

(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
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190370 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 299/02 (2006.01) **C08J 5/24** (2006.01)
B29C 43/34 (2006.01) **B29K 79/00** (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) **B29K 105/12** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015222

(22) 国際出願日: 2018年4月11日(11.04.2018)

(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 2017-078916 2017年4月12日(12.04.2017) JP

(71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス株式会社(TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 榎戸 俊文 (ENOKIDO, Toshinori); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 渡辺 和伸(WATANABE, Kazunobu); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 瀬上 幸太(SEGAMI, Kouta); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 小林 祐介(KOBAYASHI, Yusuke); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION HAVING HIGH FILLER CONTENT AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: フィラー高含有組成物及び成形体の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition that can be compression-molded at low pressure despite the very low ratio in which an addition-reaction-type polyimide resin is used, the resulting fiber-reinforced molded article having exceptional sliding performance and shape stability during molding. This composition is characterized in containing 40 to 350 parts by weight of functional fibers and 100 to 600 parts by weight of an inorganic microparticulate filler having an average particle diameter of less than 15 μ m relative to 100 parts by weight of an addition-reaction type polyimide resin.

(57) 要約: 本発明の目的は、付加反応型ポリイミド樹脂の使用割合が大幅に低減されているにもかかわらず、低圧力での圧縮成形が可能であると共に、得られる繊維強化成形体の摺動性能及び成形時の形状安定性に優れた組成物を提供することである。本発明の組成物は、付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対して、40～350重量部の機能性繊維、及び100～600重量部の平均粒子径が15 μ m未満の微粒子無機充填材が含有されて成ることを特徴とする。



WO 2018/190370 A1

明 細 書

発明の名称： フィラー高含有組成物及び成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化ポリイミド樹脂組成物に関するものであり、より詳細には、ポリイミド樹脂の使用量が低減され経済性に優れていると共に、成形体への成形性にも優れたフィラー高含有組成物、及びこの組成物を用いて成る摺動性能に優れた成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭素繊維等の機能性繊維を樹脂に配合して成る繊維強化樹脂から成る成形体は、耐候性、機械的強度、耐久性等の特性に優れていることから、自動車、航空機等の輸送機材、土木・建設材料、スポーツ用品等の用途に広く使用されている。

例えば、下記特許文献１には、炭素繊維等のバインダーとして特定の芳香族ポリイミドオリゴマーを用いた摩擦材用樹脂組成物から成る摩擦材が提案されており、この摩擦材においては、従来、摩擦材のバインダーとして好適に使用されていたフェノール樹脂を用いた場合に比べて、バインダー自身の耐熱性や機械的特性が優れ、成形性が良好であることが記載されている。

更に下記特許文献２には、特定の熱伝導率を有する炭素繊維を１０～７０重量％含む炭素繊維強化合成樹脂から成る転動体が提案されている。

[0003] このような繊維強化樹脂成形体を軸受け等の摺動性部材として用いる場合には、強度、剛性等の機械的強度が高いこと、動摩擦係数が小さく摩耗量が少ないこと、更に限界ＰＶ値が高いこと等の特性が要求されており、機械的強度、耐熱性及び耐久性に優れ、また樹脂の含浸性に優れた付加反応型ポリイミド樹脂をマトリックス樹脂として用いることが望まれている。

付加反応型ポリイミド樹脂として、トランスファー成形（ＲＴＭ）と樹脂圧入（ＲＩ）によって炭素繊維強化コンポジットを製造可能な高機能の付加反応型ポリイミド樹脂も提案されている（特許文献３）。

上述した繊維強化樹脂成形体のマトリックス樹脂として、付加反応型ポリイミド樹脂を用いる場合、優れた耐熱性、耐久性及び機械的強度が得られるとしても、得られた成形体に反りが生じてしまい、摺動性部材としては実用に供することができないという問題があった。

[0004] このような問題を解決するために、本発明者等は、付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマーの熔融粘度を増大させることにより、機能性繊維を付加反応型ポリイミド樹脂中に沈降偏在させることなく均一分散させることを可能にし、反り変形のない繊維強化樹脂成形体の製造方法を提案した（特許文献4及び5）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2009-242656号公報
特許文献2：特開2011-127636号公報
特許文献3：特表2003-526704号公報
特許文献4：特開2016-60914号公報
特許文献5：特開2016-60915号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記製造方法により成形された繊維強化樹脂成形体は、耐熱性、耐久性及び機械的強度に優れた付加反応型ポリイミド樹脂をマトリックス樹脂とし、成形体中に機能性繊維が均一に分散された状態で架橋硬化されて成形されていることから、反り等のゆがみがなく、摺動性部材として好適に使用できる。

その一方、付加反応型ポリイミド樹脂は非常に高価な樹脂であることから、付加反応型ポリイミド樹脂の使用量を低減してコストダウンを図ることも望まれている。しかしながら、付加反応型ポリイミド樹脂の使用量を低減するためにフィラー量を増加すると成形性が低下し、成形のために高い圧力を

要することから成形設備への負荷が大きくなってしまおうと共にエネルギーコストも大きくなり、十分に経済性を向上できない。またフィラーとして、炭素繊維、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、グラファイト等を多量に添加すると、樹脂の含浸不良を生じさせ成形体の強度や硬さが低下してしまい、繊維強化成形体の性能を損なうことになる。

[0007] また上述した特許文献 1 に記載された摩擦材においても、付加反応型ポリイミド樹脂に対して、機能性繊維や無機充填材が配合されているが、機能性繊維が偏在することに加え、均一な性能を有する成形体を成形することが困難であるという問題を有している。

特許文献 1 における実施例 2 では、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アラミド繊維を付加重合型ポリイミド樹脂に高含有量で配合しているが、炭酸カルシウムの平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ と大きいこと、各フィラーの密度差が異なること、加熱溶融混練行程を経ていないことから成形後の組成物中のフィラーの偏在が発生するという問題がある。一方、本発明では、平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 未満の微粒子無機充填材、機能性繊維及び付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマー（イミドオリゴマー）を加熱溶融混練することで、圧縮成形後の組成物中のフィラーの偏在をなくすことや所望の寸法通りの成形品を得ることが可能である。また、特許文献 1 の実施例 2 の組成は自動車のブレーキパッドのような積極的に摩擦抵抗を増大させ機械動作を抑制する部材用途が想定されるのに対し、本発明は、滑り抵抗を下げることを目的とした部材を想定している。

[0008] 従って本発明の目的は、付加反応型ポリイミド樹脂の使用割合が大幅に低減されているにもかかわらず、低圧力での圧縮成形が可能であると共に、摺動性能や素材の硬度、或いは寸法精度等に優れたフィラー高含有組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、上記組成物を用いて、優れた摺動性能を有する繊維強化ポリイミド樹脂成形体を低圧力で圧縮成形可能な製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明によれば、付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対して、40～350重量部の機能性繊維、及び20～300重量部の平均粒子径が15 μ m未満の微粒子無機充填材が含有されて成ることを特徴とする組成物が提供される。

本発明の組成物においては、

1. 前記付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対する前記機能性繊維及び無機充填材の合計含有量が、100～600重量部であること、
 2. 前記機能性繊維が、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維の何れか1種以上であること、
 3. 前記機能性繊維が、平均繊維長50～6000 μ m、平均繊維径5～20 μ mの炭素繊維であること、
 4. 前記微粒子無機充填材が、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、花崗岩、酸化マグネシウムの少なくとも1種以上であること、
- が好適である。

[0010] 本発明によればまた、上記組成物から成る成形体の製造方法であって、前記付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマー、機能性繊維及び微粒子無機充填材を付加反応型ポリイミド樹脂の融点以上の温度で混練する分散混練工程、分散混練工程を経た混合物を付加反応型ポリイミド樹脂の熱硬化温度以上の温度条件下で加圧賦型する賦型工程、とから成ることを特徴とする成形体の製造方法が提供される。

本発明の成形体の製造方法においては、前記賦型工程が、圧縮成形により行われることが好適である。

尚、本明細書において、単に「微粒子無機充填材」というときも「平均粒子径が15 μ m未満の微粒子無機充填材」を意味する。

発明の効果

[0011] 本発明の組成物においては、付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対して、機能性繊維を40～350重量部、更に微粒子無機充填材を20～3

00重量部の量で配合することにより、組成物中の付加反応型ポリイミド樹脂の含有割合を低減することが可能になり、コストダウンを図ることが可能になる。また付加反応型ポリイミド樹脂の配合量が低減されることに伴い、成形体としたときの熱膨張が抑制され、寸法精度を向上できることから、金属部材等との組み付けも容易になる。

また平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 未満の微粒子無機充填材を配合することによって、成形性を低下させることなく、低圧力での圧縮成形も可能になると共に、得られる成形体に適度な硬度を付与することも可能になる。

更に本発明の組成物から成る成形体は、耐摩耗性に優れており、また摺動時の摩擦熱による樹脂の溶融・焼き付き等による動摩擦係数の増大や温度上昇等による成形体の異常摩耗等もなく、摺動性能に優れている。

更にまた微粒子無機充填材として、モース硬度が $0.5\sim 4$ の範囲にあるものを使用することにより、摺動部材としたときに、微粒子無機充填材は相手材を傷つけることなくすり潰され、付加反応型ポリイミド樹脂でコーティングされた機能性繊維を相手材へ移着させ、滑り性を向上することが可能になる。

[0012] 本発明の成形体の製造方法においては、上述したとおり、低圧での圧縮成形が可能であることから、設計通りの厚みに成形品を成形することが可能であり、寸法精度にも優れている。また、付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対して、機能性繊維及び微粒子無機充填材が100～600重量部の合計量で含有されている組成物を用いることから、付加反応型ポリイミド樹脂が機能性繊維及び微粒子無機充填材中に含浸してこれらのバインダーとなり、機能性繊維及び微粒子無機充填材が樹脂中に沈降偏在することなく均一に分散された状態で架橋硬化でき、その結果、反り等のゆがみのない摺動部材として好適な成形体を製造できる。

更に、機能性繊維及び微粒子無機充填材の添加量によっては、組成物の粘度調整工程を省略することもでき、生産性に優れている。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例における耐摩耗性評価（比摩耗量）の測定方法を説明するための図である。

[図2]実施例における所望厚みに対する成形品厚みの厚み乖離（％）の測定方法を説明するための図である。

[図3]実施例1により得られた成形品の電子顕微鏡による断面観察写真である。

[図4]実施例3により得られた成形品の電子顕微鏡による断面観察写真である。

発明を実施するための形態

[0014] [組成物]

本発明の組成物は、付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対して、40～350重量部の機能性繊維、及び20～300重量部の平均粒子径が15 μ m未満の微粒子無機充填材が含有されて成ることを特徴とする。

上記組成物においては、機能性繊維及び微粒子無機充填材の合計量が、組成物中100～600重量部、特に150～400重量部の量で含有されていることが好適である。機能性繊維及び微粒子無機充填材の合計量が上記範囲よりも多い場合には、成形体としたときに組成物中に空隙が生じ、その結果成形体が膨張してしまい、所望の厚み（設計厚み）に対する厚みの乖離（％）が大きくなるおそれがある。一方上記範囲よりも機能性繊維及び微粒子無機充填材の合計量が少ない場合には、上記範囲にある場合に比してポリイミド樹脂の使用量が多いことからコストアップにつながるおそれがある。

[0015] [付加反応型ポリイミド樹脂]

本発明においては、繊維強化ポリイミド成形体を構成する組成物のマトリックスとなるポリイミド樹脂として、付加反応型ポリイミド樹脂を用いることが重要な特徴である。

本発明に用いる付加反応型ポリイミド樹脂は、末端に付加反応基を有する芳香族ポリイミドオリゴマーから成り、従来公知の製法により調製したものを使用することができる。例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物、芳香

族ジアミン、及び分子内に付加反応基と共に無水物基又はアミノ基を有する化合物を、各酸基の当量の合計と各アミノ基の合計とをほぼ等量となるように使用して、好適には溶媒中で反応させることによって容易に得ることができる。

反応の方法としては、100℃以下、好適には80℃以下の温度で、0.1～50時間重合してアミド酸結合を有するオリゴマーを生成し、次いでイミド化剤によって化学イミド化する2工程からなる方法；上記方法でオリゴマーを生成した後140～270℃程度の高温で加熱して熱イミド化する2工程からなる方法；或いは始めから140～270℃の高温で、0.1～50時間重合・イミド化反応を行わせる1工程からなる方法；を例示できる。

これらの反応で用いる溶媒としては、これに限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、γ-ブチラクトン、N-メチルカプロラクタム等の有機極性溶媒を好適に使用できる。

[0016] 本発明において、芳香族イミドオリゴマーの末端の付加反応基は、成形体を製造する際に、加熱によって硬化反応（付加重合反応）を行う基であれば特に限定されないが、好適に硬化反応を行うことができること、及び得られた硬化物の耐熱性が良好であることを考慮すると、フェニルエチニル基、アセチレン基、ナジック酸基、及びマレイミド基からなる群から選ばれるいずれかの反応基であることが好適である。特にフェニルエチニル基は、硬化反応によるガス成分の発生がなく、しかも得られた成形体の耐熱性に優れていると共に機械的な強度にも優れていることから特に好適である。

これらの付加反応基は、分子内に付加反応基と共に無水物基又はアミノ基を有する化合物が、芳香族イミドオリゴマーの末端のアミノ基又は酸無水物基と反応することにより導入される。該反応はイミド環を形成する反応であることが好適である。

分子内に付加反応基と共に無水物基又はアミノ基を有する化合物としては、例えば4-（2-フェニルエチニル）無水フタル酸、4-（2-フェニル

エチニル) アニリン、4-エチニル-無水フタル酸、4-エチニルアニリン、ナジック酸無水物、マレイン酸無水物等を好適に使用することができる。

[0017] 末端に付加反応基を有する芳香族イミドオリゴマーを構成するテトラカルボン酸成分としては、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも一つのテトラカルボン酸二無水物を例示することができ、特に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を好適に使用することができる。

[0018] 末端に付加反応基を有する芳香族イミドオリゴマーを構成するジアミン成分としては、これに限定されないが、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、2, 6-ジエチル-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ジエチル-2-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン等のベンゼン環を1個有するジアミン；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(2, 6-ジエチル-4-アミノフェノキシ)メタン、ビス(2-エチル-6-メチル-4-アミノフェニル)メタン、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-エチル, 6-メチルアニリン)、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン等のベンゼン環を2個有するジアミン；1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

ン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等のベンゼン環を3個有するジアミン；2, 2-ビス[4-[4-アミノフェノキシ]フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-[4-アミノフェノキシ]フェニル]ヘキサフルオロプロパン等のベンゼン環を4個有するジアミン；等を単独、或いは複数種混合して使用することができる。

[0019] これらの中でも、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンからなる群から選ばれる少なくとも二つの芳香族ジアミンによって構成された混合ジアミンを用いることが好適である。

特に、1, 3-ジアミノベンゼンと1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとの組み合わせからなる混合ジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの組み合わせからなる混合ジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとの組み合わせからなる混合ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとの組み合わせからなる混合ジアミン、及び2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとの組み合わせからなる混合ジアミンを使用することが、耐熱性と成形性の点から好適である。

[0020] 本発明で用いる末端に付加反応基を有する芳香族イミドオリゴマーは、イミドオリゴマーの繰返し単位の繰返し数が、0~20、特に1~5であることが好適であり、GPCによるスチレン換算の数平均分子量が、10000以下、3000以下であることが特に好適である。繰返し単位の繰返し数が上記範囲にあることにより、熔融粘度が適切な範囲に調整されて、機能性繊維を均一に混合することが可能になる。また高温で成形する必要がなく、成形性に優れていると共に、耐熱性、機械的強度に優れた成形体を提供すること

が可能になる。

繰返し単位の繰返し数の調整は、芳香族テトラカルボン酸二無水物、芳香族ジアミン、及び分子内に付加反応基と共に無水物基又はアミノ基を有する化合物の割合を変えることにより行うことができる。分子内に付加反応基と共に無水物基又はアミノ基を有する化合物の割合を高くすることにより、低分子量化して繰返し単位の繰返し数は小さくなり、この化合物の割合を小さくすると、高分子量化して繰返し単位の繰返し数は大きくなる。

[0021] 付加反応型ポリイミド樹脂には、目的とする成形体の用途に応じて、難燃剤、着色剤、滑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、充填材等の樹脂添加剤を公知の処方に従って配合することができる。

[0022] [機能性繊維]

本発明において、上述した付加反応型ポリイミド樹脂中に分散させる機能性繊維としては、従来公知の物を使用することができ、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、金属繊維等を使用することができるが、特に炭素繊維を好適に用いることができる。

中でも、平均繊維長が $50 \sim 6000 \mu\text{m}$ 及び平均繊維径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある炭素繊維を特に好適に使用することができる。上記範囲よりも平均繊維長が短い場合には、炭素繊維の強化材としての効果を十分に得ることができず、その一方上記範囲よりも長いとポリイミド樹脂中での分散性に劣るようになる。また上記範囲よりも平均繊維径が細い場合には、取扱い性に劣ると共に高価であり、一方上記範囲よりも平均繊維径が太い場合には機能性繊維の沈降速度が増大して、機能性繊維が偏在しやすくなるおそれがあると共に、繊維の強度が低下する傾向があり、強化材としての効果を十分に得られないおそれがある。

[0023] 機能性繊維の含有量は、成形体の摺動性能及び成形時の反り発生に重大な影響を有しており、本発明においては、機能性繊維は、前述したとおり、付加反応型ポリイミド100重量部に対して40～350重量部、特に50～250重量部の量で含有されていることが、優れた摺動性能を有すると共に

、反りがなく優れた形状安定性を有する成形体を得る上で好適である。上記範囲よりも機能性繊維の量が少ないと、耐摩耗性に劣るようになり、摺動性が低下するおそれがある。また成形体の反りの発生が増大するおそれもある。一方上記範囲よりも機能性繊維の量が多くても、上記範囲にある場合に比して耐摩耗性が劣るようになり、摺動性が低下するおそれがある。また過度の増粘が生じ、賦型できないおそれがある。

[0024] [微粒子無機充填材]

本発明においては、上記機能性繊維と共に、平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 未満、特に $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にある微粒子の無機充填材が、前述したとおり、付加反応型ポリイミド樹脂 100 重量部に対して、 $20\sim 300$ 重量部、特に $25\sim 250$ 重量部の量で含有されていることが、組成物の成形性を損なうことなく、付加反応型ポリイミド樹脂の使用量を低減させる上で重要である。尚、本発明において、平均粒子径は、ブレン空気透過装置を用いた空気透過法にて測定された比表面積をもとに算出された値である。

本発明においては、平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 未満である限り種々の微粒子無機充填材を使用することができ、これに限定されないが、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、花崗岩、アルミナ、酸化マグネシウム、ジルコニア等を例示することができる。また、摺動部材においてはモース硬度が $0.5\sim 4$ の範囲にある無機充填材であることが好適であり、炭酸カルシウムを特に好適に使用することができる。

[0025] [その他]

本発明の組成物においては、上述した機能性繊維及び微粒子無機充填材以外に、グラファイト、二硫化モリブデン、カーボンブラック等の微細炭素系材料、アルミ粉、銅粉等の金属粉、PTFE等の材料の少なくとも一種を更に含有することもできる。上記材料は、付加反応型ポリイミド 100 重量部に対して $1\sim 150$ 重量部、特に $2\sim 100$ 重量部の量で含有できる。これらの材料を上記範囲で配合することにより、付加反応型ポリイミド樹脂の粘度を上昇して、機能性繊維の分散状態を維持できると共に、摺動性を向上さ

せることもできる。

更に無機材料を配合することによって、組成物の熱伝導性が向上し、摺動部材として使用する際に摩擦による熱を系外に逃しやすくなる。

[0026] [成形体の製造方法]

本発明の成形体の製造方法は、付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマー（イミドオリゴマー）と機能性繊維及び微粒子無機充填材を付加反応型ポリイミド樹脂の融点以上、熱硬化開始温度以下の温度で混練する分散混練工程（A）と、分散混練工程を経た混合物を反応型ポリイミド樹脂の熱硬化開始温度以上の温度条件下で加圧賦形する賦形工程（B）からなる。

前述したとおり、付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマーは溶融粘度が低いことから、従来は上記分散混練工程（A）と賦形工程（B）の間に、粘度調整工程を設け、プレポリマーの溶融粘度を上昇させることにより、プレポリマー中での機能性繊維の偏在を防止していたが、本発明の組成物においては、微粒子無機充填材を配合することにより、付加反応型ポリイミド樹脂の含有量が低減されていることから、機能性繊維に含浸されたプレポリマーを、機能性繊維にコーティングされた状態で架橋硬化することが可能であり、機能性繊維が偏在してしまうというおそれが少ないことから、粘度調整工程は必ずしも必要とされない。また、グラファイト等の増粘効果を有する無機材料が添加されている場合にも粘度調整工程は必要としない。

[0027] しかしながら、組成物中の付加反応型ポリイミド樹脂の含有割合が本発明で規定する上限付近にある場合やプレポリマーの溶融粘度が低すぎる場合等、樹脂漏れを引き起こさないためにも、プレポリマーの溶融粘度を所望の範囲に上昇させた方がよい場合もある。このような場合には、賦形工程時に、反応型ポリイミド樹脂の熱硬化開始温度以上の温度で一定時間保持することにより混練物の粘度を必要に応じて上昇させて樹脂漏れを抑制できる粘度に調整してもよい。また、上記粘度調整工程を、分散混練工程（A）と賦形工程（B）の間に有することも勿論できる。

[0028] [分散混練工程]

付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマー（イミドオリゴマー）と機能性繊維及び微粒子無機充填材を付加反応型ポリイミド樹脂の融点以上の温度で加熱しプレポリマーを溶融しながら混練し、付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマー（イミドオリゴマー）と機能性繊維及び微粒子無機充填材の混合物を得る。この際、前述したとおり、付加反応型ポリイミド100重量部に対して機能性繊維を40～350重量部、特に50～250重量部の量で用い、微粒子無機充填材を20～300重量部、特に25～250重量部の量で用いる。また上述した「その他」の材料を上述した量配合することもできる。

プレポリマー、機能性繊維及び微粒子無機充填材の混練は、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等の従来公知の混合機を用いることもできるが、機能性繊維の破断を抑制すると共に分散させることが重要であることから、バッチ式の加圧ニーダー（混練機）を用いることが特に好適である。

[0029] 本発明においては、分散混練工程を経た前記混合物を冷却固化した後、所定の大きさの塊状にしておくことが望ましい。これにより、機能性繊維及び微粒子無機充填材がプレポリマーに分散した混合物を経時保管することが可能になり、取扱い性も向上する。

[0030] [賦形工程]

分散混練工程、または必要により行われる粘度調整工程を経た前記混合物は、用いるポリイミド樹脂の熱硬化開始温度以上の温度条件下で賦形し、所望の形状の成形体として成形される。

また、粘度調整工程は前記混合物に用いるポリイミド樹脂の熱硬化開始温度近傍 $310 \pm 10^{\circ}\text{C}$ の温度で5～30分間金型内で保持することで、前記混練物を増粘し、樹脂漏れの抑制が可能となる。

尚、賦形は、成形型に導入された混合物を加圧圧縮して成形する圧縮成形やトランスファー成形によることが好適であるが、射出成形や押出成形によっても成形することができる。金型から取り出した成形品については、電気

炉等で所望温度及び時間にて加熱保持し、組成物中の熱硬化樹脂の未硬化部分を無くし、耐熱性をさらに向上させる工程を設けても良い。

実施例

[0031] [摩擦摩耗試験]

J I S K 7 2 1 8 (プラスチックの滑り摩耗試験方法) に適合したスラスト型摩耗試験機 (エー・アンド・デイ社製 摩擦摩耗試験機 E M F - I I I - F) を用い、図 1 に示すようなリングオンディスク式にて、荷重 (W) 3 0 0 N、速度 0. 5 m / s、すべり距離 (L) 3 k m (試験時間 1 0 0 分)、相手材 S 4 5 C (表面粗さ R a = 0. 8 μ m) の条件ですべり摩耗試験を行い、3次元輪郭形状測定器 (東京精密社製 サーフコム 2 0 0 0 S D 3) にて試験片の溝の形状から摩耗量 (体積 V) を測定し、下記式 (1) から比摩耗量 w_s を算出した。

$w_s \leq 0. 4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$ を合格 (○) とした。

$$w_s [\text{mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}] = V / WL \quad \dots (1)$$

摺動時の相手材リングと試験片に発生する摩擦抵抗 (動摩擦係数) とその温度を測定した。摺動界面温度は、相手材に熱電対を埋設し、摺動界面近傍の相手材温度を測定することによって摩擦発熱の状況を評価した。動摩擦係数が 0. 3 以下を合格 (○) とした。

[0032] [成形厚み乖離]

圧縮成形によって得られた成形品について実際の成形品の厚み (T_2) をノギスで測定した。下記式 (2) で表す、成形品の設計厚み (T_1) との乖離 (%) を算出した。厚み乖離 (%) が ± 2. 5 % 以内を合格 (○) とした。

$$\text{厚み乖離 (\%)} = (T_2 - T_1) / T_1 \times 100 \quad \dots (2)$$

[0033] [ロックウェル硬さ (H R E)]

J I S K 7 2 0 2 に準拠しロックウェル硬さ (明石製作所社製 A T K - F 1 0 0 0) を測定した。この試験方法は、試験材料に鋼球を介して一定の基準荷重を加え、次に試験荷重を加え、再び基準荷重に戻すことによって硬さを求める方法であり、スケール: E、圧子: 直径 1 / 8 インチ鋼球、

基準荷重：10kg、試験荷重：100kgの条件にて測定を行い、70以上を合格（○）とした。

[0034] [繊維の分散]

成形体の断面を観察し、繊維の偏在の有無を目視または走査電子顕微鏡（日立ハイテクテクノロジー社製S-3400N）による観察にて確認した。

[0035] [実施例1]

付加重合型ポリイミド（宇部興産社製PETI-330）100重量部に対して、平均単繊維長さ200 μ mのピッチ系炭素繊維（三菱樹脂社製K223HM）75重量部、平均粒子径の1.1 μ mの超微粒子重質炭酸カルシウム（備北粉化工業社製ソフトン2200）75重量部を配合し、ニーダーにより大気圧下280℃、30分で溶融混練した。その後、室温まで冷却された混合物（バルクモルディングコンパウンド、以下BMC）を得た。得られたBMCを扱いが容易なサイズに粉砕したのちに、設計厚み4mm相当量にて圧縮成形機用金型内で、320℃で一定時間保持することで溶融、均熱、粘度調整した後、2.4MPaに加圧しながら、昇温速度3℃/minで371℃まで昇温、60分間保持、徐冷して ϕ 40mm厚さ4.02mmの板を得た。得られた板材を所望の寸法に加工し試験片を得た。

[0036] [実施例2]

付加重合型ポリイミド100重量部に対して、ピッチ系炭素繊維133重量部、超微粒子重質炭酸カルシウム100重量部を配合した以外は実施例1と同様にして、 ϕ 40mm厚さ3.92mmの板を得た。

[0037] [実施例3]

付加重合型ポリイミド100重量部に対して、ピッチ系炭素繊維200重量部、超微粒子重質炭酸カルシウム200重量部を配合し、ニーダーによる溶融混練時間を10分にした以外は実施例1と同様にして、 ϕ 40mm厚さ3.96mmの板を得た。

[0038] [比較例1]

付加重合型ポリイミド100重量部に対して、ピッチ系炭素繊維150重

量部を配合し、超微粒子重質炭酸カルシウムを配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様に、 $\phi 40\text{ mm}$ 厚さ 3.96 mm の板を得た。

なお、比較例 1 で得られた試験片は、ロックウェル硬さ及びすべり摩耗試験による比摩耗量測定にて、ともに判定基準を満足しなかった。

[0039] [比較例 2]

付加重合型ポリイミド 100 重量部に対して、ピッチ系炭素繊維 400 重量部を配合し、超微粒子重質炭酸カルシウムを配合せず、ニーダーによる熔融混練時間を 10 分にした以外は、実施例 1 と同様に、 $\phi 40\text{ mm}$ 厚さ 5.70 mm の板を得た。

なお、比較例 2 で得られた試験片は、組成中に繊維の割合が増加したことで賦形性が大きく低下したことで、設計厚みに対する厚み乖離が大きくなった。また、ロックウェル硬さは及びすべり摩耗試験による比摩耗量測定にて、ともに判定基準を満足しなかった。

[0040] [比較例 3]

付加重合型ポリイミド 100 重量部に対して、超微粒子重質炭酸カルシウム 400 重量部を配合し、ピッチ系炭素繊維を配合せず、ニーダーによる熔融混練時間を 10 分にした以外は、実施例 1 と同様に、 $\phi 40\text{ mm}$ 厚さ 3.93 mm の板を得た。

なお、比較例 3 で得られた試験片は、すべり摩耗試験において動摩擦係数及び摺動界面温度が高く、さらに比摩耗量が大きく判定基準を満足しなかった。

[0041] [比較例 4]

付加重合型ポリイミド 100 重量部に対して、ピッチ系炭素繊維 200 重量部、超微粒子重質炭酸カルシウムに替えて平均粒子径の $18.6\text{ }\mu\text{ m}$ の一般重質炭酸カルシウム（備北粉化工業社製 BF400）200 重量部を配合し、ニーダーによる熔融混練時間を 10 分にした以外は、実施例 1 と同様に、 $\phi 40\text{ mm}$ 厚さ 5.02 mm の板を得た。

なお、比較例 4 で得られた試験片は、炭酸カルシウムの平均粒子径が大き

くなったことで賦形性が低下し、設計厚みに対する厚み乖離が大きくなったことに加え、ロックウェル硬さが判定基準を満足しなかった。

[0042] 実施例1～3、比較例1～4にて得られた成形品の厚み乖離、ロックウェル硬さ、すべり摩耗試験における比摩耗量、動摩擦係数、相手材温度（摺動界面近傍温度）測定結果を表1に示す。

[0043] [表1]

	炭素繊維 重量部	CaCO ₃ 重量部	CaCO ₃ 粒径 (μm)	成形品 厚み乖離 (%)	ロックウェル 硬さ HRE	比摩耗量 ($\times 10^{-6}$ mm ³ /N・m)	動摩擦係数	相手材温度 (°C)
実施例1	75	75	1.1	○ +0.5	○ 70.92	○ 0.22	○ 0.17	117
実施例2	133	100	1.1	○ -2.0	○ 82.2	○ 0.27	○ 0.21	129
実施例3	200	200	1.1	○ -1.0	○ 83.52	○ 0.35	○ 0.23	133
比較例1	150	-	-	○ -1.0	× 63.7	× 0.56	○ 0.23	132
比較例2	400	-	-	× +42.5	× 測定不可	× 0.73	○ 0.22	122
比較例3	-	400	1.1	○ -1.8	○ 94.78	× 365	× 0.52	260
比較例4	200	200	18.6	× +25.5	× 測定不可	-	-	

[0044] 電子顕微鏡による成形品の断面観察写真を、実施例1を図3に、実施例3を図4に示す。いずれも成形品中に炭素繊維及び微粒子炭酸カルシウムが均一分散しているのが確認された。

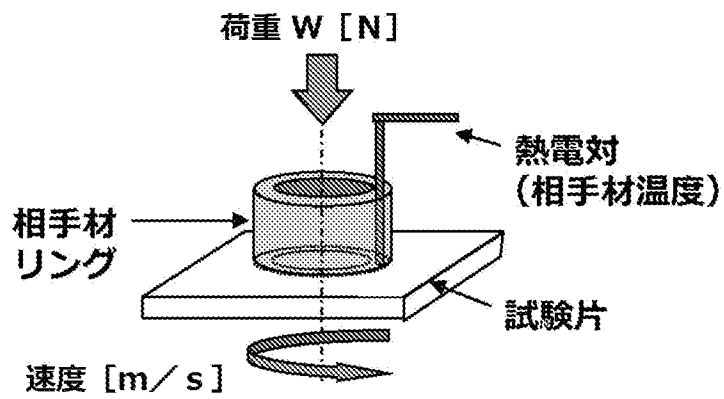
産業上の利用可能性

[0045] 本発明の成形体は、付加反応型ポリイミド樹脂の使用割合が大幅に低減され、経済性に優れていると共に、低圧力での圧縮成形が可能であり、得られる繊維強化成形体の摺動性能にも優れており、自動車、電気・電子分野等の摺動性部材として種々の用途に使用できる。

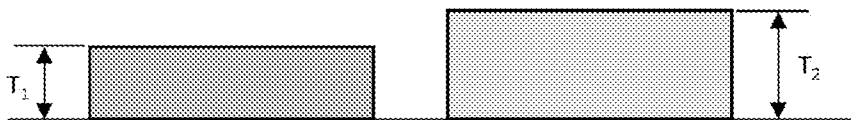
請求の範囲

- [請求項1] 付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対して、40～350重量部の機能性繊維、及び20～300重量部の平均粒子径が15 μ m未満の微粒子無機充填材が含有されて成ることを特徴とする組成物。
- [請求項2] 前記付加反応型ポリイミド樹脂100重量部に対する前記機能性繊維及び無機充填材の合計含有量が、100～600重量部である請求項1記載の組成物。
- [請求項3] 前記機能性繊維が、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維の何れか1種以上である請求項1又は2記載の組成物。
- [請求項4] 前記機能性繊維が、平均繊維長50～6000 μ m、平均繊維径5～20 μ mの炭素繊維である請求項1～3の何れかに記載の組成物。
- [請求項5] 前記微粒子無機充填材が、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、花崗岩、酸化マグネシウムの少なくとも1種以上である請求項1～4の何れかに記載の組成物。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の組成物から成る摺動部材。
- [請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の組成物から成る成形体の製造方法であって、
前記付加反応型ポリイミド樹脂のプレポリマー、機能性繊維及び微粒子無機充填材を付加反応型ポリイミド樹脂の融点以上の温度で混練する分散混練工程、
分散混練工程を経た混合物を付加反応型ポリイミド樹脂の熱硬化温度以上の温度条件下で加圧賦型する賦型工程、とから成ることを特徴とする成形体の製造方法。
- [請求項8] 前記賦型工程が、圧縮成形により行われる請求項7記載の製造方法。

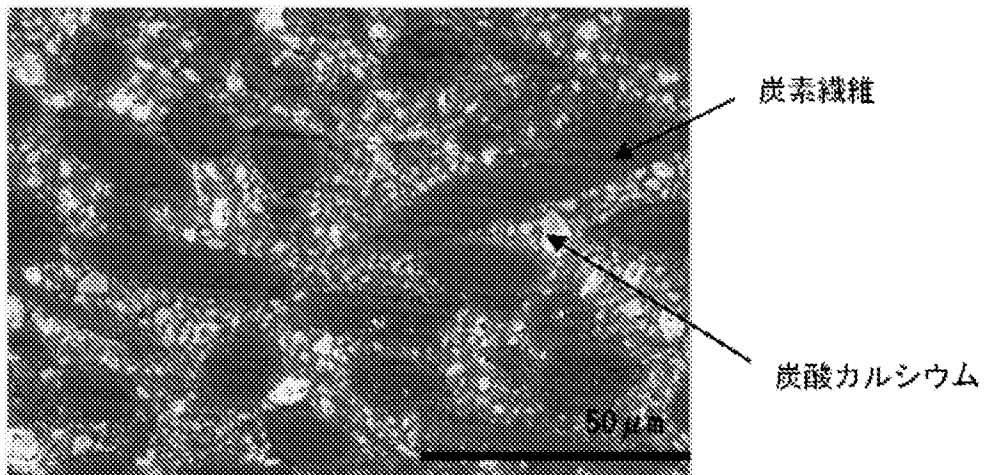
[図1]



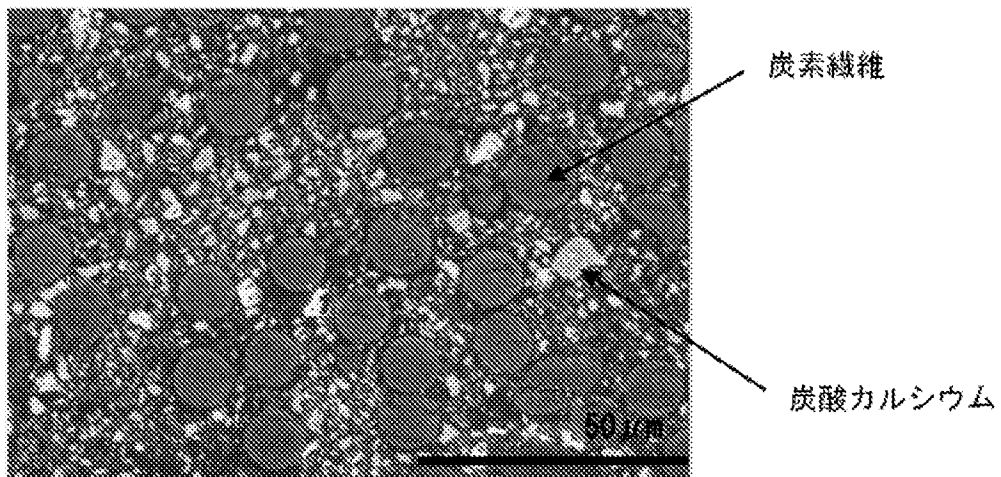
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F299/02 (2006.01) i, B29C43/34 (2006.01) i, C08F2/44 (2006.01) i,
C08J5/24 (2006.01) i, B29K79/00 (2006.01) n, B29K105/12 (2006.01) n
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)

Int.Cl. C08F299/02, B29C43/34, C08F2/44, C08J5/24, B29K79/00, B29K105/12

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X Y	JP 2-289648 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 29 November 1990, claims, page 2, lower left column, lines 15-17, page 5, lower right column, line 20 to page 6, lower right column, line 12, examples & EP 384711 A1, claims, examples	1-6 7, 8
X	JP 59-089824 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 May 1984, claims, examples (Family: none)	1-3, 6
Y	WO 2016/039485 A1 (TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) 17 March 2016, claims, examples & US 2017/0252986 A1, claims, examples & JP 2016-60914 A & JP 2016-60915 A & EP 3192827 A1	7, 8
A	WO 2009/123042 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08 October 2009 & JP 2009-242656 A & US 2011/0028595 A1 & EP 2270075 A1	1-8



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

29 May 2018 (29.05.2018)

Date of mailing of the international search report

17 July 2018 (17.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F299/02(2006.01)i, B29C43/34(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i,
B29K79/00(2006.01)n, B29K105/12(2006.01)n

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. C08F299/02, B29C43/34, C08F2/44, C08J5/24, B29K79/00, B29K105/12

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y	JP 2-289648 A (日本油脂株式会社) 1990. 11. 29, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第15行~17行、第5頁右下欄第 20行~第6頁右下欄第12行、実施例 & EP 384711 A1, claims, examples	1-6 7, 8
X	JP 59-089824 A (東レ株式会社) 1984. 05. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29. 05. 2018

国際調査報告の発送日

17. 07. 2018

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)

安田 周史

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3445

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
Y	WO 2016/039485 A1 (東洋製罐グループホールディングス株式会社) 2016. 03. 17, 特許請求の範囲、実施例 & US 2017/0252986 A1, claims、examples & JP 2016-60914 A & JP 2016-60915 A & EP 3192827 A1	7, 8
A	WO 2009/123042 A1 (宇部興産株式会社) 2009. 10. 08, & JP 2009-242656 A & US 2011/0028595 A1 & EP 2270075 A1	1 - 8