



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월13일
 (11) 등록번호 10-1967946
 (24) 등록일자 2019년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO8L 79/08 (2006.01) *CO8J 5/00* (2006.01)
CO8K 3/04 (2006.01) *CO8K 3/38* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7019891
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월17일
 심사청구일자 2017년11월10일
 (85) 번역문제출일자 2014년07월16일
 (65) 공개번호 10-2014-0105582
 (43) 공개일자 2014년09월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/070206
 (87) 국제공개번호 WO 2013/096231
 국제공개일자 2013년06월27일
 (30) 우선권주장
 61/577,212 2011년12월19일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP02058538 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
 (72) 발명자
크리잔, 티모시 디.
 미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 페닝톤 드라이브
 2613
틸포드, 수잔 에이치.
 미국 08638 뉴저지주 유잉 와일드 체리 레인 4
 (74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 수지 조성물**

(57) 요약

자동차 및 터빈 엔진 부품에서 사용하기에 적합한, 열산화 안정성을 갖는 봉지된 질화붕소 및 봉지된 흑연을 갖는 폴리이미드 수지 조성물이 개시된다.

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드 수지 조성물의 중량을 기준으로,

0.5 중량% (wt%) 내지 5 wt%의 질화붕소;

43 wt% 내지 50 wt%의 흑연; 및

질화붕소를 봉지하고 흑연을 봉지하는 47 wt% 내지 50 wt%의 폴리이미드 수지를 포함하는 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 질화붕소의 평균 입자 크기는 0.7 마이크로미터인 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 질화붕소는 육방정계 형태를 갖는 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 질화붕소는 1 wt% 내지 3 wt%의 범위로 존재하는 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 질화붕소는 3 wt%로 존재하는 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리이미드는 3,3',4,4'-바이페닐 2무수물 및 *p*-페닐렌다이아민과 *m*-페닐렌다이아민의 70/30 (몰비) 혼합물로부터 형성되는 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성형된 물품의 형태로서, 상기 물품의 마모 부피 손실(wear volume loss)은 ASTM G 133-05 (2005)에 의해 측정할 때 427°C에서 2.247×10^{-7} L ($1,371 \times 10^{-8}$ 세제곱인치) 내지 3.831×10^{-7} L ($2,338 \times 10^{-8}$ 세제곱인치)의 범위인 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성형된 물품의 형태로서, 상기 물품의 평균 마모 부피 손실은 ASTM G 133-05 (2005)에 의해 측정할 때 427°C에서 2.661×10^{-7} L ($1,624 \times 10^{-8}$ 세제곱인치)인 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 9

제1항의 조성물을 포함하는 물품.

청구항 10

제9항에 있어서, 부상(bushing), 스페이스(spacer), 벨브, 시일 링(seal ring), 와셔(washer), 콤프레서의 부품, 자동차 엔진의 부품, 및 터빈 엔진에서의 부품으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 일반적으로 본 발명은 폴리이미드 수지 조성물, 그리고 더 구체적으로, 봉지된(encapsulated) 질화붕소 및 봉지된 흑연을 갖는 폴리이미드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 항공기에서 금속을 대신하여 상기 금속보다 성능이 개선되거나 또는 등가인 더 경량의 재료를 이용하는 추세로 인하여, 항공우주 산업에서의 폴리이미드 수지의 사용이 최근에 증가하였다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 태양은, 폴리이미드 수지 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% (wt%) 내지 약 10 wt%의 질화붕소; 약 10 wt% 내지 약 60 wt%의 흑연; 및 약 30 wt% 내지 약 85 wt%의 폴리이미드 수지를 포함하는 폴리이미드 수지 조성물에 관한 것이며, 여기서 폴리이미드 수지는 질화붕소를 봉지하고 흑연을 봉지한다.

[0004] 본 발명의 제2 태양은 부싱(bushing), 스페이서(spacer), 벨브, 시일 링(seal ring) 및 와셔(washer)로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품에 관한 것이고, 여기서 물품은, 폴리이미드 수지 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% (wt%) 내지 약 10 wt%의 질화붕소; 약 10 wt% 내지 약 60 wt%의 흑연; 및 약 30 wt% 내지 약 85 wt%의 폴리이미드 수지를 포함하며, 폴리이미드 수지는 질화붕소를 봉지하고 흑연을 봉지한다.

[0005] 본 발명의 예시적인 태양은 본 명세서에 기재된 문제 및/또는 논의되지 않은 다른 문제를 해결하도록 설계된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 폴리이미드 수지 조성물은 응력, 마모 및 궁극적인 교체를 받게 되는 응용에서 사용될 수 있다. 이러한 조성물 또는 이들 조성물을 포함하는 물품의 열화는 화학적 또는 물리적 변화를 통하여 진행될 수 있다. 파괴는 점진적이고 고가의 예방적 유지보수 또는 교체를 필요로 할 수 있거나 (예를 들어, 조성물의 침식 또는 물품의 열화된 조성물에 의한 파괴 또는 파괴의 위험), 또는 이 파괴는 (예를 들어, 돌발적인, 아마도 수리불가능한 기능 손실을 야기하는 열화 또는 침식된 물품의 강도의 손실에 의해) 재해적일 수 있다.

[0007] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물의 일부 실시 형태의 실시에서 실현될 수 있는 이점은 폴리이미드 수지에 의해 봉지된 질화붕소 및 흑연 둘 모두를 포함하는 폴리이미드 수지 조성물이 주위 온도 및 약 475°C에 이르는 고온 둘 모두에서 또는 산화 분위기, 예를 들어 공기 중에서, 또는 이들 둘 모두에서 높은 마모도 하에서 강도와 긴 수명의 조합을 유지할 수 있다는 것이라는 것이 발견되었다.

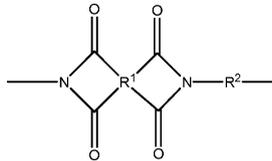
[0008] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지 조성물의 일 실시 형태가 본 명세서에 개시된다. 폴리이미드 수지 조성물은 폴리이미드 수지, 질화붕소, 및 흑연을 포함할 수 있다.

[0009] 일 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 반복 단위들 사이의 연결기들 중 약 80%가 이미드 기인 폴리이미드를 포

함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 반복 단위들 사이의 연결기들 중 약 90%가 이미드 기인 폴리이미드를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 반복 단위들 사이의 연결기들 중 약 98%가 이미드 기인 폴리이미드를 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 폴리이미드는 방향족 폴리이미드일 수 있다.

[0010] 본 명세서에 개시된 폴리이미드는 중합체 사슬의 반복 단위들 중 약 60 mol % 내지 약 100 mol %가 하기 화학식 I로 나타내어지는 구조를 갖는 유기 중합체일 수 있다:

[0011] [화학식 I]



[0012]

[0013] 여기서, R¹은 4가 방향족 라디칼이고, R²는 2가 방향족 라디칼이며, 이는 후술하는 바와 같다. 다른 실시 형태에서, 중합체 사슬의 화학식 I의 반복 단위의 mol %는 약 70 mol %일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합체 사슬의 화학식 I의 반복 단위의 mol %는 약 80 mol %일 수 있다.

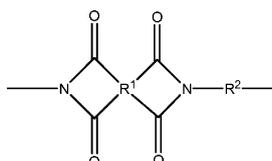
[0014] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지의 일 실시 형태는, 예를 들어 단량체성 방향족 다이아민 화합물 또는 그 유도체를 단량체성 방향족 테트라카르복실산 화합물 또는 그 유도체와 반응시킴으로써 합성될 수 있으며, 따라서 테트라카르복실산 화합물은 테트라카르복실산 그 자체, 상응하는 2무수물, 또는 다이에스테르 이산 또는 다이에스테르 이산클로라이드와 같은 테트라카르복실산의 유도체일 수 있다. 방향족 다이아민 화합물과 방향족 테트라카르복실산 화합물의 반응은 상응하는 폴리아믹산 ("PAA"), 아믹 에스테르, 아믹산 에스테르, 또는 출발 재료의 선택에 따라 다른 반응 생성물을 생성할 수 있다. 방향족 다이아민은 전형적으로 테트라카르복실산에 우선하여 2무수물과 중합될 수 있으며, 그러한 반응에서 용매에 더하여 촉매가 사용될 수 있다. 질소-함유 염기, 페놀 또는 양쪽성 재료가 그러한 촉매로서 사용될 수 있다.

[0015] 폴리이미드의 전구체로서 PAA는 방향족 다이아민 화합물과 방향족 테트라카르복실산 화합물을, 피리딘, N-메틸 피롤리돈, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸포름아미드 또는 그 혼합물과 같은 일반적으로 고비점 용매인 유기 극성 용매 내에서 중합시킴으로써 얻어질 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 다이아민 화합물 및 방향족 테트라카르복실산 화합물은 사실상 등몰일 수 있다. 용매 중 모든 단량체의 양은 단량체와 용매의 합해진 중량을 기준으로, 약 5 wt% 내지 약 40 wt%의 범위일 수 있다. 일 실시 형태에서, 단량체는 약 6 wt% 내지 약 35 wt%의 범위일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 단량체는 약 8 wt% 내지 약 30 wt%의 범위일 수 있다. 일반적으로 반응 온도는 약 100°C 이하일 수 있으며, 약 10°C 내지 약 80°C의 범위일 수 있다. 중합 반응 시간은 약 0.2시간 내지 60시간의 범위일 수 있다.

[0016] 이어서, 폴리이미드를 생성하기 위한 이미드화, 즉, 폴리아믹산에서 폐환(ring closure)은 열처리, 화학적 탈수 또는 이들 둘 모두, 이어서 축합물 (전형적으로, 물 또는 알코올)의 제거를 통해 이루어질 수 있다. 예를 들어, 폐환은 환화제, 예를 들어 피리딘 및 아세트산 무수물; 피롤린 및 아세트산 무수물; 2,6-루티딘 및 아세트산 무수물 등에 의해 이루어질 수 있다.

[0017] 이렇게 얻어진 폴리이미드의 다양한 실시 형태에서, 이의 중합체 사슬의 반복 단위 중 약 60 mol % 내지 약 100 mol %는 하기 화학식 I로 나타내어지는 폴리이미드 구조를 갖는다:

[0018] [화학식 I]



[0019]

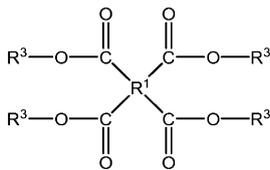
[0020] 여기서, R¹은 테트라카르복실산 화합물로부터 유도된 4가 방향족 라디칼이며; R²는 전형적으로 H₂N-R²-NH₂로 나타내어질 수 있는 다이아민 화합물로부터 유도된 2가 방향족 라디칼이다. 다른 실시 형태에서, 중합체 사슬의 화

화학식 I의 반복 단위의 mol %는 약 70 mol %일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합체 사슬의 화학식 I의 반복 단위의 mol %는 약 80 mol %일 수 있다.

[0021] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지를 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용되는 다이아민 화합물은 구조 $H_2N-R^2-NH_2$ 로 나타내어질 수 있는 방향족 다이아민 중 하나 이상일 수 있으며, 여기서 R^2 는 16개 이하의 탄소 원자를 함유하고, 선택적으로 방향족 고리 내에 하나 이상의 (그러나 전형적으로 단지 하나의) 헤테로원자를 함유하는 2가 방향족 라디칼이며, 이때 헤테로원자는, 예를 들어 -N-, -O- 또는 -S-로부터 선택된다. 일 실시 형태에서, R^2 는 바이페닐렌 기일 수 있다. 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지를 제조하기 위해 사용하기에 적합한 방향족 다이아민의 예에는 2,6-다이아미노피리딘, 3,5-다이아미노피리딘, 1,2-다이아미노벤젠, 1,3-다이아미노벤젠 (*m*-페닐렌다이아민 또는 "MPD"로도 알려짐), 1,4-다이아미노벤젠 (*p*-페닐렌다이아민 또는 "PPD"로도 알려짐), 2,6-다이아미노톨루엔, 2,4-다이아미노톨루엔, 및 벤지딘류, 예를 들어 벤지딘 및 3,3'-다이메틸벤지딘이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에 개시된 방향족 다이아민은 단독으로 또는 조합되어 이용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 다이아민 화합물은 1,4-다이아미노벤젠 (*p*-페닐렌다이아민 또는 "PPD"로도 알려짐), 1,3-다이아미노벤젠 (*m*-페닐렌다이아민 또는 "MPD"로도 알려짐), 또는 그 혼합물일 수 있다.

[0022] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지를 제조하기 위하여 사용하기에 적합한 방향족 테트라카르복실산 화합물은 방향족 테트라카르복실산, 그 산 무수물, 그 염 및 그 에스테르를 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 방향족 테트라카르복실산 화합물은 하기 화학식 II로 나타내어질 수 있다:

[0023] [화학식 II]



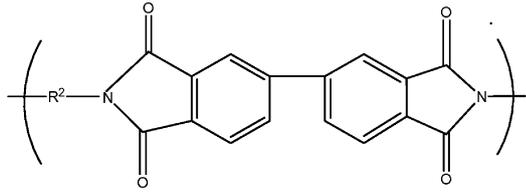
[0024] 여기서, R^1 은 4가 방향족 기일 수 있으며, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬 (예를 들어, 노르말 (normal) 또는 분지형 $C_1\sim C_{10}$, $C_1\sim C_8$, $C_1\sim C_6$ 또는 $C_1\sim C_4$) 기일 수 있다. 일 실시 형태에서, 알킬 기는 C_1 내지 C_3 알킬 기일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 4가 유기 기 R^1 은 하기 화학식 중 하나에 의해 나타내어지는 구조를 가질 수 있다:

[0026]

[0027] 적합한 방향족 테트라카르복실산의 예에는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산; 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산; 파이로멜리트산; 및 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 방향족 테트라카르복실산은 단독으로 또는 조합되어 이용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 테트라카르복실산 화합물은 방향족 테트라카르복실산 2무수물, 예를 들어 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA"); 파이로멜리트산 2무수물 ("PMDA"), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물; 또는 그 혼합물일 수 있다.

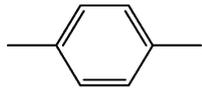
[0028] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지의 일 실시 형태에서, 폴리이미드 중합체는 방향족 테트라카르복실산 화합물로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA"), 및 방향족 다이아민 화합물로서 약 60 mol % 내지 약 85 mol %의 *p*-페닐렌다이아민 ("PPD"); 및 약 15 mol % 내지 약 40 mol % *m*-페닐렌다이아민 ("MPD")으로부터 제조될 수 있다. 그러한 폴리이미드는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,886,129호에 기재되어 있으며, 그러한 폴리이미드의 반복 단위는 또한 일반적으로 하기 화학식 III으로 나타난 구조로 나타내어질 수 있다:

[0029] [화학식 III]



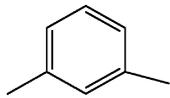
[0030]

[0031] 여기서, R² 기의 약 60 mol % 내지 약 85 mol %는 하기:



[0032]

[0033] 의 p-페닐렌 라디칼이며, 약 15 mol % 내지 약 40 mol %는 하기:



[0034]

[0035] 의 m-페닐렌 라디칼이다.

[0036] 다른 실시 형태에서, 적합한 폴리이미드 중합체는 테트라카르복실산 화합물의 2무수물 유도체로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA"), 및 다이아민 화합물로서 70 mol%의 p-페닐렌다이아민 및 30 mol%의 m-페닐렌다이아민으로부터 제조될 수 있다.

[0037] 본 명세서에 개시된 폴리이미드는 강성 중합체일 수 있다. 폴리이미드 중합체는 폴리이미드 반복 단위 내에 가요성 결합이 없거나 또는 소량 (예를 들어, 약 10 mol% 미만, 약 5 mol% 미만, 약 1 mol% 미만, 또는 약 0.5 mol% 미만)으로 있을 때 강성으로 간주될 수 있다. 가요성 결합은 주로 적은 수의 원자로 구성될 수 있으며, 단순한 구조 (예를 들어, 분지형 또는 환형보다는 직쇄)를 가지며, 따라서 결합 위치에서 상대적으로 쉽게 중합체 사슬이 굽혀지거나 비틀리게 할 수 있는 부분이다. 가요성 결합의 예에는 -O-, -N(H)-C(O)-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)-O-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)-, 및 -NH(CH₃)-가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 이들 또는 다른 가요성 결합은, 존재할 경우, 때로는 방향족 다이아민 화합물의 R² 부분에서 발견될 수 있다.

[0038] 다른 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,179,614호에 기재된 폴리이미드를 포함할 수 있다. 상기 미국 특허에 기재된 폴리이미드는 적어도 하나의 다이아민 및 적어도 하나의 무수물로부터 제조될 수 있다. 상기 적어도 하나의 다이아민에는 MPD, PPD, 옥시다이아닐린 (ODA), 메틸렌 다이아닐린 (MDA), 및 톨루엔 다이아민 (TDA)이 포함될 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 적어도 하나의 2무수물에는 BPDA, 트라이멜리트산 무수물 (TMA), PMDA, 말레산 무수물 (MA), 및 나프산 무수물 (NA)이 포함될 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0039] 폴리이미드 수지에서 사용하기 위한 폴리이미드의 실시 형태는 무수물과 다이아민의 하기 조합을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다: BTDA-MPD; MA-MDA; BTDA-TDA-MPD; BTDA-MDA-NA; TMA-MPD 및 TMA-ODA; BPDA-ODA; BPDA-MPD; BPDA-PPD; BTDA-4,4' 다이아미노벤조페논; 및 BTDA-비스(p-아미노페녹시)-p,p'-바이페닐. 일 실시 형태에서, 폴리이미드는 PMDA-ODA로부터 제조될 수 있다.

[0040] 일 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 입자의 형태일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 상기 입자의 크기는 약 1 마이크로미터 내지 약 1 mm의 범위일 수 있다.

[0041] 폴리이미드 수지 조성물의 폴리이미드 수지는 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 약 30 wt% 내지 약 85 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 약 47 wt% 내지 약 50 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 폴리이미드 수지는 폴리이미드 수지 조성물의 약 50 wt%의 양으로 존재할 수 있다.

[0042] 본 발명에서 사용하기 위한 흑연은 합성에 의해 생성되거나 또는 천연적으로 생성될 수 있다. 전형적으로, 구

매가 가능한 천연 생성 흑연의 3가지 유형, 즉 인상 흑연(flake graphite), 토상 흑연(amorphous graphite), 및 결정 맥상 흑연(crystal vein graphite)이 있다. 일 실시 형태에서, 흑연은 합성 흑연일 수 있다.

- [0043] 합성 흑연은 석유 또는 석탄으로부터 유래된 코크스 및/또는 피치(pitch)로부터 제조될 수 있다. 전형적으로 합성 흑연은 천연 흑연보다 더 높은 순도이지만 결정성 흑연만큼 순수한 것은 아닐 수 있다. 합성 흑연의 예로는 전기흑연(electrographite)이 있으며, 이는 전기로에서 하소된 석유 코크스 및 콜타르 피치로부터 생성될 수 있다. 합성 흑연의 다른 예는 하소된 석유 피치를 2,800°C로 가열함으로써 제조될 수 있다. 합성 흑연은 천연 흑연보다 더 낮은 밀도, 더 높은 다공도 및 더 높은 전기 저항의 것인 경향이 있다.
- [0044] 폴리이미드 수지 조성물의 흑연은 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 약 10 wt% 내지 약 60 wt%의 흑연의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 약 43 wt% 내지 약 50 wt%의 흑연으로 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 흑연은 대략 45 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 대략 47 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 대략 48 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 대략 49 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 흑연은 합성 흑연일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 합성 흑연일 수 있으며, 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 대략 47 wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 사용하기 위한 질화붕소 (BN)는 입방형 BN, 육방정계형 BN, 무정형 BN, 능면체형 BN, 또는 다른 동소체일 수 있다. BN은 분말, 응집체 또는 섬유 형태일 수 있다. 일 실시 형태에서, BN은 육방정계 형태일 수 있다. BN의 평균 입자 크기는 약 0.1 마이크로미터(μm) 내지 약 7 μm 일 수 있다. 일 실시 형태에서, BN의 평균 입자 크기는 2 μm 일 수 있다. 다른 실시 형태에서, BN은 평균 입자 크기가 0.7 μm 인 육방정계형일 수 있다.
- [0046] 폴리이미드 수지 조성물의 BN은 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 약 0.5 wt% 내지 약 10 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, BN은 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%로 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 질화붕소는 대략 1 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 대략 3 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 흑연은 대략 5 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 질화붕소는 육방정계형일 수 있으며, 평균 입자 크기가 0.7 μm 일 수 있으며, 폴리이미드 수지 조성물의 총 중량의 약 3 wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0047] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물은 당업자에게 명백한 바와 같이, 폴리이미드 수지 조성물의 전체 특성을 절하시키지 않는 첨가제, 충전제 및 건성 윤활제를 또한 포함할 수 있다.
- [0048] 첨가제, 충전제 및 건성 윤활제는 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다: 안료; 산화방지제; 낮아진 열팽창 계수를 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 탄소 섬유; 고강도 특성을 제공하기 위한 물질, 예를 들어 유리 섬유, 세라믹 섬유, 붕소 섬유, 유리 비드, 위스커(whisker), 흑연 위스커 또는 다이아몬드 분말; 방열 또는 내열 특성을 제공하기 위한 물질, 예를 들어 아라미드 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 위스커, 실리카, 탄화규소, 산화규소, 알루미늄, 마그네슘 분말 또는 티타늄 분말; 내코로나성(corona resistance)을 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 천연 운모, 합성 운모 또는 알루미늄; 전기 전도성을 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 카본 블랙, 은 분말, 구리 분말, 알루미늄 분말, 또는 니켈 분말. 충전제는 부품들의 제조에 앞서 건조한 분말로서 최종 수지에 첨가될 수 있다.
- [0049] 실시예
- [0050] 육방정계형 BN (NX1 등급)을 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials)로부터 획득하였으며, 이것은 평균 입자 크기가 0.7 마이크로미터이고 표면적이 20 m^2/g 이었다.
- [0051] 흑연은 최대 0.05%의 흑연회(ash) 및 약 8 μm 의 중간 입자 크기를 갖는 합성 흑연이었다. 모든 입자의 종횡비(aspect ratio)는 10 미만이었다. 철 함량은 약 6 ppm이었으며, 이는 유도 결합 플라즈마 분석에 의해 측정하였다.
- [0052] 폴리이미드는 폴리이미드 전구체들, 미쯔비시 가스 케미칼 컴퍼니, 인크.(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.; 일본 도쿄 소재)로부터 획득된 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물, 및 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Company; 미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 획득된 MPD 및 PPD로 제조하였으며, 이는 하기에 설명된 바와 같았다.
- [0053] 무수 등급 피리딘을 알드리치 컴퍼니(Aldrich Company)로부터 획득하였다.

- [0054] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물의 실시 형태를 하기 절차에 의해 제조할 수 있다.
- [0055] 50 wt%의 폴리이미드 수지, 47 wt%의 흑연, 및 3 wt%의 BN을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물의 실시 형태를 제조할 수 있다. 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 (BPDA), *m*-페닐렌 다이아민 (MPD), 및 *p*-페닐렌 다이아민 (PPD)을 기재로 하는 폴리이미드 수지를 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,886,129호에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 성분들의 양은 8.77 g의 MPD (81.1 mmol), 20.47 g (189 mmol)의 PPD, 및 79.55 g (270 mmol)의 BPDA를 포함하였다. BPDA를 MPD 및 PPD의 피리딘 용액에 첨가하였다. 생성된 폴리이미드 용액을 41.92 g의 흑연 및 2.68 g의 BN의 존재 하에 이미드화하여 47 wt%의 흑연 및 3.0 wt%의 BN을 함유하는 중합체를 생성하였다. 폴리이미드 수지 조성물을 단리하고, 세척하고, 건조시켰다. 건조 후, 폴리이미드 수지 조성물을 윌리 밀(Wiley mill)을 사용하여 20 메시 스크린을 통해 분쇄하여 분말을 형성하였다.
- [0056] 폴리이미드 수지 조성물의 다른 실시 형태들을 상기와 같이 제조하였으며, 이는 표 1로 나타낸 표에 열거되어 있다.
- [0057] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물들은 폴리이미드 용액을 반응 용기에 첨가하기 전에 BN 및 흑연을 피리딘에 현탁하여 생성된, 폴리이미드 수지로 봉지된 BN 및 흑연을 갖는다. 이미드화 공정 동안, BN 및 흑연을 폴리이미드 수지로 코팅할 수 있으며, 이어서 이것은 폴리이미드 수지로 완전히 봉지되게 될 수 있다. 적외선 분광 분석을 이용하여 봉지된 BN과 봉지되지 않은 BN 사이의 폴리이미드 흡광도 차이를 보여줄 수 있다.
- [0058] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물의 일부 실시 형태의 실시에서 실현될 수 있는 다른 이점은 폴리이미드 수지 조성물이 마모 감소를 나타낸다는 것임이 발견되었다.
- [0059] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물의 일부 실시 형태의 실시에서 실현될 수 있는 다른 이점은 폴리이미드 수지 조성물이 마찰 계수 감소를 나타낸다는 것임이 발견되었다.
- [0060] 본 명세서에 개시된 절차에 의해 제조된 폴리이미드 수지 조성물들의 예가 폴리이미드 수지 조성물의 성능 특성과 함께 표 1로 나타낸 표의 항목(entry) 1 내지 항목 22에 제공되어 있다. 폴리이미드 수지의 성능 특성은 열산화 안정성(TOS) 중량 손실성, 마모율 및 마찰 계수 (COF)를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 표 1로 나타낸 표의 항목 21 및 항목 22는 미국 특허 제3,179,614호 ('614)에 개시된 그리고 '614와 관련하여 상기에 설명된 방법에 의해 형성된 폴리이미드인 "제2번 수지"(Resin #2)를 포함한다. 보고된 TOS 값들은 각각의 폴리이미드 수지 조성물에 대한 2회 측정의 평균이다.
- [0061] 건조된 폴리이미드 수지 조성물들을 실온 및 690 MPa (100,000 psi) 성형 압력에서 ASTM E8 (2006), "분말 금속 제품을 위한 표준 인장 시험 시편 - 기계가공되지 않은 편평한 인장 시험 바"(Standard Tension Test Specimen for Powdered Metal Products-Flat Unmachined Tensile Test Bar)에 따라 직접 성형함으로써 인장 바(tensile bar)로 제작하였다. 인장 바를 질소 피징하면서 3시간 동안 405°C에서 소결하였다.
- [0062] 열산화 안정성 ("TOS")은 인장 바를 먼저 칭량한 후 각 인장 바의 두 조각을 공기 중에서 0.61 MPa (88 psia)의 압력에서 25시간 동안 427°C (800°F)의 온도에 노출시킴으로써 시험하였다. 이어서, 최종 중량을 측정하고, 인장 바의 각 조각의 중량 손실 %를 하기 식:
- $$\% \text{ 중량 손실} = \frac{\text{초기 중량} - \text{최종 중량}}{\text{초기 중량}} \times 100$$
- [0063] 에 따라 계산하였고, 계산되고 보고된 백분율은 중량 손실 %이다. 이어서, 두 조각 각각에 대한 중량 손실 %를 평균하였으며, 평균 중량 손실 %를 보고한다.
- [0064] 이들 시험에서, 강철 볼 베어링을 3시간 동안 907 g (2 파운드) 하중 하에서 시험 시편의 표면에 대해 문질렀다. 시험의 마지막에, 시험 시편 상의 생성된 마모 흔적(Scar)의 부피 ("수지 마모")를 측정하였다. 수지 마모는 광학적 형상측정법(optical profilometry)에 의해 측정하였으며, 이로부터 마모 흔적의 부피를 계산할 수 있다. 수지 마모에 대한 결과는 in³ 또는 cm³ 단위로 언급되는 손실 중량 부피(volume of weight lost)로 보고된다. 모든 측정은 온도 제어식 오븐을 이용하여 수정된, ASTM G 133-05 (2005), "편평한 슬라이딩 상에서의 직선 왕복동 볼 마모에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear)"에 기재된 시험 절차를 이용하여 행해졌으며, 이때 마찰력 데이터를 컴퓨터에서 획득하였다.

- [0066] 팔렉스 블록온링(Falex block-on-ring) 마모 시험기를 이용하여 폴리이미드 수지 조성물을 시험하였다. 시험은 52,540 및 210,160 kPa-mpm (25,000 및 100,000 psi-fpm)의 PV(압력 × 속도) 조건을 이용하여, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,789,523호 (컬럼 4 및 5) 및 ASTM D2714에 기재된 절차에 따라 행하였다.
- [0067] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물은 폴리이미드 수지로 봉지된 BN 및 흑연을 갖지 않고/얇거나 봉지된 BN 및 봉지된 흑연을 내부에 갖는 조성물을 생성하지 않는 건식 블렌딩 공정 또는 다른 공정에 의해 제조된 관련 조성물에 비하여 개선된 TOS 중량 손실 및 개선된 마모율의 성능 특성을 갖는다.
- [0068] 본 명세서에 개시된 절차에 의해 제조한 폴리이미드 수지 조성물의 비교예 (CE)가 CE 폴리이미드 수지 조성물의 성능 특성과 함께 표 1로 나타난 표의 항목 23에 열거되어 있다. CE 폴리이미드 수지의 성능 특성은 열산화 안정성(TOS) 중량 손실, 마모율 및 마찰 계수 (COF)를 포함한다.
- [0069] BPDA, PPD, 및 MPDP를 기재로 하는 폴리이미드 수지들의 입자를 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,886,129호에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 일본 특허 공개 제H1-259063(A)호의 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 1 내지 비교예 4에 교시된 방법에 따라, 이들 폴리이미드 입자 (25.0 g, 50 wt%), 흑연 (23.5 g, 47 wt%), 및 질화붕소 (1.5 g, 3 wt%)의 건성 블렌드를 제조하고, 윌리 밀을 이용하여 10 메시 스크린을 통하여 3회 분쇄함으로써 친밀하게 혼합하여 표 1로 나타난 표의 항목 23에 열거된 비교예 (CE) 폴리이미드 수지 조성물을 형성하였다. 5개의 인장 바아의 세트를 CE 폴리이미드 수지 조성물로부터 제조하였다. 상기 바아들 중 4개는 너무 취성이어서 시험할 수 없었으며, 다섯 번째 바아는 측정된 인장 강도가 10,342 kPa (1.5 kpsi)이고 연신율이 0.2%였다. 427°C (800°F)에서의 TOS 중량 손실은 27.10%였으며, 427°C (800°F)에서의 마모 중량 손실은 1.466×10^{-6} L (8944 10^{-8} in³)였다. PV 100000 마모 시험에서, Kw = 17.2이고 CoF = 0.06이었다.
- [0070] CE 폴리이미드 수지 조성물의 성능 특성은 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물의 성능 특성과 비교하여 유의하게 열등하였다. 표 1로 나타난 표에서 알 수 있는 바와 같이, CE 폴리이미드 수지의 427°C (800°F)에서의 TOS 중량 손실은 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물보다 유의하게 더 컸으며, 이때 손실된 물질의 양은 약 20배 증가하였고, CE 폴리이미드 수지의 427°C (800°F)에서의 TOS 마모 중량 손실은 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물보다 약 4배만큼 더 적었다. CE 폴리이미드 수지 조성물의 열등한 성능 특성은 CE 폴리이미드 수지 조성물의 흑연 및 질화붕소 충전제에 기인하는데, 이는 상기 수지에 의해 봉지되어 있지 않다. 봉지되지 않음(non-encapsulation)는 성능 특성이 열등해지게 할 뿐만 아니라 구조적 특성도 불량해지게 하였으며, 그 이유는 CE 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 4개의 인장 바아가 너무 취성이어서 시험을 받을 수 없었기 때문이었다. CE 폴리이미드 수지와 본 발명의 실시예 사이의 팔렉스 마모 데이터의 유사성은, 팔렉스 마모 시험이 427°C (800 F) 마모 시험보다 덜 엄격한(rigorous) 시험이고 시험한 CE 폴리이미드 수지 (항목 23)와 같은 불량하게 응집되는 입자로부터 형성된 시험 샘플들에 대하여 더 관용적(forgiving)이라는 것에 기인한 것이다.
- [0071] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물을 포함하거나 또는 이로부터 제조된 물품은 항공우주 응용, 예를 들어, 항공기 엔진 부품, 예를 들어 부싱(bushing) (예를 들어, 가변 스테이터 베인(variable stator vane) 부싱), 베어링(bearing), 와셔 (예를 들어, 트러스트(thrust) 와셔), 시일 링, 개스킷, 마모 패드, 스플라인(spline), 마모 스트립(wear strip), 범퍼, 및 슬라이드 블록(slide block)에 유용할 수 있다. 이들 항공우주 용도의 부품은 왕복 피스톤 엔진, 및 특히 제트 엔진과 같은 모든 유형의 항공기 엔진에 사용될 수 있다. 항공우주 용도의 다른 예에는 터보차저(turbocharger); 슈라우드(shroud), 항공기 서브시스템, 예를 들어 역추진 장치(thrust reverser), 엔진실(nacelle), 플랩 시스템(flap system) 및 밸브, 및 항공기 체결구; 발전기, 유압 펌프, 및 다른 장비를 구동시키는 데 사용되는 비행기 스플라인 커플링; 유압 라인, 고온 공기 라인, 및/또는 전기 라인을 엔진 하우징에 부착시키기 위한 항공기 엔진용 튜브 클램프; 컨트롤 링크지(control linkage) 부품, 도어 기구, 및 로켓 및 위성 부품이 제한 없이 포함된다.
- [0072] 본 명세서에 개시된 폴리이미드 수지 조성물을 포함하거나 또는 이로부터 제조된 물품은 이 물품이 존재하는 장치를 조립하여 정상적으로 사용 중인 시간의 적어도 일부분 동안 금속과 접촉한 상태로 있을 수 있다. 장치는 콤프레서(compressor), 자동차 엔진 및 터빈(turbine) 엔진을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0073] 본 명세서에서, "첫 번째", "두 번째" 등의 용어는 순서, 양 또는 중요성을 나타내는 것이 아니라, 오히려 하나의 요소를 다른 것과 구별하기 위하여 사용되고, 본 명세서에서 단수형 용어("a" 및 "an")는 양의 제한을 나타내는 것이 아니라, 오히려 언급된 품목들 중 적어도 하나의 존재를 나타낸다. 양과 관련하여 사용되는 "약"이라는 수식어는 당해 상태 값(state value)을 포함하며, 그 문맥에 의해 결정되는 의미를 갖는다 (예를 들어, 특

정한 양의 측정과 관련된 오차 정도(degree of error)를 포함한다). 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 접미어 "(들)"은 이것이 수식하는 용어의 단수형 및 복수형 둘 모두를 포함하고 이럼으로써 그 용어의 하나 이상을 포함하는 것으로 의도된다 (예를 들어, 금속(들)은 하나 이상의 금속을 포함한다). 본 명세서에 개시된 범위들은 종점을 포함하는 것(inclusive)으로서 독립적으로 조합가능하다 (예를 들어, "~ 내지 약 25 wt%, 또는 더 구체적으로, 약 5 wt% 내지 대략 20 wt%"의 범위는 "약 5 wt% 내지 약 25 wt%"의 범위의 종점들 및 모든 중간값들 등을 포함한다).

[0074] 다양한 실시 형태들이 본 명세서에 기재되어 있지만, 그 안에서의 요소, 변화 또는 개선의 다양한 실시 형태들이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 이는 본 발명의 범주 이내임을 본 명세서로부터 알 것이다. 게다가, 본 발명의 본질적인 범주로부터 벗어나지 않고서 특정한 상황 또는 재료를 본 발명의 교시에 맞게 조정하기 위하여 많은 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 수행용으로 고려되는 최적의 방식으로 개시되는 특정 실시 형태에 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 있는 모든 실시 형태를 포함하는 것으로 의도된다.

표 1

항목	계형	TOS (371 °C (700 °F))	TOS (427 °C (800 °F))	마모 (427 °C (800 °F))	PV100000	
번호	폴리이미드 (%) / 흑연 (%) / 질화붕소 (%)	중량 손실 (%)	중량 손실 (%)	Vol (L (10 ⁻⁸ in ³))	Kw	CoF
1	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.75	2.22	2.352 x 10 ⁻⁷ (1435)		
2	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.63	2.02	2.322 x 10 ⁻⁷ (1417)		
3	수지 (50%) / 흑연 (45%) / BN (5%)	0.75	2.86	2.247 x 10 ⁻⁷ (1371)	25	0.06
4	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.83	2.43	2.878 x 10 ⁻⁷ (1756)		
5	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.70	2.31	2.946 x 10 ⁻⁷ (1798)		
6	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.74	2.37	2.809 x 10 ⁻⁷ (1714)		
7	수지 (50%) / 흑연 (48%) / BN (2%)	0.99	2.97	2.781 x 10 ⁻⁷ (1697)		
8	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.73	2.03	2.745 x 10 ⁻⁷ (1675)	34.7	0.07
9	수지 (50%) / 흑연 (49%) / BN (1%)	1.48	3.71	3.784 x 10 ⁻⁷ (2309)		
10	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.68	1.77	2.476 x 10 ⁻⁷ (1511)	21.7	0.07
11	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.93	2.27	2.717 x 10 ⁻⁷ (1658)		
12	수지 (50%) / 흑연 (40%) / BN (10%)	0.90	3.6	3.831 x 10 ⁻⁷ (2338)		
13	수지 (50%) / 흑연 (45%) / BN (5%)	0.62	2.18	2.717 x 10 ⁻⁷ (1658)	18.6	0.06
14	수지 (50%) / 흑연 (45%) / BN (5%)	0.56	2.69	2.345 x 10 ⁻⁷ (1431)		
15	수지 (100%) / 흑연 (0%) / BN (0%)	8.47	87.08	9.903 x 10 ⁻⁷ (6043)		
16	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.58	2.32	2.889 x 10 ⁻⁷ (1763)	16.4	0.04
17	수지 (50%) / 흑연 (49%) / BN (1%)	0.49	2.07	2.515 x 10 ⁻⁷ (1535)	17.5	0.06
18	수지 (50%) / 흑연 (49.5%) / BN (0.5)	0.75	2.66	2.864 x 10 ⁻⁷ (1748)	26.2	0.07
19	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.70				
20	수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	0.70				
21	제 2 번 수지 (85%) / 흑연 (12%) / BN (3%)	18.38			38.7	0.13
22	제 2 번 수지 (63%) / 흑연 (34%) / BN (3%)	11.02			26.2	0.07
23	CE 수지 (50%) / 흑연 (47%) / BN (3%)	-	27.10	1.466 x 10 ⁻⁶ (8944)	17.2	0.06

[0075] 【심사관 직권보정사항】
 【직권보정 1】
 【보정항목】 청구범위
 【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

70/30 혼합물

【변경후】

70/30(몰비) 혼합물