해 도 6에서의 선 7-7을 따라 자른 단면을 도시한다. 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 발열체(136)는 폴리이미드 전구체 용액(136)이 상기 발열체(136)가 위치되어 있는 부분에서만 비균일하게 가열되도록 상기 도관(134)의 주변(periphery)의 일 부분(one portion)에만, 가령 주변의 일 부분 상에 위치될 수 있다. 상기 히터(138)는 상기 도관(134) 둘레의 더 작은 또는 더 큰 부분을 차지할 수 있다. 상기 히터(138)는 선택된 위치에서 도관 주변의 일부분(partial portion)을 각각 차지하는 다수의 히터를 포함하여서 상기 비드의 다른 부분에 비해 더 높은 중합을 가지는 압출 헤드(130)로부터 압출되는 비드의 일부를 제공할 수 있다.

[0031]

상기 히터(138)는 상기 폴리이미드 전구체 용액(136)의 가열된 부분이 제조된 비드(144)의 상부에 대응하도록 상기 압출 헤드(130) 내에 위치될 수 있다. 상기 히터(138)는 비드(144)의 긴 상부면에 대응하는 도관(134)의 긴 면에 인접(adjacent) 및 근접하여(proximate) 위치될 수 있다. 상기 비드(144)의 상부가 될 것을 가열함으로써, 상기 비드(144)는 비교적 낮은 수평균 분자량 및 대응하는 기계적 특성(예컨대, 비교적 낮은 점도, 기계적 강도 등)을 가지는 하부(146) 및 비교적 높은 수평균 분자량 및 대응하는 기계적 특성(예컨대, 비교적 높은 점도, 기계적 강도 등)을 가지는 상부(148)를 가질 수 있다. 상기 저점도부(146)은 인접하는 비드들(144)의 표면들 사이에 더 우수한 습윤성(wetting)을 제공할 수 있으며, 이는 상기 폴리이미드 전구체 화합물이 중합될 때 상기 비드들(144) 사이에 더 우수한 접착력을 제공해줄 수 있다. 상기 비드(144)의 고점도부(148)은 전체 단면이 저점도부(146)의 점도와 유사한 낮은 점도를 가지는 비드에 비해 더 우수한 구조적 안정성의 비드(144)를 제공할 수 있다. 상기 고점도부(148)은 상기 비드(144)의 상부에 분배될 후속적으로 압출되는 비드에 대해 상대적

으로 안정적인 지지를 제공할 수 있다.

- [0032] 도 8은 제품의 폴리이미드 부분을 형성하기 위해 기관(149) 상에 상기 압출 헤드(130) (도 6 및 7)에 의해 압출 비드들(144A, 144B, 144C)에 의해 형성되는 몇몇 층들의 단면도를 도시한다. 예를 들어, 제1층(150)은 상기 기관(149)의 상부에 분배되는 비드(144A)에 의해 형성되고, 제2층(152)은 상기 제1층(150)의 상부에 분배되는 비드(144B)에 의해 형성되고, 및 제3층(154)은 상기 제2층(152)의 상부에 분배되는 비드(144C)로부터 형성된다. 상기 제1층(150)의 비드(144A)의 저점도부(146A)는 상기 기관(149)에 인접하는(abut against) 하부 표면(156A)을 포함하지만, 반면에 고점도부(148A)는 상부 표면(158A)을 포함한다. 상기 비드(144A)는 저점도부(144A)와 고점도부(146A) 둘 다를 포괄할 수 있는 측표면(160A)을 포함한다. 유사하게, 제2층(152) 및 제3층(154)의 비드들(144B, 144C)의 상기 고점도부들(148B, 148C)은 각각 상부 표면들(158B, 158C)을 포함할 수 있다. 상기 비드들(144B, 144C)의 저점도부들(146B, 146C)은 각각 제1층(150) 및 제2층(152)의 상기 상부 표면들(158A, 158B)에 인접하는 하부 표면들(156B, 156C)을 포함할 수 있다. 상기 비드들(144B, 144C)은 측표면들(160B, 160C)을 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 비드(144)의 고점도 상부(148)는 상대적으로 안정한 상부 표면(158)을 제공할 수 있다. 상기 저점도부(146)는 상기 비드(144)의 바닥 표면(156)이 상부 표면(158)을 보다 완전히 습윤시키고 인접하는 비드들(144), 예컨대 비드들(144A 및 144B) 사이에 보다 등각 접촉(conformal contact)을 제공해 준다. 더 우수한 습윤성 및 등각 접촉은 상기 폴리이미드 전구체 화합물이 중합될 때 인접하는 비드들(144) 사이에 더 우수한 접착을 촉진시킬 수 있다. 상기 비드(144)의 저점도 하부(146)는 또한 인접하는 비드들(144)의 측표면(160)이 동일한 층(150, 152, 154)에서 인접하는 비드들(144) 사이에 양호한 접촉을 제공하기 위해 보다 완전히 습윤될 수 있도록 비드(144)의 두께(예, 수직 두께)의 대부분을 구성(make up)할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 저점도부(146)의 습윤성은 인접하는 비드들(144) 사이에 적어도 부분적 혼합되도록 할 수 있다. 상기 비드(144)의 저점도부(146)는 상기 비드(144) 두께의 적어도 약 50% 이상, 예컨대 적어도 약 60%, 예를 들어 적어도 약 75%, 예컨대 적어도 약 80%, 예를 들어 적어도 약 85%, 예컨대 적어도 약 90%일 수 있다.
- [0034] 상기 비드(144)의 저점도부(146)에 의해 제공되는 더 우수한 접촉 및 습윤성은 비드들(144) 사이 및 층들(150, 152, 154) 사이에서 폴리이미드 전구체 화합물을 더욱 분자 확산시킬 수 있다. 동일한 층(150, 152, 154) 내에서 및 층들(150, 152, 154) 사이에서 인접하는 비드들(144) 사이의 접착은 상기 층들(150, 152, 154) 및 상기 인접하는 비드들(144) 사이에서 발생할 수 있는 분자 확산의 양에 의해 주로 결정될 수 있다. 비균일 가열 및 제조된 비드(144)의 비균일 점도는 더욱 완전한 분자 확산을 제공하여서 상기 비드들(144) 사이에 더 우수한 접착을 제공하여 부품이 더 우수한 기계적 특성을 가지게 한다.
- [0035] 상기 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 압출 시스템(10)은 단일 빌드 압출 헤드(20)를 사용할 수 있다. 상기 시스템(10)은 단일 용액에서, 상기 구조체(12)의 최종 폴리이미드 재료의 반응성 형성을 위해 선택되는 모든 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 용액을 상기 압출 헤드(20)에 공급할 수 있다. 도 9는 폴리이미드를 형성하기 위해 중합될 수 있는 폴리이미드 전구체 화합물의 선택적 압출에 의해 기관(176) 상의 빌드 챔버(174) 내에 폴리이미드를 포함하는 구조체(172)를 제작하는 다른 예시적 압출 프린팅 시스템(170)의 개략도이다. 상기 압출 시스템(170)은 복수의 폴리이미드 전구체 용액을 개별적으로 압출할 수 있다. 상기 압출 시스템(170)은 제1 빌드 압출 헤드(180)로부터 제1 폴리이미드 전구체 용액을 압출하고 제2 빌드 압출 헤드(182)로부터 제2 폴리이미드 전구체 용액을 압출할 수 있다. 상기 시스템(170)은 지지 재료를 선택적으로 분배하는 지지 압출 헤드(184)를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액은 제1 용매에 제1 폴리이미드 전구체 화합물을 포함할 수 있는데, 예를 들어 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물 중 첫 번째 것을 포함할 수 있으며, 제2 폴리이미드 전구체 용액은 제2 용매에 제2 폴리이미드 전구체 화합물을 포함할 수 있는데, 예를 들어 제2 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물 중 다른 것(the other)를 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 용매는 물 및 메탄올 또는 에탄올과 같은 지방족 알코올 중 하나 또는 둘 모두를 포함할 수 있다. 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)는 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액이 제1 비드(186)로서 분배되고 상기 제2 폴리이미드 전구체 용액이 제2 비드(188)로서 분배되도록 하는 것을 목표로 할 수 있다. 상기 제1 및 제2 비드(186, 188)는 상기 제1 전구체 용액 비드(186) 및 상기 제2 전구체 용액 비드(188)가 분배될 때 이들이 혼합되어 혼합된 폴리이미드 전구체 용액의 반응성 빌드 재료 비드(190)를 형성하도록 공동 타겟 로드(common target road)를 따라 분배될 수 있다. 상기 반응성 빌드 재료 비드(190) 내의 폴리이미드 전구체 화합물은 예컨대, 혼합된 폴리이미드 전구체 용액을 가열함으로써 중합될 수 있다. 상기 가열은 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응을 개시하여서 상기 구조체(172)의 폴리이미드 부분을 구성할 폴리이미드 중합체를 형성시킬 수 있다. 상기 가열으로

상기 혼합된 폴리이미드 전구체 용액으로부터 용매를 제거시킬 수 있다.

- [0037] 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)는 제1 및 제2 전구체 용액 비드(186, 188)를 압출할 수 있는, 본 명세서에 기재되거나 또는 당 업계에 공지된 임의의 압출 헤드일 수 있다. 예를 들어, 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)는 압출 헤드(70 및 80)를 혼합(도 2A 및 2B) 또는 압출 헤드(110 및 130)를 직접 가열(도 4 내지 7)하기 위해 본 명세서에 기재된 구성들 중 어느 하나를 가질 수 있다.
- [0038] 상기 압출 헤드(180, 182, 184)는 상기 기관(176)의 상부의 압출 로드를 따라 또는 상기 기관(176) 상에 미리 빌드된 선행층 또는 층들의 상부에서 기관(176)에 대해 이동되도록 구성될 수 있다. 상기 압출 헤드(180, 182, 184)는 상기 기관(176) 상에서 이동되어 소기의(desired) 로드를 따라 압출 헤드(180, 182, 184)를 지향하게 할 수 있는 헤드 블록(192)에 연결될 수 있다. 상기 헤드 블록(192)은 데카르트 및 극좌표 시스템과 같은 선택된 좌표 시스템에 따라 헤드 블록(192)을 이동시킬 수 있는 압출 헤드 액추에이터(194)에 의해 이동 가능할 수 있다. 상기 액추에이터(194)는 X 방향(2), Y 방향(4), 및 Z 방향(6) 중 하나 이상을 따라 상기 헤드 블록(192)을 이동시킬 수 있다. X, Y, 및 Z 방향(2, 4, 6)은 도 1과 관련하여 정의한 바와 실질적으로 동일할 수 있다. 상기 압출 헤드(180, 182, 184)는, 예를 들어 그 자체의 별도의 액추에이터에 의해 개별적으로 이동될 수 있다.
- [0039] 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)는 둘 모두 도 9에 도시된 바와 같이 동일한 위치로 조준될 수 있다. 다시 말하자면, 상기 압출 헤드(180, 182)를 운반하는 상기 헤드 블록(188)이 고정되어있을 때, 상기 제1 전구체 용액 비드(186)는 상기 제2 전구체 용액 비드(188)와 동일한 타겟 위치(target location)로 조준되어서 상기 비드들(186, 188)은 결합하여 결합된 타겟 로드(combined target road)를 따라 반응성 빌드 재료 비드(190)를 형성하게 할 것이다. 택일적으로, 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)는 독립적으로 조준될 수 있고, 상기 헤드 블록(192)은 이동되어서 상기 전구체 용액이 소기의 타겟 로드를 따라 압출되도록 할 수 있다.
- [0040] 도 10은 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)에 의해 압출되어서 상기 비드들(186, 188)이 결합되고 함께 혼합되어서 반응성 빌드 재료 비드(190)를 형성하도록 하는 전구체 용액 비드(186, 188)의 평면도를 도시한다. 상기 전구체 용액 비드(186, 188)는 전구체 용액 비드(186, 188)의 전구체 용액이 혼합되어서 반응성 빌드 재료 비드(190)의 혼합 전구체 용액을 형성하도록 동일한 타겟 로드(195)를 따라 압출되어서 될 수 있다. 상기 전구체 용액의 압출속도(예컨대, 상기 압출 헤드(180, 182)로부터 분당 압출되는 전구체 용액의 질량) 및 상기 전구체 용액의 점도와 같은 인자는 전구체 용액의 혼합에 영향을 주어서 상기 반응성 빌드 재료 비드(190)의 혼합된 전구체 용액을 형성시킬 수 있다.
- [0041] 상기 빌드 압출 헤드(180, 182)는 상기 전구체 용액 비드(186, 188)를 분배하여 하나 이상의 반응성 빌드 재료 비드(190)를 제공한다. 상기 하나 이상의 비드(190)는 상기 기관(176) 또는 사전에 증착된 선행층(previously-deposited)(198, 200)의 상부에 현재 전구체층(occurrent precursor layer)(196)을 형성시킬 수 있다. 상기 지지 압출 헤드(184)는 지지 재료의 하나 이상의 비드(202)를 분배하여서 하나 이상의 지지 구조체(204)를 형성하여 빌드 재료층(196, 198, 200)의 돌출부(206)를 지지할 수 있다. 상기 구조체(172)가 완성된 후, 예컨대 모든 빌드 재료층이 증착된 후, 상기 지지 구조체(204)는 가령 용매에 용해되어 제거되어서 빌드 재료층만이 구조체(172) 내에 남을 수 있게 된다.
- [0042] 상기 시스템(170)은 압출 헤드(180, 182, 184)에 재료를 분배하는 분배 디바이스를 포함할 수 있다. 도 9에 도시된 시스템(170)은 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액(예컨대, 비스안히드ريد 전구체 화합물 또는 디아민 전구체 화합물을 갖는 용액)을 상기 제1 빌드 압출 헤드(180)에 분배하는 제1 디스펜서(208)를 포함한다. 상기 시스템(170)은 상기 제2 폴리이미드 전구체 용액(예컨대, 비스안히드ريد 및 디아민 전구체 화합물 중 어느 것도 제1 전구체 용액에 존재하지 않는 용액)을 상기 제2 빌드 압출 헤드(182)에 분배하는 제2 디스펜서(210)를 포함할 수 있다. 상기 시스템(170)은 지지 재료를 지지 압출 헤드(184)에 분배하는 지지 재료 디스펜서(212)를 포함할 수 있다. 상기 디스펜서(208, 210, 212)는 분배되는 유체를 저장하는 저장조를 포함할 수 있다. 디스펜서(208, 210, 212)는 유체를 저장조로부터 상기 대응하는 압출 헤드(180, 182, 184)로 이동시키는 펌프 또는 다른 유체 배수 디바이스를 포함할 수 있다. 상기 분배되는 유체는 가요성 배관 및 관과 같은 가요성 도관(214, 216, 218)을 통해 투입되어서 상기 압출 헤드(180, 182, 184)의 이동을 수용할 수 있다.
- [0043] 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액의 프린팅 및 제2 폴리이미드 전구체 용액의 프린팅을, 예를 들어 제1 및 제2 압출 헤드(180, 182)로부터 각각 분리함으로써, 상기 시스템(170)은 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 용액의 농도를 더 용이하게 제어할 수 있다. 이러한 농도의 제어로 상기 반응성 빌드 재료 비드(190)를 형성하는 제조된 혼합 폴리이미드 전구체 용액의 조성을 제어할 수 있으며, 이는 결국 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 화합물을 반응시킴으로써 형성되는 상기 최종 폴리이미드 중합체의 재료 특성을 더욱 제어할 수 있다. 상기 최종 폴리

미드 중합체의 조성(composition)에 대한 제어는 폴리이미드를 포함하는 상기 구조체(172)의 하나 이상의 물성에 대한 일정 수준으로 제어할 수 있도록 한다. 상기 제1 전구체 용액 비드(186) 내의 제1 폴리이미드 전구체(예컨대, 비스안히드ريد 전구체 화합물)의 농도 및 상기 제2 전구체 용액 비드(188) 내의 제2 폴리이미드 전구체(예컨대, 디아민 전구체 화합물)의 농도를 제어함으로써, 상기 반응성 빌드 재료 비드(190) 내의 제2 폴리이미드 전구체 화합물에 대한 제1 폴리이미드 전구체 화합물의 몰비를 제어할 수 있다. 상기 타겟 로드 상에서 압출되는 전구체 용액 비드(186, 188)의 부피는 제어될 수 있다. 상기 반응성 빌드 재료 비드(190) 내의 제1 및 제2 전구체들의 몰비의 변화로 상기 제조된 구조체(172)의 재료 특성을 조절할 수 있으며, 이러한 특성은 최종 분자량, 반응성 작용기를 가지는 최종 폴리머, 및 굴곡성, 인장 및 충격을 포함하는 기계적 특성을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0044] 도 9에 도시된 시스템(170)의 나머지 부분은 도 1에 도시된 압출 시스템(10)과 실질적으로 동일할 수 있다. 상기 빌드 챔버(174) 내의 환경은 히터(220) 및 온도를 제어하는 온도 센서(222) 및 압력을 제어하는 압력 제어 시스템(224) 및 압력 센서(226)와 같은 환경 제어 시스템으로 제어될 수 있다. 하나 이상의 공정 제어기(228)가 제공되어서 상기 액추에이터(194), 상기 디스펜서(208, 210, 212), 상기 압출 헤드(180, 182, 184), 히터(220), 및 상기 압력제어 시스템(224)과 같은 시스템(170)의 구성요소들 중 하나 이상의 조작을 제어할 수 있다.

[0045] 도 11 및 12는 폴리이미드 부품을 제작하기 위한 하나 이상의 반응성 폴리이미드 전구체 용액의 재료 압출 방법의 흐름도이다. 도 11은 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 전구체 용액을 압출하여 폴리이미드를 포함하는 구조체(12)를 제작하는 일 예시적 방법(250)의 흐름도이다. 도 12는 폴리이미드를 포함하는 구조체(172)를 제작하기 위해 복수의 반응성 폴리이미드 전구체 용액을 압출하는 예시적 방법(260)의 흐름도이다. 상기 방법(250, 260)은 시스템(10 및 170)을 참조하여 기재될 것이며, 적절한 경우 도 2A, 2B, 3A, 3B, 및 4 내지 8을 참조하여 기재되는 예시적 압출 헤드 및 비드를 참조하여 기재될 것이다. 그러나, 도 1, 2A, 2B, 3A, 3B, 및 4 내지 9에 도시되고 상기한 특정 구조체에 관한 방법의 기재는 상기 방법(260)을 설명하려는 의도일 뿐 이를 제한하려는 의미가 있는 것은 아니다.

[0046] 도 11의 방법(250)은 단계(254)에서, 폴리이미드 전구체 용액의 하나 이상의 비드(32)를 기관(16) 상으로 선택적으로 압출하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 비스안히드ريد 전구체 화합물, 디아민 전구체 화합물, 및 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 상기 빌드 압출 헤드(20)에 의해 압출될 수 있으며, 상기 폴리이미드 전구체 용액을 상기 빌드 압출 헤드(20)에 투입하는 제1 디스펜서(46)에 의해 제어된 방식으로(in a controlled manner) 빌드 압출 헤드(20)에 투입될 수 있다.

[0047] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 하나 이상의 비드(32)로서 압출하여, 예를 들어 제1층(36)을 형성시킨 후, 단계(256)에서, 상기 압출 비드(32)는 가열되어 상기 비드(32)의 전구체 용액에서 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응을 개시할 수 있다. 가열 단계(단계 256)는 상기 압출 비드(32)의 용액으로부터 용매를 증발시킬 수 있다. 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 중합 반응이 발생하여 제1 폴리이미드 부품층(first polyimide part layer)과 같은 구조체(12)의 적어도 일부를 형성시킬 수 있다.

[0048] 상기 비드(32)로서 상기 폴리이미드 전구체 용액을 압출하기 전에(단계 254), 단계(252)에서, 상기 방법(250)은 압출될 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 폴리이미드 전구체 용액은 3가지 공정 중 하나에 의해 제조될 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 공정(단계 252)은 2차 또는 3차 아민의 존재 하에 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물을 물에 용해시켜서 수계(water-based) 폴리이미드 전구체 용액을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전구체 화합물을 물에 용해시키는 단계는 먼저 물 환류 온도, 예를 들어 적어도 약 140℃의 물에서 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 2차 또는 3차 아민을 용해시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이는 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물은 용해를 최적화하기 위해 미립자, 예를 들어 100 마이크로미터 이하의 입자 크기를 가지는 입자들로 분쇄될 수 있다. 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물의 용해 후, 메타페닐렌 디아민과 같은 상기 디아민 전구체 화합물은 상기 혼합물에 첨가되고 물에 용해될 수 있다. 상기 디아민 전구체 화합물은 비스안히드ريد 전구체에 대하여 실질적으로 등몰(equimolar) 비율로 첨가될 수 있다. 상기 물-비스안히드ريد-디아민 용액은 일정 시간 동안 상기 물 환류 온도에서 유지되어서 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물과 상기 디아민 전구체 화합물간의 선택된 수준의 반응을 제공하여 단계 254에서 압출될 수 있는 상기 폴리이미드 전구체 용액을 제공할 수 있다. 상기 물-비스안히드ريد-디아민 용액은 물 환류 온도, 예컨대 140℃에서 적어도 약 1시간 동안, 예컨대 적어도 약 2시간 동안 유지되어서, 상기 전구체 화합물들 사이에 선택된 반응을 제공하여 압출

(254)을 위해 선택된 폴리이미드 전구체 용액을 제공할 수 있다. 프탈산 안하이드리드(phthalic anhydride)와 같은 사슬 정지제(chain-stopping agent)는 선택적으로 비스안하이드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 상기 용해된 혼합물에 첨가될 수 있다. 상기 2차 또는 3차 아민은 디메틸에탄올아민 및 트리메틸아민 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 제2 공정(단계 252)은 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 지방족 알코올에 용해시켜서 상기 알코올계 폴리이미드 전구체 용액을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전구체 화합물을 지방족 알코올에 용해시키는 단계는 먼저 알코올 환류 온도(alcohol refluxing temperature), 예컨대 적어도 100℃에서 지방족 알코올에 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물을 용해시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이는 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물은 용해를 최적화하기 위해서 미립자, 예컨대 100 마이크로미터 이하의 입자 크기를 가지는 입자들로 분쇄될 수 있다. 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물을 알코올에 용해시킨 후, 상기 디아민 전구체 화합물은 상기 혼합물에 첨가되고 상기 지방족 알코올에 용해될 수 있다. 상기 디아민 전구체 화합물은 비스안하이드리드 전구체 화합물에 대해 실질적으로 등몰 비율로 첨가될 수 있다. 상기 알코올-비스안하이드리드-디아민 용액은 알코올 환류 온도에서 일정 기간 동안 유지되어서 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물과 상기 디아민 전구체 화합물간의 선택된 수준의 반응을 제공하여 단계 254에서 압출될 수 있는 상기 액체 폴리이미드 전구체를 제공할 수 있다. 상기 알코올-비스안하이드리드-디아민 용액은 상기 알코올 환류 온도, 예컨대 적어도 100℃에서, 적어도 약 1시간 동안, 예컨대 약 2시간과 동안 유지시켜서 상기 전구체 화합물들간의 선택된 반응을 제공하여 압출 단계(254)를 위한 상기 선택된 폴리이미드 전구체 용액을 제공할 수 있다. 상기 지방족 알코올은 메탄올 및 에탄올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 프탈산 안하이드리드와 같은 사슬 정지제는 선택적으로 비스안하이드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 용해된 용기(bath)에 첨가될 수 있다. 선택적으로, 2차 또는 3차 아민이 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물의 알코올-용해 혼합물, 예컨대 알코올계 폴리이미드 전구체 용액에 첨가되어서 수 환원성(water-reducible) 폴리이미드 전구체 용액을 제공할 수 있다. 상기 2차 또는 3차 아민은 디메틸에탄올아민 및 트리메틸아민 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0050] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 제3 공정(단계 252)은 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 물과 지방족 알코올의 혼합물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전구체 화합물을 물-알코올 혼합물에 용해시키는 단계는 먼저 비스안하이드리드 전구체 화합물을 상기 지방족 알코올 및 50 중량% 이하의 물을 포함하는 혼합물에 혼합물 환류 온도, 예컨대 적어도 100℃에서 용해시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이는 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물은 용해를 최적화하기 위해 미립자, 예를 들어 100 마이크로미터 이하의 입자 크기를 가지는 입자들로 분쇄될 수 있다. 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물을 알코올-물 혼합물에 용해시킨 후, 상기 디아민 전구체 화합물은 상기 혼합물에 첨가되고 상기 알코올-물 혼합물에 용해될 수 있다. 상기 디아민 전구체 화합물은 비스안하이드리드 전구체 화합물에 대해 실질적으로 등몰 비율로 첨가될 수 있다. 상기 알코올-물-비스안하이드리드-디아민 용액은 상기 혼합물 환류 온도에서 일정 시간 동안 유지되어서 상기 비스안하이드리드와 상기 디아민 전구체 화합물간의 선택된 수준의 반응을 제공하여 단계 254에서 압출될 수 있는 액체 폴리이미드 전구체를 제공할 수 있다. 상기 알코올-물-비스안하이드리드-디아민 용액은 혼합물 환류 온도, 예컨대 100℃에서, 적어도 약 1시간 동안, 예컨대 적어도 약 2시간 동안 유지시켜서, 상기 전구체 화합물들 사이에 선택된 반응을 제공하여 압출 단계(254)를 위한 상기 선택된 폴리이미드 전구체 용액을 제공할 수 있다. 실온(예컨대, 약 23℃)으로 냉각시, 상기 폴리이미드 전구체 용액은 물 분획물(water fraction) 및 알코올 분획물(alcohol fraction)의 두 분획물로 분리된다. 상기 분획물은 제제에 사용되는 지방족 알코올의 비점 이하로 가열함으로써 균질 용액으로 다시 전환될 수 있다. 상기 지방족 알코올은 메탄올 및 에탄올 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 프탈산 안하이드리드와 같은 사슬 정지제는 상기 비스안하이드리드 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물의 용해된 용기에 선택적으로 첨가될 수 있다.

[0051] 도 12의 상기 방법(260)은 단계(264)에서, 예를 들어 제1 용매에 비스안하이드리드 전구체 화합물을 포함하는 제1 폴리이미드 전구체 용액의 제1 비드(186)를 기관(176) 상에 폴리이미드를 포함하는 구조체(172)의 일부분에 대응하는 선택된 타겟 로드를 따라 가령 제1 빌드 압출 헤드(180)로 선택적으로 압출하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 상기 방법(260)은 단계(266)에서, 예를 들어 제2 용매에 디아민 전구체 화합물을 포함하는 제2 폴리이미드 전구체 용액의 제2 비드(188)를 기관(176) 상에 선택된 타겟 로드를 따라 가령 제2 빌드 빌드 헤드(182)로 선택적으로 압출하는 단계를 포함한다. 상기 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 용액의 압출(단계 264 및 266)은 예를 들어, 압출 헤드(182, 184)에 의해 수행될 수 있다.

- [0052] 상기 제1 및 제2 비드(186, 188)는 결합 및 혼합되어서 기관(176) 상의 상기 선택된 타겟 로드를 따라 반응성 빌드 재료 비드(190)를 형성할 수 있다. 상기 전구체 용액 비드(186, 188)는 임의의 순서로 압출될 수 있는데, 예컨대 상기 제1 전구체 용액 비드(186)가 먼저 압출되고 상기 제2 전구체 용액 비드(188)가 그 뒤를 이을 수 있고 또는 그 반대로 이루어질 수 있으며, 또는 상기 제1 및 제2 전구체 용액 비드(186, 188)가 실질적으로 동시에 압출될 수 있다.
- [0053] 상기 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 용액을 압출시켜서 상기 반응성 빌드 재료 비드(190)를 형성한 후, 상기 방법(260)은 단계(268)에서 하나 이상의 비드(190)를 가열하여서 상기 반응성 빌드 재료 비드(190) 내 전구체 화합물의 폴리이미드로의 중합 반응을 개시하여 폴리이미드를 포함하는 구조체(172)를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 가열 단계(268)는 반응성 빌드 재료 비드(190)로부터 상기 제1 및 제2 용매(동일하거나 또는 서로 다른 용매일 수 있음)를 제거할 수 있다.
- [0054] 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액은 제1 농도의 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물을 포함할 수 있고 상기 제2 폴리이미드 전구체 용액은 제2 농도의 상기 디아민 전구체 화합물을 포함한다. 상기 제1 및 제2 농도는 프린트 될 부품에 대해 선택된 재료 특성을 제공하기 위하여 선택되고 제어될 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 폴리이미드 전구체 용액 내 디아민 전구체 화합물에 대한 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액 내 비스안히드ريد 전구체 화합물의 상대 농도가 제어되어 상기 제조된 구조체(172)의 특성을 제어할 수 있으며, 이러한 특성은 최종 분자량, 최종 중합체의 반응성 작용기, 및 굴곡성, 인장 및 충격강도를 포함하는 기계적 특성을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.
- [0055] 상기 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 용액을 선택적으로 압출하기 전에(단계 264 및 266), 상기 방법(260)은 단계(262A)에서 상기 제1 전구체 용액 비드(186)를 형성할 상기 제1 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계, 및 단계(262B)에서 상기 제2 전구체 용액 비드(188)를 형성할 상기 제2 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계는 제2 전구체 용액 내 디아민 전구체 화합물의 몰 농도에 대한 제1 전구체 용액 내 비스안히드ريد 전구체 화합물의 몰 농도의 선택된 비율, 또는 상기 제2 전구체 용액 비드(188)의 체적에 대한 상기 제1 전구체 용액 비드(186)의 체적, 또는 둘 모두를 선택하여서 상기 반응성 빌드 재료 비드(190)에서의 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 선택된 몰 농도비를 제공하여 폴리이미드를 포함하는 최종 구조체(172)에 미리 결정된(predetermined) 물성을 제공하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 제1 및 제2 폴리이미드 전구체 용액은 전술한 단일 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 방법(250)의 단계 252와 유사한 공정에 의해 제조될 수 있다(단계 262A 또는 262B에서). 예를 들어, 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물의 제1 폴리이미드 전구체 용액은 물, 지방족 알코올, 및 물과 지방족 알코올의 혼합물 중 하나 이상과 같은, 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물을 용해시키고, 상기 용매 및 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물을 환류 온도로, 예컨대 알코올 용매 또는 알코올 및 물 혼합물에 대하여 약 100℃ 또는 물 용매에 대하여 약 140℃로, 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물의 용해가 완료될 때까지 가열함으로써 제조될 수 있다(단계 262A). 유사하게, 상기 디아민 전구체 화합물의 제2 폴리이미드 전구체 용액은 물, 지방족 알코올, 및 물과 지방족 알코올의 혼합물 중 하나 이상과 같은, 제2 용매(제1 용매와 동일하거나 또는 다를 수 있음)에서 디아민 전구체 화합물을 용해시키고, 상기 용매 및 상기 디아민 전구체 화합물을 환류 온도로, 예컨대 알코올 용매 또는 알코올 및 물 혼합물에 대하여 약 100℃ 또는 물 용매에 대하여 약 140℃로, 상기 디아민 전구체 화합물의 용해가 완료될 때까지 가열함으로써 제조될 수 있다(단계 262B). 디메틸에탄올아민 및 트리메틸아민 중 적어도 하나와 같은 2차 또는 3차 아민은 상기 전구체 용액에 첨가되어서, 예를 들어 전구체 화합물을 물에 용해시키거나 또는 에탄올-용매 용액을 수 환원성 용액으로 전환시킬 수 있다. 선택적으로, 프탈산 안히드ريد와 같은 사슬 정지제는 상기 전구체 용액들 중 하나 또는 둘 모두에 첨가될 수 있다.
- [0057] 상기 방법(250, 260)에서 상기 하나 이상의 빌드 재료 비드(32, 186, 188, 190)는 빌드되는 구조체(12, 172)의 단면의 재료에 대응하는 선택된 타겟 로드를 따라 압출될 수 있다. 상기 타겟 로드는 구조체(12, 172)의 특정 지점(points) 또는 픽셀(pixels)에 대응할 수 있다. 상기 타겟 로드는 3D CAD 데이터에 따라 식별될 수 있다. 상기 3D CAD 데이터는 소기의 타겟 로드를 따라 상기 전구체 용액을 압출하도록 상기 빌드 압출 헤드(20, 180, 182)의 조준(aim)을 제어하는데 사용될 수 있다. 상기 CAD 데이터는 최종 구조체(12, 172)의 단면에서 재료의 위치에 대응하는 준비된 CAD 데이터를 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 압출층(36, 186, 188, 190)과 같은 상기 제1 압출 구조체가 가열되는(단계 256, 268) 온도는 소기의 중합 반응의 수준과 같은 인자에 의존할 수 있다. 단계(256, 268)에서의 가열온도는 상기 중합된 전구체 화합물에 대하여 선택된 분자량을 달성하도록 선택될 수 있다. 상기 비드(32, 190)는 단계(256, 268)에서 상기 전구체 화합

물의 실질적으로 완전한 중합반응을 위하여, 예컨대 적어도 약 1,000 돌턴, 예컨대 적어도 약 5,000 돌턴, 예를 들어 적어도 약 10,000 돌턴, 예컨대 적어도 약 50,000 돌턴, 예를 들어 적어도 약 100,000, 예컨대 약 150,000 돌턴 이상의 수평균 분자량에 충분한 온도로 가열될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 단계(256, 268)에서의 가열온도는 적어도 약 250℃, 예컨대 약 300℃에 적어도 인접한다. 상기 가열(256, 268)의 온도 및 지속 시간은 상기 구조체(12, 172)의 선택된 최종 분자량에 따라 선택될 수 있다. 온도가 더 높을수록 더 높은 분자량 및 더 신속한 중합을 초래하는 경향이 있다. 가열 시간이 더 길수록 또한 더 높은 분자량을 초래하는 경향이 있다.

[0059] 상기 가열 단계(256, 268)는 상기 비드(32, 190)를 B-단계 중합체로도 지칭되는 후속-프린트층에 지지를 제공하기에 충분한 상태까지 상기 폴리이미드 전구체 화합물을 부분적으로 중합시키는 제1 온도까지 가열할 수 있다. 일부 실시예에서, B-단계 폴리이미드 중합체는 약 2000 돌턴 내지 약 20,000 돌턴의 중간 수평균 분자량을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, B-단계 폴리이미드 중합체는 약 50℃ 내지 약 150℃의 중간 온도로, 예컨대 약 60℃ 내지 약 120℃로 가열함으로써 달성될 수 있다. 상기 구조체(12, 172)의 모든 비드들(32, 190)이 B-단계 폴리머로서 압출되고 중합된 후에, 상기 중간 B-단계 구조체(12, 172)는 제1 온도보다 높은 제2 온도로 가열되어서, 예컨대 적어도 약 1,000 돌턴, 예컨대 적어도 약 5,000 돌턴, 예를 들어 적어도 약 10,000 돌턴, 예컨대 적어도 약 50,000 돌턴, 예를 들어 적어도 약 100,000, 150,000 돌턴 이상의 최종 수평균 분자량을 가지는 B-단계 중합보다 큰 최종 중합을 달성할 수 있다. 상기 B-단계 구조체(12, 172)를 상기 최종 중합으로 중합시키는 온도는 적어도 약 250℃, 예컨대 약 250℃ 내지 약 500℃, 예를 들어 대략 적어도 약 300℃, 예컨대 약 300℃ 내지 약 450℃일 수 있다.

[0060] 상기 비드(32, 190)를 제1 중간 온도로 가열하여 상기 층들을 위한 B-단계 폴리머를 제공한 후, 상기 전체 구조체(12, 172)를 최종 중합을 위한 제2 최종 온도로 가열함으로써 인접하는 압출층들(34, 36, 38, 196, 198, 200) 사이에 가교 결합 및/또는 분자 확산되도록 할 수 있다. 예를 들어, 제2층(38, 200)은 B-단계 제1 압출층(36, 198) 상에서 압출될 수 있다. 상기 액체 폴리이미드 전구체 용액을 포함하는 상기 제2 압출층(38, 200)은 상기 제1 압출층(36, 198)의 B-단계 폴리머와 적어도 부분적으로 혼합될 수 있고, 상기 제2 압출층(38, 200)은 중간 온도로 가열되어서 제2 압출층(38, 200)을 B-단계화할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 분자는 액체 전구체 용액 또는 B-단계 폴리머의 더 낮은 점도로 인해 상기 제2 압출층(38, 200)의 비드로부터 상기 제1 압출층(36, 198)으로 확산될 수 있고, 그 반대로도 될 수 있다. 상기 제2 압출층(38, 200)이 중간 온도로 가열되고 B-단계 폴리머로 중합됨에 따라, 폴리머 사슬은 제1 압출층(36, 198)과 제2 압출층(38, 200) 사이의 경계를 가로질러 성장하여서 상기 B-단계층(36 및 38) 또는 층들(198 및 200) 사이에서의 적어도 부분적인 가교결합을 제공할 수 있다. 상기 B-단계층(36 및 38) 또는 층들(198 및 200)은 계속 부분적으로 혼합될 수 있다(예컨대, B-단계 폴리머가 여전히 일부 유체 흐름 또는 확산 또는 둘 다를 허용할 수 있기 때문에). 그 다음, 상기 전체 구조체(12, 172) (또는 복수의 프린트층)가 상기 최종 중합온도로 가열될 때, 층 경계를 가로지르는 가교결합이 지속될 수 있다. 층 경계를 가로지르는 가교결합 또는 확산, 또는 둘 모두는 인접하는 층들 사이의 부분적으로 감소된 공극 공간으로 인하여 부품에 대해 더 강한 층간 강도, 더 우수한 층 부품 강도, 및 더 높은 부품 밀도 중 하나 이상을 초래할 수 있다.

[0061] 상기 가열(256, 268)은 전구체 화합물의 프린트층에 합리적으로 적용될 수 있는 임의의 히터 또는 가열 방법에 의해 수행될 수 있으며, 이는 적외선(IR) 가열, 레이저 가열, 고온 가스의 빌드 챔버(14, 174)로의 주입(예컨대, 고온 질소 또는 고온 아르곤), 또는 기관(16, 176)을 가열하는 것(예컨대, 가열 코일 또는 열교환기로)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 상기 가열(256, 268)의 적어도 일부는 전구체 용액이 압출되는 동안 폴리이미드 전구체 용액을 직접 가열하는 가열 디바이스, 예를 들어 폴리이미드 전구체 용액을 압출 헤드(110 또는 130) 내에서 직접 가열하는 히터(118 또는 138) (도 4 및 6)에 의해 수행될 수 있다. 직접 가열하는 단계(256, 268)는 상기 폴리이미드 전구체 용액의 비균일한 기하(geometric) 가열일 수 있으며, 이는 예컨대 저점도부(146) 및 고점도부(148)를 가지는 비드로서의 압출 폴리이미드 전구체 용액의 비균일한 중합 및 점도 프로파일을 초래할 수 있다(도 6 및 8).

[0062] 상기 하나 이상의 폴리이미드 전구체 용액을 압출하는 단계(단계 254 및 264) 및 상기 비드(32, 190)를 가열하여 폴리이미드 전구체 화합물을 중합하는 단계(단계 256 및 268)는 가령 층층 방식으로 상기 구조체(12, 172)를 빌드하는데 필요한 만큼 여러 번 반복되어서 다중구조체(12, 172)를 빌드할 수 있다. 예를 들어, 제1층(36, 198)은 하나 이상의 비드(32, 186, 188, 190)를 상기 구조체(12, 172)의 제1 압출(36, 198)에 대응하는 타겟로드를 따라 선택적으로 압출시킴으로써 상기 기관(16, 176) 상에 형성될 수 있다(단계 254, 264). 상기 압출된 제1층(36, 198)은 가열되어서(단계 256, 268) 제1 폴리이미드 전구체 화합물, 예컨대 비스안히드ريد 전구체 화

합물과 제2 폴리이미드 전구체, 예컨대 디아민 전구체 화합물의 중합 반응을 각각, 또는 그것의 반응 생성물의 중합을 개시 또는 지속시킬 수 있다. 상기 프린트된 압출층(36, 198)의 가열하는 단계(단계 256, 268)는 상기 비드 또는 비드들(32, 190)이 압출된 후에 수행될 수 있고, 또는 상기 가열 단계(256, 268)는 비드 또는 비드들(32, 190)이 압출될 때 지속적으로 수행되어서 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응이 상기 하나 이상의 비드(32)가 압출될 때 진행될 수 있도록 압출된 제1층(36, 198)을 형성할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 예컨대, B-단계 상태에서, 상대적으로 고 점도의 비드(32, 190)의 적어도 일부를 가지는 상태로 제조 또는 압출 또는 부분 중합되어서 비드(32, 190)가 그 자체 및 상기 제1층(36, 198)의 상부에서 후속적으로 압출되는 임의의 층들을 지지하기에 충분한 구조 일체성(structural integrity)을 갖도록 할 수 있다. 이러한 B-단계 상태 폴리이미드 전구체 용액에 대해서, 상기 가열 단계(256, 268)는 상기 구조체(12, 172)의 모든 층들이 압출된 후에 수행될 수 있거나 또는 선택된 수의 층들이 압출된 후에 하나 이상의 중간 단계에서 수행될 수 있다.

[0063] 상기 제1 압출층(36, 198)을 프린트하고 및 가열한 후에, 제2 압출층(38, 200)은 하나 이상의 폴리이미드 전구체 용액의 하나 이상의 추가 비드(32, 190)를 상기 제2 압출층(38, 200)에 대응하는 타겟 로드를 따라 선택적으로 압출함으로써 제1 압출층(36, 198)의 상부에 형성될 수 있다(단계 254, 264 반복). 상기 제2 압출층(38, 200)은 상기 제1 압출층(36, 198)과 동일한 방식으로 가열될 수 있다(단계 256, 268 반복). 상기 가열 단계(단계 256, 268)는 상기 압출 단계(254, 264) 후에 수행될 수 있고, 또는 상기 빌드 챔버(14, 174)는 층들(36, 38, 198, 200)이 압출됨에 따라서(예, 단계 254, 264가 반복될 때) 실질적으로 지속적으로 가열될 수 있다. 폴리이미드(172)를 포함하는 상기 구조체(12)가 완성될 때까지 연속 층들이 압출될 수 있다. 예를 들어, 이들 단계는 상기 구조체(12, 172)가 완전히 형성될 때까지 제3층(34, 196), 제4층, 제5층, 제6층 등에 대해 반복될 수 있다. 상기 지지 구조(42, 204)는 임의의 층(34, 36, 38, 196, 198, 200)과 함께 프린트되어서 후속적으로 프린트되는 층에 대한 지지를 제공할 수 있다. 단일층 구조체(12, 172)가 프린트되는 경우, 상기 단계들(254, 364 및 256, 358)은 단층 구조체(12, 172)를 형성하기 위해 반복될 필요는 없다.

[0064] 상기 단계(254, 264 및 256, 268)의 반복에 의해 형성되는 폴리이미드(172)를 포함하는 구조체(12)는 도 3B의 실시예에 도시되는 비드들(96) 사이의 기공(porosity)(106)과 유사하게 압출 비드들 사이의 틈으로 인한 부품 내 일부 기공을 초래할 수 있다. 따라서, 상기 방법(250, 260)은 모든 반복 단계(254, 264 및 256, 268)를 완료시킨 후 단계(258) 또는 단계(270)에서 폴리이미드(172)를 포함하는 상기 구조체(12)의 기공(106) 내로 충전제 폴리이미드 전구체 용액(filler polyimide precursor solution)을 흡착시키는 단계(absorbing)를 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 충전제 폴리이미드 전구체 용액의 하나 이상의 폴리이미드 전구체는 비스안히드리드 전구체 화합물, 디아민 전구체 화합물, 및 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 충전제 폴리이미드 전구체 용액은 상기 구조체(12, 172) 내의 기공(106) 내로 상당한 양이 흡착될 수 있도록 실질적으로 충분히 낮은 점도를 갖도록 구성될 수 있다. 상기 저점도 충전제 폴리이미드 전구체 용액은 상기 기공(106)으로 소정의 수준으로 흡착 되기에 충분한 시간 동안 충전제 폴리이미드 전구체 용액의 용기에서 상기 구조체(12, 172)의 적어도 일부분을 침지시킴으로써 상기 구조체(12, 172)의 기공(106)으로 흡착될 수 있다.

[0065] 상기 충전제 폴리이미드 전구체 용액을 상기 구조체(12, 172)의 기공(106)에 흡착시킨 후, 상기 방법(250 및 260)은 단계(259) 또는 단계(272)에서 폴리이미드(172)를 포함하는 상기 구조체(12)를 가열하여서 기공(106) 내의 충전제 폴리이미드 전구체 용액의 폴리이미드 전구체 화합물의 중합 반응을 개시하여 기공(106) 내에 폴리이미드 폴리머를 형성시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이는 폴리이미드(172)를 포함하는 상기 구조체(12)의 충밀도를 증가시킬 수 있다.

[0066] 도 11의 방법(250) 또는 도 12의 방법(260)과 같은, 본 명세서에 기재된 방법으로 폴리에테르이미드 폴리머와 같은 비교적 높은 분자량 폴리이미드 폴리머의 재료 압출 방식의 적층 제조를 하도록 할 수 있다. 이들 폴리머는 일반적으로 너무 높은 분자량을 가지기 때문에, 따라서 점도가 너무 높아 중합시 효과적으로 압출될 수 없다. 폴리에테르이미드는 또한 용액에 투입되고 압출되기에는 너무 높은 분자량을 갖는다. 본 명세서에 기재된 방법은 재료 압출법을 사용하여 폴리에테르이미드를 신속하게 프로토타이핑할 수 있게 한다.

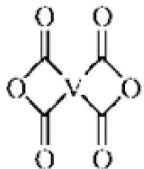
[0067] 도 1 내지 10과 관련하여 기술한 압출 프린팅 시스템 및 도 11 및 12와 관련하여 기술한 방법은 하기 프린트 재료를 사용하여 수행될 수 있다.

[0068] 기술한 바와 같이, 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법은 폴리이미드 부품의 재료 압출 방식의 적층 제조 방법을 제공한다. 상기 시스템 및 방법은 강한 유기 용매 이외의 용매에 용해되어 상기 폴리이미드를 용해시킬 수 있는 폴리이미드 전구체 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법은 테트라히

트로푸란(tetrahydrofuran) 등의 용매, 염화 메틸렌(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 및 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 등의 염소화 용매(chlorinated solvents), 및 N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 디메틸아세트아미드(dimethyl acetamide), 및 디메틸포름아미드(dimethyl formamide)와 같은 150℃>의 비점을 가지는 용매 없이 재료 압출을 통해 고품질 폴리이미드 폴리머를 형성시킬 수 있다. 물 및 알코올(메탄올 및 에탄올) 등의 용매가 바람직하다.

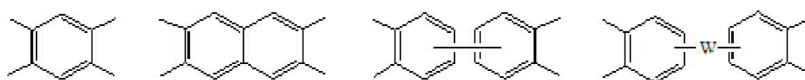
[0069] 상기 폴리이미드 재료는 하나 이상의 폴리이미드 전구체 용액으로부터 형성될 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 용매에 용해된 비스안히드리드 전구체 화합물(bisanhydride precursor compound) 및 디아민 전구체 화합물(diamine precursor compound), 또는 비스안히드리드 전구체 화합물과 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물을 포함할 수 있다. 상기 비스안히드리드 전구체 화합물은 제1 용매에 용해되어서 제1 폴리이미드 전구체 용액을 형성할 수 있고 상기 디아민 전구체 화합물은 제2 용매(제1 용매와 동일하거나 다를 수 있음)에 용해되어서 제2 폴리이미드 전구체 용액을 형성시킬 수 있으며, 상기 제1 및 제2 전구체 용액은 일부 지점에서 함께 혼합되어서 두 전구체 화합물 모두를 포함하는 용액을 형성시킬 수 있다. 아민은 상기 전구체 용액 또는 상기 용액들에 첨가될 수 있으며, 이는 전구체 화합물을 물, C₁₋₆ 알코올, 및 C₁₋₆ 알코올과 물의 혼합물 중 하나 이상과 같은 온화한 용매(mild solvents)에 효과적으로 용해시킬 수 있게 한다. 상기 폴리이미드 전구체 용액 또는 상기 용액들로부터 형성되는 폴리이미드는 사슬 정지제의 부재하에 형성되어 고 분자량 폴리이미드가 획득되도록 할 수 있다. 가교링커(crosslinkers), 미립자 충전제(particulate fillers) 등과 같은 기타 성분이 존재할 수 있다. 상기 방법은 층 및 코팅뿐만 아니라 복합체(composites) 형성에도 유용하다.

[0070] 상기 비스안히드리드 전구체 화합물은 치환 또는 비치환 C₄₋₄₀ 비스안히드리드를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서 비스안히드리드 전구체 화합물은 화학식 (1)을 가질 수 있으며



(1)

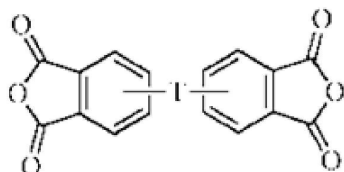
[0071] 여기서 V는 치환 또는 비치환 4가 C₄₋₄₀ 탄화수소기이며, 예를 들어 치환 또는 비치환 C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환, 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화 C₂₋₂₀ 지방족기, 또는 치환 또는 비치환 C₄₋₈ 시클로알킬렌기 또는 그것의 할로젠화 유도체이고, 특히 치환 또는 비치환 C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기이다. 예시적인 방향족 탄화수소기는 화학식 중 어느 것도 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니며,



[0073]

[0074] 여기서 W는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y가 1 내지 5의 정수인 -C_yH_{2y}-, 또는 이들의 할로젠화 유도체(퍼플루오로알킬렌기 포함), 또는 하기 화학식 (2)에 기재된 화학식 T의 기이다.

[0075] 상기 폴리이미드는 폴리에테르이미드를 포함할 수 있다. 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (2)의 방향족 비스(에테르 안히드리드)의 반응에 의해 제조되며

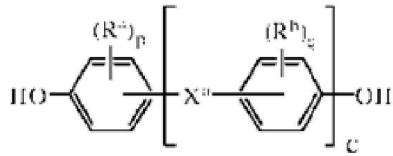


(2)

[0076]

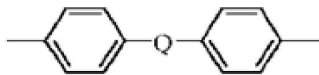
[0077] 여기서 T는 -O- 또는 화학식 O-Z-O-의 기이며, -O- 또는 -O-Z-O-기의 2가 결합들은 3,3', 3,4', 4,3', 또는 4,4' 위치에 있다. 화학식 (2)의 -O-Z-O-에서의 기 Z는 또한 치환 또는 비치환 2가 유기기일 수 있으며, 1 내지 6 C₁₋₈ 알킬기, 1 내지 8 할로젠 원자, 또는 그것의 조합으로 선택적으로 치환되는 방향족 C₆₋₂₄ 단일고리 또는 다중고리분일 수 있으며, 단 Z의 원자수가 초과되지는 않는다. 예시적 기 Z는 화학식 (3)의 디히드록시 화합물로

부터 유도되는 기를 포함하며



(3)

여기서 R^a 및 R^b 는 동일하거나 다를 수 있으며 할로젠 원자 또는 1가 C_{1-6} 알킬기이며, 예를 들어 p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; c 는 0 내지 4이며; 및 X^a 는 히드록시-치환 방향족기들을 연결시키는 가교기(bridging group)이며, 상기 가교기 및 각각의 C_6 아릴렌기의 히드록시 치환체는 상기 C_6 아릴렌기상에서 서로 오르토, 메타, 또는 파라(특히 파라) 위치에 배치된다. 상기 가교기 X^a 는 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-C(O)-$, 또는 C_{1-18} 유기 가교기일 수 있다. 상기 C_{1-18} 유기 가교기는 고리형 또는 비고리형, 방향족 또는 비방향족일 수 있으며, 할로젠(halogens), 산소(oxygen), 질소(nitrogen), 황(sulfur), 규소(silicon), 및 인(phosphorous) 중 하나 이상과 같은 헤테로 원자를 더 포함할 수 있다. 상기 C_{1-18} 유기기는 그것에 연결되는 C_6 아릴렌기들이 각각 공통의 알킬리덴 탄소 또는 C_{1-18} 유기 가교기의 서로 다른 탄소에 연결되도록 배치될 수 있다. Z의 특정 실시예는 화학식 (3a)의 2가지이며



(3a)

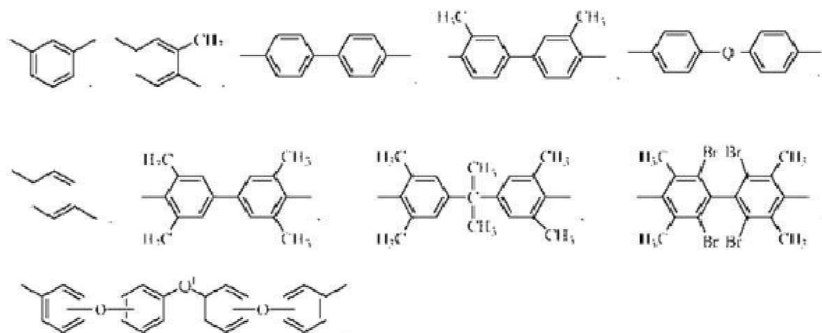
여기서 Q는 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, 또는 y 가 1 내지 5의 정수인 $-C_yH_{2y}-$, 또는 이들의 할로겐화 유도체(퍼플루오로알킬렌기 포함)이다. 특정 구현예에서 Z는 화학식 (3a)에서의 Q가 2,2-이소프로필리덴(2,2-isopropylidene)이 되도록 비스페놀 A로부터 유도된다.

비스(안히드리드){bis(anhydride)s}의 예는 3,3-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 비스안히드리드{3,3-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane bisanhydride}; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 비스안히드리드{4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl ether bisanhydride}; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 비스안히드리드{4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone bisanhydride}; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤조페논 비스안히드리드{4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzophenone bisanhydride}; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 비스안히드리드{4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone bisanhydride}; 2,2-비스[4-(2,3-디카르복시페녹시)페닐]프로판 비스안히드리드{2,2-bis[4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane bisanhydride}; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 비스안히드리드{4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyl ether bisanhydride}; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 비스안히드리드{4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone bisanhydride}; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤조페논 비스안히드리드{4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)benzophenone bisanhydride}; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 비스안히드리드{4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone bisanhydride}; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐-2,2-프로판 비스안히드리드{4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl-2,2-propane bisanhydride}; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 비스안히드리드{4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl ether bisanhydride}; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 비스안히드리드{4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone bisanhydride}; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)벤조페논 비스안히드리드{4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzophenone bisanhydride}; 및 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 비스안히드리드{4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone bisanhydride}, 뿐만 아니라 그것의 다양한 조합을 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다.

일부 실시예에서는 상기 디아민 전구체 화합물은 일반 화학식 (4)를 가지는 디아민을 포함할 수 있으며,

[0084] $H_2N-R-NH_2$ (4)

[0085] 여기서 R은 치환 또는 비치환 C_{6-20} 방향족 탄화수소기 등의 치환 또는 비치환 2가 C_{1-20} 탄화수소기 또는 그것의 할로젠화 유도체, 치환 또는 비치환, 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화 C_{2-20} 알킬렌기 또는 그것의 할로젠화 유도체, 치환 또는 비치환 C_{3-8} 시클로알킬렌기 또는 그것의 할로젠화 유도체, 특히 화학식 (5)의 2가기들 중 하나이며,



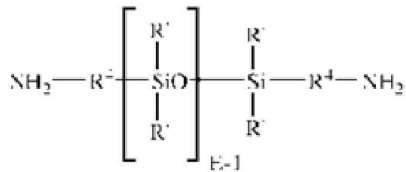
[0086] (5)

[0087] 여기서 Q^1 은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y가 1 내지 5의 정수인 -C_yH_{2y}- 또는 그것의 할로젠화 유도체(퍼플루오로알킬렌기 포함함), 또는 z가 1 내지 4의 정수인 -(C₆H₁₀)_z-이다. 일부 실시예에서 R은 m-페닐렌(m-phenylene), p-페닐렌(p-phenylene), 또는 4,4'-디페닐렌 술폰(4,4'-diphenylene sulfone)이다. 일부 구현예에서 R기는 술폰기를 함유하지 않는다. 다른 구현예에서 R기의 적어도 10 몰%는 술폰기를 함유하는데, 예를 들어 R기의 10 내지 80 중량%는 술폰기, 특히 4,4'-디페닐렌 술폰기(4,4'-diphenylene sulfone groups)를 함유한다.

[0088] 유기 디아민의 예시는 에틸렌디아민{ethylenediamine}, 프로필렌디아민{propylenediamine}, 트리메틸렌디아민{trimethylenediamine}, 디에틸렌트리아민{diethylenetriamine}, 트리에틸렌 테트라민{triethylene tetramine}, 헥사메틸렌디아민{hexamethylenediamine}, 헵타메틸렌디아민{heptamethylenediamine}, 옥타메틸렌디아민{octamethylenediamine}, 노나메틸렌디아민{nonamethylenediamine}, 데카메틸렌디아민{decamethylenediamine}, 1,12-도데칸디아민{1,12-dodecanediamine}, 1,18-옥타데칸디아민{1,18-octadecanediamine}, 3-메틸헵타메틸렌디아민{3-methylheptamethylenediamine}, 4,4-디메틸헵타메틸렌디아민{4,4-dimethylheptamethylenediamine}, 4-메틸노나메틸렌디아민{4-methylnonamethylenediamine}, 5-메틸노나메틸렌디아민{5-methylnonamethylenediamine}, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민{2,5-dimethylhexamethylenediamine}, 2,5-디메틸헵타메틸렌디아민{2,5-dimethylheptamethylenediamine}, 2,2-디메틸프로필렌디아민{2,2-dimethylpropylenediamine}, N-메틸-비스(3-아미노프로필)아민{N-methyl-bis(3-aminopropyl)amine}, 3-메톡시헥사메틸렌디아민{3-methoxyhexamethylenediamine}, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄{1,2-bis(3-aminopropoxy)ethane}, 비스(3-아미노프로필)설파이드{bis(3-aminopropyl)sulfide}, 1,4-시클로헥산디아민{1,4-cyclohexanediamine}, 비스-(4-아미노시클로헥실)메탄{bis-(4-aminocyclohexyl)methane}, m-페닐렌디아민{m-phenylenediamine}, p-페닐렌디아민{p-phenylenediamine}, 2,4-디아미노톨루엔{2,4-diaminotoluene}, 2,6-디아미노톨루엔{2,6-diaminotoluene}, m-크실릴렌디아민{m-xylylenediamine}, p-크실릴렌디아민{p-xylylenediamine}, 2-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌디아민{2-methyl-4,6-diethyl-1,3-phenylenediamine}, 5-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌디아민{5-methyl-4,6-diethyl-1,3-phenylenediamine}, 벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘{benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine}, 3,3'-디메톡시벤지딘{3,3'-dimethoxybenzidine}, 1,5-디아미노나프탈렌{1,5-diaminonaphthalene}, 비스(4-아미노페닐) 메탄{bis(4-aminophenyl) methane}, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-디에틸페닐) 메탄{bis(2-chloro-4-amino-3,5-diethylphenyl) methane}, 비스(4-아미노페닐) 프로판{bis(4-aminophenyl) propane}, 2,4-비스(p-아미노-t-부틸) 톨루엔{2,4-bis(p-amino-t-butyl) toluene}, 비스(p-아미노-t-부틸페닐) 에테르{bis(p-amino-t-butylphenyl) ether}, 비스(p-메틸-o-아미노페닐) 벤젠{bis(p-methyl-o-aminophenyl) benzene}, 비스(p-메틸-o-아미노펜틸) 벤젠{bis(p-methyl-o-aminopentyl) benzene}, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠{1,3-diamino-4-isopropylbenzene}, 비스(4-아미노페닐) 설파이드{bis(4-aminophenyl) sulfide}, 및 비스(4-아미노페닐) 에테르{bis(4-aminophenyl) ether}를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다. 이들 화합물의 조합이 또한 사용될 수 있다. 일부 구현예에서 상기 유기 디아민은 m-페닐렌디

아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-술포닐 디아닐린, 또는 상기 중 하나 이상을 포함하는 조합이다.

[0089] 일부 구현예에서는 화학식 (1) 또는 (2)의 하나 이상의 방향족 비스안히드리드 전구체 화합물들은 전술한 유기 디아민(4) 또는 디아민의 혼합물을 포함하는 디아민 전구체 화합물, 및 화학식 (6)의 폴리실록산 디아민과 반응할 수 있으며,



[0090] (6)

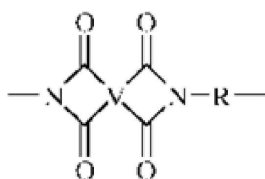
[0091] 여기서 각각의 R'는 독립적으로 C₁₋₁₃ 1가 히드رو카르빌기이다. 예를 들어 각각의 R'는 독립적으로 C₁₋₁₃ 알킬기, C₁₋₁₃ 알콕시기, C₂₋₁₃ 알케닐기, C₂₋₁₃ 알케닐옥시기, C₃₋₆ 시클로알킬기, C₃₋₆ 시클로알콕시기, C₆₋₁₄ 아릴기, C₆₋₁₀ 아릴옥시기, C₇₋₁₃ 아릴알킬기, C₇₋₁₃ 아릴알콕시기, C₇₋₁₃ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₁₃ 알킬아릴옥시기일 수 있다. 전술한 기는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 완전히(fully) 또는 부분적으로(partially) 할로겐화될 수 있다. 일부 실시예에서 할로겐이 존재하지 않는다. 상기 R'기의 조합은 동일한 코폴리머에서 사용될 수 있다. 일부 실시예에서 폴리실록산 디아민은 최소 탄화수소 함량을 가지는 R'기, 예컨대 메틸기를 포함한다.

[0092] 화학식 (6)에서 E는 5 내지 100의 평균값을 가지며, 각각의 R⁴는 독립적으로 C₂-C₂₀ 탄화수소, 구체적으로는 C₂-C₂₀ 아릴렌, 알킬렌, 또는 아릴렌알킬렌기이다. 일부 실시예에서, R⁴는 C₂-C₂₀ 알킬기, 특히 프로필렌과 같은 C₂-C₂₀ 알킬기이고, E는 5 내지 100, 5 내지 75, 5 내지 60, 5 내지 15, 또는 15 내지 40의 평균값을 가진다. 화학식 (6)의 폴리실록산 디아민을 만드는 과정은 당 업계에 잘 알려져 있다.

[0093] 상기 디아민 성분은 10 내지 90 몰 퍼센트(몰%), 또는 20 내지 50 몰%, 또는 25 내지 40 몰%의 폴리실록산 디아민(5), 및 10 내지 90 몰%, 또는 50 내지 80 몰%, 또는 60 내지 75 몰%의 디아민(4)를 함유할 수 있다. 상기 디아민 성분은 비스안히드리드와의 반응 전에 물리적으로 혼합될 수 있으며, 실질적으로 랜덤 코폴리머를 형성한다. 블록(block) 또는 교호(alternating) 코폴리머는 (4) 및 (6)을 방향족 비스(에테르 안히드리드){aromatic bis(ether anhydride)s} (1) 또는 (2)와의 선택적 반응으로 형성되어 차후에 함께 반응되는 폴리이미드 블록을 만들어낼 수 있다. 따라서, 폴리이미드-실록산 코폴리머는 블록, 랜덤 또는 그래프트 코폴리머일 수 있다.

[0094] 폴리이미드 전구체 용액은 폴리이미드 부품을 형성하기 위한 압출용으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 도 1의 예시적 압출 시스템 10 및 도 11의 예시적 방법(250)의 상기 압출 비드(32)는 폴리이미드 전구체 용액을 포함할 수 있다. 폴리이미드 전구체 용액은 폴리이미드 프리폴리머 및 C₁₋₆ 알코올을 포함하는 용매와 같은 용매를 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 또한 아민을 포함하여서 폴리이미드 프리폴리머를 알코올 용매에, 알코올 용매와 물의 혼합물에, 또는 물 중에 효과적으로 용해시킬 수 있다.

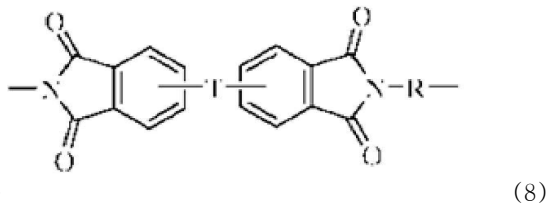
[0095] 상기 폴리이미드 전구체 용액 중의 폴리이미드 프리폴리머는 치환 또는 비치환 C₄₋₄₀ 비스안히드리드 및 치환 또는 비치환 2가 C₁₋₂₀ 디아민 사이의 반응 생성물과 같은 전술한 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체는 화학식 (7)의 구조 단위(structural units)를 1개 보다 많이, 예를 들어 10 내지 1000개 또는 10 내지 500개 포함할 수 있으며,



[0096] (7)

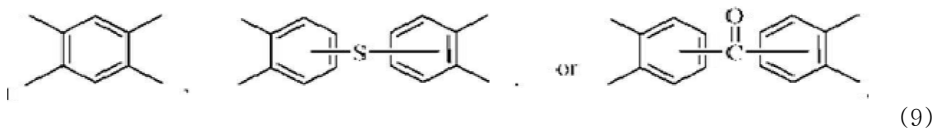
[0097] 여기서 각각의 V는 동일하거나 서로 다르며, 화학식 (1)에 기재된 바와 같고, 각각의 R은 동일하거나 서로 다르

며, 화학식 (4)에서와 같이 정의된다. 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (8)의 구조 단위를 1개 보다 많이, 예를 들어 10 내지 1000개 또는 10 내지 500개 포함하며,



여기서 각각의 T는 동일하거나 서로 다르며, 화학식 (2)에 기재된 바와 같고, 각각의 R은 동일하거나 서로 다르며, 화학식 (4)에 기재된 바와 같고, 바람직하게는 m-페닐렌 또는 p-페닐렌이다.

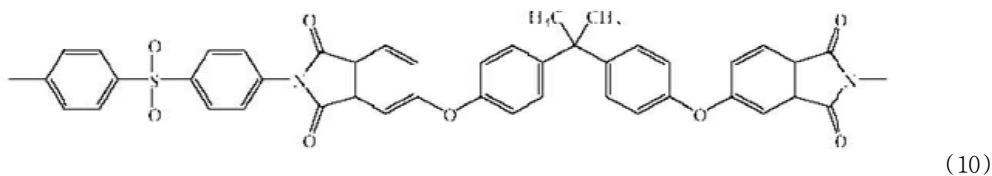
상기 폴리에테르이미드는 T가 화학식 (9)의 링커(linker)인 화학식 (8)의 단위를 10 몰% 이하, 5 몰% 이하, 또는 2 몰% 이하로 선택적으로 더 포함할 수 있다.



일부 구현예에서 R이 이들 화학식인 단위는 존재하지 않는다.

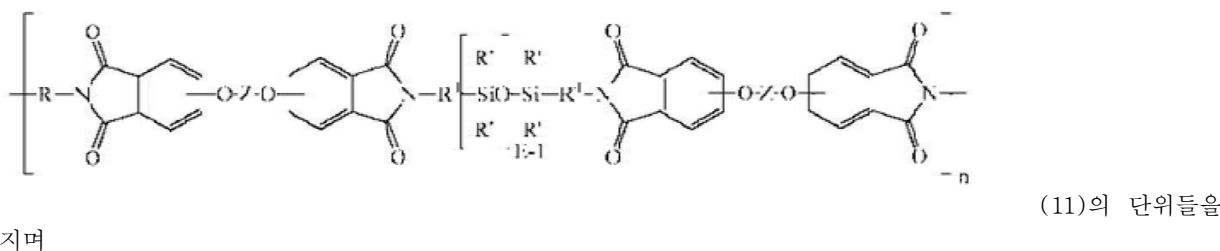
일부 실시예에서는, 화학식 (1)에서 R은 m-페닐렌 또는 p-페닐렌이고, T는 -O-Z-O-이고, Z는 화학식 (3a)의 2가기이다. 택일적으로, R은 m-페닐렌 또는 p-페닐렌이고, T는 -O-Z-O-이고, Z는 화학식 (3a)의 2가기이고 Q는 2,2-이소프로필리덴이다.

일부 실시예에서는, 상기 폴리에테르이미드는 폴리에테르이미드 술폰일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리에테르이미드는 에테르이미드 단위를 포함할 수 있으며, R 기의 적어도 10 몰 퍼센트, 예를 들어 10 내지 90 몰 퍼센트, 10 내지 80 몰 퍼센트, 20 내지 70 몰 퍼센트, 또는 20 내지 60 몰 퍼센트는 술폰기를 포함한다. 예를 들어, R은 4,4'-디페닐렌 술폰(4,4'-diphenylene sulfone)일 수 있으며, Z는 화학식 10의 단위를 제공하는 4,4'-디페닐렌 이소프로필리덴(4,4'-diphenylene isopropylidene)일 수 있다.



또 다른 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 폴리에테르이미드-실록산 블록 또는 그래프트 코폴리머일 수 있다. 블록 폴리(이미드-실록산) 코폴리머는 폴리머 주쇄(backbone)에서의 이미드 단위 및 실록산 블록을 포함한다. 블록 폴리에테르이미드-실록산 코폴리머는 폴리머 주쇄에서의 에테르이미드 단위 및 실록산 블록을 포함한다. 상기 이미드 또는 에테르이미드 단위 및 상기 실록산 블록은 블록(즉, ABBB), 교호(즉, ABAB), 또는 이들의 조합으로서 무작위 순서로 존재할 수 있다. 그래프트 코폴리머는 이미드 또는 에테르이미드 블록을 포함하는 선형 또는 분지형 폴리머 주쇄에 연결되는 실록산 블록을 포함하는 비선형 코폴리머이다.

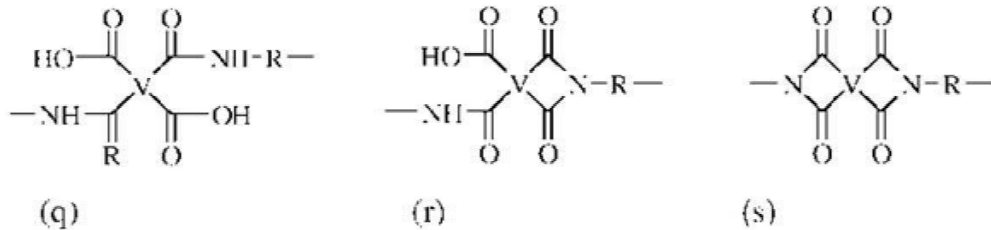
일부 실시예에서, 폴리에테르이미드-실록산은 화학식



여기서 상기 실록산의 R', R¹, 및 E는 화학식 (6)에서와 같고, R은 화학식 (4)에서와 같고, Z는 화학식 (2)에서와 같고, n은 5 내지 100의 정수이다. 특정 구현예에서, 상기 에테르이미드의 R은 페닐렌이고, Z는 비스페놀 A

의 잔기이고, R⁴는 n-프로필렌이고, E는 2 내지 50, 5 내지 30, 또는 10 내지 40이고, n은 5 내지 100이며, 각각의 실록산의 R'는 메틸이다. 일부 실시예에서, 상기 폴리에테르이미드-실록산은 상기 폴리에테르이미드-실록산의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량%, 또는 20 내지 35 중량%의 폴리실록산 단위를 포함한다.

[0110] 상기 폴리이미드 프리폴리머는 화학식 s의 완전히 반응된 단위에 대해 화학식 q 및 r의 부분적으로 반응된 단위를 포함할 수 있다.



$[0111]$

[0112] 여기서 V 및 R은 상기 정의된 바와 같다. 상기 폴리이미드 프리폴리머는 적어도 하나의 단위(q), 0 또는 1 이상의 단위(r), 및 0 또는 1 이상의 단위(s), 예를 들어 1 내지 200 또는 1 내지 100 단위 q, 0 내지 200 또는 0 내지 100 단위(r), 또는 0 내지 200 또는 0 내지 100 단위(s)를 함유한다. 상기 폴리이미드 프리폴리머에 대한 이미드화 값(imidization value)은 관계

[0113] $(2s+r)/(2q+2r+2s)$

[0114] 를 이용하여 결정될 수 있으며

[0115] 여기서 q, r, 및 s는 각각 단위 (q), (r), 및 (s)의 수를 나타낸다. 일부 구현예에서, 상기 폴리이미드 프리폴리머의 이미드화 값은 0.2 이하, 0.15 이하, 또는 0.1 이하이다. 일부 구현예에서, 폴리이미드 프리폴리머는 0.2 초과, 예를 들어 0.25 초과, 0.3 초과, 또는 0.5 초과인 이미드화 값을 가지되, 단 상기 폴리이미드 프리폴리머의 바람직한 용해도는 유지된다. 각각의 유형의 단위의 수는 분광 방법, 예를 들어 FT-IR로 결정될 수 있다.

[0116] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 아민을 더 포함할 수 있다. 상기 아민은 2차 아민, 3차 아민, 또는 상기 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 아민은 바람직하게는 3차 아민을 포함한다.

[0117] 상기 아민은 0.5 g 이하인 아민이 탈이온수(deionized water) 중의 폴리아미드 프리폴리머 1 g을 용해시키기에 효과적일 수 있도록 선택될 수 있다.

[0118] 일부 구현예에서, 상기 아민은 화학식 (12)의 2차 또는 3차 아민이며,

$$[0119] \quad R^A R^B R^C N \quad (12)$$

[0120] 여기서 R^A , R^B , 및 R^C 는 동일하거나 서로 다를 수 있으며, 치환 또는 비치환 C_{1-18} 히드로카르빌 또는 수소이고, 단 R^A , R^B , 및 R^C 중 하나만 수소이다. R^A , R^B , 및 R^C 는 동일하거나 서로 다를 수 있으며, 치환 또는 비치환 C_{1-12} 알킬, 치환 또는 비치환 C_{1-12} 아릴, 또는 수소일 수 있으며, 단 R^A , R^B , 및 R^C 중 하나만 수소이다. R^A , R^B , 및 R^C 는 동일하거나 서로 다를 수 있으며, 비치환 C_{1-6} 알킬이거나, 또는 R^D 및 R^E 가 동일하거나 서로 다르며 C_{1-6} 알킬 또는 C_{1-6} 알콕시일 수 있는 화학식 $-NR^D R^E$ 의 1, 2, 또는 3 히드록실, 할로젠, 니트릴, 니트로, 시아노, C_{1-6} 알콕시, 또는 아미노기로 치환되는 C_{1-6} 알킬일 수 있다. R^A , R^B , 및 R^C 는 동일하거나 서로 다를 수 있으며, 비치환 C_{1-4} 알킬이거나, 또는 하나의 히드록실, 할로젠, 니트릴, 니트로, 시아노, 또는 C_{1-3} 알콕시로 치환되는 C_{1-4} 알킬일 수 있다.

[0121] 일부 구현예에서, 상기 아민은 트리에틸아민, 트리메틸아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 또는 상기 중 적

어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다. 예를 들어, 상기 아민은 트리에틸아민을 포함한다. 예를 들어, 상기 아민은 디메틸에탄올아민을 포함한다. 예를 들어, 아민은 디에탄올아민을 포함한다.

[0122] 상기 아민은 폴리이미드 전구체 용액에 폴리이미드 프리폴리머를 C₁₋₆ 알코올, C₁₋₆ 알코올과 탈이온수의 용액, 또는 탈이온수에 용해시키기에 효과적인 양으로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 상기 아민은 폴리이미드 전구체 용액 중에 아민의 조합중량 및 폴리이미드 프리폴리머의 건조중량을 기준으로 5 내지 50 중량%, 또는 8 내지 40 중량%, 또는 9 내지 35 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0123] 상기 아민은 상기 폴리이미드 프리폴리머를 알코올, 알코올 및 물의 혼합물, 또는 물에서 용해시키기에 효과적인 양으로 첨가될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 용액은 C₁₋₆ 알코올의 비점과 동일한 온도에서 대기압에서, 또는 100℃ 보다 큰 온도에서 대기압보다 큰 압력에서 가열될 수 있다.

[0124] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 용매, 예를 들면 비스안히드ريد 전구체 화합물, 디아민 전구체 화합물 및 폴리이미드 프리폴리머 중 적어도 하나를 용해시키기 위한 용매를 포함한다. 상기 용매는 프로톤 유기 용매일 수 있다. 프로톤 유기 용매(protic organic solvents)의 예시는 C₁₋₆ 알킬기가 선형 또는 분지형일 수 있는 C₁₋₆ 알코올을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 상기 C₁₋₆ 알코올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, sec-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2-에틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2,2-디메틸-1-프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, C₁₋₆ 알코올은 물과 실질적으로 혼화성(miscible)이다. 예를 들어, 상기 C₁₋₆ 알코올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 용매는 메탄올, 에탄올, 또는 상기 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다.

[0125] 일부 구현예에서, 상기 용매는 물, 예를 들어 탈이온수를 더 포함한다. 상기 용매는 약 1:100 내지 약 100:1, 예컨대 약 1:10 내지 약 10:1, 예를 들어 약 1:2 내지 약 2:1, 예컨대 약 1:1.1 내지 약 1.1:1의 C₁₋₆ 알코올: 물의 중량비로 물을 포함할 수 있다. 그러나, 다른 구현예에서는 물이 존재하지 않는다. 예를 들어, 상기 용매는 물 1 중량퍼센트(중량%) 미만을 포함할 수 있거나, 또는 물을 포함하지 않는다. 유사하게, 상기 용매는 알코올을 포함하지 않을 수도 있고 실질적으로 완전히 물일 수 있는데, 예컨대 알코올이 1 중량% 미만일 수 있다.

[0126] 상기 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 크레졸(cresol), 디메틸아세트아미드(dimethyl acetamide), 베라트롤(veratrole), 피리딘(pyridine), 니트로벤젠(nitrobenzene), 메틸 벤조에이트(methyl benzoate), 벤조니트릴(benzonitrile), 아세토펜론(acetophenone), n-부틸 아세테이트(n-butyl acetate), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol), 2-n-부톡시에탄올(2-n-butoxyethanol), 디메틸 술폭시드(dimethyl sulfoxide), 아니솔(anisole), 시클로펜타논(cyclopentanone), 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone), N,N-디메틸 포름아미드(N,N-dimethyl formamide), N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 및 그것의 조합 중 하나 이상과 같은 더욱 강한 유기 용매를 1 중량% 미만으로 포함할 수도 있거나, 또는 포함하지 않는다. 또 다른 구현예에서, 상기 용매는 비프로톤 유기 용매를 1 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만으로 포함하며, 일부 실시예에서는 용매는 비프로톤 유기 용매를 포함하지 않는다. 또 다른 구현예에서, 상기 용매는 할로젠화 용매를 1 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만으로 포함하며, 바람직하게 상기 용매는 할로젠화 용매를 포함하지 않는다.

[0127] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 90 중량%의 폴리이미드 프리폴리머, 예컨대 약 5 내지 약 80 중량%, 예를 들어 약 10 내지 약 70 중량%의 폴리이미드 프리폴리머; 약 10 내지 99 중량%의 용매, 예컨대 약 20 내지 약 95 중량%, 예를 들어 약 30 내지 약 90 중량%의 용매; 및 약 0.001 중량% 내지 약 50 중량%의 아민, 예컨대 약 0 중량% 또는 약 0.01 내지 약 30 중량%, 예를 들어 약 0.01 내지 약 15 중량%의 아민을 포함할 수 있다.

[0128] 전술한 바와 같이, 재료 압출 프린트를 통해 폴리이미드 폴리머 부품을 형성시킬 수 있는 폴리이미드 전구체 용액은 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 염화메틸렌(methylene chloride), 클로로포름(chloroform) 및 디클로로벤젠(dichlorobenzene)과 같은 염소화 용매(chlorinated solvents), 및 N-메틸피롤리돈, 디메틸 아세트아미드 및 디메틸포름아미드와 같은 >150℃의 비점을 가지는 용매를 포함하는 강한(harsh) 유기 용매 이외의 용매를 사용하여 형성될 수 있다.

[0129] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 추가의 성분을 더 포함하여서 조성물의 반응성 또는 가공성, 또는 폴리이미드

및 폴리이미드로부터 형성된 제품의 특성을 변형시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리이미드 전구체 용액은 폴리이미드 사슬-정지제를 더 포함하여서 상기 폴리이미드의 분자량을 조절할 수 있다. 사슬-정지제의 예시는 아닐린과 같은 모노(mono) 작용성 아민 및 프탈산 안하이드리드(phthalic anhydride), 말레산 안하이드리드(maleic anhydride) 및 나드산 안하이드리드(nadic anhydride)와 같은 모노 작용성 안하이드리드를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 사슬-정지제는 비스안하이드리드 전구체 화합물 또는 디아민 전구체 화합물중 하나의 총 물질을 기준으로 0.2 몰 퍼센트 내지 10 몰 퍼센트, 보다 바람직하게는 1 몰 퍼센트 내지 5 몰 퍼센트의 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 폴리이미드 프리폴리머는 부분적으로 사슬-정지제로 말단 캡핑(endcapped)된다. 그러나, 다른 구현예에서는, 상기 사슬-정지제는 폴리이미드 전구체 용액에 존재하지 않는다.

[0130] 또 다른 구현예에서, 상기 폴리이미드 전구체 용액은 폴리이미드 가교결합제(crosslinking agent)를 더 포함할 수 있다. 이러한 가교결합제는 공지되어 있으며, 아미노기 또는 안하이드리드기 및 가교결합성 작용성(crosslinkable functionality), 예를 들어 에틸렌성 불포화(ethylenic unsaturation)를 함유하는 화합물들을 포함한다. 실시예들은 말레산 안하이드리드(maleic anhydride) 및 벤조페논테트라카르복실산 안하이드리드(benzophenone tetracarboxylic acid anhydride)를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 가교결합제는 비스안하이드리드 또는 디아민 전구체 화합물중 하나의 총 물질을 기준으로 0.2 몰 퍼센트 내지 10 몰 퍼센트, 보다 바람직하게 1 몰 퍼센트 내지 5 몰 퍼센트의 양으로 존재할 수 있다.

[0131] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 분지화제(branching agent), 예를 들어 아민, 카르복실산, 할로젠화 카르복실산, 카르복실산 안하이드리드 및 그것의 혼합물일 수 있는 적어도 세 개의 작용기를 가지는 다작용성 유기 화합물(polyfunctional organic compound)을 예를 들어 더 포함할 수 있다. 분지화제는 상기한 작용기 중 임의의 하나 이상 중 적어도 3개를 가지는 치환 또는 비치환 다작용성 C_{1-20} 탄화수소기일 수 있다. 예시적인 분지화제는 C_{2-20} 알킬트리아민, C_{2-20} 알킬테트라민, C_{6-20} 아릴트리아민, 옥시알킬트리아민 (예컨대, 텍사코 사(Texaco Company)로부터 입수 가능한 JEFFAMINE T-403TM), 트리멜리트산(trimellitic acid), 트리멜리트산 안하이드리드(trimellitic anhydride), 트리멜리트산 트리클로리드(trimellitic trichloride) 등 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 존재할 때, 상기 분지화제의 양은 폴리이미드 프리폴리머의 중량을 기준으로 0.5 내지 10 중량퍼센트일 수 있다.

[0132] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 용매에 분산 가능한, 예를 들어 C_{1-6} 알코올, C_{1-6} 알코올 및 물의 용액, 또는 물에 분산 가능한 미립자 폴리머를 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 미립자 폴리머는 바람직하게는 물에 분산 가능하다. 미립자 폴리머의 존재하에 폴리이미드 프리폴리머를 이미드화함으로써 폴리머와 폴리이미드의 밀접한 혼합물을 제공할 수 있다. 상기 분산성 폴리머는 0.01 내지 250 마이크로미터의 평균 입경을 가질 수 있다. 수분산성 폴리머는 플루오로 폴리머(fluoropolymers)(예컨대, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 코폴리머(tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether copolymer), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(polychlorotrifluoroethylene), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 코폴리머(tetrafluoroethylene-ethylene copolymer), 폴리비닐리덴 플루오리드(polyvinylidene fluoride)), (메트)아크릴{(meth)acrylic} 및 (메트)아크릴레이트 중합체{(meth)acrylate polymers}(예컨대, 폴리(메틸(메트)아크릴레이트){poly(methyl(meth)acrylate)}), 폴리(에틸 (메트)아크릴레이트){poly(ethyl (meth)acrylate)}), 폴리(n-부틸(메트)아크릴레이트){poly(n-butyl (meth)acrylate)}), 폴리(2-에틸헥실(메트)아크릴레이트){poly(2-ethyl hexyl(meth)acrylate)}), 그것의 코폴리머 등), 스티렌 폴리머(styrenic polymers)(예컨대, 폴리스티렌(polystyrene), 및 스티렌-부타디엔(styrene-butadiene), 스티렌-이소프렌(styrene-isoprene), 스티렌-아크릴레이트 에스테르(styrene-acrylate esters), 및 스티렌-아크릴로니트릴(styrene-acrylonitrile)의 코폴리머), 비닐 에스테르 폴리머(vinyl ester polymers)(예컨대, 폴리(비닐 아세테이트){poly(vinyl acetate)}), 폴리(비닐 아세테이트-에틸렌) 코폴리머{poly(vinyl acetate-ethylene) copolymers}, 폴리(비닐 프로피오네이트){poly(vinyl propionate)}), 폴리(비닐 버세테이트){poly(vinyl versatate)} 등), 염화비닐 폴리머(vinyl chloride polymers), 폴리올레핀(polyolefins)(예컨대, 폴리에틸렌(polyethylenes), 폴리프로필렌(polypropylenes), 폴리부타디엔(polybutadienes), 그것의 코폴리머 등), 폴리우레탄(polyurethanes), 폴리에스테르(polyesters)(예컨대, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트){poly(ethylene terephthalate)}), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트){poly(butylene terephthalate)}), 폴리(카프로락톤){poly(caprolactone)}, 그것의 코폴리머 등), 폴리아미드, 다당류와 같은 천연 중합체, 또는 상기 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함하지만 이에 제한되

는 것은 아니다.

- [0133] 상기 존재할 때, 분산성 폴리머는 조성물 중의 전구체 화합물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0134] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 당 업계에 공지된 폴리이미드 조성물 용 첨가제를 더 포함할 수 있되, 첨가제는 조성물의 목적하는 특성, 특히 폴리이미드의 형성에 크게 악영향을 미치지 않도록 선택된다. 이러한 첨가제는 미립자 충전제(particulate filler)(예컨대; 유리, 탄소, 광물, 및 금속), 산화 방지제(antioxidant), 열 안정제(heat stabilizer), 광 안정제(light stabilizer), 자외선(UV) 광 안정제{ultraviolet (UV) light stabilizer}, UV 흡수 첨가제(UV absorbing additive), 가소제(plasticizer), 윤활제(lubricant), 이형제(release agent)(예컨대; 금형 이형제(mold release agent)), 대전 방지제(antistatic agent), 방담제(anti-fog agent), 항균제(antimicrobial agent), 착색제(colorant)(예컨대; 염료(dye) 또는 안료(pigment)), 표면 효과 첨가제(surface effect additive), 방사선 안정제(radiation stabilizer), 난연제(flame retardant), 안티드립제(anti-drip agent)(예컨대; PTFE-캡슐화 스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머(PTFE-encapsulated styrene-acrylonitrile copolymer, TSAN)), 또는 상기 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함한다. 일반적으로, 상기 첨가제는 일반적으로 효과적인 것으로 알려진 양으로 사용된다. 예를 들어, 첨가제 조성물의 총량은 조성물 중의 전구체 화합물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 10.0 중량%, 또는 0.01 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0135] 예를 들어, 열 안정제(heat stabilizer), 금형 이형제(mold release agent), 및 자외선 광 안정제(ultraviolet light stabilizer)의 조합이 사용될 수 있다. 이러한 재료는 전구체 화합물과 쉽게 공분산(co-dispersed)될 수 있거나 또는 전구체 화합물과 예비조합될 수 있기 때문에, 안료, 표면 효과제(surface effect agents), 및 나노 크기 충전제(nanosized fillers)가 또한 특별히 고려된다. 존재할 때, 상기 나노 크기 충전제는 조성물 중의 전구체 화합물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0136] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 예를 들어 상기 압출 시스템(10) 또는 상기 방법(250)으로부터의 압출에 의하여 폴리이미드 부품을 형성시키는데 사용될 수 있다. 상기 전구체 화합물(예컨대, 비스안히드ريد 전구체 화합물 용액 및 디아민 전구체 화합물 용액)은 별도의 폴리이미드 전구체 용액들로 용해되고 개별적으로 압출되어서 전구체 용액들이 함께 혼합되어 상기 시스템(170) 및 상기 방법(260)에서와 같이 상기 폴리이미드 전구체 용액을 형성시킬 수 있다.
- [0137] 상기 압출된 폴리이미드 전구체 용액은 폴리이미드 프리폴리머(prepolymer)를 이미드화시키고 폴리이미드를 형성시키는데 효과적인 온도에서 및 시간 동안 부품을 가열함으로써 폴리이미드 부품으로 전환될 수 있다. 적합한 온도는 약 250℃ 이상, 예컨대 약 250 내지 약 500℃, 예를 들어 약 300 내지 약 450℃이다. 상기 폴리이미드 전구체 용액은 10분 내지 3시간 동안, 예컨대 15분 내지 1시간동안 가열될 수 있다. 상기 이미드화는 가열하는 동안 비활성 가스 하에서 수행될 수 있다. 사용될 수 있는 비활성 가스의 예는 건조 질소, 헬륨, 아르곤 등을 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다. 건조 질소가 일반적으로 바람직하다. 유리한 특징으로, 그러한 블랭킷(blanketing)은 요구되지 않는다. 상기 이미드화는 일반적으로 대기압에서 수행된다.
- [0138] 이미드화하는 동안 압출되는 폴리이미드 전구체 용액으로부터 제거될 용매, 또는 상기 용매는 예를 들어 이미드화 온도 미만의 온도로 가열함으로써 이미드화 전에 압출되는 폴리이미드 전구체 용액으로부터 제거될 수 있다. 상기 용매는 부분적으로 제거될 수도 있고 또는 완전히 제거될 수도 있다.
- [0139] 가교링커가 상기 폴리이미드 전구체 용액에 존재하는 경우, 상기 이미드화 전에, 상기 이미드화 중에, 또는 상기 이미드화 후에 가교 결합이 일어날 수 있다. 예를 들어, 상기 가교링커가 에틸렌성 불포화기를 포함할 때, 프린트된 폴리이미드 전구체 용액은 자외선(UV) 광 또는 전자 빔 방사선 등에 노출되어 가교 결합되어서 압출 폴리이미드 전구체 용액을 안정화시킬 수 있다. 상기 폴리이미드는 폴리이미드에 추가적 강도 또는 다른 특성을 제공하기 위해 후-가교결합(post-crosslinked)될 수 있다.
- [0140] 상기 폴리이미드 전구체 용액에서 사용되는 전구체 화합물 및 다른 재료에 따라, 폴리이미드는 미국 재료 시험 협회(American Society for Testing Materials, ASTM) D1238에 의해 340 내지 370℃에서 6.7 킬로그램(kg) 무게를 사용하여 측정된 바, 분당 0.1 내지 10 그램(g/분)의 용융 지수를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 폴리이미드는 폴리스티렌 표준(polystyrene standards)을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 바, 1,000 그램/몰(돌턴) 초과, 5,000 돌턴 초과, 또는 10,000 돌턴 초과, 또는 50,000 돌턴 초과, 또는 100,000 돌턴 초과, 또는 1,000 내지 150,000 돌턴의 중량 평균 분자량(MW)을 가진다. 예를 들어, 상기 폴리이미드는 1,000 내지 150,000 돌턴의 중량 평균 분

자량(MW)을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 폴리이미드는 10,000 내지 80,000 돌턴의 MW, 특히 10,000 돌턴 초과 또는 60,000 돌턴 초과, 100,000 또는 150,000 돌턴 이하의 MW를 가진다. 일부 구현예에서, 상기 폴리이미드는 아민의 부재하에 형성된 동일한 폴리이미드의 분자량보다 단지 10% 낮은 분자량을 가진다. 상기 폴리이미드는 2.0 내지 3.0, 또는 2.3 내지 3.0의 다분산성 지수(polydispersity index)를 더 가질 수 있다.

[0141] 상기 폴리이미드는 1 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만의 비프로톤 유기 용매의 존재에 의해 추가로 특징지어질 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 폴리이미드는 비프로톤 유기 용매(nonprotic organic solvent)를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 유사하게, 상기 폴리이미드는 1 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만의 할로겐화 용매를 가지며, 바람직하게 폴리이미드는 할로겐화 용매를 포함하지 않는다. 이러한 특성은 0.1 내지 1500 마이크로미터, 구체적으로 1 내지 500 마이크로미터, 보다 구체적으로 5 내지 100 마이크로미터, 더욱 더 구체적으로 10 내지 50 마이크로미터의 두께를 가지는 층 또는 보호막에서 특히 유용하다.

[0142] 여기에 기재된 폴리이미드 및 폴리이미드를 포함하는 제품을 제조하는 방법은 유기 용매에 의존하지 않으며, 매우 작은 압출 비드(예컨대, 전구체 용액 비드(32) 또는 전구체 용액 비드(186, 188))를 허용하여서 얻어질 폴리이미드를 얇은 층으로 허용할 수 있다. 상기 방법은 층 및 코팅뿐만 아니라 합성물 형성에도 유용하다. 따라서, 폴리이미드 및 그로부터 제조된 제품을 제작하는 방법에서의 실질적인 향상이 제공된다.

[0143] 이하에, 여기에 개시된 방법 및 시스템의 일부 구현예를 설명한다.

[0144] 구현예 1: 제품(article) 제작 시스템에 있어서, 상기 시스템은 전구체 용액(바람직하게 적어도 두 개의 전구체 용액)의 비드(bead)를 빌드 영역(build area) 내의 기관 상의 타겟 로드(target road)(바람직하게 적어도 두 개의 타겟 로드) 상으로 선택적으로 압출(extrude)시키도록 구성된 압출 헤드로서, 상기 전구체 용액은 용매에 폴리이미드 전구체 화합물(바람직하게 적어도 두 개의 폴리이미드 전구체 화합물)을 포함하는 것인 압출 헤드(extrusion head); 상기 압출 헤드에 연결되어 상기 압출 헤드를 이동시키는 압출 헤드 액츄에이터(extrusion head actuator); 상기 압출 헤드 액츄에이터에 연결되어 압출 헤드 액츄에이터를 제어하여 타겟 로드를 따라 압출 헤드를 제어하고 상기 전구체 용액을 상기 압출 헤드에 선택적으로 분배하는(disperse) 제어 시스템; 및 상기 제품의 제작 중에 타겟 로드(바람직하게 적어도 두 개의 타겟 로드)를 수용(accommodate)하도록 구성된 환경 시스템으로서, 상기 환경 시스템은 상기 분배된 전구체 용액을 상기 용액으로부터 용매를 증발시키기 위해 선택되는 온도에 노출시켜서 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하여 폴리이미드 부품(part)의 적어도 일부를 형성하도록 구성된 환경 시스템(environmental system);을 포함하는 시스템.

[0145] 구현예 2: 구현예 1에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체 화합물은 비스안히드리드(bisanhydride) 전구체 화합물, 디아민(diamine) 전구체 화합물, 및 비스안히드리드 전구체 화합물과 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물 중 적어도 하나를 포함하는 것인 시스템.

[0146] 구현예 3: 구현예 2에 있어서, 상기 반응 생성물은 상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 2차 또는 3차 아민의 존재 하에 물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 지방족 알코올에 용해시켜서 알코올계 폴리이미드 전구체를 제공하고, 선택적으로 2차 또는 3차 아민을 상기 알코올계 폴리이미드 전구체에 첨가하여서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 또는 상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 물과 지방족 알코올의 혼합물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 중 하나를 포함하는 공정에 의해 형성되는 것인 시스템.

[0147] 구현예 4: 구현예 3에 있어서, 상기 비스안히드리드 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물은 실질적으로 등몰 비율(equimolar ratio)로 용해되는 것인 시스템.

[0148] 구현예 5: 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매는 물과 지방족 알코올 중 적어도 하나를 포함하는 것인 시스템.

[0149] 구현예 6: 구현예 1 내지 구현예 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 압출 헤드는 전구체 용액이 압출 헤드로부터 압출될 때 상기 전구체 용액을 중합온도로 가열하기 위한 히터(heater)를 포함하는 것인 시스템.

[0150] 구현예 7: 구현예 6에 있어서, 상기 압출 헤드는 상기 전구체 용액이 압출되는 압출 노즐(extrusion nozzle)을 포함하며, 상기 히터는 상기 압출 노즐의 적어도 일부를 가열하여서 상기 전구체 용액을 예열시키는 것인 시스템.

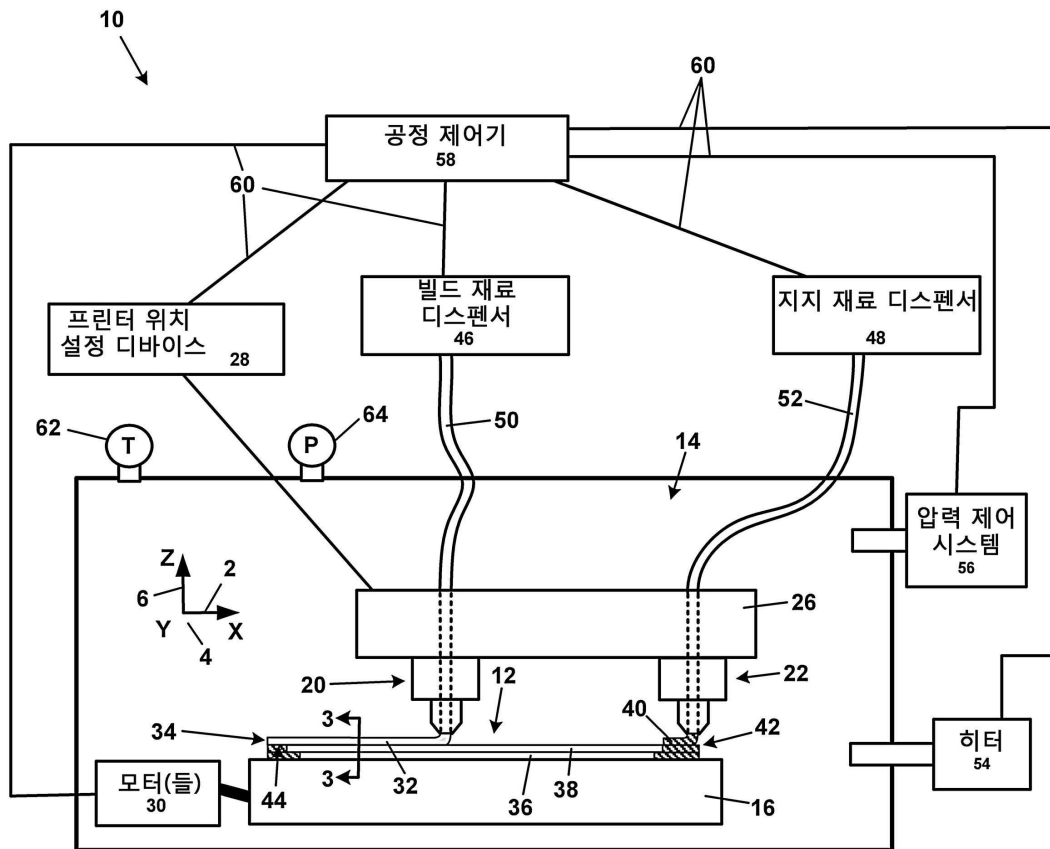
[0151] 구현예 8: 구현예 7에 있어서, 노즐의 가열부는 상기 압출 노즐의 둘레의 비균일(non-uniform)부를 포함하는 것인 시스템.

- [0152] 구현예 9: 구현예 1 내지 구현예 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 전구체 용액은 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물 중 첫 번째(first one) 것을 포함하며, 상기 시스템은 빌드 영역 내의 상기 타겟 로드(target road) 상으로 제2 전구체 용액의 비드를 선택적으로 압출시키도록 구성된 제2 압출 헤드를 더 포함하고, 상기 제2 전구체 용액은 제2 용매에 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물 중 두 번째(second one) 것을 포함하는 것인 시스템.
- [0153] 구현예 10: 구현예 1 내지 구현예 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 시스템은 제1 폴리이미드 전구체를 상기 압출 헤드에 분배하도록 구성된 제1 디스펜서로서, 상기 제1 폴리이미드 전구체는 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물을 포함하는 것인 제1 디스펜서(first dispenser); 및 제2 폴리이미드 전구체를 상기 압출 헤드에 분배하도록 구성된 제2 디스펜서로서, 상기 제2 폴리이미드 전구체는 제2 용매에 디아민 전구체 화합물을 포함하는 것인 제2 디스펜서(second dispenser);를 더 포함하며, 상기 압출 헤드는 상기 전구체 용액의 비드를 상기 빌드 영역 내의 상기 기관 상의 상기 타겟 로드 상으로 압출시키기에 앞서 상기 제1 폴리이미드 전구체 및 상기 제2 폴리이미드 전구체를 혼합하여 상기 전구체 용액을 형성시키기 위한 혼합 구역(mixing zone)을 포함하는 것인 시스템.
- [0154] 구현예 11: 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 전구체 용액의 압출 비드는 실질적으로 상부(top), 하부(bottom), 및 측면 가장자리(side edge)를 갖는 단면 형상(cross-sectional shape)을 가지는 것인 시스템.
- [0155] 구현예 12: 부품 제작 방법에 있어서, 상기 방법은 전구체 용액의 비드를 기관 상의 타겟 로드 상으로 선택적으로 압출하는 단계로서, 상기 전구체 용액은 용매에 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 것인 단계; 및 상기 전구체 용액의 압출 비드를 가열하여서 폴리이미드를 포함하는 구조체로의 상기 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하는 단계를 포함하는 방법.
- [0156] 구현예 13: 구현예 12에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체는 비스안히드ريد 전구체 화합물, 디아민 전구체 화합물, 및 비스안히드ريد 전구체 화합물과 디아민 전구체 화합물의 반응 생성물 중 적어도 하나를 포함하는 것인 방법.
- [0157] 구현예 14: 구현예 13에 있어서, 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 2차 또는 3차 아민의 존재 하에 물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 지방족 알코올에 용해시켜서 상기 알코올계 폴리이미드 전구체를 제공하고, 선택적으로 2차 또는 3차 아민을 알코올계 폴리이미드 전구체에 첨가하여서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 또는 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물을 물과 지방족 알코올의 혼합물에 용해시켜서 상기 전구체 용액을 제공하는 단계; 중 하나를 포함하는 공정에 의해 상기 전구체 용액을 제조하는 단계를 더 포함하는 방법.
- [0158] 구현예 15: 구현예 14에 있어서, 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물은 실질적으로 등몰 비율로 용해되는 것인 방법.
- [0159] 구현예 16: 구현예 12 내지 구현예 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 전구체 용액의 비드를 선택적으로 압출시키는 단계는 압출 헤드로 수행되며, 상기 방법은 상기 압출 헤드에서 상기 전구체 용액을 중합 온도로 예열시키는 단계를 더 포함하는 방법.
- [0160] 구현예 17: 구현예 16에 있어서, 상기 압출 헤드에서 상기 전구체 용액을 예열시키는 단계는 상기 전구체 용액의 압출 비드의 둘레의 비균일부를 가열하는 단계를 포함하는 것인 방법.
- [0161] 구현예 18: 구현예 12 내지 구현예 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 전구체 용액은 제1 용매에서 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 디아민 전구체 화합물 중 첫 번째(first one) 것을 포함하며, 상기 방법은 빌드 영역 내의 상기 타겟 로드 상으로 제2 전구체 용액의 비드를 선택적으로 압출시키는 단계를 더 포함하고, 상기 제2 전구체 용액은 제2 용매에 상기 비스안히드ريد 전구체 화합물 및 상기 디아민 전구체 화합물 중 두 번째(second one) 것을 포함하는 것인 방법.
- [0162] 구현예 19: 구현예 12 내지 구현예 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 전구체 용액을 선택적으로 압출시키는 단계는 제1 폴리이미드 전구체 및 제2 폴리이미드 전구체를 함께 혼합하여서 상기 전구체 용액을 형성시키는 단계를 포함하며, 상기 제1 폴리이미드 전구체는 제1 용매에 비스안히드ريد 전구체 화합물을 포함하는 것이고 상기 제2 폴리이미드 전구체는 제2 용매에 디아민 전구체 화합물을 포함하는 것인 방법.

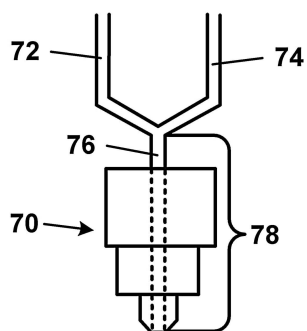
- [0163] 구현예 20: 구현예 12 내지 구현예 19 중 어느 하나에 있어서, 제2 전구체 용액을 복수의 층으로 형성되는 상기 폴리이미드 부품의 기공(porosity)에 흡착시키는 단계(absorbing)로서, 상기 제2 전구체 용액은 제2 용매에 상기 폴리이미드 전구체 화합물을 포함하는 것인 단계; 및 상기 폴리이미드 부품을 가열하여서 상기 기공 내의 상기 제2 전구체 용액의 폴리이미드 전구체 화합물의 중합을 개시하여 상기 폴리이미드 부품의 총 밀도를 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.
- [0164] 상기 상세한 설명은 예시적인 것으로서 제한적인 것은 아니다. 예를 들어, 상기한 예(또는 그것의 하나 이상의 요소)는 서로 조합하여 사용될 수 있다. 상기 설명을 검토하면 당업자에 의해서와 같이 다른 구현예가 사용될 수 있다. 또한 다양한 특징 또는 요소를 그룹화하여 공개를 간소화할 수 있다. 이것은 청구되지 않은 공개 특징이 어떠한 청구항에도 필수적이라는 것을 의미하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 발명의 주제는 개시된 특정 구현예의 모든 특징보다 적을 수 있다. 따라서, 이하의 청구범위는 상세한 설명에 포함되며, 각 청구항은 별개의 구현예로서 독자적으로 기재된다. 발명의 범위는 이러한 청구범위를 제목으로 하는 균등물의 전체 범위와 함께 첨부된 청구범위를 참조하여 결정되어야 한다.
- [0165] 이 출원은 2015년 6월 3일자로 출원된 미국 가출원 제 62/170,423호에 대한 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 여기에 참고로 포함된다. 미국 가출원 제 62/170,413호 및 미국 가출원 제 62/170,418호의 주제는 여기에서 전체적으로 재현된 것처럼 참고로 포함된다. 이 문서 및 참고로 포함된 모든 문서 사이에 용법이 일관되지 않은 경우, 이 문서에서의 용법이 제어된다.
- [0166] 이 문서에서 용어 "a" 또는 "an"은 특허 문서에서 일반적인 것으로 사용되어서 하나 또는 하나보다 많은 것을 포함하며, 다른 사례 또는 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"의 사용과 독립적으로 사용된다. 이 문서에서 용어 "또는"은 달리 명시되지 않는 한 비독점적인 것을 뜻하는 것으로 사용되거나, 또는 "A 또는 B"가 "A는 있지만 B는 없는", "B는 있지만 A는 없는", 및 "A 및 B"를 포함하도록 사용된다. 이 명세서에서, 용어 "포함" 및 "여기서"는 각각의 용어 "포함하는" 및 "여기에서의"의 명확한 등가 영어로 사용된다. 또한, 이하의 청구 범위에서, 용어 "포함" 및 "포함하는"은 단말 개방형이며, 즉 청구항에서 해당 용어 이후에 나열되는 것들 이외의 요소를 포함하는 성형 시스템, 디바이스, 제품, 조성, 제제, 또는 공정이 여전히 그 청구항의 범위에 속하는 것으로 간주된다. 더욱이, 이하의 청구 범위에서, "제1", "제2", 및 "제3" 등의 용어는 단지 라벨로서 사용되며, 그들의 물체에 수치적 요구를 부과하지 않는다.
- [0167] 여기에 기재된 방법의 실시예는 적어도 부분적으로 기계 또는 컴퓨터로 구현될 수 있다. 일부 예들은 전자 디바이스가 상기 예들에 기재된 방법들 또는 방법 단계들을 수행하도록 구성할 수 있는 명령들로 코딩된 컴퓨터 판독 가능 매체 또는 기계 판독 가능 매체를 포함할 수 있다. 이러한 방법 또는 방법 단계의 구현은 마이크로 코드, 어셈블리 언어 코드, 및 상위 레벨 언어 코드와 같은 코드를 포함할 수 있다. 이러한 코드는 다양한 방법을 수행하기 위한 컴퓨터 판독 가능 명령을 포함할 수 있다. 코드는 컴퓨터 프로그램 생성물의 일부를 형성할 수 있다. 코드는 하나 이상의 휘발성, 비일시적, 또는 비휘발성 유형의 컴퓨터 판독 가능 매체에 확실하게 저장될 수 있다. 이러한 유형의 컴퓨터 판독 가능 매체의 예는 하드 디스크, 착탈식 자기 디스크, 착탈식 광학 디스크(예, 콤팩트 디스크 및 디지털 비디오 디스크), 자기 카세트, 메모리 카드 또는 스틱, 랜덤 액세스 메모리(RAM), 및 판독 전용 메모리(ROM)를 포함할 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0168] 발명이 예시적인 구현예를 참조하여 설명되었지만, 당업자는 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 형태 및 세부 사항에서 변경이 이루어질 수 있다는 것을 인식할 것이다.

도면

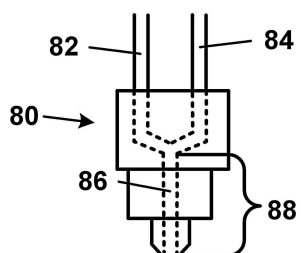
도면1



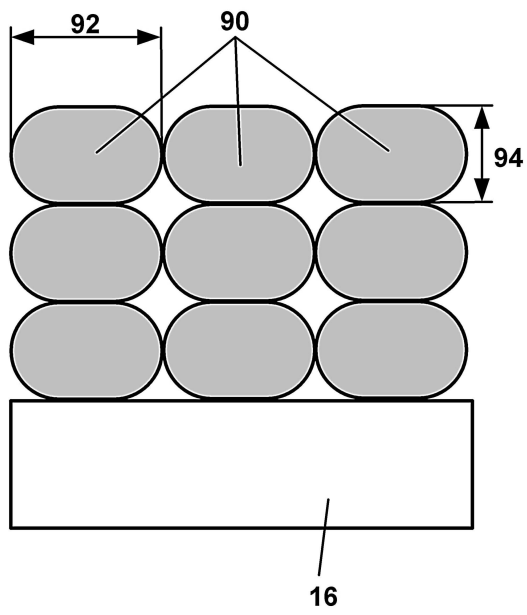
도면2a



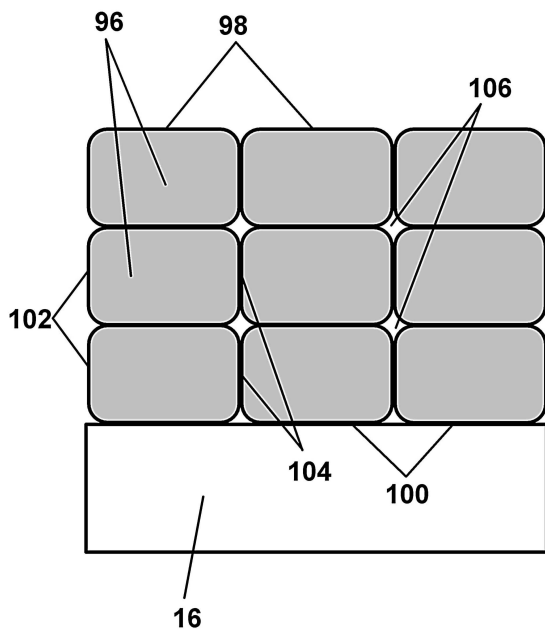
도면2b



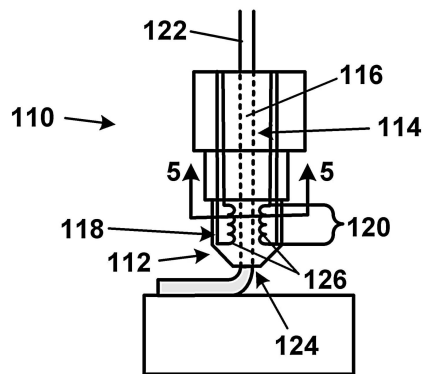
도면3a



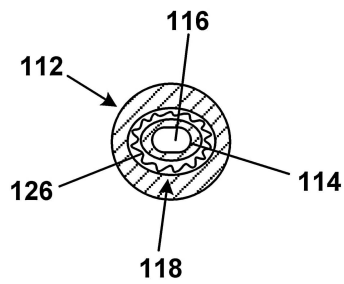
도면3b



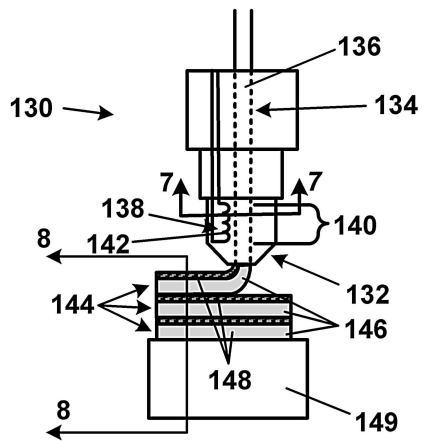
도면4



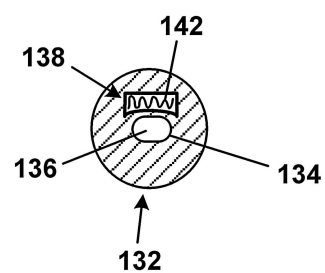
도면5



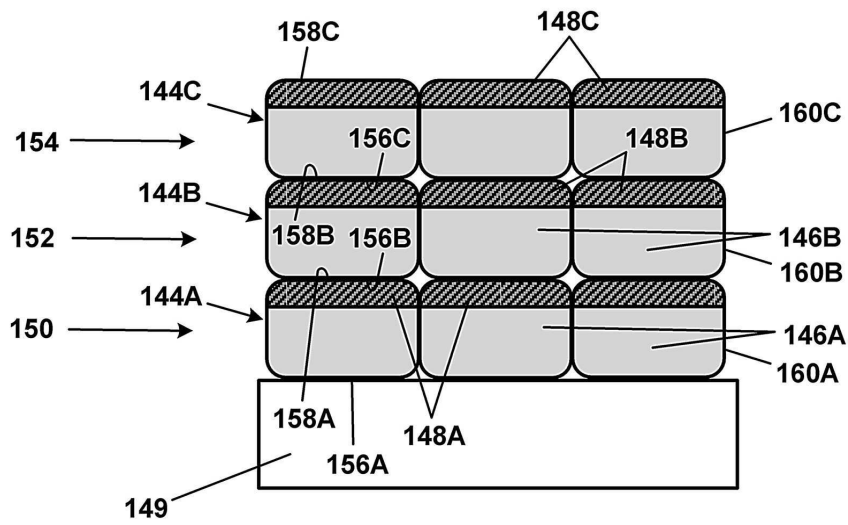
도면6



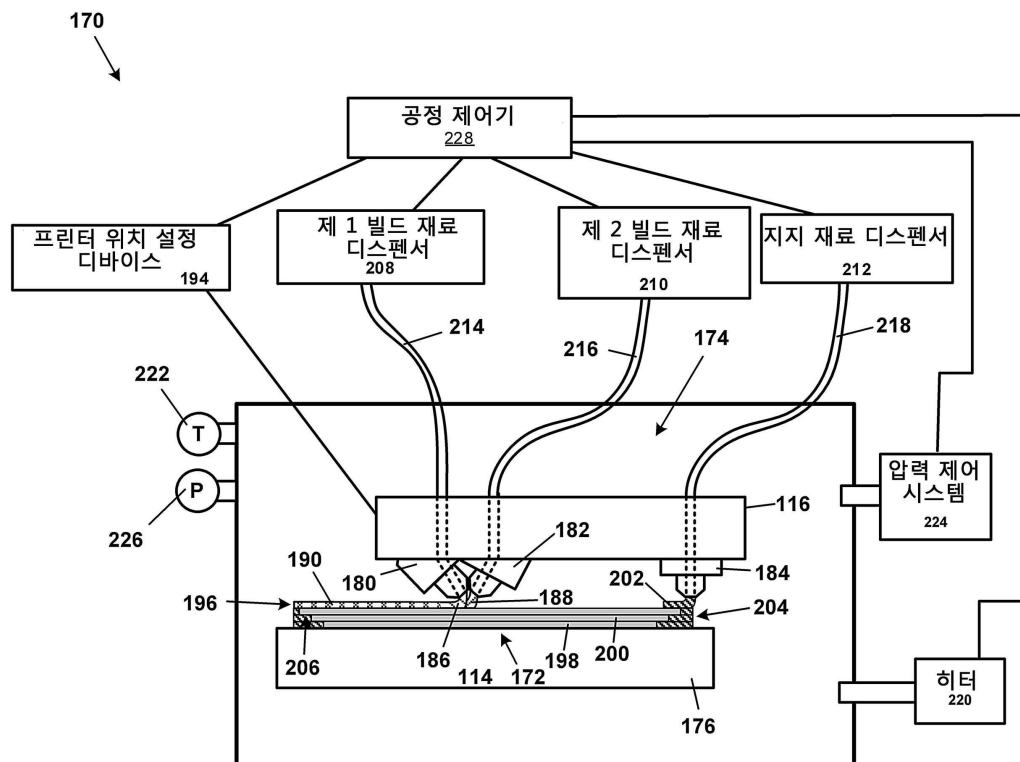
도면7



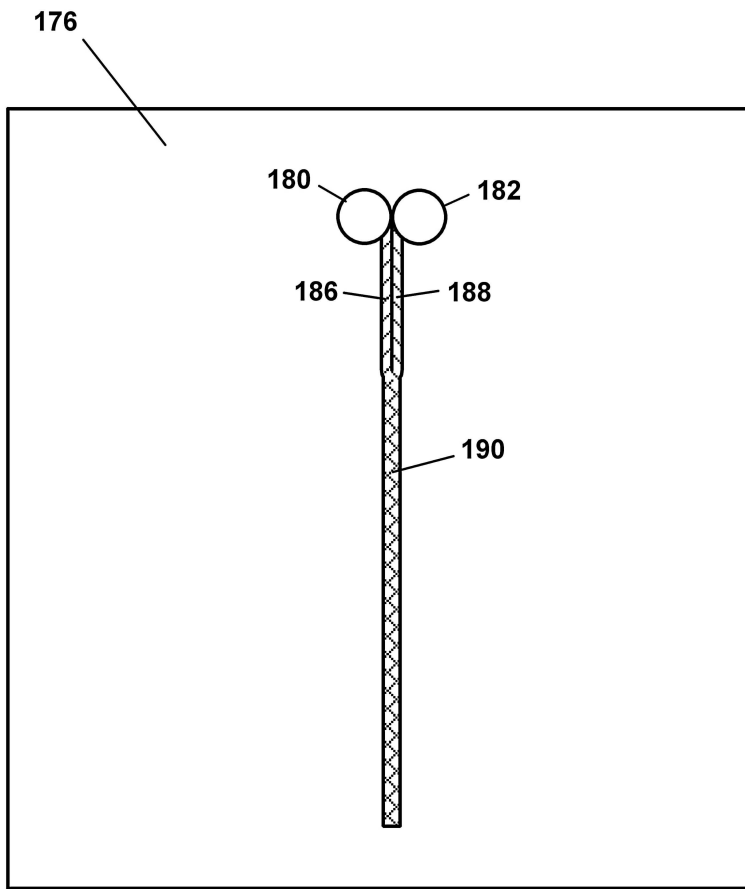
도면8



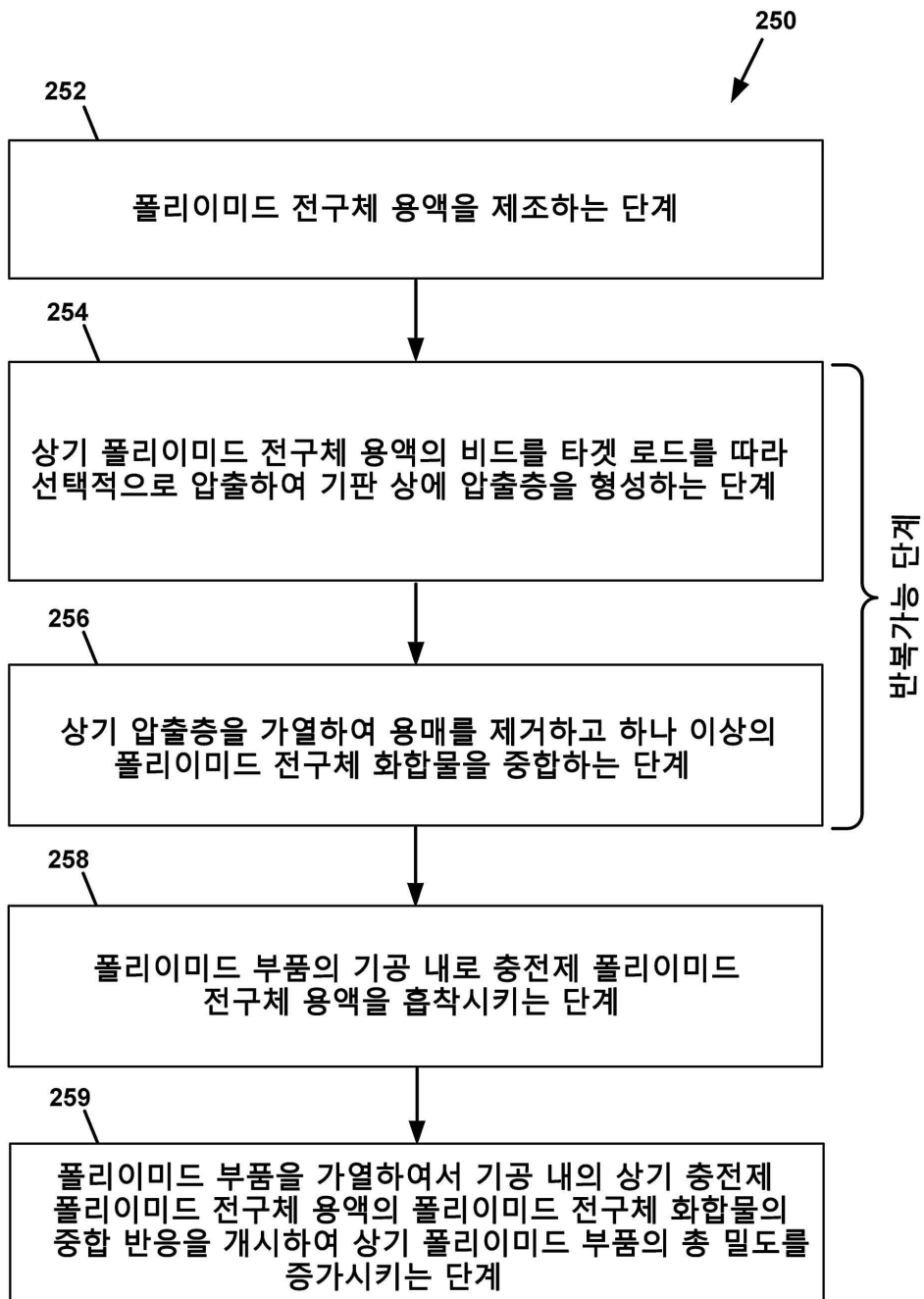
도면9



도면10



도면11



도면12

