



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월16일

(11) 등록번호 10-1494020

(24) 등록일자 2015년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 9/26 (2006.01) C08J 9/22 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) B29C 33/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7015265

(22) 출원일자(국제) 2007년12월21일

심사청구일자 2012년12월20일

(85) 번역문제출일자 2009년07월21일

(65) 공개번호 10-2009-0104052

(43) 공개일자 2009년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/026223

(87) 국제공개번호 WO 2008/079365

국제공개일자 2008년07월03일

(30) 우선권주장

60/876,890 2006년12월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05510395 A

Journal of Applied Polymer Science, Vol 93,
P1711-1718, 2004

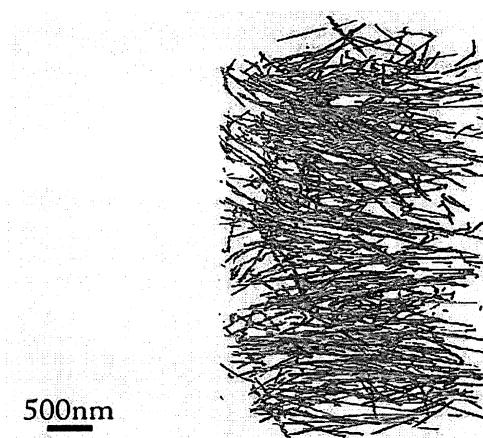
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 다공성 불용융성 종합체 부품

(57) 요 약

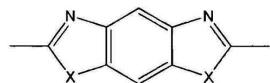
다공성 불용융성 종합체(IP) 부품은, 0.2 내지 10 부피%의, 바람직하게는 짧은 길이를 갖는 유기 섬유를 미립자 IP에 혼입하고, 혼합물을 압력 및 선택적으로 가열 하에 압밀시킨 다음, 섬유를 "번 오프"함으로써 제조된다. 섬유가 번 오프된 후, 생성된 부품은 통상적으로 유기 섬유의 형상을 유지하는 기공이 길게 된 다공도를 갖는다. 이들 부품은 (이들이 통상적으로 흡수하는) 수분에 노출된 다음에 급속 가열되는 경우, 이들은 물의 증발로부터 블리스터링하지 않는 경향이 있다. 이는 이들 부품이 항공기 (제트) 및 기타 엔진과, 갑작스런 온도 증가가 일어날 수 있는 기타 응용을 위한 부품으로서 유용하게 되도록 한다.

대 표 도 - 도1

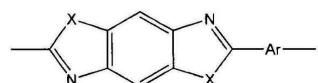
특허청구의 범위

청구항 1

폴리이미드, 폴리(p-페닐렌), 및 하기 화학식의 반복기를 갖는 중합체로부터 선택되는 불용융성 중합체를 포함하는 부품으로서,



및



(식 중, X는 NH, N-페닐, O (산소) 또는 S (황)이고, Ar은 p-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌 또는 1,4-나프틸일렌임)

상기 중합체는 0.2 내지 5 부피% 범위로 존재하는 공극(void)들을 포함하고, 상기 부피% 공극은 다공성 부품을 형성할 때 불용융성 중합체와 제2 중합체의 혼합물에서, 이들 중합체 둘 모두가 완전히 압밀된다고 가정시, 제2 중합체가 차지하는 부피를 의미하며,

상기 제2 중합체는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 아크릴 중합체, 셀룰로오스 아세테이트 또는 셀룰로오스성 중합체 중 하나 이상이고,

상기 공극은 원형 단면을 갖는 튜브 형상으로 길게 되어 있으며,

상기 공극의 최장 치수 대 상기 공극의 최소 치수의 비는 적어도 10:1인 부품.

청구항 2

제1항에 있어서, 불용융성 중합체가 폴리이미드인 부품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공극들이 1.0 내지 5.0 부피% 범위로 존재하는 부품.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 부품이 그의 최소 단면 치수에서 적어도 2 mm 두께인 부품.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 공극들이 평행이 아닌 부품.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 불용융성 중합체가 적어도 하나의 충전제, 적어도 하나의 보강제, 적어도 하나의 안료, 적어도 하나의 윤활제, 또는 그 조합을 추가로 포함하는 부품.

청구항 7

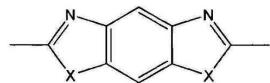
제1항 또는 제2항의 부품을 포함하는, 제트 엔진 부품.

청구항 8

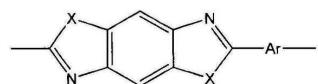
공극들을 갖는 불용융성 중합체를 포함하는 부품의 제조 방법으로서,

(a) 불용융성 중합체의 입자를 0.2 내지 5 부피%의 제2 중합체와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 -

상기 불용융성 중합체는 폴리이미드, 폴리(p-페닐렌), 및 하기 화학식의 반복기를 갖는 중합체로부터 선택되고,



및



(식 중, X는 NH, N-페닐, O (산소) 또는 S (황)이고, Ar은 p-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌 또는 1,4-나프탈일렌임)

상기 부피%는 상기 불용융성 중합체와 상기 제2 중합체의 총 부피를 기준으로 하고,

상기 제2 중합체는 원형 단면을 갖는 튜브 형상의 긴 단편(piece)의 형태이고, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 아크릴 중합체, 셀룰로오스 아세테이트 또는 셀룰로오스성 중합체 중 하나 이상이며,

상기 단편의 최장 치수 대 상기 단편의 최소 치수의 비는 적어도 10:1임 - ;

(b) 상기 혼합물이 압력을 받게 하여 부품을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 제2 중합체를 번 오프(burn off)하는 온도로 상기 부품을 가열하는 단계를 포함하며, 단, 상기 불용융성 중합체는 제2 중합체가 번 오프되는 온도보다 높은 분해점을 갖는,

부품의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 불용융성 중합체가 폴리이미드인, 부품의 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 부품이 그의 최소 단면 치수에서 적어도 2 mm 두께인, 부품의 제조 방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 긴 단편이 평행이 아닌, 부품의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (a)의 혼합물이 불용융성 중합체 중의 제2 중합체의 균일한 분산물인, 부품의 제조 방법.

청구항 14

제8항 또는 제9항에 있어서, 제2 중합체가 섬유인, 부품의 제조 방법.

청구항 15

삭제

명세서

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

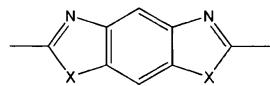
[0002] 본 출원은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 2006년 12월 22일자로 출원된 미국 가출원 제60/876,890호의 이익을 청구한다.

기술 분야

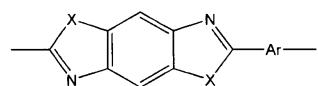
[0003] 조절된 소량의 다공도(porosity)를 포함하는 다공성 불용융성 중합체 부품은, 바람직하게는 기공(pore)이 긴 경우, 예를 들어 원통형인 경우, 수분을 흡수한 후에 손상 없이 급속 가열을 더 잘 견딜 수 있다.

배경 기술

[0004] 중합체는 현대 사회에서는 어디에나 존재하며, 사용되고 있는 가장 일반적인 유형의 중합체는 열경화성 및 열가소성 중합체이다. 그러나, 소위 불용융성 중합체(infusible polymer, IP)라고 하는 제3의 유형의 중합체가 또한 사용된다. 이들은 가교결합되지 않아서 이론적으로는 열가소성이어야 하는 중합체이지만, 그들의 용융점 및/또는 연화점은 그들의 분해 온도보다 더 높은 온도이며, 따라서, 그들이 가열됨에 따라 액화되기 전에, 그들은 분해된다. 전형적으로, 상업적으로 사용되는 이러한 유형의 중합체는 높은 분해 온도를 가져서, 그들의 사용 최대 온도는 통상적으로 상당히 높다. 이들 유형의 중합체는 폴리이미드, 폴리(p-페닐렌), 및 하기 화학식의 반복기로 대부분 또는 전부 구성된 중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다:



및



[0005]

[0006] 여기서, X는 NH, N-페닐, O (산소) 또는 S (황)이고, Ar은 p-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌 또는 1,4-나프ти일렌이다.

[0007] 이들 IP는 전형적인 열가소성 물질로서 형성될 수 없으므로, 중합체는 흔히 화학적으로 형성되며, 생성된 중합체는 이미 분말이 아니라면, 분말로 분쇄된다. 그리고 나서, 이 분말을 형성화된 부품으로 압밀(consolidation)시키도록 분말은 주형(mold) 내에서 압력 및 선택적으로 열을 받게 된다. 또한, 선택적으로, 형상화된 부품은 이어서 소결되어 중합체를 더욱 압밀시킬 수 있다. 많은 방식에서, 이러한 유형의 형상화 방법은 보다 친숙한 분말 야금학에서 이용되는 것과 유사하다.

[0008] 대부분의 중합체는, (예를 들어, 공기 중의) 수증기 또는 액체 상태의 물로서의 수분에 노출된 때, 약간량의 물을 흡수한다. 그리고 나서, 중합체가 물의 비등점보다 상당히 더 높게 급속 가열되는 경우, 흡수된 물은 상당한 증기압을 가지고 중합체로부터 이탈하려고 할 것이다. 중합체로부터의 물의 확산이 느린 경우, 물의 내압이 중합체 내에서 공극(void)의 형성을 야기할 수 있고(블리스터링(blistering)), 그럼으로써 중합체 부품의 유용성을 감소시키거나 무효화시킨다. 예를 들어, 중합체가 습한 기후에서 그리고/또는 우천시에 주위 온도에서 정지하여 있는 제트 엔진의 부품인 경우, 부품은 상당한 양의 물을 흡수할 수 있다. 엔진이 시동된 때, 그러한 IP 부품이 위치된 곳을 비롯한 엔진의 부분은 급속 가열될 수 있으며, 그 결과로 이들 부품이 블리스터링될 수 있다. 부품의 유용성을 실질적으로 감소시키지 않으면서 그러한 블리스터링을 피하는 어떠한 방법이 바람직하게 될 것이다.

[0009] 다공성 및 발포 폴리이미드가 공지되어 있는데, 예를 들어 미국 특허 제5,444,097호 및 제4,780,097호, 미국 특허출원 공개 제2006/0039984호, 및 문헌[D.W. Kim et al., J. Appl. Polym. Sci. 94:1711-18 (2004)]을 참조한다. 이들 모든 참고 문헌에서, 기공은 (측정이나 사진에 의해 그리고/또는 제조 방법에 의해) 다소 구형이며, 많은 경우에 기공은 중합체와 기공을 합한 총 부피 중 상당한 부피이다.

[0010] 일본 특허출원 공개 제04-077533A호는 복합 전해 산화(composite electrolytic oxidation)에 의해 제거된 "단방향성" (평행) 탄소 섬유 및 "폴리이미드 수지"를 포함하는 "수지"일 수 있는 매트릭스를 압밀시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 다공성 재료를 기술한다.

발명의 개요

[0012] 일 태양에서, 본 발명은 불용융성 중합체를 포함하는 부품이며, 여기서 상기 중합체는 약 0.2 내지 약 10 부피% 범위로 존재하는 공극들을 포함하고, 상기 공극은 길게 되어 있으며, 상기 공극의 최장 치수 대 상기 공극의 최

소 치수의 비는 적어도 10:1이다.

[0013] 다른 태양에서, 본 발명은 긴 공극들을 갖는 불용융성 중합체를 포함하는 부품의 제조 방법이며, 상기 방법은

[0014] (a) 불용융성 중합체의 입자를 0.2 내지 10 부피%의 제2 중합체와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 - 상기 부피%는 상기 불용융성 중합체와 상기 제2 중합체의 총 부피를 기준으로 하고, 상기 제2 중합체는 긴 단편(piece)의 형태이며, 상기 단편의 최장 치수 대 상기 단편의 최소 치수의 비는 적어도 10:1임 - ;

[0015] (b) 상기 혼합물이 압력을 받게 하여 부품을 형성하는 단계; 및

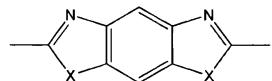
[0016] (c) 상기 제2 중합체를 번 오프(burn off)하는 온도로 상기 부품을 가열하는 단계를 포함하며,

[0017] 단, 상기 불용융성 중합체는 제2 중합체가 번 오프되는 온도보다 높은 분해점을 갖는다.

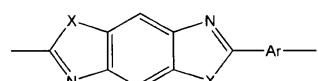
발명의 상세한 설명

[0019] 본 명세서에서는 소정 용어들이 사용되며, 이들이 하기에 정의된다:

[0020] 본 명세서에 사용되는 "불용융성 중합체" 또는 "IP"라는 용어는 본질적으로 가교결합되지 않으나 그의 분해 온도 미만에서 용융 처리되기에 - 즉, 용융 또는 연화된 상태로 처리되기에 - 충분한 정도로 용융되거나 연화되지 않는 중합체이다. 유용한 유형의 IP는 폴리이미드, 폴리(p-페닐렌), 및 하기 화학식의 반복기로 대부분 또는 전부 구성된 중합체를 포함한다:



및



[0021]

[0022] 여기서, X는 NH, N-페닐, O (산소) 또는 S (황)이고, Ar은 p-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌 또는 1,4-나프틸일렌이다. 폴리이미드가 바람직하다. IP가 가교결합되지 않는다는 것을 실험으로 입증하는 것은 흔히 어렵거나 불가능하기 때문에, IP의 나타난 형성 화학(chemistry of formation)이 그러한 화학에 기초하여 IP가 가교결합되지 않는다고 합리적으로 여겨지는 그런 것이라면, 본 발명의 모든 목적에 대해 IP가 가교결합되지 않는 것으로 간주될 것이다.

[0023] "번 오프"는 IP의 분해 온도 미만의 화학 불활성 또는 화학 반응성 분위기 중 어느 하나에서, 가열에 의해 중합체를 전부 또는 실질적으로 전부 제거하는 것을 의미한다. 예를 들어, 특정 온도로 가열되는 경우, 제2 중합체(second polymer, SP)는 해중합할 수 있거나, 이와 달리 그 구성 단량체 또는 다른 분해 생성물로 열분해할 수 있다. 공기와 같은 화학 반응성 분위기에서, SP는 공기 중의 산소에 의해 산화되어 물 및/또는 이산화탄소와 같은 휘발성 생성물을 형성할 수 있다. 이러한 관계에 있어서, "실질적으로 전부"는 제2 중합체의 전부가 용융 중합체로부터 제거되지는 않으나 적당한 형상 및 "치수"를 가진 공극이 형성되기에 충분하게 제거됨을 의미한다.

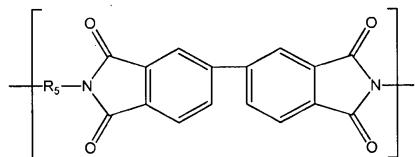
[0024] "긴(elongated)"은 아이템(item)의 최장 치수의 비가 최단 치수의 적어도 10배여야 하며, 바람직하게는 그 비가 적어도 25, 더 바람직하게는 적어도 100이어야 함을 의미한다. 이는 SP의 단편(piece) 및 공극 둘 모두에 적용된다. 본 명세서에서 참조되는 바와 같이, 비는 그러한 긴 공극에 대한 평균이며, IP의 불완전한 압밀에 의해 야기된 공극을 포함하지 않는다. 이러한 비는 섬유 길이 및 직경에 의해 결정되므로, 조성물을 제조하는 데 사용된 섬유에 대한 그 비로서 취해진다. 조성물을 제조하는 데 섬유가 사용되지 않는 경우, 공극의 평균 장치수 및 단치수는 X-선 단층촬영(하기 참조)에 의해 결정될 것이다.

[0025] "부피% 공극"(다공도)은 다공성 부품을 형성할 때 IP와 SP의 혼합물에서, 이들 중합체 둘 모두가 완전히 압밀된다고 가정시, SP가 차지하는 부피를 의미한다. 이는 하기 계산을 사용하여 계산된 수치이다:

$$\% \text{ 공극} = \frac{(Wt.SP / DenSP) \times 100}{[(Wt.SP / DenSP) + (Wt.IP / DenIP)]}$$

- [0027] 여기서, *Wt.*은 "~의 중량"이고, *Den*은 "~의 밀도"이다. IP 분말이 하나 이상의 충전제와 같은, 분말 입자 자체에 혼입된 다른 아이템을 이미 갖는 경우, IP의 밀도는 입자 조성물의 밀도로서 취해질 것이다. 유사하게, SP가 조성물 중에 다른 아이템을 갖는 경우, SP의 밀도는 그 조성물의 밀도로서 취해질 것이다.
- [0028] "부품"은 임의의 형상화된 물체를 의미한다. 이것은 직접적으로 유용한 최종 형상, 또는 그의 최종 형상으로 절단 및/또는 기계가공될 "예비형상체(preform)", "블랭크(blank)", 또는 "표준 형상"일 수 있다.
- [0029] SP 단편 또는 공극의 최단 치수에 대한 최장 치수의 비는 많은 이들 아이템 각각에 대해 측정되며, 그 결과를 평균하여 비를 얻는다. 예를 들어, SP 단편이 섬유인 경우 섬유 각각의 길이 및 직경을 측정한다. 그리고 나서, 각각의 섬유의 길이를 섬유의 직경(원형 단면이라 가정)으로 나누어서, 많은 이러한 비의 결과를 평균한다.
- [0030] 다공성 IP 부품은 전형적으로 미세 분말인 IP의 입자를 SP의 긴 입자와 혼합함으로써 제조된다. 혼합은 바람직하게는 IP 중의 SP의 균일한 분산물을 얻도록 행하여야 한다. 그리고 나서, 이러한 혼합물을 형상화하도록 혼합물이 주형 내에서 압력을 받게 된다. 이때, 압력은 단지 고체 부품으로 압밀시키기 위한 "힘"일 수 있으나, 약간의 열을 또한 사용할 수 있다. 적어도 압밀의 개시시, IP 부품의 내부에서 SP가 차지한 부피를 "각인(imprint)"시키기 위하여, 온도가 SP의 분해점을 초과하지 않아야 한다. 그러나, 일단 IP 부품 형상이 고정되면, 원하는 경우 SP의 분해 온도를 초과할 수 있다. 과도한 압력이 생성될 수 있고/있거나 주형이 SP 분해 생성물(들)에 의해 더럽혀질 수 있기 때문에, 부품이 주형 내에 있는 동안은 아마도 SP의 분해 온도를 초과하는 것을 흔히 원치 않을 것이다. 부품이 형성된 후, 이를 주형으로부터 꺼내어 가열(소결)할 수 있다. 소결은 열분해 및/또는 화학 반응(예를 들어, 공기 중에서의 산화)에 의해 SP를 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 최종 부품을 치밀화(densifying)하는 데 또한 도움을 줄 수 있다. 본 단락에서 이루어진 요점을 가정하여, IP 미립자로부터 부품을 형성하기 위한 조건은 IP에 대해 보통 사용되고/되거나 추천되는 것과 동일할 수 있다.
- [0031] SP 단편은 본질적으로, IP 내에 형성되는 공극의 크기 및 형상에 대한 "템플릿(template)"이다. 이는 SP 크기 및 형상의 요건을 충족시키는 임의의 긴 형상의 것일 수 있다. 그러나, SP의 바람직한 형태는 섬유, 특히 원형 단면을 갖는 섬유이며, 다시 말하면, 후자는 (다소) 원형 단면을 갖는 튜브 형상의 공극을 형성할 것이다. 이러한 예에서, 전술된 바와 같이, SP 및 공극 둘 모두에서 최단 치수에 대한 최장 치수의 비는 섬유의 길이를 그 직경으로 나눈 것일 것이다. 섬유가 바람직한 한 가지 이유는 많은 열가소성 물질로부터 쉽게 형성될 수 있으며, 많은 경우에 섬유가 상대적으로 저렴하다는 것이다.
- [0032] SP는 SP와 IP의 총 부피의 최소 약 0.2 부피%, 바람직하게는 0.5 부피%, 더 바람직하게는 약 1.0 부피%이다. SP의 최대량은 존재하는 SP와 IP의 총 부피의 약 10 부피%, 바람직하게는 약 7 부피%, 바람직하게는 약 5 부피%, 매우 바람직하게는 약 3 부피%이다. 임의의 최대 및 최소 부피%를 조합하여 바람직한 부피% 범위를 형성할 수 있다.
- [0033] 본 다공성 IP에서, 섬유는 전형적으로 압밀 이전에 무작위 방식으로 미립자 IP와 혼합되기 때문에, 섬유들 및 이에 따른 기공들은 서로에 대해 바람직하게는 평행하지 않으며, 더 바람직하게는 실질적으로 평행하지 않다. "실질적으로 평행"은 임의의 주어진 무작위의 기공의 장축이 임의의 다른 무작위로 선택된 기공에 대해 적어도 10° 각도임을 의미한다. 달리 말해서, 임의의 2개의 기공의 종축들 사이의 평균 각도는 적어도 10° 이다. 그러나, 이것이 섬유 (및 이에 따른 기공)의 일반적인 정렬이 전혀 존재하지 않음을 의미하는 것은 아니며, 심지어 실질적으로 평행하지 않을지라도, 섬유 및 기공은 바람직한 배향을 가질 수 있다는 것을 주목한다.
- [0034] 바람직하게는, 본 부품은 그의 최소 단면 치수에서 적어도 약 1 mm 두께, 더 바람직하게는 적어도 약 2 mm 두께이다.
- [0035] 본 발명에 사용하기에 적합한 제2 중합체에는, 예를 들어 프로필렌, 폴리에틸렌, 아크릴 중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 및 셀룰로오스 중합체가 포함된다. 다른 적합한 중합체가 중합체 기술분야의 당업자에게 공지되어 있을 수 있으며, 그러한 중합체는 본 발명의 범주에서 벗어나지 않을 것이다. 주어진 온도에서 쉽게 해중합하거나 깨끗하게 열분해하도록 제조된 중합체, 예를 들어 전자 기기에서 어플리케이션을 마스킹하기 위해 제조된 일부 중합체의 부류가 있다. 이들 중합체가 또한 본 발명에 유용하다. 분해하도록 제조된 이들 중합체는 흔히 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트와 다른 단량체의 공중합체이다. 물론, 임의의 특정 IP에 유용한 특정 SP는 사용되는 특정 IP의 분해 온도에 따를 것이다. SP의 열분해 또는 반응 온도는 물론 IP 분해 온도 바로 아래 또는 바람직하게는 상당히 아래이어야 한다. 어떠한 SP가 사용되든지, 그리고 단순한 열분해이든지 또는 반응(예를 들어, 산화)이든지간에, IP 부품에 남겨지는, SP의 제거로부터의 잔류물이 적을수록 더 좋다.
- [0036] 바람직한 유형의 IP는 폴리이미드이다. 폴리이미드는 전형적으로 테트라카르복실산 (또는 이무수물과 같은 그

유도체) 및 다이아민, 예를 들어 파이로멜리트산 이무수물(PMDA) 및 다이아미노다이페닐 에테르(ODA) 및 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA) 및 ODA로부터 유도된다. 용액 이미드화 방법에 의해 제조되는 폴리이미드의 전형적인 예는 하기의 반복 단위를 갖는 강성 방향족 폴리이미드 조성물이다:

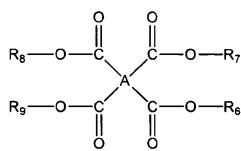


[0037]

[0038] 여기서, R_5 는 약 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민(PPD) 단위 및 약 15 몰% 내지 약 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민(MPD) 단위이다.

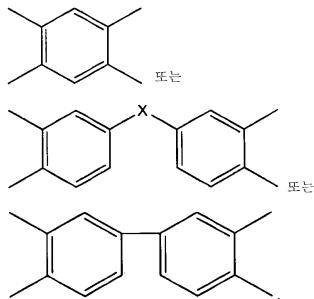
[0039]

본 발명의 실시에 바람직하게 이용되는 테트라카르복실산, 또는 본 발명의 실시에 유용한 유도체가 제조될 수 있게 하는 것들은 하기 일반 화학식을 갖는 것들이다:



[0040]

[0041] 여기서, A는 4가 유기 기이고, R_6 부터 R_9 까지는 수소 또는 저급 알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필을 포함한다. 4가 유기 기 A는 바람직하게는 하기 구조식 중 하나를 갖는다:



[0042]

[0043] 여기서, X는 $\text{--C}(=\text{O})\text{--}$, --O-- , --S-- , $\text{--SO}_2\text{--}$, $\text{--CH}_2\text{--}$,

[0044] $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--}$, 및 중 적어도 하나를 포함함).

[0045] 방향족 테트라카르복실산 성분으로서, 언급된 방향족 테트라카르복실산, 이의 산 무수물, 이의 염 및 이의 에스테르가 있을 수 있다. 방향족 테트라카르복실산의 예에는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산, 파이로멜리트산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐)프로판, 비스(3,4-다이카르복시페닐)메탄, 비스(3,4-다이카르복시페닐)에테르, 비스(3,4-다이카르복시페닐)티오에테르, 비스(3,4-다이카르복시페닐)포스핀, 2,2-비스(3',4'-다이카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 및 비스(3,4-다이카르복시페닐)설폰이 포함된다.

[0046]

이들 방향족 테트라카르복실산은 단독으로 또는 조합하여 이용될 수 있다. 방향족 테트라카르복실산 이무수물이 바람직하며, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 파이로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 및 그 혼합물이 특히 바람직하다.

[0047] 유기 방향족 다이아민으로서, 바람직하게는 그 자체가 당업계에 공지된, 하나 이상의 방향족 및/또는 복소환식 다이아민이 사용된다. 그러한 방향족 다이아민은 하기 구조식으로 나타내어질 수 있다: $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_{10}-\text{NH}_2$, 여기서,

R_{10} 은 최대 16개의 탄소 원자를 포함하고 선택적으로 고리 내에 최대 하나의 헤테로원자를 포함하는 방향족 기이며, 헤테로 원자는 -N-, -O-, 또는 -S-를 포함한다. 여기에 그러한 R_{10} 기가 또한 포함되며, 여기서 R_{10} 은 다이페닐렌 기 또는 다이페닐메탄 기이다. 그러한 다이아민의 대표적인 것은 2,6-다이아미노페리딘, 3,5-다이아미노페리딘, m-페닐렌다이아민, p-페닐렌 다이아민, p,p'-메틸렌 다이아닐린, 2,6-다이아미노톨루엔, 및 2,4-다이아미노톨루엔이다.

[0048] 단지 예시적인, 방향족 다이아민 성분의 기타 예에는 1,4-다이아미노벤젠, 1,3-다이아미노벤젠 및 1,2-다이아미노벤젠과 같은 벤젠 다이아민류; 4,4'-다이아미노다이페닐에테르, 3,4'-다이아미노다이페닐에테르, 3,3'-다이아미노다이페닐에테르, 및 4,4'-다이아미노다이페닐티오에테르와 같은 다이페닐(티오)에테르 다이아민류; 3,3'-다이아미노벤조페논 및 4,4'-다이아미노벤조페논과 같은 벤조페논 다이아민류; 3,3'-다이아미노다이페닐포스핀 및 4,4'-다이아미노다이페닐포스핀과 같은 다이페닐포스핀 다이아민류; 3,3'-다이아미노다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노다이페닐프로판, 및 4,4'-다이아미노다이페닐프로판과 같은 다이페닐알킬렌 다이아민류; 3,3'-다이아미노다이페닐설파이드 및 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드와 같은 다이페닐설파이드 다이아민류; 3,3'-다이아미노다이페닐설폰 및 4,4'-다이아미노다이페닐설폰과 같은 다이페닐설폰 다이아민류; 및 벤지딘 및 3,3'-다이메틸벤지딘과 같은 벤지딘류가 포함된다.

[0049] 기타 유용한 다이아민은 적어도 하나의 비-헤테로원자 포함 방향족 고리 또는 작용기에 의해서 다리 결합된 (bridged) 적어도 2개의 방향족 고리를 갖는다. 이러한 방향족 다이아민은 단독으로 또는 조합하여 이용될 수 있다. 바람직하게는 방향족 다이아민 성분으로서 1,4-다이아미노벤젠, 1,3-다이아미노벤젠, 4,4'-다이아미노다이페닐에테르, 및 그 혼합물이 이용된다.

[0050] 다공성 IP는 IP 자체 이외의 물질을 포함할 수 있다. 이는 IP 조성물이 보통 함유하는 물질, 예를 들어 충전제(들), 보강제(들), 안료(들), 및 윤활제(들) 등을 포함할 수 있다. 이들은 IP가 형성될 때 존재할 수 있어, 이들 물질 중 하나 이상을 함유하는 미립자가 생성되게 한다. IP 외에 기타 물질(들)을 함유하는 이러한 미립자가 본 방법에 사용된다. 대안적으로, IP에 첨가되는 기타 물질들은 본 방법에서 IP 및 SP와 혼합되어 전체가 함께 압밀될 수 있다. 이러한 두 가지 방법의 조합을 사용하여 상이한 물질들을 조성물에 첨가할 수 있다. 물론, 최종 조성물 중에 있도록 의도된 임의의 기타 물질은 부품으로부터 SP가 제거되는 온도까지 열적으로 안정해야 한다.

[0051] 기술된 공극 포함(다공성) 부품이 특히 유용한데, 여기서 부품은 더 낮은 (주위) 온도에서 물에 노출된 후에 물의 비등점보다 (흔히 훨씬 더) 높게 급속 가열되며, 이는 부품이 물을 흡수하게 한다. 이를 조건 하에서 부품의 블리스터링하는(비조절된 공극을 형성하는) 경향이 크게 감소된다. 본 부품의 긴 기공은 "습윤된" 부품이 급속 가열될 때 형성될 수 있는 물(수증기)의 이탈을 가능하게 하는 통로를 형성하는 것으로 여겨진다.

[0052] 이는 기공을, 예를 들어 제트 엔진, 내연 기관, 터보차저, (내부 또는 외부에서 생성되는) 고온을 겪는 전기 및 전자 부품에 사용되는 부품(그에 인접한 부품을 포함)에서 유용하게 되도록 한다. 이들 부품이 다공도를 포함할지라도, 다공도의 조절된 특성 및 그의 상대적으로 낮은 수준은, 통상적으로는 다공도에 의해 크게 영향을 받지 않는 강도(strength) 및 인성(toughness)과 같은 물리적 성질을 갖는 부품을 제공한다. 물론, 제트 엔진, 내연 기관, 터보차저, 및 (내부 또는 외부에서 생성되는) 고온을 겪는 전기 및 전자 부품은 본 명세서에 기술된 다공성 IP를 포함하는 부품을 포함할 수 있다.

[0053] 공극의 형상, 및 그 치수는 본 명세서에 참고로 포함된 문헌[A. Susov and D. van Dyck, Desktop X-Ray Microscopy and Micromotography, Journal of Microscopy, vol. 191, p. 151-158(1998)]에 일반적으로 기술된 바와 같이 X-선 미세단층촬영을 사용하여 측정 및 "가시화"될 수 있다. 실시예 12에 기술된 바와 같이 제조된 부품의 단면인 도 1은 폴리프로필렌 섬유가 "번 오프"된 후에 만들어진 공극을 도시한다.

[0054] 실시예에서 기술된 모든 특허 및 기타 참고 문헌은, 마치 본 명세서에 전체적으로 기재된 것처럼, 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0055] 실시예에서, 소정 약어를 사용한다. 약어는 다음과 같다:

[0056] BPDA - 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물

[0057] MPD - m-페닐렌다이아민

[0058] PPD - p-페닐렌다이아민

[0059] 실시예 1

BPDA, PPD, 및 MPD (70/30 중량비의 PPD/MPD)를 기재로 하는 50 중량%의 폴리이미드 및 50 중량%의 합성 그래파이트를 포함하는 폴리이미드 수지의 입자를 미국 특허 제5,886,129호(예를 들어, 실시예 7)에 기술된 방법에 따라 제조하였고 20 메쉬 스크린(mesh screen)을 통해 밀링하였다.

[0061] 실시예 2

폴리프로필렌 섬유 (약 3 내지 4 텐니어)를 약 0.5 mm 내지 약 3 mm의 길이로 절단하였다. 1 중량% 로딩/loading으로 이러한 절단된 섬유를, 섬유와 수지를 워링(Waring)형 블렌더에서 조합하고 15초간 고속으로 블렌딩함으로써, 실시예 1의 수지 내에 분산시켰다. 미세-인장 바아(micro-tensile bar) 형태의 시험 샘플을 미국 특허 제4,360,626호(특히, 컬럼 2, 제54행 내지 제60행)에 기술된 방법에 따라 성형하였다. 비중을 결정하였다. 1122 모델 인스트론(Instron)(등록상표)을 사용하여, ASTM D 638-03에 따라 인장강도 및 연신율을 결정하였다. 크로스헤드(crosshead) 속도는 5.1 mm/sec (0.2 in/sec)였고, 연신율을 측정하기 위하여 시험 동안 바아에 신장계(extensometer)를 부착하였다. 결과가 표 1에 보고되어 있다.

[0063] 실시예 3 및 실시예 4

실시예 2의 방법에 따라 2 및 4 중량%의 폴리프로필렌 섬유를 함유하는 시험 샘플을 제조하였다. 물리적 시험 결과가 표 1에 보고되어 있다.

[0065] 비교예 A

2 중량%의 폴리프로필렌 섬유를 사용하여 실시예 1에 기술된 수지로부터 시험 샘플을 제조하였다. 블렌더에서 가 아니라, 하룻밤 둘 혼합함으로써 섬유 및 수지 혼합을 달성하였다. 물리적 시험 결과가 표 1에 보고되어 있다.

[0067] 비교예 B 및 비교예 C

실시예 2의 방법에 따라 그러나 폴리프로필렌 섬유 없이, 블렌더에서 처리하거나 처리하지 않고, 실시예 1에 기술된 수지로부터 시험 샘플을 제조하였다. 물리적 시험 결과가 표 1에 보고되어 있다.

표 1에서 비중은 gm/ml이고, 파단 인장강도는 MPa이고, 연신율은 %이다.

표 1

예	섬유 중량%	블렌딩	비중	인장강도	연신율
2	1	있음	1.6559	91.0	5.5
3	2	있음	1.6264	76.5	3.1
4	4	있음	1.5600	71.7	2.3
A	2	없음	1.6220	56.5	1.1
B	0	없음	1.6925	97.9	6.5
C	0	있음	1.6852	97.9	5.4

[0070]

특히 섬유가 잘 분산되지 않는 경우에, 다공도가 존재할 때 물리적 성질들의 약간의 감소가 있었지만, 다공도는 특히 1% 수준에서 이러한 성질들의 매우 큰 감소로 이어지지 않는다.

[0072] 실시예 5

이전 실시예들로부터의 샘플들을 열 충격 시험을 위해 95°C 액체 상태의 물에 14일간 담가두어 컨디셔닝하였다. 그리고 나서, 샘플들을 325°C, 350°C, 375°C, 또는 400°C로 예열된 오븐에 1시간 동안 두어서 샘플들에 열적으로 충격을 주었다. 1시간의 열 충격 후에, 샘플들을 오븐에서 꺼내어 냉각되게 한 다음, 블리스터의 존재에 대해 검사하였다. 하기 표 2의 "관찰" 하에서 보여지는 바와 같은 블리스터의 존재는 어떤 샘플이 시험에 실패하였는지, 그리고 블리스터가 처음 출현한 온도를 나타낸다. 시험 결과가 표 2에 보고되어 있다.

표 2

예	325°C 관찰	350°C 관찰	375°C 관찰	400°C 관찰
2	없음	없음	없음	없음
3	없음	없음	없음	없음
4	없음	없음	없음	없음
A	작은 블리스터	작은 블리스터	작은 블리스터	작은 블리스터
B	없음	작은 블리스터	블리스터링됨	블리스터링됨
C	블리스터링됨	블리스터링됨	블리스터링됨	블리스터링됨

[0074]

실시예 6 내지 실시예 11

4 중량% 섬유로딩으로 상이한 섬유들을 사용하여 실시예 2에 기술된 방법을 사용하여 다른 샘플을 제조하였다. 공칭으로 3 mm 길이인 이러한 섬유들을 엔지니어드 파이버스 테크놀로지, 엘엘씨(Engineered Fibers Technology, LLC)(미국 06484 코네티컷주 헬턴 소재)로부터 입수하였다. 폴리이미드 부품에서 조절된 다공도를 제공하는 데 적합한 것으로 여겨지기 위해서는, 소결 단계 동안에 블리스터링 없이 부품을 성형할 수 있어야만 한다. 이들 섬유를 갖는 샘플의 성형 결과가 표 3에 보고되어 있다. 이러한 결과는 섬유를 "번 오프" 할 때의 가열 사이클을 변경함으로써, 특히 더 느리게 가열함으로써 아마도 변화(개선)될 수 있을 것이다. 이들 실시예는 상이한 섬유 및 다양한 상이한 직경을 사용하여 기공을 형성할 수 있음을 나타낸다.

표 3

실시 예	섬유 물질	데니어*	결과
6	폴리에틸렌	4	블리스터 없음
7	셀룰로오스 아세테이트	1.5	블리스터 없음
8	폴리비닐알코올	0.3	블리스터 링됨
9	라이오셀(Lyocell)(등록 상표) 텐셀(Tencel) (셀룰로오스성)	1.5	블리스터 없음
10	아크릴	0.3	블리스터 없음
11	아크릴	1.5	블리스터 링됨

*데니어는 섬유의 단일 필라멘트 9000 미터당 그램의 수치이다.

실시예 12

실시예 2에서의 방법과 유사한 방법을 사용하여, 1.2 중량%의 폴리프로필렌 섬유를 폴리이미드와 블렌딩하였다. 혼합물을 유압 프레스 내에 둔 주형에 두고 276 MPa에서 압축하였다. 이를 부품을 질소 하에 주위 온도 내지 400°C의 가열 사이클을 사용하여 59시간의 주기에 걸쳐 소결한 다음, 400°C에서 3시간 동안 유지한 후, 냉각시켰다. 그리고 나서, 부품을 최종 부품으로 기계가공하였다. 그리고 나서, 이들 부품 중 하나를 X-선 단층촬영하였고, 그 단층촬영의 영상으로부터 얻은 그 결과가 도 1에 나타나있다. 도면에서 볼 수 있는 "라인"은 폴리프로필렌 섬유의 열분해에 의해 형성된 기공들이고, 폴리이미드(이는 단층촬영 사진으로부터 "빠져있다") 내의 공극이다. 도면에는 축척 표지(scale marker)가 나타나있다. 이는 단지 부품의 일부이고, 이의 폴리이미드("고체") 부분은 나타나 있지 않지만 도 1에서 직사각형의 형태인 것으로서, 나타내어진 공극들의 전체 주연다.

도면의 간단한 설명

도 1은 현재 기술되는 방법에 의해 제조된 부품을 도시하는 도면으로, 더욱 구체적으로는 부품 내의 공극을 나타내는 X-선 단층촬영 사진(실시예 12 참조).

도면

도면1

