



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월02일

(11) 등록번호 10-1617481

(24) 등록일자 2016년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7004402

(22) 출원일자(국제) 2009년07월29일

심사청구일자 2014년07월29일

(85) 번역문제출일자 2011년02월25일

(65) 공개번호 10-2011-0030707

(43) 공개일자 2011년03월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/052088

(87) 국제공개번호 WO 2010/014695

국제공개일자 2010년02월04일

(30) 우선권주장

12/182,571 2008년07월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

WO1999001497 A1

WO1997003116 A1

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 브라운스 월밍턴 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

크리잔, 티모시, 디.

미국 19810 브라운스 월밍تون 폐닝턴 드라이브
2613

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

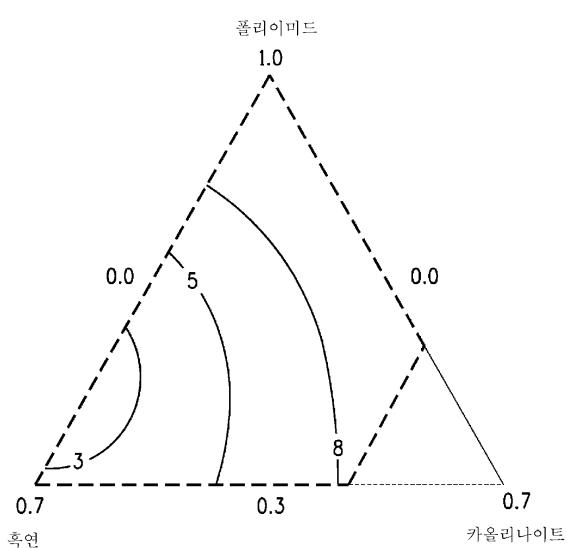
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 고온 마모 용도를 위한 폴리이미드 수지

(57) 요 약

방향족 폴리이미드, 흑연 및 카울린 충전제를 함유하는 폴리이미드 수지 조성물은 낮은 마모와 높은 열산화 안정성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 그러한 조성물은 고온에서 마모 상태에 노출되는 성형 물품, 예를 들어 항공기 엔진 부품에서 특히 유용하다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

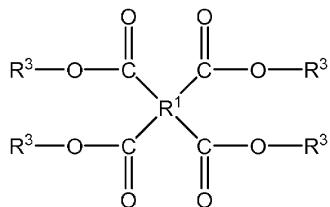
청구항 1

(a) 30 중량부 이상 내지 55 중량부 이하의 양의 방향족 폴리이미드, (b) 45 중량부 이상 내지 70 중량부 이하의 양의 흑연, 및 (c) 0.1 중량부 이상 내지 5.0 중량부 이하의 양의 카올린 충전제를 혼합물 형태로 포함하며, 여기서 함께 협한 모든 중량부는 총 100 중량부인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이미드는 하기 화학식 II에 의해 나타내어지는 방향족 테트라카르복실산 화합물 또는 그 유도체로부터 제조되는 조성물:

[화학식 II]



(여기서, R^1 은 4가 방향족기이고, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 $C_1 \sim C_{10}$ 알킬기, 또는 그 조합임).

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리이미드는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산, 파이로멜리트산, 및 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 또는 그 유도체, 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 방향족 테트라카르복실산 화합물로부터 제조되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리이미드는 구조식 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ (여기서, R^2 는 최대 16개의 탄소 원자를 함유하며, 선택적으로 $-\text{N}-$, $-\text{O}-$ 및 $-\text{S}-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 방향족 고리 내에 함유하는 2가 방향족 라디칼임)에 의해 나타내어지는 다이아민 화합물로부터 제조되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리이미드는 2,6-다이아미노페리딘, 3,5-다이아미노페리딘, 1,2-다이아미노벤젠, 1,3-다이아미노벤젠, 1,4-다이아미노벤젠, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,4-다이아미노톨루엔, 벤지딘 및 3,3'-다이메틸벤지딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이아민 화합물로부터 제조되는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, (a) 33 중량부 이상 내지 52 중량부 이하의 양의 방향족 폴리아미드, (b) 48 중량부 이상 내지 67 중량부 이하의 양의 흑연, 및 (c) 0.5 중량부 이상 내지 5.0 중량부 이하의 양의 카울린 충전제를 혼합물 형태로 포함하며, 여기서 함께 협한 모든 중량부는 총 100 중량부인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (a) 36 중량부 이상 내지 52 중량부 이하의 양의 방향족 폴리아미드, (b) 51 중량부 이상 내지 64 중량부 이하의 양의 흑연, 및 (c) 1.0 중량부 이상 내지 5.0 중량부 이하의 양의 카울린 충전제를 혼합물 형태로 포함하며, 여기서 함께 협한 모든 중량부는 총 100 중량부인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, (a) 39 중량부 이상 내지 52 중량부 이하의 양의 방향족 폴리이미드, (b) 48 중량부 이상 내지 64 중량부 이하의 양의 흑연, 및 (c) 1.0 중량부 이상 내지 5.0 중량부 이하의 양의 카올린 충전제를 혼합물 형태로 포함하며, 여기서 함께 합한 모든 중량부는 총 100 중량부인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 카올린 충전제는 카올리나이트, $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ 를 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 전체 (a)+(b)+(c)+(d) 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 70 wt% 범위의 양으로 하나 이상의 첨가제를 성분 (d)로서 추가로 포함하며, (a)+(b)+(c) 성분의 합한 중량은 전체 조성물의 30 내지 95 wt% 범위인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 첨가제는 안료; 산화방지제; 낮아진 열팽창 계수를 부여하기 위한 물질; 고강도 특성을 부여하기 위한 물질; 방열 또는 내열 특성을 부여하기 위한 물질; 내코로나성(corona resistance)을 부여하기 위한 물질; 전기 전도성을 부여하기 위한 물질; 및 마모 또는 마찰 계수를 감소시키기 위한 물질로 이루어진 군의 하나 이상의 구성원을 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항의 조성물로부터 제조된 물품.

청구항 13

제12항에 있어서, 내연기관 부품을 포함하는 물품.

청구항 14

제12항에 있어서, 항공기 부품을 포함하는 물품.

청구항 15

제12항에 있어서, 자동차 부품을 포함하는 물품.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 2008년 7월 30일자로 출원된 미국 특허 출원 제12/182,571호로부터 우선권 및 그 이득을 주장하며, 이는 모든 목적을 위하여 참고로 본 출원의 일부로서 전체적으로 포함된다.
- [0002] 본 발명은 항공기 엔진 부품과 같은 고온 마모 용도에 유용한 충전된 폴리이미드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 응력 하에서와 고온에서의 폴리이미드 조성물의 독특한 성능은 높은 내마모성을 요하는 용도, 특히 고압 및 고속 조건에서 그들을 유용하게 만들었다. 그러한 용도의 일부 예는 항공기 엔진 부품, 항공기 마모 패드, 자동 변속기 부싱(bushing) 및 시일 링(seal ring), 텐터 프레임(tenter frame) 패드 및 부싱, 재료 가공 장비 부품, 및 펌프 부싱 및 시일이다.
- [0004] 전형적으로, 전술한 용도에서의 폴리이미드 부품은 희생(sacrificial) 부품 또는 소모성(consumable) 부품으로 기능하여 그것이 일부 다른 부품에 대하여 결합되었다면 더 값비싼 결합 부품 또는 이웃 부품이 겪었을 마모 또는 손상을 방지하거나 감소시키고자 하는 것이다. 그러나, 폴리이미드 부품이 마모됨에 따라, 생성되는 간격 증가는 (공기압 또는 유체의) 누출 증가 또는 소음 증가와 같은 다른 역효과로 이어져서, 폴리이미드 부품이 포함된 전체 시스템의 작업 효율을 감소시킬 수 있다. 원래의 작업 효율로 시스템을 복구시키는 것은 새로운 미사용 폴리이미드 부품으로 마모된 폴리이미드 부품을 교체할 것을 필요로 한다. 그러한 교체는 시스템의 해체, 재조립, 시험 및 재보정 ("서비스")을 필요로 하여, 작업 중단 시간(down-time)과 노동 측면에서 상당한 비용으로 이어질 수 있다. 따라서, 낮은 마모율을 나타내는 폴리이미드 부품이 교체와 서비스 빈도를 감소시켜 비용을 감소시키는 데 바람직하다.

- [0005] 다양한 폴리이미드 조성물 및 이전에 이용가능했던 흑연과 같은 이들 조성물을 위한 첨가제에도 불구하고, 항공기 엔진 부품과 같은 용도에 필요로 하는 고온에서의 바람직하게 높은 내마모도를 성형 부품으로서 나타내면서 폴리이미드 재료의 다른 유리한 특성을 유지하는 폴리이미드 조성물에 대한 필요성이 여전히 있게 된다.

발명의 내용

- [0006] 일 실시 형태에서, 본 발명은 방향족 폴리이미드, 흑연 및 카울린 충전체를 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0007] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 (a) 약 30 중량부 이상 내지 약 55 중량부 이하의 양의 방향족 폴리이미드; (b) 약 45 중량부 이상 내지 약 70 중량부 이하의 양의 흑연; 및 (c) 약 0.1 중량부 이상 내지 약 5.0 중량부 이하의 양의 카울린 충전체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 함께 합한 모든 중량부는 총 100 중량부이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 실시 형태는 도 1 내지 도 3 중 임의의 하나 이상의 도면에 실질적으로 도시되거나 또는 설명된 물질의 조성물이다.
- [0009] 전술한 조성물로부터 제조된 물품이 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 본 발명의 다양한 특징부 및/또는 실시 형태가 후술되는 바와 같이 도면에 도시되어 있다. 이들 특징부 및/또는 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 도면에 포함되는 이들 특징부 및/또는 실시 형태의 선택은 도면에 포함되지 않은 본 발명의 요지(subject matter)가 본 발명을 실시하기에 적합하지 않다거나 도면에 포함되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 이의 등가물의 범주로부터 배제된다는 표시로서 해석되어서는 안된다.

<도 1>

도 1은 실시예에서 유도된 열산화 안정성 모델의 반응 표면도(response surface plot).

<도 2>

도 2는 실시예에서 유도된 수지 마모 모델을 위한 반응 표면도.

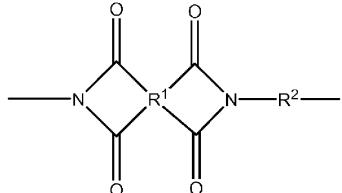
<도 3>

도 3은 실시예에서 유도된 수지 마모 및 열산화 안정성을 위한 반응 표면도의 중첩도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] (a) 방향족 폴리이미드, (b) 흑연 및 (c) 카올린 충전제를 함유하는 조성물이 본 명세서에 개시된다.
- [0012] 본 조성물에서 성분 "(a)"로서 사용되는 폴리이미드는 반복 단위들 사이의 결합기(linking group)의 적어도 약 80%, 바람직하게는 적어도 약 90%, 그리고 더욱 바람직하게는 본질적으로 전부 (예를 들어, 적어도 약 98%)가 이 미드기인 중합체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 방향족 폴리이미드는 그 중합체 사슬의 반복 단위의 약 60 내지 약 100 mol%, 바람직하게는 약 70 mol% 이상, 그리고 더욱 바람직하게는 약 80 mol% 이상이 하기 화학식 I에 의해 나타내어지는 구조를 갖는 유기 중합체를 포함한다:

[0013] [화학식 I]



[0014]

[0015] 여기서, R¹은 4가 방향족 라디칼이고, R²는 후술하는 바와 같이 2가 방향족 라디칼이다.

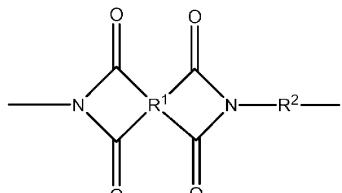
[0016] 본 발명에 사용하기 적합한 폴리이미드 중합체는, 예를 들어, 단량체 방향족 다이아민 화합물 (그 유도체 포함)을 단량체 방향족 테트라카르복실산 화합물 (그 유도체 포함)과 반응시킴으로써 합성될 수 있으며, 따라서 테트라카르복실산 화합물은 테트라카르복실산 그 자체, 상응하는 2무수물, 또는 다이에스테르 이산 또는 다이에스테르 2산클로라이드와 같은 테트라카르복실산의 유도체일 수 있다. 방향족 다이아민 화합물과 방향족 테트라카르복실산 화합물의 반응은 상응하는 폴리아믹산 ("PAA"), 아믹 에스테르, 아믹산 에스테르, 또는 출발 재료의 선택에 따라 다른 반응 생성물을 생성한다. 방향족 다이아민은 전형적으로 테트라카르복실산에 우선하여 2무수물과 중합되며, 그러한 반응에서 용매에 더하여 종종 촉매가 사용된다. 질소-함유 염기, 페놀 또는 양쪽성 물질이 그러한 촉매로서 사용될 수 있다.

[0017] 폴리이미드의 전구체로서 폴리아믹산은 방향족 다이아민 화합물과 방향족 테트라카르복실산 화합물을, 피리딘, N-메틸피롤리돈, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸포름아미드 또는 그 혼합물과 같은 일반적으로 고비점 용매인 유기 극성 용매 내에서 바람직하게는 실질적으로 동물량으로 중합시킴으로써 얻어질 수 있다. 용매 내의 모든 단량체의 양은, 단량체와 용매의 합한 중량을 기준으로, 약 5 내지 약 40 wt% 범위, 약 6 내지 약 35 wt% 범위, 또는 약 8 내지 약 30 wt% 범위일 수 있다. 반응을 위한 온도는 일반적으로 약 100°C 이하이며, 약 10°C 내지 80°C 범위일 수 있다. 중합 반응을 위한 시간은 일반적으로 약 0.2 내지 60시간 범위이다.

[0018] 이어서, 폴리이미드를 생성하기 위한 이미드화, 즉 폴리아믹산에서 폐환(ring closure)은 열처리, 화학적 탈수 또는 이들 둘 모두, 및 이어서 축합물 (전형적으로, 물 또는 알코올)의 제거를 통해 이루어질 수 있다. 예를 들어, 폐환은 피리딘과 아세트산 무수물, 피콜린과 아세트산 무수물, 2,6-루티딘과 아세트산 무수물 등과 같은 환화제(cyclization agent)에 의해 이루어질 수 있다.

[0019] 그렇게 얻어진 폴리이미드의 다양한 실시 형태에서, 그 중합체 사슬의 반복 단위의 약 60 내지 100 몰%, 바람직하게는 약 70 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 80 몰% 이상이 하기 화학식 I에 의해 나타내어지는 폴리이미드 구조를 가진다:

[0020] [화학식 I]



[0021]

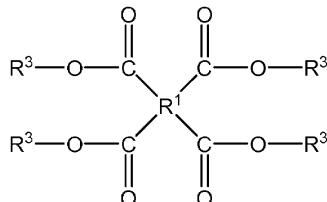
[0022] 여기서, R¹은 테트라카르복실산 화합물로부터 유도된 4가 방향족 라디칼이며; R²는 전형적으로 H₂N-R²-NH₂로 나타

내어질 수 있는 다이아민 화합물로부터 유도된 2가 방향족 라디칼이다.

[0023] 본 조성물을 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용되는 다이아민 화합물은 구조식, $H_2N-R^2-NH_2$ 에 의해 나타내어 질 수 있는 방향족 다이아민 중 하나 이상일 수 있으며, 여기서 R^2 는 최대 16개의 탄소 원자를 함유하며, 선택적으로 방향족 고리 내에 하나 이상의 (그러나 전형적으로 단지 하나의) 헤테로원자를 함유하는 2가 방향족 라디칼이며, 헤테로원자는 예컨대 $-N-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 로부터 선택된다. R^2 가 바이페닐렌기인 R^2 기가 또한 본 발명에 포함된다. 본 조성물을 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하기 적합한 방향족 다이아민의 예에는 2,6-다이아미노페리딘, 3,5-다이아미노페리딘, 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 벤지딘, 예를 들어, 벤지딘 및 3,3'-다이메틸벤지딘이 제한 없이 포함된다. 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 혼합물이다.

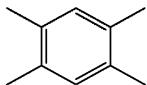
[0024] 본 조성물을 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하기 적합한 방향족 테트라카르복실산 화합물은 방향족 테트라카르복실산, 그 산 무수물, 그 염 및 그 에스테르를 제한 없이 포함할 수 있다. 방향족 테트라카르복실산 화합물은 일반 화학식 II로 나타내어질 수 있다:

[0025] [화학식 II]

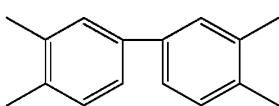


[0026]

[0027] 여기서, R^1 은 4가 방향족기이며 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬 (예를 들어, 정상 또는 분지형 $C_1 \sim C_{10}$, $C_1 \sim C_8$, $C_1 \sim C_6$ 또는 $C_1 \sim C_4$) 기이다. 다양한 실시 형태에서, 알킬기는 C_1 내지 C_3 알킬기이다. 다양한 실시 형태에서, 4가 유기기 R^1 은 하기 화학식 중 하나에 의해 나타내어지는 구조를 가질 수 있다:



[0028]



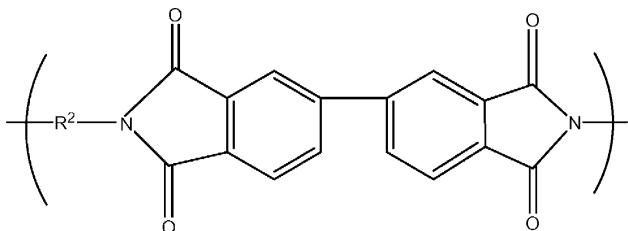
[0029]

[0030] 적합한 방향족 테트라카르복실산의 예에는 $3,3',4,4'$ -바이페닐테트라카르복실산, $2,3,3',4'$ -바이페닐테트라카르복실산, 파이로멜리트산, 및 $3,3',4,4'$ -벤조페논테트라카르복실산이 제한 없이 포함된다. 방향족 테트라카르복실산은 단독으로 또는 조합되어 이용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 테트라카르복실산 화합물은 방향족 테트라카르복실산 2무수물, 특히 $3,3',4,4'$ -바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA"), 파이로멜리트산 2무수물 ("PMDA"), $3,3,4,4'$ -벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 또는 그 혼합물이다.

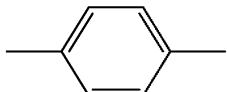
[0031] 본 조성물의 일 실시 형태에서, 적합한 폴리이미드 중합체는 방향족 테트라카르복실산 화합물로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA")로부터 그리고 방향족 다이아민 화합물로서 60 초파 내지 약 85 mol% p-페닐렌다이아민 ("PPD") 및 15 내지 40 mol% 미만 m-페닐렌다이아민 ("MPD")으로부터 제조될 수 있다. 그러한 폴리이미드는 미국 특허 제5,886,129호 (모든 목적을 위하여 본 명세어의 일부로서 참고로 포함됨)에 개시되며, 그러한 폴리이미드의 반복 단위는 또한 하기 화학식 III에 일반적으로 나타난 구조에 의해 나타내어질 수 있다:

[0032]

[화학식 III]:

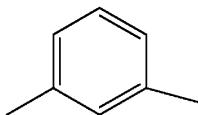


[0033]

[0034] 여기서, 60 초과 내지 약 85 mol%의 R²기는 p-페닐렌 라디칼:

[0035]

[0036] 이며, 15 내지 40 mol% 미만은 m-페닐렌 라디칼:



[0037]

[0038] 이다. 대안적 실시 형태에서, 적합한 폴리이미드 중합체는 테트라카르복실산 화합물의 2무수물 유도체로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA"), 및 다이아민 화합물로서 70 mol% p-페닐렌다이아민 및 30 mol% m-페닐렌다이아민으로부터 제조될 수 있다.

[0039]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 폴리이미드는 바람직하게는 강성 중합체(rigid polymer)이다. 폴리이미드 중합체는 폴리이미드 반복 단위 내에 가요성 결합이 없거나 또는 소량 (예를 들어, 10 mol% 미만, 5 mol% 미만, 1 mol% 미만 또는 0.5 mol% 미만)일 때 강성으로 간주된다. 가요성 결합은 주로 적은 수의 원자로 구성되며, 단순한 구조 (예를 들어, 분지형 또는 환형보다는 직쇄)를 가지며, 따라서 결합 위치에서 상대적으로 쉽게 중합체 사슬이 굽혀지거나 비틀리게 하는 부분이다. 가요성 결합의 예에는 제한 없이 -O-, -N(H)-C(O)-, -S-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)-O-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)-, 및 -NH(CH₃)-이 포함된다. 선호되지는 않지만, 이들 또는 다른 가요성 결합은, 존재할 경우, 때로는 방향족 다이아민 화합물의 R² 부분에서 발견된다.

[0040]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 폴리이미드는 바람직하게는 불용융성 중합체이며, 이는 그것이 분해되는 온도 미만에서 용융되지 않는 (즉, 액화되거나 유동하지 않는) 중합체이다. 전형적으로, 불용융성 폴리이미드의 조성물로부터 제조된 부품은 열과 압력 하에서 형성되며, 대략 분말형 금속이 부품으로 형성된다 (예를 들어, 미국 특허 제4,360,626호에 개시되며, 이 특허는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 참고로 포함됨).

[0041]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 폴리이미드는 바람직하게는 열적 산화에 대해 고도의 안정성을 가진다. 따라서, 승온에서 중합체는 전형적으로 공기와 같은 산화제와의 반응을 통한 연소를 거치지 않지만, 대신 열분해 반응에서 기화될 것이다.

[0042]

흑연은 본 조성물의 성분 "(b)"로서 사용된다. 흑연은 전형적으로 마모 및 마찰 특징을 개선하고 열팽창 계수 (CTE)를 조절하기 위하여 폴리이미드 조성물에 첨가된다. 따라서, 그러한 목적을 위해 폴리이미드 조성물에 사용되는 흑연의 양은 때로는 결합 부품의 CTE에 매칭되도록 유리하게는 선택된다.

[0043]

흑연은 미세 분말과 같은 다양한 형태로 구매가능하며, 아주 다양하게 변하지만 종종 약 5 내지 약 75 마이크로 미터 범위인 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일 실시 형태에서, 평균 입자 크기는 약 5 내지 약 25 마이크로 미터 범위이다. 다른 실시 형태에서, 본 명세서에 사용되는 흑연은 약 0.15 중량% 미만의 반응성 불순물, 예를 들어 황화제2철, 황화바륨, 황화칼슘, 황화구리, 산화바륨, 산화칼슘, 및 산화구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 함유한다.

[0044]

본 명세서에 사용하기 적합한 흑연은 자연 발생 흑연 또는 합성 흑연일 수 있다. 천연 흑연은 일반적으로 넓은 범위의 불순물 농도를 갖는 한편, 저농도의 반응성 불순물을 갖는 합성하여 생성된 흑연이 구매가능하다. 허용

할 수 없을 만큼 고농도의 불순물을 함유하는 흑연은, 예를 들어, 광산(mineral acid)을 이용한 화학적 처리를 비롯한 다양한 임의의 공지된 처리에 의해 정제될 수 있다. 예를 들어, 승온 또는 환류 온도에서 황산, 질산 또는 염산을 이용한 순수하지 않은 흑연의 처리는 원하는 수준으로 불순물을 감소시키기 위해 사용될 수 있다.

[0045] 카올린 충전제는 본 조성물의 성분 "(c)"로서 사용된다. 본 발명에 사용하기 적합한 카올린 충전제는 그 분자가 하나는 실리카이고 하나는 알루미나인 두 개의 시트 또는 판으로 배열되는 시트형 실리케이트인 카올리나이트 자체를 포함한다. 카올리나이트는 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 의 화학 조성을 가진 점토 광물이다. 이는 충화된 실리케이트 광물로서, 하나의 4면체 시트(tetrahedral sheet)가 산소 원자를 통해 하나의 알루미나 8면체의 8면체 시트(octahedral sheet)에 연결된다. 카올리나이트가 풍부한 암석은 고령토(china clay) 또는 카올린으로 알려져 있다. 대조적으로, 몬트모렐로나이트 점토 광물과 같은 스멕타이트는 두 개의 실리카 시트와 하나의 알루미나 시트로 배열된다. 스멕타이트의 분자는 카올리나이트 그룹의 분자보다 덜 견고하게 함께 연결되며 따라서 더 멀리 떨어져 있다. 최대 약 450°C [예를 들어, 열중력 분석(TGA)에 의해 나타난 바와 같음]와 같은 고온에서 시트 실리케이트의 구조수(structural water)의 열 안정성을 유지하는 것이 바람직한 것처럼, 시트 실리케이트의 결정 구조의 상 안정성을 유지하는 것이 바람직하다. 폴리이미드 조성물의 가공 동안의 구조수의 손실은 폴리이미드 일체성(integrity)에 대한 손상으로 이어질 수 있으며, 가능하게는 시트 실리케이트의 결정 구조를 변화시켜, 더 단단하고 더 마모성의 화합물을 제공한다. 본 명세서에 개시된 조성물에 포함될 만큼 충분히 안정적이지 않은 시트 실리케이트의 예에는 몬트모렐로나이트, 질석 및 엽립석(pyrophyllite)이다.

[0046] 본 발명에 사용하기 적합한 카올린 충전제는 문헌[Murray, Applied Clay Science 17(2000) 207-221]에서 추가로 논의된다.

[0047] 본 발명의 조성물과 물품에 사용될 때, 흑연 및/또는 카올린 충전제는 전술한 바와 같이 PAA 중합체 용액 (또는 다른 유형의 단량체의 경우 다른 용액)의 전달 전에 가열된 용매 내로 종종 혼입되어, 생성되는 폴리이미드가 성분 (b) 및/또는 성분 (c)의 존재 하에서 침전되어 조성물 내로 혼입되게 된다.

[0048] 본 발명의 조성물에서, 다양한 성분의 함량에는 하기 양으로부터 형성될 수 있는 모든 가능한 범위가 포함된다:

[0049] 성분 (a), 즉 방향족 폴리이미드는 약 30 중량부 이상, 약 33 중량부 이상, 약 36 중량부 이상 또는 약 39 중량부 이상의 양으로, 그리고 약 55 중량부 이하, 약 52 중량부 이하, 약 49 중량부 이하 또는 약 46 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있으며;

[0050] 성분 (b), 즉 흑연은 약 45 중량부 이상, 약 48 중량부 이상, 약 51 중량부 이상 또는 약 54 중량부 이상의 양으로, 그리고 약 70 중량부 이하, 약 67 중량부 이하, 약 64 중량부 이하 또는 약 61 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있으며;

[0051] 성분 (c), 즉 카올린 충전제는 약 0.1 중량부 이상, 약 0.5 중량부 이상, 약 1.0 중량부 이상, 약 1.5 중량부 이상 또는 약 2.0 중량부 이상의 양으로, 그리고 약 5.0 중량부 이하, 약 4.5 중량부 이하, 약 4.0 중량부 이하, 약 3.5 중량부 이하 또는 약 3.0 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0052] 본 조성물에서, 전술한 범위로부터 취하면, 임의의 특정 제형으로 함께 합한 3가지 성분의 각 중량부의 양은 총 합이 100 중량부가 될 것이다.

[0053] 본 발명의 조성물은, 전술한 바와 같이, 조성물의 임의의 한 성분에 대해 다양한 최대치와 최소치의 임의의 조합 및 다른 2가지 성분 중 하나 또는 둘 모두에 대한 최대치와 최소치의 임의의 그러한 조합에 의해 조성 함량이 표현될 수 있는 모든 제형을 포함한다.

[0054] 하나 이상의 첨가제가 본 조성물의 선택적인 성분 "(d)"로서 사용될 수 있다. 사용될 경우, 첨가제(들)는 4-성분 [(a)+(b)+(c)+(d)] 조성물 내의 모든 4가지 성분의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 70 wt% 범위의 양으로 사용될 수 있으며, 3-성분 [(a)+(b)+(c)] 조성물 내의 3가지 성분의 총 중량은 4-성분 [(a)+(b)+(c)+(d)] 조성물 내의 모든 4가지 성분의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 95 wt% 범위이다.

[0055] 본 조성물에 선택적으로 사용하기 적합한 첨가제는 제한 없이 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 안료; 산화방지제; 낮아진 열팽창 계수를 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 탄소 섬유; 고강도 특성을 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 봉소 섬유, 유리 비드, 위스커(wisker), 흑연 위스커 또는 다이아몬드 분말; 방열 또는 내열 특성을 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 아라미드 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 위스커, 실리카, 탄화규소, 산화규소, 알루미나, 마그네슘 분말 또는 티타늄 분말; 내코로나성(corona resistance)을 부여하기 위한 물질, 예를 들어, 천연 운모, 합성 운모 또는 알루미나; 전기 전도성을 부여하기

위한 물질, 예를 들어, 카본 블랙, 은 분말, 구리 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말; 마모 또는 마찰 계수를 더 감소시키기 위한 물질, 예를 들어, 질화붕소 또는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 단일중합체 및 공중합체. 충전제는 부품 제작 전에 최종 수지에 건조 분말로서 첨가될 수 있다.

[0056] 본 조성물에 사용하거나 또는 본 발명 조성물을 제조하기에 적합한 물질 자체는 당업계에 공지된 공정에 의해 제조될 수 있거나, 또는 알파 에이사(Alfa Aesar) (미국 매사추세츠주 워드힐 소재), 시티 케미칼(City Chemical) (미국 코네티컷주 웨스트 헤이븐 소재), 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific) (미국 뉴저지주 페어몬 소재), 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) (미국 미주리주 세인트루이스 소재) 또는 스텐포드 머티리얼스(Stanford Materials) (미국 캘리포니아주 알리소 비에조 소재)와 같은 공급처로부터 구매될 수 있다.

[0057] 다른 불용용성 중합체 물질로부터 제조된 제품에서와 같이, 본 조성물로 제조된 부품은 가열 및 가압을 포함하는 기술 (예를 들어, 미국 특허 제4,360,626호 참조)에 의해 제조될 수 있다. 적합한 조건에는, 예를 들어, 주위 온도에서 대략 345 내지 690 MPa (50,000 내지 100,000 psi) 범위의 압력이 포함될 수 있다. 본 조성물로부터 성형된 물품의 물리적 특성은 전형적으로 약 300°C 내지 약 450°C 범위의 온도에서 실시될 수 있는 소결에 의해 추가로 개선될 수 있다.

[0058] 본 조성물로부터 제조된 부품과 다른 물품은 부싱, 베어링, 와셔, 시일 링, 가스킷, 마모 패드 및 슬라이드 블록(slide block)과 같은 항공기 엔진 부품으로서 유용하다. 이들 부품은 왕복 피스톤 엔진 및 특히 제트 엔진과 같은 모든 유형의 항공기 엔진에 사용될 수 있다. 본 조성물로부터 제조된 부품 및 다른 물품은 또한 하기에 유용하다: 자동차 및 다른 유형의 내연기관; 배기 가스 재순환 시스템 및 클러치 시스템과 같은 다른 차량 서브시스템; 펌프; 비-항공기 제트 엔진; 터보차저(turbocharger); 역추진 장치(thrust reverser), 엔진실(nacelle), 플랩 시스템(flaps system) 및 벨브와 같은 항공기 서브시스템; 사출 성형기와 같은 재료 가공 장비; 컨베이어, 벨트 프레스 및 텐터 프레임과 같은 재료 취급 장비; 및 필름, 시일, 와셔, 베어링, 부싱, 가스킷, 마모 패드, 시일 링, 슬라이드 블록 및 푸시 핀(push pin) 및 마모가 적은 것이 바람직한 기타 용도. 일부 용도에서는, 본 조성물로부터 제조된 부품 또는 다른 물품은 그것이 존재하는 장치가 조립되고 정상적으로 사용되는 시간의 적어도 일부 동안 금속과 접촉한다.

실시예

[0059] 본 조성물의 유리한 속성 및 효과를 하기에 설명한 바와 같이 일련의 실시예 (실시예 1 내지 실시예 19)에서 알 수 있다. 이들 실시예가 기초한 이들 조성물의 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 본 발명을 예시하기 위한 이들 실시 형태의 선택은 이들 실시예에 기재되지 않은 재료, 구성요소, 반응물, 성분, 제형 또는 사양이 본 발명을 실시하는 데 적합하지 않거나, 이들 실시예에 기재되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 그 등가물의 범주에서 배제됨을 나타내는 것은 아니다. 실시예의 중요성은, 본 실시예에서 얻은 결과를, 대조 실험 (대조예 A 내지 대조예 F)으로 작용하고 그 조성물이 상기한 세가지 성분 모두를 함유하지 않으므로 그러한 비교를 위한 기초를 제공하도록 고안된 일부 시험 실시(trial run)로부터 얻은 결과와 비교함으로써 더 잘 이해된다.

[0060] 본 실시예에서, 하기 약어가 사용된다: "BPDA"는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 무수물로 정의되며, "MPD"는 m-페닐렌다이아민으로 정의되며, "PPD"는 p-페닐렌다이아민으로 정의되며, "TOS"는 열산화 안정성으로 정의되며, "avg"는 평균 또는 중간으로 정의되며, "h"는 시간으로 정의되며, "mL"은 밀리리터로 정의되며, "m"은 미터로 정의되며, "cm"은 센티미터로 정의되며, "mm"은 밀리미터로 정의되며, "in"은 인치로 정의되며, "g"는 그램으로 정의되며, "kg"는 킬로그램으로 정의되며, "oz"는 온스로 정의되며, "psia"는 파운드/제곱인치 (절대값)로 정의되며, "rpm"은 분당 회전수로 정의되며, "wt%"는 중량%(백분율)로 정의된다.

재료

[0061] 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 무수물은 미츠비시 가스 케미칼 컴퍼니 인크.(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) (일본, 도쿄)로부터 입수하였다. M-페닐렌다이아민 및 p-페닐렌다이아민은 듀폰(DuPont) (미국 델라웨어주 월밍턴)으로부터 입수하였다. 사용된 흑연은 합성 흑연이었으며, 최대 0.05% 회분(ash)이며, 중위 입자 크기는 약 8 마이크로미터였다. 폴리필(Polyfil)(등록상표) DL 카울리나이트는 제이.엠. 후버 코포레이션(J.M. Huber Corporation) (미국 조지아주 애틀란타)으로부터 입수하였다.

방법

[0062] 건조 폴리이미드 수지를, 실온과 690 MPa (100,000 psi) 성형 압력에서, 규격[ASTM E8 (2006), "Standard Tension Test Specimen for Powdered Metal Products-Flat Unmachined Tensile Test Bar"]에 따라 직접 성형

하여 인장 바아(tensile bar)로 제작하였다. 인장 바아를 질소 펴징하면서 3시간 동안 405°C에서 소결하였다.

[0066] 열산화 안정성 ("TOS")은 인장 바아를 먼저 청량한 후 각 인장 바아의 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 바아의 각 조각의 중량 손실 %를 하기 식:

$$\text{중량 손실 \%} = \frac{\text{초기 중량} - \text{후 중량}}{\text{초기 중량}} \times 100$$

[0067] [0068] 예 따라 계산하였고, 계산되고 보고된 백분율은 중량 손실 %이다. 이어서, 두 조각 각각에 대한 중량 손실%를 평균하였으며, 평균 중량 손실%를 보고한다.

[0069] 인장 바아에서의 고온 마모를 427°C (800°F)에서 측정하였다. 이들 시험에서, 강철 볼 베어링을 3시간 동안 8.9 N (2 파운드) 하중 하에서 시편(test specimen)의 표면에 대해 문질렀다. 실험의 마지막에, 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 규격[ASTM G 133-05 (2005), "Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear"]에 기재된 시험 절차를 이용하여 행해졌으며, 이 경우 마찰력 데이터는 컴퓨터 상에서 획득된다.

실시예 1 내지 실시예 19와 대조예 A 내지 대조예 F

[0070] [0071] 이들 실험은 TOS 및 수지 마모를 비롯한, 조성물로부터 성형된 부품의 특성에 대한 조성 함량 (중합체, 흑연 및 카울린 충전제의 상대량)의 효과를 조사하기 위하여 실시하였다. 변하는 양의 흑연 및 카울린 충전제를 함유한 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수를 (BPDA), m-페닐렌 다이아민 (MPD) 및 p-페닐렌 다이아민 (PPD)에 기반한 폴리이미드 수지 입자를 미국 특허 제5,886,129호 - 이는 모든 목적을 위하여 참고로 그 전체가 본 발명의 일부로 포함됨 -에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 건조 후, 수지는 윌리 밀(Wiley mill)을 이용하여 20 메시 스크린을 통해 분쇄하였다. 이어서, 시편 인장 바아를 전술한 바와 같이 제조하였다.

[0072] 3가지 성분, 즉 폴리이미드, 흑연 및 세파울라이트 충전제의 상이한 조성 함량을 갖는 다양한 제형의 함량 및 성능 관계를 나타내기 위하여 2도의 꼭지점 계획법(extreme vertices design of degree two)을 이용하였다. 계획 공간은 하기와 같이 요약되며, 도 1 내지 도 3에서 진한 점선으로 나타내어진다:

폴리이미드	0.30 내지 1.0 중량 분율
흑연	0.00 내지 0.70 중량 분율
카울리나이트	0.00 내지 0.50 중량 분율

[0073]

[0074] 대조예 A, 대조예 B, 대조예 D 및 대조예 E는 0.00 중량 분율의 카울리나이트의 조건을 나타내며; 대조예 C, 대조예 D 및 대조예 F는 0.00 중량 분율의 흑연의 조건을 나타낸다. 따라서, 대조예 D는 1.0 중량 분율 폴리이미드의 조건을 나타낸다.

[0075] 실시예 1 내지 실시예 19 및 대조예 A 내지 대조예 F의 조성물로부터 성형된 조각에 대해 얻어진 함량 및 TOS와 수지 마모 결과는 하기 표 1에 나타낸다:

표 1

실시 예 또는 대조 예	성분 폴리아미드	종량 흑연	분율 카울리나이트	TOS (%)	수지 마모	
					(10 ⁻⁸ in ³)	(10 ⁻⁸ cm ³)
1	0.300	0.660	0.040	2.68	1025	16800
2	0.500	0.470	0.030	2.57	820	13440
A	0.600	0.400	0.000	2.86	2050	33590
3	0.440	0.540	0.020	3.04	1230	20160
4	0.560	0.400	0.040	3.30	2460	40310
5	0.370	0.600	0.030	2.92	1025	16800
6	0.440	0.540	0.020	4.33	2255	36950
7	0.560	0.420	0.020	4.62	1230	20160
8	0.300	0.700	0.000	2.14	3000	49160
9	0.400	0.590	0.010	3.10	1380	22610
10	0.300	0.690	0.010	2.55	1250	20480
B	0.500	0.500	0.000	2.61	2390	39170
11	0.533	0.233	0.233	6.66	2255	36950
C	0.650	0.000	0.350	14.55	10660	174700
12	0.417	0.117	0.467	8.73	5535	90700
13	0.300	0.350	0.350	6.90	1400	22940
D	1.000	0.000	0.000	16.11	7100	116300
14	0.417	0.467	0.117	3.84	2665	43670
15	0.767	0.117	0.117	8.64	2665	43670
E	0.650	0.350	0.000	3.09	2870	47030
16	0.533	0.233	0.233	5.97	3075	50390
17	0.767	0.117	0.117	7.15	3280	53750
18	0.500	0.495	0.005	2.25	1640	26880
19	0.500	0.420	0.080	3.59	2870	47030
F	0.300	0.000	0.700	8.54	10450	164600

[0076]

도 1에서, 3% 내지 8%의 평균 TOS 값 범위를 나타내는 등치선(contour line)이 계획 공간의 다이아그램 상에 겹쳐져 성형 부품에서 특정 평균 TOS를 생성하는 제형의 대략적인 조성 함량을 나타내는 표면 그레프(surface plot)를 생성한다. 도 1로부터, 조사된 조성물의 범위 내에서, 높은 수준의 흑연은 일반적으로 TOS를 다소 개선(즉, 감소)시킨 반면, 높은 수준의 폴리아미드와 카울리나이트는 일반적으로 TOS를 다소 악화(즉, 증가)시키는 것을 볼 수 있다.

[0078]

도 2에서, 24580 내지 $49160 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ (1500 내지 $3000 \times 10^{-8} \text{ in}^3$)의 수지 마모 범위를 나타내는 등치선이 계획 공간의 다이아그램 상에 겹쳐져 성형 부품에서 특정량의 수지 마모를 생성하는 제형의 대략적인 조성 함량을 나타내는 표면 그레프를 생성한다.

[0079]

도 3은 도 1의 TOS에 대한 그리고 도 2의 수지 마모에 대한 반응 표면 그레프의 중첩이다. 해칭 영역은 3.0% 이하의 TOS를 나타내는 등치선과 $24580 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ ($1500 \times 10^{-8} \text{ in}^3$) 이하의 수지 마모를 나타내는 등치선 사이의 교차 부분(intersection)을 나타낸다.

[0080]

본 발명에서 수치 값의 범위가 언급될 때, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 개별 정수와 분수를 포함하며, 또한 언급된 범위 내의 값의 더 큰 군의 하위군을 형성하기 위한 이들 종점 및 내부 정수 및 분수의 모든 가능한 다양한 조합에 의해 형성된 그 안의 더 좁은 범위의 각각을 동일한 정도로, 마치 이들 더 좁은 범위의 각각이 명백하게 언급된 것처럼 포함한다. 수치 값의 범위가 기술된 값보다 큰 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 유한하며, 그 범위는 본 명세서에 개시된 본 발명의 내용 내에서 작동 가능한 값에 의해 그 범위 상한에서의 경계가 이루어진다. 수치 값의 범위가 기술된 값 미만인 것으로 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 0이 아닌 값에 의해 그 범위 하한에서의 경계가 이루어진다.

[0081]

본 명세서에서, 명백하게 달리 기술되거나 사용 맥락에 의해 반대로 지시되지 않으면, 본 발명의 요지의 실시 형태가 소정의 특징부 또는 요소를 포함하거나, 구비하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로서 기술되거나 설명된 경우에, 명백하게 기술되거나 설명된 것들에 더하여 하나 이상의 특징부 또는 요소가 실시 형태에 존재할 수 있다. 그러나, 본 발명의 요지의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 발명의 요지의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명

될 수 있는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 크지 않은 변형예에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특징부 또는 요소만이 존재한다.

[0082] 본 명세서에서, 달리 명백하게 기술되거나 용법의 맥락에서 반대로 표시되지 않는다면,

[0083] (a) 본 명세서에서 언급된 양, 크기, 범위, 제형, 파라미터 및 다른 양과 특징은, 특히 용어 "약"에 의해 수식될 때, 정확할 필요는 없으며, 또한 허용오차, 변환 인자, 반올림, 측정 오차(measurement error) 등, 및 본 발명의 내용 내에서 기술된 값과 기능적 등가성 및/또는 작동가능한 등가성을 갖는 그 바깥의 값들을 기술된 값 내에 포함시킨 것을 반영하여 근사값이고/하거나 기술된 것보다 (원하는 바대로) 더 크거나 작을 수 있으며,

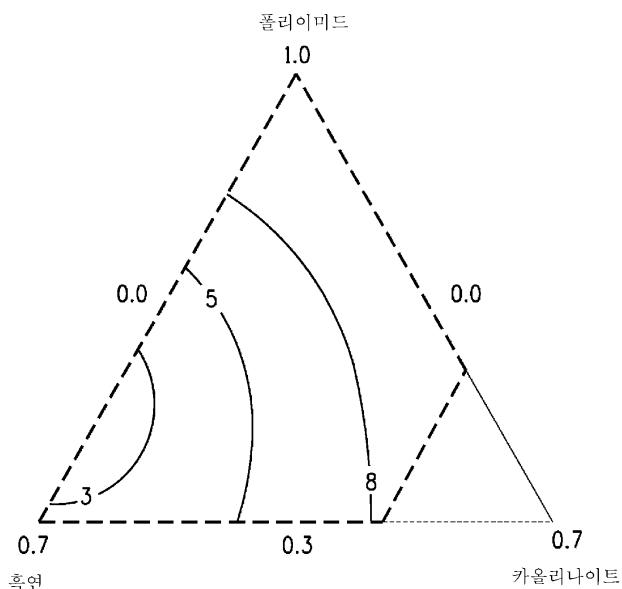
[0084] (b) 부, 백분율 또는 비의 모든 수치 양은 중량 기준의 부, 백분율 또는 비로서 주어지며;

[0085] (c) 본 발명의 요소 또는 특징부의 존재의 기술 또는 설명과 관련하여 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 요소 또는 특징부의 존재를 개수에 있어서 하나로 한정하지 않으며;

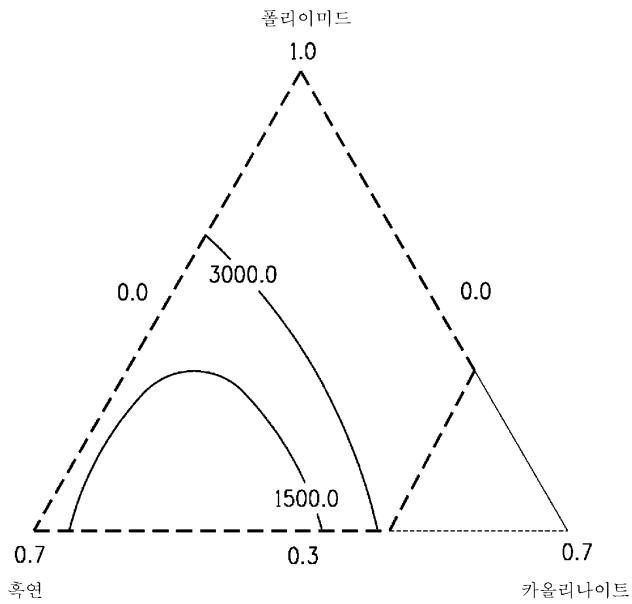
[0086] (d) 단어 "포함하다", 및 "포함하는"은 그들이 "제한 없이"라는 어구가 뒤따른 것처럼 읽혀지고 해석되어야 하며, 사실상 그러한 경우가 아니더라도 그러하다.

도면

도면1



도면2



도면3

