



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0169151
(43) 공개일자 2023년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01) C08K 7/10 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7034639
(22) 출원일자(국제) 2022년03월17일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/012143
(87) 국제공개번호 WO 2022/220007
국제공개일자 2022년10월20일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-069111 2021년04월15일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2

(72) 발명자
스미노, 타카히코
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내

사토, 유우키
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 및 성형품

(57) 요약

열가소성 폴리이미드 수지(A) 30~60질량%, 탄소섬유(B) 5~50질량%, 불소 수지(C) 5~20질량%, 및, 무기충전재(D) 1~40질량%를 함유하는 열가소성 폴리이미드 수지 조성물, 및 이 열가소성 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 성형품이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 7/06 (2013.01)

C08K 7/10 (2013.01)

C08L 27/18 (2013.01)

C08K 2003/265 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 폴리이미드 수지(A) 30~60질량%, 탄소섬유(B) 5~50질량%, 불소 수지(C) 5~20질량%, 및, 무기충전재(D) 1~40질량%를 함유하는 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분(D)이 칼슘원소를 함유하는 무기충전재인, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 성분(D)이 탄산칼슘 및 윌라스토나이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 상기 성분(D)의 함유량이 5~30질량%인, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 상기 성분(B)의 함유량이 10~30질량%인, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(C)이 폴리테트라플루오로에틸렌인, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

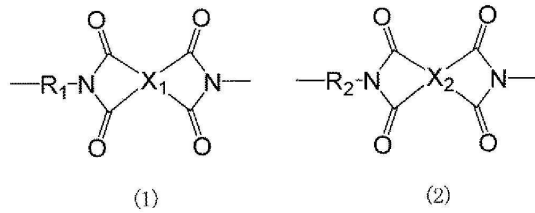
흑연(E)을 0.1~15질량% 추가로 함유하는, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(A)이 하기 식(1)로 표시되는 반복구성단위 및 하기 식(2)로 표시되는 반복구성단위를 포함하고, 이 식(1)의 반복구성단위와 이 식(2)의 반복구성단위의 합계에 대한 이 식(1)의 반복구성단위의 함유비가 20~70몰%의 폴리이미드 수지(A1)인, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

[화학식 1]



(R₁은 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 탄소수 6~22의 2가의 지방족기이다. R₂는 탄소수 5~16의 2가의 쇠상 지방족기이다. X₁ 및 X₂는, 각각 독립적으로, 탄소수 6~22의 4가의 방향족기이다.)

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 및 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 수지는 분자쇄의 강직성, 공명안정화, 강한 화학결합에 의해, 고열안정성, 고강도, 고내용매성을 갖는 유용한 엔지니어링 플라스틱이며, 폭넓은 분야에서 응용되고 있다. 또한 결정성을 갖고 있는 폴리이미드 수지는 그 내열성, 강도, 내약품성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서, 금속 대체 등으로서의 이용이 기대되고 있다. 그러나 폴리이미드 수지는 고내열성인 반면, 열가소성을 나타내지 않아, 성형가공성이 낮다는 문제가 있다.

[0003] 폴리이미드 성형재료로는 고내열 수지 베스펠(등록상표) 등이 알려져 있는데(특허문헌 1), 고온하에서도 유동성이 매우 낮기 때문에 성형가공이 곤란하고, 고온, 고압조건하에서 장시간 성형을 행할 필요가 있는 점에서 비유적으로도 불리하다. 이에 반해, 결정성 수지와 같이 용점을 갖고, 고온에서의 유동성이 있는 수지이면 용이하게 또한 저가로 성형가공이 가능하다.

[0004] 이에 최근, 열가소성을 갖는 폴리이미드 수지가 보고되어 있다. 열가소성 폴리이미드 수지는 폴리이미드 수지가 본래 갖고 있는 내열성에 더하여, 성형가공성도 우수하다. 그 때문에 열가소성 폴리이미드 수지는, 범용의 열가소성 수지인 나일론이나 폴리에스테르는 적용할 수 없었던 가혹한 환경하에서 사용되는 성형체에의 적용도 가능하다.

[0005] 예를 들어 특허문헌 2에는, 적어도 1개의 방향환을 포함하는 테트라카르본산 및/또는 그의 유도체, 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 디아민, 및 쇠상 지방족 디아민을 반응시켜 얻어지는, 소정의 반복구성단위를 포함하는 열가소성 폴리이미드 수지가 개시되어 있다.

[0006] 엔지니어링 플라스틱 분야에 있어서, 물성의 개량, 용도에 따른 기능부여 등을 목적으로 하여, 다양한 첨가제를 이용하는 검토도 이루어지고 있다.

[0007] 예를 들어 특허문헌 3에는, 반방향족 폴리이미드 수지를 함유하고, 추가로 흑연 또는 흑연, 불소 수지, 및 탄소 섬유로 이루어지는 균으로부터 선택되는 2종 이상의 조합 중 어느 하나를 소정량 함유하는 난연성 폴리이미드 성형재료가 개시되어 있다. 또한 특허문헌 4에는, 소정의 반복단위를 포함하는 열가소성 폴리이미드 수지와, 소정의 요건을 만족시키는 불소 수지를 함유하는 폴리이미드 수지 조성물이, 성형가공이 용이하고, 고슬라이드 이동성이며 또한 외관이 양호한 성형체를 제작할 수 있는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2005-28524호 공보

(특허문헌 0002) 국제공개 제2013/118704호

(특허문헌 0003) 국제공개 제2021/024624호

(특허문헌 0004) 국제공개 제2021/024625호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 4에 기재된 폴리이미드 수지 조성물에는, 슬라이드이동성(摺動性), 기계적 강도, 그리고 난연성 등의 여러 특성을 향상시킬 목적으로, 추가로, 탄소섬유 및 흑연으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유시킬 수 있는 취지가 기재되어 있다. 그러나, 이 폴리이미드 수지 조성물에 탄소섬유 또는 흑연을 함유시키면 비마모량이 증가하는 경향이 있으며, 이 점에 있어서 추가적인 개선의 여지가 있었다. 특히 종래기술에 있어서는, 슬라이드이동성의 지표 중에서도, 동마찰계수를 낮은 레벨로 유지하면서 비마모량을 저감시키는 것이 곤란하였다.

[0010] 본 발명의 과제는, 강성이 높고, 또한, 동마찰계수가 낮으며 비마모량이 적은 고슬라이드이동성의 성형품을 제작할 수 있는 열가소성 폴리이미드 수지 조성물, 및 이 열가소성 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 성형품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 열가소성 폴리이미드 수지, 탄소섬유, 불소 수지, 및 무기충전재를 각각 소정량 함유하는 수지 조성물이, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.

[0012] 즉 본 발명은, 하기에 관한 것이다.

[0013] [1] 열가소성 폴리이미드 수지(A) 30~60질량%, 탄소섬유(B) 5~50질량%, 불소 수지(C) 5~20질량%, 및, 무기충전재(D) 1~40질량%를 함유하는 열가소성 폴리이미드 수지 조성물.

[0014] [2] 상기 [1]에 기재된 열가소성 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 성형품.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물에 따르면, 강성이 높고, 또한, 동마찰계수가 낮으며 비마모량이 적은 고슬라이드이동성의 성형품을 제작할 수 있다. 이 수지 조성물 및 성형품은, 우수한 강성 및 슬라이드이동 특성이 요구되는 용도, 예를 들어, 자동차용 축받이(軸受け), 복사기용 축받이 등의 각종 축받이나, 기어, 베어링, 부시, 메커니컬실, 트랜스미션용 실 등에 호적하게 이용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] [열가소성 폴리이미드 수지 조성물]

[0017] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물(이하, 간단히 「본 발명의 조성물」이라고도 한다)은, 열가소성 폴리이미드 수지(A) 30~60질량%, 탄소섬유(B) 5~50질량%, 불소 수지(C) 5~20질량%, 및, 무기충전재(D) 1~40질량%를 함유한다.

[0018] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물에 따르면, 강성이 높고, 또한, 동마찰계수가 낮으며 비마모량이 적은 고슬라이드이동성의 성형품을 제작할 수 있다. 한편 본 발명에 있어서 「강성」에 대해서는 굽힘탄성률, 「기계적 강도」 또는 「강도」에 대해서는 굽힘강도를 지표로 하는 것으로 한다. 또한 슬라이드이동성에 대해서는 동마찰계수 및 비마모량을 지표로 하고, 동마찰계수, 및 비마모량이 낮은 값일수록 고슬라이드이동성인 것을 의미한다.

[0019] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물에 있어서 상기 효과가 얻어지는 이유는 확실하지는 않으나, 이하와 같이 생각된다.

[0020] 본 발명의 조성물은 열가소성 폴리이미드 수지(A)를 함유함으로써, 열가소성을 갖고, 또한 열가소성 수지 조성

물로서는 비교적 높은 내열성 및 슬라이드이동성을 갖는 것이 된다. 또한 탄소섬유(B)는 강성, 불소 수지(C)는 슬라이드이동성의 향상에 기여하고, 본 발명의 조성물에 이들을 소정량 함유시킴으로써 높은 강성 및 슬라이드이동성을 부여할 수 있다.

[0021] 그러나 탄소섬유(B)를 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 성형품은, 강성은 향상되지만, 불소 수지(C)를 함유하고 있어도 비마모량이 증대되는 경향이 있었다. 본 발명의 조성물은 추가로 소정량의 무기충진재(D)를 함유함으로써, 얻어지는 성형품의 경도가 향상되고, 그에 따라 비마모량의 증대를 억제할 수 있었던 것으로 생각된다.

[0022] <열가소성 폴리이미드 수지(A)>

[0023] 본 발명에 이용하는 열가소성 폴리이미드 수지(A)(이하, 간단히 「성분(A)」이라고도 한다)는 열가소성이며, 그 형태로는 분말 또는 펠릿인 것이 바람직하다. 열가소성 폴리이미드 수지는, 예를 들어 폴리아미드산 등의 폴리이미드 전구체의 상태에서 성형한 후에 이미드환을 폐환하여 형성되는, 유리전이온도(Tg)를 갖지 않는 폴리이미드 수지, 혹은 유리전이온도보다도 낮은 온도에서 분해되는 폴리이미드 수지와는 구별된다.

[0024] 성분(A)으로는, 예를 들어, 전방향족 열가소성 폴리이미드 수지, 반방향족 열가소성 폴리이미드 수지, 지방족 열가소성 폴리이미드 수지를 들 수 있다.

[0025] 전방향족 열가소성 폴리이미드 수지로는, 방향족 테트라카르본산성분 및 방향족 디아민성분에서 유래하는 반복구성단위를 주로 포함하는 열가소성 폴리이미드 수지를 들 수 있다. 방향족 테트라카르본산성분으로는, 방향족 테트라카르본산 또는 그의 유도체(무수물 또는 알킬에스테르체)를 이용할 수 있다.

[0026] 전방향족 열가소성 폴리이미드 수지의 시판품으로는, 예를 들어 미쓰이화학(주)제 「AURUM」을 들 수 있다.

[0027] 반방향족 열가소성 폴리이미드 수지로는, 방향족 테트라카르본산성분 및 지방족 디아민성분에서 유래하는 반복구성단위를 주로 포함하는 열가소성 폴리이미드 수지, 및, 지방족 테트라카르본산성분 및 방향족 디아민성분에서 유래하는 반복구성단위를 주로 포함하는 열가소성 폴리이미드 수지를 들 수 있다. 이 지방족 디아민성분은, 쇠상 지방족 디아민, 환상 구조를 포함하는 지방족 디아민 중 어느 것이어도 된다. 또한 이 지방족 테트라카르본산성분으로는, 쇠상 지방족 테트라카르본산, 환상 구조를 포함하는 지방족 테트라카르본산, 및 이들의 유도체(무수물 또는 알킬에스테르체)를 이용할 수 있다.

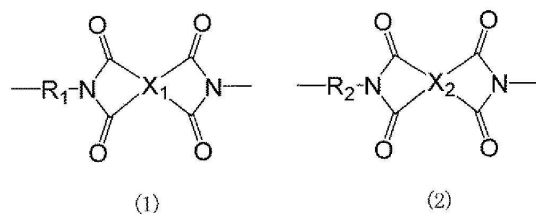
[0028] 지방족 열가소성 폴리이미드 수지로는, 지방족 테트라카르본산성분 및 지방족 디아민성분에서 유래하는 반복구성단위를 주로 포함하는 열가소성 폴리이미드 수지를 들 수 있다. 상기 지방족 테트라카르본산성분 및 지방족 디아민성분에 대해서는 상기와 동일하다.

[0029] 한편, 여기서 말하는 「주로 포함한다」란, 폴리이미드 수지의 주쇄를 구성하는, 테트라카르본산성분 및 디아민성분에서 유래하는 반복구성단위의 합계에 대하여, 바람직하게는 50~100몰%, 보다 바람직하게는 75~100몰%, 더욱 바람직하게는 80~100몰%, 보다 더 바람직하게는 85~100몰% 포함하는 것을 말하며, 필요에 따라 다른 구성단위를 포함해도 된다.

[0030] 본 발명에 이용하는 성분(A)으로는, 내열성 및 성형가공성을 양립하는 관점에서, 반방향족 열가소성 폴리이미드 수지가 바람직하고, 방향족 테트라카르본산성분 및 지방족 디아민성분에서 유래하는 반복구성단위를 주로 포함하는 반방향족 열가소성 폴리이미드 수지가 보다 바람직하다.

[0031] 보다 바람직하게는, 성분(A)은, 하기 식(1)로 표시되는 반복구성단위 및 하기 식(2)로 표시되는 반복구성단위를 포함하고, 이 식(1)의 반복구성단위와 이 식(2)의 반복구성단위의 합계에 대한 이 식(1)의 반복구성단위의 함유비가 20~70몰%인 폴리이미드 수지(A1)이다.

[0032] [화학식 1]



[0033] (R₁은 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 탄소수 6~22의 2가의 지방족기이다. R₂는 탄소수 5~16의 2

가의 쇠상 지방족기이다. X_1 및 X_2 는, 각각 독립적으로, 탄소수 6~22의 4가의 방향족기이다.)

[0035] 이하, 해당 폴리이미드 수지를 간단히 「폴리이미드 수지(A1)」라고도 하며, 폴리이미드 수지(A1)를 예로 하여 상세를 설명한다.

[0036] 우선, 식(1)의 반복구성단위에 대하여, 이하에 상세히 서술한다.

[0037] R_1 은 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 탄소수 6~22의 2가의 지방족기이다. 여기서, 지환식 탄화수소구조란, 지환식 탄화수소 화합물로부터 유도되는 환을 의미하고, 이 지환식 탄화수소 화합물은, 포화여도 불포화여도 되고, 단환이어도 다환이어도 된다.

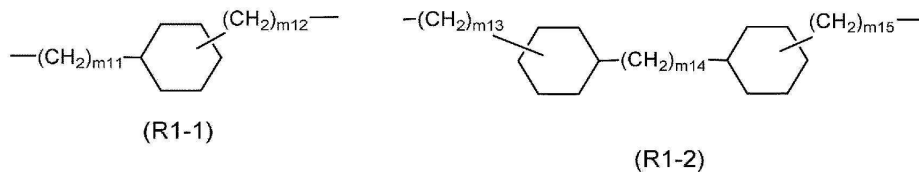
[0038] 지환식 탄화수소구조로는, 시클로헥산환 등의 시클로알칸환, 시클로헥센 등의 시클로알켄환, 노보난환 등의 비시클로알칸환, 및 노보넨 등의 비시클로알켄환이 예시되는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 시클로알칸환, 보다 바람직하게는 탄소수 4~7의 시클로알칸환, 더욱 바람직하게는 시클로헥산환이다.

[0039] R_1 의 탄소수는 6~22이고, 바람직하게는 8~17이다.

[0040] R_1 은 지환식 탄화수소구조를 적어도 1개 포함하고, 바람직하게는 1~3개 포함한다.

[0041] R_1 은, 바람직하게는 하기 식(R1-1) 또는 (R1-2)로 표시되는 2가의 기이다.

[0042] [화학식 2]

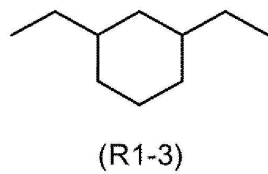


[0043]

[0044] (m_{11} 및 m_{12} 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 1이다. m_{13} ~ m_{15} 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다.)

[0045] R_1 은, 특히 바람직하게는 하기 식(R1-3)으로 표시되는 2가의 기이다.

[0046] [화학식 3]



[0047]

[0048] 한편, 상기 식(R1-3)으로 표시되는 2가의 기에 있어서, 2개의 메틸렌기의 시클로헥산환에 대한 위치관계는 시스여도 트랜스여도 되고, 또한 시스와 트랜스의 비는 어떠한 값이어도 된다.

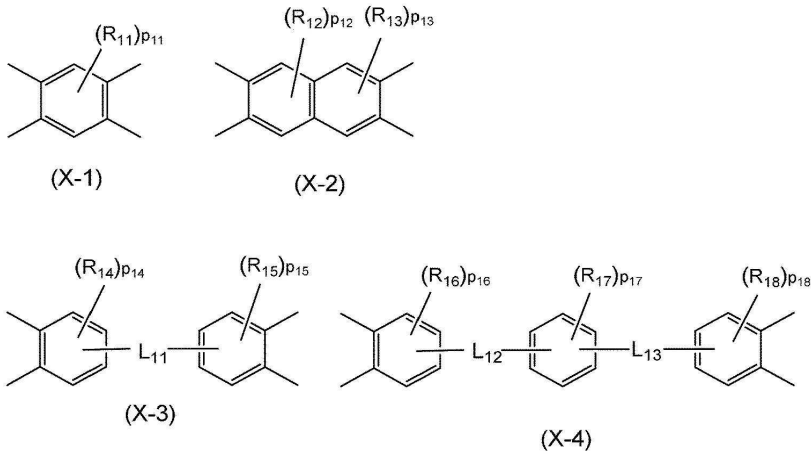
[0049] X_1 은 탄소수 6~22의 4가의 방향족기이다. 상기 방향족기에 있어서의 방향환은 단환이어도 축합환이어도 되고, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 및 테트라센환이 예시되는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 벤젠환 및 나프탈렌환이고, 보다 바람직하게는 벤젠환이다.

[0050] X_1 의 탄소수는 6~22이고, 바람직하게는 6~18이다.

[0051] X_1 은 방향환을 적어도 1개 포함하고, 바람직하게는 1~3개 포함한다.

[0052] X_1 은, 바람직하게는 하기 식(X-1)~(X-4) 중 어느 하나로 표시되는 4가의 기이다.

[0053] [화학식 4]



[0054]

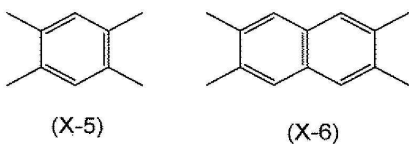
[0055] ($R_{11} \sim R_{18}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~4의 알킬기이다. $p_{11} \sim p_{13}$ 은, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고, 바람직하게는 0이다. p_{14} , p_{15} , p_{16} 및 p_{18} 은, 각각 독립적으로, 0~3의 정수이고, 바람직하게는 0이다. p_{17} 은 0~4의 정수이고, 바람직하게는 0이다. $L_{11} \sim L_{13}$ 은, 각각 독립적으로, 단결합, 에테르기, 카르보닐기 또는 탄소수 1~4의 알킬렌기이다.)

[0056] 한편, X_1 은 탄소수 6~22의 4가의 방향족기이기 때문에, 식(X-2)에 있어서의 R_{12} , R_{13} , p_{12} 및 p_{13} 은, 식(X-2)로 표시되는 4가의 방향족기의 탄소수가 10~22의 범위에 들어가도록 선택된다.

[0057] 마찬가지로, 식(X-3)에 있어서의 L_{11} , R_{14} , R_{15} , p_{14} 및 p_{15} 는, 식(X-3)으로 표시되는 4가의 방향족기의 탄소수가 12~22의 범위에 들어가도록 선택되고, 식(X-4)에 있어서의 L_{12} , L_{13} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , p_{16} , p_{17} 및 p_{18} 은, 식(X-4)로 표시되는 4가의 방향족기의 탄소수가 18~22의 범위에 들어가도록 선택된다.

[0058] X_1 은, 특히 바람직하게는 하기 식(X-5) 또는 (X-6)으로 표시되는 4가의 기이다.

[0059] [화학식 5]



[0060]

[0061] 다음으로, 식(2)의 반복구성단위에 대하여, 이하에 상세히 서술한다.

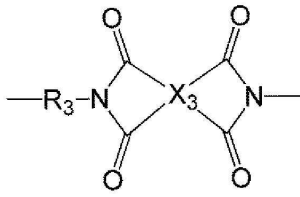
[0062] R_2 는 탄소수 5~16의 2가의 쇄상 지방족기이고, 바람직하게는 탄소수 6~14, 보다 바람직하게는 탄소수 7~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 8~10이다. 여기서, 쇄상 지방족기란, 쇄상 지방족 화합물로부터 유도되는 기를 의미하고, 이 쇄상 지방족 화합물은, 포화여도 불포화여도 되고, 직쇄상이어도 분지상이어도 되고, 산소원자 등의 헤테로원자를 포함하고 있을 수도 있다.

[0063] R_2 는, 바람직하게는 탄소수 5~16의 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~14, 더욱 바람직하게는 탄소수 7~12의 알킬렌기이고, 그 중에서도 바람직하게는 탄소수 8~10의 알킬렌기이다. 상기 알킬렌기는, 직쇄 알킬렌기여도 분지 알킬렌기여도 되는데, 바람직하게는 직쇄 알킬렌기이다.

[0064] R_2 는, 바람직하게는 옥타메틸렌기 및 데카메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 특히 바람직하게는 옥타메틸렌기이다.

[0065] 또한, R_2 의 다른 호적한 양태로서, 에테르기를 포함하는 탄소수 5~16의 2가의 쇄상 지방족기를 들 수 있다. 이 탄소수는, 바람직하게는 탄소수 6~14, 보다 바람직하게는 탄소수 7~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 8~10이다. 그 중에서도 바람직하게는 하기 식(R2-1) 또는 (R2-2)로 표시되는 2가의 기이다.

[0079] [화학식 7]



(3)

[0080]

[0081] (R_3 은 적어도 1개의 방향환을 포함하는 탄소수 6~22의 2가의 기이다. X_3 은 적어도 1개의 방향환을 포함하는 탄소수 6~22의 4가의 기이다.)

[0082] R_3 은 적어도 1개의 방향환을 포함하는 탄소수 6~22의 2가의 기이다. 상기 방향환은 단환이어도 축합환이어도 되고, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 및 테트라센환이 예시되는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 벤젠환 및 나프탈렌환이고, 보다 바람직하게는 벤젠환이다.

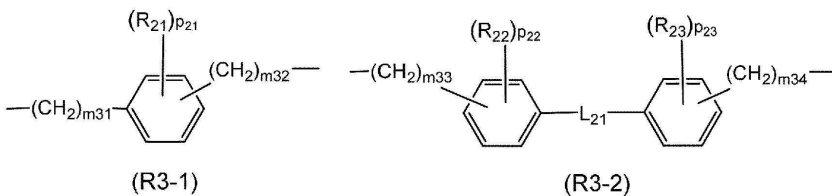
[0083] R_3 의 탄소수는 6~22이고, 바람직하게는 6~18이다.

[0084] R_3 은 방향환을 적어도 1개 포함하고, 바람직하게는 1~3개 포함한다.

[0085] 또한, 상기 방향환에는 1가 혹은 2가의 전자구인성기가 결합되어 있을 수도 있다. 1가의 전자구인성기로는 니트로기, 시아노기, p-톨루엔설폰일기, 할로젠, 할로젠화알킬기, 페닐기, 아실기 등을 들 수 있다. 2가의 전자구인성기로는, 불화알킬렌기(예를 들어 $-C(CF_3)_2-$, $-(CF_2)_p-$ (여기서, p는 1~10의 정수이다))와 같은 할로젠화알킬렌기 외에, $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-CONH-$, $-COO-$ 등을 들 수 있다.

[0086] R_3 은, 바람직하게는 하기 식(R3-1) 또는 (R3-2)로 표시되는 2가의 기이다.

[0087] [화학식 8]



(R3-1)

(R3-2)

[0088]

[0089] (m_{31} 및 m_{32} 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. m_{33} 및 m_{34} 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. R_{21} , R_{22} , 및 R_{23} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 2~4의 알키닐기이다. p_{21} , p_{22} 및 p_{23} 은 0~4의 정수이고, 바람직하게는 0이다. L_{21} 은, 단결합, 에테르기, 카르보닐기 또는 탄소수 1~4의 알킬렌기이다.)

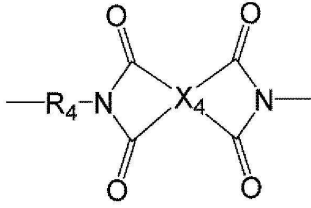
[0090] 한편, R_3 은 적어도 1개의 방향환을 포함하는 탄소수 6~22의 2가의 기이기 때문에, 식(R3-1)에 있어서의 m_{31} , m_{32} , R_{21} 및 p_{21} 은, 식(R3-1)로 표시되는 2가의 기의 탄소수가 6~22의 범위에 들어가도록 선택된다.

[0091] 마찬가지로, 식(R3-2)에 있어서의 L_{21} , m_{33} , m_{34} , R_{22} , R_{23} , p_{22} 및 p_{23} 은, 식(R3-2)로 표시되는 2가의 기의 탄소수가 12~22의 범위에 들어가도록 선택된다.

[0092] X_3 은, 식(1)에 있어서의 X_1 과 동일하게 정의되고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0093] 폴리이미드 수지(A1)는, 추가로, 하기 식(4)로 표시되는 반복구성단위를 함유해도 된다.

[0094] [화학식 9]



(4)

- [0095]
- [0096] (R_4 는 $-SO_2-$ 또는 $-Si(R_x)(R_y)O-$ 를 포함하는 2가의 기이고, R_x 및 R_y 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 쇠상 지방족기 또는 페닐기를 나타낸다. X_4 는 적어도 1개의 방향환을 포함하는 탄소수 6~22의 4가의 기이다.)
- [0097] X_4 는, 식(1)에 있어서의 X_1 과 동일하게 정의되고, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0098] 폴리이미드 수지(A1)의 말단구조에는 특별히 제한은 없는데, 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기를 말단에 갖는 것이 바람직하다.
- [0099] 이 쇠상 지방족기는, 포화여도 불포화여도 되고, 직쇄상이어도 분지상이어도 된다. 폴리이미드 수지(A1)가 상기 특정한 기를 말단에 가지면, 내열노화성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0100] 탄소수 5~14의 포화 쇠상 지방족기로는, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, 라우틸기, n-트리데실기, n-테트라데실기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 2-메틸펜틸기, 2-메틸헥실기, 2-에틸펜틸기, 3-에틸펜틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, 3-에틸헥실기, 이소노닐기, 2-에틸옥틸기, 이소데실기, 이소도데실기, 이소트리데실기, 이소테트라데실기 등을 들 수 있다.
- [0101] 탄소수 5~14의 불포화 쇠상 지방족기로는, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 1-헵테닐기, 2-헵테닐기, 1-옥테닐기, 2-옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 도데세닐기, 트리데세닐기, 테트라데세닐기 등을 들 수 있다.
- [0102] 그 중에서도, 상기 쇠상 지방족기는 포화 쇠상 지방족기인 것이 바람직하고, 포화 직쇄상 지방족기인 것이 보다 바람직하다. 또한 내열노화성을 얻는 관점에서, 상기 쇠상 지방족기는 바람직하게는 탄소수 6 이상, 보다 바람직하게는 탄소수 7 이상, 더욱 바람직하게는 탄소수 8 이상이고, 바람직하게는 탄소수 12 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 10 이하, 더욱 바람직하게는 탄소수 9 이하이다. 상기 쇠상 지방족기는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0103] 상기 쇠상 지방족기는, 특히 바람직하게는 n-옥틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 이소노닐기, n-데실기, 및 이소데실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 더욱 바람직하게는 n-옥틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 및 이소노닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 가장 바람직하게는 n-옥틸기, 이소옥틸기, 및 2-에틸헥실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0104] 또한 폴리이미드 수지(A1)는, 내열노화성의 관점에서, 말단아미노기 및 말단카르복시기 이외에, 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기만을 말단에 갖는 것이 바람직하다. 상기 이외의 기를 말단에 갖는 경우, 그 함유량은, 바람직하게는 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기에 대하여 10몰% 이하, 보다 바람직하게는 5몰% 이하이다.
- [0105] 폴리이미드 수지(A1) 중의 상기 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기의 함유량은, 우수한 내열노화성을 발현하는 관점에서, 폴리이미드 수지(A1)를 구성하는 전체 반복구성단위의 합계 100몰%에 대하여, 바람직하게는 0.01몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.1몰% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2몰% 이상이다. 또한, 충분한 분자량을 확보하여 양호한 기계적 강도를 얻기 위해서는, 폴리이미드 수지(A1) 중의 상기 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기의 함유량은, 폴리이미드 수지(A1)를 구성하는 전체 반복구성단위의 합계 100몰%에 대하여, 바람직하게는 10몰% 이하, 보다 바람직하게는 6몰% 이하, 더욱 바람직하게는 3.5몰% 이하이다.
- [0106] 폴리이미드 수지(A1) 중의 상기 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기의 함유량은, 폴리이미드 수지(A1)를 해중합함으로써 구할 수 있다.
- [0107] 폴리이미드 수지(A1)는, 360℃ 이하의 용점을 갖고, 또한 150℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 폴리이미드 수지(A1)의 용점은, 내열성의 관점에서, 보다 바람직하게는 280℃ 이상, 더욱 바람직하게는 290℃

이상이고, 높은 성형가공성을 발현하는 관점에서는, 바람직하게는 345℃ 이하, 보다 바람직하게는 340℃ 이하, 더욱 바람직하게는 335℃ 이하이다. 또한, 폴리아미드 수지(A1)의 유리전이온도는, 내열성의 관점에서, 보다 바람직하게는 160℃ 이상, 보다 바람직하게는 170℃ 이상이고, 높은 성형가공성을 발현하는 관점에서는, 바람직하게는 250℃ 이하, 보다 바람직하게는 230℃ 이하, 더욱 바람직하게는 200℃ 이하이다.

[0108] 폴리아미드 수지(A1)의 용점, 유리전이온도는, 모두 시차주사형 열량계에 의해 측정할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0109] 또한 폴리아미드 수지(A1)는, 결정성, 내열성, 기계적 강도, 내약품성을 향상시키는 관점에서, 시차주사형 열량계 측정에 의해, 이 폴리아미드 수지를 용융 후, 강온속도 20℃/분으로 냉각했을 때에 관측되는 결정화 발열피크의 열량(이하, 간단히 「결정화 발열량」이라고도 한다)이, 5.0mJ/mg 이상인 것이 바람직하고, 10.0mJ/mg 이상인 것이 보다 바람직하고, 17.0mJ/mg 이상인 것이 더욱 바람직하다. 결정화 발열량의 상한값은 특별히 한정되지 않는데, 통상, 45.0mJ/mg 이하이다. 폴리아미드 수지(A1)의 결정화 발열량은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0110] 폴리아미드 수지(A1)의 0.5질량% 농황산 용액의 30℃에 있어서의 대수점도는, 바람직하게는 0.2~2.0dL/g, 보다 바람직하게는 0.3~1.8dL/g의 범위이다. 대수점도가 0.2dL/g 이상이면, 얻어지는 폴리아미드 수지 조성물을 성형품으로 했을 때에 충분한 기계적 강도가 얻어지고, 2.0dL/g 이하이면, 성형가공성 및 취급성이 양호해진다. 대수점도 μ 는, 캐논 펜스케 점도계를 사용하여, 30℃에 있어서 농황산 및 상기 폴리아미드 수지용액이 흐르는 시간을 각각 측정하고, 하기 식으로부터 구해진다.

[0111]
$$\mu = \ln(t_s/t_0)/C$$

[0112] t_0 : 농황산이 흐르는 시간

[0113] t_s : 폴리아미드 수지용액이 흐르는 시간

[0114] C: 0.5(g/dL)

[0115] 폴리아미드 수지(A1)의 중량평균분자량 M_w 는, 바람직하게는 10,000~150,000, 보다 바람직하게는 15,000~100,000, 더욱 바람직하게는 20,000~80,000, 보다 더 바람직하게는 30,000~70,000, 보다 더 바람직하게는 35,000~65,000의 범위이다. 폴리아미드 수지(A1)의 중량평균분자량 M_w 가 10,000 이상이면 기계적 강도가 양호해지고, 150,000 이하이면 성형가공성이 양호하다.

[0116] 폴리아미드 수지(A1)의 중량평균분자량 M_w 는, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 표준시료로 하여 겔 여과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정할 수 있다.

[0117] (열가소성 폴리아미드 수지(A)의 제조방법)

[0118] 열가소성 폴리아미드 수지(A)는, 테트라카르본산성분과 디아민성분을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 이하, 폴리아미드 수지(A1)의 제조방법을 예로 하여 설명한다.

[0119] 폴리아미드 수지(A1)의 제조에 있어서는, 이 테트라카르본산성분은 방향족 테트라카르본산 및/또는 그의 유도체를 함유하고, 이 디아민성분은 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 지방족 디아민 및 쇠상 지방족 디아민을 함유한다.

[0120] 방향족 테트라카르본산은 4개의 카르복시기이 직접 방향환에 결합한 화합물이며, 구조 중에 알킬기를 포함하고 있을 수도 있다. 또한 방향족 테트라카르본산은, 탄소수 6~26인 것이 바람직하다. 방향족 테트라카르본산으로는, 피로멜리트산, 2,3,5,6-톨루엔테트라카르본산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산 등이 바람직하다. 이들 중에서도 피로멜리트산이 보다 바람직하다.

[0121] 방향족 테트라카르본산의 유도체로는, 방향족 테트라카르본산의 무수물 또는 알킬에스테르체를 들 수 있다. 상기 테트라카르본산 유도체는, 탄소수 6~38인 것이 바람직하다. 방향족 테트라카르본산의 무수물로는, 피로멜리트산 일무수물, 피로멜리트산 이무수물, 2,3,5,6-톨루엔테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐설폰테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다. 방향족 테트라카르본산의 알킬에스테르체로는, 피로멜리트산디메틸, 피로멜리트산디에틸, 피로멜리트산디프로필, 피로멜리트산디소프로필, 2,3,5,6-톨루

엔테트라카르본산디메틸, 3,3',4,4'-디페닐설포테트라카르본산디메틸, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산디메틸, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산디메틸, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산디메틸 등을 들 수 있다. 상기 방향족 테트라카르본산의 알킬에스테르체에 있어서, 알킬기의 탄소수는 1~3이 바람직하다.

- [0122] 방향족 테트라카르본산 및/또는 그의 유도체는, 상기로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 단독으로 이용해도 되고, 2개 이상의 화합물을 조합하여 이용해도 된다.
- [0123] 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 지방족 디아민의 탄소수는 6~22가 바람직하고, 예를 들어, 1,2-비스(아미노메틸)시클로hex산, 1,3-비스(아미노메틸)시클로hex산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로hex산, 1,2-시클로hex산디아민, 1,3-시클로hex산디아민, 1,4-시클로hex산디아민, 4,4'-디아미노디시클로hex일메탄, 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로hex일아민), 카르본디아민, 리모넨디아민, 이소포론디아민, 노보난디아민, 비스(아미노메틸)트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로hex일메탄, 4,4'-디아미노디시클로hex일프로판 등이 바람직하다. 이들 화합물을 단독으로 이용해도 되고, 이들로부터 선택되는 2개 이상의 화합물을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중, 1,3-비스(아미노메틸)시클로hex산을 호적하게 사용할 수 있다. 한편, 지환식 탄화수소구조를 포함하는 지방족 디아민은 일반적으로는 구조 이성체를 갖는데, 시스체/트랜스체의 비율은 한정되지 않는다.
- [0124] 쇠상 지방족 디아민은, 직쇄상이어도 분지상이어도 되고, 탄소수는 5~16이 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하고, 7~12가 더욱 바람직하다. 또한, 쇠부분의 탄소수가 5~16이면, 그 사이에 에테르결합을 포함하고 있을 수도 있다. 쇠상 지방족 디아민으로서 예를 들어 1,5-헵타메틸렌디아민, 2-메틸헵탄-1,5-디아민, 3-메틸헵탄-1,5-디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,7-헵타메틸렌디아민, 1,8-옥타메틸렌디아민, 1,9-노나메틸렌디아민, 1,10-데카메틸렌디아민, 1,11-운데카메틸렌디아민, 1,12-도데카메틸렌디아민, 1,13-트리데카메틸렌디아민, 1,14-테트라데카메틸렌디아민, 1,16-헥사데카메틸렌디아민, 2,2'-(에틸렌디옥시)비스(에틸렌아민) 등이 바람직하다.
- [0125] 쇠상 지방족 디아민은 1종류 혹은 복수를 혼합하여 사용해도 된다. 이들 중, 탄소수가 8~10인 쇠상 지방족 디아민을 호적하게 사용할 수 있고, 특히 1,8-옥타메틸렌디아민 및 1,10-데카메틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 호적하게 사용할 수 있다.
- [0126] 폴리이미드 수지(A1)를 제조할 때, 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 지방족 디아민과 쇠상 지방족 디아민의 합계량에 대한, 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 지방족 디아민의 투입량의 몰비는 20~70몰%인 것이 바람직하다. 이 몰량은, 바람직하게는 25몰% 이상, 보다 바람직하게는 30몰% 이상, 더욱 바람직하게는 32몰% 이상이고, 높은 결정성을 발현하는 관점에서, 바람직하게는 60몰% 이하, 보다 바람직하게는 50몰% 이하, 더욱 바람직하게는 40몰% 미만, 더욱 바람직하게는 35몰% 이하이다.
- [0127] 또한, 상기 디아민성분 중에, 적어도 1개의 방향환을 포함하는 디아민을 함유해도 된다. 적어도 1개의 방향환을 포함하는 디아민의 탄소수는 6~22가 바람직하고, 예를 들어, 오르토자일릴렌디아민, 메타자일릴렌디아민, 파라자일릴렌디아민, 1,2-디에티닐벤젠디아민, 1,3-디에티닐벤젠디아민, 1,4-디에티닐벤젠디아민, 1,2-디아미노벤젠, 1,3-디아미노벤젠, 1,4-디아미노벤젠, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, α, α' -비스(4-아미노페닐)1,4-디소프로필벤젠, α, α' -비스(3-아미노페닐)-1,4-디소프로필벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,6-디아미노나프탈렌, 1,5-디아미노나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0128] 적어도 1개의 방향환을 포함하는 디아민을 함유하는 경우, 적어도 1개의 지환식 탄화수소구조를 포함하는 지방족 디아민과 쇠상 지방족 디아민의 합계량에 대한, 적어도 1개의 방향환을 포함하는 디아민의 투입량의 몰비의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0몰%를 초과하고 있으면 된다. 내열성의 향상이라는 관점에서는, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10몰% 이상이다.
- [0129] 또한, 상기 몰비는, 25몰% 이하인 것이 바람직하고, 결정성을 유지하는 관점에서는, 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 15몰% 이하이다. 한편, 상기 몰비는, 폴리이미드 수지의 착색을 줄이는 관점에서는, 바람직하게는 12몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하, 더욱 바람직하게는 5몰% 이하, 보다 더 바람직하게는 0몰% 이하이다.
- [0130] 폴리이미드 수지(A1)를 제조할 때, 상기 테트라카르본산성분과 상기 디아민성분의 투입량비는, 테트라카르본산 성분 1몰에 대하여 디아민성분이 0.9~1.1몰인 것이 바람직하다.

- [0131] 또한 폴리이미드 수지(A1)를 제조할 때, 상기 테트라카르본산성분, 상기 디아민성분 외에, 말단봉지제를 혼합하는 것이 바람직하다. 말단봉지제로는, 모노아민류 및 디카르본산류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 말단봉지제의 사용량은, 폴리이미드 수지(A1) 중에 원하는 양의 말단기를 도입할 수 있는 양이면 되고, 상기 테트라카르본산 및/또는 그의 유도체 1몰에 대하여 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 0.001~0.06몰이 보다 바람직하고, 0.002~0.035몰이 더욱 바람직하다.
- [0132] 그 중에서도, 말단봉지제로는 모노아민류 말단봉지제가 바람직하고, 폴리이미드 수지(A1)의 말단에 전술한 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기를 도입하여 내열노화성을 향상시키는 관점에서, 탄소수 5~14의 쇠상 지방족기를 갖는 모노아민이 보다 바람직하고, 탄소수 5~14의 포화 직쇄상 지방족기를 갖는 모노아민이 더욱 바람직하다.
- [0133] 말단봉지제는, 특히 바람직하게는 n-옥틸아민, 이소옥틸아민, 2-에틸헥실아민, n-노닐아민, 이소노닐아민, n-데실아민, 및 이소데실아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 더욱 바람직하게는 n-옥틸아민, 이소옥틸아민, 2-에틸헥실아민, n-노닐아민, 및 이소노닐아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 가장 바람직하게는 n-옥틸아민, 이소옥틸아민, 및 2-에틸헥실아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0134] 열가소성 폴리이미드 수지(A)를 제조하기 위한 중합방법으로는, 공지 중합방법을 적용할 수 있다. 예를 들어 폴리이미드 수지(A1)의 제조방법으로는, 국제공개 제2016/147996호에 기재된 방법을 이용할 수 있다.
- [0135] <탄소섬유(B)>
- [0136] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은, 강성 향상의 관점에서, 성분(B)으로서 탄소섬유를 함유한다.
- [0137] 본 발명의 조성물에 이용하는 성분(B)으로는, 예를 들어 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유를 들 수 있다. 탄소섬유의 형태에는 특별히 제한은 없고, 얻어지는 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 및 성형품의 형태에 따라, 연속섬유, 단섬유 중 어느 것이나 이용할 수 있고, 양자를 병용해도 된다.
- [0138] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물의 형태에 대해서는 후술하는데, 예를 들어 이 조성물이 펠렛인 경우는, 압출 성형성 등의 관점에서, 성분(B)은 평균섬유길이 10mm 미만의 단섬유인 것이 바람직하다. 단섬유인 성분(B)의 평균섬유길이는, 보다 바람직하게는 0.5~8mm, 더욱 바람직하게는 2~8mm이다.
- [0139] 성분(B)의 평균섬유직경은, 바람직하게는 1~100 μm, 보다 바람직하게는 3~50 μm, 더욱 바람직하게는 4~20 μm이다. 성분(B)의 평균섬유직경이 이 범위이면, 가공이 용이하고, 얻어지는 성형품의 강성이 우수한 것이 된다.
- [0140] 한편, 성분(B)의 평균섬유길이(단섬유인 경우) 및 평균섬유직경은, 주사형 전자현미경(SEM) 등에 의해 50개 이상의 섬유를 무작위로 선택하여 관찰, 측정하고, 개수 평균을 산출함으로써 구해진다.
- [0141] 성분(B)의 필라멘트수는 통상, 500~100,000의 범위이고, 바람직하게는 5,000~80,000, 보다 바람직하게는 10,000~70,000이다.
- [0142] 열가소성 폴리이미드 수지(A)와의 젖음성, 계면밀착성을 향상시키기 위해, 성분(B)은 표면처리제로 표면처리된 것이 바람직하다. 해당 표면처리제는, 수축제(収束劑), 사이징제도 포함하는 개념이다.
- [0143] 표면처리제로는, 예를 들어, 에폭시계 재료, 우레탄계 재료, 아크릴계 재료, 폴리이미드계 재료, 폴리에스테르계 재료, 비닐에스테르계 재료, 폴리올레핀계 재료, 및 폴리에테르계 재료를 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 보다 높은 강성을 얻는 관점에서는, 표면처리제로는 에폭시계 재료 및 우레탄계 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0144] 성분(B)의 표면처리제에 의한 처리량은, 표면처리제의 종류, 탄소섬유의 형태 등에 따라 적당히 선택할 수 있다. 예를 들어 성분(B)으로서 단섬유를 이용하는 경우, 열가소성 폴리이미드 수지(A)에 대한 분산성을 향상시키는 관점에서, 사이징제에 의해 표면처리되어 있는 것이 바람직하고, 이 사이징제의 부착량은, 바람직하게는 1.5~10질량%, 보다 바람직하게는 2~5질량%의 범위이다.
- [0145] 성분(B)으로서, 시판품을 이용할 수도 있다. 시판되는 탄소섬유(단섬유)로는, 예를 들어 일본폴리머산업(주)제의 줍드파이버 「CFUW」, 「CFEPP」, 「CFEPU」, 「CFA4」, 「FX1」, 「EX1」, 「BF-WS」, 「CF-N」 시리즈, 미쯔비시케미컬(주)제의 「파이로필 줍드파이버」 시리즈, 테이진(주)제 「테낙스 줍드파이버」 시리즈를 들 수 있다.
- [0146] <불소 수지(C)>

- [0147] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은, 슬라이드이동성 향상의 관점에서, 성분(C)으로서 불소 수지를 함유한다.
- [0148] 본 발명의 조성물에 이용하는 성분(C)으로는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PTCFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체(ETFE), 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알콕시에틸렌의 공중합체 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 슬라이드이동성 및 내열성 향상의 관점에서, 폴리테트라플루오로에틸렌이 바람직하다.
- [0149] 본 발명에 이용하는 성분(C)은, 성분(A)에 대한 분산성 및 취급성의 관점에서, 분말상인 것이 바람직하다. 성분(C)이 분말상인 경우, 그 평균입경(D50)은 특별히 제한되지 않는데, 성분(A)에 대한 분산성 및 취급성의 관점에서, 바람직하게는 1~50 μm , 보다 바람직하게는 2~40 μm , 더욱 바람직하게는 3~30 μm , 보다 더 바람직하게는 5~20 μm 이다.
- [0150] 상기 평균입경(D50)은, 레이저회절 광산란식 입도분포측정기에 의해 측정할 수 있다.
- [0151] 성분(C)으로서, 시판품을 이용할 수도 있다. 시판되는 불소 수지 중 폴리테트라플루오로에틸렌으로는, 예를 들어 (주)키타무라제의 「KT-300M」, 「KT-400M」, 「KT-600M」, 「KTL-450A」, 「KTL-450」, 「KTL-610」, 「KTL-610A」, 「KTL-620」, 「KTL-20N」, 「KTL-10N」, 「KTL-10S」, 「KTL-9N」, 「KTL-9S」, 「KTL-8N」, 「KTL-4N」, 「KTL-2N」, 「KTL-1N」, 「KTL-8F」, 「KTL-8FH」, 「KTL-500F」, 쓰리엠제팬(주)제의 3M 다이니온 PTFE 마이크로파우더 「TF9201Z」, 「TF9205」, 「TF9207」, 다이킨공업(주)제의 「폴리플론 PTFE-M」 시리즈, 「폴리플론 PTFE-F」 시리즈, 「폴리플론 PTFE 루블론」 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0152] <무기충전제(D)>
- [0153] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은, 얻어지는 성형품의 비마모량을 저감하는 관점에서, 성분(D)으로서 무기충전제를 함유한다. 한편 본 발명에 있어서의 성분(D)에는, 흑연, 그래파이트 등의, 탄소원자만으로 이루어지는 충전제는 포함되지 않는 것으로 한다.
- [0154] 본 발명의 조성물에 이용하는 성분(D)의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 구상, 판상, 섬유상인 것을 들 수 있다.
- [0155] 성분(D)으로는, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 카올리나이트, 월라스토나이트(규산칼슘), 마이카, 탈크, 클레이, 세리사이트, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 황산마그네슘, 산화칼슘, 산화티탄, 탄화규소, 삼황화안티몬, 황화주석, 황화구리, 황화철, 황화비스무트, 황화아연, 금속분말, 유리파우더, 유리플레이크, 유리비드, 유리별론, 금속섬유, 실리카섬유, 실리카·알루미늄섬유, 알루미늄섬유, 지르코니아섬유, 질화붕소섬유, 질화규소섬유, 붕소섬유, 티탄산칼륨위스커, 붕산알루미늄위스커, 마그네슘계 위스커, 규소계 위스커 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다.
- [0156] 상기 중에서도, 얻어지는 성형품의 비마모량을 보다 저감하는 관점에서는, 성분(D)은 바람직하게는 칼슘원소를 함유하는 무기충전제이고, 보다 바람직하게는 탄산칼슘 및 월라스토나이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 더욱 바람직하게는 월라스토나이트이다. 칼슘원소를 함유하는 무기충전제는 적당히 높은 모스 경도를 갖고 있으며, 얻어지는 성형품의 경도를 높임과 함께, 성형품의 마모로 인해 발생하는 마모가루가 연마제로서 작용함에 따른 마모량의 증대를 억제할 수 있기 때문에, 비마모량을 보다 저감할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0157] 성분(D)의 크기는, 무기충전제의 형상에 따라서도 상이하다. 예를 들어 구상 또는 판상의 무기충전제의 경우는, 기계적 강도 향상, 비마모량의 저감, 및 성분(A)에 대한 분산성 향상의 관점에서, 그 평균입경은, 바람직하게는 0.01~50 μm , 보다 바람직하게는 0.1~30 μm , 더욱 바람직하게는 0.2~20 μm , 보다 더 바람직하게는 0.2~15 μm , 보다 더 바람직하게는 0.2~10 μm , 보다 더 바람직하게는 0.5~5 μm 이다. 해당 평균입경은, 성분(C)과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.
- [0158] 또한, 섬유상의 무기충전제의 경우는, 기계적 강도 향상, 비마모량의 저감, 및 성분(A)에 대한 분산성 향상의 관점에서, 그 평균섬유길이는, 바람직하게는 5~300 μm , 보다 바람직하게는 10~180 μm 이고, 평균섬유직경은, 바람직하게는 0.1~100 μm , 보다 바람직하게는 0.2~50 μm , 더욱 바람직하게는 0.2~20 μm 이다. 섬유상의 무기충전제의 평균섬유길이 및 평균섬유직경은, 성분(B)과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.

- [0159] <함유량>
- [0160] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(A)~(D)의 함유량은, 강성이 높고, 또한, 동마찰계수가 낮으며 비마모량이 적은 고슬라이드이동성의 성형품을 얻는 관점에서, 바람직하게는 이하의 범위이다.
- [0161] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(A)의 함유량은, 30~60질량%이고, 바람직하게는 35~60질량%, 보다 바람직하게는 40~55질량%이다. 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(A)의 함유량이 30질량% 이상이면 성형가공성이 양호하고, 60질량% 이하이면 강성 및 슬라이드이동성이 양호하다.
- [0162] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(B)의 함유량은, 5~50질량%이고, 바람직하게는 5~40질량%, 보다 바람직하게는 10~35질량%, 더욱 바람직하게는 10~30질량%이다. 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(B)의 함유량이 5질량% 이상이면 강성 향상 효과가 얻어지고, 50질량% 이하이면 성형가공성의 저하, 비마모량 및 동마찰계수의 증가를 억제할 수 있다.
- [0163] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(C)의 함유량은, 5~20질량%이고, 바람직하게는 5~15질량%이다. 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(C)의 함유량이 5질량% 이상이면 슬라이드이동성 향상 효과가 얻어지고, 20질량% 이하이면 강성을 유지할 수 있다.
- [0164] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(D)의 함유량은, 1~40질량%이고, 바람직하게는 5~40질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%, 더욱 바람직하게는 10~30질량%이다. 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(D)의 함유량이 1질량% 이상이면 비마모량을 저감할 수 있고, 40질량% 이하이면 성형가공성을 유지할 수 있다.
- [0165] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(A)~(D)의 합계함유량은, 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 65질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 90질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 95질량% 이상이고, 또한, 100질량% 이하이다.
- [0166] <흑연(E)>
- [0167] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은, 흑색도, 난연성 등의 여러 특성을 부여하는 관점에서, 추가로 성분(E)으로서 흑연을 함유할 수 있다.
- [0168] 성분(E)으로서 이용되는 흑연은, 천연흑연 및 인조흑연 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 인편상 흑연(Flake Graphite), 인상(鱗狀) 흑연(괴상 흑연이라고도 칭해지는 Vein Graphite), 토상 흑연, 구상 흑연 등의 천연흑연, 인편상 흑연을 농황산 등으로 화학처리한 후에 가열하여 얻어지는 팽창흑연, 팽창흑연을 고온에서 가열처리함으로써 얻어지는 팽창화흑연, 그리고 인조흑연을 들 수 있다.
- [0169] 상기 중에서도, 성분(E)에 이용하는 흑연으로는 천연흑연이 바람직하고, 인편상 흑연 및 인상 흑연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다.
- [0170] 성분(E)은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 실란커플링제, 티타네이트계 커플링제, 알루미늄에이트계 커플링제 등에 의해 표면처리된 것이어도 된다.
- [0171] 성분(E)의 평균입경은 특별히 제한되지 않는데, 흑색도, 난연성 등의 여러 특성을 향상시키는 관점, 성분(A)에 대한 분산성 및 취급성의 관점에서, 바람직하게는 1~50 μm, 보다 바람직하게는 2~40 μm, 더욱 바람직하게는 3~30 μm, 보다 더 바람직하게는 5~20 μm이다.
- [0172] 상기 평균입경은, 성분(C)과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.
- [0173] 성분(E)의 흑연으로서, 시판품을 이용할 수도 있다. 시판되는 흑연으로는, 예를 들어 (주)츄에츠흑연공업소재의 인편상 흑연 「BF-3AK」, 「BF-15AK」, 「FBF」, 「CBR」, 「CPB-6S」, 「CPB-3」, 「96L」, 「96L-3」, 「K-3」, 인상 흑연 「BF-10AK」, 「HLP」, 구상 흑연 「WF-15C」, 일본흑연공업(주)계의 인상 흑연분말 CP시리즈, CB시리즈, F#시리즈, 토상 흑연분말 「청P」, 「AP」, 「P#1」, 인조흑연분말 PAG시리즈, HAG시리즈, 구상화 흑연분말 CGC시리즈, CGB시리즈, 박편화 흑연분말 「GR-15」, 「CMX-40」, 「UP-20」, 「UP-35N」, 「UP-15N」, 「UP-5N」, 그 외에, ACP시리즈, ACB시리즈, SP시리즈 등을 들 수 있다.
- [0174] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물이 성분(E)을 함유하는 경우, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(E)의 함유량은, 바람직하게는 0.1~15질량%, 보다 바람직하게는 1~15질량%, 더욱 바람직하게는 5~15질량%, 보다 더 바람직하게는 5~10질량%이다. 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(E)의 함유량이 0.1질량% 이상이면

흑색도, 난연성 등의 여러 특성 부여 효과가 얻어지기 쉽고, 15질량% 이하이면 성형가공성의 저하를 억제할 수 있다.

- [0175] 한편, 얻어지는 성형품의 기계적 강도 및 슬라이드이동성 향상을 중시하는 경우는, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중의 성분(E)의 함유량은, 바람직하게는 10질량% 미만이고, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이다.
- [0176] <첨가제 등>
- [0177] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물에는, 염소제(艶消劑), 핵제, 가소제, 대전방지제, 착색방지제, 겔화방지제, 착색제, 산화방지제, 도전제, 수지개질제, 난연제 등의 첨가제를, 필요에 따라 배합할 수 있다.
- [0178] 상기 첨가제의 배합량에는 특별히 제한은 없는데, 본 발명의 효과를 손상시키는 일 없이 첨가제의 효과를 발현시키는 관점에서, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물 중, 통상, 50질량% 이하, 바람직하게는 35질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.0001~30질량%, 더욱 바람직하게는 0.001~15질량%, 보다 더 바람직하게는 0.01~10질량%, 보다 더 바람직하게는 0.01~5질량%이다.
- [0179] 또한 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물에는, 그 특성이 저해되지 않는 범위에서, 성분(A) 이외의 수지를 배합할 수 있다. 해당 수지로는, 예를 들어 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리이미드이미드 수지, 폴리페닐렌에테르이미드 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 액정 폴리머, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에테르케톤 수지, 폴리에테르케톤케톤 수지, 폴리에테르에테르케톤케톤 수지, 폴리벤조이미다졸 수지 등을 들 수 있다.
- [0180] 성분(A) 이외의 수지를 병용하는 경우, 열가소성 폴리이미드 수지 조성물의 특성이 저해되지 않는 범위이면, 그 배합비율에는 특별히 제한은 없다.
- [0181] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은 임의의 형태를 취할 수 있는데, 압출성형에 제공하여 성형품을 제조하는 관점에서는, 분말 또는 펠릿인 것이 바람직하고, 펠릿인 것이 보다 바람직하다.
- [0182] 열가소성 폴리이미드 수지 조성물로 이루어지는 펠릿은, 예를 들어 다음과 같이 제작할 수 있다. 우선, 성분(C), 성분(D), 필요에 따라 이용하는 성분(E), 기타 각종 임의성분을 첨가하여 드라이블렌드한다. 다음으로, 미리 압출기 내에서 용융시킨 성분(A)에 대하여, 이 드라이블렌드물 및 성분(B)을 사이드피드하고 용융혼련하여 스트랜드를 압출하고, 스트랜드를 컷함으로써 얻을 수 있다. 해당 펠릿을 각종 성형기에 도입하고 후술하는 방법으로 열성형함으로써, 원하는 형상을 갖는 성형품을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0183] [성형품]
- [0184] 본 발명은, 상기 열가소성 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 성형품을 제공한다.
- [0185] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은, 성분(A)에서 유래하는 열가소성을 갖기 때문에, 열성형함으로써 용이하게 본 발명의 성형품을 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 방법으로 얻어진 열가소성 폴리이미드 수지 조성물의 펠릿을 건조시킨 후, 각종 성형기에 도입하고 열성형하여, 원하는 형상을 갖는 성형품을 제조할 수 있다. 열성형방법으로는 사출성형, 압출성형, 시트압출성형, 블로우성형, 열프레스성형, 진공성형, 압공성형, 레이저성형, 인서트성형, 용접, 용착 등을 들 수 있고, 열용융공정을 거치는 성형방법이면 어느 방법이어도 성형이 가능하다. 그 중에서도 사출성형은, 성형온도를 예를 들어 400℃를 초과하는 고온으로 설정하는 일 없이 성형가능하므로 바람직하다.
- [0186] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물은 성형가공성이 우수함과 함께, 강성이 높고, 또한, 동마찰계수가 낮으며 비마모량이 적은 고슬라이드이동성의 성형품을 제작할 수 있다. 해당 성형품은, 우수한 강성 및 슬라이드이동특성이 요구되는 용도, 예를 들어, 자동차용 축받이, 복사기용 축받이 등의 각종 축받이나, 기어, 베어링, 부시, 메커니컬실, 트랜스미션용 실 등에 적용할 수 있다.
- [0187] 실시예
- [0188] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리내용, 처리수순 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적당히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예로 한정되는 것은 아니다.
- [0189] 또한, 각 제조예 및 실시예에 있어서의 각종 측정, 평가는 이하와 같이 행하였다.

- [0190] <적외선분광분석(IR측정)>
- [0191] 열가소성 폴리이미드 수지의 IR측정은 일본전자(주)제 「JIR-WINSPEC50」을 이용하여 행하였다.
- [0192] <대수점도 μ >
- [0193] 열가소성 폴리이미드 수지를 190~200℃에서 2시간 건조한 후, 이 폴리이미드 수지 0.100g을 농황산(96%, 칸토화학(주)제) 20mL에 용해한 폴리이미드 수지용액을 측정시료로 하고, 캐논 펜스케 점도계를 사용하여 30℃에 있어서 측정을 행하였다. 대수점도 μ 는 하기 식에 의해 구하였다.
- [0194] $\mu = \ln(t_s/t_0)/C$
- [0195] t_0 : 농황산이 흐르는 시간
- [0196] t_s : 폴리이미드 수지용액이 흐르는 시간
- [0197] C: 0.5g/dL
- [0198] <용점, 유리전이온도, 결정화온도, 결정화 발열량>
- [0199] 열가소성 폴리이미드 수지의 용점 T_m , 유리전이온도 T_g , 결정화온도 T_c , 및 결정화 발열량 ΔH_m 은, 시차주사열량계 장치(에스아이아이·나노테크놀로지(주)제 「DSC-6220」)를 이용하여 측정하였다.
- [0200] 질소분위기하, 열가소성 폴리이미드 수지에 하기 조건의 열이력을 부과하였다. 열이력의 조건은, 승온 1번째(승온속도 10℃/분), 그 후 냉각(강온속도 20℃/분), 그 후 승온 2번째(승온속도 10℃/분)이다.
- [0201] 용점 T_m 은 승온 2번째에서 관측된 흡열피크의 피크톱값을 판독하여 결정하였다. 유리전이온도 T_g 는 승온 2번째에서 관측된 값을 판독하여 결정하였다. 결정화온도 T_c 는 냉각시에 관측된 발열피크의 피크톱값을 판독하여 결정하였다.
- [0202] 또한 결정화 발열량 ΔH_m (mJ/mg)은 냉각시에 관측된 발열피크의 면적으로부터 산출하였다.
- [0203] <반결정화 시간>
- [0204] 열가소성 폴리이미드 수지의 반결정화 시간은, 시차주사열량계장치(에스아이아이·나노테크놀로지(주)제 「DSC-6220」)를 이용하여 측정하였다.
- [0205] 질소분위기하, 420℃에서 10분 유지하고, 열가소성 폴리이미드 수지를 완전히 용융시킨 후, 냉각속도 70℃/분의 급랭조작을 행했을 때에, 관측되는 결정화피크의 출현시부터 피크톱에 도달할 때까지 걸린 시간을 계산하였다. 한편 표 1 중, 반결정화 시간이 20초 이하인 경우는 「<20」이라고 표기하였다.
- [0206] <중량평균분자량>
- [0207] 열가소성 폴리이미드 수지의 중량평균분자량(M_w)은, 쇼와덴코(주)제의 겔 여과 크로마토그래피(GPC) 측정장치 「Shodex GPC-101」을 이용하여 하기 조건으로 측정하였다.
- [0208] 칼럼: Shodex HFIP-806M
- [0209] 이동상용매: 트리플루오로아세트산나트륨 2mM함유 HFIP
- [0210] 칼럼온도: 40℃
- [0211] 이동상유속: 1.0mL/min
- [0212] 시료농도: 약 0.1질량%
- [0213] 검출기: IR검출기
- [0214] 주입량: 100 μ m
- [0215] 검량선: 표준 PMMA
- [0216] <굽힘강도 및 굽힘탄성률>
- [0217] 각 예에서 제조한 펠릿을 150℃에서 6시간 건조시킨 후, 사출성형기(파낙(주)제 「ROBOSHOT α -S30iA」)를 이용

하고, 실린더온도 380℃, 금형온도 200℃의 조건으로 사출성형하여, ISO 다목적 시험편을 제작하였다.

[0218] 사출성형에 있어서, 수지 유속은, ISO 인장시험편 중앙부의 단면적으로부터 계산하여 300mm/s가 되도록 설정하였다. 또한, 사출조건은, 금형에 대하여 수지를 약 80% 충전했을 때에 2차압(VP) 전환이 되도록 설정하고, 보압으로 전환하였다. 보압은 1차압의 80%에서 15초로 하였다.

[0219] ISO 다목적 시험편을 80mm×10mm×4mm 두께로 절삭 후, ISO178에 준거하여, 상기 절삭시험편을 이용하고, 온도 23℃에서 굽힘강도(단위: MPa) 및 굽힘탄성률(단위: GPa)을 측정하였다.

[0220] <비마모량 및 동마찰계수>

[0221] 각 예에서 제조한 펠릿을 150℃에서 6시간 건조시킨 후, 사출성형기(닛세이수지공업(주)제 「PNX60」)를 이용하고, 실린더온도 385℃, 금형온도 200℃의 조건으로 사출성형하여, JIS K7218:1986 A법에서 규정하는 중공 원통 시험편을 제작하였다.

[0222] JIS K7218:1986 A법에 준거하여, 상기 중공 원통 시험편을 이용하고, 상대재로서 S45C판을 이용하여, 마찰마모 시험기((주)에이·앤드·디제 「MODEL EMF-III-F」)에 의해 비마모량 및 동마찰계수를 측정하였다. 측정은 23℃, 50%R.H. 환경하에서, 시험속도: 0.5m/s, 하중: 80N, 시험시간: 6시간의 조건으로 행하였다.

[0223] [제조예 1] 열가소성 폴리이미드 수지1의 제조

[0224] 디스타크 장치, 리비히 냉각관, 열전대, 4매 패들날개를 설치한 2L 세퍼러블 플라스크 중에 2-(2-메톡시에톡시)에탄올(일본유화제(주)제) 500g과 피로멜리트산 이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 218.12g(1.00mol)을 도입하고, 질소플로우한 후, 균일한 현탁용액이 되도록 150rpm으로 교반하였다. 한편, 500mL 비커를 이용하고, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산(미쯔비시가스화학(주)제, 시스/트랜스비=7/3) 49.79g(0.35mol), 1,8-옥타메틸렌디아민(칸토화학(주)제) 93.77g(0.65mol)을 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 250g에 용해시켜, 혼합 디아민 용액을 조제하였다. 이 혼합 디아민 용액을, 플러저펌프를 사용하여 플라스크 중에 서서히 첨가하였다. 적하에 의해 발열이 일어나지만, 내온은 40~80℃에 들어가도록 조정하였다. 혼합 디아민 용액의 적하 중에는 모두 질소플로우상태로 하고, 교반날개 회전수는 250rpm으로 하였다. 적하가 끝난 후에, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 130g과 말단봉지제인 n-옥틸아민(칸토화학(주)제) 1.284g(0.010mol)을 첨가하여 다시 교반하였다. 이 단계에서, 담황색의 폴리이미드산 용액이 얻어졌다. 다음으로, 교반속도를 200rpm으로 한 후에, 2L 세퍼러블 플라스크 중의 폴리이미드산 용액을 190℃까지 승온하였다. 승온을 행해 가는 과정에 있어서, 액온도가 120~140℃의 사이에 폴리이미드 수지분말의 석출과, 이미드화에 수반하는 탈수가 확인되었다. 190℃에서 30분 유지한 후, 실온까지 방랭을 행하고, 여과를 행하였다. 얻어진 폴리이미드 수지분말은 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 300g과 메탄올 300g에 의해 세정, 여과를 행한 후, 건조기로 180℃, 10시간 건조를 행하여, 317g의 열가소성 폴리이미드 수지1의 분말을 얻었다.

[0225] 열가소성 폴리이미드 수지1의 IR스펙트럼을 측정한 결과, ν(C=O)1768, 1697(cm⁻¹)에 이미드환의 특성흡수가 확인되었다. 대수점도는 1.30dL/g, Tm은 323℃, Tg는 184℃, Tc는 266℃, 결정화 발열량은 21.0mJ/mg, 반결정화 시간은 20초 이하, Mw는 55,000이었다.

[0226] 제조예 1에 있어서의 열가소성 폴리이미드 수지1의 조성 및 물성 측정결과를 표 1에 나타낸다. 한편, 표 1 중의 테트라카르본산성분 및 디아민성분의 몰%는, 폴리이미드 수지 제조시의 각 성분의 투입량으로부터 산출한 값이다.

[0227] [표 1]

표 1

	테트라카르본산 성분 (전체 테트라카르본산 성분 총의 몰%)	디아민성분 (전체 디아민성분 총의 몰%)		(1)/(1)+(2) (몰%)*1	Tm (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	결정화 발열량 ΔHm (mJ/mg)	반결정화 시간 (초)	Mw	
		PMDA	1,3-BAC								OMDA
제조예 1	열가소성 폴리이미드 수지1	100	35	65	35	323	184	266	21.0	<20	55,000

*1: 열가소성 폴리이미드 수지1 중의 식(1)의 반복구성단위와 식(2)의 반복구성단위의 합계에 대한, 식(1)의 반복구성단위의 함유비(몰%)

[0228]

[0229] 표 중의 약호는 하기와 같다.

[0230] ·PMDA; 피로멜리트산 이무수물

[0231] · 1,3-BAC; 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산

[0232] · OMDA; 1,8-옥타메틸렌디아민

[0233] 실시예 1~8, 비교예 1~4(열가소성 폴리이미드 수지 조성물의 제조 및 평가)

[0234] 후술하는 표 2에 나타내는 조성이 되도록, 각 성분을 각각 칭량하였다. 불소 수지, 무기충전재, 및 흑연은 텀블러로 블렌드하였다. 2축 압출기((주)파커코퍼레이션제 「HK-25D」, 스크루직경 25mmΦ, L/D=41)의 밑에서부터, 제조예 1에서 얻어진 열가소성 폴리이미드 수지1을 투입하고, 용융한 후에, 상기 블렌드성분, 및 탄소섬유의 순으로 사이드피드하여 용융혼련하고, 스트랜드를 압출하였다. 압출기의 온도설정은 340℃, 스크루회전수는 150rpm으로 하였다.

[0235] 압출기로부터 압출된 스트랜드를 공랭 후, 펠티라이저((주)호시플라스틱제 「팬커터 FC-Mini-4/N」)에 의해 펠릿화하여, 수지 조성물로 이루어지는 펠릿(비교예 3은 열가소성 폴리이미드 수지1로 이루어지는 펠릿)을 제작하였다.

[0236] 얻어진 펠릿을 이용하여, 전술한 바와 같이 시험편을 제작하고, 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0237] [표 2]

표2

	실시예								비교예				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
(A)열가소성 폴리이미드 수지	50	40	50	50	55	50	45	50	70	50	100	80	
(B)탄소섬유	10	10	30	30	25	25	25	30	10	30		10	
(C)불소 수지	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	
(D1)무기충전재(윌라스토나이트)	20	30											
(D2)무기충전재(윌라스토나이트)				10	10	15	20						
(D3)무기충전재(탄산칼슘)			10										
(D4)무기충전재(탄산칼륨염)								10					
(E)흑연	10	10							10	10			
기계적 특성	굽힘탄성률 (GPa)	17.0	20.5	21.7	24.1	20.2	21.9	23.3	23.5	10.8	24.6	3.0	7.8
	굽힘강도 (MPa)	176	150	262	276	271	267	254	293	179	217	81	194
슬라이드 이동 특성	비마모량 (10 ⁻⁴ mm ³ /N·km)	12.0	8.5	11.3	8.6	9.4	8.9	9.6	7.1	25.0	13.6	≥2150	29.3
	동마찰계수	0.283	0.287	0.423	0.323	0.285	0.240	0.246	0.551	0.157	0.647	0.860	0.288

[0238]

[0239] 표 2에 나타난 각 성분의 상세는 하기와 같다.

[0240] <(A)열가소성 폴리이미드 수지>

[0241] 제조예 1에서 얻어진 열가소성 폴리이미드 수지1

[0242] <(B)탄소섬유>

[0243] 일본폴리머산업(주)제 「EX1-MC C-6」, 사이징제: 에폭시계, 사이징제량: 3.0질량%, 평균섬유직경: 7μm, 평균섬유길이: 6mm, 필라멘트수: 12,000

[0244] <(C)불소 수지>

[0245] (주)키타무라제 「KT-600M」, 폴리테트라플루오로에틸렌분말, 평균입경(D50): 14μm

[0246] <(D)무기충전재>

[0247] (D1)IMERYS사제 「NYGLOS8 10013」, 윌라스토나이트, 평균섬유직경: 12μm, 평균섬유길이: 156μm

[0248] (D2)IMERYS사제 「NYAD M1250」, 윌라스토나이트, 평균섬유직경: 4μm, 평균섬유길이: 12μm

[0249] (D3)닛토분화공업(주)제 「탄산칼슘 NS#100」, 평균입경: 2.1μm

[0250] (D4)오츠카화학(주)제 「티스모 D-102」, 평균섬유직경: 0.3~0.6μm, 평균섬유길이 10~20μm

[0251] <(E)흑연>

[0252] (주)츄에츠흑연공업소재 「BF-10AK」, 인상 흑연, 평균입경(D50): 10μm

[0253] 표 2에 나타내는 바와 같이, 본 실시예의 열가소성 폴리이미드 수지로 이루어지는 성형품은, 비마모량이 $12.0(10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{km})$ 이하가 되고, 비교예 1~4에서 얻어진 성형품과 비교해도 비마모량이 적으며, 또한, 동마찰 계수도 0.600 이하를 달성할 수 있었다. 또한 본 실시예의 성형품은 기계적 특성도 양호하고, 특히 굽힘탄성률에 있어서 비교예 1, 3, 4보다도 높은 값을 나타냈다. 한편, 실시예 4와 비교예 2의 대비로부터, 성분(D) 대신에 흑연을 이용한 경우는 슬라이드이동성이 열등한 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0255] 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 조성물에 따르면, 강성이 높고, 또한, 동마찰계수가 낮으며 비마모량이 적은 고슬라이드이동성의 성형품을 제작할 수 있다. 이 수지 조성물 및 성형품은, 우수한 강성 및 슬라이드이동 특성이 요구되는 용도, 예를 들어, 자동차용 축받이, 복사기용 축받이 등의 각종 축받이나, 기어, 베어링, 부시, 메커니컬실, 트랜스미션용 실 등에 호적하게 이용된다.