

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 581**

51 Int. Cl.:
C08J 9/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07867976 .8**

96 Fecha de presentación: **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121817**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Piezas porosas de polímero infusible**

30 Prioridad:
22.12.2006 US 876890 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

73 Titular/es:
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:
GANNETT, Thomas P.

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

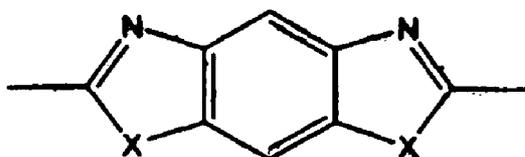
Piezas porosas de polímero infusible

Campo de la invención

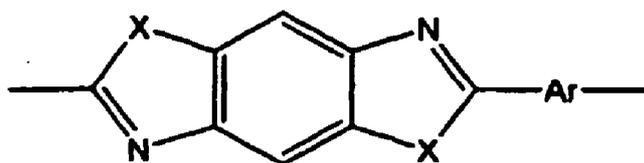
5 Piezas porosas de polímero infusible, que contienen pequeñas cantidades controladas de porosidad, donde los poros preferiblemente son alargados, por ejemplo cilíndricos, con mayor posibilidad de soportar sin daños un calentamiento rápido después de embeber humedad.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros se encuentran muy difundidos en la sociedad actual, utilizándose como tipos más comunes de polímeros los polímeros termoestables y termoplásticos. Sin embargo también se usa un tercer tipo de polímero, el denominado polímero infusible (IP, del inglés *infusible polymer*). Estos son polímeros que no están reticulados y por lo tanto teóricamente deberían ser termoplásticos, pero sus puntos de fusión y/o ablandamiento están a una temperatura superior a su temperatura de descomposición, así que se descomponen antes de licuarse al calentarlos. Generalmente estos tipos de polímeros de uso comercial tienen temperaturas de descomposición altas, así que sus temperaturas máximas de uso usualmente son muy elevadas. Los polímeros de estos tipos incluyen, pero no se limitan a, poliimididas, poli(p-fenilenos), y polímeros compuestos mayormente o del todo por grupos de repetición de la fórmula



y



20 en la que X es NH, N-Fenil, O (oxígeno) o S (azufre), y Ar es p-fenileno, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftilileno.

Como estos IP no se pueden conformar como los termoplásticos típicos, los polímeros frecuentemente se forman químicamente, y el polímero resultante, si no es ya un polvo, se muele a polvo. Este polvo entonces se somete a presión y opcionalmente se calienta en un molde para consolidar el polvo en una pieza conformada. También, opcionalmente, la pieza conformada puede entonces sinterizarse para consolidar aún más el polímero. De muchas maneras este tipo de proceso de conformación es similar al empleado en la metalurgia de polvos, más conocida.

La mayoría de los polímeros cuando se exponen a la humedad, ya sea como agua líquida o vapor de agua (por ejemplo, en el aire), absorben alguna cantidad de agua. Si entonces se calienta rápidamente el polímero a un punto muy por encima del punto de ebullición del agua, el agua absorbida tendrá una presión de vapor considerable y tratará de escapar del polímero. Si la difusión del agua en el polímero es lenta, la presión interna del agua puede provocar la formación de cavidades dentro del polímero (en inglés, *blistering*), reduciendo o destruyendo por tanto la utilidad de la pieza de polímero. Por ejemplo, si el polímero es una pieza de un motor a reacción que está expuesta a una temperatura ambiente en un clima húmedo y/o en lluvia, la pieza puede absorber una cantidad considerable de agua. Cuando el motor se ponga en marcha, las secciones del motor, incluyendo donde están situadas tales piezas de IP, pueden calentarse rápidamente y como resultado, en estas piezas se pueden formar cavidades. Sería deseable algún método para evitar la formación de tales cavidades que además no redujera sustancialmente la utilidad de la pieza.

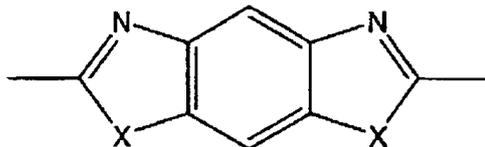
40 Son conocidas las poliimididas porosas y expandidas; véanse, por ejemplo las patentes de EE. UU. No. 5.444.097 y 4.780.097, la solicitud de patente publicada No. 2006/0039984, y D.W. Kim et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 94:1711-18 (2004). En todas estas referencias, los poros son más o menos esféricos (ya sea por medición o fotografía, y/o según el método de preparación), y en muchos casos los poros constituyen un volumen sustancial del volumen total del polímero más los poros.

La solicitud de patente japonesa 04-0775533A describe un material poroso caracterizado porque se prepara por consolidación de una matriz que puede ser una "resina" que incluye "resina de poliimida" y fibras de carbono "unidireccionales" (paralelas), que se retiran por la oxidación electrolítica del material compuesto.

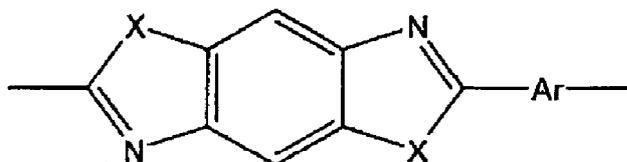
Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención es una pieza que comprende un polímero infusible, en la que el polímero infusible se selecciona entre el grupo que consiste en poliimidas, poli(p-fenilenos) y polímeros compuestos mayormente o del todo por grupos de repetición de la fórmula

5



y

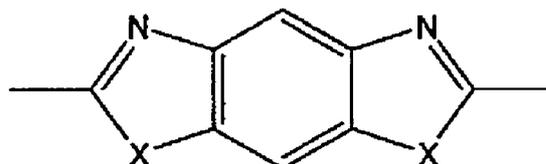


10

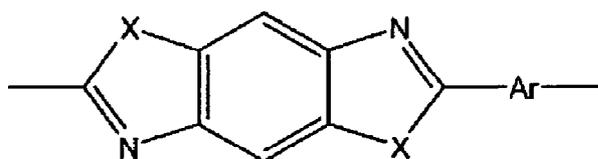
en la que X es NH, N-Fenil, O (oxígeno) o S (azufre), y Ar es p-fenileno, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftilileno; y en donde dicho polímero comprende cavidades que se crean al requemar un segundo polímero fibroso hasta consumirlo, y estando presentes dichas cavidades en un intervalo desde 0,2 a 10 por ciento en volumen, siendo alargadas, en donde una relación de la longitud de la cavidad dividida por su diámetro es al menos 10:1; y en donde las cavidades se miden mediante microtomografía de rayos X.

15

En otro aspecto, la presente invención es un proceso para la producción de una pieza que comprende un polímero infusible que tiene cavidades alargadas, en donde el polímero infusible se selecciona entre el grupo que consiste en poliimidas, poli(p-fenilenos) y polímeros compuestos mayormente o del todo por grupos de repetición de la fórmula



y



20

en donde X es NH, N-Fenil, O (oxígeno) o S (azufre) y Ar es p-fenileno, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftilileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

25

(a) formar una mezcla mezclando partículas de un polímero infusible con aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 por ciento en volumen de un segundo polímero, en donde dicho porcentaje en volumen se basa en el volumen total de dicho polímero infusible y dicho segundo polímero, y dicho segundo polímero está en forma de piezas alargadas, en donde la relación de una longitud de la pieza dividida por su diámetro es al menos 10:1;

(b) someter dicha mezcla a presión para formar una pieza; y

(c) calentar dicha pieza a una temperatura para requemar hasta consumir dicho segundo polímero;

siempre y cuando dicho polímero infusible tenga un punto de descomposición por encima de la temperatura a la que el segundo polímero se requema hasta consumirse.

30

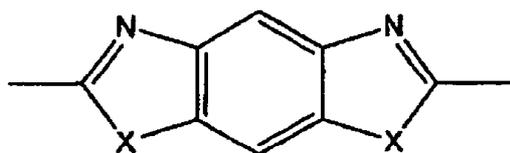
Breve descripción de la figura

La Figura 1 muestra una pieza obtenida mediante el proceso descrito en la presente memoria, más específicamente una tomografía de rayos X que muestra las cavidades en la pieza (véase el Ejemplo 12).

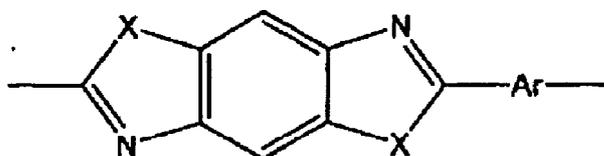
Descripción detallada de la invención

Aquí se incluye el uso de ciertos términos, los que se definen a continuación:

5 El término "polímero infusible" o "IP" tal como se usa en la presente memoria descriptiva se refiere a un polímero que no está esencialmente reticulado, pero que no se funde o ablanda lo suficiente para ser procesado en estado fundido, esto es, procesado en un estado fundido o ablandado por debajo de su temperatura de descomposición. Son tipos útiles de IP las poliimidas, poli(p-fenilenos), y los polímeros compuestos mayormente o del todo por grupos de repetición de la siguiente fórmula:



y



10 en la que X es NH, N-Fenil, O (oxígeno) o S (azufre), y Ar es p-fenileno, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftilileno. Se prefieren las poliimidas. Debido a que frecuentemente es difícil o imposible probar mediante un ensayo que los IP no están reticulados, a los efectos aquí establecidos se considerarán reticulados si su química de formación indicada es tal que se podría creer razonablemente, basándose en tal química, que no son reticulados.

15 "Requemar hasta consumirse" significa retirar todo o sustancialmente todo el polímero mediante calentamiento, ya sea en una atmósfera químicamente inerte o químicamente reactiva, por debajo de la temperatura de descomposición del IP. Por ejemplo, cuando se calienta hasta una temperatura en particular, el segundo polímero (SP) puede despolimerizarse o en su defecto pirolizarse a sus monómeros constitutivos u otros productos de descomposición. En una atmósfera químicamente reactiva tal como el aire, el SP se puede oxidar por el oxígeno en el aire para formar productos volátiles tales como agua y/o dióxido de carbono. En este contexto, "sustancialmente todo" significa que no todo el segundo polímero se retira del polímero fusible, pero si lo suficiente como para que se formen cavidades que tengan la forma y "dimensiones" adecuadas.

25 Por el término "alargado" se pretende significar que la relación de la dimensión más larga del elemento debería ser al menos 10 veces la dimensión más corta, preferiblemente la relación debe ser al menos 25, y más preferiblemente al menos 100. Esto es aplicable a ambas, cavidades y piezas del SP. Tal como se enuncia en la presente memoria, la relación es la media de tales cavidades alargadas, y no incluye las cavidades creadas por la consolidación incompleta del IP. Como la relación se determina por la longitud y diámetro de las fibras, en calidad de ésta se toma la relación de las fibras usadas en la elaboración de la composición. Si no se usan fibras en la elaboración de la composición, las dimensiones medias largas y cortas de las cavidades se determinarán mediante tomografía de rayos X (véase más adelante).

30 Por el término "porcentaje en volumen de las cavidades" (porosidad) se pretende significar el volumen ocupado por el SP en la mezcla de IP y SP cuando se forma la pieza porosa, asumiendo que ambos de estos polímeros estén plenamente consolidados. Este es un valor que se calcula usando el siguiente cálculo:

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

35 en donde Wt. es el "peso de" y Den es la "densidad de". Si el polvo del IP ya tiene otros elementos incorporados en las propias partículas del polvo tales como una o más cargas, la densidad del IP se puede tomar como la densidad de la composición de partículas. De manera similar, si el SP tiene otros elementos en la composición, la densidad del SP será tomada como la densidad de esa composición.

40 Por el término "pieza" se pretende significar cualquier objeto conformado. Puede ser una conformación final que se usa directamente, o una "preforma", "pieza en bruto" o "conformación estándar" que se cortará y/o mecanizará hasta su conformación final.

La relación de la dimensión más larga a la dimensión más corta de las piezas del SP o de las cavidades se mide con respecto a un número de cualquiera de estos elementos, y se promedian los resultados para obtener la relación. Por ejemplo, si las piezas del SP son fibras se miden las longitudes y diámetros de cada una de las fibras. La longitud de cada fibra se divide entonces entre el diámetro de la fibra (asumiendo una sección transversal circular) y se promedian los resultados de un número de estas relaciones.

La pieza porosa del IP se elabora mezclando partículas del IP, típicamente un polvo fino, con partículas alargadas del SP. La mezcla debería hacerse para obtener preferiblemente una dispersión uniforme del SP en el IP. Entonces la mezcla se somete a presión en un molde para conformarla. En este punto, la presión puede ser la única "fuerza" para la consolidación en una pieza maciza, pero también se puede usar algo de calor. Al menos al principio de la consolidación, la temperatura no debería exceder el punto de descomposición del SP, a fin de "imprimir" el volumen asumido por el SP en el interior de la pieza del IP. Sin embargo, una vez que se ha establecido la conformación del IP, si se desea, se puede sobrepasar la temperatura de descomposición del IP. Probablemente no se debiera desear frecuentemente exceder la temperatura de descomposición del SP mientras la pieza esté en el molde, porque se podría generar una presión excesiva y/o el molde se podría contaminar con el(os) producto(s) de descomposición del SP. Después que se ha conformado la pieza, ésta se puede retirar del molde y calentar (sinterizar). La sinterización no sólo puede retirar el SP mediante pirolisis y/o reacción química (por ejemplo, oxidación en el aire), sino que también puede contribuir a la densificación de la pieza final. Sujetas al punto señalado en este párrafo, las condiciones para conformar la pieza a partir del IP en forma de partículas pueden ser las mismas que se usan y/o recomiendan normalmente para el IP.

Las piezas del SP son esencialmente las "plantillas" para el tamaño y forma de las cavidades que se formarán en el IP. Pueden ser de cualquier forma alargada que cumpla los requisitos de tamaño y forma del SP. Sin embargo, una forma preferida de SP es una fibra, especialmente una fibra con una sección transversal circular, en otras palabras, la última formará una cavidad con la forma de un tubo con una (más o menos) sección transversal circular. En este caso, como se mencionó anteriormente, la relación de la dimensión más larga a la dimensión más corta para ambos, el SP y la cavidad, será la longitud de la fibra dividida por su diámetro. Una razón por la que se prefieren las fibras radica es que se forman con mayor facilidad a partir de muchos termoplásticos, y en muchos casos las fibras son relativamente poco costosas.

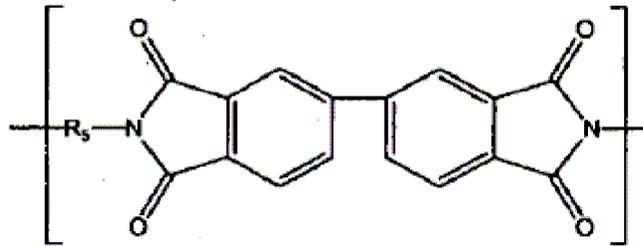
El SP es como mínimo aproximadamente 0,2 por ciento en volumen, preferiblemente 0,5 por ciento en volumen y más preferiblemente 1,0 por ciento en volumen del volumen total del SP e IP. La cantidad máxima de SP es aproximadamente 10 por ciento en volumen, preferiblemente aproximadamente un 7 por ciento en volumen, preferiblemente aproximadamente un 5 por ciento en volumen, y muy preferiblemente aproximadamente un 3 por ciento en volumen con respecto al volumen total del SP e IP presentes. Cualesquiera porcentajes máximo y mínimo en volumen se pueden combinar para formar un intervalo preferido de porcentaje en volumen.

En los IP porosos presentes, las fibras, y por tanto los poros, preferiblemente no son paralelos, más preferiblemente no son sustancialmente paralelos entre sí, porque antes de la consolidación las fibras están típicamente mezcladas con el IP en forma de partículas de una forma aleatoria. Por el término "sustancialmente paralelos" se pretende significar que el eje largo de cualquier poro aleatorio dado está al menos en un ángulo de 10° con respecto a cualquier otro poro elegido al azar. Dicho de otro modo, el ángulo medio entre los ejes longitudinales de cualesquiera dos poros es al menos de 10°. Sin embargo, se hace notar que esto no significa que no haya una alineación general de las fibras (y por tanto de los poros), por lo que las fibras y poros pueden tener una orientación preferida, aún cuando no sean sustancialmente paralelos.

Preferiblemente las piezas presentes son al menos aproximadamente de 1 mm de espesor en su dimensión de sección transversal más pequeña, más preferiblemente al menos aproximadamente 2 mm de espesor.

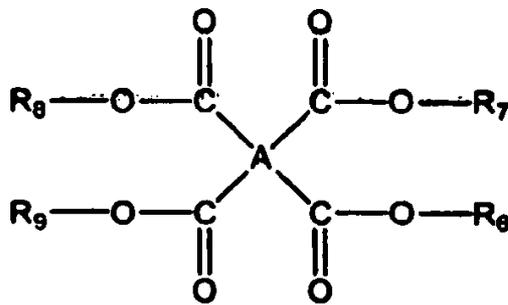
Los segundos polímeros adecuados usados en la presente invención incluyen: propileno, polietileno, polímero acrílico, acetato de celulosa y polímeros celulósicos, por ejemplo. Otros polímeros adecuados pueden ser del conocimiento de los expertos en la técnica de polímeros, y tales polímeros no estarían fuera del alcance de la presente invención. Hay una clase de polímero hecho para despolimerizarse rápidamente o pirolizarse limpiamente a una temperatura dada, por ejemplo algunos polímeros hechos para aplicaciones de enmascarado en electrónica. Estos polímeros son también útiles en la presente memoria. Estos polímeros hechos para que se descompongan a menudo son (met)acrilatos o copolímeros de (met)acrilatos con otros monómeros. Por supuesto, los SP particulares, útiles con cualquier IP particular, dependerán de la temperatura de descomposición del IP particular usado. La pirolisis o temperatura de reacción del SP debería estar desde luego justo por debajo o preferiblemente significativamente por debajo de la temperatura de descomposición del IP. Cualquiera que sea el SP que se utilice, y sea ésta una simple degradación térmica o una reacción (por ejemplo de oxidación), será mejor cuanto menor sea el residuo de la eliminación del SP que permanezca en la pieza del IP.

Un tipo preferido de IP es una poliimida. Las poliimididas se derivan típicamente de ácidos tetracarboxílicos (o sus derivados tales como los dianhídridos) y diaminas, tales como dianhídrido piromelítico (PMDA) y diaminodifeniléter (ODA); y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y ODA. Un ejemplo típico de una poliimida preparada mediante un proceso de imidización en disolución es una composición de poliimida aromática, rígida, que tiene la unidad recurrente:

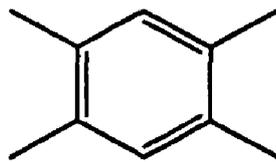


en la que R₅ es mayor que aproximadamente 60 a aproximadamente 85 por ciento molar de unidades de diamina p-fenileno (PPD) y aproximadamente 15 a menor que aproximadamente 40 por ciento molar de unidades de diamina m-fenileno (MPD).

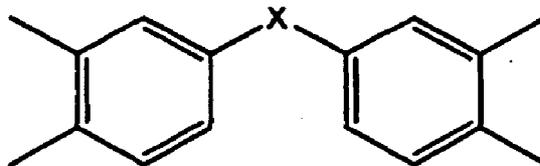
- 5 Los ácidos tetracarboxílicos empleados preferiblemente en la práctica de la invención, o aquellos a partir de los que se pueden preparar derivados útiles en la práctica de esta invención, son aquellos que tienen la fórmula general:



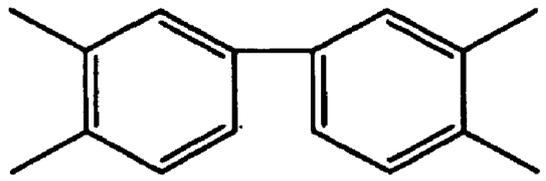
- 10 en donde A es un grupo orgánico tetravalente, y R₆ a R₉ inclusive, comprenden hidrógeno o un alquilo inferior, y preferiblemente metilo, etilo o propilo. El grupo orgánico A tetravalente tiene preferiblemente una de las siguientes estructuras:



o

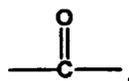


o

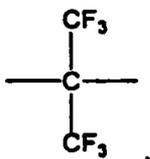


15

en donde X comprende al menos uno de



-O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, y



Como el componente ácido tetracarboxílico aromático, se pueden mencionar los ácidos tetracarboxílicos aromáticos, sus anhídridos ácidos, sales y ésteres. Ejemplos de ácidos tetracarboxílicos aromáticos incluyen ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, bis(3,4-dicarboxifenil)metano, bis(3,4-dicarboxifenil)éter, bis(3,4-dicarboxifenil)tioéter, bis(3,4-dicarboxifenil)fosfina, 2,2-bis(3',4'-dicarboxifenil)hexafluoropropano y bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona.

Estos ácidos tetracarboxílicos aromáticos se pueden emplear de manera individual o en combinación. Se prefiere un dianhídrido tetracarboxílico aromático, y son particularmente preferidos el dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico y sus mezclas.

Como diamina orgánica aromática, se usa preferiblemente una o más diaminas aromáticas y/o heterocíclicas, que son conocidas por sí mismas en la técnica. Tales diaminas aromáticas se pueden representar mediante la estructura: $\text{H}_2\text{N-R}_{10}\text{-NH}_2$, en la que R_{10} es un grupo aromático que contiene hasta 16 átomos de carbono y, opcionalmente, contiene hasta un heteroátomo en el anillo, comprendiendo el heteroátomo -N-, -O-, ó -S-. También se incluyen aquí aquellos grupos R_{10} en los que R_{10} es un grupo difenileno o un grupo difenilmetano. Son representativas de tales diaminas la 2,6-diaminopiridina, 3,5-diaminopiridina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, p,p'-metilendianilina, 2,6-diaminotolueno, y 2,4-diaminotolueno.

Otros ejemplos de los componentes diaminas aromáticas, que son meramente ilustrativos incluyen diaminas bencénicas tales como 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno y 1,2-diaminobenceno; diaminas difenil(tío)éter tales como 4,4'-diaminodifeniléter, 3,4'-diaminodifeniléter, 3,3'-diaminodifeniléter, y 4,4'-diaminodifeniltioéter; diaminas benzofenonas tales como 3,3'-diaminobenzofenona y 4,4'-diaminobenzofenona; diaminas difenilfosfinas tales como 3,3'-diaminodifenilfosfina y 4,4'-diaminodifenilfosfina; diaminas difenilalquilenos tales como 3,3'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diaminodifenilpropano, y 4,4'-diaminodifenilpropano; diaminas difenilsulfuros tales como 3,3'-diaminodifenilsulfuro y 4,4'-diaminodifenilsulfuro; diaminas difenilsulfonas tales como 3,3'-diaminodifenilsulfona y 4,4'-diaminodifenilsulfona; y bencidinas tales como bencidina y 3,3'-dimetilbencidina.

Otras diaminas útiles tienen al menos un anillo aromático que no contiene un heteroátomo, o al menos dos anillos aromáticos unidos por puente por un grupo funcional. Estas diaminas aromáticas se pueden emplear de manera individual o en combinación. Se emplean preferiblemente como el componente diamina aromática la 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminofeniléter, y sus mezclas.

El IP poroso puede contener otros materiales diferentes del propio IP. Éste puede contener materiales que contienen normalmente las composiciones de IP, tales como carga(s), agente(s) de refuerzo, pigmento(s) y lubricante(s), etc. Éstos pueden estar presentes cuando se forma el IP, de manera que se produzcan partículas que contengan uno o más de estos materiales. Estas partículas que contienen el(los) otro(s) material(es) en adición al IP se usan en el presente proceso.

De manera alternativa, los otros materiales que van a añadir al IP se pueden mezclar incorporándolos al IP y al SP en el presente proceso, consolidándose el conjunto. Se puede usar una combinación de estos dos métodos para añadir diferentes materiales a la composición. Por supuesto que cualquier otro material que deba estar presente en la composición final debe ser térmicamente estable hasta la temperatura a que se retira el SP de la pieza.

Las piezas con cavidades (porosas) descritas son particularmente útiles cuando se calientan rápidamente (a menudo mucho) por encima del punto de ebullición del agua, después de haber estado expuestas al agua a una temperatura inferior (ambiente), que les permite embeber agua. Se reduce grandemente su tendencia a formar cavidades en estas condiciones (formación descontrolada de cavidades). Se cree que los poros alargados de las piezas presentes forman sendas que permiten el escape del agua (vapor), el que se puede formar cuando las piezas "húmedas" se calientan rápidamente.

Esto las hace útiles por ejemplo, en piezas usadas en (incluyendo las piezas adyacentes a) motores a reacción, motores de combustión interna, turbocargadores, piezas eléctricas y electrónicas sometidas a altas temperaturas (ya sean generadas interna o externamente). Aunque estas piezas poseen porosidad, la naturaleza controlada de la porosidad y su nivel relativamente bajo proporcionan piezas cuyas propiedades físicas tales como resistencia y tenacidad no se ven usualmente muy afectadas por la porosidad. Por supuesto que los motores a reacción, motores de combustión interna, turbocargadores, y piezas eléctricas y electrónicas sometidas a altas temperaturas (ya sean generadas interna o externamente) pueden comprender una pieza que comprende el IP poroso descrito en la presente memoria.

La forma de las cavidades, y sus dimensiones, se pueden medir y “visualizar” usando microtomografía de rayos X, como se describe en general en A. Susov y D. van Dyck, *Desktop X-Ray Microscopy and Microtomography*, Journal of Microscopy, vol. 191, p. 151-158 (1998), que se incorpora aquí por referencia. La Figura 1, que es una sección transversal de una pieza elaborada tal como se describe en el Ejemplo 12, muestra las cavidades hechas después de que las fibras de polipropileno se “requemaron hasta consumirse”.

En los ejemplos, se usan algunas abreviaturas. Son:

BPDA – dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico

MPD – m-fenilendiamina

PPD – p-fenilendiamina

10 Ejemplo 1

Se prepararon partículas de una resina de poliimida que comprendían 50% p. de una poliimida basada en BPDA, PPD y MPD (con una relación en peso de 70/30 de PPD/MPD) y 50% p. de grafito sintético según el método descrito en la patente de EE. UU. No 5.886.129 (por ej., Ejemplo 7) y se pulverizaron a través de un tamiz de malla 20.

Ejemplo 2

15 Se cortaron fibras de polipropileno (~3-4 denier) en longitudes de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 3 mm. Estas fibras cortadas a una carga de 1% p. se dispersaron en la resina del Ejemplo 1 combinando fibra y resina en una mezcladora tipo Waring y se mezclaron a alta velocidad durante 15 segundos. Las muestras de ensayo en forma de barras microtensores se moldearon según el método descrito en la Patente de EE. UU. No. 4.360.626 (esp. columna 2, líneas 54-60). Se determinó la gravedad específica. Se determinaron la resistencia y alargamiento a la tracción según la norma ASTM D 638-03, usando un instrumento Instron® modelo 1122. La velocidad del cabezal fue de 0,2 plgd/seg (5,1 mm/seg) y se fijó un extensómetro a la barra durante el ensayo para medir el alargamiento. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplos 3 y 4

25 Se prepararon muestras de ensayo que contenían 2 y 4% p. de fibra de polipropileno según el método del Ejemplo 2. Los resultados de los ensayos físicos se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo A

Se prepararon muestras de ensayo a partir de la resina descrita en el Ejemplo 1 con 2% p. de fibra de polipropileno. La mezcla de fibra y resina se llevó a cabo mezclando mediante rodillo durante la noche, y no en una mezcladora. Los resultados de los ensayos físicos se exponen en la Tabla 1.

30 Ejemplos Comparativos B y C

Se prepararon muestras de ensayo a partir de la resina descrita en el Ejemplo 1, según el método del Ejemplo 2 pero sin la fibra de polipropileno, con o sin tratamiento en la mezcladora. Los resultados de los ensayos físicos se exponen en la Tabla 1.

35 En la Tabla 1, la gravedad específica se expresa en g/mL, la resistencia a la tracción en ruptura en MPa, y el alargamiento se expresa en porcentaje.

Tabla 1

| Ejemplo | Fibra, %p. | Mezclada | Gravedad específica | Resistencia a la tracción | Alargamiento |
|---------|------------|----------|---------------------|---------------------------|--------------|
| 2 | 1 | Sí | 1,6559 | 91,0 | 5,5 |
| 3 | 2 | Sí | 1,6264 | 76,5 | 3,1 |
| 4 | 4 | Sí | 1,5600 | 71,7 | 2,3 |
| A | 2 | No | 1,6220 | 56,5 | 1,1 |
| B | 0 | No | 1,6925 | 97,9 | 6,5 |
| C | 0 | Sí | 1,6852 | 97,9 | 5,4 |

Aunque hay alguna disminución en las propiedades físicas cuando la porosidad está presente, especialmente cuando la fibra no está bien dispersa, la porosidad no conduce a grandes disminuciones de estas propiedades, especialmente al nivel de 1%.

Ejemplo No. 5

- 5 Se acondicionaron las muestras de los ejemplos precedentes para un ensayo de choque térmico por empapado en agua líquida a 95°C durante 14 días. A continuación las muestras se sometieron al choque térmico colocándolas en un horno precalentado a 325°C, 350°C, 375°C, o 400°C durante una hora. Después del tratamiento térmico durante una hora, se retiraron las muestras del horno, se dejaron enfriar y luego se examinaron buscando la presencia de cavidades. La presencia de cavidades, tal como se señala a continuación en las “Observaciones” de la Tabla 2, indica qué muestras no superaron el ensayo y la temperatura a la que aparecieron primeramente las cavidades. Los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

| Ejemplo | 325°C | 350°C | 375°C | 400°C |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Observaciones | Observaciones | Observaciones | Observaciones |
| 2 | ninguna | ninguna | ninguna | ninguna |
| 3 | ninguna | ninguna | ninguna | ninguna |
| 4 | ninguna | ninguna | ninguna | ninguna |
| A | pequeñas cavidades | pequeñas cavidades | pequeñas cavidades | pequeñas cavidades |
| B | ninguna | pequeñas cavidades | cavidades extendidas | cavidades extendidas |
| C | cavidades extendidas | cavidades extendidas | cavidades extendidas | cavidades extendidas |

Ejemplos 6-11

- 15 Se prepararon otras muestras usando el método descrito en el Ejemplo 2 usando diferentes fibras a una carga de 4% p. Estas fibras, que eran nominalmente de 3 mm de largo, se obtuvieron de *Engineered Fibers Technology, LLC* (Shelton, CT 06484, EE. UU). A fin de que se puedan considerar adecuadas para producir una porosidad controlada en piezas de poliimida, debe ser posible moldear las piezas sin formación de cavidades durante la etapa de sinterización. Los resultados del moldeo de las muestras con estas fibras se exponen en la Tabla 3. Estos resultados posiblemente pudieran modificarse (mejorar) alterando el ciclo de calentamiento, cuando las fibras se “requeman hasta consumirse”, especialmente mediante un calentamiento más lento. Estos ejemplos ilustran que se pueden usar para formar los poros una variedad de fibras y de diferentes diámetros.

Tabla 3

| Ejemplo | Material de la fibra | Denier* | Resultado |
|---------|------------------------------|---------|----------------------|
| 6 | Polietileno | 4 | No cavidades |
| 7 | Acetato de celulosa | 1,5 | No cavidades |
| 8 | Alcohol de polivinilo | 0,3 | Cavidades extendidas |
| 9 | Lyocell® Tencel (celulósico) | 1,5 | No cavidades |
| 10 | Acrílico | 0,3 | No cavidades |
| 11 | Acrílico | 1,5 | Cavidades extendidas |

*Denier es el número de gramos por 9000 metros de un único filamento de fibra.

Ejemplo 12

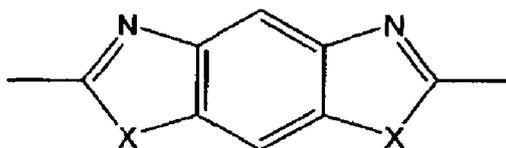
- 25 Se mezcló una fibra de polipropileno al 1,2 por ciento en peso con la poliimida, mediante un método similar al del ejemplo 2. La mezcla se colocó en un molde, que se colocó en una prensa hidráulica y se comprimió a 276 MPa.

5 Estas piezas se sinterizaron en nitrógeno usando un ciclo de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 400°C durante un período de 59 horas y, a continuación, se mantuvieron a 400°C durante 3 horas, y luego se enfriaron. A continuación, las piezas se mecanizaron hasta piezas terminadas. Una de estas piezas se sometió después a Tomografía de Rayos X, cuyo resultado se muestra en la Figura 1, que está tomado de un video de esa tomografía. Las "líneas" visibles en la Figura son los poros formados por pirólisis de la fibra de polipropileno y son cavidades en la poliimida (la cual se "sustrajo" de la tomografía). En la Figura se muestra un marcador con escala. Esto es sólo una porción de la pieza, cuya porción de poliimida ("sólida") no se muestra, pero en la Figura 1 se extiende en forma de un rectángulo a la periferia global de las cavidades mostradas. Se hace notar que las fibras parecen tener una orientación preferida, pero no son sustancialmente paralelas.

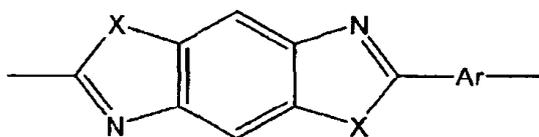
10

REIVINDICACIONES

1. Una pieza que comprende un polímero infusible, en donde el polímero infusible se selecciona entre el grupo que consiste en poliimididas, poli(p-fenilenos) y polímeros compuestos mayormente o del todo por grupos de repetición de la fórmula:



y



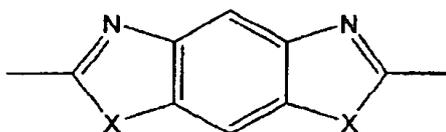
10 en donde X es NH, N-Fenil, O (oxígeno) o S (azufre), y Ar es p-fenileno, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftilileno; y en donde dicho polímero comprende cavidades que se crean al requemar un segundo polímero fibroso hasta consumirlo y estando presentes en un intervalo de 0,2 a 10 por ciento en volumen, en donde dicho porcentaje en volumen se basa en el volumen total de dicho polímero infusible y dicho segundo polímero, cuando se forma la pieza porosa, asumiendo que ambos de estos polímeros están plenamente consolidados, siendo dichas cavidades alargadas, en donde una relación de la longitud de la cavidad dividida por su diámetro es al menos 10:1; y en donde las cavidades se miden mediante microtomografía de rayos X.

15 2. La pieza de la reivindicación 1, en la que las cavidades están presentes en un intervalo de 1,0 a 5,0 por ciento en volumen.

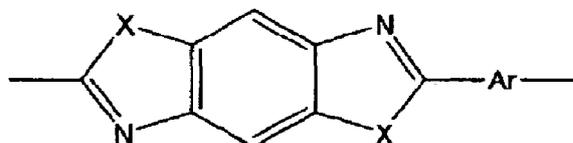
3. La pieza de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la pieza es de al menos 2 mm de espesor en su dimensión de sección transversal más pequeña

4. La pieza de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que las cavidades no son paralelas.

20 5. Un proceso para la producción de una pieza que comprende un polímero infusible que tiene cavidades alargadas, en donde el polímero infusible se selecciona entre el grupo que consiste en poliimididas, poli(p-fenilenos), y polímeros compuestos mayormente o del todo por grupos de repetición de la fórmula



y



25 en la que X es NH, N-fenil, O (oxígeno) o S (azufre), y Ar es p-fenileno, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftilileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

30 a) formar una mezcla mezclando partículas de un polímero infusible con 0,2 a 10 por ciento en volumen de un segundo polímero, en donde dicho porcentaje en volumen se basa en el volumen total de dicho polímero infusible y de dicho segundo polímero, y dicho segundo polímero está en forma de piezas alargadas en donde una relación de la longitud de la pieza dividida por su diámetro es al menos 10:1;

b) someter dicha mezcla a presión para formar una pieza; y

c) calentar dicha pieza a una temperatura para requemar dicho segundo polímero hasta consumirlo, siempre y cuando dicho polímero infusible tenga un punto de descomposición superior a la temperatura a la que se requema el segundo polímero hasta consumirlo.

6. El proceso de la reivindicación 5, en donde las piezas alargadas no son paralelas.

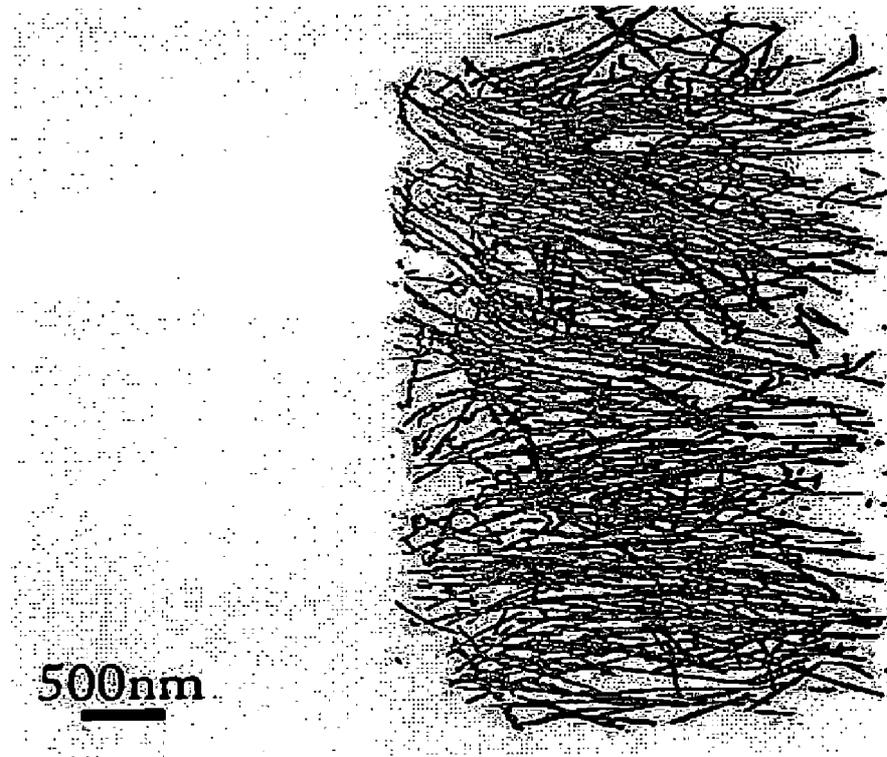


FIGURA 1