

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C01G 41/00  
C01G 41/04  
C10M 125/22

(11) 공개번호 10-2005-0046736  
(43) 공개일자 2005년05월18일

(21) 출원번호 10-2005-7002951  
(22) 출원일자 2005년02월21일  
    번역문 제출일자 2005년02월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/025899 (87) 국제공개번호 WO 2004/055228  
    국제출원출원일자 2003년08월20일 국제공개일자 2004년07월01일

(30) 우선권주장 10/639,542 2003년08월12일 미국(US)  
60/319,486 2002년08월23일 미국(US)  
60/319,603 2002년10월10일 미국(US)

(71) 출원인 오스람 실바니아 인코포레이티드  
미국 매사추세츠 01923 댄버스 엔디콧 스트리트 100  
(72) 발명자 징거리치 리차드 지. 더블유  
미국 펜실베이니아 18848 토완다 요크 애비뉴 201

(74) 대리인 박장원

심사청구 : 없음

(54) 구형 이황화텅스텐 분말

명세서

관련 출원과의 상호 관계

본 출원은 2002년 10월 10일자 미국 가출원 제 60/319,603호와, 2002년 8월 23일자 미국 가출원 제 60/319,486호와, 2003년 8월 12일자 미국 정규 출원 및 대리인 문서 번호 02-2-228 (일련 번호는 아직 부여되지 않았음)의 이익을 주장한다.

기술분야

본 발명은 전이 금속 칼코겐화물 윤활제에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 이황화텅스텐 분말에 관한 것이다.

배경기술

이황화텅스텐은 일반적으로 대부분의 유기계 윤활제에 부적합한 조건, 예컨대 고부하, 고온(공기 중에서 500°C까지) 및 진공 분위기하에서 윤활성을 제공하기 위하여 건조 박막으로 사용되는 고체형의 무기 윤활제이다. 이황화텅스텐 분말은 각종 유지(油脂), 오일 또는 자기 윤활성 폴리머에서 윤활 강화 첨가제로서 사용될 수 있다. 이러한 적용 예들은 미국 특허 제 4,075,111호, 제 4,715,972호 및 제 5,013,466호에 기재되어 있다. 구독이 용이한 이황화텅스텐 분말은 일반적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이 불규칙한 형상의 평평한 판상으로 이루어져 있다. 이러한 불규칙한 판상들은, 기계 부품에 부착되어 원하지 않는 화학 반응을 일으키는 화학반응성 에지(edge)가 있는 것으로 추측되고 있다. 구형(球型)의 풀러린계 이황화텅스텐 나노 입자는 이황화텅스텐의 마모성을 개선시키는 것으로 알려져 왔다. 이러한 입자들은 국제 출원 제 WO 01/66462 A2호에 기재되어 있다. 풀러린계 나노 입자는 H<sub>2</sub>S와의 고체-기체 반응 중에서 WO<sub>3</sub>를 황화시킴으로써 제조되었다. 반응 경로의 온도는 750°C 내지 850°C의 범위이었다. WS<sub>2</sub> 입자의 크기 및 기하학적 구조는 WO<sub>3</sub> 입자의 크기 및 기하학적 구조를 감소시킴으로써 결정된다는 사실이 밝혀졌다. 산화물 전구체 입자 (약 0.5 μm)가 클수록 전환 반응이 느리기 때문에, 이 전환 반응을 완결하기 위하여, 950°C에서 여분의 어닐링 공정을 추가하는 것이 필요하다. 결합 표면에 표면 거칠기가 클 경우에는 입자가 클수록 더 양호한 윤활제가 될 것으로 생각되지만, 거기에 기재된 방법에서는 최대 0.5 μm의 구형 입자를 제조하는 데에 한정되었다.

발명의 요약

거대한 구형의 이황화텡스텐 입자는 2 단계 공정으로 제조될 수 있다는 사실을 발견하였다. 실질적으로 구형인 입자의 평균 입경은 약 5 내지 약 50  $\mu\text{m}$ , 더욱 좋기로는 약 10 내지 약 25  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 입자들은 중공이기 쉽고, 구조가 양파와 유사하기 때문에 외층을 벗겨낼 수 있다. 이러한 이유로, 분말 재료의 단편은 깨진 달걀 껍질과 매우 흡사한 거대한 구형 입자 조각으로 이루어져 있다.

제1 공정에서는, 분무 건조된 메타텡스텐산암모늄(AMT)을 공기 중에서 약 500°C에서 가열하여 거대한 구형 입자의 산화텡스텐을 제조한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 분무 건조된 AMT 입자는 다수의 입자들이 중공 구형으로 이루어져 있는 것 같이 보이는 구형의 형태이다. 제2 공정에서는, 상기 산화텡스텐 입자를 이황화탄소 함유 대기 중에서 약 750°C에서 가열하여 이황화텡스텐으로 전환시킨다.

또 다른 예에 있어서는, 메타텡스텐산암모늄의 분무 건조된 이황화텡스텐분말을 공기 중에서 가열하고, 그 결과 생성되는 삼산화텡스텐을 텡스텐 금속 분말과 혼합한 다음, 그 혼합물을 약 750°C에서 이황화탄소 중에서 황화시킴으로써, 거대한 구형 입자와, 분산된 미세 내지 준미세의 미립자로 이루어진 이중 분포의 이황화텡스텐이 제조된다. 그 결과 얻은 이황화텡스텐 분말은 거대한 구형의 이황화텡스텐 입자와, 평균 입경이 약 0.5 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 이황화텡스텐 미립자로 이루어진 이중 분포를 함유한다. 상기 미립자의 평균 입경은 약 1 내지 약 3  $\mu\text{m}$ 인 것이 좋다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적, 이점 및 성능과 함께, 본 발명의 양호한 이해를 위하여, 이하 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

아래에 제시된 실시예들은 본 발명을 한정하는 것이 아니다.

#### 실시예 1

BET 표면적이 0.63  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 분무 건조된 메타텡스텐산암모늄 75.00 g을 실리카 접시 (4"×7"×1")에 가한 다음, 이를 더몰린(Thermolyne) 6000 전기로 내에서 공기 중에서 500°C에서 2 시간 가열하였다. 그 결과 얻은 황색 고체인 산화텡스텐의 무게는 68.81 g이었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 상기 산화물의 입자는 실질적으로 구형이었다. 이어서, 상기 황색 산화물 12.61 g을 실리카 보트(4"×2"×1")에 가한 다음, 이를 린드버그 클램 셸 (Lindberg clam-shell)형의 전기로 내에 들어 있는 직경이 60 mm의 석영관 내에 투입하였다. 실온에서 시간당 1 입방 피트의 양으로 이황화탄소 용기에 질소 가스를 발포(發泡) 통과시키고, 그 결과 생긴 가스 혼합물을 실온에서 상기 석영관에 1 시간 통과시켰다. 이어서, 상기 전기로를 약 8분 내에 약 750°C까지 가열한 다음, 750°C에서 약 2 시간 유지시켰다. 생성된 회색 고체의 이황화텡스텐의 중량은 13.37 g이었다. 황색의 산화텡스텐 입자와 마찬가지로, 상기 생성된 이황화텡스텐 입자도, 도 4에 나타낸 바와 같이, 실질적으로 구형이었다. 추가의 측정에 의하여, 이황화텡스텐 분말의 BET 표면적은 7.18  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 입경은 30.5  $\mu\text{m}$  [D50%, 말번 마스터사이저 (Malvern Mastersizer)]임이 측정되었다.

#### 실시예 2

분무 건조된 메타텡스텐산암모늄 분말로부터 제조된 황색의 산화텡스텐 8.421 g을 평균 입경이 약 0.75 미크론[피셔 서브씨브 사이저 (Fisher Sub-Sieve Sizer; FSSS)에 의해 계측됨]인 텡스텐 분말[오스람 실바니아(OSRAM SILVANIA) 타입 10] 3.340 g과 혼합하고, 페인트 교반기(paint shaker) 위의 1 온스의 플린트 유리 단지 내에서 20분간 혼합시켰다. 이어서, 상기 혼합 분말을 실리카 보트에 가하여 실시예 1에 기재한 바와 같이 이황화탄소 함유 분위기하에서 가열시켰다. 그 결과 생성된 회색 고체인 이황화텡스텐의 중량은 13.43 g이었고, 거대한 구형 입자와 분산된 미세 내지 준미세한 미립자들의 혼합물로 구성되는 것으로 나타났다 (도 5). 이중의 이황화텡스텐 분말의 입도 분포를 말번 마스터사이저 (Mavern Mastersizer)로 분석하고, 그 입도 분포를 도 6에 도시하였다.

이상, 본 발명의 양호한 실시예라고 생각되는 바를 예시하고 설명하였으나, 청구항에 정의되어 있는 본 발명의 범위로부터 벗어나는 일이 없이 다양한 변경 및 수정이 가능하다는 것은 이 기술 분야의 숙련자에게 있어 자명하게 될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도1은 선행 기술의 이황화텡스텐 분말의 SEM 사진도이다.

도2는 분무 건조된 AMP 분말의 SEM 사진도이다.

도3은 본 발명의 방법에 의하여 제조된 중간 생성물인 삼산화텡스텐 분말의 SEM 사진도이다.

도4는 본 발명의 거대 구형의 이황화텡스텐 분말의 SEM 사진도이다.

도5는 본 발명의 이중 이황화텡스텐 분말의 SEM 사진도이다.

도6은 이중 이황화텡스텐 분말의 입도 분포를 나타내는 그래프이다.

### (57) 청구의 범위

**청구항 1.**

평균 입경이 약 5 내지 약 50  $\mu\text{m}$ 인 실질적으로 구형의 이황화텅스텐 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 이황화텅스텐 분말.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 평균 입경은 약 10 내지 약 25  $\mu\text{m}$ 인 것인 이황화텅스텐 분말.

**청구항 3.**

평균 입경이 약 5 내지 50  $\mu\text{m}$ 인 실질적으로 구형의 이황화텅스텐 입자와, 평균 입경이 약 0.5 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 이황화텅스텐 미립자로 구성되는 것을 특징으로 하는 이황화텅스텐 분말.

**청구항 4.**

제3항에 있어서, 상기 실질적으로 구형의 입자는 평균 입경이 약 10 내지 약 25  $\mu\text{m}$ 인 것인 이황화텅스텐 분말.

**청구항 5.**

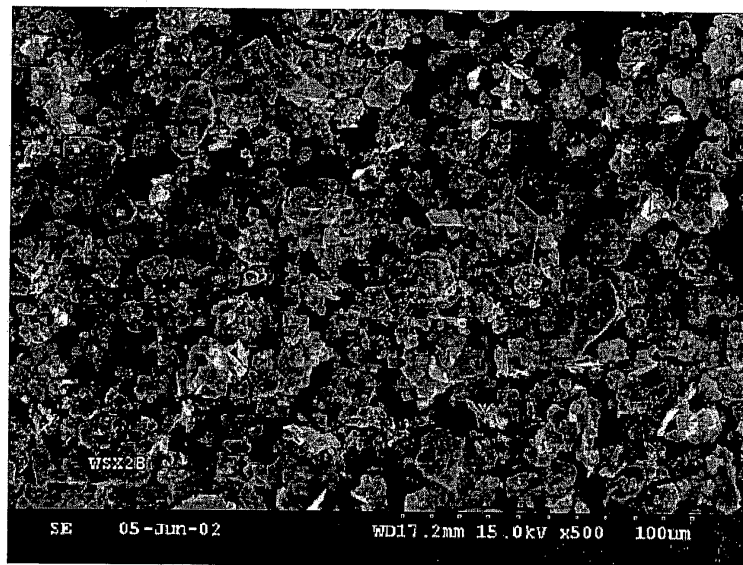
제3항에 있어서, 미립자의 평균 입경은 약 1 내지 약 3  $\mu\text{m}$ 인 것인 이황화텅스텐 분말.

**요약**

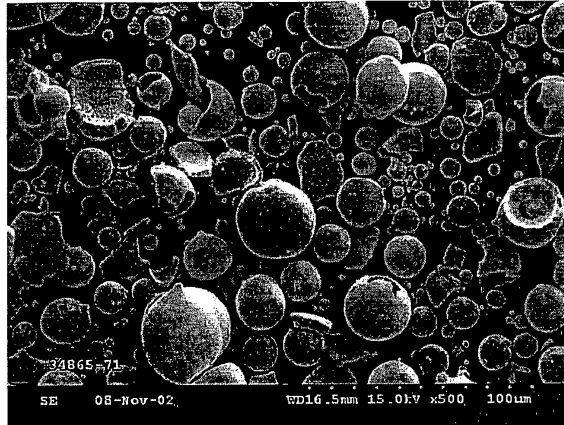
평균 입경이 약 5 내지 약 50  $\mu\text{m}$ 인 거대한 구형의 이황화텅스텐 입자로 구성되는 이황화텅스텐 분말은 메타텅스텐산암모늄의 분무 건조된 분말을 공기 중에서 연속 가열 처리하고, 그 결과 생성된 삼화텅스텐을 이황화탄소 함유 분위기하에서 약 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 황화 처리함으로써 제조된다. 또한, 이황화텅스텐 분말은 거대한 구형 입자와 분산된 미세 내지 준미세 미립자로 이루어진 이중 입도 분포를 갖도록 구성될 수 있다.

**도면**

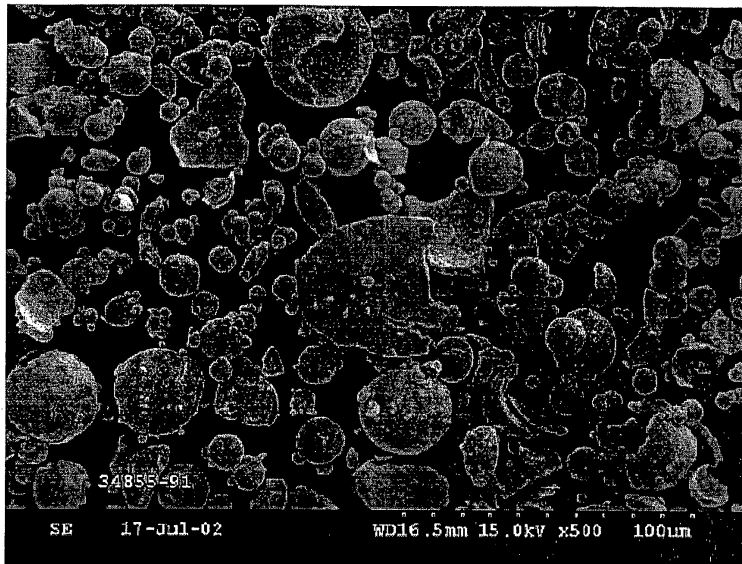
도면1



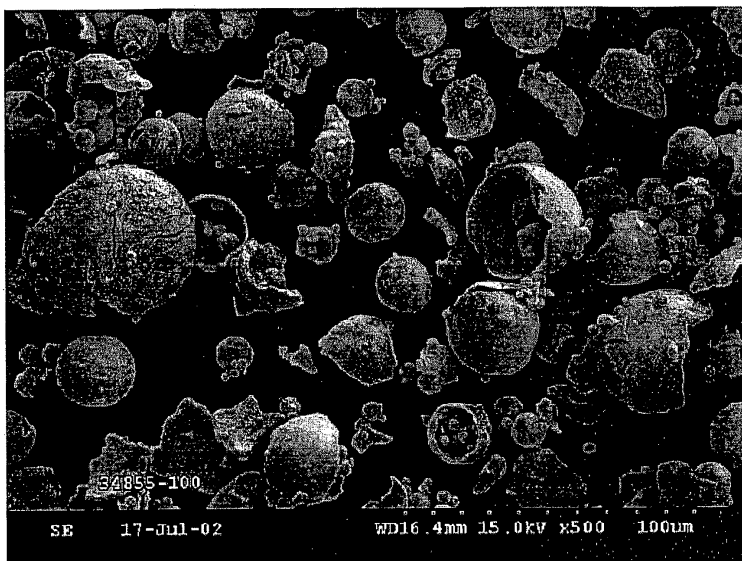
도면2



도면3

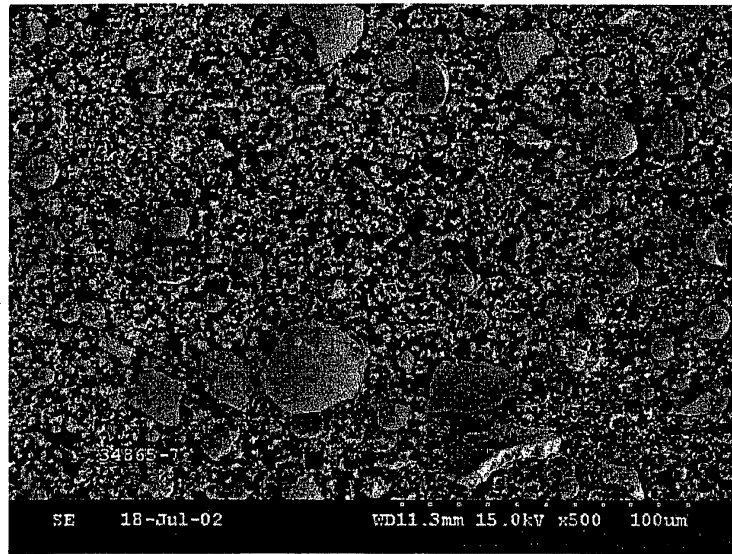


도면4





도면5



도면6

