



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0017553
(43) 공개일자 2010년02월16일

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01) *C08J 9/228* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7025096

(22) 출원일자 2008년04월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년12월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/062017

(87) 국제공개번호 WO 2008/137456

국제공개일자 2008년11월13일

(30) 우선권주장

11/742,807 2007년05월01일 미국(US)

(71) 출원인

그라프텍 인터내셔널 홀딩스 인코포레이티드

미국 오하이오 파르마 스노우 로드 12900 (우:44130)

(72) 발명자

밀러, 더글라스 제이.

미국 44070 오하이오 노쓰 올름스테드 스위트브라이어 드라이브 26553

카스책, 데이비드

미국 44138 오하이오 올름스테드 폴스 라우렐 레인 27057

샤오, 리차드 엘.

미국 44133 오하이오 노쓰 로얄튼 노쓰 스타 드라이브 12731

(74) 대리인

남상선

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 보충물질을 함유한 탄소 발포체

(57) 요약

본 발명은 내부에 함유된 보충물질을 지니는 탄소 발포체 골격을 포함하는 탄소 발포체 복합체로서, 특히, 내구성 및 내수성을 필요로 하는 적용을 포함한 다양한 적용에 유용한 복합체를 개시하고 있다. 본 발명은 또한 그러한 탄소 발포체 복합 물질을 제조하는 방법을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

기공을 지니는 탄소 발포체 및 그러한 탄소 발포체의 기공내의 보충물질을 포함하는 탄소 발포체 복합 물품으로서, 탄소 발포체 복합 물품의 표면 에너지 또는 유체 친화성이 탄소 발포체의 표면 에너지 또는 유체 친화성과 상이한 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 2

제 1항에 있어서, 보충물질이 전기중합 가능한 폴리머인 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 3

제 1항에 있어서, 보충물질이 금속인 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 4

제 1항에 있어서, 보충물질이 흑연화 가능한 발포체 전구체인 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 5

제 1항에 있어서, 보충물질이 촉매인 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 6

제 1항에 있어서, 보충물질이 단지 표면의 두 가지 셀 직경내의 탄소 발포체의 기공을 충전시키는 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 7

제 1항에 있어서, 보충물질이 폴리머 발포체인 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 8

제 6항에 있어서, 폴리머 발포체가 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 부티랄, 폴리우레탄 수지, 폴리스티렌, 아크릴릭, 에폭시, 페놀릭, 폴리이미드, 폴리메틸렌, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리우레탄 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 전구체를 포함하는 탄소 발포체 복합 물품.

청구항 9

모체 탄소 발포체를 제공하고, 기공내에 보충물질을 도입함을 포함하여, 기공과 그러한 기공 내의 보충물질을 지니는 탄소 발포체를 생성시키는 방법으로서,

보충물질/모체 탄소 발포체 복합체가 모체 탄소 발포체의 표면 에너지 또는 유체 친화성과 상이한 표면 에너지 또는 유체 친화성을 지니는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

- 열가소성 폴리머를 탄소 발포체내로 주입시켜 부하된 탄소 발포체를 생성시키고;
 - 사전 설정된 온도에서 부하된 탄소 발포체를 압축하고;
 - 부하되고 압축된 탄소 발포체상의 압력을 해제함을 포함하며;
- 압력의 해제가 탄소 발포체 물품내의 폴리머를 발포되게 하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 단계 a)의 열가소성 폴리머가 소수성 열가소성 폴리머인 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서, 단계 a)의 열가소성 폴리머가 진공 주입에 의해서 주입되는 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서, 단계 a)의 열가소성 폴리머가 압력 충전에 의해서 주입되는 방법.

청구항 14

제 10항에 있어서, 단계 b)의 부하된 탄소 발포체가 적어도 이산화탄소를 함유하는 가스에 의해서 압축되는 방법.

청구항 15

제 10항에 있어서, 탄소 발포체가 흑연 발포체인 방법.

청구항 16

제 9항에 있어서,

a) 발포제(blowing agent)와 사전-혼합된 수지를 탄소 발포체에 주입시켜 부하된 탄소 발포체를 생성시키고;

b) 부하된 탄소 발포체를 가열함을 포함하며;

단계 b)의 가열이 탄소 발포체 물품 내의 수지를 열적으로 유도하여 발포되게 하는 방법.

청구항 17

제 9항에 있어서, 탄소 발포체의 기공내에 금속을 침적시킴을 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발포체의 표면 에너지 또는 유체 친화 특성을 변화시켜서, 예를 들어, 고온 적용을 위한 내구성 및 내수성 물질을 생성시키는 보충물질을 함유하는 탄소 발포체에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 모체 탄소 발포체의 기공내에 추가의 보충물질, 예컨대, 폴리머 발포 물질을 지니는 다공성 구조를 지닌 모체 탄소 발포체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 탄소 발포체 물질을 제조하는 방법을 포함한다.

배경기술

[0002] 탄소 발포체는 최근 높거나 낮은 열 전도성과 결부된 이들의 낮은 밀도 때문에 상당한 관심을 끌고 있다. 통상적으로, 탄소 발포체는 두 가지의 일반적인 경로에 의해서 제조된다. 고도로 흑연화 가능한 발포체가 고압하의 메조상 피치(mesophase pitch)의 열처리에 의해서 생산되고 있다. 이들 발포체는 높은 열 및 전기 전도성을 지니는 경향이 있다. 예를 들어, 클레트(Klett)의 미국특허 제6,033,506호에서는, 메조상 피치가 가열되면서 1000psi의 압력에 주어져서 90 내지 200마이크론 크기 범위의 상호연결된 기공을 함유한 개방-셀 발포체를 생성시키고 있다. 클레트에 따르면, 2800℃로 열처리한 후에, 발포체의 고품 부분이 0.366nm의 층간 공간을 지닌 고도의 결정상 흑연 구조로 발전한다. 발포체는 이전의 발포체(0.53gm/cc의 밀도의 경우 3.4MPa, 또는 500psi)보다 더 큰 압축 강도를 지니는 것으로 강조되고 있다.

[0003] 하드캐슬(Hardcastle) 등의 미국특허 제6,776,936호에서는, 0.678 내지 1.5 gm/cc 범위의 밀도를 지니는 탄소 발포체가 800psi까지의 압력의 몰드에서 피치를 가열함으로써 생성된다. 발포체는 고도로 흑연화성이며 높은 열 전도성(250 W/m² K 정도)을 제공하는 것으로 주장되고 있다.

[0004] 문헌[H. J. Anderson et al. in Proceedings of the 43d International SAMPE Meeting, p756 (1998)]에 따르면, 탄소 발포체가 900℃로의 산화성 열경화 및 탄화에 의해서 메조상 피치로부터 생성되고 있다. 발포체는 다양한 모양 및 39 내지 480마이크론 초과 범위의 기공 직경을 지니는 상호연결된 기공의 개방 셀 구조를 지닌다.

[0005] 문헌[Rogers et al., in Proceedings of the 45th SAMPE Conference, pg 293 (2000)]은 고압하에 열처리하여 2000 내지 3000 psi의 압축 강도(따라서, 약 6000psi/g/cc의 강도/밀도 비)를 지닌 0.35 내지 0.45g/cc 밀도의

물질을 생성시킴으로써 석탄-기재 전구체로부터 탄소 발포체를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 이들 발포체는 1000 마이크론까지에 이르는 기공 크기를 지닌 상호연결된 기공의 개방-셀 구조를 지닌다. 상기된 메조상 피치 발포체와는 달리, 이들은 고도의 흑연화성이 아니다. 최근의 공개문헌에, 이들 유형의 발포체의 성질이 기재되어 있다(High Performance Composites September 2004, pg.25). 발포체는 0.27g/cc의 밀도에서의 800psi의 압축 강도 또는 3000psi/g/cc의 밀도에 대한 강도 비를 지닌다.

[0006] 스틸러(Stiller)의 미국특허 제5,888,469호는 하이드로처리된 석탄 추출물의 압력 열 처리에 의한 탄소 발포체의 생산을 기재하고 있다. 이들 물질은 0.2 내지 0.4gm/cc의 밀도의 경우 600psi의 높은 압축 강도(1500 내지 3000 psi/g/cc의 강도/밀도 비)를 지니는 것으로 청구되고 있다. 상기 특허는 이들 발포체가 흑연화성이 아닌 유리질 탄소 또는 유리 성질을 지니는 발포체보다 더 강함을 제시하고 있다.

[0007] 탄소 발포체는 또한 폴리머 또는 폴리머 전구체 배합물의 직접적인 탄화에 의해서 생성될 수 있다. 미첼(Mitchell)의 미국특허 제3,302,999호는 공기중 200 내지 255℃에서 폴리우레탄 폴리머 발포체를 가열하고 900℃의 불활성 대기중에서 탄화시킴으로써 탄소 발포체를 제조함을 기재하고 있다. 이들 발포체는 0.085 내지 0.387g/cc의 밀도 및 130 내지 2040psi의 압축 강도(1529 내지 5271 psi/g/cc의 강도/밀도의 비)를 지닌다.

[0008] 드뢰지(Droege)의 미국특허 제5,945,084호는 히드록실화된 벤젠과 알데하이드(페놀성 수지 전구체)로부터 유도된 유기 겔을 열처리함에 의한 개방-셀 탄소 발포체의 제조를 기재하고 있다. 발포체는 0.3 내지 0.9 g/cc의 밀도를 지니며, 2 내지 50nm의 크기 범위를 지닌 작은 메조기공으로 구성된다.

[0009] 문헌[Mercuri et al., Proceedings of the 9th Carbon Conference, pg.206 (1969)]에서는 페놀계 수지의 열분해에 의해서 탄소 발포체를 제조하고 있다. 0.1 내지 0.4 gm/cc의 밀도 범위를 지닌 발포체의 경우, 압축 강도 대 밀도 비는 2380 내지 6611 psi/g/cc이다. 기공은 0.25gm/cc의 밀도를 지닌 탄소 발포체의 경우 모양이 약 25 내지 75 마이크론의 기공 직경을 지닌 타원형이었다.

[0010] 스탠키에비츠(Stankiewicz)의 미국특허 제6,103,149호는 0.6 내지 1.2의 제어된 중형비를 지닌 탄소 발포체를 제조하고 있다. 특허권자는 사용자가 종종 우수한 성질을 위한 완전히 등방성인 발포체, 이상적으로는, 1.0의 중형비를 지닌 발포체를 요구함을 지적하고 있다. 개방-셀 탄소 발포체는 폴리우레탄 발포체에 탄화수지를 함침시킨 다음, 열 경화 및 탄화시킴으로써 생성된다. 따라서, 본래의 폴리우레탄 발포체의 기공 중형비는 1.3 내지 1.4에서 0.6 내지 1.2로 변화된다.

[0011] 유리하게는, 탄소 발포체는 폴리머 발포체 블록, 특히, 불활성 대기 또는 공기-배제된 대기중에서 탄화되는 페놀계 발포체 블록으로부터 생성될 수 있다. 이러한 블록은 고온 적용에 충분한 밀도, 압축 강도 및 밀도에 대한 압축 강도의 비를 지닌 탄소 발포체를 생성시킨다. 추가로, 이들의 특성은 폴리머 발포체 블록의 탄화를 통해서 생성된 탄소 발포체가 고온 적용, 예컨대, 복합 툴링(composite tooling)에 사용되게 하며, 또한, 발포체가 요구된 크기 및 형태로 생성되게 하거나 특성의 크기 및 모양을 위해서 가공되게 한다. 우수한 탄소 발포체 및 폴리머 블록의 탄화를 통해서 이를 제조하는 방법이 미국특허출원 공보 제20060086043호에 기재되어 있으며, 이의 공개사항이 본원에서 참조로 통합된다.

[0012] 탄소 발포체를 생성시키는 기술이 더 확산되고 더 잘 이해하게 되면서, 탄소 발포체의 기공에 추가의 재료를 제공하고자 하는 다양한 노력이 이루어지고 있다. 머다이(Murdie) 등의 미국특허 제6,323,160호는 치밀화된 탄소 발포체로부터 제조된 탄소/탄소 복합 물질의 제조를 기재하고 있다. 머다이 등의 특허는 탄소성 재료의 첨가에 의해서 후속적으로 치밀화되는 개방 셀 탄소 발포체 프리폼(preform)으로부터 제조되는 복합 물질을 기재하고 있다. 특히, 탄소 발포체는 화학기상증착, 열간등압성형(Hot Isostatic Pressing), 가압 함침 탄화(pressurized impregnation carbonization), 진공 압력 침투(vacuum pressure infiltration), 피치 또는 수지 주입, 또는 이들 치밀화 공정의 조합에 의해서 치밀화될 수 있다.

[0013] 불행하게도, 종래 기술에 의해서 생성된 대부분의 탄소 발포체 및 개질된 탄소 발포체는 다양한 고온 적용에 요구되는 품질을 지니지 못한다. 많은 탄소 발포체는 높은 상대습도의 환경을 포함한 습한 환경에 노출되는 경우에 수분 흡수의 문제를 지니고 있다. 또한, 아직 완전히 연구되지 않은 광범위하게 다양한 상이한 성질을 지닌 탄소 발포체 물질을 생성시킬 가능성이 존재하다.

[0014] 따라서, 요구되는 것은 유체 투과에 대한 저항을 포함한 다양한 표면 에너지 및/또는 유체 친화성을 제공하는 보충물질이 도입되어 광범위한 범위의 적용에 적합한 보충물질을 함유한 탄소 발포체를 제공하는 조절 가능한 셀 구조를 지닌 탄소 발포체이다. 사실, 아주 광범위한 범위의 특성을 지니는 탄소 발포체를 생성시키는 능력이 상이한 환경 조건에서의 탄소 발포체의 사용에 필요한 것으로 밝혀졌다. 또한 보충물질을 함유한 탄소 발포

체를 생성시키는 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0015] 발명의 요약

[0016] 본 발명은, 특정의 적용을 위한 보충물질과 기재 탄소 발포체의 복합체의 표면 에너지 또는 유체 친화성을 조절할 수 있는 능력으로 인해서, 광범위하게 다양한 적용에서 독특하게 사용될 수 있는 보충물질을 함유한 탄소 발포체를 제공한다. 본 발명의 발포체 복합체는 이전에는 없었던 강하지만 비교적 경량특성의 조합을 제공하도록 하는 밀도, 압축 강도 및 압축 강도 대 밀도 비를 나타내는 탄소 발포체 골격(본원에서 모체 발포체로 일컬어지기도 함)을 지닌다. 또한, 비교적 구형인 크고 작은 기공의 조합을 지닌 모체 발포체의 모놀리틱 특성(monolithic nature) 및 바이모달 셀 구조(bimodal cell structure)가 용이하게 가공될 수 있는 요구된 크기 및 형태로 생성될 수 있는 탄소 발포체 골격을 제공한다.

[0017] 더욱 특히, 본 발명의 복합체의 탄소 발포체 골격은 입방 센티미터당 약 0.05 내지 약 0.4g의 밀도(g/cc)를 지니며, 압축 강도는 평방인치당 약 2000파운드(psi)(예를 들어, ASTM C695로 측정하는 경우) 이상이다. 고온 적용에서 사용하기 위한 경우의 발포체의 중요한 특성은 밀도에 대한 강도의 비율이다. 많은 그러한 적용의 경우에, 약 5000psi/g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 약 7000psi/g/cc 이상의 밀도에 대한 강도의 비율이 요구된다.

[0018] 탄소 발포체 골격은 요구된 높은 압축 강도를 제공하도록 비교적 균일한 기공 분포를 지닌다. 또한, 기공은 비교적 등방성이어야 하며, 이는 기공이 비교적 구형임을 의미하여, 기공이, 평균적으로, 약 1.0(이는 완전한 구형의 기하형태를 나타낸다) 내지 약 1.5의 종횡비, 더욱 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.25의 종횡비를 지니는 의미를 지닌다. 종횡비는 어떠한 기공의 장축을 그의 단축으로 나눔으로써 결정된다.

[0019] 발포체는 약 65% 내지 약 95%, 더욱 바람직하게는 약 70% 내지 약 95%의 전체 기공율을 지닌다. 또한, 바이모달 기공 분포, 즉, 주요 분획이 큰 크기의 기공이며 소량의 분획이 작은 크기의 기공인 두 가지의 평균 기공 크기의 조합을 지니는 것이 아주 유리함이 밝혀졌다. 바람직하게는 기공중, 기공 용적의 약 90%이상, 더욱 바람직하게는 기공 용적의 약 95% 이상이 더 큰 크기 분획이어야 하며, 기공 용적의 약 1% 이상, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 10%가 작은 크기 분획이어야 한다.

[0020] 탄소 발포체 골격 내의 바이모달 기공 분포중의 큰 기공 분획은 그 직경이 약 10 내지 약 150마이크론, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 95마이크론, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 95마이크론이어야 한다. 작은 기공 분획은 약 0.8 내지 약 3.5 마이크론, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 2 마이크론의 직경을 지니는 기공을 포함해야 한다. 탄소 발포체 골격의 특성은 탄소 발포체 골격의 내부 구조내에 보충물질의 투과를 허용하는 개방 셀 디자인의 구조를 제공한다.

[0021] 유리하게는, 탄소 발포체 골격을 생성시키기 위해서, 폴리머 발포체 블록, 특히, 페놀계 발포체 블록이 약 500℃, 더욱 바람직하게는 약 800℃에서 약 3200℃에 이르는 범위일 수 있는 온도에서 불활성 또는 공기-배제된 대기중에서 탄화되어 보충물질의 후속 침투를 위한 탄소 발포체를 형성시킨다.

[0022] 보충물질은 바람직하게는 탄소 발포체 골격의 기공 내부에 위치하여 발포체의 유체 친화 특성을 향상시키거나 변경시키는 폴리머 발포체이다. 모노머 전구체, 예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌 또는 폴리이미드가 발포체 골격의 기공 내부에서 발포될 수 있다. 대안적으로, 폴리올레핀, 예컨대, 디아조 전구체로부터의 폴리메틸렌이 탄소 발포체 골격의 기공 내부에서 자발적으로 성장하도록 사용될 수 있다. 추가로, 탄소 발포체 골격 내부에서 후속적으로 형성되는 폴리머 전구체가 탄소 발포체 복합체의 의도된 적용에 따라 상이한 성질을 지닐 수 있다. 탄소 발포체 골격의 기공은 내부가 전기중합 가능한 폴리머에 의해서, 금속의 전착(electrodeposition)에 의해서 또는 금속의 무전해 도금(electroless deposition)에 의해서 코팅되거나 충전될 수 있다. 추가로, 흑연화 가능한 전구체가 탄소 발포체 골격의 기공내에서 발포되어 열 및 전기 절연성 발포체를 더 전도성이 되게 할 수 있다. 또한, 탄소 발포체 골격 내부에서 형성되는 보충물질은 발포되는 경우에 중금속 분리 또는 가스 분리를 위한 고온 내구성 필터를 생성시킬 수 있는 촉매 물질을 함유할 수 있다.

[0023] 따라서, 본 발명의 목적은 다양한 적용에서 사용될 수 있게 하는 특성을 지닌 탄소 발포체 복합 물질이다.

[0024] 본 발명의 또 다른 목적은 고온 적용에 충분한 밀도, 압축 강도 및 밀도에 대한 압축 강도 비율을 지니는 탄소 발포체 골격을 지닌 탄소 발포체 복합체이다.

[0025] 본 발명의 또 다른 목적은 상호연결된 다공성을 제공하도록 하는 다공성 및 셀 구조 및 기공의 분포를 지닌 탄

소 발포체 골격을 지녀서 보충물질이 탄소 발포체의 골격 구조의 내부로 삽입될 수 있게 하는 탄소 발포체 복합체이다.

- [0026] 본 발명의 또 다른 목적은 요구된 크기 및 형태로 생성될 수 있으며, 큰 탄소 발포체 구조물을 제공하도록 용이하게 가공되고 결합될 수 있는 탄소 발포체 골격을 지닌 탄소 발포체 물질이다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 추가의 목적은 탄소 발포체 골격의 기공 내부에 위치하여 모체 탄소 발포체의 유체 친화 성질을 변화시키는 폴리머 발포체이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 목적은 탄소 발포체 골격의 기공 내부에서 발포되어 더 단단하거나 더욱 내수성인 탄소 발포체 물질을 생성시킬 수 있는 모노머 전구체이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 목적은 탄소 발포체 골격의 기공을 충전시켜서 더욱 절연성이거나, 더욱 전도성이거나 더욱 촉매 활성이게 함을 포함한 다양한 성질을 제공하도록 사용될 수 있는 보충물질이다.
- [0030] 본 발명의 추가의 목적은 기공을 지니며 그러한 기공내에 보충물질을 지닌 탄소 발포체를 생성시키는 방법이다.
- [0031] 당업자에게는 하기 설명을 검토하여 보면 자명하게 될 이들 특징 및 그 밖의 특징은 탄소 발포체의 기공내로 삽입되고 그에 후속하여 탄소 발포체 골격 내부에서 발포되어 특징의 적용에 맞춰진 물리적인 성질을 지닌 물질을 생성시키는 모노머 전구체를 탄소 발포체 골격으로 형성된 탄소 발포체 복합체에 제공함으로써 달성될 수 있다. 보충물질을 지닌 본 발명의 탄소 발포체는 유리하게는 약 0.05 내지 약 0.4의 밀도, 약 2000psi 이상의 압축 강도 및 약 65% 내지 약 95%의 기공율을 지니는 탄소 발포체 골격을 지닌다. 보충물질을 지닌 탄소 발포체를 생성시키는데 사용되는 탄소 발포체 골격의 기공은, 평균적으로, 약 1.0 내지 약 1.5의 종횡비를 지닌다.
- [0032] 바람직하게는 기공용적 약 90%이상의 기공은 약 10 내지 약 150 마이크론의 직경을 지니며; 사실, 가장 바람직하게는, 기공용적 약 95% 이상의 기공이 약 25 내지 약 95 마이크론의 직경을 지닌다. 유리하게는, 기공용적 약 1% 이상의 기공은 약 0.8 내지 약 3.5 마이크론의 직경을 지니며; 더욱 바람직하게는, 기공용적 약 2% 내지 약 10%의 기공이 약 1 내지 약 2 마이크론의 직경을 지닌다.
- [0033] 탄소 발포체 골격의 기공을 충전시키는데 사용된 보충물질은 탄소 발포체의 기공 내부에서 발포되어 탄소 발포체 골격의 유체 친화성 또는 표면 에너지 특성을 변경시키는 모노머 전구체 또는 발포 가능한 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 추가적으로, 보충물질은 탄소 발포체 물질의 전도성을 개선시킬 수 있는 전기중합 가능한 폴리머 뿐만 아니라 탄소 발포체 재료가 더욱 열전도성 및 더욱 전기 전도성이 되게 하는데 사용될 수 있는 흑연화 가능한 전구체를 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 발포체는 먼저 불활성 대기 또는 공기-배제된 대기중에서 폴리머 발포체 물품, 특히 페놀계 발포체를 탄화시켜서 탄소 발포체 골격(본원에서 탄소 발포체 기체 또는 모체 탄소 발포체로도 일컬어짐)을 생성시킴으로써 생성될 수 있다. 이어서, 보충물질이 탄소 발포체 골격의 기공내로 삽입되고, 압축 기술(pressurization technique)을 통해서 또는 열 유도 발포에 의해서 발포될 수 있다.
- [0035] 상기 일반적인 설명 및 이하 상세한 설명 둘 모두는 본 발명의 구체예를 제공하고 있으며, 청구된 본 발명의 특징 및 특성에 대한 이해의 개요 또는 기초를 제공하도록 의도됨을 이해해야 한다.
- [0036] 바람직한 구체예에 대한 상세한 설명
- [0037] 본 발명에 따른 탄소 발포체 골격으로 사용하기 위한 탄소 발포체는 폴리머 발포체, 예컨대, 폴리우레탄 발포체 또는 페놀계 발포체로부터 제조되며, 페놀계 발포체가 바람직하다. 페놀계 수지는 페놀과 포름알데하이드의 반응생성물을 기초로 한 광범위하게 다양한 구조로 구성되는 큰 부류의 폴리머 및 올리고머이다. 페놀계 수지는 산성 또는 염기성 촉매의 존재하에 페놀 또는 치환된 페놀을 알데하이드, 특히 포름알데하이드와 반응시킴으로써 제조된다. 페놀계 수지 발포체는 개방 및 폐쇄된 셀로 구성된 경화된 시스템이다. 이러한 수지는 일반적으로 다양할 수 있지만 바람직하게는 약 2:1인 포름알데하이드:페놀 비로 수산화나트륨에 의해서 촉매화된 수성 레졸(resole)이다. 유리 페놀 및 포름알데하이드 함량은 낮을 것이지만, 우레아(urea)가 포름알데하이드 스캐빈저(scavenger)로서 사용될 수 있다.
- [0038] 발포체는 수지의 수분 함량을 조절하고, 계면활성제(예, 에톡실화된 비이온성 계면활성제), 발포제(예, 펜탄, 메틸렌 클로라이드, 또는 클로로플루오로카본), 및 촉매(예, 톨루엔설폰산 또는 페놀설폰산)를 첨가함으로써 제조된다. 설폰산이 반응을 촉진시키면서, 발열이 수지중에 에멀션화된 발포제가 증발되게 하고 발포체를 팽창시킨다. 계면활성제는 셀 크기뿐만 아니라 개방-대-폐쇄 셀 단위의 비를 조절한다. 배치 공정 및 연속 공정 둘

모두가 이용된다. 연속 공정에서, 기계는 연속 폴리우레탄 발포체를 위해서 사용된 기계와 유사하다. 발포체의 성질은 주로 밀도 및 셀 구조에 좌우된다.

- [0039] 바람직한 페놀은 레조르시놀(resorcinol)이지만, 알데하이드와 축합 생성물을 형성시킬 수 있는 종류의 다른 페놀이 또한 사용될 수 있다. 그러한 페놀은 일가 페놀 및 다가 페놀, 피로카테콜(pyrocatechol), 하이드로퀴논, 알킬 치환된 페놀, 예컨대, 크레졸 또는 자일레놀; 다핵 일가 또는 다가 페놀, 예컨대, 나프톨, p,p'-디히드록시디페닐 디메틸 메탄 또는 히드록시안트라센을 포함한다.
- [0040] 발포체 출발 물질을 제조하는데 사용된 페놀은 또한 페놀과 동일한 방법으로 알데하이드와 반응할 수 있는 비-페놀계 화합물과 함께 사용될 수 있다.
- [0041] 용액으로 사용하기에 바람직한 알데하이드는 포름알데하이드이다. 다른 적합한 알데하이드는 동일한 방식으로 페놀과 반응하는 알데하이드이다. 이들에는, 예를 들어, 아세트알데하이드 및 벤즈알데하이드가 포함된다.
- [0042] 일반적으로, 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 페놀 및 알데하이드는 본원에서 그 개시사항이 참조로 통합되는 미국특허 제3,960,761호 및 제5,047,225호에 기재된 것들이다.
- [0043] 본 발명의 물질을 위한 탄소 발포체 골격의 생산에서 출발물질로서 사용되는 폴리머 발포체는 형성되어야 하는 탄소 발포체 골격에 대한 요구된 최종 밀도를 반영하는 초기 밀도를 지녀야 한다. 달리 설명하면, 폴리머 발포체는 약 0.1 내지 약 0.6g/cc의 밀도, 더욱 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 0.4g/cc의 밀도를 지녀야 한다.
- [0044] 폴리머 발포체를 탄소 발포체로 전환시키기 위해서, 폴리머 발포체는 불활성 대기 또는 공기-배제된 대기중에서, 예컨대, 질소의 존재하에, 약 500℃, 바람직하게는 약 800℃ 이상으로부터 약 3200℃에 이르는 온도로 가열함으로써 탄화된다. 가열 속도는 폴리머 발포체가 수 일의 기간에 걸쳐서 요구된 온도가 되게 조절되어야 하며, 그 이유는 폴리머 발포체가 탄화 동안 약 50% 또는 그 초과만큼 많이 수축할 수 있기 때문이다. 효과적인 탄화를 위해서 폴리머 발포체 조각을 균일하게 가열하는 것에 주의해야 한다.
- [0045] 불활성 환경 또는 공기-배제된 환경에서 가열된 폴리머 발포체의 사용에 의해서, 출발 폴리머 발포체의 적절한 밀도, 그러나, 약 2000psi의 압축 강도, 및 현저하게는, 약 5000psi/g/cc 또는 그 초과, 더욱 바람직하게는 약 7000psi/g/cc 이상일 수 있는 강도 대 밀도 비를 지니는 비-흑연화 유리질 탄소 발포체가 얻어진다. 탄소 발포체는, 평균적으로, 약 1.0 내지 약 1.5, 더욱 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.25의 중형비를 지닌 등방성 기공의 비교적 균일한 분포를 지닌다.
- [0046] 생성되는 탄소 발포체는 약 65% 내지 약 95%, 더욱 바람직하게는 약 70% 내지 약 95%의 전체 기공율을 지닌다. 전형적으로는, 기공율 및 각각의 기공 크기 및 모양과 같은 특성은 광학적으로, 예컨대, 명시야 조명을 이용한 에폭시 현미경 마운트(epoxy microscopy mount)의 사용에 의해서 측정되며, 미국 매릴랜드 실버 스프링스 소재의 미디어사이버네틱(MediaCybernetic)으로부터 구입할 수 있는 이미지-프로 소프트웨어(Image-Pro Software)와 같은 시판중의 소프트웨어를 사용하여 결정할 수 있다.
- [0047] 대안적으로, 본 발명의 재료의 탄소 발포체 골격을 위한 탄소 발포체는 고압하의 매조상 피치의 열처리에 의해서 생성될 수 있다. 탄소 발포체를 생성시키는 이러한 방법은 보충 물질을 탄소 발포체의 내부 기공내로 함침 시키기에 적합하게 하는 고도로 상호연결된 기공을 지닌 개방 셀 발포 구조를 지닌 탄소 발포체를 생성시킨다.
- [0048] 탄소 발포체 골격의 기공을 충전시키도록 선택된 보충물질은 본 발명의 탄소 발포체 복합체에 상이한 특성을 부여할 수 있는 다양한 전구체로부터 선택될 수 있다. 한 가지 그러한 보충 물질은 본 발명의 탄소 발포체 물질에 안정하고 강한 전기-전도 특성을 제공하는 전기중합 가능한 폴리머이다. 추가로, 보충물질은 탄소 발포체 골격의 기공내로 금속의 침적을 포함할 수 있다. 특히, 침적은 화학적 용해조내의 금속 이온의 환원에 의한 탄소 발포체 골격의 기공의 내부 표면상으로의 전도성 물질의 무전해 도금을 포함할 수 있다. 또한, 전도성 물질은 전착에 의해서 탄소 발포체 골격의 기공내로 침적될 수 있으며, 그러한 전착에서, 전도성 물질의 환원이 탄소 발포체 골격의 기공의 내부 표면상의 전도성 물질의 전착을 유도한다.
- [0049] 또 다른 구체예에서, 보충물질은 탄소 골격의 기공내에서 발포되어 본 발명의 물질이 더욱 열 전도성이 되게 하고 더욱 전기 전도성이 되게 하는 흑연화 가능한 전구체일 수 있다. 그러한 전구체는 페놀계 발포체 뿐만 아니라 충분한 열 노출시에 탄소질 물질로 전환될 수 있는 매조상 피치 물질 둘 모두를 포함한다. 바람직한 구체예에서, 전구체는 합성 열경화성 수지, 예컨대, 노볼락 및 레졸 둘 모두를 포함한 페놀 포름알데하이드 수지이다.
- [0050] 보충물질은 또한, 탄소 발포체 골격내로 통합된 후에 촉매 성질을 본 발명의 물질에 제공하는 다양한 촉매를 포함할 수 있다. 이들 촉매는 균일 또는 불균일 촉매로서 사용하기 위한 본 기술분야의 전문가에게는 공지된 전

이금속을 포함할 수 있다. 추가로, 보충물질은 본 발명의 탄소 발포체 물질이 증금속 분리에 사용되게 할 수 있는 촉매 복합체를 함유할 수 있다.

[0051] 탄소 발포체 골격의 기공 내부에 사용하기 위한 보충물질은 대부분 탄소 발포체 골격의 기공 내부에서 발포될 수 있는 모노머 전구체이다. 이들 전구체는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 부티랄, 폴리우레탄 수지, 폴리스티렌, 아크릴릭, 에폭시, 페놀릭, 폴리이미드, 폴리메틸렌, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리우레탄 및 이들의 조합물을 포함한다. 이들 전구체가 탄소 발포체 골격의 기공내에 있는 경우, 전구체는 다양한 방법을 통해서 발포될 수 있다. 예를 들어, 디아조 전구체로부터의 폴리메틸렌이 탄소 발포체 골격의 기공 내부에서 자발적으로 발포될 수 있다.

[0052] 폴리머 발포체를 생성시키기 위한 이들 전구체의 사용은 상이한 환경에서 탄소 발포체 재료의 사용과 연관된 다양한 문제를 해소시킨다. 예를 들어, 본 발명의 발포체 물질은 탄소 발포체 골격에 상당한 중량을 부가하지 않으면서 더욱 내수성이 되게 하고 또한 더욱 내구성이 되게 할 수 있다. 추가로, 폴리머 발포체 내에 촉매 또는 전도성 원소와 같은 다양한 물질을 포함함으로써, 본 발명의 탄소 발포체 복합체는 다양한 새로운 성질을 지니면서 생성된다.

[0053] 바람직하게는 탄소 발포체 골격의 다수의 기공은 상기된 모노머 전구체중 하나로부터의 밀폐된 셀 폴리머 발포체로 충전된다. 탄소 발포체의 기공내에 보충물질을 함유하는 탄소 발포체를 생성시키는 바람직한 구체예에서, 열가소성 폴리머가 사용된다. 폴리머는 폴리머가 탄소 발포체 골격의 기공을 충전하도록 탄소 발포체내로 주입된다. 후속하여, 부하된 탄소 발포체 물질은 미리-설정된 온도에서 압축되어 가스가 전구체 물질내에 용해되게 한다. 이어서, 압력이 해제되어서 전구체내에서 용해된 가스가 용해되지 않은 상태가 되게 하고, 그에 의해서, 탄소 발포체 골격의 기공내의 전구체 물질을 발포시킨다. 기공과 기공내의 보충물질을 지니는 탄소 발포체를 생성시키는 이러한 공정에 사용된 전구체는 소수성의 열가소성 폴리머, 예컨대, 폴리스티렌을 포함할 수 있다.

[0054] 이러한 공정에서 사용된 전구체는 진공 주입을 통해서 탄소 발포체 골격의 기공내로 주입될 수 있으며, 그러한 진공 주입에서, 진공은 보충물질을 탄소 발포체 골격의 기공내로 끌어당기는데 이용된다.

[0055] 추가의 구체예에서, 폴리올레핀과 같은 열가소성 폴리머가 압력 구배에서의 차이를 이용하여 보충물질을 탄소 발포체 골격의 기공내로 이동시키는 압력 충전에 의해서 탄소 발포체 골격의 기공내로 삽입될 수 있다.

[0056] 전구체 보충 물질을 함유하는 탄소 발포체 골격의 압축은 이산화탄소를 함유하는 가스에 의할 수 있다. 이러한 가스는 또한 전구체 물질의 발포를 촉진하는 내부 화학적 발포체로서 사용하기 위한 히드로클로로플루오로카본 뿐만 아니라, 탄화수소, 예컨대, 헥산을 포함할 수 있다.

[0057] 또 다른 추가의 구체예에서, 기공과 그 내부에 포함된 보충물질을 지니는 탄소 발포체가 액체 탄화수소와 사전 혼합된 수지를 탄소 발포체 골격내로 주입하고, 후속하여 액체 탄화수소와 사전 혼합된 수지를 함유한 탄소 발포체를 가열하여 탄소 발포체 골격내의 수지를 열적으로 유도하여 발포시킴으로써 생성될 수 있다. 헥산과 사전 혼합된 수지로 발포체 골격을 충전시킨 후에, 온도를 상승시켜 반응 수지의 열 유도된 발포를 개시시킨다. 그러한 수지는 폴리우레탄 뿐만 아니라, 페놀알데하이드 수지, 예컨대, 노볼락 및 레졸을 포함할 수 있다. 임의로, 보충물질만이 탄소 발포체의 외부 기공을 점유하도록 탄소 발포체 골격의 최외곽 부분에 삽입될 수 있다. 이러한 기술은 개방 내부 기공을 유지시키면서 외부가 밀봉되는 탄소 발포체 복합 물질을 생성시킨다. 더욱 특히, 보충물질이 탄소 발포체 골격의 표면에서의 기공들에만 제공될 수 있으며; 대안적으로는, 보충물질이 표면의 두 가지 셀 직경내의 기공에 제공되어 골격 내로의 유체 수송에 대한 블록 또는 화학적 억제체로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 수지 또는 다른 시멘트 재료가 적층체를 형성시키기 위해서 또는 발포체를 밀봉시키기 위해서 모체 발포체의 표면에 적용되는 경우, 보충물질이 발포체의 내부 기공내로의 수지의 바람직하지 않은 침투를 방지할 수 있다.

[0058] 상기된 공정 및 물품은 보충물질을 함유하는 탄소 발포체로서 본 발명의 물질을 설명하고 있지만, 탄소 발포체 물품은 또한 흑연 발포체일 수 있다.

[0059] 따라서, 본 발명의 실시예에 의해서, 전에 인식되지 않은 특성을 지니는 본 발명의 발포체가 제조된다. 보충물질을 함유하는 이들 탄소 발포체는 탄소 발포체에 다양한 물리적 및 화학적 특성을 부여할 수 있는 보충물질을 함유하면서 의외로 높은 압축 강도 대 밀도를 나타낸다. 바람직한 구체예에서, 보충물질은 발포체의 능동적 및 수동적 습윤화 둘 모두를 감소시키기 위해서 모체 탄소 발포체의 유체 친화성을 변화시키는 작용을 한다.

[0060] 본원에서 참조된 모든 인용 특허 및 공보의 개시사항이 본원에서 참조로 통합된다.

[0061] 상기 설명은 본 분야의 전문가가 본 발명을 실시할 수 있게 하고자 하는 것이다. 이러한 설명은 당업자에게는 본원의 설명에 의해서 자명하게 될 모든 가능한 변화 및 변형까지 상세하게 기재하지는 않는다. 그러나, 모든 그러한 변화 및 변형은 첨부된 청구범위에 의해서 정의되는 본 발명의 범위내에 포함되는 것으로 이해해야 한다. 청구범위는, 문장내에서 특별히 반대로 나타내지 않는 한, 본 발명에서 의도한 목적과 부합되게 효과적인 어떠한 배열 또는 순서에서의 지시된 구성요소 및 단계를 포함하도록 의도되고 있다.