



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0120985
(43) 공개일자 2011년11월04일

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7024141

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월16일

심사청구일자 2011년10월14일

(85) 번역문제출일자 2011년10월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/027495

(87) 국제공개번호 WO 2010/107802

국제공개일자 2010년09월23일

(30) 우선권주장

61/160,953 2009년03월17일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

커닝햄, 존, 피.

미국 19311 펜실바니아주 아본데일 인디안 런 로
드 383

라우던, 제프리, 엘.

미국 19350 펜실바니아주 란덴부르크 체인게이트
서클 203

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

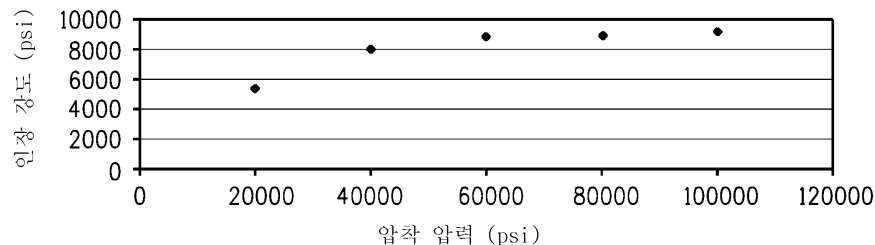
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 공중합체 기반 폴리이미드 물품 및 항공기에서의 그의 용도

(57) 요약

항공기에 사용하기에 적합한 폴리이미드 물품을 제조하는 방법이 본 명세서에 개시된다. 본 명세서에 개시된 물품은 강성이고, 산화 안정성이며, 내마모성이고, 가열된 수분 및 가스에 대해 투과성이며, 공중합체 기반 폴리이미드, 및 적어도 하나의 첨가제 또는 충전제를 포함하고, 138 내지 345 MPa (20,000 내지 50,000 psi)의 압축 압력을 사용하여 제조된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

항공기에 사용하기에 적합한 물품을 제조하는 방법으로서,
상기 물품은 공중합체 기반 폴리이미드 조성물을 포함하고,
상기 조성물은

- a) 방향족 테트라카르복실산 이무수물 성분; 및
- b) (i) 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민과, (ii) 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민을 추가로 포함하는 다이아민 성분을 포함하며;

a) 및 b)는 1:1의 비로 존재하고;

상기 방법은 압축을 사용하여, 미리 결정된 형상의 부품을 형성하는 단계를 포함하고;

압축에 사용되는 압력의 양은 약 138 MPa (20,000 psi) 내지 약 345 MPa (50,000 psi)이어서, 수분에 대한 투과성 및 열 노출에 의해 야기되는 결함에 대한 저항성을 갖는 다공성 물품을 달성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 압축 압력은 약 241 MPa (35,000 psi) 내지 약 310 MPa (45,000 psi)인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 압축 압력은 약 276 MPa (40,000 psi)인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 물품은 물품의 표면적에 비해 더 큰 단면적을 가지며, 상기 물품은 물품의 단면적에 존재하는 수분과 가스를 물품의 표면적을 통해 방출할 수 있는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드 조성물은 적어도 하나의 충전제 또는 첨가제를 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 충전제는 탄소질 충전제이고, 상기 탄소질 충전제는 천연 흑연, 합성 흑연 및 탄소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 충전제는 플루오로중합체이고, 상기 플루오로중합체는 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 충전제는 카올리나이트, 세피올라이트, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제1항의 방법에 의해 제조된 물품.

청구항 10

제9항에 있어서, 항공기 부품인 물품.

청구항 11

제10항에 있어서, 내연 기관 내의 구성요소인 물품.

청구항 12

제9항에 있어서, 시일(seal), 와셔, 베어링, 부싱(bushing), 가스킷, 마모 패드, 시일 링, 마모 패드 및 슬라이드 블록(slide block)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

청구항 13

제10항에 있어서, 역추진 장치(thrust reverser), 엔진실(nacelle), 및 플랩 시스템(flaps system)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 항공기 서브시스템 내의 구성요소인 물품.

청구항 14

항공기에 사용하기 위한 제조 물품으로서,

상기 물품은 공중합체 기반 폴리이미드 조성물을 포함하고,

상기 조성물은

a) 방향족 테트라카르복실산 이무수물 성분; 및

b) i) 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민과, ii) 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민을 추가로 포함하는 다이아민 성분을 포함하며;

a) 및 b)는 1:1의 비로 존재하고;

상기 물품은 다공성이며, 수분에 대한 투과성 및 열 노출에 의해 야기되는 결함에 대한 저항성을 갖는 물품.

명세서

기술 분야

[0001] 플라스틱 재료는 일부 고온 응용을 포함하는 광범위한 산업적 응용을 갖는다. 폴리이미드는 일부 고온 응용에 사용될 수 있으나, 또한 소정의 다른 물리적 특성을 가질 필요가 있을 수 있다. 고온 응용에 사용하기에 적합하며, 또한 증가된 투과성, 내구성, 산화 안정성, 바람직한 마모 수명 및 열 노출 시의 결함에 대한 저항성을 갖는, 공중합체 기반 폴리이미드 물품이 본 명세서에 개시된다.

배경 기술

[0002] 고온 작동 조건 및 산업 제조는 그러한 조건을 견디는 재료의 사용을 필요로 한다. 현재, 종래와 같이, 금속, 세라믹, 흑연, 석면 및 기타 재료가 고온 응용을 위해 사용되고 있다. 플라스틱이 고온 응용을 위한 이러한 재료 중 일부를 대체하는 데 유용하였다. 그러나, 일부 응용은 또한 예를 들어, 내마모성, 내화학적, 적은 마찰, 감소된 마모, 및 그의 응용에 대해 상용성(compatibility)을 부여하는 기타 특성과 같은 부가적인 특성을 갖는 재료를 필요로 한다.

[0003] 일부 응용은 400℃를 훨씬 초과하는 온도를 견딜 수 있는 적합한 재료를 필요로 한다. 예를 들어, 유리 제조 작업은 약 1400℃ 내지 1600℃에서 수행된다. 다른 시스템, 예를 들어, 내연기관은 고온을 견디고 이러한 고온으로 인해 빠르게 약화되거나 마모되지 않는 재료의 사용을 필요로 한다.

[0004] 고온에 적합한 물품 또는 기계 부품을 제조하는 데 사용되는 재료가 제조될 수 있다. 그러나, 기계 부품의 단면적이 증가함에 따라 부품의 표면적은 포획되어 있는 가열된 수분 및 가스에 대한 접근성이 떨어져서, 이들의 방출을 억제하게 된다. 그러한 경우에, 기계 부품은 신속한 열 사이클링의 열 노출로 인한, 블리스터링(blistering)과 같은 결함에 취약하다. 부품의 기계적 특성의 점진적인 감소는 또한 수분 노출 및 열 노출의 반복되는 사이클에 의해 일어날 수 있으며, 이는 때때로 "습윤 Tg 녹다운"(wet Tg knockdown)이라고 지칭되는, 플라스틱의 측정된 유리 전이 온도 (tg)의 감소로 입증된다.

[0005] 흑연이 고온 응용에 사용되어 왔으나, 이것은 부서지기 쉬우며 따라서 내구성이 결여되고, 일부 응용에서 인가

되는 하중을 견딜 수 없으며, 다수의 응용을 위해 요구되는 마모 수명이 결여된다.

- [0006] 플라스틱으로부터 제조되는 다른 재료, 예를 들어, 열경화성 재료가 사용되어 왔다. 그러나, 다수의 이러한 재료는 고온 응용에 적합하지 않으며, 강도, 내구성 및 필요한 기계적 특성이 결여되어, 흑연에 비해 더 빨리 열화된다.
- [0007] 일부 폴리이미드 재료가 또한 사용되어 왔으나, 특정 응용에서의 온도 범위로 인해, 또는 부품의 표면적에 비하여 상당한 또는 더 큰 단면적을 갖는 폴리이미드 부품은 열 노출 시에 가열된 수분 또는 가스를 방출할 수 없음으로 인해 제한점을 가질 수 있어서, 고온 응용에 적합하지 않다.
- [0008] 본 발명의 목적은 폴리이미드 조성물로부터 제조되고, 고온 응용에 적합하며, 신속한 열 사이클링 또는 열 노출에 의해 야기되는 결함을 방지하도록 강성(rigidity), 산화 안정성, 가열된 수분 및 가스에 대한 투과성을 갖는 물품을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 추가로, 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리이미드 부품은, 동일하거나 상이한 응용에 사용되는 흑연 기반 재료의 경우처럼, 열화된 오일 잔류물의 누적에 민감하지 않다.

발명의 내용

- [0010] 항공기에 사용하기에 적합한 물품을 제조하는 방법으로서,
- [0011] 상기 물품은 공중합체 기반 폴리이미드 조성물을 포함하고,
- [0012] 상기 조성물은 a) 방향족 테트라카르복실산 이무수물 성분; 및 b) (i) 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민과, (ii) 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민을 추가로 포함하는 다이아민 성분을 포함하며;
- [0013] a) 및 b)는 1:1의 비로 존재하고;
- [0014] 상기 방법은 압축을 사용하여, 미리 결정된 형상의 부품을 형성하는 단계를 포함하고; 압축에 사용되는 압력의 양은 약 138 MPa (20,000 psi) 내지 약 345 MPa (50,000 psi)이어서, 수분에 대한 투과성 및 열 노출에 의해 야기되는 결함에 대한 저항성을 갖는 다공성 물품을 달성하는 방법이 본 명세서에 개시된다.
- [0015] 항공기에 사용하기 위한 제조 물품으로서,
- [0016] 상기 물품은 공중합체 기반 폴리이미드 조성물을 포함하고,
- [0017] 상기 조성물은 a) 방향족 테트라카르복실산 이무수물 성분; 및 b) i) 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민과, ii) 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민을 추가로 포함하는 다이아민 성분을 포함하며;
- [0018] a) 및 b)는 1:1의 비로 존재하고;
- [0019] 상기 물품은 다공성이며, 수분에 대한 투과성 및 열 노출에 의해 야기되는 결함에 대한 저항성을 갖는 물품이 또한 본 명세서에 개시된다.

도면의 간단한 설명

- [0020] <도 1>
- 도 1은 본 발명에 따라 제조된 공중합체 기반 폴리이미드를 포함하는 물품에 대한 인장 강도 대 압착 압력(compaction pressure)을 나타내는 그래프.
- <도 2>
- 도 2는 본 발명에 따라 제조된 공중합체 기반 폴리이미드를 포함하는 물품에 대한 연신율 대 압착 압력을 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 폴리이미드 재료는 대기 중의 수분을 쉽게 흡수한다. 환경에 따라, 평형점이 1 중량% 초과일 수 있다. 폴리이미드 물질이 가열될 때, 이러한 수분이 방출될 것이다. 그러나, 이러한 수분이 빠져나갈 수 있는 것보다 더 빠른 속도로 재료가 가열된다면, 블리스터링이 발생할 수 있다.
- [0022] 본 발명은 고온 항공기 응용에 사용하기에 적합한 물품의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에 따라 제조

된 물품은, 내구성이며, 고온 응용에서 장시간에 걸쳐 내마모성이고, 강성이고, 산화적으로 안정하며, 신속한 열 사이클링에 의해 야기되는 결함에 대해 저항성인 물품이다.

[0023] 본 발명의 방법에서, 물품은 공중합체 기반 폴리이미드 조성물을 포함하며, 상기 조성물은

[0024] a) 방향족 테트라카르복실산 이무수물 성분; 및

[0025] b) i) 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌 다이아민과,

[0026] ii) 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌 다이아민을 추가로 포함하는 다이아민 성분을 포함하며;

[0027] a) 및 b)는 1:1의 비로 존재하고;

[0028] 상기 방법은 압축을 사용하여, 미리 결정된 형상의 부품을 형성하는 단계를 포함하고; 압축에 사용되는 압력의 양은 약 138 MPa (20,000 psi) 내지 약 345 MPa (50,000 psi)이어서, 수분에 대한 투과성 및 열 노출에 의해 야기되는 결함에 대한 저항성을 갖는 다공성 물품을 달성한다.

[0029] 본 발명의 일 실시 형태에서, 압축 압력은 소정의 원하는 밀도를 갖는 물품을 제조하도록 미리 결정될 수 있다.

[0030] 본 발명의 방법의 일 실시 형태에서, 물품은 물품의 표면적에 비해 더 큰 단면적을 가질 수 있으며, 상기 물품은 물품의 단면적에 존재하는 수분 및 가스를 물품의 표면적을 통해 방출할 수 있다.

[0031] 본 명세서에 개시된 방법의 다른 실시 형태에서, 폴리이미드 조성물은 적어도 하나의 충전제를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 충전제는 천연 흑연, 합성 흑연, 및 탄소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소질 충전제; 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하지만 이로 한정되지 않는 플루오로중합체; 및 카올리나이트, 세피올라이트 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 무기 충전제이다.

[0032] 본 발명은 다양한 고온 응용에 유용하다. 본 명세서에 개시된 것과 같이 제조된 물품은 고온에서 사용되는 통상적인 재료를 대체하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 것과 같이 제조된 물품은 흑연, 금속, 세라믹, 또는 석면으로 주로 구성된 기계적 요소, 부품을 대체하는 데 사용될 수 있다.

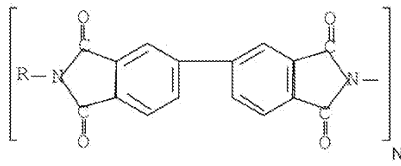
[0033] 본 발명의 물품의 용도는 배기(emission) 시스템 부품, 내연기관 부품, 부싱(bushing), 베어링, 와셔, 시일 링(seal ring), 마모 패드 및 슬라이드 블록(slide block)을 비롯한, 대류 오븐, 회절 챔버(defracting chamber)를 분리하기 위한 것과 같은 과학 기구, 자동차 시스템에서의 부품으로서의 용도이다. 본 명세서에 개시된 부품의 추가적인 용도는 재순환 시스템; 클러치 시스템; 펌프; 터보차저(turbocharger); 역추진 장치(thrust reverser), 엔진실(nacelle), 플랩 시스템(flaps system); 사출 성형기; 컨베이어; 및 텐터 프레임(tenter frame)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0034] 본 발명은 폴리이미드 조성물로부터 형성된 부품을 제조하는 방법을 제공하며, 부품은 개선된 산화 안정성 및 탁월한 인장 특성을 갖는다. 그러한 형성된 부품은 고온 응용, 또는 약 400°C 이상에서 작동하는 응용에 유용하다. 유리 용기 제조에 더하여, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 물품의 다른 용도는 과학 기구, 대류 오븐, 가열된 컨베이어, 자동차 응용 및 항공우주용 엔진을 포함한다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 방법을 사용하여 제조되는 부품 및 다른 물품에는 항공기 엔진 부품, 예를 들어, 부싱, 베어링, 와셔, 시일 링, 가스킷, 마모 패드 및 슬라이드 블록이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 부품은 왕복 피스톤 엔진 및 특히 제트 엔진과 같은 모든 유형의 항공기 엔진에 사용될 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하여 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; 역추진 장치, 엔진실, 플랩 시스템 및 밸브와 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 용도에서, 본 명세서에 개시된 방법에 따라 제조되는 부품 또는 다른 물품은 그것이 존재하는 장치가 조립되고 정상적으로 사용되는 시간의 적어도 일부 동안 금속과 접촉한다.

[0035] "강성 폴리이미드"라는 용어는 폴리이미드 단위에 유연성 연결기가 전혀 없음을 의미한다.

[0036] 본 발명의 공중합체 폴리이미드를 제조하는 데 사용되는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 성분에는 파이로멜리트산 이무수물 (PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물 (BPDA), 및 임의의 기타 강성 방향족 이무수물이 포함된다. 최상의 결과는 BPDA가 이무수물 성분으로서 사용되는 경우에 나타난다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 용액 이미드화 방법이 하기 반복 단위를 갖는 강성, 방향족 폴리이미드 조성물을 제공하는

데 사용된다.



[0037]

[0038]

R은 60 몰% 초과 내지 85 몰%의 PPD 단위 및 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 MPD 단위이다. 70% PPD 및 30% MPD를 갖는 폴리이미드 조성물이 바람직하다.

[0039]

본 발명의 폴리이미드 조성물의 제조에 있어서, 용액 이미드화 방법은 하기에 따라 이용된다. 다이아민 (PPD 및 MPD)을 일반적으로 먼저 용매에 용해시켜 다이아민 성분을 형성한다. 일반적으로, 요구되는 농도의 용매에 다이아민 성분을 용해시킨 후에, 반응 용액에 실질적으로 등몰(equimolar) 양으로 이무수물을 첨가하여 폴리이미드산 (PAA) 중합체 용액을 형성한다. 이무수물 또는 다이아민 성분 중 어느 하나가 약간 몰 과량인 것이 가능하다. 0.5 내지 1.0% 몰 과량의 다이아민 성분이 최상의 결과를 제공하는 것으로 밝혀졌다. 대개는, 등몰의 화학량론에 가까울수록 더 우수한 인장 특성이 얻어지지만, 이는 당업자에게 알려진 바와 같이 등몰 지점에 근접함에 따라 나타나는 더 높은 점도와 견주어 보아야만 한다.

[0040]

생성된 PAA 중합체 용액을 일정 시간에 걸쳐 용매의 가열된 용액으로 전달한다. 전달된 PAA 중합체 용액을 연속적으로 가열하고 교반하여 용해성 PAA의 불용성 폴리이미드 슬러리로의 반응을 완료시킨다.

[0041]

생성된 폴리이미드 슬러리를 용매로 세척하고 100 내지 230℃, 바람직하게는 140 내지 190℃, 더욱 바람직하게는 180℃에서 건조하여, 폴리이미드 슬러리를 큰 표면적을 갖는 분말 형태의 폴리이미드 수지로 변환시킨다. 180℃의 최적 온도는 더 큰 가공 효율 및 더 우수한 물리적 특성을 야기한다. 반응 용액으로부터 폴리이미드산의 침전에 의해 야기된 입자 크기에 따라, 폴리이미드의 입자는, 예를 들어, 적합한 분쇄 기술에 의해, 추가로 변형되어 취급 및 이어지는 성형을 위해 바람직한 입자 크기를 제공할 수 있다.

[0042]

PAA 중합체 용액을 합성하기 위한 용액 중합 방법에 유용한 용매는 반응물(BPDA 또는 다이아민) 중 어느 것이라도 임의의 감지가능한 정도로 반응하지 않는 작용기를 갖는 유기 용매이다. 용매는 약 8 내지 10의 pH를 나타내며, pH는 용매를 소량의 물과 혼합한 다음 pH 시험지 또는 탐침을 사용해 측정함으로써 측정될 수 있다. 그러한 용매에는, 예를 들어, 피리딘 및 β-피콜린이 포함된다. 골(Gall) 및 에드워즈(Edwards)의 미국 특허 제3,179,614호에 기재된 용매 중, 피리딘 ($K_B = 1.4 \times 10^{-9}$)은 중합 반응에서 이러한 반응물을 위해 바람직한 용매일 뿐만 아니라 촉매로서도 작용한다. 이무수물과 다이아민이 반응하여 PAA 중합체 용액을 형성하기 위해서는, 염기성 촉매가 필요하다. 피리딘은 염기성 화합물이기 때문에, 여기서 촉매 및 용매 둘 모두로서 작용한다.

[0043]

큰 표면적을 갖는 생성물을 얻는 데 있어서 용매의 양이 중요하다. 특히, 용매는 PAA 중합체 용액의 농도가 약 1 내지 15 중량% 고형물, 바람직하게는 약 8 내지 12 중량% 고형물이 되도록 하는 양으로 존재하여야 한다.

[0044]

본 발명의 폴리이미드 조성물로부터 생성된 폴리이미드 수지의 표면적은 20 m²/g 이상이어야 한다. 허용가능한 물리적 특성을 달성하기 위해서 그리고 가공 용이성을 위해서 표면적은 75 m²/g 이상인 것이 바람직하다.

[0045]

PAA의 제조에 있어서, 분자량은 PAA 중합체 용액의 내재 점도 (inherent viscosity; IV)가 0.2 dl/g 이상, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 dl/g이 되도록 하는 것인 것이 필수적이다. IV를 측정 및 계산하기 위한 방법이 하기에 기재된다.

[0046]

폴리이미드 조성물은 흔히 적어도 하나의 충전제 또는 하나의 유형의 충전제를 포함한다. 본 발명의 폴리이미드 조성물에서 충전제에는 점토, 예를 들어, 카올리나이트 또는 세피올라이트; 플루오로중합체 또는 공중합체, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌; 이황화물리브렌; 및/또는 탄소질 충전제, 예를 들어, 흑연, 탄소 섬유가 포함될 수 있다. 충전제는 폴리이미드 조성물 및 그로부터 제조된 부품의 탁월한 인장 및 산화 안정성을 유지 하면서 마모 및 마찰 특성을 개선하는 데 사용될 수 있다.

[0047]

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. 허용할 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.

[0048] 세피올라이트 충전제, 카올린 충전제, 또는 그 혼합물이 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다. 본 발명에 사용하기 적합한 세피올라이트 충전제는 세피올라이트 그 자체 $[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)]$ 를 포함하며, 이는 그 섬유성 구조로 인하여 높은 종횡비(aspect ratio)를 나타내는 수화된 규산마그네슘 충전제이다. 규산염 중에서 유일하게, 세피올라이트는 실리카 사슬이 섬유의 축에 평행하게 연장(run)하는 긴 라스(lath)형 미결정으로 구성된다. 이 물질은 α 형태 및 β 형태의 2가지 형태로 이루어지는 것으로 나타났다. α 형태는 긴 섬유 다발(bundle)로 알려져 있으며, 형태는 무정형 응집체로서 존재한다.

[0049] 본 발명에 사용하기 적합한 세피올라이트 충전제는 또한 아타폴자이트(팔리고스카이트로도 알려짐)를 포함하며, 이는 아타폴자이트가 약간 더 작은 단위 셀을 갖는 것을 제외하고는 세피올라이트와 구조적으로 그리고 화학적으로 거의 동일하다.

[0050] 본 발명에 사용하기 적합한 세피올라이트 충전제는 또한 층화된 섬유성 물질인 점토를 포함하며, 여기서는 각 층이 마그네슘 이온을 함유한 8면체 단위의 중앙 시트에 결합된 4면체 실리카 단위의 2개의 시트로 구성된다 [예를 들어, 문헌[L. Bokobza *et al*, *Polymer International*, 53, 1060-1065 (2004)]의 도 1 및 도 2 참조]. 섬유들은 함께 점착하여 섬유 다발을 형성하며, 이는 다시 응집체를 형성할 수 있다. 이들 응집체는 미세화(micronization) 또는 화학적 개질(chemical modification)과 같은 산업적 공정에 의해 분리될 수 있다 (예를 들어, 톨사 에스.에이.(Tolsa S.A.)의 유럽 특허 제170,299호 참조).

[0051] 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용하기 적합한 세피올라이트 충전제는, 유럽 특허 EP-A-454,222호 및/또는 EP-A-170,299호에 개시되고 스페인 마드리드 소재의 톨사 에스.에이.에 의해 상표명 판젤(Pangel)(등록상표)로 판매되는 것과 같은 리올로지 등급의 세피올라이트 점토를 포함한다. 이와 관련해서, 용어 "리올로지 등급"은, 전형적으로 평균 표면적이 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ [(문헌[Brunauer *et al*, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-19, 1938]에 기재된 바와 같이) 브루나우어/엠메트/텔러 방법(Brunauer/Emmett/Teller method)에 의해 N_2 에서 측정됨]보다 크며 전형적으로 평균 섬유 치수가 약 200 내지 2000 nm의 길이, 10 내지 30 nm의 넓이 및 5 내지 10 nm의 두께를 갖는 세피올라이트 점토를 말한다. 리올로지 등급의 세피올라이트는 세피올라이트 섬유의 파손을 실질적으로 방지하는 미분화 공정에 의해 천연 세피올라이트로부터 얻어지는데, 그 결과 세피올라이트는 물 및 기타 극성 액체에서 쉽게 분산되고 높은 정도의 불규칙성, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰 높은 비표면 및 흡착을 위한 고밀도의 활성 중심(active center)을 가진 외부 표면을 가지며, 활성 중심과 수소 가교를 상대적으로 쉽게 형성할 수 있을 때 매우 높은 물 보유 능력을 제공하게 된다. 리올로지 등급의 세피올라이트 입자의 미세섬유 특성은 세피올라이트를 높은 다공성과 낮은 겉보기 밀도를 갖는 물질이 되게 한다.

[0052] 부가적으로, 리올로지 등급의 세피올라이트는 매우 낮은 양이온 교환 능력 ($10\text{-}20 \text{ meq}/100 \text{ g}$)을 가지며 전해질과의 상호 작용은 매우 약하며, 이는 다시 리올로지 등급의 세피올라이트가 그것이 발견되는 매질 내의 염의 존재에 의해 실제적으로 영향을 받지 않게 따라서 세피올라이트가 넓은 pH 범위에서 안정적으로 있게 된다. 상기 언급된 리올로지 등급의 세피올라이트의 품질은 또한 리올로지 등급 아타폴자이트에서 발견될 수 있으며, 이는 전형적으로 미국의 엔젤하드 코퍼레이션(Engelhard Corporation)에 의해 제조되고 시판되는 일련의 아타젤(ATTAGEL)(등록상표) 점토(예를 들어, 아타젤 40 및 아타젤 50); 및 플로리딘 컴퍼니(Floridin Company)의 일련의 민-유-젤(MIN-U-GEL) 제품과 같은, 40 마이크로미터보다 작은 입자 크기를 갖는다.

[0053] 본 발명에 사용하기에 적합한 카올린 충전제는 카올리나이트 자체를 포함하며, 이는 그 분자들이 하나는 실리카이고 하나는 알루미늄인 두 개의 시트 또는 판으로 배열되는 시트형 실리케이트이다. 카올리나이트는 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 의 화학 조성을 가진 점토 광물이다. 이는 층화된 실리케이트 광물로서, 하나의 4면체 시트(tetrahedral sheet)가 산소 원자를 통해 하나의 알루미늄 8면체의 8면체 시트(octahedral sheet)에 연결된다. 카올리나이트가 풍부한 암석은 고령토(china clay) 또는 카올린으로 알려져 있다. 대조적으로, 몬트모릴로나이트 점토 광물과 같은 스�멕타이트는 두 개의 실리카 시트와 하나의 알루미늄 시트로 배열된다. 스�멕타이트의 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]과 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 몬트모릴로나이트, 질석 및 엽랍석(pyrophyllite)이다. 본 발명에 사용하기 적합한 카올린 충전제는 문헌[Murray, Applied Clay Science 17(2000) 207-221]에서 추가로 논의된다.

[0054] 본 발명에 사용하기 적합한 세피올라이트 충전제 및 카올린 충전제는 문헌[Murray, Applied Clay Science 17(2000) 207-221]에서 추가로 논의된다.

[0055] 본 발명의 실시 형태에서, 충전제로서 사용되는 흑연, 세피올라이트 및/또는 카올린은 전형적으로, PAA 중합체 용액 (또는 다른 유형의 단량체의 경우 다른 용액)의 전달 전에, 가열된 용매 내로 혼입되어, 이로써 조성물 내로 혼입되게 된 성분 (b) 및 성분 (c)의 존재 하에서, 생성된 폴리이미드가 침전되게 된다.

[0056] 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, 붕소 섬유, 유리 비드, 위스커(whisker), 흑연 위스커 또는 다이아몬드 분말; 방열 또는 내열 특성을 부여하기 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; 마모 또는 마찰 계수를 더 감소시키기 위한 물질, 예를 들어, 질화붕소 또는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 단일중합체 및 공중합체. 충전제는 부품들의 제조에 앞서 건조한 분말로서 최종 수지에 첨가될 수 있다.

[0057] 첨가제 및/또는 충전제 중 임의의 하나 또는 조합은 0.1 내지 80 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 선택된 특정 충전제 또는 충전제들, 뿐만 아니라 사용량은, 당업자에게 명백한 바와 같이, 물론 최종 조성물에서 요구되는 효과에 따라 좌우될 것이다.

[0058] 이러한 첨가제 또는 충전제는 전형적으로, PAA 중합체 용액의 전달 전에, 가열된 용매에 혼입되어, 그에 의해 혼입되는 충전제의 존재 하에 폴리이미드가 침전되지만, 항상 그런 것은 아니다. 일부 경우에, 충전제(들) 또는 첨가제(들), 또는 둘 모두는 폴리이미드 미립자와 함께 건조 블렌딩된다. 충전제의 형태는 최종 생성물에서의 충전제의 기능에 따라 좌우될 것이다. 예를 들어, 충전제는 미립자 또는 섬유질 형태일 수 있다.

[0059] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 조성물은 산화적으로 안정하다. 산화 안정성을 시험하기 위하여, 하기에 기재된 바와 같이 인장 막대를 형성한 다음 정해진 길이의 시간 동안 극한의 온도에 노출시킨다. 시험 전 및 후 둘 모두에 인장 막대를 칭량하고 퍼센트 중량손실을 계산한다. 퍼센트 중량 손실이 5% 미만, 바람직하게는 3% 미만인 경우에 본 발명의 강성, 방향족 폴리이미드 조성물은 산화적으로 안정한 것으로 간주되는데, 이는 그러한 중량 손실이 인장 막대, 또는 더욱 구체적으로, 본 명세서에 개시된 바와 같은 본 발명의 방법에 의해 제조된 부품의 완결성을 떨어뜨리지 않기 때문이다.

[0060] 본 발명의 폴리이미드 물품은 오직 탁월한 산화 안정성에 의해서만, 또는 오직 임의의 하나의 특성에 의해서만이 아니라, 내구성, 내마모성 및 마모 수명, 강성, 가열된 수분 및 가스에 대한 투과성, 및 열 노출 시의 결합에 대한 저항성과 같은, 고온 응용에서 중요한 다른 특성들과 함께, 예외적인 인장 특성에 의해서 특징지어진다. 인장 강도 및 연신율은 상기한 바와 같은 응용을 위해 특히 중요한 특성이다. 당업자에게 일반적으로 알려진 바와 같이, 낮은 연신율을 갖는 제품은 부서지기 쉬운 경향이 있어서 기계가공 동안 또는 내력(load bearing) 응용에서 균열을 야기한다.

[0061] 본 명세서에 개시된 바와 같이 제조된 폴리이미드 조성물은 승압 하에 매우 다양한 형태로 성형될 수 있다. 다수의 응용에서, 폴리이미드 조성물은 주위 온도에서 약 345 내지 690 MPa (50,000 내지 100,000 psi)의 압력에서 성형된다.

[0062] 가열된 수분 및 가스에 대한 투과성을 포함하는, 고온 응용을 위한 물품을 제조하는 방법은 직접 형성 방법이며, 폴리이미드 조성물을 주형으로 도입하고, 폴리이미드 조성물을 약 300℃ 내지 약 450℃의 승온에서 소결하면서 약 138 MPa (20,000 psi) 내지 약 345 MPa (50,000 psi), 바람직하게는 약 241 MPa (35,000 psi) 내지 약 310 MPa (45,000 psi), 가장 바람직하게는 약 276 MPa (40,000 psi)의 압력을 사용하여 부품을 압축하여 물품 또는 부품을 형성함으로써 수행된다.

[0063] 약 138 MPa (20,000 psi) 내지 약 345 MPa (50,000 psi)에서 폴리이미드 조성물을 압축하여 제조된 물품 또는 부품은 고온 응용에 유용하다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 방법에 의해 제조된 부품의 물품은 유리 제조, 및 더

육 구체적으로 유리 용기 제조에 유용하다. 그러한 물품 또는 부품에는 유리 취급 조립체, 및 그의 구성요소가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 여기에는 테이크-아웃 조(take-out jaw) 인서트, 데드 플레이트(dead plate), 스위프 아웃 장치(sweep out device), 스택커 바(stacker bar), 스택커 바 패드, 스택커 바 베어링 및 이들 중 어느 것의 구성요소를 포함하는, 테이크-아웃 조 조립체 및 그 구성요소가 포함된다.

[0064] 폴리이미드 재료는 대기 중의 수분을 쉽게 흡수한다. 환경에 따라, 평형점이 1 중량% 초과일 수 있다. 폴리이미드 물질이 가열될 때, 이러한 수분이 방출될 것이다. 그러나, 이러한 수분이 빠져나갈 수 있는 것보다 더 빠른 속도로 재료가 가열된다면, 블리스터링이 발생할 수 있다. 이러한 현상은 다수의 응용에서 폴리이미드 재료의 사용을 제한할 수 있다. 이러한 제한을 극복하기 위하여, 본 발명자들은 폴리이미드 재료의 투과성을 증가시키기 위한 방법을 연구하였다. 본 발명자들은 낮은 압력에서 폴리이미드 재료를 압착 또는 압축하는 것이 열 노출 동안 또는 신속한 열 사이클링에 대한 노출 동안 블리스터링에 대해 상당히 더 우수한 저항성을 갖는 더욱 다공성인 구조를 야기할 수 있음을 입증하였다. 본 발명자들은 또한 이것이 고온 마모 성능 및 내구성에 핵심적인, 재료의 기계적 특성에 크게 영향을 주지 않으면서 행해질 수 있음을 입증하였다.

[0065] 본 발명의 방법(들) 및 물품(들)에 사용되는 공중합체 기반 폴리이미드는, 전통적이며 보통 사용되는 폴리이미드 재료, 및 (예를 들어, 폴리이미드가 없는) 탄소 흑연 재료의 사용과 비교하여, 고온 유리 취급 응용, 항공기 엔진 및 부품, 또는 분석 과학 기구와 같은 고온 응용에서 소정의 이점을 부여한다.

[0066] 본 명세서에 개시된 방법 및 용도는 낮은 열전도도를 제공하여, 전통적인 탄소 흑연을 사용해 제조된 물품과 비교하여 약 50 내지 100배 더 낮은 열전달 계수를 나타낸다. 본 발명의 물품의 더 낮은 열 전도도, 및 본 발명의 물품의 관련된 용도는, 블리스터 및 미세균열의 최소화 또는 제거를 가져오므로 품질 불량(quality reject)이 감소되고 생산성이 개선된다.

[0067] 본 발명의 방법 및 물품은 고온 유리 제조 응용에 전통적으로 사용되는 탄소 흑연 부품보다 70 내지 100% 더 큰 고도의 내충격성을 제공하는 것으로 또한 밝혀졌다. 제작, 취급 및 사용 중 물품의 파손 감소는 물품의 수명을 연장시키며, 이어서 공정 신뢰도를 증가시키고 작업 비용을 감소시킨다.

[0068] 본 발명의 방법 및 물품에서 오일 흡수가 또한 관찰된다. 본 발명에서 제조된 구성요소는 탄소 흑연 부품보다 30배 더 적은 오일 흡수 내지 0의 오일 흡수를 나타낸다. 오일 흡수가 감소되거나 또는 없는 것은 물품에 의해 취급되는 용기에서 검사(checking)를 감소시켜 용기의 수율을 증가시키고 작업 비용을 감소시키는 이점을 제공한다.

[0069] 본 발명의 방법 및 물품의 다른 이점은 마모의 감소이다. 시험 결과는 진동(oscillatory) 조건에 있어서 315℃ (600°F)에서 탄소 흑연에 비해 3배 더 적은 마모를 보여주며, 이는 유리 취급 탄소 흑연 테이크-아웃 인서트보다 2배 내지 11배 더 긴 수명을 나타낸다. 그러한 이점은 상당히 더 긴 수명의 소모품을 야기하여 생산 효율을 증가시킨다.

특성	단위	전통적인 폴리이미드	전통적인 탄소 흑연	본 발명의 공중합체 기반 폴리이미드
아이조드 충격 (ASTM D-256을 사용하여 315℃에서 열노화되고 노치 형성됨)	J/m	28	17	33
오일 흡수	% 중량 변화	0.12	5.74	0.19
마모 (315℃/25시간으로 진동)	% 중량 손실	1.53	3.1	0.96
열 전도도	W/mK	1	80	2

[0070]

[0071] 상기 표에 기재된 시험 데이터를 위해서, 본 명세서에 개시된 바와 같은 폴리이미드 조성물의 샘플을 ASTM E8 "분말 금속 제품을 위한 표준 인장 시험-시편-평평한 기계가공되지 않은 인장 시험 막대" (Standard Tension-Test Specimen for Powdered Metal Products Flat Un-machined Tensile Test Bar)에 따라 실온에서 그리고 138 내지 690 MPa (20,000 내지 100,000 psi) 범위의 압력에서 인장 막대로 제작하였다. 인장 막대를 질소 퍼징 하면서 3시간 동안 405℃에서 소결하였다. ASTM D638에 따라 인장 강도 및 연신율을 측정하였다.

[0072] 아르키메데스 이론을 사용하여 비중을 측정하였다 (즉, 수중에서 시편 중량을 측정하고 이것을 시편의 건조 중량으로부터 빼서 부피를 결정한다. 그 다음, 이러한 부피를 건조 중량으로 나누어서 비중을 결정한다).

[0073] 우선 인장 막대 또는 인장 막대의 부품을 알코올에 15분 동안 침지하고 149℃ (300°F)에서 1시간 동안 건조하여, 열 산화 안정성 (TOS)을 시험하였다. 냉각 시에, 시편을 칭량한 다음 공기 중에 483 kPa (70 psia)의 압력에서 371℃ (700°F)의 온도에 100시간 동안 노출시켰다. 최종 중량을 측정한 다음 하기 식에 따라 인장 막대의 퍼센트 중량 손실을 계산하였다:

[0074]
$$\% \text{ 중량 손실} = (\text{초기 중량} - \text{최종 중량} / \text{초기 중량}) \times 100$$

[0075] 인장 막대 또는 인장 막대의 부품을 먼저 95℃ 물에 12일 동안 침지하여, 열 노출 또는 신속한 열 사이클링 동안의 블리스터링에 대한 저항성을 시험한다. 다음으로, 시편을 특정 온도로 예열된 오븐에 넣는다. 이러한 열 노출 후에 시편에 가시적인 균열 또는 블리스터링이 존재하지 않는 경우에 합격 결과를 얻는다. 138 및 276 MPa (20,000 및 40,000 psi)에서 압착된 샘플은 최대 400℃ (400℃ 포함)에 노출 후에 가시적인 결함을 나타내지 않았다. 414 내지 689 MPa (60,000 내지 100,000 psi)에서 압착된 샘플은 325℃ 이상의 온도에 노출 후에 결함을 나타내었다.

[0076] 276 MPa (40,000 psi)에서 압착된 시편은 689 MPa (100,000 psi)에서 압착된 시편의 인장 강도의 88% 및 연신율의 94%를 유지하면서 400℃에서 긍정적인 블리스터링 저항 성능을 나타내는 것과 비교하여, 더 높은 압력에서 압착된 시편의 경우에는 단지 325℃에서 그러한 성능을 나타낸다는 것이 주목할 만하다.

[0077] 열적, 화학적 또는 기계적 처리 단계 시에 열화 또는 연마 또는 분쇄되어 기공의 네트워크 또는 수분 배출 경로를 생성하는 희생 충전제(sacrificial filler)의 부가와 같은 다른 방법을 이용하여 저밀도 또는 증가된 기공 밀도의 부품을 얻을 수 있음에 주의하여야 한다. 그러나, 고온 응용을 위해 적합한 기계적 완결성을 갖는 부품을 달성하면서, 추가적인 충전제 및 처리 단계가 필요하지 않기 때문에 본 명세서에 기재된 방법이 경제적이다.

[0078] 실시예 2: 비교 분석 실시예

특성 비교: 전통적인 폴리이미드와 흑연 대 공중합체 기반 폴리이미드

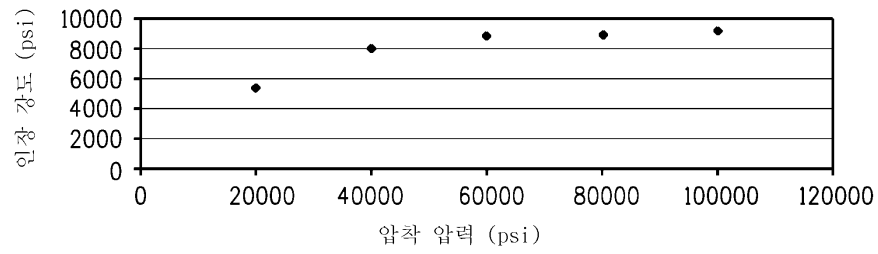
특성	단위	전통적인 폴리이미드	전통적인 탄소 흑연	본 발명의 공중합체 기반 폴리이미드
아이조트 충격 (ASTM D-256을 사용하여 315℃에서 열노화되고 노치 형성됨)	J/m	28	17	33
오일 흡수	% 중량 변화	0.12	5.74	0.19
마모 (315℃/25시간으로 진동)	% 중량 손실	1.53	3.1	0.96
열 전도도	W/mK	1	80	2

[0079]

[0080] "실시예 2: 비교 분석"에서, "전통적인 폴리이미드"로 표지된 컬럼의 결과는 60 중량%의 통상적인 폴리이미드와 40 중량%의 흑연의 샘플을 사용하여 얻었다. "전통적인 탄소 흑연" 결과는 폴리이미드가 없는 흑연을 사용하여 얻었다. "본 발명의 공중합체 기반 폴리이미드" 결과는 50 중량%의 본 명세서에 개시된 것과 같은 폴리이미드 조성물과 50 중량%의 흑연의 샘플을 사용하여 얻었다.

도면

도면1



도면2

