



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0028596
(43) 공개일자 2010년03월12일

(51) Int. Cl.

B32B 3/10 (2006.01) B32B 3/24 (2006.01)
B32B 15/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7027625

(22) 출원일자 2008년06월10일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년12월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/066382

(87) 국제공개번호 WO 2008/154529
국제공개일자 2008년12월18일

(30) 우선권주장
11/762,045 2007년06월12일 미국(US)

(71) 출원인

그라프텍 인터내셔널 홀딩스 인코포레이티드
미국 오하이오 파르마 스노우 로드 12900 (우:44130)

(72) 별명자

카샤크, 데이비드
미국 44138 오하이오 올름스테드 폴스 로렐 레인
27057
샤오, 리차드 엘.
미국 44133 오하이오 노쓰 로얄튼 노쓰 스타 드라
이브 12731

(74) 대리인

남상선

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 내구성 있는 스키운 가지는 탄소 폼 도구

(57) 요 약

본 발명은 툴링 복합 재료를 위한 물품으로서, 상기 물품이, 탄소 폼, 단일체의 미립자 흑연 유사 표면을 형성하도록 상기 탄소 폼에 부착되어 있는 밀봉제; 및 페이스시트 재료의 스키운 가지는 탄소 폼 도구이다. 상기 페이스시트 재료는 금속의 분무 증착된 코팅; 더욱 바람직하게, 열 또는 플라스마 분무 증착된 금속; 및 가장 바람직하게, 플라스마 분무된 Invar 금속을 포함한다. 페이스시트 재료는 임의로 플래시 코팅을 포함할 수 있다. 이 페이스시트 재료는 대안적으로 플라스틱, 수지 함유 물질 및 탄소-탄소 복합 재료를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

툴링(tooling) 복합 재료를 위한 물품으로서:

적어도 약 90%의 포어 부피가 약 10 마이크론 내지 약 150 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함하고, 적어도 약 1%의 포어 부피가 약 0.8 마이크론 내지 약 3.5 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함하도록 하는 포어 분포를 가지는 탄소 폼(foam);

상기 탄소 폼에 부착되어 있는 밀봉제의 층; 및

상기 밀봉제의 층에 부착되어 있는, 툴링 표면을 가지는 스키니를 포함하는, 물품.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 스키니가 Invar 금속을 포함함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 스키니가 금속 스키니를 포함함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 스키니가 플래시 코팅을 추가로 포함하며, 상기 플래시 코팅이 툴링 표면을 형성함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 물품이 경화되지 않은 전구체 상태를 가지는 탄소함유 성분을 포함하며, 상기 탄소함유 성분이 스키니, 밀봉제 및 탄소 폼 중 하나 이상을 포함하고, 여기서, 경화 후, 모든 상기 탄소함유 성분이 약 300°C 이상의 온도에 안정함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 6

제 5항에 있어서, 경화 후, 상기 탄소함유 성분이 약 400°C 이상의 온도에 안정함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 스키니가 평탄하고, 내구성 있는 표면을 가지는, 페이스시트 재료의 유연한 시트를 포함하며, 상기 페이스시트 재료가 플라스틱, 수지 함유 물질 및 탄소-탄소 복합 재료를 포함하는 군으로부터 선택되고,

여기서, 상기 유연한 시트가 진공 형성 공정에 의해 밀봉제의 층에 부착되어, 상기 유연한 시트가 평탄하고, 내구성 있는 툴링 표면을 제공함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 8

제 1항에 있어서, 밀봉제의 층이, 제 1 필러 부분 및 제 2 필러 부분을 포함하는 두 세트의 필러 입자를 가지는 필러를 포함하며, 상기 필러 부분들이 상이한 입자 크기 분포를 가짐을 특징으로 하는, 물품.

청구항 9

툴링 복합 재료를 위한 물품으로서:

적어도 약 90%의 포어 부피가 약 10 마이크론 내지 약 150 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함하고, 적어도 약 1%의 포어 부피가 약 0.8 마이크론 내지 약 3.5 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함하도록 포어 분포를 가지는 탄소 폼;

상기 탄소 폼에 부착되어 있는 밀봉제의 층; 및

밀봉제에 부착되어 있는, 툴링 표면을 가지는 스키니를 포함하며,

여기서, 상기 밀봉제가 제 1 필러 부분 및 제 2 필러 부분을 포함하는 두 세트의 필러 입자를 가지는 필러를 포함하며, 상기 필러 부분들이 상이한 입자 크기 분포를 가짐을 특징으로 하는, 물품.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 스키니 금속을 포함함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 금속 스키니 Invar 금속의 플라스마 분무 증착된 코팅을 포함함을 특징으로 하는, 물품.

청구항 12

제 9항에 있어서, 제 1 필러 부분의 입자의 평균 직경이 제 2 필러 부분의 입자의 평균 직경의 2배 이상임을 특징으로 하는, 물품.

명세서

발명의 상세한 설명

[0001]

관련 출원

[0002]

본 출원은 함께 계류 중이고 공동으로 양수된 미국 특허 출원 제 11/137,111호(2005년 5월 25일자 출원; 발명의 명칭: "고강도 탄소 품을 위한 밀봉제")의 계속 출원이자, 이에 대한 우선권을 청구하고, 함께 계류 중이고 공동으로 양수된 미국 특허 출원 제 10/970,352호(2004년 10월 21일자 출원; 발명의 명칭: "고강도 단일체의 탄소 품")의 계속 출원이자, 이에 대한 우선권을 청구하며, 이들은 참조로서 본원에 통합되어 있다.

[0003]

기술 분야

[0004]

본 발명은 복합 재료(composite materials)를 만드는데 유용한 클래드(clad) 탄소 품 툴링(tooling) 물품에 관한 것이다. 더욱 특별하게는 본 발명은 내구성 있는 페이스시트(facesheet) 재료로 클래드된 고강도 탄소 품 블록을 포함하는 툴링 물품에 관한 것이다. 더욱더 특별하게는, 본 발명은 경화된 탄소함유 시멘트 밀봉된 그리고 열에 의해 순응성을 가지는 내구성 있는 페이스시트 재료로 클래드된, 고강도, 단일체의 탄소 품 블록을 포함하는 툴링 물품에 관한 것이고, 또한 이러한 물품을 형성하기 위한 공정 및 재료에 관한 것이다.

[0005]

배경 기술

[0006]

고강도, 경량 탄소 재료는, 툴링 물품에 유용한 것으로서, 종래에 제안되고 있다. 특히, 탄소 품은 매우 높거나 낮은 열 전도성과 함께, 이의 낮은 밀도 때문에, 상당히 많이 최근 활용되고 있다. 불행하게도, 종래 방법에 의해 만들어진 탄소 품은 복합 툴링과 같은 많은 높은 온도 용도에는 적합하지 않다. 이 품은 일반적으로 단일체가 아니고, 이러한 용도를 위한 강도 및 강도 대 밀도 요구사항을 충족시키지 못한다. 추가로, 고도로 서로 연결된 포어(highly interconnected pores)를 가지는 개방-셀(open-cell) 탄소 품은 이러한 용도에 부적합하게 하는 다공도를 가진다. 용어 포어 및 셀은, 이의 전구체 물질에서의 가스의 이동에 의해 형성된 품에서 작은 캐피티를 지칭하는 것으로서, 서로 바꾸어 사용될 수 있다.

[0007]

탄소 품의 클래딩(cladding)은 또한 툴링 물품으로서 이의 유용성을 개선하기 위한 개작물로서, 당업에 제안되어 오고 있었다. 이의 미국 특허 6,849,098호(Joseph 및 Rogers)에서, 이를바 '페이스시트' 재료로 클래드된 고도로 서로 연결된, 개방-셀 포어 구조를 가지는 탄소 품 제품을 기재하고 있다. 여기서, 용어 '페이스시트'는, 물품, 특히, 작업 면 또는 작업 표면을 가지는, 툴링 물품의 클래딩 또는 외부 층인, 스키니를 지칭한다. Joseph 및 Rogers에 기재되어 있는 방법에 따른 탄소 품에 적용된 페이스시트 재료는 완전히 또는 부분적으로 셀 용적을 채운다. 그러나 페이스시트 재료로 셀을 채우는 것은 이러한 품의 밀도를 증가시킬 것이고, 결과적으로 복합 툴링에서의 사용을 위한 경량 물질로서의 이들의 적합성을 줄일 것이다. Joseph 및 Rogers에 의해 만들어진 페이스시트 클래드 탄소 품은, 직접 페이스시트 재료를 탄소 품에 부착하는 어려움 및 열 팽창의 용인될 수 없는 속도에 기인되는 페이스시트 재료의 내부 스트레스 및 크래킹을 포함하는, 타고난 구조적 문제를 보인다. Joseph 및 Rogers 품 제품은, 툴링 또는 다른 구조적 용도에 필요한, 요구된 강도 대 밀도 비율을 가지지 않는 것 같다. 또한, Joseph 및 Rogers 기술에 따라 생산된 품은, 툴링을 위해 충분히 큰 블록에 이용가능하지 않아서, 여러 블록이 함께 접합(cemented) 되어야 한다. 이러한 블록이 성공적으로 함께 접합될 수 있지만, 더 많

은 접합된 조인트는 최종 블록의 구조적 완결성을 부득이 줄이게 되고, 완제품에 심(seams)을 이끌 수 있다.

[0008] 최근에, 탄소 폼은 개발되고 UCAR Carbon Company Inc.(Parma, Ohio)에 의해 GRAFOAM의 상표로 상업화되고 있으며, 미국 특히 출원 공개 US 2006-0086043 A1에 기재되어 있고, 본 출원이 이에 대해 우선권을 청구한다. 이 신규한 폼은 단일체이며, 복합 툴링 및 다른 용도에 적합한 셀 구조, 강도 및 강도 대 밀도 비율을 제공하는 조절가능한 셀 구조를 가진다. 실제로, 종래보다 높은 강도 대 밀도 비율을 포함하는, GRAFOAM 탄소 폼에서의 조합된 특징들은 복합 툴링 용도에서의 탄소 폼의 사용에 필요한 것 밝혀졌다.

[0009] GRAFOAM 탄소 폼이 시장에서 입수 가능한 개방-셀 탄소 폼에 비해 낮은 가스 투과성을 제공하는 포어 구조를 가지지만, 이의 탄소 폼 표면은 여전히 다공성이고 탄소 폼이 툴링과 같은 용도에 특히 유용하도록 하기 위해 실링을 요구한다. 폼 표면이 적당히 실링되지 않는다면, 수지는 복합물 제조 공정 예컨대 수지 주입 및 진공 보조된 수지 전달 물당 중, 폼 블록을 침투할 수 있다. 이 신규한 탄소 폼은 밀도가 약 0.05 내지 약 0.8g/cm^3 이고, 복합 툴링 재료를 위해, 압축 강도가 적어도 약 2000psi(pounds per square inch)(예를 들어, ASTM C695에 의해 측정됨)이다; 코어 물질은 더 낮은 밀도 물질이다. 복합 툴링과 같은 고온 용도에서의 사용이 의도되는 경우에, 신규한 탄소 폼은 적어도 약 $7000\text{psi}/(\text{g/cm}^3)$ 의 강도 대 밀도의 비율을 제공하도록 형성된다.

[0010] 신규한 탄소 폼은 낮은 상호 연결성(interconnectivity)을 가지는 셀 구조를 가진다. 두 개의 별도의 포어 크기 분포는 복합 툴링 용도를 위한 이 신규한 탄소 폼의 적합성을 크게 개선한다. 한 포어 크기는 마이크론 범위 내이고; 다른 포어 크기는 수십 내지 수백 마이크론 범위 내이다. 그러나, 통상적 상업적 실러(sealer)는 요구되는 정도로 포어를 실링할 수 없다. 낮은-점도 상업적 실러는 간단하게 폼 속으로 들어가고(wick), 많이 적용한 후에도 표면을 실링할 수 없다. 높은-점도 상업적 실러/점착제, 예컨대 Loctite 9394 및 9396로서 상업적으로 입수 가능한 것들은, 폼 표면에 밀봉제 스킨을 형성한다; 이러한 스킨은 경화 중 수축되고 크랙이 발생되어, 폼으로부터 밀봉제가 얇은 조각으로 갈라지게 된다.

[0011] 단일체의 흑연 또는 다른 "고체" 탄소 블록을 실링하기 위한 시멘트 밀봉제는 당업에 알려져 있다. 이전에 기재된 탄소함유 시멘트는 곱게 나눠진 고체 탄소함유 입자, 예컨대 흑연 가루, 코크스 가루, 카본 블랙, 피치 코크 가루 및 하소된 램프블랙 가루를 가지는 시멘트 페이스트 조성물을 포함하며, 이는 약 20% 내지 약 85중량%로 존재한다. 이러한 종래 기술 시멘트는 수지 바인더 시스템, 용매 및 촉매를 또한 포함할 수 있다. 시멘트로서 효과적이지만, 당업에는 다공성 탄소 폼을 실링하거나 다공성 탄소 폼의 블록을 함께 결합하는, 탄소함유 시멘트의 사용에 대한 어떠한 기재도 없으며, 특히 복합 툴링과 같은 용도에서의 사용에 특별히 적합한 포어 구조를 가지는 것에 대한 그러한 사용에 대해 어떠한 기재도 없다.

[0012] 최근에, 상이한 크기 분포의 입자를 가지는 두 가지 필러 부분을 포함하는 신규한 밀봉제는 UCAR Carbon Company Inc.(Wilmington, Delaware)에 의해 개발되고 있고, 미국 특히 출원 제 11/137,111호(본 출원이 이의 우선권을 청구한다)에 기재되어 있다. 제 1 필러 부분은 약 12% 내지 약 50중량%의 신규한 밀봉 재료를 포함하고, 직경이 적어도 80%의 입자가 약 2 마이크론 및 약 500 마이크론이고, 평균 직경이 약 120 마이크론 미만인, 입자 크기 분포를 가진다. 제 2 필러 부분은 약 8% 내지 약 35중량%의 신규한 밀봉 재료를 포함하고, 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 10 마이크론이다. 이 필러 입자는, 금속 및 실리콘 카바이드와 같은 세라믹을 포함하는, 요구된 입자 크기 및 분포로 제조될 수 있는 임의의 물질일 수 있고, 필러 부분은 상이한 물질일 수 있다. 필러 입자는 신규한 탄소 폼의 열 팽창 계수(CTE)와 더욱 밀접하게 매치하도록 탄소함유 물질로 형성될 수 있다.

[0013] 이 신규한 밀봉 재료는 비교적 구형인 더 큰 포어와 그 보더 작은 포어의 조합을 가지는, 신규한 탄소 폼의 바이 모달(bimodal)의 셀 구조 및 상대적으로 작은 셀을 효과적으로 채울 수 있다. 이 신규한 바이 모달의 포어 구조는, 이 폼이 복합 툴링과 같은 용도로 사용되어야 한다면 요구된다. 신규한 밀봉 재료는 경화 또는 낮은 온도 탄화 후에, 폼의 표면 상에 얇은 층을 형성하는데, 이 두께는 약 1000 마이크론 또는 그 미만의 두께이고, 셀룰러 탄소 폼 표면에 잘 결합된다. 신규한 밀봉제의 용도는 탄소 폼 표면 형태를 단일체의 미립자-흑연 유사 표면으로 효과적으로 전환시킨다. 필러 입자가 구조적 안전성을 제공하고 또한 필러 입자가 탄소 폼 열 팽창 계수와 양립 가능한 밀봉제 열 팽창 계수를 제공하도록 수지 성분의 상대적으로 높은 열 팽창 계수(CTE)를 완화하기 때문에, 얇은 층은 탄소 폼에 잘 결합된다. 필러 입자는 또한 탄소 폼으로 침입하는데 이용될 수 있는 밀봉제 내 액체 성분의 양을 제한하는 것을 돋는다. 실러 층의 변경된 표면 형태는 진공 밀봉 표면을 제공하도록, 전형적 몰드 실러로 필러 없이 표면을 추가로 실링하는 것을 가능하게 한다. 페이스시트 재료 등의 사용 없이 신규한 탄소 폼에 적용된 신규한 밀봉제는, 툴링 표면의 내구성이 큰 관심사가 아닌, 프로토타이핑과 같은 제한된 복합 툴링 용도에 유용할 수 있다. 그러나, 더 큰 툴링 표면 내구성 및 평탄성이 일반적으로

생산 용도에서 요구된다.

[0014] 상기에서와 같이, 탄소 폼의 크래딩은 종래 문헌 및 특허에 제안되었다. Joseph 및 Rogers는 Kevlar 강화 탄소 함유 폼 및 라미네이트된 E-글라스 강화 비닐 에스테르를 포함하는 페이스시트 재료를 제안한다. Joseph 및 Rogers는 또한 금속 코팅의 이의 탄소 폼 생성물에의 열 분무 적용 및 탄소 폼 코어와 양립 가능한 표면, 열 전달 및 열 팽창 특성을 달성하도록 알루미늄 또는 Inconel 니켈-크로뮴 합금의 사용을 제한한다. 그러나, 이러한 틀이 증명되었음을 알려져 있지 않았다.

[0015] 개방-셀 탄소 폼 표면 상에 분무된 금속의 증착의 예비 연구는 열 또는 플라스마 분무된 금속 스킨의 종래 기술의 여러 결점을 증명했다. 플라스마 분무된 Invar 철-니켈 금속 합금의 섹션의 현미경 시험은 차동적으로 (differentially) 증착되지 못했고 탄소 폼의 개방-셀 구조에 존재하는 개방-셀 및 편홀을 채우지 못한 열악하게 접착된 Invar 파우더 코팅을 드러냈고, 따라서, 툴링 복합 재료에 부적합한 거친 페팅된 표면을 제공하였다.

[0016] 그래서 바람직한 것은, 복합 툴링 용도에서의 사용에 적합한 평탄하고, 내구성 있고, 단단하게 접착된 스킨; 탄소 폼이 복합 툴링 용도와 같은 고온 용도에서 사용되도록 하는 실링된 탄소 폼 표면을 제공하는 밀봉제; 및 탄소 폼 그 자체, 특별히 포어 구조, 강도 및 강도 대 밀도 비율이 복합 툴링과 같은 용도에서의 사용에 적합한 탄소 폼을 가지는 복합 재료 툴링 물품이다.

발명의 요약

[0018] 본 발명은, 신규한 바이 모달의 탄소 폼에 그 자체로 부착되어 있는, 신규한 탄소함유 밀봉제의 얇은 층에 부착된, 선택된 페이스시트 재료의 스킨을 포함하는 본 발명의 툴링 물품을 제공하며, 여기서 페이스시트 재료의 스키는, 복합 물질 툴링 용도에 적합한, 평탄하고, 내구성 있는, 진공-밀봉된 툴링 표면을 제공한다. 이 탄소 폼은 단일체이고, 복합 툴링에 적합한 셀 구조, 강도 및 강도 대 밀도 비율을 제공하는, 조절 가능한, 바이 모달의 셀 구조를 가진다. 이 밀봉제는 상이한 입자 크기 분포를 가지는 두 필러 부분을 포함한다. 이 밀봉제는 상대적으로 작은 셀 및 탄소 폼의 바이 모달의 셀 구조를 효과적으로 채우고, 탄소 폼 표면 형태를 단일체의 미립자 흑연 유사 표면으로 효과적으로 전환시킨다. 이롭게는, 경화된 밀봉제는 샌드페이퍼로 문질러지거나 갈리거나 달리 페이스시트 재료의 적용시 툴링 용도에 적합한 평탄함을 가지는 툴링 표면을 제공하도록 가공될 수 있다. 바람직하게, 툴링 표면은 63마이크로-인치 표준의 Root Mean Square(RMS) 프로필을 충족하거나 이를 초과한다.

[0019] 필러 입자가 구조적 안정성을 제공하기 때문에 그리고 또한 필러 입자가 탄소 폼의 열 팽창 계수에 적합한 밀봉제의 열 팽창 계수를 제공하도록 수지 성분의 상대적으로 높은 열 팽창 계수(CTE)를 완화시키기 때문에, 밀봉제의 얇은 층은 탄소 폼에 잘 결합된다. 이 필러 입자는 또한 탄소 폼으로 침투하는데 사용될 수 있는 밀봉제에 액체 성분의 양을 제한하도록 돋는다.

[0020] 이롭게는, 페이스시트 재료 및 밀봉제는 페이스시트 재료, 밀봉제 및 바이 모달의 탄소 폼 모두가 양립 가능한 열 팽창 계수를 가지도록 선택된다. 임의로, 페이스시트 재료의 성분 및 밀봉제의 성분은 페이스시트 재료, 밀봉제 및 바이 모달의 탄소 폼이 양립 가능한 전기 전도성 및 열 전달 특성을 가지도록 선택된다.

[0021] 본 발명의 물품의 바람직한 구체예는 경화되지 않은 전구체 상태를 가지는 탄소 폼, 스키 및/또는 밀봉제의 성분들을 포함한다. 상기 페이스시트 재료 성분, 밀봉제 성분 및 바이 모달의 탄소 폼 성분은 본 발명의 툴링 물품의 구체예가 의도된 용도의 온도 이하의 온도에서 이의 경화된 상태로 안정하다. 바람직하게, 성분들은 적어도 약 300°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태로 안정하고, 더욱 바람직하게는 적어도 약 400°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태로 안정하다.

[0022] 본 발명의 툴링 물품의 하나의 바람직한 구체예의 페이스시트 재료는 금속 스키 예컨대 Invar 금속 스키를 포함한다. 바람직하게, 페이스시트 재료는 금속 스키를 형성하는 금속의 분무-증착된 코팅을 포함한다. 더욱 바람직하게, 페이스시트 재료는 금속 스키를 형성하는 금속의 열 또는 플라스마 분무-증착된 코팅을 포함한다. 가장 바람직하게, 페이스시트 재료는 플라스마 분무된 Invar 금속 스키를 포함한다.

[0023] 본 발명의 툴링 물품은 임의로 금속 스키의 표면에 부착되어 있는 플래시-코팅 물질을 포함한다. 바람직하게, 플래시 코팅 물질은 금속 스키에 부착되어 있는 전해질성 피복을 포함한다. 이롭게는, 피복은 거울과 같은 마무리를 가지는 툴링 표면을 형성한다. 전해질성 피복은 바람직하게 니켈, 구리, 은 및 이들의 합금을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0024] 본 발명의 툴링 물품의 대안적 바람직한 구체예는 본 발명의 탄소함유 밀봉제의 얇은 층에 부착되어 있는 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료를 포함한다. 본 발명의 임의적 실시에 따라, 본

발명의 탄소함유 밀봉제의 얇은 층은 상기 기재된 본 발명의 바이 모달의 탄소 폼에 부착되지만, 몰드 밀봉제로 추가 밀봉되지 않는다. 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료의 유연한 시트는 그 다음에 진공 형성 공정에 의해 밀봉제 층에 부착되며, 여기서 진공은 탄소 폼 및 밀봉제 층을 통해 유인된다. 이 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료는 페이스시트 재료 및 바이 모달의 탄소 폼이 양립가능한 열 팽창 계수를 가지도록, 그리고 평탄하고, 내구성 있는 툴링 표면을 제공하도록 선택된다.

[0025] 이롭게는, 이러한 본 발명의 대안적 구체예의 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료는 본 발명의 툴링 물품이 의도된 용도의 온도보다 더 높은 온도에서 이의 경화된 상태로 안정하다. 바람직하게, 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료는 적어도 약 300°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태로 안정하고, 더욱 바람직하게는 적어도 약 400°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태로 안정하다.

[0026] 본 발명의 툴링 물품의 신규한 밀봉제는 밀봉 재료의 약 20중량% 내지 약 85중량%, 더욱 바람직하게 약 50중량% 내지 약 85중량%의 수준으로 존재하는, 필러를 가지는 수지를 함유하는 밀봉제를 포함한다. 이 필러는 상이한 크기 분포를 가지는 두 개의 필러 입자로 구성된다. 바람직하게, 제 1 필러 부분의 입자의 평균 직경은, 제 2 필러 부분의 입자의 평균 직경의, 적어도 두 배이며, 더욱 바람직하게, 적어도 네 배이다.

[0027] 제 1 필러 부분이 적어도 80%의 입자가 약 2 마이크론 내지 약 500 마이크론 및, 더욱 바람직하게, 약 2 마이크론 내지 약 300 마이크론의 직경을 가지는, 입자 크기 분포를 가진다. 이롭게는, 제 1 필러 부분의 입자가 약 120 마이크론 미만, 바람직하게 약 100 마이크론 미만의 평균 직경을 가진다. 가장 바람직하게, 제 1 필러 부분의 입자의 평균 직경이 약 10 마이크론 내지 약 90 마이크론이다. 상기 제 1 필러 부분은 본 발명의 밀봉 재료의 약 12중량% 내지 약 50중량%이어야 하며, 더욱 바람직하게 이 밀봉제의 약 34% 내지 약 50중량%이다.

[0028] 제 2 필러 부분은 약 0.2 내지 약 10 마이크론 및, 더욱 바람직하게, 약 0.5 내지 약 5 마이크론의 평균 입자 크기를 가진다. 가장 바람직한 구체예에서, 제 2 필러 부분은 약 0.5 내지 약 2 마이크론의 평균 입자 크기를 지니는 입자를 포함한다. 제 2 필러 부분은 본 발명의 밀봉 재료의 약 8% 내지 약 35중량%이고, 더욱 바람직하게 밀봉제의 약 20% 내지 약 35중량%이다.

[0029] 필러 부분으로 만들어지는 물질은 두 부분이 동일하거나 상이할 수 있다. 특정 구체예에서, 약 10 초과 또는 이하의 종횡비를 가지는 필러 입자는 사용될 수 있다; 바람직하게, 필러 입자의 종횡비는 10 미만, 더욱 바람직하게는 약 5 미만, 가장 바람직하게는 약 2 미만이다. 실제로, 이롭게는 이 입자는 밀봉제 용액의 젖음성을 개선하기 위해 (더 높은 종횡비를 가지는 입자에 비해) 상대적으로 낮은 표면적의 입자를 제공하도록 약 1.4 이하의 종횡비를 가지는, 가능한 거의 구형에 가깝다. 이 필러 입자는 금속 및 세라믹 예컨데 실리콘 카바이드를 포함하는, 요구된 입자 크기 및 분포로 제조될 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 가장 바람직하게, 이 필러 입자는 폼의 열 팽창 계수(CTE)를 더욱 가깝게 매치하도록 하기 위해 탄소함유 물질의 형태이다. 제 1 필러 부분은 바람직하게 코크, 석탄 및/또는 흑연의 입자를 포함하지만, 제 2 필러 부분은 바람직하게 카본 블랙의 입자를 포함한다.

[0030] 본 발명의 밀봉 재료를 형성하기 위해, 이 필러 부분은, 밀봉 재료를 가지고, 폼의 표면의 코팅을 가능하도록 하기에 충분히 낮은 점도의, 경화성 물질로 혼합된다. 이롭게는, 이 경화성 물질은, 적합한 용매에 용해된, 액체 수지 또는 고체 수지를 사용하는, 수지 시스템이다. 이 수지 시스템은 바람직하게 열경화 또는 열경화성이 있다. 수지 시스템은 경화 후에, 이의 사용을 위한 적용 온도 위 또는 이하에서 안정하다. 복합 툴링 용도에서, 수지 시스템은 경화 후에, 약 300°C 초과 또는 이하에서 안정하고, 바람직하게는 약 400°C 이하 또는 초과에서 안정하다.

[0031] 본 발명의 일 구체예에서, 밀봉 재료는, 단단한 밀봉제에 적어도 약 750psi의 평균 강도를 제공하도록 실온으로 설정될 탄소함유 두 성분 열경화 시스템으로 통합된 상기 기재된 두 부분을 포함하는 필러를 포함한다. 이 밀봉제는 150°C에서 완전 경화 후에 실질적으로 강도가 증가하고, 850°C로의 베이킹 후 고강도를 유지한다.

[0032] 본 발명의 밀봉 재료의 사용은 탄소 폼의 다공성 특성의 이해를 요구한다. 탄소 폼의 표면 포어는 페이스시트 재료를 적용하기 전에 적당히 밀봉될 필요가 있다. 본 발명의 밀봉제는 특별히, 높은 점도 "러빙(rubbing)" 화합물이며, 이는 개방 표면 포어로 밀봉 재료의 필러 입자를 작동하고, 가능한 완전하게 이들을 채우는 부드러운, 회전가능한 운동으로, 폼의 표면에 적용될 수 있다. 포어 내 필러는 실질적으로 포어를 차단해야 한다. 물질 내 낮은 액체 함량은 침투의 정도를 제한할 것이다. 임의의 초과분은 폼을 위한 최선으로 가능한 표면 조건을 가능하게 하도록, 문질러 없어져야 한다. 경화 후, 이 표면은 상업적 통상적 낮은 점도 몰드 실러로 추가 실링될 수 있어 진공 밀봉을, 요구된다면 달성할 수 있다.

- [0033] 본 발명의 밀봉 재료의 적용 후, 그 결과 얻어지는 "밀봉된" 탄소 폼은 이의 밀봉된 표면 상에, 경화된 밀봉제 (또는 수지)의 얇은 층을 가진다. 이롭게는, 경화된 밀봉제의 얇은 층은 두께가 약 1000 마이크론, 바람직하게 약 300 마이크론 또는 그 미만, 더욱 바람직하게 약 200 마이크론 또는 그 미만이다. 폼의 독특한 셀 구조 때문에, 밀봉제는 폼 구조로 깊게 침투되지 않으며, 이는 폼 밀도를 바람직하지 않게 증가시킬 것이고 밀봉이 달성되기 어렵게 한다.
- [0034] 본 발명의 툴링 물품의 탄소 폼은 밀도가 약 0.05 내지 약 0.8g/cm^3 이고, 압축 강도는 적어도 약 2000psi (pounds per square inch) (예를 들어, ASTM C695에 의해 측정됨)이다. 고온 용도에서의 사용이 의도된 경우에, 탄소 폼의 중요한 특징은 강도 대 밀도의 이의 비율이다. 복합 물질 툴링 용도를 위해, 탄소 폼은 강도 대 밀도의 비율이 적어도 약 $7000\text{psi}/(\text{g/cm}^3)$ 이며, 더욱 바람직하게는 강도 대 밀도의 비율이 적어도 약 $8000\text{psi}/(\text{g/cm}^3)$ 이다.
- [0035] 탄소 폼은, 복합 재료 툴링 용도에 요구되는 높은 압축 강도를 제공하기 위해, 포어의 상대적으로 균일한 분포를 가져야 한다. 추가로, 이 포어는 상대적으로 등방성이어야 하며, 이에 의해, 포어는, 이 포어가 평균적으로 종횡비(즉, 포어의 가장 긴 차원의 포어의 가장 짧은 차원에 대한 비율) 약 1.0 (이는 완전한 구형 기하구조를 나타냄) 내지 약 1.5를 가지는 것을 의미하는, 상대적 구형임을 의미한다.
- [0036] 폼은, 총 다공도가 약 50% 내지 약 95%, 더욱 바람직하게 약 60% 내지 약 95%이어야 한다. 추가로, 매우 바람직하게는 바이 모달의 포어 분포, 다시 말해, 두 평균 포어 크기들의 조합을 가지며, 주된 부분은 더 큰 크기 포어를 가지며, 부수적인 부분은 더 작은 크기 포어를 가진다. 바람직하게, 포어 중, 적어도 약 90%의 포어 부피, 더욱 바람직하게 적어도 약 95%의 포어 부피는 더 큰 크기 부분이어야 하고, 적어도 약 1%의 포어 부피, 더욱 바람직하게 약 2% 내지 약 10%의 포어 부피는 더 작은 크기 부분이어야 한다.
- [0037] 탄소 폼에 바이 모달의 포어 분포의 더 큰 포어 부분은 직경이 약 10 내지 약 150 마이크론이어야 하고, 더욱 바람직하게 약 15 내지 약 95 마이크론이어야 하며, 가장 바람직하게 약 25 내지 약 95 마이크론이어야 한다. 포어의 더 작은 부분은 약 0.8 내지 약 3.5 마이크론, 더욱 바람직하게 약 1 내지 약 2 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함해야 한다. 본 발명의 탄소 폼의 바이 모달의 특성은 개방-셀 폼과 닫힌-셀 폼 사이의 중간 구조를 제공하여, 폼 구조를 유지하면서, 폼의 액체 투과성을 제한한다. 실제로, 이롭게는, 본 발명의 탄소 폼은 약 10.0darcy, 더욱 바람직하게 약 2.0darcy (예를 들어, ASTM C577에 의해 측정됨) 이하의 투과성을 보여준다.
- [0038] 이롭게는 본 발명의 폼을 생산하기 위해, 폴리머 폼 블록, 특히 폐놀계 폼 블록은 약 500°C, 더욱 바람직하게는 적어도 약 800°C, 내지 약 3200°C의 온도에서, 고온 용도에 유용한 탄소 폼을 제조하기 위해 불활성 또는 공기-배제된 대기에서, 탄화된다.
- [0039] 그래서, 본 발명의 목적은 평탄하고, 내구성 있는, 진공 밀봉된 툴링 표면을 제공하는, 선택된 페이스시트 재료의 스킨을 포함하는 툴링 물품으로서, 상기 페이스시트 재료가, 상기 폼이 복합 툴링 용도와 같은 고온 용도에서 사용되도록, 바이 모달의 탄소 폼에 부착되어 있는, 밀봉제의 층에 부착되어 있는, 툴링 물품을 제공하는 것이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 목적은 샌딩 되거나, 그라인딩 되거나 달리 페이스시트 재료의 적용 시, 툴링 용도에 적합한 평탄성을 가지는 툴링 표면을 제공하도록 가공될 수 있는 다공성 탄소 폼 표면의 형태를 효과적으로 단일체의 미립자 흑연 유사 표면으로 전환하는, 밀봉제의 층에 부착된, 선택된 페이스시트 재료의 스킨을 포함하는 툴링 제품을 제공하는 것이다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 목적은 페이스시트 재료, 밀봉제 및 바이 모달의 탄소 폼 모두가 양립 가능한 열 팽창 계수를 가지는, 툴링 물품을 제공하는 것이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 목적은, 페이스시트 재료 성분, 밀봉제 성분 및 바이 모달의 탄소 폼 성분이 적어도 약 300°C 이하의 온도에서 경화된 상태로 안정하고, 더욱 바람직하게는 적어도 약 400°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태로 안정한 툴링 물품을 제공하는 것이다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 목적은, 페이스시트 재료가 금속 스킨, 바람직하게 금속 스킨을 형성하는 금속의 분무-증착된 코팅, 더욱 바람직하게, 금속 스킨을 형성하는 금속의 열 또는 플라스마 분무-증착된 코팅 및 가장 바람직하게, 플라스마 분무된 Invar 금속 스킨을 포함하는, 툴링 물품을 제공하는 것이다. 금속 스킨을 증착시키는데 사용될 수 있는 다른 기술은 기계적, 화학적, 전기화학적 또는 열적 방법 또는 이 방법들의 조합을 포함한다.

- [0044] 본 발명의 또 다른 목적은 페이스시트 재료가, 진공 형성 공정에 의해 밀봉제 층에 부착되어 있는, 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료의 가요성 시트를 포함하는, 툴링 물품을 제공하는 것이다.
- [0045] 상기 일반적 기재 및 하기 상세한 기재는 본 발명의 구체예를 제공하는 것이고 청구된 바와 같은 본 발명의 본 질 및 특성에 대한 이해의 개관 또는 골격을 제공하려는 의도임이 이해되어져야 한다.
- [0046] **바람직한 구체예의 상세한 설명**
- [0047] 본 발명에 따른 밀봉제 및 페이스시트 재료와의 조합에 유용한 탄소 폼은 폴리머 폼, 예컨대 폴리우레탄 폼 또는 폐놀계 폼으로부터 제조되며, 폐놀계 폼이 바람직하다. 폐놀산 수지는, 포름알데히드와의 폐놀의 반응 생성물에 기초한 매우 다양한 구조로 구성된, 폴리머 및 올리고머의 큰 족(large family)이다. 폐놀산 수지는, 산성 또는 염기성 촉매의 존재에서, 폐놀 또는 치환된 폐놀의 알데히드, 특히 포름알데히드와의 반응에 의해 제조된다. 폐놀산 수지 폼은 주로 단한 셀로 구성된 경화된 시스템이다. 이 수지는 일반적으로, 다양할 수 있지만, 바람직하게는 약 2:1인, 포름알데히드:폐놀 비율에서, 소듐 히드록시드에 의해 촉매화된 수성 레졸이다. 비록 우레아가 포름알데히드 스캐빈저로서 사용될 수 있지만, 바람직한 폐놀계 폼의 유리(free) 폐놀 및 포름알데히드 함량은 낮다.
- [0048] 바람직한 폐놀산 수지 폼은 수지의 물 함량을 조절하고 계면활성제(예를 들어, 에톡실화된 비이온성), 발포제(예를 들어, 펜탄, 메틸렌 클로라이드, 또는 클로로플루오로카본), 및 촉매(예를 들어, 톨루엔솔폰산 또는 폐놀 솔폰산)를 첨가함에 의해 제조된다. 솔폰산은 반응을 촉진시키지만, 발열 반응은, 수지에서 유화된, 발포제가 증발하고 폼을 팽창시키도록 한다. 이 계면활성제는 셀 크기뿐만 아니라 개방-대-폐쇄 셀 단위의 비율을 조절한다. 배치 또는 연속 공정 둘 모두가 이용된다. 연속 공정에서, 기계 장치는 연속 폴리우레탄 폼을 위해 사용된 것과 유사하다. 이 폼의 특성은 주로 밀도 및 셀 구조에 의존한다.
- [0049] 하나의 바람직한 폐놀은 레조르시놀이지만, 알데히드와의 축합 생성물을 형성할 수 있는 종류의 다른 폐놀은 또한 사용될 수 있다. 이러한 폐놀은 일가(monohydric) 및 다가(polyhydric) 폐놀, 파이로카테콜, 히드로퀴논, 알킬 치환된 폐놀, 예컨대, 크레졸 또는 자일렌올; 다핵 일가 또는 다가 폐놀, 예컨대, 나프톨, p,p'-디히드록시디페닐 디메틸 메탄 또는 히드록시안트라센을 포함한다.
- [0050] 폐놀계 폼 출발 물질을 만들기 위해 사용되는 폐놀은, 또한 폐놀과 동일한 방식으로, 알데히드와 반응할 수 있는 비-폐놀산 화합물과 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0051] 이 용액에서 사용을 위한 하나의 바람직한 알데히드는 포름알데히드이다. 다른 적합한 알데히드는 동일한 방식으로 폐놀과 반응할 것들을 포함한다. 예를 들어, 이들은 아세트알데히드 및 벤즈알데히드를 포함한다.
- [0052] 일반적으로, 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 이 폐놀 및 알데히드는 미국 특히 제 3,960,761호 및 제 5,047,225호에 기재되어 있는 것들을 포함하며, 이들은 본원에 참조로서 통합되어 있다.
- [0053] 바람직하게는, 본 발명의 신규한 탄소 폼의 생산에서 출발 물질로서 사용되는 폴리머 폼은 형성될 탄소 폼을 위한 요구된 최종 밀도를 반영하는 초기 밀도를 가진다. 다시 말해, 이 폴리머 폼은 약 0.1 내지 약 0.8g/cc, 더욱 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 0.6g/cc의 밀도를 가진다. 이러한 폴리머 폼의 셀 구조는 약 65% 내지 약 95%의 다공도 및 적어도 약 100p.s.i의 압축 강도 및 더욱 바람직하게는 적어도 약 300p.s.i 또는 그 초과의 압축 강도를 가지는 폐쇄 셀 구조이다.
- [0054] 폴리머 폼을 탄소 폼으로 바꾸기 위해, 불활성 또는 공기-배제된 대기, 예컨대 질소의 존재에서, 약 500°C 내지 약 3200°C의 온도로, 더욱 바람직하게는 약 800°C 내지 약 3200°C의 온도로, 가열에 의해 폴리머 폼을 탄화 시킨다. 이 폴리머 폼이 탄화 중에, 약 50% 또는 그 초과만큼 수축될 수 있기 때문에, 이 가열 속도는 이 폴리머 폼이 여러 날의 기간에 걸쳐 요구된 온도가 되도록 조절되어야 한다. 효과적인 탄화를 위한 폴리머 폼 조각의 균일한 가열을 보장하기 위해 주의가 요한다.
- [0055] 불활성 또는 공기-배제된 환경에서 가열된 폴리머 폼의 사용에 의해, 신규한 비-흑연화 글래시(glassy) 탄소 폼이 얻어진다. 고온 적용에서 사용되는 탄소 폼을 위한 중요한 특징은 강도 대 밀도의 이의 비율이다. 이롭게는, 본 발명의 탄소 폼은 평균적으로 약 1.0 내지 약 1.5의 종횡비를 가지는 등방성 포어의 상대적으로 균일한 분포를 가진다. 본 발명의 탄소 폼의 바람직한 구체예는 약 0.1 내지 약 0.8g/cc, 및 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 0.6g/cc의 밀도 및 적어도 약 2000 평방 인치 당 파운드(p.s.i.)(예를 들어, ASTM C695에 의해 측정됨)의 압축 강도를 가진다. 따라서, 본 발명의 신규한 탄소 폼의 바람직한 구체예는 적어도 약

7000psi/(g/cm³), 더욱 바람직하게는 적어도 약 8000psi/(g/cm³)의 강도 대 밀도의 비율을 달성한다.

[0056] 신규한 탄소 품은 약 50% 내지 약 95%, 더욱 바람직하게 약 70% 내지 약 95%의 전체 다공도를 가진다. 이롭게는, 신규한 탄소 품은 바이 모달(bimodal)의 포어 분포를 가진다. 본 발명의 하나의 바람직한 구체예에 따라, 제 1 포어 부분은 더 큰 평균 포어 크기를 가지고, 부수적인 포어 부분은 더 작은 평균 포어 크기를 가진다. 바람직하게, 상기 주된 포어 부분은 적어도 약 90%의 포어 부피, 더욱 바람직하게 적어도 약 95%의 포어 부피를 차지하지만, 상기 부수적인 포어 부분은 적어도 약 1%의 포어 부피, 및 더욱 바람직하게 약 2% 내지 약 10%의 포어 부피를 차지한다. 주된 포어 부분의 평균 포어 직경은 약 10 내지 약 150 마이크론 및, 더욱 바람직하게 약 15 내지 약 95 마이크론, 및 가장 바람직하게 약 25 내지 약 95 마이크론이다. 부수적인 포어 부분의 평균 포어 직경은 약 0.8 내지 약 3.5 마이크론, 및 더욱 바람직하게 약 1 내지 약 2 마이크론이다. 본 발명의 탄소 품의 두 가지 방식의 특성은 개방-셀 품과 폐쇄-셀 품 사이의 중간 구조를 제공하여, 따라서 품 구조를 유지하면서 품의 액체 투과성을 제한하는 것이다. 실제로, 이롭게는, 본 발명의 탄소 품은 약 10.0darcy, 더욱 바람직하게 약 2.0darcy(예를 들어, ASTM C577에 의해 측정됨) 이하의 투과성을 보여준다.

[0057] 전형적으로, 특징부 예컨데 다공도 및 개별 포어 크기 및 모양은, 예를 들어, 명시야(bright field illumination)를 사용하는 현미경을 가진 예폭시 마운트를 사용함에 의해, 임의로 측정되며, 상업적으로 입수가능한 소프트웨어, 예컨데 Image-Pro 소프트웨어(매릴랜드의 실버스프링의 MediaCybernetic)를 사용하여 측정된다.

[0058] 본 발명에 따라, 탄소 품 및 페이스시트 재료와 조합하여 유용한 신규한 밀봉 재료는 밀봉 재료의 약 20중량% 내지 약 85중량%, 더욱 바람직하게 약 50중량% 내지 약 85중량%의 수준으로 존재하는, 필러, 바람직하게 탄소함유 필러를 가지는 수지를 함유하는 밀봉제를 포함한다. 일 구체예의 상기 밀봉제 필러는 상이한 크기 분포를 가지는 필러 입자의 두 부분을 포함한다. 바람직하게, 제 1 필러 부분의 입자의 평균 직경은, 제 2 필러 부분의 입자의 평균 직경의, 적어도 두 배이며, 더욱 바람직하게, 적어도 네 배이다.

[0059] 바람직하게, 제 1 필러 부분이 적어도 80%의 입자가 약 2 마이크론 내지 약 500 마이크론 및, 더욱 바람직하게, 약 2 마이크론 내지 약 300 마이크론의 직경을 가지는, 입자 크기 분포를 가진다. 이롭게는, 제 1 필러 부분의 입자가 약 120 마이크론 미만, 바람직하게 약 100 마이크론 미만의 평균 직경을 가진다. 가장 바람직하게, 제 1 필러 부분의 입자의 평균 직경이 약 10 마이크론 내지 약 90 마이크론이다. 상기 제 1 필러 부분은 본 발명의 밀봉 재료의 약 12중량% 내지 약 50중량%이며, 더욱 바람직하게 이 밀봉제의 약 34% 내지 약 50중량%이다.

[0060] 바람직하게, 제 2 필러 부분의 입자는 약 0.2 내지 약 10 마이크론 및, 더욱 바람직하게, 약 0.5 내지 약 5 마이크론의 평균 직경을 가진다. 가장 바람직한 구체예에서, 제 2 필러 부분의 입자는 약 0.5 내지 약 2 마이크론의 평균 직경을 가진다. 바람직하게, 제 2 필러 부분은 본 발명의 밀봉 재료의 약 8% 내지 약 35중량%이고, 더욱 바람직하게 밀봉제의 약 20% 내지 약 35중량%이다.

[0061] 본 발명에 따라, 상기 두 필러 부분은 동일하거나 상이한 물질일 수 있다. 바람직하게, 이 필러 입자는 밀봉제 용액에서의 젖음성을 개선하는(더 높은 종횡비를 가지는 입자에 비해) 상대적으로 낮은 표면적의 입자를 제공하도록 가능한한 구형에 가깝다. 일 구체예에 따라, 이 필러 입자는 약 1.0 내지 약 10의 평균 종횡비를 가진다. 더욱 바람직하게, 이 필러 입자는 약 1.0 내지 약 1.4의 평균 종횡비를 가진다. 이 필러 입자는 요구된 입자 크기, 모양 및 분포로 제조될 수 있는 임의의 물질일 수 있고, 금속 및 세라믹 예컨데 실리콘 카바이드를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게, 이 필러 입자는 품의 열 팽창 계수(CTE)에 더욱 근접하게 맞추기 위해, 탄소함유 물질의 형태이다. 이 제 1 필러 부분은 탄소 및/또는 흑연의 입자, 특별하게는 코크 또는 흑연 파우더(또는 가루)를 포함한다. 제 2 필러 부분은 바람직하게 카본 블랙을 포함한다. 사용될 수 있는 적합한 카본 블랙은 Cancarb Company(Medicine Hat, Alberta, Canada)로부터의 상표 THERMAX로 상업적으로 입수 가능하다.

[0062] 본 발명의 탄소함유 밀봉 재료는 2- 또는 3-성분 시스템으로서 제공될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 신규한 탄소함유 밀봉 재료는 고체 성분 및 액체 성분을 가지는 2-성분 시스템을 포함하며, 여기서 상기 고체 성분은 바람직하게 고체 폐놀산 수지, 상기 기재된 두 개의 탄소함유 필러 부분 및 고체 촉매의 혼합물을 포함한다. 고체산 촉매는 p-톨루엔 술폰산, 벤젠 술폰산, 트리-클로로아세트산, 나프탈렌 디술폰산, 벤젠 디술폰산, 트리-플루오로아세트산, 횃산, 및 메탄술폰산으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 이 고체 폐놀산 수지는 고체 성분으로부터 임의로 생략될 수 있지만, 이 밀봉제 강도는 그 결과로서 감소될 수 있다.

[0063] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 이 액체 성분은 푸르푸랄데히드 내 폐놀산 수지의 용액을 포함한다. 임의의 통상적 폐놀산 수지가 본 발명의 탄소함유 밀봉 재료의 고체 또는 액체 성분으로 사용될 수 있지만, 바람직

한 폐놀산 수지는 레졸 타입의 수지이다. 그러나, 이 수지의 산 촉매를 중화하는 것을 피하기 위해, 이 폐놀산 수지는 상당량의 임의의 아민 또는 염기성 촉매 성분을 가지지 않아야 한다. 이 산 촉매는 푸르푸랄데히드 액체의 폴리머화 및 탄화를 촉진시킨다. 용해된 폐놀산 수지를 함유하는 액체는, 고체 성분의 촉매로 처리되는 경우에, 40% 이상의 베이크(bake) 탄소 수율을 제공할 것이다. 이 폐놀산 수지는 이 액체 성분으로부터 임의로 생략될 수 있고, 여전히 푸르푸랄의 촉매에 의한 상온 온도 설정을 허용한다. 그러나, 결과적으로, 이 액체 탄소 수율은 약 반 만큼 감소될 것이고, 경화된 그리고 베이크 강도는 또한 감소될 것이다.

[0064] 또 다른 바람직한 구체예에서, 이 밀봉제는 액체 부분 및 고체 부분으로 구성되는 2-성분 시스템으로 이뤄져 있으며, 여기서 상기 고체 부분은 노발락(novolac) 폐놀산 수지 및 촉매를 포함한다. 이 촉매는 바람직하게 노발락 수지의 4중량% 내지 12중량%와 동등한 양으로 존재하는 헥사메틸렌 테트라아민을 포함한다. 이 고체 부분의 남아 있는 성분은 상기 기재된 탄소함유 고체이다. 이 액체 부분은 열경화성 푸란, 예컨데 푸르푸릴 알코올을 포함하며, 이는 노발락을 위해 용매로서 제공되고 헥사메틸렌 테트라아민 촉매에 의해 부분적으로 열 경화되어 있다. 다른 염기성 촉매, 예컨데 트리에틸렌트리아민 및 에틸렌 디아민은 푸르푸릴 알코올을 경화하는 것을 보조하기 위해 첨가될 수 있다. 그러나, 노발락을 경화하기 위해 필요한 헥사메틸렌 테트라아민 촉매를 중화시키는 것을 피하기 위해, 이 촉매는 상당량의 임의의 산 촉매 성분을 가지지 않아야 한다.

[0065] 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 이 밀봉 재료는 2 성분 시스템을 위해 상기 기재된 고체 성분 및 액체 성분 및 물 또는 알코올에서 유체 용액의 형태로서 산 촉매를 제공하는 별도의 제 3 성분을 포함하는 3 성분 시스템으로서 제형 된다.

[0066] 실온 설정을 달성하는 촉매의 최소 농도는 촉매의 선택에 달려있다. p-톨루엔 술폰산이 산 촉매로서 사용되는 바람직한 구체예에서, 실온 설정은, 밀봉 재료의 중량에 기초한 약 2.0중량% 산 촉매만큼의 적은 양으로, 24시간 미만 내에 달성될 수 있다.

[0067] 철 또는 스틸 파우더는, 증가된 전기 전도성을 가지는 밀봉 재료를 위해 제공되도록, 본 발명의 밀봉 재료의 대안적 바람직한 구체예의 밀봉 재료의 고체 부분에 포함된다. 철 또는 스틸 입자의 적합한 양은 10% 내지 40중량%의 밀봉 재료, 및 바람직하게 20% 내지 30중량%의 밀봉 재료이다. p-톨루엔술폰산의 더 큰 양은, 철 또는 스틸 입자가 존재하는 경우에, 실온 설정을 위해 요구된다. 촉매가 p-톨루엔술폰인, 이러한 대안적 바람직한 구체예에서, 요구된 촉매의 중량은 철의 첨가 없이 제조된 밀봉 재료를 위해 사용된 것의 약 2배이다.

[0068] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 이 밀봉 재료는 주목할 만한 필러 부분 및 이의 경화된 상태에서, 500 °C 이하에서 열적으로 안정적인 고온 열경화 폴리머 수지; 푸르푸랄, 및 푸르푸릴 알코올로 구성되는 군으로부터 선택된 열경화성 푸란; 및 이 열경화성 푸란을 위한 열-활성화된 촉매를 포함한다.

[0069] 상기 기재된 바와 같이, 본 발명의 밀봉 재료에서의 이 수지는 폼이 의도된 적용의 온도 이하의 온도에서, 이의 경화된 상태에서 안정적인 수지를 포함한다. 바람직하게, 밀봉 재료의 수지는 약 500°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태에서 안정적이다. 바람직한 경화 전, 고온 수지는 일반적으로 용매에 용해가능하고 상대적으로 균일한 액체를 형성하는데, 이 액체는 상기 고온 수지의 밀봉 재료를 형성하도록 다른 성분과의 결합을 가능하게 한다.

[0070] 적합한 고온 수지는 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 비스말레이이미드, 폴리아릴케톤, 및 폴리페닐렌 술피드, 및 방향족 테트리카르복실산, 방향족 디아민 및 몬알킬 에스테르로 구성되는 중합가능한 단량체 시스템을 포함한다. 바람직한 고온 수지는 플루오르화된 폴리이미드 및 상기 설시된 중합가능한 단량체 시스템을 포함한다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 신규한 밀봉 재료는 밀봉 재료의 약 5% 내지 약 30중량%의 고온 수지의 양 및 바람직하게 밀봉 재료의 약 10% 내지 약 20중량%의 고온 수지의 양을 포함한다.

[0071] 액체 열경화성 푸란은 푸르푸랄 또는 푸르푸릴 알코올을 포함하고, 밀봉 재료의 약 20% 내지 약 45중량%의 수준, 바람직하게 밀봉 재료의 약 30% 내지 약 40중량%의 수준으로 밀봉 재료에 존재한다. 열경화성 푸란은 바람직하게 밀봉 재료의 형성을 촉진하는 액체이다. 추가로, 이 열경화성 푸란은 바람직하게 본 발명의 밀봉 재료가 형성을 추가로 보조하는 고온 수지를 위한 용매로서 작용한다. 푸르푸릴 알코올은 더욱 바람직한 열경화성 푸란인데, 그 이유는 고온 수지의 높은 용해도 및 이의 알려진 탄소 및 흑연과의 양립성 때문이다.

[0072] 본 발명의 이 구체예의 필러-함유 밀봉제는, 밀봉제가 가열되는 경우에, 열경화성 푸란을 촉진하도록 열 활성화된 촉매를 함유한다. 이 푸란 성분이 푸르푸릴 알코올이 경우에, 가장 적합한 촉매는 약한 산성 촉매, 아연 클로라이드, 말레산, 시트르산, 타르타르산, 프탈산 무수물 및 아연 니트레이트이다. 강산 예컨데 술푸르산 및 염산은 또한 사용될 수 있지만 큰 발열 반응을 피하도록 주의가 기울여져야 한다.

- [0073] 본 발명의 이러한 구체예의 밀봉 재료는 유사 물질들을 혼합하기 위한 알려진 장치를 사용하는 임의의 적한 방법에 의해 개별 성분을 함께 혼합함에 의해 생산된다. 모든 성분을 혼합하고 마지막으로 촉매를 첨가하거나, 촉매 및 푸란의 촉매-활성화된 열경화성 푸란 혼합물을 개별적으로 형성하고, 밀봉 재료의 다른 성분의 사전 혼합물에 이 혼합물을 첨가함에 의해, 열경화성 푸란을 위한 열-활성화된 촉매가 바람직하게 마지막에 첨가되어야 하는 것을 제외하고, 성분이 혼합되는 순서는 중요하지 않다.
- [0074] 촉매-활성화된, 열-경화성 푸란은 주위 온도에서, 주된 비율의 예를 들어, 푸르푸릴 알코올과 부된 비율의 열활성화된 촉매 및 물을 혼합함에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 수성 아연 클로라이드 용액 촉매(50중량% $ZnCl_2$)는 푸르푸릴 알코올의 중량에 기초한, 약 2% 내지 약 10중량% 촉매 용액의 양으로, 사용된다.
- [0075] 본 발명의 실시에 따라, 열 또는 플라스마 분무된 금속 스킨 또는 다른 페이스시트 재료를 적용하기 전에, 신규한 탄소 폼의 표면 포어는 본 발명의 밀봉제로 적절히 밀봉되어야 한다. 달리, 상기 논의된 바와 같이, 금속 스킨의 열 또는 플라스마 분무 적용은 툴링 복합 재료에 부적합한, 거친 피팅된(pitted) 표면을 만들 것이다. 유사하게, 탄소 폼에 직접 적용된 비-금속 페이스시트 재료는 툴링에 부적합한 표면을 생산하는 타고난 구조적 문제를 보인다.
- [0076] 본 발명의 바람직한 구체예에서 사용된 바와 같이, 본 발명의 밀봉제는 고 점도 "러빙(rubbing)" 화합물과 유사하다. 즉, 개방 표면 포어로 밀봉 재료의 필러 입자를 작용하고 가능한 완전하게 이들을 채우는 부드러운, 회전 운동으로, 바이 모달의 탄소 폼의 표면에 적용된다. 본 발명의 밀봉제의 적용의 다른 방법은 당업자에 자명할 것이다. 바람직한 구체예에서, 이 필러는 탄소 폼의 포어를 실질적으로 차단하고, 한편 본 발명의 밀봉 재료의 낮은 액체 함량은 탄소 폼으로 밀봉제의 투과의 정도를 제한한다. 바람직하게, 과량의 밀봉제는 폼의 최선으로 가능한 표면 조건을 허락하도록 문질러 제거된다.
- [0077] 이 적용된 밀봉제는 상기 기재된 바와 같이 경화되거나, 약 850°C 이하의 온도에서 베이킹함에 의해 탄화된다. 경화 또는 낮은 온도 탄화 후, 본 발명의 밀봉 재료는 바이 모달의 탄소 폼의 표면에 얇은 층을 형성한다. 밀봉제 층은 약 1000 마이크론 이하의 두께를 가지고, 세룰러(cellular) 탄소 폼 표면에 잘 결합된다. 밀봉제의 이 층은 효과적으로 탄소 폼 표면 형태를 단일체의 미립자 흑연 유사 표면으로 바꾼다. 이 얇은 층은 탄소 폼에 잘 결합되는데, 이는 필러 입자가 구조적 안정성을 제공하기 때문이며, 또한 밀봉제 및 바이 모달의 탄소 폼이 양립가능한 열 팽창 계수를 가지도록, 필러 입자가 수지 성분의 상대적으로 높은 열 팽창 계수(CTE)를 완화하기 때문이다. 이 필러 입자는 또한 탄소 폼으로 침투하는데 이용될 수 있는 밀봉제의 액체 성분의 양을 제한하도록 돋는다. 실러(sealer) 층으로 개질된 표면 형태는 요구되는 곳에 탄소 폼 상에, 상대적으로 진공 밀봉(vacuum tight) 표면을 형성하도록 전형적 몰드 실러로 표면을 추가로 밀봉하는 것을 가능하도록 한다. 바이 모달의 탄소 폼의 밀봉된 표면은 바람직하게는 샌딩(sanded)되거나, 폴리쉬되거나 달리 페이스시트 물질이 적용되기 전에 요구되는 평탄함을 얻도록, 가공 처리된다.
- [0078] 본 발명의 실시에 따라, 툴링 복합 재료에 적합한 본 발명의 물품은 선택된 페이스시트 재료의 스킨을 바이 모달의 탄소 폼의 밀봉된 표면에 적용함에 의해 형성된다. 본 발명의 본 발명의 툴링 물품은 본 발명의 탄소함유 밀봉제의 얇은 층에 결합된, 선택된 페이스시트 재료의 스킨을 포함하며, 여기서 밀봉제는 본 발명의 바이 모달의 탄소 폼에 결합되어 있고, 여기서, 페이스시트 물질의 성분 및 밀봉제의 성분은 페이스시트 재료, 밀봉제 및 바이 모달의 탄소 폼이 양립가능한 열 팽창 계수를 가지도록 선택되며, 여기서 페이스시트 물질의 스킨은 평탄하고, 내구성 있는 툴링 표면을 제공한다. 임의로, 페이스시트 재료의 성분 및 밀봉제의 성분은 페이스시트 재료, 밀봉제 및 바이 모달의 탄소 폼이 양립가능한 전기 전도성 및 열 전달 특성을 가지도록, 선택된다.
- [0079] 본 발명의 구체예의 성분은 본 발명의 툴링 물품의 구체예가 의도된 적용 온도 이하의 온도에서 이의 경화된 상태에서 안정적이다. 바람직하게, 성분은 적어도 약 300°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태에서 안정적이고, 더욱 바람직하게 적어도 약 400°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태에서 안정적이다.
- [0080] 본 발명의 툴링 물품의 하나의 바람직한 구체예의 페이스시트 재료는 Invar 금속 스킨과 같은 금속 스킨을 포함한다. 바람직하게, 페이스시트 재료는 금속 스킨을 형성하는 금속의 분무-증착된 코팅을 포함한다. 더욱 바람직하게, 페이스시트 재료는 금속 스킨을 형성하는 금속의 열 또는 플라스마 분무-증착된 코팅을 포함한다. 그리고 가장 바람직하게, 페이스시트 재료는 플라스마 분무된 Invar 금속 스킨을 포함한다.
- [0081] 본 발명의 임의적 구체예에 따라, 본 발명의 툴링 물품은 페이스시트 재료의 표면에 부착되어 있는 플래시-코팅 물질을 추가로 포함한다. 바람직하게, 플래시 코팅 물질은 금속 스킨에 부착되어 있는 전해질성 피복을 포함하며, 이 피복은 거울과 같은 마무리를 가지는 툴링 표면을 형성한다. 전해질성 피복은 바람직하게 니켈,

크로뮴, 철 및 이들의 합금으로부터 선택된다.

[0082] 본 발명의 툴링 물품의 대안적 바람직한 구체예는 본 발명의 탄소함유 밀봉제의 얇은 층에 부착되어 있는 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료를 포함한다. 본 발명의 임의적 실시에 따라, 본 발명의 탄소함유 밀봉제의 얇은 층은 상기 기재된 본 발명의 바이 모달의 탄소 폼에 부착되어 있지만, 몰드 밀봉제로 추가 밀봉되지 않는다. 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료의 유연한 시트가, 진공 형성 공정에 의해 그 다음에 밀봉제 층에 부착되며, 여기서 진공은 탄소 폼 및 밀봉제 층을 통해 유인된다. 이 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료는 페이스시트 재료 및 두 가지 방식의 탄소 폼이 양립가능한 열 팽창 계수를 가지고록, 그리고 평탄하고, 내구성 있는 툴링 표면을 제공하도록, 선택된다. 본 발명의 대안적 구체예의 이 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료는 본 발명의 툴링 물품이 의도된 적용 온도 이하의 온도에서 이의 경화 상태에서 안정하다. 바람직하게, 이 플라스틱, 수지 함유 물질 또는 탄소-탄소 복합 페이스시트 재료는 적어도 약 300°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태에서 안정하고, 더욱 바람직하게 적어도 약 400°C 이하의 온도에서 이의 경화된 상태에서 안정하다.

[0083] 여러 구체예는 다음을 포함한다:

[0084] - 툴링 복합 재료를 위한 물품으로서 이 물품은: 적어도 약 90%의 포어 부피가 약 10 마이크론 내지 약 150 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함하고, 적어도 약 1%의 포어 부피가 약 0.8 마이크론 내지 약 3.5 마이크론의 직경을 가지는 포어를 포함하도록 포어 분포를 가지는 탄소 폼; 상기 탄소 폼에 부착되어 있는 밀봉제의 층; 및 밀봉제의 층에 부착되어 있는, 툴링 표면을 가지는 스키니 포함하는 물품;

[0085] - 추가로, 이 금속 스키니은 열 또는 플라스마 분무 증착된 금속 또는 플라스미 분무 증착된 Invar 금속을 포함할 수 있다;

[0086] - 추가로, 이 플래시 코팅은 전기분해에 의해 증착된 금속을 포함할 수 있다;

[0087] - 추가로, 이 스키니은 진공-밀봉 툴링 표면을 형성할 수 있다;

[0088] - 또한, 이 스키니 및 탄소 폼은 양립가능한 열 팽창 계수를 가진다;

[0089] - 밀봉제의 층은 단일체의 미립자 흑연 유사 표면을 포함할 수 있다;

[0090] - 밀봉제의 층은 약 1000 마이크론 이하의 두께일 수 있다;

[0091] - 탄소 폼은 일반적으로 단일체이다;

[0092] - 제 1 필러 부분의 입자는 약 120 마이크론 미만의 평균 직경을 가질 수 있다;

[0093] - 제 2 필러 부분의 입자는 약 0.2 내지 약 10 마이크론의 평균 직경을 가진다;

[0094] - 제 1 필러 부분은 밀봉제의 약 12중량% 내지 약 50중량%를 포함한다;

[0095] - 제 2 필러 부분은 밀봉제의 약 8중량% 내지 약 35중량%를 포함한다;

[0096] - 제 1 필러 부분의 입자의 적어도 80%는 약 2 마이크론 내지 약 500 마이크론의 직경이다;

[0097] - 제 1 필러 부분 및 제 2 필러 부분 각각은 탄소함유 입자를 포함한다; 및/또는

[0098] - 제 1 필러 부분은 코크, 석탄 또는 흑연의 입자를 포함하고, 제 2 필러 부분은 카본 블랙의 입자를 포함한다.

[0099] 본 출원에 참조된 모든 인용된 특허 및 공개 문헌은 그대로 본원에 참조로서 통합된다.

[0100] 상기 기재는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있도록 의도된다. 본 기재를 읽은 당업자에 명백한 모든 가능한 변경 및 개조를 상술하도록 의도되지 않는다. 그러나, 다음의 청구 범위에 의해 정의된 모든 이러한 변경 및 개조는 본 발명의 범위에 포함되도록 의도된다. 달리 본문에서 특이적으로 지시하지 아니하다면, 청구항들은 본 발명을 위해 의도된 목적을 충족하는데 효과적인 임의의 배열 또는 서열의 지시된 요소 및 단계를 커버하도록 의도된다.