

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6235486号  
(P6235486)

(45) 発行日 平成29年11月22日 (2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8L</b> 79/08 Z
<b>CO8K</b>	<b>3/38</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8K</b> 3/38
<b>CO8K</b>	<b>3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8K</b> 3/04
<b>CO8G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b> 73/10

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-549187 (P2014-549187)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成24年12月17日 (2012.12.17)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2015-501875 (P2015-501875A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成27年1月19日 (2015.1.19)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/070206		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02013/096231		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/577, 212		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成23年12月19日 (2011.12.19)	(74) 代理人	110001243
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	ティモシー ディー. クリザン
			アメリカ合衆国 19810 デラウェア
			州 ウィルミントン ペニンントン ドライ
			ブ 2613

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド樹脂組成物であって、  
前記ポリイミド樹脂組成物の重量を基準として、  
0.5重量パーセント (wt%) ~ 5wt% の窒化ホウ素；

43wt% ~ 50wt% の黒鉛；および

47wt% ~ 50wt% のポリイミド樹脂を含んでなり、前記ポリイミド樹脂が、前記窒化ホウ素を封入し、かつ前記黒鉛を封入する、ポリイミド樹脂組成物。

【請求項 2】

前記窒化ホウ素が、0.7マイクロメートルの平均粒径を有する請求項 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。

【請求項 3】

前記窒化ホウ素が、六方晶系形態を有する請求項 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリイミドが、3,3',4,4'-ビフェニル二無水物と、p-フェニレンジアミンとm-フェニレンジアミンの70/30混合物とから形成される請求項 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。

【請求項 5】

成形物品の形態において、前記成形物品が、ASTM G 133-05 (2005) によって決定されるとき、427 で、1,371×10<sup>-8</sup> 立方インチ ~ 2,338×1

0 . 8 立方インチの範囲の摩耗体積減少を有する請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載のポリイミド樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の組成物を含んでなる物品。

【請求項 7】

前記物品が、ブッシング、スペーサ、バルブ シールリング、およびワッシャーからなる群から選択される請求項 6 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概してポリイミド樹脂組成物、さらに具体的には封入された窒化ホウ素と封入された黒鉛を有するポリイミド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

航空機において金属に代わって、置き換えられる金属よりも向上したまたは同等の性能を有する軽量な材料が台頭する傾向があるために、航空宇宙産業におけるポリイミド樹脂の使用は、近年、ますます増大している。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明の一態様は、ポリイミド樹脂組成物の重量を基準として、約 0 . 5 重量パーセント (wt%) ~ 約 10 wt% の窒化ホウ素、約 10 wt% ~ 約 60 wt% の黒鉛、および約 30 wt% ~ 約 85 wt% のポリイミド樹脂を含んでなり、ポリイミド樹脂が、窒化ホウ素を封入し、黒鉛を封入するポリイミド樹脂組成物に関する。

【0004】

本発明の第二態様は、ブッシング、スペーサ、バルブ、シールリング、およびワッシャーからなる群から選択される物品に関し、物品は、ポリイミド樹脂組成物の重量を基準として約 0 . 5 重量パーセント (wt%) ~ 約 10 wt% の窒化ホウ素、約 10 wt% ~ 約 60 wt% の黒鉛、および約 30 wt% ~ 約 85 wt% のポリイミド樹脂を含んでなり、ポリイミド樹脂が、窒化ホウ素を封入し、黒鉛を封入する。

【0005】

本発明の例証となる態様は、本明細書に記載される問題および / または考察されていない他の問題を解決するように、意図されている。

【発明を実施するための形態】

【0006】

ポリイミド樹脂組成物は、応力、摩耗にさらされて最終的に取り換えを必要とする用途に使用されている場合がある。ポリイミド樹脂組成物を含んでなるこのような組成物または物品の劣化は、物理的および化学的变化によって、進行しうる。故障は、段階的であり得、費用の掛かる予防的保全、取り換え (例えば、組成物の腐食もしくは低下した組成物による物品の故障もしくは故障のリスク)、または破損 (例えば、突発的に生じる低下もしくは腐食した物品の強度の低下による、おそらく修復不可能な機能の低下) を余儀なくする。

【0007】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物のいくつかの実施形態の実施において実現されうる利点は、ポリイミド樹脂によって封入された窒化ホウ素と黒鉛の両方を含んでなるポリイミド樹脂組成物が、周囲温度と約 475 までの高温との両方の温度でもしくは酸化雰囲気 (例えば大気) 中でまたは両方での高摩耗下で、強度および長期耐用の組み合わせを維持しうることであることが、判明されている。

【0008】

本発明に係るポリイミド樹脂組成物の一実施形態は、本明細書において記載されている

10

20

30

40

50

。ポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂、窒化ホウ素、黒鉛を含んでなってよい。

【 0 0 0 9 】

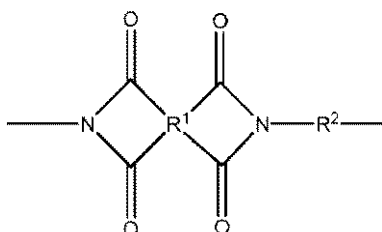
一実施形態において、ポリイミド樹脂は、繰り返し単位間の結合基の約 8 0 % がイミド基であるポリイミドを含んでなってよい。別の実施形態において、ポリイミド樹脂は、繰り返し単位間の結合基の約 9 0 % がイミド基であるポリイミドを含んでなってよい。別の実施形態において、ポリイミド樹脂は、繰り返し単位間の結合基の約 9 8 % がイミド基であるポリイミドを含んでなってよい。一実施形態において、ポリイミドは、芳香族ポリイミドであってよい。

【 0 0 1 0 】

本明細書に記載されるポリイミドは、それらのポリマー鎖の繰り返し単位の約 6 0 モル % ~ 約 1 0 0 モル % が、以下の式 ( I ) :

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



(I)

【 0 0 1 2 】

[ 式中、以下に記載するように、 $R^1$  は、四価の芳香族ラジカルであり、 $R^2$  は、二価の芳香族ラジカルである ] によって表される構造を有する有機ポリマーであってよい。別の実施形態において、式 ( 1 ) のポリマー鎖の繰り返し単位のモル % は、約 7 0 モル % であってよい。別の実施形態において、式 ( 1 ) のポリマー鎖の繰り返し単位のモル % は、約 8 0 モル % であってよい。

【 0 0 1 3 】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂の一実施形態は、例えば、モノマーの芳香族ジアミン化合物またはそれらの誘導体をモノマーの芳香族テトラカルボン酸化合物またはそれらの誘導体と反応させることにより合成されてもよく、またテトラカルボン酸化合物は、ゆえに、テトラカルボン酸それ自体、テトラカルボン酸の対応する二無水物または誘導体 (例えば、ジエステル二酸またはジエステル二酸クロリド) であってよい。芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸化合物との反応は、出発材料の選択に従って、対応するポリアミド酸 (「 P A A 」)、アミドエステル、アミド酸エステル、または他の反応生成物を生成しうる。芳香族ジアミンは、通常、テトラカルボン酸よりはむしろ二無水物と重合され、このような反応において、触媒が溶媒に加えて使用されてよい。窒素含有塩基、フェノールまたは両性物質が、このような触媒として使用されてよい。

【 0 0 1 4 】

ポリイミドの前駆体としての P A A は、一般に高沸点溶媒である有機極性溶媒 (例えば、ピリジン、N - メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはそれらの混合物) 中で、芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸化合物とを重合させることにより、獲得されてよい。一実施形態において、芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸化合物は、ほぼ等モルであってよい。溶媒中の全モノマーの量は、モノマーと溶媒の総合重量を基準として、約 5 w t % ~ 約 4 0 w t % の範囲であってよい。一実施形態において、モノマーは、約 6 w t % ~ 約 3 5 w t % の範囲であってよい。別の実施形態において、モノマーは、約 8 w t % ~ 約 3 0 w t % の範囲であってよい。反

応温度は、一般に約 100 以下であり、約 10 ~ 約 80 の範囲であってよい。重合反応の時間は、約 0.2 時間 ~ 60 時間の範囲であってよい。

【0015】

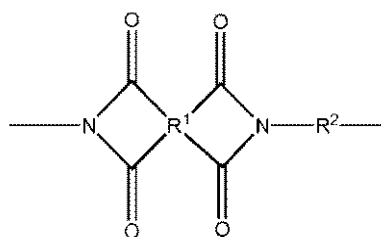
ポリイミドを生成するためのイミド化、即ちポリアミド酸における閉環は、熱処理、化学脱水或いは両方、続いての凝縮物（通常、水またはアルコール）の脱離により、達成されてよい。例えば、閉環は、環化剤（例えば、ピリジンと無水酢酸、ピコリンと無水酢酸、2,6-ルチジンと無水酢酸）によって、達成されてよい。

【0016】

このようにして獲得したポリイミドの様々な実施形態において、それらのポリマー鎖の繰り返し単位の約 60 モル% ~ 約 100 モル%は、以下の式 (I)

【0017】

【化 2】



I

【0018】

[式中、R¹は、テトラカルボン酸化合物から誘導される四価の芳香族ラジカルであり、R²は、ジアミン化合物（通常H₂N-R²-NH₂として表されてよい）から誘導される二価の芳香族ラジカルである]により表されるポリイミド構造を有する。別の一実施形態において、ポリマー鎖のうち式(I)の繰り返し単位のモル%は、約70モル%であってよい。別の一実施形態において、ポリマー鎖のうち式(I)の繰り返し単位のモル%は、約80モル%であってよい。

【0019】

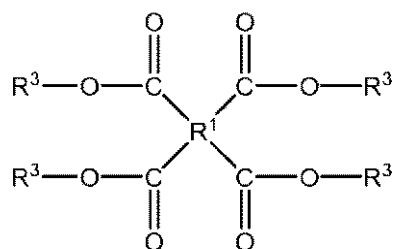
本明細書に記載されるポリイミド樹脂のためのポリイミドを調製するのに用いるジアミン化合物は、構造H₂N-R²-NH₂[式中、R²は、16個までの炭素原子を含有する二価の芳香族ラジカルであってよく、任意選択で芳香族環に1個または複数個（しかし通常1個のみ）のヘテロ原子を含有し、ヘテロ原子は、例えば、-N-、-O-、または-S-から選択される]により表される1種または複数種の芳香族ジアミンであってよい。一実施形態において、R²は、ピフェニレン基であってよい。本明細書に記載されるポリイミド樹脂の作製に使用するのに適切な芳香族ジアミンの例として、2,6-ジアミノピリジン、3,5-ジアミノピリジン、1,2-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン（m-フェニレンジアミンまたは「MPD」としても公知）、1,4-ジアミノベンゼン（p-フェニレンジアミンまたは「PPD」としても公知）、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、およびベンジジン類（例えば、ベンジジンおよび3,3'-ジメチルベンジジン）が挙げられる（これらに限定されない）。本明細書に開示される芳香族ジアミンは、単独でも用いても組み合わせて用いてもよい。一実施形態において、芳香族ジアミン化合物は、1,4-ジアミノベンゼン（p-フェニレンジアミンまたは「PPD」としても公知）、1,3-ジアミノベンゼン（m-フェニレンジアミンまたは「MPD」としても公知）、またはそれらの混合物であってよい。

【0020】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂の調製に使用するのに適切な芳香族テトラカルボン酸化合物として、芳香族テトラカルボン酸、それらの酸無水物、それらの塩、およびそれらのエステルが挙げられうる（これらに限定されない）。芳香族テトラカルボン酸化合物は、式(II)

【 0 0 2 1 】

【 化 3 】



(II)

10

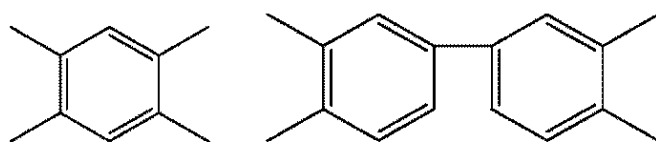
【 0 0 2 2 】

【 式中、 $\text{R}^1$  は、四価の芳香族基であってよく、各  $\text{R}^3$  は、独立して水素または低級アルキル（例えば、ノルマルもしくは分岐の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ）基であってよい】によって表されてよい。一実施形態において、アルキル基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  のアルキル基であってよい。別の一実施形態において、四価の有機基  $\text{R}^1$  は、以下の式

【 0 0 2 3 】

【 化 4 】

20



【 0 0 2 4 】

のうち1つにより表される構造を有してもよい。

【 0 0 2 5 】

30

適切な芳香族テトラカルボン酸の例として、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、および3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。芳香族テトラカルボン酸は、単独でも用いても組み合わせて用いてもよい。一実施形態において、芳香族テトラカルボン酸化合物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物（例えば、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（「BPDA」））、ピロメリット酸二無水物（「PMDA」）、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、またはそれらの混合物であってよい。

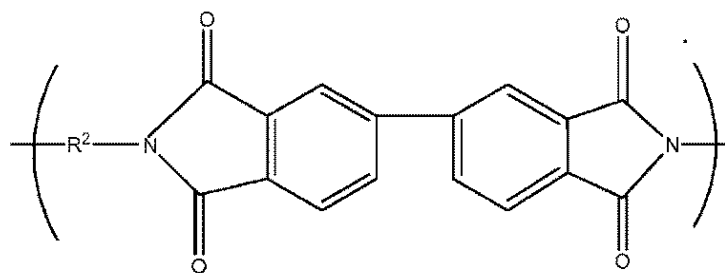
【 0 0 2 6 】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂の一実施形態において、ポリイミドポリマーは、芳香族テトラカルボン酸化合物として3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（「BPDA」）と、芳香族ジアミン化合物として約60モル%～約85モル%のp - フェニレンジアミン（「PPD」）および約15モル%～約40モル%のm - フェニレンジアミン（「MPD」）とから調製されてもよい。このようなポリイミドは、米国特許第5, 886, 129号明細書（引用によりその全体を本明細書に援用する）に記載されており、このようなポリイミドの繰返し単位はまた、以下の式（III）

40

【 0 0 2 7 】

【化 5】



(III)

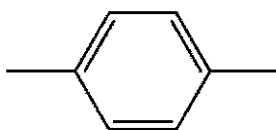
10

【 0 0 2 8 】

[ 式中、 $R^2$  基の約 6 0 モル% ~ 約 8 5 モル% が、p - フェニレンラジカル：

【 0 0 2 9 】

【化 6】



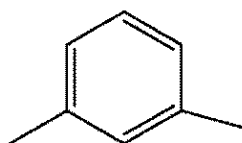
20

【 0 0 3 0 】

であり、約 1 5 モル% ~ 約 4 0 モル% は、m - フェニレンラジカル：

【 0 0 3 1 】

【化 7】



30

【 0 0 3 2 】

である] で一般に示される構造により、表されてもよい。

【 0 0 3 3 】

別の一実施形態において、適切なポリイミドポリマーは、テトラカルボン酸化合物の二酸無水物誘導体として 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (「B P D A」) と、ジアミン化合物として 7 0 モル% の p - フェニレンジアミンおよび 3 0 モル% の m - フェニレンジアミンとから調製されてもよい。

【 0 0 3 4 】

40

本明細書に記載されるポリイミドは、剛性ポリマーであってよい。ポリイミドポリマーは、ポリイミド繰り返し単位内に柔軟な結合が全く存在しないか、または僅かな量 (例えば、約 1 0 モル% 未満、約 5 モル% 未満、約 1 モル% 未満、もしくは約 0.5 モル% 未満) の柔軟な結合が存在する際に、剛性とみなされる。柔軟な結合は、主に少ない数の原子からなっており、かつ複雑でない構造 (例えば、分枝もしくは環状よりもむしろ直鎖) を有し、このようにポリマー鎖が結合位置で比較的容易に曲がるまたは撓れることを可能にしてよい部分である。柔軟な結合の例として、 $-O-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)-$ 、および  $-NH(CH_3)-$  が挙げられるがこれらに限定されない。一実施形態において、これらまたは他の柔軟な結合 (存在する場合) は、芳香族ジアミ

50

ン化合物の R<sup>2</sup> 部分に見つけられる場合がある。

【0035】

別の一実施形態において、ポリイミド樹脂は、米国特許第3,179,614号明細書（引用によりその全体を本明細書に援用する）に記載されるポリイミドを含んでなっており、そこに記載されるポリイミドは、少なくとも1種のジアミンと少なくとも1種の無水物とから調製されてよい。少なくとも1種のジアミンとして、MPD、PPD、オキシジアニン（ODA）、メチレンジアニリン（MDA）およびトルエンジアミン（TDA）が挙げられうるが、これらに限定されない。少なくとも1種の二無水物として、BPDA、無水トリメリット酸（TMA）、PMDA、無水マレイン酸（MA）、および無水ナド酸（NA）が挙げられうるが、これらに限定されない。

10

【0036】

ポリイミド樹脂に使用されるポリイミドの実施形態には、以下の無水物とジアミンの組み合わせ：BTDA-MPD、MA-MDA、BTDA-TDA-MPD、BTDA-MDA-NA、TMA-MPD&TMA-ODA、BPDA-ODA、BPDA-MPD、BPDA-PPD、BTDA-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、およびBTDA-ビス（p-アミノフェノキシ）-p,p'-ビフェニルが含まれる（これらに限定されない）。一実施形態において、ポリイミドは、PMDA-ODAから調製されてよい。

【0037】

一実施形態において、ポリイミド樹脂は、粒子の形態であってよい。別の一実施形態において、粒子は、約1マイクロメートル～約1mmの範囲のサイズを有してもよい。

20

【0038】

ポリイミド樹脂組成物のポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂組成物の総重量の約30wt%～約85wt%の量で存在してもよい。一実施形態において、ポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂組成物の総重量の約47wt%～約50wt%の量で存在してもよい。別の一実施形態において、ポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂組成物の総重量の約50wt%の量で存在してもよい。

【0039】

本発明に使用するための黒鉛は、合成により製造されても天然産生でもよい。通常、市販されている3種の天然黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛、および鱗状黒鉛）が存在する。一実施形態において、黒鉛は、人造黒鉛であってよい。

30

【0040】

人造黒鉛は、石油または石炭から誘導されるコークスおよび/またはピッチから製造されてよい。人造黒鉛は、通常、天然黒鉛よりも高い純度である場合もあるが、結晶性黒鉛ほど純粋でない。人造黒鉛の一例は、電気黒鉛であり、電気黒鉛は、電気炉内のか焼石油コークスおよびコールタールピッチから製造されてよい。人造黒鉛の別の一例は、か焼石油ピッチを2,800℃まで加熱することにより、製造されてよい。人造黒鉛は、天然黒鉛よりも密度が低く、多孔度が高く、そして電気抵抗が高い傾向がある。

【0041】

ポリイミド樹脂組成物の黒鉛は、ポリイミド樹脂組成物の総重量の約10wt%～約60wt%の黒鉛量で存在してもよい。別の一実施形態において、黒鉛は、ポリイミド樹脂組成物の総重量の約43wt%～約50wt%の黒鉛で存在してもよい。一実施形態において、黒鉛は、およそ45wt%の量で存在してよい。別の一実施形態において、黒鉛は、およそ47wt%の量で存在してよい。別の一実施形態において、黒鉛は、およそ48wt%の量で存在してよい。別の一実施形態において、黒鉛は、およそ49wt%の量で存在してよい。一実施形態において、黒鉛は、人造黒鉛であってよい。別の一実施形態において、黒鉛は人造黒鉛で、ポリイミド樹脂組成物の総重量のおよそ47wt%の量で存在してよい。

40

【0042】

本発明に使用するための窒化ホウ素（BN）は、立方晶系BN、六方晶系BN、非晶質BN、菱面体晶系BN、または別の同素体であってよい。BNは、粉末、凝集体、または

50

繊維の形態であってよい。一実施形態において、BNは、六方晶系の形態であってよい。BNは、約0.1ミクロン( $\mu\text{m}$ )~約7 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有してもよい。一実施形態において、BNは、2 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有してもよい。別の一実施形態において、BNは、0.7 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する六方晶系であってよい。

#### 【0043】

ポリイミド樹脂組成物のBNは、ポリイミド樹脂組成物の総重量の約0.5wt%~約10wt%の量で存在してもよい。別の一実施形態において、BNは、約0.5wt%~約5wt%で存在してもよい。一実施形態において、窒化ホウ素は、およそ1wt%の量で存在してよい。別の一実施形態において、黒鉛は、およそ3wt%の量で存在してよい。別の一実施形態において、黒鉛は、およそ5wt%の量で存在してよい。一実施形態において、窒化ホウ素は、六方晶系であってよく、0.7 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有してよく、およびポリイミド樹脂組成物の総重量の約3wt%の量で存在してよい。

10

#### 【0044】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物は、当業者には明らかであるような、ポリイミド樹脂組成物の全ての特性を低下させない、添加剤、充填剤、および乾式潤滑剤を含んでもよい。

#### 【0045】

添加剤、充填剤、および乾式潤滑剤として、以下の1種または複数種が挙げられうる：顔料、酸化防止剤、低下した熱膨張係数を付与する材料（例えば、炭素繊維）、高い強度特性を付与する材料（例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、ホウ素繊維、ガラスビーズ、ウイスキー、黒鉛ウイスキーまたはダイヤモンド粉末）、熱放散または耐熱特性を付与する材料（例えば、アラミド繊維、金属繊維、セラミック繊維、ウイスキー、シリカ、炭化ケイ素、酸化ケイ素、アルミナ、マグネシウム粉末またはチタン粉末）、耐コロナ性を付与する材料（例えば、天然雲母、合成雲母またはアルミナ）、電気伝導性を付与する材料（例えば、カーボンブラック、銀粉末、銅粉末、アルミニウム粉末またはニッケル粉末）（これらに限定されない）。充填剤は、部品加工に先立って最終樹脂に乾燥粉末として加えられてよい。

20

#### 【実施例】

#### 【0046】

Momentive Performance Materialsから、平均粒径0.7ミクロンおよび表面積20 $\text{m}^2/\text{g}$ を有するHexagonal BN(NX1グレード)を入手した。

30

#### 【0047】

黒鉛は、最大0.05%の灰分および約8 $\mu\text{m}$ の中間粒径を有する人造黒鉛であった。全ての粒子は、10未満のアスペクト比を有した。鉄含有量は、約6ppmであり、誘導結合プラズマ分析により、測定した。

#### 【0048】

ポリイミドは、ポリイミド前駆体：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱ガス化学株式会社（日本、東京）から入手）、MPDおよびPPD（E. I. du Pont de Nemours and Company（Wilmington, Delaware, USA）から入手）から、下記のように作製した。

40

#### 【0049】

無水グレードのピリジンをAldrich Companyから入手した。

#### 【0050】

本明細書に開示するポリイミド樹脂組成物の実施形態を以下の手順で、調製した。

#### 【0051】

50wt%のポリイミド樹脂、47wt%の黒鉛、および3wt%のBNを含んでなるポリイミド樹脂組成物の実施形態が、調製されうる。米国特許第5,886,129号明細書（引用によりその全体を本明細書に援用する）に記載の方法に従って、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、m-フェニレンジアミン（

50



M P D )、および p - フェニレンジアミン ( P P D ) をベースとするポリイミド樹脂を調製した。成分の量は、8 . 7 7 g の M P D ( 8 1 . 1 ミリモル)、2 0 . 4 7 g の ( 1 8 9 ミリモル) の P P D、7 9 . 5 5 g ( 2 7 0 ミリモル) の B P D A を含んだ。M P D と P P D のピリジン溶液に B P D A を加えた。生成したポリアミド酸溶液を黒鉛 4 1 . 9 2 g と B N 2 . 6 8 g の存在下でイミド化して、黒鉛 4 7 w t % と B N 3 . 0 w t % を含有するポリマーを生成した。ポリイミド樹脂組成物を単離し、洗浄し、乾燥させた。乾燥後、ポリイミド樹脂組成物を、W i l l e y ミルを用いて 2 0 メッシュスクリーンを通してすり潰して、粉末を形成した。

【 0 0 5 2 】

ポリイミド樹脂組成物の他の実施形態を上のように調製し、表 1 に示す一覧表において列記する。

10

【 0 0 5 3 】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物は、ポリアミド酸溶液を反応容器に加える前に B N と黒鉛がピリジン中で懸濁されていることに起因して生じる、ポリイミド樹脂によって封入された B N および黒鉛を有する。イミド化プロセス中に、B N および黒鉛をポリイミド樹脂で被覆した後、ポリイミド樹脂によって完全に封入してもよい。赤外分光分析を用いて、封入された B N と封入されていない B N とのポリイミドの吸光度の差を示してもよい。

【 0 0 5 4 】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物のいくつかの実施形態の実施において実現されうる別の利点は、ポリイミド樹脂組成物が摩耗の減少を示すことであると判明されている。

20

【 0 0 5 5 】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物のいくつかの実施形態の実施において実現されうる別の利点は、ポリイミド樹脂組成物が摩擦係数の低下を示すことであると判明されている。

【 0 0 5 6 】

本明細書に記載される手順によって調製したポリイミド樹脂組成物の例を、表 1 に示される一覧表の項目 1 ~ 2 2 において、ポリイミド樹脂組成物の性能特性と共に提供する。ポリイミド樹脂の性能特性として、熱酸化安定性 ( T O S ) 減量、摩耗率、および摩擦係数 ( C O F ) が挙げられる ( これらに限定されない ) 。表 1 に示される一覧表の項目 2 1 および 2 2 は、米国特許第 3 , 1 7 9 , 6 1 4 号明細書 ( ' 6 1 4 ) に開示される方法および ' 6 1 4 に関して上に記載される方法により形成されたポリイミドである「 R e s i n # 2 」を含む。報告する T O S 値は、各ポリイミド樹脂組成物に対しての 2 回の測定の平均である。

30

【 0 0 5 7 】

乾燥ポリイミド樹脂を、室温および 1 0 0 , 0 0 0 p s i ( 6 9 0 M P a ) 成形圧力で、A S T M E 8 ( 2 0 0 6 ) , 「 S t a n d a r d T e n s i o n T e s t S p e c i m e n f o r P o w d e r e d M e t a l P r o d u c t s - F l a t U n m a c h i n e d T e n s i l e T e s t B a r 」に従って直接成形することによって、引張試験片に緻密に加工した。引張試験片を窒素パージしながら 4 0 5 で 3 時間焼結させた。

40

【 0 0 5 8 】

最初に引張試験片を秤量した後、2 片の各引張試験片を、大気中で 8 8 p s i a ( 0 . 6 1 M P a ) の圧力で 8 0 0 ° F ( 4 2 7 ) の温度まで 2 5 時間さらすことにより、熱酸化安定性 ( 「 T O S 」 ) を試験した。次に、最終重量測定を行い、引張試験片の各片の減量率 ( パーセント ) を以下の式

【 0 0 5 9 】

## 【数 1】

$$\text{減量率(\%)} = \frac{\text{初めの重量} - \text{後の重量}}{\text{初めの重量}} \times 100$$

## 【0060】

に従って算出し、算出して報告される百分率は、減量率（パーセント）である。次に、各々2片の減量率（パーセント）を平均し、減量率（パーセント）の平均を報告する。

## 【0061】

これらの試験において、スチール製ボールベアリングを2ポンド負荷下で3時間、試験片の表面に擦り付けた。実験の終了時に、試験片上の生じた摩耗痕の体積（「樹脂摩耗（Resin Wear）」）を測定した。光学形状計測により、樹脂摩耗を測定し、それから摩耗痕の体積を求めた。樹脂摩耗の結果を、減少した重量の体積として、インチ<sup>3</sup>またはcm<sup>3</sup>で報告する。コンピューターで摩擦推力データを取得して、温度制御炉を使用することによって修正された、ASTM G 133-05（2005）に記載される試験手順、「Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear」を用いて、全ての測定を行った。

10

## 【0062】

ファレックスブロックオンリング（Falex block-on-ring）摩耗試験機を用いて、ポリイミド樹脂組成物を試験した。ASTM D 2714および米国特許第5,789,523号明細書（4～5段）（引用によりその全体を本明細書に援用する）に記載される手順に従って、PV（圧力×速度）条件25,000および100,000 psi-fpmを用いて、試験を実施した。

20

## 【0063】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド樹脂によって封入されたBNおよび黒鉛を伴わない関連する組成物および/またはドライブレンド法もしくは結果として封入されたBNや封入された黒鉛を伴う組成物を生じない他の方法で作製された関連する組成物を超える、改善されたTOS減量と改善された摩耗率の性能特性とを有する。

## 【0064】

本明細書に記載される手順により調製した比較例（CE）のポリイミド樹脂組成物を、表1に示される一覧表の項目23において、CEのポリイミド樹脂組成物の性能特性と共に列挙する。CEのポリイミド樹脂の性能特性として、熱酸化安定性（TOS）減量、摩耗率、および摩擦係数（COF）が挙げられる。

30

## 【0065】

米国特許第5,886,129号明細書（引用によりその全体を本明細書に援用する）に記載の方法に従って、BPDA、PPD、およびMPDをベースとするポリイミド樹脂の粒子を調製した。特開平1-259063号公報の実施例1および2ならびに比較例1～4において教示される方法に従って、これらのポリイミド粒子（25.0g、50wt%）、黒鉛（23.5g、47wt%）、および窒化ホウ素（1.5g、3wt%）のドライブレンドを調製し、Wileyミルを用いて10メッシュスクリーンに3回通してすり潰すことにより密接に混合して、表1に示される一覧表の項目23に列挙される比較例（CE）のポリイミド樹脂組成物を形成した。一連の5つの引張試験片を、CEのポリイミド樹脂組成物から調製した。引張試験片のうち4つは、試験に対して脆すぎ、5番目の引張試験片は、引張り強さ1.5kpsiおよび伸び0.2%を測定した。800°FでのTOS減量は、27.10%であり、800°Fでの摩耗減量は、8944 10<sup>-8</sup>インチ<sup>3</sup>であった。PV 100000摩耗試験において、Kw = 17.2およびCOF = 0.06であった。

40

## 【0066】

CEのポリイミド樹脂組成物の性能特性は、本発明のポリイミド樹脂組成物の性能特性

50

と比べて、著しく劣った。表 1 に示される一覧表でわかるように、800 ° F での C E のポリイミド樹脂の T O S 減量は、本発明のポリイミド樹脂組成物よりも著しく大きく、低減した材料の量が約 20 倍増加し、800 ° F での C E のポリイミド樹脂の T O S 摩耗減量は、本発明のポリイミド樹脂組成物の約 4 分の 1 であった。C E のポリイミド樹脂組成物の劣等な性能特性は、C E のポリイミド樹脂組成物の、樹脂で封入されていない黒鉛および窒化ホウ素充填剤に起因する。封入されていないことが、劣等な性能特性の原因となるだけでなく、C E のポリイミド樹脂組成物を含んでなる 4 つの引張試験片が脆すぎて試験に耐えることができなかつたような、乏しい構造的特性をもたらす。C E のポリイミド樹脂と本発明の実施例における F a l e x 摩耗データの類似は、800 ° F 摩耗試験よりも厳正でなく、試験した C E のポリイミド樹脂（項目 23）のような凝集性が乏しい粒子から形成されたテキストサンプルに対してさらに寛容である F a l e x 摩耗試験によるものである。

10

#### 【0067】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物を含んでなる或いはから調製される物品は、ブッシング（例えば、可変固定子羽根ブッシング）、ベアリング、ワッシャー（例えば、スラストワッシャー）、シールリング、ガスケット、摩耗パッド、スプライン、摩耗ストリップ、バンパー、およびスライドブロックなどの航空機エンジン部品などの、航空宇宙用途に有用である。これらの航空宇宙用途部品は、全タイプの航空機エンジン（例えば、往復ピストンエンジンおよび特にジェットエンジン）に使用されてもよい。航空宇宙用途の他の例として、ターボチャージャー；シュラウド、航空機サブシステム（例えば、逆噴射装置、エンジン室、フラップシステムおよびバルブ）、および航空機ファスナー；発電機、油圧ポンプ、および他の機器を駆動するために使用される飛行機スプライン継ぎ手；油圧ライン、ホットエアライン、および/またはエンジンハウジング上の送電線を取り付けるための航空機エンジン用のチューブクランプ；制御連結構成部品、ドア機構、ならびにロケットおよび人工衛星構成部品が挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0068】

本明細書に記載されるポリイミド樹脂組成物を含んでなるまたはそれから調製される物品は、物品が存在する装置が組み立てられ、通常の使用中有である時間の少なくとも一時期に金属と接触してもよい。装置として、圧縮機、自動車エンジン、およびタービンエンジンが挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0069】

用語「第一」、「第二」等は、本明細書において、いかなる順序、分量、重要性をも示さず、むしろある要素と別の要素を区別するために使用され、本明細書において、用語「a」および「an」は、量の限定を示すのではなく、むしろ少なくとも 1 つの当該品目の存在を示す。量と関連して使用される修飾語「約」は、状態値を含み、文脈によって指示する意味を有する（例えば、特定の量の測定に付随する誤差を含む）。本明細書で 사용되는接尾辞「(s)」は、それが意味を限定する用語の単数と複数の両方を含むことを意図し、それにより、その用語の 1 つまたは複数を含む（例えば、金属は、1 つまたは複数の金属を含む）。本明細書に開示される範囲は、包括的で、独立して組み合わせることができる（例えば、「約 25 wt % まで、またはさらに具体的には約 5 wt % ~ およそ 20 wt %」の範囲は、「約 5 wt % ~ 約 25 wt %」等の範囲の終点、および全ての中間の値を含む）。

40

#### 【0070】

様々な実施形態が、本明細書に記載されるが、様々な実施形態、それらにおける変形形態または修正形態が当業者により作製され、本発明の範囲内であることを、明細書から理解するだろう。さらに、多くの修正形態が、本発明の要旨を逸脱しない範囲で特定の状況または材料を本発明の教示に適合させるように、作製されてもよい。従って、本発明は、本発明を実行するために企図される最良な方法として開示される特定の実施形態に限定されるのではなく、本発明は、添付の請求項の範囲内に含まれる全ての実施形態を含むだろうことを、意図する。

50

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

1. ポリイミド樹脂組成物であって、  
前記ポリイミド樹脂組成物の重量を基準として、  
約 0.5 重量パーセント (wt%) ~ 約 10 wt% の窒化ホウ素；  
約 10 wt% ~ 約 60 wt% の黒鉛；および  
約 30 wt% ~ 約 85 wt% のポリイミド樹脂を含んでなり、前記ポリイミド樹脂が、前  
記窒化ホウ素を封入し、かつ前記黒鉛を封入する、ポリイミド樹脂組成物。
2. 前記窒化ホウ素が、約 0.7 マイクロメートルの平均粒径を有する 1 に記載のポリイ  
ミド樹脂組成物。
3. 前記窒化ホウ素が、六方晶系形態を有する 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。
4. 前記窒化ホウ素が、約 1 wt% ~ 約 3 wt% の範囲で存在する 1 に記載のポリイミド  
樹脂組成物。
5. 前記窒化ホウ素が、約 3 wt% で存在する 4 に記載のポリイミド樹脂組成物。
6. 約 0.5 wt% ~ 約 5 wt% の窒化ホウ素；約 43 wt% ~ 約 50 wt% の黒鉛；お  
よび約 47 wt% ~ 約 50 wt% のポリイミド樹脂を含んでなる 1 に記載のポリイミド樹  
脂組成物。
7. 約 3 wt% の窒化ホウ素、約 47 wt% の黒鉛、および約 50 wt% のポリイミド樹  
脂を含んでなる 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。
8. 前記ポリイミドが、3, 3', 4, 4' - ビフェニル二無水物と、p - フェニレンジ  
アミンと m - フェニレンジアミンの 70 / 30 混合物とから形成される 1 に記載のポリイ  
ミド樹脂組成物。
9. 成形物品の形態において、前記物品が、ASTM G 133 - 05 (2005) に  
よって決定されるとき、約 427 で、約  $1, 371 \times 10^{-8}$  立方インチ ~ 約  $2, 338$   
 $\times 10^{-8}$  立方インチの範囲の摩耗体積減少を有する 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。
10. 成形物品の形態において、c 物品が、ASTM G 133 - 05 (2005) に  
よって決定されるとき、約 427 で、約  $1, 624 \times 10^{-8}$  立方インチの平均摩耗体積  
減少を有する 1 に記載のポリイミド樹脂組成物。
11. 前記組成物が、圧縮機の少なくとも一部分に存在する 1 に記載のポリイミド樹脂組  
成物。
12. 前記組成物が、自動車エンジンまたはタービンエンジンに存在する 1 に記載のポリ  
イミド樹脂組成物。
13. 1 に記載の組成物を含んでなる物品。
14. 前記物品が、プッシング、スペーサ、バルブ シールリング、およびワッシャー  
圧縮機の一部、自動車エンジンの構成部品、タービンエンジンの構成部品からなる群から  
選択される 13 に記載の物品。
15. 6 に記載の組成物を含んでなる物品。
16. 前記物品が、プッシング、スペーサ、バルブ シールリング、およびワッシャーか  
らなる群から選択される 15 に記載の物品。

【0071】

10

20

30

【表 1】

表1

項目 #	配合 %ポリイミド/%黒鉛/%窒化ホウ素	TOS (700 °F)	TOS (800 °F)	摩耗 (800 °F)	PV100000	
		減量率%	減量率%	体積(10 <sup>-8</sup> in <sup>3</sup> )	Kw	CoF
1	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.75	2.22	1435		
2	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.63	2.02	1417		
3	50 樹脂/45 黒鉛/5 BN	0.75	2.86	1371	25	0.06
4	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.83	2.43	1756		
5	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.70	2.31	1798		
6	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.74	2.37	1714		
7	50 樹脂/48 黒鉛/2 BN	0.99	2.97	1697		
8	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.73	2.03	1675	34.7	0.07
9	50 樹脂/49 黒鉛/1 BN	1.48	3.71	2309		
10	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.68	1.77	1511	21.7	0.07
11	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.93	2.27	1658		
12	50 樹脂/40 黒鉛/10 BN	0.90	3.6	2338		
13	50 樹脂/45 黒鉛/5 BN	0.62	2.18	1658	18.6	0.06
14	50 樹脂/45 黒鉛/5 BN	0.56	2.69	1431		
15	100 樹脂/0 黒鉛/0 BN	8.47	87.08	6043		
16	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.58	2.32	1763	16.4	0.04
17	50 樹脂/ 49 黒鉛/ 1 BN	0.49	2.07	1535	17.5	0.06
18	50 樹脂/49.5 黒鉛/0.5 BN	0.75	2.66	1748	26.2	0.07
19	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.70				
20	50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	0.70				
21	85 樹脂 #2/12 黒鉛/3 BN	18.38			38.7	0.13
22	63 樹脂 #2/34 黒鉛 /3 BN	11.02			26.2	0.07
23	CE 50 樹脂/47 黒鉛/3 BN	-	27.10	8944	17.2	0.06

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 スーザン エイチ・ティルフォード  
アメリカ合衆国 08638 ニュージャージー州 ユーイング ワイルド チェリー レーン  
4

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平02-058538(JP,A)  
特開昭63-081160(JP,A)  
特開平01-259063(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 79/08  
C08G 73/10  
C08K 3/04  
C08K 3/38