

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4755828号
(P4755828)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 101/00 (2006.01)

CO8L 101/00

CO8K 3/04 (2006.01)

CO8K 3/04

CO8K 3/34 (2006.01)

CO8K 3/34

CO8K 7/06 (2006.01)

CO8K 7/06

CO8L 79/08 (2006.01)

CO8L 79/08

Z

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-563685 (P2004-563685)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月16日 (2003. 12. 16)
 (65) 公表番号 特表2006-511644 (P2006-511644A)
 (43) 公表日 平成18年4月6日 (2006. 4. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/040242
 (87) 国際公開番号 W02004/058866
 (87) 国際公開日 平成16年7月15日 (2004. 7. 15)
 審査請求日 平成18年12月18日 (2006. 12. 18)
 (31) 優先権主張番号 60/434, 260
 (32) 優先日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィラーを含有する低摩擦係数の熱可塑性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィラーを含有する熱可塑性材料を含む組成物であって、前記フィラーが (A) 1 ~ 20 重量 % のグラファイト、(B) 4 ~ 30 重量 % の炭素繊維、および (C) 1 ~ 20 重量 % の雲母を含み、前記熱可塑性材料が液晶ポリエステル、ポリエーテルケトンケトン (PEKK) またはこれらの組合せを 45 ~ 92 重量 % 含み、0.20 以下の摩擦係数を有することを特徴とする組成物。

【請求項 2】

(D) 0 ~ 15 重量 % の粒子状ポリイミドをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物から製造された物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は低い摩擦 / 滑り特性を有する熱可塑性組成物およびそれから製造された物品に関する。より具体的には、本発明は、低摩擦係数材料のために少なくともグラファイト、雲母および炭素繊維を含有する熱可塑性組成物およびそれから製造された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

次の開示は、本発明の様々な態様に関係している可能性があり、次の通り簡潔に要約できるかもしれない。

【0003】

ロング (Long) らに付与された米国特許公報 (特許文献1) は、選択されたクラスの液晶ポリエステルとポリエステルおよびガラス繊維を含む成形組成物とを開示している。液晶ポリエステルは本質的に (1) 本質的に (i) シクロヘキサンジカルボン酸残基と (ii) 他の二酸残基、2,6-ナフタレンジカルボン酸残基、またはそれらの混合物とよりなる二酸残基、(2) 本質的にヒドロキノン残基、4,4'-ビフェノール残基またはそれらの混合物よりなるジオール残基、および、場合により (3) p-ヒドロキシ安息香酸残基よりなる。上の定義では、ジオール残基のモルは二酸残基のモルに等しく、(1)、(2) および (3) モル百分率の合計は100に等しい。液晶ポリエステルは融点が表示差走査熱量測定法によって360に等しいまたはそれ未満と測定される。

10

【0004】

ヒューズ (Hughes) に付与された米国特許公報 (特許文献2) は、マトリックスポリマーのガラス転移温度より上の温度で高い寸法安定性を示す、射出成形可能な高充填ポリマー複合体を開示している。複合体の熱変形温度は、マトリックスポリマーの結晶熔融温度のそれに近い。複合体は、ポリアリールエーテルケトンマトリックスとそれぞれがユニークな特性を与える少なくとも2タイプのフィラーとを含む。第1フィラーは高い強度および剛性を与える強化繊維フィラーである。第2フィラーは、部分結晶性ポリアリールエーテルケトンポリマーの非晶質部分を固定化し、耐高温変形性を与えるための非熱可塑性の固定化フィラーである。その改善された機械的性質および耐熱性にもかかわらず、複合体は射出成形可能なままであり、こうして低コスト製造が可能である。

20

【0005】

ナカムラ (Nakamura) らに付与された米国特許公報 (特許文献3) は、(A) 異方性溶融物を形成できる100重量部の液晶ポリエステルおよび/または液晶ポリエステルアミドと (B) 0.01~2重量部のオレフィンポリマーとを含有し、15%~100%の溶接強度の保持率を有する液晶ポリマーの造形品であって、優れた熱安定性、機械的性質、寸法安定性および金型離型性を有し、電気および電子関連装置、精密機械関連装置、オフィス関連装置、自動車関連部品のような様々な適用用途に好適である造形品を開示している。

30

【0006】

ジョージ (George) らに付与された米国特許公報 (特許文献4) は、改善された耐摩耗性と減少した摩擦係数とをもたらす、白雲母、タルクおよびカオリナイトのような、無機の高硬度の熱安定性シートシリケートを組成物中へ組み入れることによって実質的に改善することができるポリイミド組成物を開示している。

【0007】

ブルーム (Bloom) に付与された米国特許公報 (特許文献5) は、配合中に環境に優しい、それから製造された造形品に改善された摩擦係数を与えるポリイミドポリマーブレンドであって、少なくとも90%イミド化され、実質的に溶剤なしであり、約30μmまたはそれ未満の平均粒度を有するポリイミドを、少なくとも1つの溶融加工可能な熱可塑性液晶ポリマーまたはポリアミドおよび滑剤とブレンドすることによって提供されるブレンドを開示している。

40

【0008】

ニードハム (Needham) に付与された米国特許公報 (特許文献6) は、ポリ(アリーレンスルフィド)、固体潤滑成分、強化材、およびフィラーを含むベアリングに有用な減摩組成物であって、一般に使用される三酸化アンチモン・フィラーが他の成分と相溶性の、炭酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム水和物、赤色酸化鉄、カーボンブラックまたはケイ藻土の交換フィラーによって全部または一部置換されている組成物を開示している。

【0009】

50

熱可塑性樹脂は成形樹脂をはじめとする様々な用途で使用される。熱可塑性樹脂は、他のポリマーがマッチできなかった望ましい特性（の組合せ）を有するので、様々な用途で使用される。低摩擦係数（COF）がより低い熱発生と用途のための改善された寿命とをもたらすブッシングおよびベアリングにおけるような低摩擦係数が望まれる多くの用途がある。

【 0 0 1 0 】

熱可塑性材料の摩擦係数を 0 . 2 以下まで改善することが望ましい。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】

米国特許第 5 , 9 6 9 , 0 8 3 号明細書

10

【特許文献 2】

米国特許第 5 , 8 4 4 , 0 3 6 号明細書

【特許文献 3】

米国特許第 5 , 8 3 0 , 9 4 0 号明細書

【特許文献 4】

米国特許第 5 , 7 8 9 , 5 2 3 号明細書

【特許文献 5】

米国特許第 5 , 7 0 0 , 8 6 3 号明細書

【特許文献 6】

米国特許第 4 , 1 1 5 , 2 8 3 号明細書

20

【特許文献 7】

米国特許第 3 , 1 7 9 , 6 1 4 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

簡潔に述べると、および本発明の一態様に従って、フィラーを含有する熱可塑性材料を含む組成物であって、前記フィラーが（A）1～20重量%のグラファイト、（B）4～30重量%の炭素繊維、および（C）1～20重量%の雲母を含み、0.20以下の摩擦係数を有する組成物が提供される。

【 0 0 1 3 】

30

本発明の別の態様に従って、フィラーを含有する熱可塑性材料を含む組成物であって、前記フィラーが（A）1～20重量%のグラファイト、（B）4～30重量%の炭素繊維、および（C）1～20重量%の雲母を含み、0.20以下の摩擦係数を有する組成物から製造された物品が提供される。

【 0 0 1 4 】

本発明はその好ましい実施形態に関連して記載されるであろうが、本発明を当該実施形態に限定することを意図されないことは理解されるであろう。それどころか、添付の特許請求の範囲によって画定されるような本発明の精神および範囲内に包含されるかもしれないようなすべての代替案、修正、および等価物をカバーすることが意図される。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【 0 0 1 5 】

（定義）

次の定義は、それらが本明細書および添付の特許請求の範囲との関連でいかに用いられるかに則って参考として提供される。

1 . $PV = \text{圧力} \times \text{速度}$

2 . パレート図は大きさの順に情報を示す棒グラフである。パレート図はシステムに最大累積影響を有する要因を特定するのに用いられる。

3 . 本出願の目的のために、本明細書での実施例またはパレート図で用いられる材料の説明と一致する頭文字を示す次の説明文が提供される。

【 0 0 1 6 】

50

【表 1】

CF	炭素繊維;アモコによって製造されたアモコ [®] VMX26 (ミルにかけられた炭素繊維)
G	グラファイト;4767 合成グラファイト (アズベリー・グラファイト・ミルズ社によって製造された)
M	雲母;エンゲルハルト社 (Engelhard Corp.)によって製造されたアルシブロンズ [®] 10
PP	粒子状ポリイミド;本願特許出願人によって製造されたヴェスベル [®] SP-1

10

【0017】

その教示が参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献7)に記載されるものをはじめとする、広範な種類のポリイミドが本発明に従った使用に好適である。該明細書に記載されたポリイミドは、少なくとも1つのジアミンと少なくとも1つの酸無水物とから製造される。使用することができる好ましいジアミンには、m-フェニレンジアミン(MPD)、p-フェニレンジアミン(PPD)、オキシジアニリン(ODA)、メチレンジアニリン(MDA)、およびトルエンジアミン(TDA)が含まれる。使用することができる好ましい酸無水物には、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、ピフェニル二無水物(BPDA)、無水トリメリット酸(TMA)、無水ピロメリット酸(PMDA)、無水マレイン酸(MA)および無水ナジック酸(NA)が含まれる。

20

【0018】

好ましいポリイミドには、酸無水物とジアミンとの次の組合せから製造されたものが含まれる: BTDA-MPD、MA-MDA、BTDA-TDA-MPD、BTDA-MDA-NA、TMA-MPDおよびTMA-ODA、BPDA-ODA、BPDA-MPD、BPDA-PPD、BTDA-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、およびBTDA-ビス(p-フェノキシ)-p,p'-ピフェニル。本発明で有用な、特に満足なポリイミドは無水ピロメリット酸と4,4'-オキシジアニリン(PMDA-ODA)とから製造されたものである。

30

【0019】

高性能造形品は、射出または圧縮成形を含むがそれらに限定されない好適な熱可塑性樹脂成形操作によって本発明の熱可塑性樹脂から成形される。成形条件は、ポリマー分解および完全に強固な構造物の形成を避けるべく選択されなければならない。

【0020】

本発明での使用のための熱可塑性樹脂には、ポリプロピレン、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリアセタール、ポリカーボネート、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、芳香族ポリエステル、グラフトされたポリフェニレンエーテル樹脂、液晶ポリマーおよびそれらの混合物が含まれる。

40

【0021】

本発明の組成物から製造された物品は本発明の別の実施形態である。典型的な物品はベアリング、ギア、プッシングおよびブラシ洗浄機を含むが、それらに限定されない。

【0022】

本発明は次の実施例によってさらに例示され、実施例では部および百分率は特に明記し

50

ない限り重量による。実施例で摩耗試験片は、記載された組成物の試験ブロックを機械加工することによって調製された。摩耗／摩擦試験ブロックの6.35mm(0.25インチ)幅接触面は、3.5mm(1.38インチ)直径×9.74mm(0.34インチ)幅の金属交合リングの外周にそれがぴったり合うような曲率に機械加工された。ブロックはオープン乾燥され、試験されるまで乾燥剤上方に維持された。

【0023】

摩耗試験はファレックスNo.1リング・アンド・ブロック・ウェア・アンド・フリクション・テスター(Falex No.1 Ring and Block Wear and Friction Tester)を用いて行われた。該装置は米国材料試験協会(ASTM)試験方法D2714に記載されている。秤量した後、乾燥ブロックは回転する金属リングに向かって取り付けられ、それに選択した試験圧力が負荷された。リングの回転速度は所望の速度にセットされた。何の潤滑油も交合面間に使用されなかった。リングはSAE4620スチール、Rc58-63、6-12RMSであった。新しいリングが各試験に使用された。試験が早く終了した摩擦および摩耗が高い場合を除き、試験時間は24時間であった。摩擦力は連続して記録された。試験時間の終わりに、ブロックは取り外され、秤量され、摩耗は摩耗体積について次の計算によって計算された。

10

摩耗指数計算

摩耗指数(cc/時間) = 減量(グラム) / (材料密度(g/cc) × 試験継続期間(時間) × 荷重(kg) × 速度(m/秒))

摩耗指数は上の計算によって求められる。摩耗指数は、樹脂を比較する時には圧力および速度が考慮に入れられるようにする。低い数字が摩耗指数には望ましく、低い数字または狭い範囲が摩擦係数には望ましい。摩擦係数は好ましくは<0.20である。試料が摩耗試験に不合格であったと考えられる場合、何の使用可能な減量も計算できないように試料の溶融が起こり、摩耗試験片はもはや既知の寸法のものではないので、COFは疑わしい。

20

【実施例】

【0024】

T_m(すなわち、溶融温度)および溶融温度の立上りは、ASTM D3418によってデュポン・モデル1090デュアル・サンプル示差走査熱量計(DuPont Model 1090 Dual Sample Differential Scanning Calorimeter)か、TAインスツルメンツ・モデル2010示差走査熱量計(TA Instruments Model 2010 Differential Scanning Calorimeter)かのどちらかを使って25/分の加熱速度を用いて測定した。融点は、示差走査熱量測定法によって測定された時には二次加熱で溶融吸熱のピークとして取られる。

30

【0025】

【表2】

表1 熔融の立上りおよびTm

LCP	立上り (°C)	Tm (°C)
ゼナイト [®] 4000 (本願特許出願人によって製造された)	250	323
ゼナイト [®] 6000 (本願特許出願人によって製造された)	286	337
ゼナイト [®] 7000 (本願特許出願人によって製造された)	285	348
ゼナイト [®] 9100 (本願特許出願人によって製造された)	303	318
スミトモ [®] E5000 (住友によって製造された)	332	399
キシダー(Xydar) [®] RC-210B (ソルベイ・アドバ ンスト・ポリマーズ(Solvay Advanced Polymers), LLC)によって製造された)	351	407
ゼナイト [®] 9900HT (本願特許出願人によって製造された)	364	434

【 0 0 2 6 】

本発明において、非LCPマトリックス材料対LCPマトリックス材料を比較するために表1のLCP材料に加えて、サイペック(Cypek)(登録商標)DS-E(サイテック・インダストリーズ社(Cytect Industries, Inc.)によって製造された)を試験した。サイペック(Cypek)(登録商標)DS-Eはポリエーテルケトンケトン(PEKK)であり、280の熔融温度の立上りおよび307のTmを有する。

【 0 0 2 7 】

(実施例1)

65重量パーセントの液晶ポリエステル(ゼナイト(Zenite)(登録商標)7000)を10重量パーセントの4767合成グラファイト、10重量パーセントのミルにかけたアモコ(Amoco)VMX26炭素繊維、5重量パーセントの雲母(アルシブロンズ(AlsiBronz)(登録商標)10)および10重量パーセントの粒子状ポリイミド樹脂(ヴェスペル(Vespel)(登録商標)SP-1)とブレンドした。ブレンドリングは、ゾーン4および8にベントポートを有する、バレルを320およびダイを335にセットした30mm二軸スクリュウ押出機を用いて成し遂げた。急冷は水スプレーを用いて成し遂げた。ストランドを、標準回転刃カッターを用いてペレットヘカットした。ペレットを170g容量の145トン型締め圧射出成形機を用いて標準6.4mm厚さのASTM(D638)引張試験バーへ成形した。プロフィールは次の通りであった：後方335、中央340、前方340およびノズル345。ブースト1.5秒、射出5秒、保持15秒、射出圧力5.5MPa、ラム速度速い、スクリュウ速度115rpmおよび背圧0.3MPa。

【 0 0 2 8 】

試料を機械加工によって試験片化した。摩耗試験はPV(圧力×速度)で行った。摩耗

試験中に溶融しなかった試料のCOFを取り、その結果を表1に示す。この試料は炭素繊維、雲母、グラファイトおよび粒子状ポリイミドのフィラーを含んでいた。液晶ポリエステル(LCP)中のフィラーのこの組合せは、表1に示すように、本発明の低いCOF(<または=0.2)を提供した。

【0029】

【表3】

表1

試料 No.	PV (MPa-m/秒)	摩耗指数 (cc-秒/m-kg-時) $\times 10^{-6}$	摩擦係数
1	1.75	30.7	0.07
1	2.63	27.4	0.075
1	3.5	溶融	溶融

10

【0030】

(実施例2)

20

実施例1で使用したフィラーと摩擦係数(COF)との関係を測定するために統計的にデザインした実験を用いた。様々なフィラー量を変えたことを除いて、実施例1で用いたのと同じ試料調製法を実施例2で用いた。4中点および2レベルの反復の32実験、4変数スクリーニングデザインを用いた。各フィラー成分は0~12重量パーセントにセットし、ここで全フィラー含有率は48重量%を超えなかった。様々な組成物を1.75MPa-m/秒のPVで摩擦について測定した。試料が試験の全24時間生き残らなかった場合でさえ摩擦係数について値を得た。表2は、配合および各試料に関して行った2つの摩耗試験の摩擦係数(COF)を記録する。

【0031】

【表4】

30

表2

試料 No.	PP	G	CF	M	COF 実験 1	COF 実験 2
2	0	0	0	0	0.36	0.41
3	12	0	0	0	0.77	0.51
4	0	12	0	0	0.4	0.42
5	0	0	12	0	0.21	0.24
6	0	0	0	12	0.37	0.32
7	12	0	0	0	0.31	0.41
8	0	12	0	0	0.67	0.53
9	0	0	12	0	0.08	0.11
10	0	0	0	12	0.48	0.4
11	12	0	0	12	0.29	0.46
12	0	12	0	12	0.39	0.44
13	6	6	6	6	0.34	0.063
14	0	0	12	12	0.33	0.23
15	12	12	0	0	0.38	0.34
16	12	0	12	0	0.27	0.39
17	6	6	6	6	0.35	0.046
18	0	12	12	0	0.1	0.23
19	12	12	12	12	0.03	0.025
20	12	12	0	0	0.37	0.49
21	12	0	0	12	0.34	0.38
22	0	12	0	12	0.32	0.22
23	6	6	6	6	0.34	0.02
24	12	0	12	0	0.14	0.15
25	0	12	12	0	0.09	0.25
26	0	0	12	12	0.04	0.038
27	6	6	6	6	0.35	0.026
28	12	12	12	0	0.074	0.25
29	12	0	12	12	0.06	0.23
30	0	12	12	12	0.06	0.058
31	12	12	0	12	0.29	0.31
32	12	12	12	0	0.074	0.19
33	12	12	0	12	0.31	0.31
34	12	0	12	12	0.37	0.06
35	0	12	12	12	0.04	0.055
36	12	12	12	12	0.03	0.042
37	0	0	0	0	0.35	0.36

10

20

30

40

【 0 0 3 2 】

このデータを用いて、様々な成分の影響を計算し、チャート 1 のパレート図に表す。チ

50

チャート1のパレート図は、表2に示す統計的に測定されたデータからフィラー（横軸）および摩擦係数への影響（縦軸）をプロットしている。チャート中の水平ラインは、0.04の計算された信頼管理限界（CCL）を示す。0.04のCCLより上の影響は重要であると考えられる。図に示すように、フィラーとしての炭素繊維（CF）の存在が低摩擦係数（例えば0.20未満またはそれに等しい）を得るために決定的に重要である。雲母（M）およびグラファイト（G）もまた、それらの値がパレート図からCCLより大きいので、重要であると考えられる。さらに、PP（粒子状ポリイミド）とG（グラファイト）との組合せもまた、摩擦係数を決定するためのフィラーとして重要であると判断される。

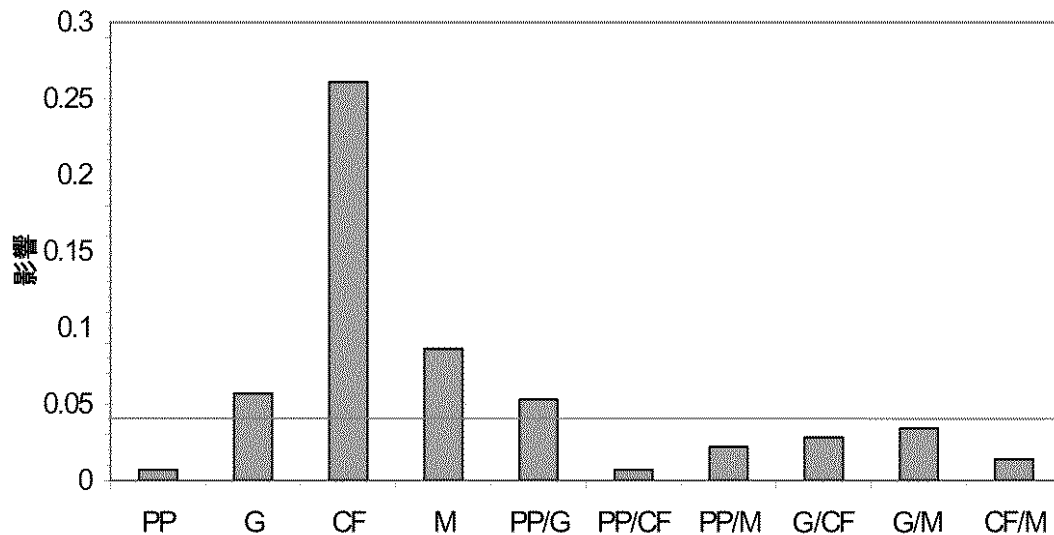
【0033】

10

【表5】

チャート1

摩擦係数についてのパレート図



20

30

【0034】

下の線形モデルはこの関係を表し、重要な成分の所与のレベルについてCOFを予測するのに用いることができる。

予測COF = 0.274 - 0.033（グラファイト） - 0.128（炭素繊維） - 0.039（雲母） - 0.024（ポリイミド/グラファイト）

【0035】

上の方程式の各ファクターは -1 ~ +1 の範囲のコード化された値を有し、ここで各成分のレベルは、+1 = 12重量%および -1 = 0重量%のように整数によって表される。この方程式は、所望の摩擦係数を達成するためのフィラーレベルを統計的に決定するために本発明で用いられる。

40

【0036】

（実施例3）

実施例1で用いたのと同じ試料調製法を実施例3で用いた。75重量パーセントの液晶ポリエステル（デュポン（DuPont）ゼナイト（Zenite）（登録商標）7000）を10重量パーセントの4767合成グラファイト、10重量パーセントのミルにかけたアモコ（Amoco）（登録商標）VMX26炭素繊維、および5重量パーセントの雲母（アルシブロンズ（AlsiBronz）（登録商標）10）とブレンドした（試料38）。この試料No. 38について摩耗試験は1.75MPa・m/秒で行い、 30.4×10^{-6} cc・秒/m・kg・時の摩耗指数および0.115の摩擦係数をもたらした。

50

実施例 2 の方程式によって予測される値は 0 . 0 9 8 である。(注意 : 実施例 2 で上に記載したモデルおよび表 2 は、実施例 3 の樹脂に基づいている。モデルは樹脂および / またはフィラーの範囲の変更について修正される必要がある。)

【 0 0 3 7 】

(実施例 4)

実施例 1 で用いたのと同じ試料調製法を用いた。6 5 重量パーセントのポリエーテルケトンケトン (サイペック (C y p e k) (登録商標) D S - E) を 1 0 重量パーセントの 4 7 6 7 合成グラファイト、1 0 重量パーセントのミルにかけたアモコ (A m o c o) (登録商標) V M X 2 6 炭素繊維、1 0 重量パーセントの粒子状ポリイミド樹脂 (ヴェスベル (V e s p e l) (登録商標) S P - 1) および 5 重量パーセントの雲母 (アルシブロンズ (A l s i b r o n z) (登録商標) 1 0) とブレンドした (試料 3 9) 。加工条件は実施例 1 で用いたものに似ており、成形された部分がその非晶質特性を保持するようにであった。この試料 No . 3 9 について摩耗試験は 1 . 4 M P a - m / 秒で行い、 19.2×10^{-6} cc - 秒 / m - k g - 時の摩耗指数および 0 . 1 2 4 の摩擦係数をもたらした。

【 0 0 3 8 】

(実施例 5)

6 5 重量パーセントの液晶ポリエステル (デュボン・ゼナイト (Z e n i t e) (登録商標) 9 9 0 0 H T) を 1 0 重量パーセントの 4 7 6 7 合成グラファイト、1 0 重量パーセントのミルにかけたアモコ (A m o c o) (登録商標) V M X 2 6 炭素繊維、5 重量パーセントの雲母 (アルシブロンズ (A l s i b r o n z) (登録商標) 1 0) および 1 0 重量パーセントの粒子状ポリイミド樹脂 (ヴェスベル (V e s p e l) (登録商標) S P - 1) とブレンドした。ブレンディングは、ゾーン 8 にベントポートを有する、バレルをゾーン 2 ~ 5 については 3 9 0 、ゾーン 6 ~ 9 については 3 8 5 およびダイを 4 1 0 にセットした 3 0 mm 二軸スクリー押出機を用いて成し遂げた。急冷は水スプレーを用いて成し遂げた。ストランドを、標準回転刃カッターを用いてペレットへカットした。ペレットを 1 7 0 g 容量の 1 4 5 トン型締め圧射出成形機を用いて標準 6 . 4 mm 厚さの A S T M (D 6 3 8) 引張試験バーへ成形した。プロフィールは次の通りであった : 後方 3 7 0 、中央 4 0 0 、前方 4 0 5 およびノズル 4 0 5 。金型を 1 3 0 にセットした。射出条件はブースト 1 秒、射出 1 5 秒、保持 1 5 秒、射出圧力 3 . 4 M P a 、ラム速度速い、スクリー速度 1 2 0 r p m および背圧最小であった。

【 0 0 3 9 】

試料を機械加工によって試験片化した。摩耗試験は表 3 に示す P V (圧力 × 速度) で行った。得られた C O F はまた 0 . 2 0 の C O F 未満であることが表 3 に示される。さらに、C O F は、ジョージらに付与された米国特許公報 (特許文献 4) の先行技術におけるように、P V と共に変化しない。

【 0 0 4 0 】

【 表 6 】

表3

試料 No.	PV (MPa-m/秒)	摩耗指数 (cc-秒/m-kg-時) $\times 10^{-6}$	摩擦係数
40	1.75	23.6	0.14
40	3.5	25.2	0.13

【 0 0 4 1 】

(実施例 6)

実施例 1 で用いたのと同じ試料調製法を本実施例で用いた。6 5 重量パーセントの液晶

ポリエステル（デュポン・ゼナイト（Zenite）（登録商標）7000）を10重量パーセントの4767合成グラファイト、10重量パーセントの表4の「繊維製造業者」および「繊維タイプ」列に示した繊維、5重量パーセントの雲母（アルシブロンズ（AlsiBronz）（登録商標）10）および10重量パーセントの粒子状ポリイミド樹脂（ヴェスベル（Vespele）（登録商標）SP-1）とブレンドした。

【0042】

加工条件は実施例1で用いたものに似ていた。摩耗試験を1.75MPa・m/秒で行い、COFを表4に報告する。その高い摩耗指数に基づき、試料No.44は摩耗試験に不合格であった試料であると考えられ、従ってその摩擦係数は信頼できない。

【0043】

【表7】

10

表4

試料 No.	繊維 製造業者	繊維タイプ	摩耗指数 (cc-秒 s/m-kg-時) $\times 10^{-6}$	摩擦係数
41	アモコ	VMX 26 炭素繊維	3.8	0.064
42	クレハ (Kureha)	グラファイト 化繊維 M-207S	10.9	0.034
43	クレハ (Kureha)	グラファイト 化繊維 M-2007S	15.9	0.042
44	本願特許出願人	ノメックス®	227	0.18
45	ゾルテック	パネックス 33、 8.2 mm に 切り刻まれた 炭素繊維	40.3	0.18

20

30

【0044】

（実施例7）

実施例1で用いたのと同じ試料調製法を用いた。液晶ポリエステル（ゼナイト（Zenite）（登録商標）7000）を表5に記録するような様々な重量パーセントの粒子状ポリイミド樹脂（ヴェスベル（Vespele）（登録商標）SP-1）、グラファイト（4767合成）、雲母（アルシブロンズ（AlsiBronz）（登録商標）10）および炭素繊維（ゾルテックによって製造されたパネックス33MF）とブレンドした。加工条件は実施例1で用いたものに似ていた。摩耗試験を1.75MPa・m/秒で行い、表5に報告する。

40

【0045】

【表8】

表5

試料No.	ホリイミト (%)	グラファイト (%)	炭素繊維 (%)	雲母 (%)	摩耗指数 (cc-秒/m-kg-時) $\times 10^{-6}$	摩擦係数
46	0	10	10	10	20.1	0.14
47	10	10	10	5	27.4	0.17
48	0	20	10	10	24.3	0.17
49	0	10	20	10	57.6	0.21
50	0	10	10	20	39.2	0.17
51	15	10	10	5	54.0	0.18
52	0	10	30	10	42.0	0.18

【 0 0 4 6 】

(実施例 8)

実施例 1 で用いたのと同じ試料調製法を実施例 8 で用いた。65 重量パーセントの液晶ポリエステル（ゼナイト（Zenite）（登録商標）7000）を10 重量パーセントの粒子状ポリイミド樹脂（ヴェスベル（Vespeil）（登録商標）SP-1）、10 重量パーセントのアズベリー・グラファイト・ミルズ社（Asbury Graphite Mills, Inc）によって製造されたM990天然グラファイト、10 重量パーセントのミルにかけたパネックス33MF炭素繊維（ゾルテック（Zoltek）によって製造された）、および5 重量パーセントの雲母（アルシブロンズ（AlsiBronz）（登録商標）10）とブレンドした（試料53）。摩耗試験を1.75MPa・m/秒で行い、試料No. 53は 45.9×10^{-6} cc・秒/m・kg・時の摩耗指数および0.18の摩擦係数をもたらした。

【 0 0 4 7 】

それ故、本明細書で前に述べられた目標および利点を完全に満たす0.20以下の低摩擦係数を提供するための炭素繊維、雲母およびグラファイトならびに場合により粒子状ポリイミドを含有する組成物が本発明に従って提供されたことは明らかである。本発明はその具体的な実施形態に関連して記載されてきたが、多くの代替案、修正および変形が当業者には明らかであろうことは明白である。従って、添付された特許請求の範囲の精神および広い範囲内に入るすべてのかかる代替案、修正および変形を包含することが意図される。

なお、本発明の好ましい態様には以下のものが含まれる。

1. フィラーを含有する熱可塑性材料を含む組成物であって、前記フィラーが（A）1～20 重量%のグラファイト、（B）10～30 重量%の炭素繊維、および（C）1～20 重量%の雲母を含み、0.20以下の摩擦係数を有することを特徴とする組成物。
2. （D）0～15 重量%の粒子状ポリイミドをさらに含むことを特徴とする1に記載の組成物。
3. 前記熱可塑性材料が45～92 重量%を構成することを特徴とする2に記載の組成物。
4. 前記熱可塑性材料が好ましくは50～86 重量%を構成することを特徴とする3に記載の組成物。
5. 前記熱可塑性材料が最も好ましくは65～70 重量%を構成することを特徴とする4に記載の組成物。
6. 前記熱可塑性材料が液晶ポリエステル（LCP）、ポリイミドまたはポリエーテルケ

トンケトン（PEKK）を含むことを特徴とする１または２に記載の組成物。

７．前記炭素繊維が約１／３インチ（８．２mm）の長さを有して切り刻まれていることを特徴とする１または３に記載の組成物。

８．前記炭素繊維が好ましくはミルにかけられ、そして少なくとも１５０マイクロメートルの平均長さを有することを特徴とする７に記載の組成物。

９．１～８のいずれか１項に記載の組成物から製造された物品。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョイ ソーヤー ブルーム

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン カントリー ゲーツ ドライブ
29

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特表2006-515638(JP,A)

特開2002-005316(JP,A)

特開昭60-228558(JP,A)

特開平08-048887(JP,A)

特開平07-268126(JP,A)

特開平07-228883(JP,A)

特表2004-536922(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101/00

C08K 3/00

C08K 7/00

C08L 79/00