

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152741 A1

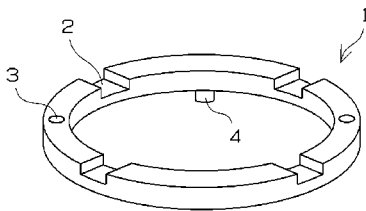
- (51) 国際特許分類:
F16C 33/20 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *F16C 17/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058588
- (22) 国際出願日: 2016年3月17日(17.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-057392 2015年3月20日(20.03.2015) JP
特願 2015-057426 2015年3月20日(20.03.2015) JP
- (71) 出願人: N T N 株式会社 (NTN CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5500003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 林 工 (HAYASHI, Takumi); 〒5110867 三重県桑名市陽だまりの丘5丁目105番 N T N 株式会社内 Mie (JP). 徳田 篤史 (TOKUDA, Atsushi); 〒5110867 三重県桑名市陽だまりの丘5丁目105番 N T N 株式会社内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 和気 光, 外 (WAKI, Hikaru et al.); 〒5110233 三重県員弁郡東員町城山一丁目2番6 Mie (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

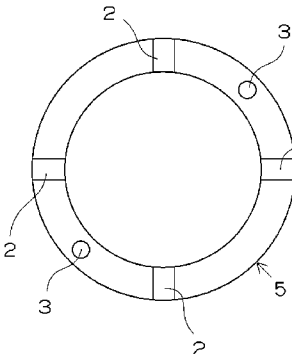
(54) Title: THRUST WASHER

(54) 発明の名称: スラストワッシャ

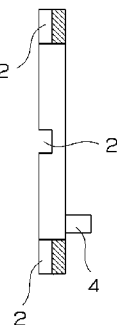
(a)



(b)



(c)



(57) Abstract: Provided is a thrust washer that exhibits excellent heat resistance, ductility, low friction properties and abrasion resistance. A thrust washer 1 is obtained by molding a resin composition. The resin composition contains, as a base resin, a polyamide resin comprising a dicarboxylic acid component and a diamine component, and the resin composition is obtained by blending a fibrous reinforcing material with the base resin. The dicarboxylic acid component contains mainly terephthalic acid, the diamine component contains mainly 1,9-nonanediamine or 1,10-decanediamine, and the fibrous reinforcing material is at least one type selected from among glass fibers and carbon fibers and is contained at a quantity of not less than 10 mass % but less than 60 mass % relative to the overall resin composition.

(57) 要約: 耐熱性、靱性、低摩擦性、および耐摩耗性に優れるスラストワッシャを提供する。スラストワッシャ1は、樹脂組成物を成形してなり、この樹脂組成物は、ジカルボン酸成分とジアミン成分とからなるポリアミド樹脂をベース樹脂とし、これに繊維状補強材を配合してなる組成物であり、ジカルボン酸成分がテレフタル酸を主成分とし、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミンまたは1,10-デカンジアミンを主成分とし、繊維状補強材は、ガラス繊維および炭素繊維から選ばれる少なくとも1つであり、樹脂組成物全体に対して10質量%以上60質量%未満含まれる。

WO 2016/152741 A1

WO 2016/152741 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： スラストワッシャ

技術分野

[0001] 本発明は、自動車や建設機械のトランスミッションに使用するスラストワッシャに関する。

背景技術

[0002] 自動車、建設機械などのトランスミッションやエンジンのクランク部に使用するスラストワッシャは、円環平板状の摺動部材である。オートマチックトランスミッション（ＡＴ）のスラスト摺動部に使用されていた従来のスラストニードル軸受に代えて、小型軽量化などの目的でスラストワッシャが使用されている。この種のスラストワッシャでは、近年における燃費改善や高速化に伴い、耐熱性、靱性、低摩擦性、耐摩耗性への改善要求が強くなっている。

[0003] 従来、このような用途に使用されるスラストワッシャとしては、円環の内部に、内周側から半径方向外側へ延びる潤滑油の環状導入空間が形成され、かつ、射出成形による一体形状として成形されて、内部に接合部分を有さずに成形されてなる樹脂製スラストワッシャが提案されている（特許文献１参照）。特許文献１では、スラストワッシャの樹脂材料として、ガラス繊維や炭素繊維が充填されたポリアミド樹脂（ポリアミド６樹脂、ポリアミド６６樹脂）などが例示されている。

[0004] また、溶融摩耗を起こすことなく、生産性を向上できるものとして、射出成形可能なフェノール樹脂にガラス繊維や炭素繊維を配合し、フィルムゲート方式を用いて射出成形した樹脂製スラストワッシャが提案されている（特許文献２参照）。

[0005] また、摺動特性に優れたポリアミド組成物、または自動車部品用成形材料として、ジカルボン酸成分の６０～１００モル％がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の６０～１００モル％が１，９－ノナンジア

ミンであるジアミン成分とからなり、濃硫酸中 30℃で測定した極限粘度 [η] が 0.4 ~ 3.0 dl/g であるポリアミドが開示されている（特許文献 3 および 4 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2013-204770 号公報

特許文献2：特開 2002-139027 号公報

特許文献3：特開平 7-228774 号公報

特許文献4：特開平 7-228769 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、自動車、建設機械などの高馬力化、高速化に伴いスラストワッシャに対する上記諸特性向上の要求が一層強まっており、通常のポリアミド 6 樹脂やポリアミド 6 6 樹脂を材料とする場合は、耐摩耗性や耐熱性が満足できないおそれがある。また、従来のスラストニードル軸受に代えて使用されるスラストワッシャは、近年における燃費改善や高速化に伴い、耐熱性、靱性、低摩擦性、耐摩耗性への改善要求が強くなっているが、要求特性を満足するスラストワッシャが得られていない。フェノール樹脂の場合も靱性の面で満足できないおそれがある。さらに、燃費向上の面から低摩擦係数材料への期待がより一層強くなっている。

[0008] 本発明はこのような問題に対処するためになされたものであり、耐熱性、靱性、低摩擦性、および耐摩耗性に優れ、製造コストも低減できるスラストワッシャの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のスラストワッシャは樹脂組成物を成形してなるスラストワッシャである。この樹脂組成物は、ジカルボン酸または該ジカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分とからなるポリアミド樹脂をベース樹脂とし、これに繊維

状補強材を配合してなる組成物であり、上記ジカルボン酸または該ジカルボン酸誘導体成分（以下、単に「ジカルボン酸成分」ともいう）がテレフタル酸または該テレフタル酸誘導体を主成分とし、上記ジアミン成分が炭素数9または10からなる脂肪族ジアミンを主成分とし、上記繊維状補強材は、ガラス繊維および炭素繊維から選ばれる少なくとも1つであり、樹脂組成物全体に対して10質量%以上60質量%未満含まれることを特徴とする。また、必要に応じて、上記樹脂組成物は、フッ素樹脂が上記樹脂組成物全体に対して5～25質量%含まれることを特徴とする。

すなわち、ベース樹脂となるポリアミド樹脂が、（1）テレフタル酸または該テレフタル酸誘導体と、炭素数10からなる脂肪族ジアミンとから得られ、または、（2）テレフタル酸または該テレフタル酸誘導体と、炭素数9からなる脂肪族ジアミンとから得られる。

[0010] （1）の場合、上記ポリアミド樹脂を構成する脂肪族ジアミンは、1，10-デカンジアミンである。

（2）の場合、上記ポリアミド樹脂を構成する脂肪族ジアミンは、1，9-ノナンジアミンおよび2-メチル-1，8-オクタンジアミンから選ばれる少なくとも1つである。

[0011] また、上記ポリアミド樹脂が、放射性同位元素である炭素14を含むことを特徴とする。また、上記スラストワッシャは、トランスミッション用のスラストワッシャであることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明のスラストワッシャは、ジカルボン酸成分がテレフタル酸またはその誘導体を、ジアミン成分が炭素数9または10からなる脂肪族ジアミンを、それぞれ主成分とする所定のポリアミド樹脂に、ガラス繊維および炭素繊維から選ばれる少なくとも1つの繊維状補強材を所定量含む樹脂組成物を成形してなるので、耐熱性、靱性、低摩擦性、および耐摩耗性に優れ、高耐久性かつ低トルクなスラストワッシャとなる。また、高温、高速回転となる条件下でも、溶融摩耗や変形を抑制でき、スラストワッシャが原因でトランス

ミッションが焼付きロックすることを防止できる。さらに、ジカルボン酸成分がテレフタル酸またはその誘導体を、ジアミン成分が炭素数10からなる所定の脂肪族ジアミンを、それぞれ主成分とするポリアミド樹脂をベース樹脂とするので、結晶化速度が非常に速く、成形時のサイクルタイムを短くすることができ、生産性を向上でき、製造コストの低減が図れる。これらの結果、自動車や建設機械のトランスミッションに使用するスラストワッシャとして好適に利用できる。

[0013] ベース樹脂となる上記ポリアミド樹脂は、融点が高く、従来のスラストワッシャ材料として用いられているポリアミド66樹脂（融点267℃）などと比較して、非常に高い耐熱性を備え、より厳しい条件下（高温、高速回転）でも熔融摩耗や変形を抑制できる。また、低い吸水性を示し、耐油性も優れており、油潤滑条件下でも問題なく使用できる。

[0014] 上記樹脂組成物は、フッ素樹脂が上記樹脂組成物全体に対して5～25質量%含まれるので、より低摩擦となる。

[0015] ポリアミド樹脂を構成する成分の一部（例えば1,9-ノナンジアミンや1,10-デカンジアミン）が植物由来の原料より合成することができ、該ポリアミド樹脂に放射性同位元素である炭素14を含むので、石油由来の合成樹脂に比べて燃焼時の実質的な二酸化炭素排出量を低減できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のスラストワッシャの一例を示す図である。

[図2]リング状試験片を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のスラストワッシャは、樹脂組成物を円環平板状に成形してなる樹脂製のスラストワッシャである。樹脂材料とする樹脂組成物は、所定のポリアミド樹脂をベース樹脂とし、これに所定量の繊維状補強材を配合してなる。

[0018] 本発明で用いるポリアミド樹脂は、ジカルボン酸またはその誘導体成分とジアミン成分とを重合させて得られる。例えば各成分を構成するジカルボン

酸またはジカルボン酸ジクロライドと、ジアミンとを重縮合して得られる。

上記ポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸成分は、テレフタル酸を主成分とする。テレフタル酸を主成分とすることで、ポリアミド樹脂の高温剛性などに優れる。また、上記ポリアミド樹脂を構成するジアミン成分は、炭素数 9 または炭素数 10 からなる脂肪族ジアミンを主成分とする。

[0019] (1) ジアミン成分として炭素数 10 からなる脂肪族ジアミンを用いる場合

この脂肪族ジアミンとしては、1, 10-デカンジアミンを用いることが好ましい。テレフタル酸および 1, 10-デカンジアミンは、いずれも化学構造の対称性が高いため、これらを主成分とすることで、高い結晶性のポリアミド樹脂が得られる。主成分とするジアミン成分のモノマー単位の炭素数が 10 であり、偶数であるので、奇数である場合と比較して、より安定な結晶構造をとり、結晶性が向上する（偶奇効果）。また、主成分とするジアミン成分の炭素数が 8 以下の場合には、上記ポリアミド樹脂の融点が分解温度を上回るおそれがある。ジアミン成分の炭素数が 12 以上の場合には、上記ポリアミド樹脂の融点が低くなり、高温使用時にスラストワッシャが変形する等のおそれがある。

[0020] このポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分であるテレフタル酸およびジアミン成分である 1, 10-デカンジアミンの一部を、他の共重合成分で置き換えたものとしてもよい。ただし、他の共重合成分が多くなると、融点および結晶性が低下することから、主成分となるテレフタル酸および 1, 10-デカンジアミンの総量は、原料モノマーの総モル数（100モル%）に対して、95モル%以上とすることが好ましい。また、実質的にテレフタル酸および 1, 10-デカンジアミンのみから構成し、他の共重合成分を実質的に含まないことが特に好ましい。

[0021] このポリアミド樹脂において、他の共重合成分として用いる、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサ

ンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。また、他の共重合成分として用いる、1, 10-デカンジアミン以外のジアミン成分としては、1, 2-エタンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミンなどの脂肪族ジアミン、シクロヘキサンジアミンなどの脂環族ジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。また、上記ポリアミド樹脂には、カプロラクタムなどのラクタム類を共重合させてもよい。

[0022] このポリアミド樹脂の重量平均分子量は、好ましくは15000~50000であり、より好ましくは26000~50000である。上記ポリアミド樹脂の重量平均分子量が15000未満であると、該樹脂の剛性が低下するおそれがある。一方、上記ポリアミド樹脂の重量平均分子量が50000をこえると、結晶化が遅くなり、射出成形時における樹脂の流動性が低下する。また、このポリアミド樹脂の相対粘度は、特に限定されないが、スラストワッシャの成形を容易にするためには、96質量%硫酸を溶媒とし、濃度1g/dL、25℃で測定される相対粘度を0.4~3.0とすることが好ましい。

[0023] (2) ジアミン成分として炭素数9からなる脂肪族ジアミンを用いる場合
この脂肪族ジアミンとしては、直鎖状の1, 9-ノナンジアミン、分岐状の2-メチル-1, 8-オクタンジアミンが挙げられる。ジアミン成分としては、ジアミン成分全体に対して、1, 9-ノナンジアミン成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。ジアミン成分の組成がこの範囲であれば、得られるポリアミドの耐熱性、成形性、耐薬品性、低吸水性、軽量性、力学特性のいずれにも優れるので好ましい。

[0024] このポリアミド樹脂において、炭素数9からなる脂肪族ジアミン以外のジ

アミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロレンジアミンなどの脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。

[0025] このポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸はテレフタル酸を主成分とする。テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

[0026] このポリアミド樹脂において、ジカルボン酸に占めるテレフタル酸の割合

は、ジカルボン酸成分全体に対して、60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。テレフタル酸成分が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドの耐熱性、耐薬品性、耐沸騰水性などの諸物性が低下するおそれがあり、好ましくない。

[0027] このポリアミド樹脂は、実質的にテレフタル酸および炭素数9からなる脂肪族ジアミンのみから構成することが好ましい。なお、上記ポリアミド樹脂と相溶性がある樹脂であれば、本発明の効果を低下させない範囲で他の樹脂をブレンドすることができる。

[0028] このポリアミド樹脂の極限粘度は、特に限定されないが、上記(1)の場合と同様にスラストワッシャの成形を容易にするためには、96質量%硫酸を溶媒とし、濃度1g/dL、25℃で測定される極限粘度が0.4~3.0とすることが好ましい。

[0029] 上記(1)(2)のポリアミド樹脂は、その融点が300℃以上であることが好ましい。特に上記(1)のポリアミド樹脂は、その融点が310℃以上であることが好ましい。また、上限は特に限定されないが、成形加工性などを考慮して320~340℃程度とすることが好ましい。融点範囲としては、300~340℃が好ましく、300~330℃がより好ましく、300~320℃が特に好ましい。スラストワッシャ材料として一般に使用される他のポリアミド樹脂(ポリアミド66樹脂(同267℃)よりも融点が高く、耐熱性に優れるので、高温、高速回転で使用されても、スラストワッシャの溶融摩耗や変形を防止できる。なお、融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて、不活性ガス雰囲気下で、上記ポリアミド樹脂を溶融状態から20℃/分の降温速度で25℃まで降温した後、20℃/分の昇温速度で昇温した場合に現れる吸熱ピークの温度(T_m)として測定できる。

[0030] 上記(1)のポリアミド樹脂は、そのガラス転移温度が130℃以上であることが好ましい。より好ましくは150℃以上である。また、上記(2)のポリアミド樹脂は、そのガラス転移温度が120℃以上であることが好ましい。より好ましくは125℃以上である。スラストワッシャ材料として一

般に使用される他のポリアミド樹脂（ポリアミド66樹脂（同49℃）よりも高いガラス転移温度であるので、高温、高速回転で使用されても、スラストワッシャの溶融摩耗や変形を抑制できる。なお、ガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、不活性ガス雰囲気下で、上記ポリアミド樹脂を急冷した後、20℃/分の昇温速度で昇温した場合に現れる階段状の吸熱ピークの中点の温度（ T_g ）として測定できる（JIS K7121）。

[0031] ベース樹脂とする上記ポリアミド樹脂に配合する繊維状補強材としては、ガラス繊維、炭素繊維、またはこれらの混合物を用いる。ガラス繊維は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 などを主成分とする無機ガラスから紡糸して得られる。一般に、無アルカリガラス（Eガラス）、含アルカリガラス（Cガラス、Aガラス）などを使用できる。上記ポリアミド樹脂への影響を考慮すれば無アルカリガラスが好ましい。無アルカリガラスは、組成物中にアルカリ成分をほとんど含んでいないホウケイ酸ガラスである。アルカリ成分がほとんど入っていないので、ポリアミド樹脂への影響がほとんどなく樹脂組成物の特性が変化しない。ガラス繊維としては、例えば、旭ファイバーグラス社製：03JAF T692、MF03MB120、MF06MB120などが挙げられる。

[0032] 炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系（PAN系）、ピッチ系、レーヨン系、リグニン-ポバール系混合物など原料の種類によらないで利用できる。ピッチ系炭素繊維としては、例えば、クレハ社製：クレカ M-101S、同M-107S、同M-101F、同M-201S、同M-207S、同M-2007S、同C-103S、同C-106S、同C-203Sなどが挙げられる。また、PAN系炭素繊維としては、例えば、東邦テナックス社製：ベスファイト HTA-CMF0160-OH、同HTA-CMF0040-OH、同HTA-C6、同HTA-C6-S、または、東レ社製：トレカ MLD-30、同MLD-300、同T008、同T010などが挙げられる。

[0033] 繊維状補強材の配合量は、樹脂組成物全体に対して10質量%以上60質

量%未満とする。好ましくは20～50質量%である。なお、繊維状補強材としてガラス繊維と炭素繊維との混合物を用いる場合は、合計量を上記範囲内とする。繊維状補強材が10質量%未満であると、スラストワッシャ（特にトランスミッション用）としての剛性や耐摩耗性などの機械的強度が得られないおそれがある。また、繊維状補強材が60質量%以上であると、成形性に劣るおそれがある。

[0034] 上記樹脂組成物には、より低摩擦化を図るため、フッ素樹脂を配合できる。フッ素樹脂としては、スラストワッシャの使用温度に耐える耐熱性を有するものであれば使用できる。フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）共重合体樹脂、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン（FEP）共重合体樹脂、テトラフルオロエチレンーエチレン（ETFE）共重合体樹脂などが挙げられる。これらの中でも、低摩擦性に優れることからPTFE樹脂が好ましい。

[0035] PTFE樹脂は、上記樹脂組成物中に均一に混和するために粉状の形態のものが好ましく、例えば、モールディングパウダー、ファインパウダー、または成形焼成後に γ 線などの電子線照射をして粉碎した再生PTFEなどであってよい。成形性に優れる再生PTFEが好ましい。

[0036] フッ素樹脂の配合量は、樹脂組成物全体に対して5～25質量%とすることが好ましい。フッ素樹脂が5質量%未満であると、スラストワッシャに十分な低摩擦性が付与されないおそれがある。また、フッ素樹脂が25質量%をこえると、上記所定のポリアミド樹脂本来の機械的強度が損なわれるおそれや、成形性が著しく悪くなるおそれがある。

[0037] また、上記樹脂組成物には、スラストワッシャの機能や成形性を損なわない範囲であれば、必要に応じて、他の添加剤を配合してもよい。このような添加剤として、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ガラスフレーク、クレーなどの無機添加剤が挙げられる。

[0038] 上記樹脂組成物を構成する各材料を混合する手段は、特に限定されるもの

ではなく、原料を個別に溶融混合機に供給してもよく、または予めヘンシェルミキサー、ボールミキサー、リボンブレンダーなどの汎用の混合機を用いて2種以上のものを同時に混合してもよい。その場合の混合温度は、通常300～340℃、好ましくは300～320℃である。また、成形方法は、圧縮成形、押出し成形、射出成形などを採用でき、均一溶融ブレンド体を形成して、射出成形または押出し成形を行なうこともできる。この中でも、生産性に優れ、後述の溝などを高精度で容易に形成できることから、射出成形を採用することが好ましい。射出成形時は、樹脂温度を上述のポリアミド樹脂の融点以上とし、金型温度を該ポリアミド樹脂のガラス転移温度未満に保持して行なう。

[0039] 本発明で用いるポリアミド樹脂において、ジカルボン酸成分またはジアミン成分として、植物由来の原料を用いてもよい。上記(2)のポリアミド樹脂の場合、例えば、1,9-ノナンジアミンおよび／または2-メチル-1,8-オクタンジアミンの出発原料となるブタジエンを植物由来の原料を用いて製造し、このブタジエンを用いて水和2量化反応を経て植物由来のジアミンを製造することができる。植物由来のブタジエンの製造方法としては、バイオマス由来のエタノールを2分子接触的に脱水縮合させる方法が挙げられる。また、上記(1)のポリアミド樹脂の場合、例えば、ひまし油を出発原料とした1,10-デカンジアミンを使用できる。

[0040] 植物由来の原料を採用することで、スラストワッシャの焼却処分に伴う二酸化炭素の実質的な排出量を、植物由来の原料を用いない場合よりも低減できる。ここで、植物由来の原料を用いたプラスチックであるかどうかは、樹脂を構成している炭素について、放射性同位元素である ^{14}C の濃度を測定することで判別できる。 ^{14}C の半減期は5730年であることから、1千万年以上の歳月を経て生成されるとされる化石資源由来の炭素には ^{14}C が全く含まれない。このことから樹脂中に ^{14}C が含まれていれば、少なくとも植物由来の原料を用いていると判断できる。

[0041] 本発明のスラストワッシャの一例を図1に基づいて説明する。図1(a)

は本発明のスラストワッシャの斜視図であり、図1（b）はその平面図であり、図1（c）はその断面図である。図1に示すように、スラストワッシャ1は、円環平板状であり、その平面（スラストワッシャのスラスト滑り面）に溝2と、スラストワッシャの両平面を貫通する孔3が形成されている。また、スラストワッシャ1を固定するための突起4が形成されている。

[0042] オートマチックトランスミッション用のスラストワッシャ1は、相手材となるアルミニウム合金や炭素鋼との滑り接触（摺接）時にスラストワッシャまたは相手材の摩耗を抑えるために油潤滑条件下にて使用される。溝2や孔3は、この油通路となる。溝2は、スラストワッシャの少なくとも一方の面に通常2～8本形成する。溝は、環状のスラストワッシャの軸を中心として放射状に略均等角度に配置され、内周側から外周側へかけて一様に配置されていることが好ましい。溝の断面形状としては、断面略矩形状（正方形、長方形、台形など）、スラスト滑り面を基準として溝側面が鈍角な傾斜面を有する断面溝形状、円弧状を有する断面溝形状などが挙げられる。

[0043] 本発明ではスラストワッシャ1として、ガラス転移温度が高く、剛性に優れ、耐油性にも優れる上述のポリアミド樹脂をベース樹脂とする樹脂組成物の成形体を用いているため、油通路となる溝の総面積が大きくなるような場合でも、高温、高速回転条件下での変形などを抑制できる。また、靱性、低摩擦性、耐摩耗性などにも優れ、近年におけるスラストワッシャ（特にトランスミッション用）への要求に十分に対応することができる。

[0044] また、スラストワッシャ1を射出成形で成形する場合、ゲートの位置および個数は適宜設定できるが、ゲート痕や、成形時に樹脂組成物が合流する領域に形成されるウエルド部が、スラストワッシャの肉厚の薄い部分（溝や孔の部分）を回避するように設計することが好ましい。例えば、図1に示すように、ゲート位置5を、溝とその溝と隣り合うもう一方との溝との略中間部分のスラストワッシャの外周面部に1箇所設ける。このゲート位置で成形することで、ウエルド部は、スラストワッシャの中心部分を基準として、ゲート位置から相対する反対側部分の周辺近傍部分に形成される。また、外周面

部に形成することで、スラスト滑り面のゲート痕による悪影響などを回避できる。さらに、本発明のスラストワッシャでは、上述のポリアミド樹脂をベース樹脂とする樹脂組成物を用いて射出成形された成形体とすることで、靱性に優れ、上記ウエルド部での割れを防止できる。

実施例

[0045] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

[0046] 実施例および比較例に用いる原材料を一括して以下に示す。

(1) 樹脂材料

ポリアミド樹脂A：テレフタル酸と1, 10-デカンジアミンを主原料に使用した樹脂（ユニチカ社製X e c o T X N 5 0 0）

ポリアミド樹脂B：テレフタル酸と1, 9-ノナンジアミンを主原料に使用した樹脂（クラレ社製ジェネスタ N 1 0 0 0 A）

ポリアミド66樹脂：東レ社製アミランCM3001

(2) 繊維状補強材

ガラス繊維：旭ファイバーグラス社製O3J A F T 6 9 2（平均繊維径10 μ m、平均繊維長3mm）

炭素繊維：東邦テナックス社製HTA-C6（平均繊維径7 μ m、平均繊維長6mm）

(3) フッ素樹脂

P T F E樹脂粉末：喜多村社製K T L - 6 1 0（再生P T F E）

[0047] 実施例1～実施例6、比較例1～比較例3

これらの原材料を表1に示す割合で配合し乾式混合した後、二軸溶融押出し機を用いて330～340℃の条件で押出して造粒し、得られたペレットを射出成形機に供給して、シリンダー温度325～340℃、射出圧力1000kg/cm²、金型温度100～150℃の条件で射出成形し試験片を成形した。摩擦摩耗試験の試験片は、図2に示すリング状試験片6とし、その寸法は外径21mm、内径17mm、肉厚10mmである。なお、図2（

a) はリング状試験片の平面図であり、図 2 (b) はその断面図である。

[0048] 実施例 7 ～実施例 12、比較例 4 ～比較例 6

これらの原材料を表 2 に示す割合で配合し乾式混合した後、二軸溶融押出し機を用いて 320 ～ 330℃ の条件で押出して造粒し、得られたペレットを射出成形機に供給して、シリンダー温度 320 ～ 340℃、射出圧力 1000 kg/cm²、金型温度 120 ～ 150℃ の条件で射出成形し、試験片を成形した。摩擦摩耗試験の試験片は、上記同様、図 2 に示すリング状試験片 6 とし、その寸法は外径 21 mm、内径 17 mm、肉厚 10 mm である。

[0049] 得られた試験片について、下記に示す (1) 摩擦摩耗試験、(2) 引張り試験を行ない、得られた結果を表 1 および表 2 に示した。また、上記の試験片成形時の成形性について、問題なく成形できたものは「○」、流動性が悪く均一な成形品が得られなかったものは「×」とし、表 1 および表 2 に併記した。

[0050] (1) 摩擦摩耗試験

スラスト型摩耗試験機 (自社製) を用い、面圧 2 MPa、滑り速度毎分 128 m、相手材: SUJ2、Mobil VELOCITE NO. 3 (VG2) 中にて運転時間 50 時間で、50 時間後の摩擦係数および比摩耗量 ($\times 10^{-8}$ (mm³/N・mm)) を求めた。

[0051] (2) 引張り試験

上記表に示す組成かつ成形条件で各実施例および比較例に対応するダンベル試験片を成形し、成形後に 80℃ 95% RH 下で 3 ～ 5 時間調湿した。調湿後の試験片について、ISO 527-1 (JIS K 7161) に準拠し、引張速度 5 mm/min の条件で引張り強さ (MPa) を測定した。

[0052]

[表1]

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
組成(質量%)									
(1)樹脂材料									
ポリアミド樹脂A	90	50	60	80	60	70	100	40	—
ポリアミド66樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	75
(2)繊維状補強材									
ガラス繊維	10	50	40	—	30	—	—	—	25
炭素繊維	—	—	—	20	—	20	—	60	—
(3)フッ素樹脂(PTFE樹脂)	—	—	—	—	10	10	—	—	—
摩擦係数	0.11	0.10	0.09	0.08	0.08	0.06	0.12	—	0.16
比摩耗量($\times 10^{-8} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{mm})$)	10	6	5	2	1	1	620	—	25
引張り強さ(調湿後)(MPa)	88	195	149	181	138	172	65	—	108
成形性	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0053] [表2]

	実施例						比較例		
	7	8	9	10	11	12	4	5	6
組成(質量%)									
(1)樹脂材料									
ポリアミド樹脂B	90	50	60	80	60	70	100	40	—
ポリアミド66樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	75
(2)繊維状補強材									
ガラス繊維	10	50	40	—	30	—	—	—	25
炭素繊維	—	—	—	20	—	20	—	60	—
(3)フッ素樹脂(PTFE樹脂)	—	—	—	—	10	10	—	—	—
摩擦係数	0.12	0.10	0.10	0.09	0.08	0.07	0.14	—	0.16
比摩耗量($\times 10^{-8} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{mm})$)	10	6	5	3	3	2	860	—	25
引張り強さ(調湿後)(MPa)	115	220	170	220	155	200	94	—	108
成形性	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0054] 各実施例では、低摩擦で耐摩耗性に優れているが、各比較例では、摩擦係数が高く、比摩耗量も大きな値を示した。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明のスラストワッシャは、耐熱性、靱性、低摩擦性、および耐摩耗性

に優れるので、自動車や建設機械のトランスミッションに使用するスラストワッシャとして好適に利用できる。

符号の説明

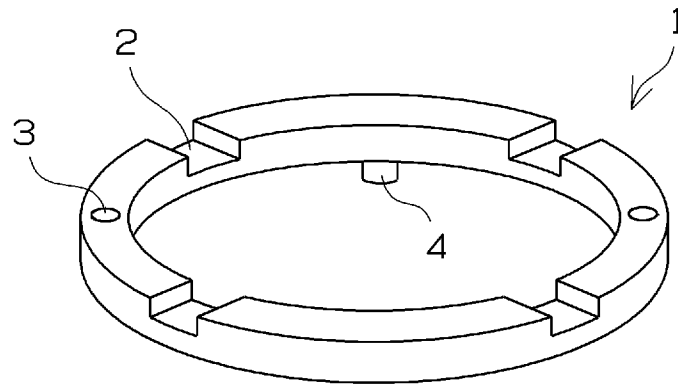
- [0056]
- 1 スラストワッシャ
 - 2 溝
 - 3 孔
 - 4 突起
 - 5 ゲート位置
 - 6 リング状試験片

請求の範囲

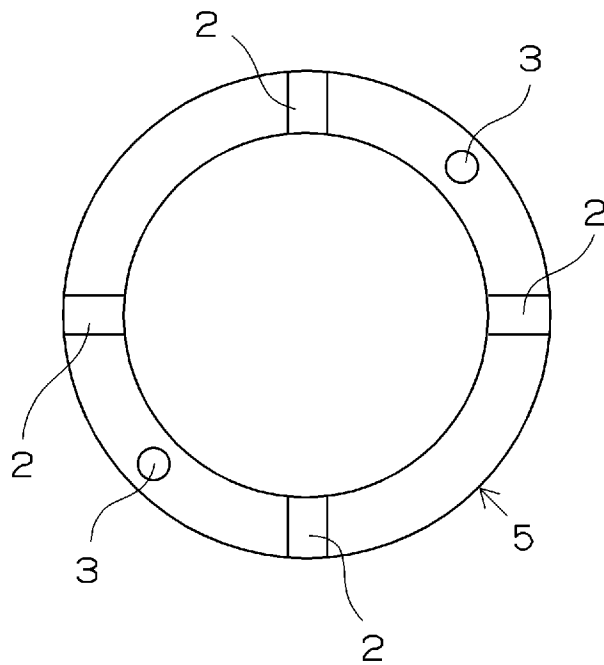
- [請求項1] 樹脂組成物を成形してなるスラストワッシャであって、
前記樹脂組成物は、ジカルボン酸または該ジカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分とからなるポリアミド樹脂をベース樹脂とし、これに繊維状補強材を配合してなる組成物であり、
前記ジカルボン酸または該ジカルボン酸誘導体成分が、テレフタル酸または該テレフタル酸誘導体を主成分とし、前記ジアミン成分が炭素数9または10からなる脂肪族ジアミンを主成分とし、
前記繊維状補強材は、ガラス繊維および炭素繊維から選ばれる少なくとも1つであり、前記樹脂組成物全体に対して10質量%以上60質量%未満含まれることを特徴とするスラストワッシャ。
- [請求項2] 前記脂肪族ジアミンは、1, 10-デカンジアミンであることを特徴とする請求項1記載のスラストワッシャ。
- [請求項3] 前記脂肪族ジアミンは、1, 9-ノナンジアミンおよび2-メチル-1, 8-オクタンジアミンから選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のスラストワッシャ。
- [請求項4] 前記樹脂組成物は、フッ素樹脂が前記樹脂組成物全体に対して5～25質量%含まれることを特徴とする請求項1記載のスラストワッシャ。
- [請求項5] 前記ポリアミド樹脂が、放射性同位元素である炭素14を含むことを特徴とする請求項1記載のスラストワッシャ。
- [請求項6] 前記スラストワッシャは、トランスミッション用のスラストワッシャであることを特徴とする請求項1記載のスラストワッシャ。

[図1]

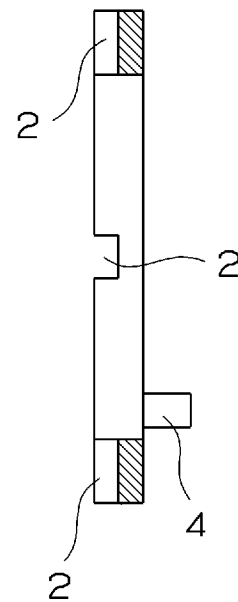
(a)



(b)

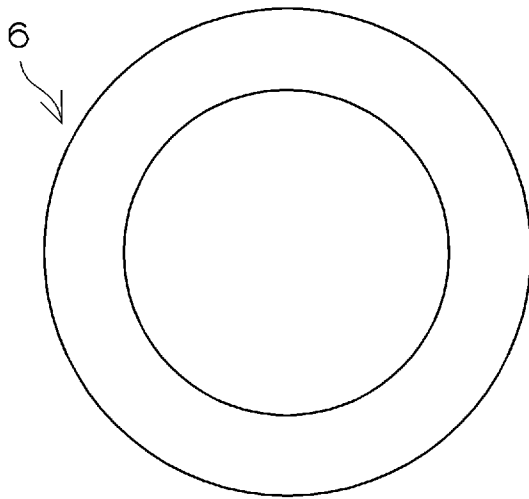


(c)

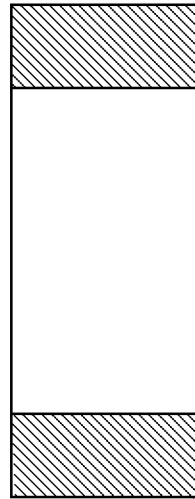


[図2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16C33/20(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, F16C17/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F16C33/20, C08K7/02, C08L, C08G69, F16C17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-503261 A (T & N Technology Ltd.), 06 April 1995 (06.04.1995), claims & US 5416154 A claims & WO 1993/013174 A1 & EP 618944 A1	1-6
A	JP 2006-225548 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims; paragraphs [0015], [0045] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April 2016 (20.04.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058588

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-518572 A (Caterpillar Inc.), 25 June 2002 (25.06.2002), claims; paragraphs [0004], [0014] & US 2002/0028869 A1 claims; paragraphs [0004], [0033] & WO 1999/067328 A1 & EP 1015515 A1	1-6
A	JP 2006-46431 A (NTN Corp.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims & US 2008/0309183 A1 claims & WO 2006/013817 A1 & CN 1997831 A & KR 10-2007-0046788 A	1-6
A	JP 2013-204770 A (Toyo Plastic Seiko Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims; paragraph [0040] (Family: none)	1-6
A	JP 2013-2517 A (NTN Corp.), 07 January 2013 (07.01.2013), claims; paragraph [0054] & WO 2012/173223 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F16C33/20(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, F16C17/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F16C33/20, C08K7/02, C08L, C08G69, F16C17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-503261 A (ティー アンド エヌ テクノロジー リミテッド) 1995.04.06, 特許請求の範囲 & US 5416154 A(claims) & WO 1993/013174 A1 & EP 618944 A1	1-6
A	JP 2006-225548 A (三井化学株式会社) 2006.08.31, 特許請求の範囲、[0015][0045] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-518572 A (キャタピラー インコーポレイテッド) 2002.06.25, 特許請求の範囲、[0004][0014] & US 2002/0028869	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.04.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4 J

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	A1(claims, [0004][0033]) & WO 1999/067328 A1 & EP 1015515 A1 JP 2006-46431 A (NTN株式会社) 2006.02.16, 特許請求の範囲 & US 2008/0309183 A1(claims) & WO 2006/013817 A1 & CN 1997831 A & KR 10-2007-0046788 A	1 - 6
A	JP 2013-204770 A (東洋プラスチック精工株式会社) 2013.10.07, 特 許請求の範囲、[0040] (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2013-2517 A (NTN株式会社) 2013.01.07, 特許請求の範囲、 [0054] & WO 2012/173223 A1	1 - 6