



(10) 授权公告号 CN 116490572 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 10

(21) 申请号 202180063200.X

(22) 申请日 2021.08.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116490572 A

(43) 申请公布日 2023.07.25

(30) 优先权数据
2020-163381 2020.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/031164 2021.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/070695 JA 2022.04.07

(73) 专利权人 宝理塑料株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 中村真奈 郑祐政 酒井不二
长永昭宏

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.
C08L 101/12 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2009143979 A, 2009.07.02
US 5789523 A, 1998.08.04
WO 2018230195 A1, 2018.12.20
WO 2020071495 A1, 2020.04.09

审查员 张晓默

权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物和使用其的耐球轴承滑动磨损构件

(57) 摘要

提供:用于制造抑制表面白化、抑制银条纹、尺寸精度、和低产尘性均衡性良好地优异的同时球轴承滑动磨损性得到降低、且维持耐冲击性的耐球轴承滑动磨损构件的耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物以及使用其的耐球轴承滑动磨损构件。本发明的耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物含有:(A)液晶性树脂、(B)粒状填充剂A、和(C)粒状填充剂B,前述(B)粒状填充剂A的中值粒径为0.3~2.5 μm,前述(C)粒状填充剂B的中值粒径超过2.5 μm且为5.0 μm以下,前述(B)粒状填充剂A的含量为2.5~22.5质量%,前述(C)粒状填充剂B的含量为2.5~22.5质量%,前述(B)粒状填充剂与前述(C)粒状填充剂B的总含量为12.5~32.5质量%。

1. 一种耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物,其含有:

(A) 液晶性树脂、

(B) 粒状填充剂A、和

(C) 粒状填充剂B,

所述(A)液晶性树脂为芳香族聚酯和/或芳香族聚酯酰胺,

所述(B)粒状填充剂A为选自由二氧化硅和硫酸钡组成的组中的1种以上,

所述(C)粒状填充剂B为选自由二氧化硅和硫酸钡组成的组中的1种以上,

所述(B)粒状填充剂A的中值粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $2.5\mu\text{m}$ 以下,

所述(C)粒状填充剂B的中值粒径超过 $2.5\mu\text{m}$ 且为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,

所述(A)液晶性树脂的含量为66.5~87.5质量%,

所述(B)粒状填充剂A的含量为2.5~22.5质量%,

所述(C)粒状填充剂B的含量为2.5~22.5质量%,

所述(B)粒状填充剂A与所述(C)粒状填充剂B的总含量为12.5~32.5质量%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其还含有(D)含环氧基的共聚物,

所述(A)液晶性树脂的含量为66.5~82.5质量%,

所述(D)含环氧基的共聚物的含量为1~5质量%。

3. 一种耐球轴承滑动磨损构件,其包含权利要求1或2所述的组合物。

耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物和使用其的耐球轴承滑动磨损构件

技术领域

[0001] 本发明涉及耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物和使用其的耐球轴承滑动磨损构件。

背景技术

[0002] 以液晶性聚酯树脂为代表的液晶性树脂均衡性良好地具有优异的机械强度、耐热性、耐化学药品性、电气性质等,还具有优异的尺寸稳定性,因此,作为高功能工程塑料被广泛利用。最近,液晶性树脂发挥它们的特长而逐渐被用于精密仪器部件。

[0003] 作为使用液晶性树脂的部件,例如可以举出FPC连接器等连接器;存储卡插座等插座;透镜架等相机模块用部件;继电器。要求这些部件的抑制表面白化、抑制银条纹、尺寸精度、和低产尘性优异,另外,2个以上的构件有时以动态接触的形态使用,因此,也要求降低滑动磨损性(即,2个以上的构件动态接触时的磨损的容易性)。例如,专利文献1中,以提供由表面外观优异且滑动性优异的液晶性树脂组合物形成的成型品作为课题,公开了一种以特定比含有液晶性树脂和具有特定体积平均粒径的滑石的液晶性树脂组合物。需要说明的是,银条纹是指:在成型体的表面产生闪亮的银白色的条痕的现象,是破坏成型体的外观的成型不良的一种。

[0004] 上述部件中,以由液晶性树脂组合物形成的成型体与球轴承动态接触的形态使用的部件的情况下,特别是要求降低球轴承滑动磨损性(即,与球轴承动态接触时的磨损的容易性)。另外,有该部件受到冲击时,上述成型体中容易产生凹陷时不易复原和上述成型体与球轴承的动态接触中发生不良情况的担心。由此,对上述部件还要求具有耐冲击性、即使冲击产生凹陷也容易复原的特性。需要说明的是,专利文献2中记载了一种以与球轴承动态接触的形态使用的相机模块用部件。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5087958号公报

[0008] 专利文献2:欧洲专利第2938063号说明书

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,根据本发明人等的研究,以往的液晶性树脂组合物中,球轴承滑动磨损性得到降低,但耐冲击性反而恶化。本发明是为了解决上述课题而作出的,其目的在于,提供:用于制造抑制表面白化、抑制银条纹、尺寸精度、和低产尘性均衡性良好地优异的同时球轴承滑动磨损性得到降低、且维持了耐冲击性的耐球轴承滑动磨损构件的耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物以及使用其的耐球轴承滑动磨损构件。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而反复深入研究。其结果发现：通过使用含有液晶性树脂、粒状填充剂A和粒状填充剂B、粒状填充剂A的中值粒径为规定范围、粒状填充剂B的中值粒径为另一规定范围、粒状填充剂A、粒状填充剂B、和它们的总计的各自的含量为规定范围的液晶性树脂组合物，从而可以解决上述课题，至此完成了本发明。更具体而言本发明提供以下的方案。

[0013] (1) 一种耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物，其含有：(A) 液晶性树脂、(B) 粒状填充剂A、和(C) 粒状填充剂B，前述(B) 粒状填充剂A的中值粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $2.5\mu\text{m}$ 以下，前述(C) 粒状填充剂B的中值粒径超过 $2.5\mu\text{m}$ 且为 $5.0\mu\text{m}$ 以下，前述(B) 粒状填充剂A的含量为 $2.5\sim 22.5$ 质量%，前述(C) 粒状填充剂B的含量为 $2.5\sim 22.5$ 质量%，前述(B) 粒状填充剂A与前述(C) 粒状填充剂B的总含量为 $12.5\sim 32.5$ 质量%。

[0014] (2) 根据(1)所述的组合物，其中，

[0015] 前述(B) 粒状填充剂A为选自由二氧化硅和硫酸钡组成的组中的1种以上，前述(C) 粒状填充剂B为选自由二氧化硅和硫酸钡组成的组中的1种以上。

[0016] (3) 根据(1)或(2)所述的组合物，其还含有(D) 含环氧基的共聚物，前述(D) 含环氧基的共聚物的含量为 $1\sim 5$ 质量%。

[0017] (4) 一种耐球轴承滑动磨损构件，其包含(1)～(3)中任一项所述的组合物。

[0018] 发明的效果

[0019] 如果将本发明的耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物作为原料制造耐球轴承滑动磨损构件，则可以得到抑制表面白化、抑制银条纹、尺寸精度、和低产尘性均衡性良好地优异的同时球轴承滑动磨损性得到降低、且维持了耐冲击性的耐球轴承滑动磨损构件。

附图说明

[0020] 图1的(a)为示出实施例中为了测量凹陷的深度而成型的成型体的俯视图，图1的(b)为示出图1的(a)的BB截面部分纵向截面图。需要说明的是，只要没有特别记载，图中的数值的单位就是mm。

[0021] 图2的(a)为示出实施例中进行的内倾变形评价中使用的 π 字型液晶性树脂成型体的立体图，图2的(b)为示出上述 π 字型液晶性树脂成型体的侧视图。

[0022] 图3为用于说明滑动磨损量评价的方法的图。

具体实施方式

[0023] 以下，对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是，本发明不限于以下的实施方式。

[0024] <耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物>

[0025] 本发明的耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物含有：(A) 液晶性树脂、(B) 粒状填充剂A、和(C) 粒状填充剂B。

[0026] [(A) 液晶性树脂]

[0027] 本发明中使用的(A) 液晶性树脂是指具有能形成光学各向异性熔融相的性质的熔融加工性聚合物。各向异性熔融相的性质可以通过利用正交偏振片的常用的偏光检测法而

确认。更具体而言,各向异性熔融相的确认可以如下实施:使用Leitz偏光显微镜,对载置于Leitz热载台的熔融试样在氮气气氛下、以40倍的倍率进行观察,从而可以实施。本发明中能应用的液晶性聚合物在正交偏振片之间进行检测时,即使为熔融静止状态,偏振光也通常透射,在光学上体现各向异性。

[0028] 作为上述(A)液晶性树脂的种类,没有特别限定,优选芳香族聚酯和/或芳香族聚酯酰胺。另外,在同一分子链中部分地包含芳香族聚酯和/或芳香族聚酯酰胺的聚酯也处于该范围。作为(A)液晶性树脂,优选使用的是:在60℃下以浓度0.1质量%溶解于五氟苯酚中时,优选具有至少约2.0dl/G进一步优选具有2.0~10.0dl/g的对数粘度(I.V.)的液晶性树脂。

[0029] 作为本发明中能应用的(A)液晶性树脂的芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺特别优选为具有源自芳香族羟基羧酸和其衍生物中的1种或2种以上的重复单元作为构成成分的芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺。

[0030] 更具体而言,

[0031] (1)主要包含源自芳香族羟基羧酸和其衍生物中的1种或2种以上的重复单元的聚酯;

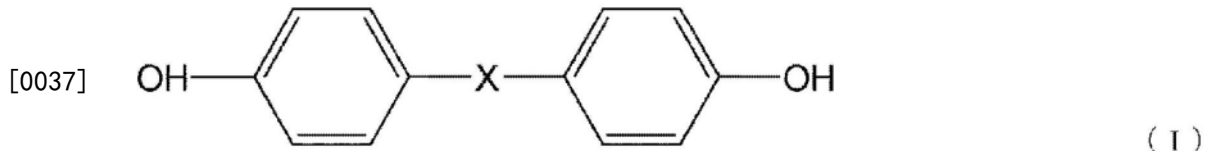
[0032] (2)主要包含(a)源自芳香族羟基羧酸和其衍生物中的1种或2种以上的重复单元、和(b)源自芳香族二羧酸、脂环族二羧酸、和它们的衍生物中的1种或2种以上的重复单元的聚酯;

[0033] (3)主要包含(a)源自芳香族羟基羧酸和其衍生物中的1种或2种以上的重复单元、(b)源自芳香族二羧酸、脂环族二羧酸、和它们的衍生物中的1种或2种以上的重复单元、和(c)源自芳香族二醇、脂环族二醇、脂肪族二醇、和它们的衍生物中的至少1种或2种以上的重复单元的聚酯;

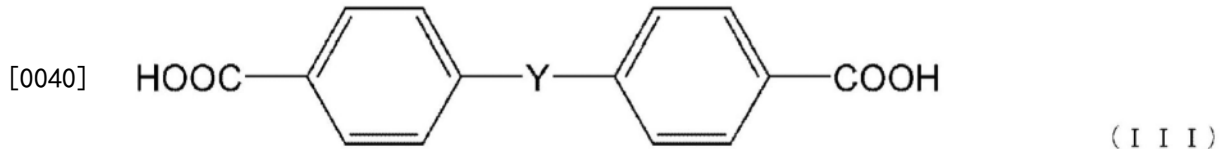
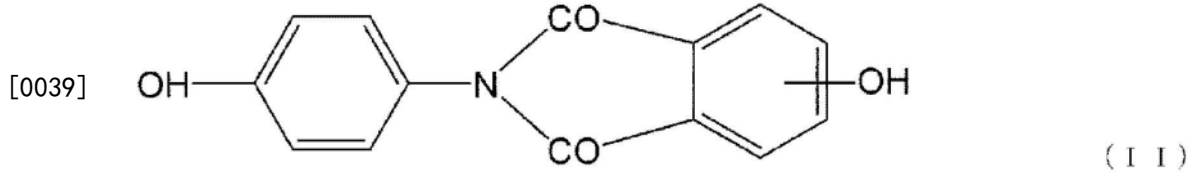
[0034] (4)主要包含(a)源自芳香族羟基羧酸和其衍生物中的1种或2种以上的重复单元、(b)源自芳香族羟基胺、芳香族二胺、和它们的衍生物中的1种或2种以上的重复单元、和(c)源自芳香族二羧酸、脂环族二羧酸、和它们的衍生物中的1种或2种以上的重复单元的聚酯酰胺;

[0035] (5)主要包含(a)源自芳香族羟基羧酸和其衍生物中的1种或2种以上的重复单元、(b)源自芳香族羟基胺、芳香族二胺、和它们的衍生物中的1种或2种以上的重复单元、(c)源自芳香族二羧酸、脂环族二羧酸、和它们的衍生物中的1种或2种以上的重复单元、和(d)源自芳香族二醇、脂环族二醇、脂肪族二醇、和它们的衍生物中的至少1种或2种以上的重复单元的聚酯酰胺等。进一步在上述构成成分中根据需要可以组合使用分子量调节剂。

[0036] 作为构成本发明中能应用的(A)液晶性树脂的具体化合物的优选例,可以举出4-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸等芳香族羟基羧酸;2,6-二羟基萘、1,4-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、对苯二酚、间苯二酚、下述通式(I)所示的化合物、和下述通式(II)所示的化合物等芳香族二醇;1,4-亚苯基二羧酸、1,3-亚苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,6-萘二羧酸、和下述通式(III)所示的化合物等芳香族二羧酸;对氨基苯酚、对苯二胺、N-乙酰基-对氨基苯酚等芳香族胺类。



[0038] (X: 为选自亚烷基(C₁~C₄)、烷叉基、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、和-CO-中的基团)



[0041] (Y: 为选自-(CH₂)_n- (n=1~4) 和-O(CH₂)_nO- (n=1~4) 中的基团。)

[0042] 本发明中使用的(A)液晶性树脂的制备可以由上述单体化合物(或单体的混合物)利用直接聚合法、酯交换法以公知的方法而进行,通常利用熔融聚合法、溶液聚合法、淤浆聚合法、固相聚合法等、或这些2种以上的组合,优选使用熔融聚合法、或熔融聚合法与固相聚合法的组合。具有成酯能力的上述化合物类可以直接用于聚合,另外,也可以在聚合的前阶段由前体改性为该具有成酯能力的衍生物。它们聚合时,可以使用各种催化剂,作为代表性的催化剂,可以举出乙酸钾、乙酸镁、乙酸亚锡、钛酸四丁酯、乙酸铅、乙酸钠、三氧化铋、三(2,4-戊二酮)钴(III)等金属盐系催化剂、N-甲基咪唑、4-二甲基氨基吡啶等有机化合物系催化剂。催化剂的用量通常相对于单体的总质量优选为约0.001~1质量%、特别优选为约0.01~0.2质量%。通过这些聚合方法制造的聚合物进一步根据需要通过在减压或非活性气体中进行加热的固相聚合法而可以实现分子量的增加。

[0043] 以上述方法得到的(A)液晶性树脂的熔融粘度没有特别限定。通常可以使用成型温度下的熔融粘度在剪切速度1000秒⁻¹下为3Pa·s以上且500Pa·s以下者。然而,其本身为过高粘度时,流动性非常恶化,故不优选。需要说明的是,上述(A)液晶性树脂可以为2种以上的液晶性树脂的混合物。

[0044] 本发明的液晶性树脂组合物中,(A)液晶性树脂的含量优选67.5~87.5质量%或66.5~82.5质量%、更优选73.5~80质量%或71.5~76质量%。(A)成分的含量如果为上述范围内,则在流动性、耐热性等方面优选。

[0045] [(B)粒状填充剂A]

[0046] (B)成分为粒状填充剂A,(B)成分的中值粒径为0.3μm以上且2.5μm以下。上述中值粒径如果为0.3μm以上,则容易维持成型体的耐冲击性。上述中值粒径如果为2.5μm以下,则成型体的表面白化抑制效果容易变高。上述中值粒径优选0.5μm以上且2.5μm以下、更优选0.5μm以上且2.0μm以下。需要说明的是,本说明书中,中值粒径是指:以激光衍射/散射式粒度分布测定法测得的体积基准的中央值。液晶性树脂组合物中的(B)成分的中值粒径可以如下测定:对于将液晶性树脂组合物通过以600℃、2小时的加热进行灰化而残留的(B)成分,应用上述方法,从而可以测定。(B)成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0047] 作为(B)成分的粒状填充剂,例如可以举出二氧化硅、石英粉末、玻璃珠、玻璃粉、

硅酸钾铝、硅藻土等硅酸盐；氧化铁、氧化钛、氧化锌、氧化铝等金属氧化物；碳酸钙、碳酸镁等金属碳酸盐；硫酸钙、硫酸钡等金属硫酸盐；焦磷酸钙、无水磷酸二氢钙等磷酸盐；碳化硅；氮化硅；氮化硼等。本发明中，从成型体的抑制表面白化和成型体的低产尘性的观点出发，作为(B)成分，优选使用选自由二氧化硅和硫酸钡组成的组中的1种以上，更优选使用二氧化硅。

[0048] (B)成分的含量在本发明的液晶性组合物中为2.5~22.5质量%。(B)成分的含量如为2.5质量%以上，则容易得到球轴承滑动磨损性得到降低的成型体。(B)成分的含量如果为22.5质量%以下，则成型体的银条纹抑制效果容易变高。(B)成分的优选含量为5~15质量%。

[0049] [(C)粒状填充剂B]

[0050] (C)成分为粒状填充剂B，(C)成分的中值粒径超过2.5 μm 且为5.0 μm 以下。上述中值粒径如果超过2.5 μm ，则成型体的银条纹抑制效果容易变高。上述中值粒径如果为5.0 μm 以下，则成型体的表面白化抑制效果和成型体的低产尘容易变高。上述中值粒径优选3.0 μm 以上且4.7 μm 以下、更优选3.5 μm 以上且4.5 μm 以下。需要说明的是，如前述，本说明书中，中值粒径是指：以激光衍射/散射式粒度分布测定法测得的体积基准的中央值。液晶性树脂组合物中的(C)成分的中值粒径如下测定：对于将液晶性树脂组合物以600 $^{\circ}\text{C}$ 通过2小时的加热而灰化并残留的(C)成分，应用上述方法，从而可以测定。(C)成分可以单独使用1种，也可以组合2种以上而使用。

[0051] 作为(C)成分的粒状填充剂B，例如可以举出与关于(B)成分的粒状填充剂A示例者同样的粒状填充剂。本发明中，从成型体的表面白化抑制和成型体的低产尘性观点出发，作为(C)成分，优选使用选自由二氧化硅和硫酸钡组成的组中的1种以上，更优选使用二氧化硅。

[0052] (C)成分的含量在本发明的液晶性组合物中为2.5~22.5质量%。(C)成分的含量如果为2.5质量%以上，则容易得到球轴承滑动磨损性得到降低的成型体。(C)成分的含量如果为22.5质量%以下，则成型体的表面白化抑制效果容易变高。(C)成分的优选含量为5~15质量%。

[0053] 进而，(B)成分与(C)成分的总含量在本发明的液晶性树脂组合物中为12.5~32.5质量%、优选20~26.5质量%。上述总含量如果为12.5质量%以上，则成型体的尺寸精度容易变高，且容易得到球轴承滑动磨损性得到降低的成型体。上述总含量如果为32.5质量%以下，则成型体的低产尘性容易变高，容易维持成型体的耐冲击性。

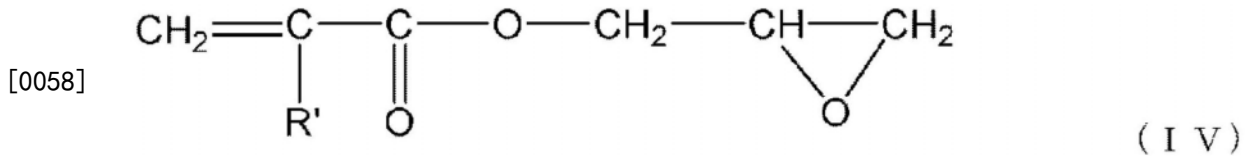
[0054] [(D)含环氧基的共聚物]

[0055] 本发明的液晶性组合物也可以含有(D)含环氧基的共聚物。(D)含环氧基的共聚物可以单独使用1种或组合2种以上而使用。作为(D)含环氧基的共聚物，没有特别限定，例如可以举出选自由(D1)含环氧基的烯烃系共聚物和(D2)含环氧基的苯乙烯系共聚物组成的组中的至少1种。(D)含环氧基的共聚物有利于降低由本发明的液晶性树脂组合物得到的成型体的球轴承滑动磨损性。

[0056] 作为(D1)含环氧基的烯烃系共聚物，例如可以举出由源自 α -烯烃的重复单元和源自 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯的重复单元构成的共聚物。

[0057] α -烯烃没有特别限定，例如可以举出乙烯、丙烯、丁烯等，其中优选使用乙烯。 α, β -

不饱和酸的缩水甘油酯用下述通式 (IV) 表示。 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯例如为丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯等, 特别优选甲基丙烯酸缩水甘油酯。



[0059] (D1) 含环氧基的烯烃系共聚物中, 优选源自 α -烯烃的重复单元的含量为87~98质量%, 源自 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯的重复单元的含量为13~2质量%。

[0060] 对于本发明中使用的 (D1) 含环氧基的烯烃系共聚物, 在不有损本发明的范围内除上述2种成分以外还可以含有相对于上述2成分100质量份为0~48质量份的源自丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、 α -甲基苯乙烯、马来酸酐等烯烃系不饱和酯中的1种或2种以上的重复单元作为第3成分。

[0061] 作为本发明的 (D1) 成分的含环氧基的烯烃系共聚物可以通过使用对应于各成分的单体和自由基聚合催化剂并根据通常的自由基聚合法容易地制备。更具体而言, 通常可以通过如下方法而制造: 使 α -烯烃与 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯在自由基产生剂的存在下、在500~4000个气压、100~300℃下, 在适当的溶剂、链转移剂的存在下或不存在下进行共聚。另外, 也可以通过如下方法而制造: 将 α -烯烃与 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯和自由基产生剂进行混合, 在挤出机中进行熔融接枝共聚。

[0062] 作为 (D2) 的含环氧基的苯乙烯系共聚物, 例如可以举出由源自苯乙烯类的重复单元和源自 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯的重复单元构成的共聚物。关于 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯, 与 (D1) 成分中说明者同样, 因此, 省略说明。

[0063] 作为苯乙烯类, 可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、溴化苯乙烯、二乙烯基苯等, 优选使用苯乙烯。

[0064] 对于本发明中使用的 (D2) 含环氧基的苯乙烯系共聚物, 除上述2成分以外还可以为含有源自其它乙烯基单体中的1种或2种以上的重复单元作为第3成分的多元共聚物。作为第3成分适合的是, 源自丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酐等烯烃系不饱和酯中的1种或2种以上的重复单元。在共聚物中含有这些重复单元40质量%以下的含环氧基的苯乙烯系共聚物优选作为 (D2) 成分。

[0065] (D2) 含环氧基的苯乙烯系共聚物中, 优选源自 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯的重复单元的含量为2~20质量%, 源自苯乙烯类的重复单元的含量为80~98质量%。

[0066] (D2) 含环氧基的苯乙烯系共聚物可以通过使用对应于各成分的单体和自由基聚合催化剂、根据通常的自由基聚合法而制备。更具体而言, 通常可以通过如下方法而制造: 将苯乙烯类与 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯在自由基产生剂的存在下、在500~4000个气压、100~300℃下, 在适当的溶剂、链转移剂的存在下或不存在下进行共聚。另外, 也可以通过如下方法而制造: 将苯乙烯类与 α, β -不饱和酸的缩水甘油酯和自由基产生剂混合, 在挤出机中进行熔融接枝共聚。

[0067] 需要说明的是, 作为 (D) 含环氧基的共聚物, 在耐热性的方面优选 (D1) 含环氧基的烯烃系共聚物。并用 (D1) 成分与 (D2) 成分的情况下, 这些成分彼此的比例可以根据要求的

特性适宜选择。

[0068] (D) 含环氧基的共聚物的含量在本发明的液晶性树脂组合物中,例如可以为0~5质量%,优选1~5质量%。(D) 成分的含量如果为上述范围内,则容易得到球轴承滑动磨损性降低而不有损液晶性树脂组合物的流动性的成型体。更优选的上述含量为2~4质量%。

[0069] [(E) 炭黑]

[0070] 本发明中作为任意成分使用的(E) 炭黑只要为树脂着色中使用的通常能获得者就没有特别限定。通常,(E) 炭黑中包含一次颗粒聚集而形成的块状物,但只要不明显多地包含大小50 μm 以上的块状物,在将本发明的树脂组合物成型而成的成型体的表面就不易产生大量的粗糙物(炭黑聚集而成细的粗糙状突起物(细的凹凸))。上述块状物粒径为50 μm 以上的颗粒的含有率如果为20ppm以下,则成型体表面的起毛抑制效果容易变高。优选的含有率为5ppm以下。(E) 成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0071] 作为(E) 炭黑的配混量,在液晶性树脂组合物中,例如可以为0~5质量%,优选0.5~5质量%的范围。炭黑的配混量如果为0.5质量%以上,则得到的树脂组合物的漆黑性不易降低,遮光性不易产生不稳定。炭黑的配混量如果为5质量%以下,则不易变得不经济,而且不易产生粗糙物。

[0072] [(F) 脱模剂]

[0073] 对于本发明中作为任意成分使用的(F) 脱模剂,只要通常能获得就没有特别限定,例如可以举出脂肪酸酯类、脂肪酸金属盐类、脂肪酸酰胺类、低分子量聚烯烃等,优选季戊四醇的脂肪酸酯(例如季戊四醇四硬脂酸酯)。(F) 成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0074] 作为(F) 脱模剂的配混量,在液晶性树脂组合物中,例如可以为0~3质量%,优选0.1~3质量%的范围。脱模剂的配混量如果为0.1质量%以上,则成型时的脱模性改善,且容易得到球轴承滑动磨损性降低的成型体。脱模剂的配混量如果为3质量%以下,则模垢(即,称为对成型中的模具的附着物。以下,也称为“MD”)容易降低。

[0075] [其他成分]

[0076] 本发明的液晶性树脂组合物中,在不妨碍本发明的效果的范围内,也可以根据要求性能适宜添加:其它聚合物、其它填充剂、一般添加至合成树脂中的公知的物质、即抗氧化剂、紫外线吸收剂等稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、染料、颜料等着色剂、润滑剂、结晶促进剂、结晶成核剂等其它成分。其它成分可以单独使用1种也可以组合2种以上而使用。

[0077] 其他填充剂是指除(B) 粒状填充剂A、(C) 粒状填充剂B、和(E) 炭黑以外的填充剂,例如可以举出(B) 成分和(C) 成分以外的粒状填充剂;板状填充剂;纤维状填充剂。其他填充剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。作为(B) 成分和(C) 成分以外的粒状填充剂,例如可以举出中值粒径低于0.3 μm 或超过5.0 μm 的粒状填充剂。作为板状填充剂,例如可以举出云母、滑石。作为纤维状填充剂,例如可以举出玻璃纤维、晶须。但从成型体的耐冲击性等观点出发,本发明的液晶性树脂组合物优选不含有板状填充剂。另外,从成型体的耐冲击性、成型体的低产尘性等观点出发,本发明的液晶性树脂组合物优选不含有纤维状填充剂。

[0078] [耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物的制备方法]

[0079] 本发明的耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物的制备方法没有特别限定。

例如,通过配混上述(A)~(C)成分、以及任意的上述(D)~(F)成分和其它成分中的至少1种,用单螺杆或双螺杆挤出机对它们进行熔融混炼处理,从而进行耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物的制备。

[0080] [耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物]

[0081] 对于如上述得到的本发明的液晶性树脂组合物,从熔融时的流动性的观点、成型性的观点出发,熔融粘度优选 $90\text{Pa}\cdot\text{秒}$ 以下、更优选 $80\text{Pa}\cdot\text{秒}$ 以下。本说明书中,作为熔融粘度,采用的是:在比液晶性树脂的熔点高 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 的机筒温度、剪切速度 1000秒^{-1} 的条件下,利用依据ISO 11443的测定方法得到的值。

[0082] <耐球轴承滑动磨损构件>

[0083] 使用本发明的液晶性树脂组合物,制造耐球轴承滑动磨损构件。本发明的耐球轴承滑动磨损构件的抑制表面白化、抑制银条纹、尺寸精度、和低产尘性均衡性良好地优异的同时降低球轴承滑动磨损性、且维持耐冲击性。本发明的耐球轴承滑动磨损构件可以用于在使用时与球轴承动态接触的部件,具体而言,例如可以用于与球轴承动态接触的形态使用的透镜架等相机模块用部件等。

[0084] 实施例

[0085] 以下列举实施例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0086] <液晶性树脂>

[0087] • 液晶性聚酯酰胺树脂

[0088] 在聚合容器中投入下述原料后,将反应体系的温度升高至 140°C ,在 140°C 下反应1小时。之后,进一步用4.5小时升温至 340°C ,之后用15分钟减压至 10Torr (即, 1330Pa),边使乙酸、过量的乙酸酐、和其它低沸分馏出边进行熔融聚合。搅拌转矩达到规定的值后,导入氮气并从减压状态经常压而成为加压状态,从聚合容器的下部排出聚合物,将线料造粒而得到粒料。对于得到的粒料,在氮气气流下、以 300°C 进行2小时的热处理,得到目标聚合物。得到的聚合物的熔点为 336°C , 350°C 下的熔融粘度为 $19.0\text{Pa}\cdot\text{S}$ 。需要说明的是,上述聚合物熔点和熔融粘度分别如后述的熔点的测定方法和后述的熔融粘度的测定方法测定。

[0089] (I)4-羟基苯甲酸(HBA); 1380g (60摩尔%)

[0090] (II)2-羟基-6-萘甲酸(HNA); 157g (5摩尔%)

[0091] (III)1,4-亚苯基二羧酸(TA); 484g (17.5摩尔%)

[0092] (IV)4,4'-二羟基联苯(BP); 388g (12.5摩尔%)

[0093] (V)N-乙酰基-对氨基苯酚(APAP); 126g (5摩尔%)

[0094] 金属催化剂(乙酸钾催化剂); 110mg

[0095] 酰基化剂(乙酸酐); 1659g

[0096] <液晶性树脂以外的材料>

[0097] • 二氧化硅A1:Admafine S0-C2(Admatechs Co.,Ltd.制、二氧化硅、中值粒径 $0.5\mu\text{m}$)

[0098] • 二氧化硅A2:Admafine S0-C6(Admatechs Co.,Ltd.制、二氧化硅、中值粒径 $2.0\mu\text{m}$)

[0099] • 二氧化硅B:Denka熔融二氧化硅FB-5SDC(Denka Corporation制、二氧化硅、中

值粒径4.0 μm)

[0100] • 硫酸钡A:硫酸钡(堺化学工业株式会社制、中值粒径0.6 μm)

[0101] • 玻璃珠:EGB731(PotterSBallotini CO.,Ltd.制、中值粒径20.0 μm)

[0102] • 云母:AB-25S(YAMAGUCHI MICA CO.,LTD.制、云母、中值粒径25.0 μm)

[0103] • 滑石:CROWN TALC PP(松村产业株式会社制、滑石、中值粒径14.6 μm)

[0104] • 玻璃纤维:ECS03T-786H(日本电气硝子株式会社制、短切原丝、纤维直径10 μm 、长度3mm)

[0105] • 含环氧基的烯炔系共聚物:Bond First 2C(住友化学株式会社制、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯的含量6质量%)

[0106] • 炭黑:VULCAN XC305(Cabot Japan CO.,Ltd.制、中值粒径20nm、粒径50 μm 以上的颗粒的比例为20ppm以下)

[0107] • 脱模剂:季戊四醇四硬脂酸酯(Emery Oreo Chemicals Japan CO.,Ltd.制)

[0108] [熔点的测定方法]

[0109] 用TA Instruments公司制DSC,测定将液晶性树脂从室温以20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温条件加热时观测到的吸热峰温度(T_{m1})后,在($T_{m1}+40$) $^{\circ}\text{C}$ 的温度下保持2分钟后,以20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的降温条件暂时冷却至室温后,测定再次以20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温条件加热时观测到的吸热峰的温度。

[0110] [熔融粘度的测定方法]

[0111] 使用株式会社东洋精机制作所制毛细管流变仪1B型,在比液晶性树脂的熔点高10~20 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,用内径1mm、长度20mm的孔口,以剪切速度1000/秒,依据ISO11443,测定液晶性树脂的熔融粘度。需要说明的是,具体的测定温度为350 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0112] <耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物的制造>

[0113] 以表1或表2所示的比例(单位:质量%),用双螺杆挤出机(株式会社日本制钢所制TEX30 α 型),将上述成分在机筒温度350 $^{\circ}\text{C}$ 下进行熔融混炼,得到耐球轴承滑动磨损构件用液晶性树脂组合物粒料。

[0114] <表面白化>

[0115] 使用成型机(住友重机械工业株式会社制“SE30DUZ”),在以下的成型条件下将实施例和比较例的粒料成型,得到测定用试验片(12.5mm \times 120mm \times 0.8mm)。将测定用试验片在室温的水中(80ml)中施加于超声波清洗机(功率300W、频率45kHz)3分钟。之后,以目视观察测定用试验片的表面。以下述基准评价测定用试验片的表面白化。将结果示于表1和2。

[0116] ○(良好):在试验片的整面确认不到白化。

[0117] ×(不良):在试验片的平滑部确认到明显的白化

[0118] (成型条件)

[0119] 机筒温度:350 $^{\circ}\text{C}$

[0120] 模具温度:80 $^{\circ}\text{C}$

[0121] 注射速度:100mm/秒

[0122] <银条纹>

[0123] 使用成型机(住友重机械工业株式会社制“SE30DUZ”),在以下的成型条件下将实施例和比较例的粒料成型,得到测定用试验片(30mm \times 30mm \times 0.3mm)。以目视观察测定用试

验片的表面。以下述基准评价测定用试验片的银条纹。将结果示于表1和2。

[0124] ○(良好):试验片10张中,产生了银条纹的试验片的数量为3张以。

[0125] ×(不良):试验片10张中,产生了银条纹的试验片的数量超过3张。

[0126] (成型条件)

[0127] 机筒温度:350℃

[0128] 模具温度:80℃

[0129] 注射速度:100mm/秒

[0130] <球轴承滑动磨损性>

[0131] 使用成型机(住友重机械工业株式会社制“SE100DU”),在以下的成型条件下将实施例和比较例的粒料成型,得到测定用试验片(80mm×80mm×1mm)。使用轻载荷往复动试验机,如图3所示,在测定用试验片1上,借助润滑脂2对臂3前端的球4(直径5mm、SUS制)施加载荷,在下述往复滑动条件下进行往复滑动试验后,用实体显微镜测量残留于测定用试验片1的球轴承滑动痕的宽度,以下述基准评价球轴承滑动磨损性。将结果示于表1和2。

[0132] ○(良好):球轴承滑动痕的宽度为540μm以下。

[0133] ×(不良):球轴承滑动痕的宽度超过540μm。

[0134] (成型条件)

[0135] 机筒温度:350℃

[0136] 模具温度:80℃

[0137] 注射速度:33mm/秒

[0138] (往复滑动条件)

[0139] 滑动速度:5cm/秒

[0140] 冲程:20mm

[0141] 载荷:29.6N(3kg重)

[0142] 往复次数:1000次

[0143] 润滑脂:DOW CORNING TORAY CO.,LTD.制、Monotaro EM-30L

[0144] <凹陷的深度>

[0145] 在下述成型条件下,将液晶性树脂组合物注射成型(浇口:针点浇口、浇口尺寸:φ0.3mm),得到图1的(a)和图1的(b)所示的成型体。

[0146] (成型条件)

[0147] 成型机:住友重机械工业株式会社、SE30DUZ

[0148] 机筒温度:350℃

[0149] 模具温度:90℃

[0150] 注射速度:200mm/秒

[0151] 用Dupont式落下冲击试验机(株式会社安田精机制作所),在下述条件下,使重锤从上述成型体的顶面落下后,用激光显微镜测量残留于该成型体的凹陷的深度。使用凹陷的深度作为表示成型体的耐冲击性的指标。以下述基准评价成型体的耐冲击性。将结果示于表1和2。

[0152] ○(良好):凹陷的深度为40μm以下。

[0153] ×(不良):凹陷的深度超过40μm。

[0154] (试验条件)

[0155] 落下高度:15mm

[0156] 落下重锤:75g

[0157] 射击型:直径0.75mm

[0158] <内倾变形评价>

[0159] 在下述成型条件下,将液晶性树脂组合物注射成型,得到图2的(a)和图2的(b)所示的コ字型液晶性树脂成型体(厚度:0.5mm),使用Keyence Corporation制图像尺寸测定器IM-6020,测定图2的(b)所示的角A(浇口侧)和角B(反浇口侧)。计算角A与角B的平均,作为表示成型体的尺寸精度的指标使用。以下述基准评价成型体的尺寸精度。将结果示于表1和2。

[0160] ○(良好):角A与角B的平均为 87.5° 以上。

[0161] ×(不良):角A与角B的平均低于 87.5° 。

[0162] [成型条件]

[0163] 成型机:住友重机械工业、SE30DUZ

[0164] 机筒温度: 350°C

[0165] 模具温度: 90°C

[0166] 注射速度:100mm/秒

[0167] <灰尘产生数>

[0168] 用成型机(住友重机械工业株式会社制“SE30DUZ”),在以下的成型条件下将实施例和比较例的粒料成型,得到 $12.5\text{mm}\times 120\text{mm}\times 0.8\text{mm}$ 的成型体。使用该成型体作为试验片。

[0169] (成型条件)

[0170] 机筒温度: 350°C

[0171] 模具温度: 80°C

[0172] 注射速度:100mm/秒

[0173] (评价)

[0174] 将上述试验片在室温的水中(80ml)施加于超声波清洗机(功率300W、频率45kHz)3分钟。之后,用Particle Counter(RION株式会社制液体微粒计数器KL-11A(PARTICLECOUNTER)),测定存在于上述水中的 $2\mu\text{m}$ 以上的颗粒数,作为灰尘产生数以下述基准进行评价。将结果示于表1和2。

[0175] ○(良好):灰尘产生数为60000个/80ml以下。

[0176] ×(不良):灰尘产生数超过60000个/80ml。

[0177] [表1]

[0178]

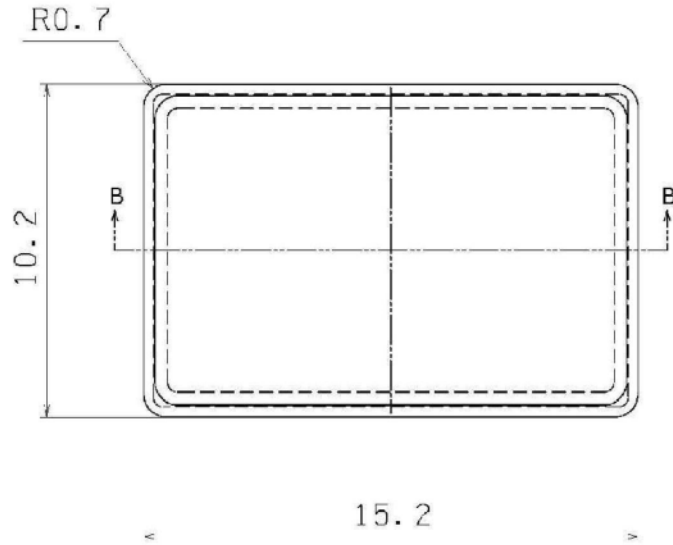
| | | 实施例 | | | | |
|----------|--------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 液晶性树脂 | 液晶性聚酯酰胺 | 76.4 | 76.4 | 76.4 | 71.3 | 73.4 |
| 粒状填充剂 | 二氧化硅A1 | 6.9 | 13.9 | | | 6.9 |
| | 二氧化硅A2 | | | 6.9 | | |
| | 二氧化硅B | 13.9 | 6.9 | 13.9 | 12.8 | 13.9 |
| | 硫酸钡A | | | | 13.1 | |
| | 玻璃珠 | | | | | |
| 板状填充剂 | 云母 | | | | | |
| | 滑石 | | | | | |
| 纤维状填充剂 | 玻璃纤维 | | | | | |
| 填充剂总计 | | 20.8 | 20.8 | 20.8 | 25.9 | 20.8 |
| 炭黑 | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 含环氧基的共聚物 | 乙烯-甲基丙烯酸 缩水甘油酯 共聚物 | | | | | 3 |
| 脱模剂 | 季戊四醇 四硬脂酸酯 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 总计 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 表面白化 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 银条纹 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 球轴承滑动磨损性 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 凹陷的深度 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 内倾变形 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 灰尘产生数 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0179] [表2]

| | | 比较例 | | | | | | | | |
|-----------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 液晶性树脂 | 液晶性聚酯酰胺 | 72.2 | 69.2 | 72.2 | 58.9 | 84.9 | 75.5 | 72.2 | 72.2 | 70.2 |
| 粒状填充剂 | 二氧化硅A1 | 25.0 | | | 21.9 | 4.1 | | | | |
| | 二氧化硅A2 | | | | | | | | | |
| | 二氧化硅B | | 25.0 | | 16.4 | 8.2 | 13.6 | 12.5 | 10.0 | 13.5 |
| | 硫酸钡A | | | 25.0 | | | | | | |
| | 玻璃珠 | | | | | | 8.1 | | | |
| 板状填充剂 | 云母 | | | | | | | 12.5 | | |
| | 滑石 | | | | | | | | 15.0 | |
| 纤维状填充剂 | 玻璃纤维 | | | | | | | | | 13.5 |
| 填充剂总计 | | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 38.3 | 12.3 | 21.7 | 25.0 | 25.0 | 27.0 |
| 炭黑 | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| [0180] 含环氧基的共聚物 | 乙烯-甲基丙烯酸 缩水甘油酯 共聚物 | | 3 | | | | | | | |
| 脱模剂 | 季戊四醇 四硬脂酸酯 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 总计 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 表面白化 | — | ○ | × | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| 银条纹 | — | × | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 球轴承滑动磨损性 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 凹陷的深度 | — | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | × | × | × |
| 内倾变形 | — | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 灰尘产生数 | — | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | ○ | ○ | × |

[0181] 由表1和2中记载的结果明确确认了,实施例的成型体的抑制表面白化、抑制银条纹、尺寸精度、和低产生性均衡性良好地优异的同时球轴承滑动磨损性得到降低,且维持冲击性。

(a)



(b)

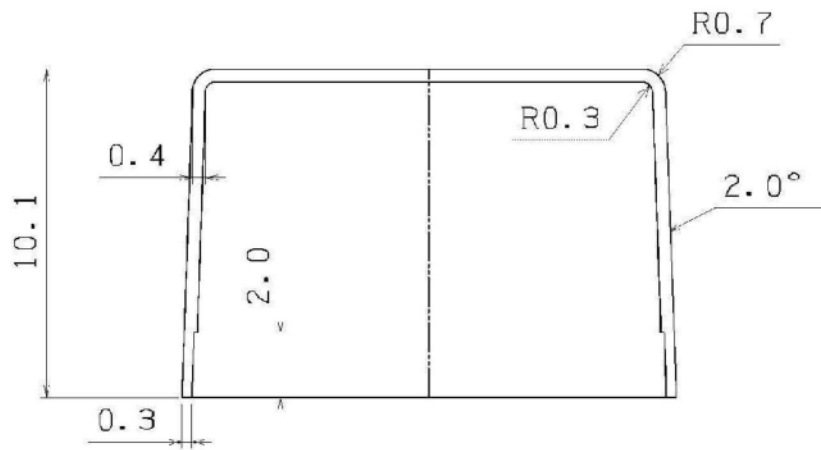
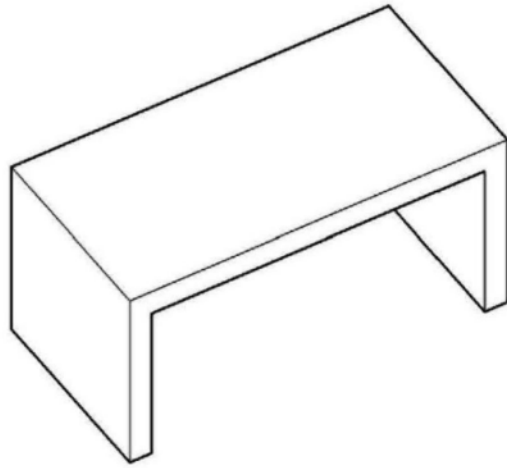


图1

(a)



(b)

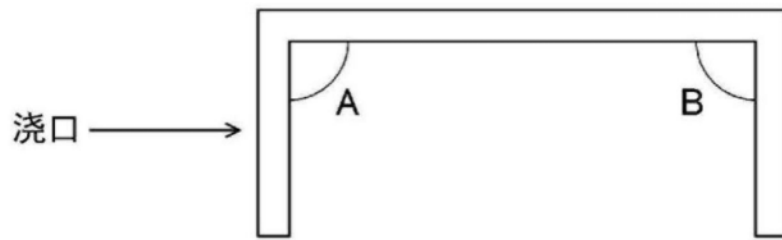


图2

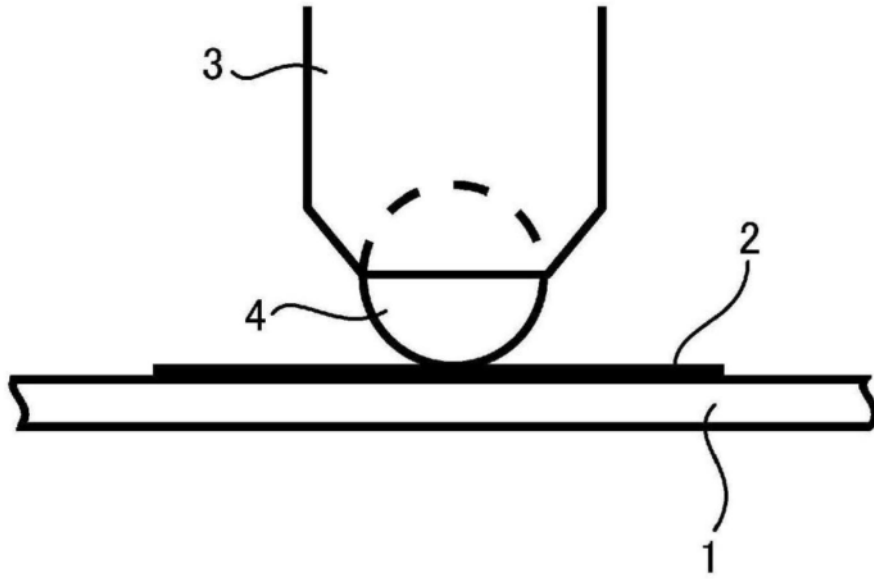


图3