

(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5月31日(31.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/096908 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/039768
- (22) 国際出願日: 2017年11月2日(02.11.2017)
- (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 2016-230423 2016年11月28日(28.11.2016) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 吉田 健(YOSHIDA, Ken); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
羽儀 圭祐(HAGI, Keisuke); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
湯川 宏和(YUKAWA, Hirokazu); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a resin composition which has a small coefficient of friction and which does not tend to damage the surface of an aluminum article when coming into contact with the aluminum article. The resin composition is characterized by comprising: a heat resistant resin; a graphite yarn (A) having a crystallite size in the c axis direction of 100 Å or less; and a graphite yarn (B) having a crystallite size in the c axis direction of greater than 100 Å.

(57) 要約: 摩耗係数が小さく、アルミニウム製物品と接触した場合に上記アルミニウム製物品の表面を傷つけにくい樹脂組成物を提供する。耐熱性樹脂、c軸方向の結晶子サイズが100Å以下の黒鉛糸(A)、及び、c軸方向の結晶子サイズが100Å超の黒鉛糸(B)を含むことを特徴とする樹脂組成物である。



WO 2018/096908 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車や産業用機器の摺動部品に用いられる材料としては、軽量化、ダウンサイジング、低燃費化に伴う耐摩耗性の向上、摩擦低減、低フリクション化などの機能強化ニーズが高まっている。

上記のような摺動部品に用いられる材料として、寸法安定性、耐クリープ性、耐摩耗性などを改善する目的で充填材を配合した樹脂材料が用いられてきた。

[0003] 例えば、特許文献１には、テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンとの共重合体からなる変性四フッ化エチレン樹脂に対し、炭素繊維、粒状無機化合物を配合してなる耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物が記載されている。

[0004] 特許文献２には、特定の割合の（ａ）炭素繊維、（ｂ）金属粉末及び（ｃ）熔融加工可能な含フッ素樹脂からなる摺動部品用樹脂組成物が記載されている。

[0005] 特許文献３には、変性ポリテトラフルオロエチレンを６０～９０重量％、平均繊維径が５～３０μｍ、平均繊維長さが２０～６０μｍである第１炭素繊維を１０～３０重量％、平均繊維径が５～３０μｍ、平均繊維長さが９０～２００μｍである第２炭素繊維を１～１０重量％含有し、第１炭素繊維および第２炭素繊維が、ランダム構造を有するピッチ系炭素繊維であるポリテトラフルオロエチレン組成物を用いてなるカーエアコン用軸シール材が記載されている。

[0006] 特許文献４には、樹脂、炭素物質及び無機物質を含有する樹脂成形材料であって、炭素物質として付着性炭素物質を含有することを特徴とする樹脂成形

材料が記載されている。

[0007] 特許文献5には、特定の熱可塑性樹脂と特定のアスペクト比を有する炭素繊維を複合してなり、下記(A)～(E)の各要件を満足し、熱伝導率が $0.7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である事を特徴とする耐熱性熱伝導複合材料が記載されている。

(A) 熱可塑性樹脂の少なくとも50重量%以上がフッ素樹脂からなること、

(B) 炭素繊維は出発原料にメソフェーズピッチを用いた黒鉛化炭素繊維であること、

(C) 炭素繊維の真密度は $1.7\sim 2.5\text{ g/cc}$ であること、

(D) 炭素繊維に含まれる黒鉛結晶のc軸方向、ab軸方向の結晶子サイズがともに 20 nm 以上であること、

(E) 炭素繊維は複合材料中に5～50重量%の割合で混合されること

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-128981号公報

特許文献2：特開平5-320455号公報

特許文献3：特開2010-216612号公報

特許文献4：国際公開第2007/055338号

特許文献5：特開2008-208159号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、従来の技術では、シール材等の摩耗係数を小さくすると、軟質金属であるアルミニウム製物品と接触した場合にその表面を傷付けやすい点で改善の余地があった。

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、摩耗係数が小さく、アルミニウム製物品と接触した場合に上記アルミニウム製物品の表面を傷つけに

くい樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するための手段を鋭意検討した結果、樹脂組成物に配合する充填剤に着目し、充填剤として特定2種の黒鉛糸を併用することによって、摩耗係数が小さく、また、アルミニウム製物品と接触した場合にもその表面を傷付けにくい組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、耐熱性樹脂、c軸方向の結晶子サイズが100 Å以下の黒鉛糸（A）、及び、c軸方向の結晶子サイズが100 Å超の黒鉛糸（B）を含むことを特徴とする樹脂組成物である。

[0011] 本発明の樹脂組成物は、黒鉛糸（A）及び黒鉛糸（B）の合計含有量が、上記樹脂組成物に対して、3～40質量%であることが好ましい。

[0012] 本発明の樹脂組成物は、黒鉛糸（A）及び黒鉛糸（B）の含有量の質量比（A/B）が、1.0/9.0～9.9/0.1であることが好ましい。

[0013] 上記黒鉛糸（A）は、ピッチ系異方性黒鉛糸以外であることが好ましい。

[0014] 上記黒鉛糸（B）は、ピッチ系異方性黒鉛糸であることが好ましい。

[0015] 上記耐熱性樹脂は、フッ素樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び、フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明の樹脂組成物は、摩耗係数が小さく、アルミニウム製物品と接触した場合に上記アルミニウム製物品の表面を傷付けにくい。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0018] 本発明の樹脂組成物は、耐熱性樹脂、c軸方向の結晶子サイズが100 Å以下の黒鉛糸（A）、及び、c軸方向の結晶子サイズが100 Å超の黒鉛糸（B）を含む。本発明の樹脂組成物は、上記構成を有することによって、摩耗係数が小さく、アルミニウム製物品と接触した場合に、アルミニウム製物品

の表面を傷つけにくい。また、上記耐熱性樹脂を含むことから、150℃を超える温度でも使用可能である。

摩耗係数が小さいにもかかわらず、柔らかいアルミニウム製物品を傷つけにくい樹脂組成物を提供することは、困難であると思われた。しかしながら、本発明の樹脂組成物が上述の優れた効果を奏する理由は、結晶子サイズが小さい黒鉛系が上記樹脂組成物を摩耗しづらくすると同時に、結晶子サイズが大きい黒鉛系が上記樹脂組成物の放熱性を向上させることによって、上記アルミ製物品との摩擦により生じる熱を外部に放出して、上記アルミ製物品に与える損傷を小さくするからであると考えられる。

[0019] 上記耐熱性樹脂としては、通常、耐熱性を有すると認識されている樹脂であればよいが、例えば融点が150℃以上であることが好ましい。より好ましくは、170℃以上である。耐熱性樹脂としては、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、上記耐熱性樹脂の熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、芳香族熱可塑性ポリイミド樹脂、及びポリアミド4-6樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂であることが好ましく、化学的安定性、耐薬品性の観点から、フッ素樹脂であることがより好ましい。

上記ポリエーテルケトン樹脂としては、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン等が挙げられる。

また、熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂等が挙げられる。

上記耐熱性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び、フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記融点は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、10℃/分の速度で

昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度として求めた値である。

[0020] 上記フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン [PTFE]、テトラフルオロエチレン [TFE] / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）[PAVE] 共重合体 [PFA]、TFE / ヘキサフルオロプロピレン [HFP] 共重合体 [FEP]、エチレン [Et] / TFE 共重合体 [ETFE]、Et / TFE / HFP 共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン [PCTFE]、クロロトリフルオロエチレン [CTFE] / TFE 共重合体、Et / CTFE 共重合体、ポリフッ化ビニリデン [PVDF]、ポリフッ化ビニル [PVF] 等が挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、PTFE、PFA、FEP、ETFE、Et / TFE / HFP 共重合体、PCTFE、CTFE / TFE 共重合体、Et / CTFE 共重合体及びPVDFからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、PTFE、PFA、FEP及びETFEからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、シーリング性、摺動特性の観点から、PTFEが更に好ましい。

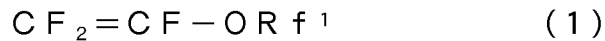
[0021] 上記PTFEは、TFE単位のみを含むホモPTFEであっても、TFE単位とTFEと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含む変性PTFEであってもよい。

また、上記PTFEは、非溶融加工性及びフィブリル化性を有する高分子量PTFEであってもよいし、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しない低分子量PTFEであってもよいが、非溶融加工性及びフィブリル化性を有する高分子量PTFEであることが好ましい。

[0022] 上記変性モノマーとしては、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン [HFP] 等のパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン [CTFE] 等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン [VDF] 等の水素含有フルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン；エチレン；ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル等

が挙げられる。また、用いる変性モノマーは１種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0023] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式（１）



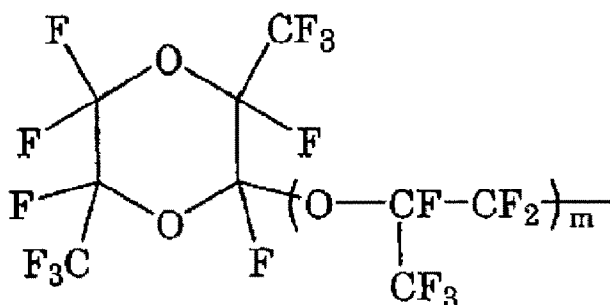
（式中、 R^{f1} は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0024] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式（１）において、 R^{f1} が炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基を表すものであるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは１～５である。

[0025] 上記PAVEにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であるパーフルオロプロピルビニルエーテル〔PPVE〕が好ましい。

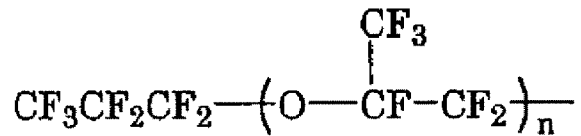
上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、上記一般式（１）において、 R^{f1} が炭素数４～９のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、 R^{f1} が下記式：

[0026] [化1]



[0027] (式中、 m は、0又は1～4の整数を表す。)で表される基であるもの、 Rf^1 が下記式：

[0028] [化2]



[0029] (式中、 n は、1～4の整数を表す。)で表される基であるもの等が挙げられる。

パーフルオロアルキルエチレンとしては特に限定されず、例えば、パーフルオロブチルエチレン [PFBE]、パーフルオロヘキシルエチレン、(パーフルオロオクチル)エチレン等が挙げられる。

[0030] ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテルとしては、 $CF_2=CFORf^2CN$ (式中、 Rf^2 は2つの炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい炭素数が2～7のアルキレン基を表す。)で表されるフッ素含有ビニルエーテルがより好ましい。

[0031] 上記変性PTFEにおける変性モノマーとしては、HFPE、CTFE、VDF、PPVE、PFBE及びエチレンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。より好ましくは、PPVE、HFPE及びCTFEからなる群より選択される少なくとも1種の単量体である。

[0032] 上記変性PTFEは、変性モノマー単位が0.001～2モル%の範囲であることが好ましく、0.001～1モル%の範囲であることがより好ましい。

[0033] 上記PTFEは、溶融粘度(MV)が $1.0 \times 10^4 Pa \cdot s$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^2 Pa \cdot s$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^3 Pa \cdot s$ 以上であることが更に好ましい。

上記溶融粘度は、ASTM D 1238に準拠し、フローテスター(島津製作所社製)及び $\phi 8$ Lのダイを用い、予め測定温度(380℃)で5分間加熱しておいた2 gの試料を0.7 MPaの荷重にて上記温度に保って

測定することができる。

- [0034] 上記 P T F E は、標準比重 (S S G) が 2. 1 3 0 ~ 2. 2 3 0 であることが好ましく、2. 1 4 0 以上であることがより好ましく、2. 1 9 0 以下であることがより好ましい。

本明細書において、標準比重 (S S G) は、A S T M D 4 8 9 5 - 8 9 に準拠して、水中置換法に基づき測定することができる。

- [0035] 上記 P T F E は、融点が 3 2 4 ~ 3 6 0 °C であることが好ましい。本明細書において、フッ素樹脂の融点は、示差走査熱量測定 (D S C) 装置を用い、1 0 °C / 分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度として求めた値である。

- [0036] 上記 P F A としては、特に限定されないが、T F E 単位と P A V E 単位とのモル比 (T F E 単位 / P A V E 単位) が 7 0 / 3 0 以上 9 9 / 1 未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、7 0 / 3 0 以上 9 8. 9 / 1. 1 以下であり、更に好ましいモル比は、8 0 / 2 0 以上 9 8. 5 / 1. 5 以下である。T F E 単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。上記 P F A は、T F E 及び P A V E と共重合可能な単量体に由来する単量体単位が 0. 1 ~ 1 0 モル% であり、T F E 単位及び P A V E 単位が合計で 9 0 ~ 9 9. 9 モル% である共重合体であることも好ましい。T F E 及び P A V E と共重合可能な単量体としては、 H F P 、 $\text{C Z}^3 \text{Z}^4 = \text{C Z}^5 (\text{C F}_2)_n \text{Z}^6$ (式中、 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、 Z^6 は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、 n は 2 ~ 1 0 の整数を表す。) で表されるビニル単量体、及び、 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O C H}_2 - \text{R f}^7$ (式中、 R f^7 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基を表す。) で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

- [0037] 上記 P F A は、融点が 1 8 0 ~ 3 4 0 °C であることが好ましく、2 3 0 ~ 3 3 0 °C であることがより好ましく、2 8 0 ~ 3 2 0 °C であることが更に好ましい。

[0038] 上記PFAは、メルトフローレート（MFR）が0.1～100g/10分であることが好ましく、0.5～90g/10分であることがより好ましく、1.0～85g/10分であることが更に好ましい。

本明細書において、MFRは、ASTM D 1238に準拠し、温度372℃、荷重5kgで測定して得られる値である。

[0039] 上記PFAは、標準比重が2.12～2.18であることが好ましい。

[0040] 上記FEPとしては、特に限定されないが、TFE単位とHFP単位とのモル比（TFE単位/HFP単位）が70/30以上99/1未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、70/30以上98.9/1.1以下であり、更に好ましいモル比は、80/20以上97/3以下である。

TFE単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。FEPは、TFE及びHFPと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が0.1～10モル%であり、TFE単位及びHFP単位が合計で90～99.9モル%である共重合体であることも好ましい。TFE及びHFPと共重合可能な単量体としては、PAVE、アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

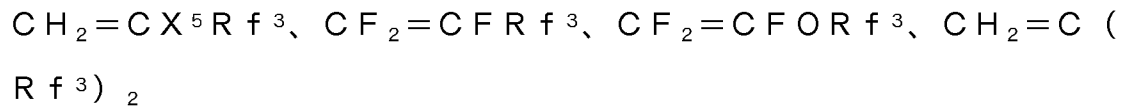
[0041] 上記FEPは、融点が150～320℃であることが好ましく、200～300℃であることがより好ましく、240～280℃であることが更に好ましい。

[0042] 上記FEPは、MFRが0.01～100g/10分であることが好ましく、0.1～80g/10分であることがより好ましく、1～60g/10分であることが更に好ましく、1～50g/10分であることが特に好ましい。

[0043] 上記FEPは、標準比重が2.12～2.18であることが好ましい。

[0044] 上記ETFEとしては、TFE単位とエチレン単位とのモル比（TFE単位/エチレン単位）が20/80以上90/10以下である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は37/63以上85/15以下であり、更に好ましいモル比は38/62以上80/20以下である。ETFEは、TFE、

エチレン、並びに、TFE及びエチレンと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。共重合可能な単量体としては、下記式



(式中、 X^5 は水素原子又はフッ素原子、 Rf^3 はエーテル結合を含んでいてもよいフルオロアルキル基を表す。)で表される単量体が挙げられ、なかでも、 $\text{CF}_2=\text{CFRf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^3$ 及び $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ で表される含フッ素ビニルモノマーが好ましく、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^4$ (式中、 Rf^4 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及び Rf^3 が炭素数1～8のフルオロアルキル基である $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ で表される含フッ素ビニルモノマーがより好ましい。また、TFE及びエチレンと共重合可能な単量体としては、イタコン酸、無水イタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸であってもよい。TFE及びエチレンと共重合可能な単量体は、含フッ素重合体に対して0.1～10モル%が好ましく、0.1～5モル%がより好ましく、0.2～4モル%が特に好ましい。

[0045] 上記ETFEは、融点が140～340℃であることが好ましく、160～300℃であることがより好ましく、195～275℃であることが更に好ましい。

[0046] 上記ETFEは、MFRが1～100g/10分であることが好ましく、2～50g/10分であることがより好ましく、4～40g/10分であることが更に好ましい。

[0047] 上記ETFEは、標準比重が1.70～1.90であることが好ましい。

[0048] 本明細書において、フッ素樹脂を構成する各単量体単位の含有量は、NMR、FTIR、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることによって算出できる。

[0049] 上記黒鉛系(A)は、c軸方向の結晶子サイズが100Å以下である。本発明の樹脂組成物は、特定の結晶子サイズを有する黒鉛系(A)と黒鉛系(B

）とを併用することによって、摩耗係数が小さくても、アルミニウム製物品と接触した場合に上記アルミニウム製物品の表面を傷つけにくくすることができる。黒鉛系（A）において、c軸方向の結晶子サイズは、90 Å以下であることが好ましく、60 Å以下であることがより好ましい。c軸方向の結晶子サイズの下限は特に限定されないが、例えば、10 Åである。

上記c軸方向の結晶子サイズは、X線回折計を使用し、X線回折に現れる（002）面からの反射を測定し、学振法にて求める。

具体的には、c軸方向の結晶子サイズは、X線回折計（R i g a k u, U l t i m a I I I）を使用して、X線回折測定を行い、測定物質を石英製のサンプルホルダーの凹部に平らに詰め、X線源をCu-K α 線、出力を40 kV、20 mAに設定し、X線回折に現れる（002）面からの反射を測定し、学振法にて求めることができる。

[0050] 上記黒鉛系（A）は、ピッチ系異方性黒鉛系以外であることが好ましい。黒鉛系（A）がピッチ系異方性黒鉛系以外の黒鉛系であることによって、摩耗係数が小さい樹脂組成物が得られる。ピッチ系異方性黒鉛系以外の黒鉛系としては、ピッチ系等方性黒鉛系、ピッチ系等方性炭素系、PAN系炭素系、PAN系黒鉛系が挙げられる。この中からは特に限定されないが、ピッチ系等方性黒鉛系がより好ましい。

[0051] 上記黒鉛系（A）は、機械的強度保持、樹脂との混合性の観点から、平均繊維長が5～1000 μ mであることが好ましく、5～500 μ mであることがより好ましく、5～300 μ mであることが更に好ましい。

上記平均繊維長は、走査型電子顕微鏡の200倍像を任意で10視野分撮影し、200本の繊維長を計測して、数平均繊維長を求める。

[0052] 上記黒鉛系（A）は、機械的強度保持、樹脂との混合性の観点から、平均繊維径が1～25 μ mであることが好ましく、1～20 μ mであることがより好ましく、5～20 μ mであることが更に好ましい。

上記平均繊維径は、走査型電子顕微鏡の200倍像を任意で10視野分撮影し、200本の繊維径を計測して、数平均繊維径を求める。

[0053] 上記黒鉛糸（A）は、X線回折で観測される（002）面の回折ピークの半価幅と、同一条件のX線回折で観測される標準シリコン（NBS、640）の（111）面の回折ピークの半価幅の半価幅比（黒鉛糸）／（標準シリコン）標準シリコンとの半価幅比が10以上であることが好ましい。上記半価幅比は、12以上であることがより好ましい。半価幅比が上記範囲であることによって、摩耗係数が小さくても、アルミニウム製物品と接触した場合にアルミニウム製物品の表面を傷つけにくい樹脂組成物が得られる。

上記半価幅比の上限は特に限定されないが、例えば、100であってよい。

上記X線回折の測定は、c軸方向の結晶子サイズと同様の方法で行う。

[0054] 上記黒鉛糸（A）は、耐摩耗性の観点から、比重が1.3以上2.0未満であることが好ましく、1.4～1.9であることがより好ましい。上記比重は、ブタノール置換法（JIS R 7222）に準拠して求めることができる。

[0055] 上記黒鉛糸（A）としては、例えば、株式会社クレハ製のクレカチョップ M2007S（結晶子サイズ：16.5 Å）、M-201S（結晶子サイズ：17.4 Å）、M-207S、M-1009S、M-101S、大阪ガスケミカル株式会社製のドナカーボ SC249（結晶子サイズ：13.9 Å）、SG-249（結晶子サイズ：17.6 Å）、SC-2404N（結晶子サイズ：13.9 Å）、SG-2404N（結晶子サイズ：20.1 Å）、東邦テナックス株式会社製のテナックス HTC443 6MM（結晶子サイズ：14.1 Å）、HTM800 160mu、HTM100 40mu、東レ株式会社製 MLD等が挙げられる。

[0056] 上記黒鉛糸（B）は、c軸方向の結晶子サイズが100 Å超である。本発明の樹脂組成物は、特定の結晶子サイズを有する黒鉛糸（A）と黒鉛糸（B）とを併用することによって、摩耗係数が小さくても、アルミニウム製物品と接触した場合に上記アルミニウム製物品の表面を傷つけにくくすることができる。黒鉛糸（B）において、c軸方向の結晶子サイズは、120 Å以上であることが好ましく、140 Å以上であることがより好ましい。c軸方向の

結晶子サイズの上限は特に限定されないが、例えば、500 Åである。上記c軸方向の結晶子サイズは、黒鉛系（A）と同じ方法で求める。

[0057] 上記黒鉛系（B）は、ピッチ系異方性黒鉛系であることが好ましい。黒鉛系（B）がピッチ系異方性黒鉛系であることによって、アルミニウム製物品と接触した場合に上記アルミニウム製物品の表面を傷つけにくくすることができる。

[0058] 上記黒鉛系（B）は、X線回折で観測される（002）面の回折ピークの半価幅と、同一条件のX線回折で観測される標準シリコンの（111）面の回折ピークの半価幅の半価幅比（黒鉛系）／（標準シリコン）標準シリコンとの半価幅比が10未満であることが好ましい。より好ましくは7以下である。

半価幅比の下限は特に限定されないが、例えば、1であってよい。

上記X線回折の測定は、c軸方向の結晶サイズと同様の方法で行う。

[0059] 上記黒鉛系（B）は、機械的強度保持、樹脂との混合性の観点から、平均繊維長が5～1000 μmであることが好ましく、5～500 μmであることがより好ましく、5～300 μmであることが更に好ましい。

上記平均繊維長は、走査型電子顕微鏡の200倍像を任意で10視野分撮影し、200本の繊維長を計測して、数平均繊維長を求めた。

[0060] 上記黒鉛系（B）は、機械的強度保持、樹脂との混合性の観点から、平均繊維径が1～25 μmであることが好ましく、1～20 μmであることがより好ましく、5～20 μmであることが更に好ましい。

上記平均繊維径は、走査型電子顕微鏡の200倍像を任意で10視野分撮影し、200本の繊維径を計測して、数平均繊維径を求めた。

[0061] 上記黒鉛系（B）は、相手材への攻撃性の観点から、比重が2.0～2.4であることが好ましく、2.0～2.3であることがより好ましい。

上記比重は、ブタノール置換法（JIS R 7222）に準拠して求めることができる。

[0062] 上記黒鉛系（B）としては、例えば、日本グラファイトファイバー株式会社

製のXN-100-05M（結晶子サイズ：234.0 Å）、XN-100-10M、XN-100-15M（結晶子サイズ：243.8 Å）、HC-600-15M（結晶子サイズ：230.7 Å）、ZY-300-15M（結晶子サイズ：312.9 Å）、三菱レイヨン株式会社製のK223HM（結晶子サイズ：211.0 Å）、K6371M（結晶子サイズ：130.6 Å）等が挙げられる。

[0063] 本発明の樹脂組成物は、黒鉛系（A）及び黒鉛系（B）の合計含有量が、前記樹脂組成物に対して、3～40質量%であることが好ましい。3質量%未満であると、フィラーの充填効果が発現しないおそれがあり、40質量%を超えると、機械的物性が著しく低下する傾向がある。

[0064] 本発明の樹脂組成物は、黒鉛系（A）及び黒鉛系（B）の含有量の質量比（A/B）が、1.0/9.0～9.9/0.1であることが好ましい。より好ましくは、3.0/7.0～9.9/0.1である。質量比（A/B）を、3.0/7.0以上とすることにより、耐摩耗性がより向上する。この要因は、摩耗係数が高く放熱性を有するc軸方向の結晶子サイズが100 Å超である黒鉛系（B）の充填量を制御したためと考えられる。

特に耐摩耗性に優れる観点からは、質量比（A/B）は、7.0/3.0～9.9/0.1であることが好ましい。

[0065] 本発明の樹脂組成物は、ピッチ系異方性黒鉛系以外である黒鉛系（A）とピッチ系異方性黒鉛系である黒鉛系（B）を含むことが好ましい。ピッチ系異方性黒鉛系以外とピッチ系異方性黒鉛系とを併用することで、摩耗係数が小さくても、アルミニウム製物品と接触した場合にアルミニウム製物品の表面を傷つけにくい樹脂組成物が得られる。

[0066] 本発明の樹脂組成物は、耐熱性樹脂、黒鉛系（A）及び（B）のみからなるものであってもよいが、耐熱性樹脂、黒鉛系（A）及び（B）以外にも、必要に応じて他の成分を含んでもよい。上記他の成分としては、金属、無機または有機の補強用充填材や相溶化剤、潤滑剤（フッ化カーボン、カーボングラファイト、二硫化モリブデン）、安定剤など種々の添加剤を組み合わせ

せて配合することができる。

上記他の成分は、樹脂組成物の50質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、40質量%以下である。

[0067] 本発明の樹脂組成物は、公知の方法で製造することができる。例えば、耐熱性樹脂、黒鉛系（A）及び黒鉛系（B）、並びに、必要に応じて添加される他の成分を、V型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサー、ボールミキサー、レディゲミキサー等の混合機にて混合することで得てもよいし、更に、得られた混合物を単軸押出機、二軸押出機等の熔融混練装置を用いて混練してペレット化してもよい。熔融混練装置内で溶融している耐熱性樹脂に黒鉛系（A）及び（B）を途中で供給する方法も可能である。

[0068] 本発明の樹脂組成物は優れた摺動特性を有し、高温、高発熱環境下で使用可能な摺動材として用いることができる。摺動材を含む製品としては、各種ギア、すべり摩擦または転がり摩擦機構のベアリング、軸受け等、ブレーキ、クラッチ部品等、ピストンリング、各種シール部材などが挙げられる。好適な用途としては、自動車の自動変速機、連続無段可変変速機をはじめとする各種の油圧機器などに用いられるシールリングが挙げられる。すなわち、本発明は、上記樹脂組成物を成形してなるシールリングでもある。特に、アルミニウム製物品と接触して使用されるシールリングであることが好ましい。上記シールリングは、自動車用シールリング、特に自動車の自動変速機用のシールリングとして特に有用である。

上記シールリングは、使用する耐熱性樹脂等に応じた通常の方法で成形することができる。成形方法としては、射出成形、押出成型、圧縮成形等が挙げられる。

耐熱性樹脂としてPTFEを用いる場合、PTFE、黒鉛系（A）及び（B）を上記の混合機にて混合して樹脂組成物を得た後、圧縮成形などの成形法により成形し、成形体を350～380℃で0.5～10時間焼成した後、得られた焼成体を切削加工等により加工することで所望の成形体（シールリング等）を得てもよい。

[0069] さらに、炭酸ガス、天然ガス、代替フロン、空気、ヘリウムガスなどが使用されているコンプレッサー用シール（チップシール、ピストンリング）、高層建築物用の高水圧シール、トラック、バス、自動車などのパワーステアリングシールリング、ショベルカー、フォークリフト、ブルドーザーまたは釘打ち機等の建設機械関連のシール軸受としても使用可能である。

実施例

[0070] つぎに本発明を実験例をあげて説明するが、本発明はかかる実験例のみに限定されるものではない。

[0071] 実験例で用いる原料化合物を説明する。

[0072] （１）ベースポリマー（耐熱性樹脂）

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、商品名：ポリフロンM-18F、ダイキン工業株式会社製、標準比重（SSG）：2.164、融点：344.9℃

（２）ピッチ系異方性黒鉛糸

商品名：GRANOC、グレード：XN-100-15M、日本グラファイトファイバー株式会社製、標準シリコンとの半価幅比：3、c軸方向の結晶子サイズ 244 Å

（３）ピッチ系等方性黒鉛糸

商品名：クレカチョップ、グレード：M2007S、株式会社クレハ製、標準シリコンとの半価幅比：46、c軸方向の結晶子サイズ 17 Å

上記PTFEのSSG及び融点、並びに、黒鉛糸（A）及び（B）の標準シリコンとの半価幅比、c軸方向の結晶子サイズは上述した方法で求めた値である。

[0073] 実験例で評価する特性の各種測定方法について説明する。

[0074] 摩耗係数

実施例1～8、比較例1～2の各樹脂組成物80gを成形圧力68.6MPaで加圧成形した後、370℃で焼成し、円柱状成形体（外径30mm、高さ50mm）を得た。この成形体から摩耗係数測定用の試験片（外径25.6

mm、内径20mm、高さ15mm)を作製し、オリエンテック(株)製の摩擦摩耗試験機 MODEL EFM-III-F/ADXを用いて

荷重: 0.45MPa

速度: 1.0m/s

温度: 室温

相手材: アルミニウムダイキャストADC12

相手材表面粗さ: Ra0.6μm

の条件下に摩擦摩耗試験を行い、試験前後の試験片重量変化より摩耗係数を算出した。

[0075] 相手材表面粗度変化率 (%)

相手材表面粗度変化率は摩擦摩耗試験前の相手材摺動面の表面粗度(Ra前)と試験後の相手材摺動面表面粗度(Ra後)を次式により算出した。

相手材表面粗度変化率 (%) = (Ra後 - Ra前) × 100 / Ra前

試験後の相手材摺動面表面粗度は、試験後の相手材を410℃の電気炉で3時間加熱し、デシケーター内で2時間放冷し、この相手材の摺動面をMitutoyo社製表面粗度測定機 SURFTEST SV-600を使用し、JIS B 0601-1994に準拠して、測定することで得た。

[0076] 比較例1

懸濁重合により得られたポリテトラフルオロエチレン樹脂の粉末(ポリフロンPTFE M-18F、ダイキン工業株式会社製)90質量部と、充填材としてピッチ系異方性黒鉛系(GRANOC XN-100-15M、日本グラファイトファイバー株式会社製)10質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、ポリテトラフルオロエチレン組成物を得た。

[0077] 実施例1

懸濁重合により得られたポリテトラフルオロエチレン樹脂の粉末(ポリフロンPTFE M-18F、ダイキン工業株式会社製)90質量部と、充填材としてピッチ系異方性黒鉛系(GRANOC XN-100-15M、日本グラファイトファイバー株式会社製)9質量部、ピッチ系等方性黒鉛系(ク

レカチョップ M2007S、株式会社クレハ製）1質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、ポリテトラフルオロエチレン組成物を得た。

[0078] 実施例2～実施例8

実施例1と同様に、表1に記載の配合量にて混合した。

[0079] 比較例2

懸濁重合により得られたポリテトラフルオロエチレン樹脂の粉末（ポリフロンPTFE M-18F、ダイキン工業株式会社製）90質量部と、充填材としてピッチ系等方性黒鉛糸（クレカチョップ M2007S、株式会社クレハ製）10質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、ポリテトラフルオロエチレン組成物を得た。

[0080]

[表1]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2
ベースポリマー	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F	M-18F
ピッチ系異方性黒鉛系 (wt%) 【XN-100-15M】	10	9	7	5	3	1	0.7	0.5	0.1	-
ピッチ系等方性黒鉛系 (wt%) 【M2007S】	-	1	3	5	7	9	9.3	9.5	9.9	10
摩耗係数 (mm/km)/MPa)	3.0×10^{-4}	1.3×10^{-4}	4.1×10^{-5}	6.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}	1.8×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1.0×10^{-5}	6.2×10^{-6}	7.5×10^{-5}
相手材表面粗度変化率 (%)	16	16	16	16	16	33	33	33	33	33

[0081] 実施例 1 ～ 8 の結果からわかるように、c 軸方向の結晶子サイズが 100 Å 以下の黒鉛糸と、c 軸方向の結晶子サイズが 100 Å 超の黒鉛糸を併用することによって、摩耗係数が小さく、アルミニウム製物品と接触した場合に、アルミニウム製物品の表面を傷つけにくい成形体を得られる。

例えば、実施例 1 ～ 4 では、比較例 1 と比較して、相手材表面粗度変化率を大きくせずに、摩耗係数を小さくできていることがわかる。

また、実施例 5 ～ 8 では、相手材表面粗度変化率が比較例 2 と同等になっているものの、比較例 1 及び比較例 2 のいずれと比較しても小さい摩耗係数を有する成型体を得られており、c 軸方向の結晶子サイズが 100 Å 以下の黒鉛糸と、c 軸方向の結晶子サイズが 100 Å 超の黒鉛糸を併用したことによる効果が十分に発揮されていることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 耐熱性樹脂、
c 軸方向の結晶子サイズが $100\text{ \AA}$ 以下の黒鉛系 (A)、及び、
c 軸方向の結晶子サイズが $100\text{ \AA}$ 超の黒鉛系 (B)
を含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 黒鉛系 (A) 及び黒鉛系 (B) の合計含有量が、前記樹脂組成物に対して、 $3\sim 40$ 質量%である請求項1記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 黒鉛系 (A) 及び黒鉛系 (B) の含有量の質量比 (A/B) が、 $1.0/9.0\sim 9.9/0.1$ である請求項1又は2記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 黒鉛系 (A) は、ピッチ系異方性黒鉛系以外である請求項1、2又は3記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 黒鉛系 (B) は、ピッチ系異方性黒鉛系である請求項1、2、3又は4記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記耐熱性樹脂は、フッ素樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び、フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1、2、3、4又は5記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/12 (2006.01) i, C08K3/04 (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)

Int.Cl. C08L101/12, C08K3/04

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

CPlus/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	JP 9-194626 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 29 July 1997, claims, examples (Family: none)	1-6
X	JP 2000-136310 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 16 May 2000, claims, examples (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

21 December 2017

Date of mailing of the international search report

09 January 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039768

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 62-170528 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 27 July 1987, claims, examples & US 5037697 A, claims, examples & DE 3701631 A1	1-6
A	JP 2-275759 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 09 November 1990, claims, examples & US 5202293 A, claims, examples & EP 379328 A1 & DE 69029209 C & DE 69029209 T	1-6
A	JP 11-29830 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 February 1999, claims, examples (Family: none)	1-6
A	JP 2011-37919 A (TEIJIN LTD.) 24 February 2011, claims, examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, C08K3/04(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. C08L101/12, C08K3/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 9-194626 A（大阪瓦斯株式会社）1997.07.29, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-6
X	JP 2000-136310 A（大阪瓦斯株式会社）2000.05.16, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	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

21.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

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）

久保 道弘

4 J

4514

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	JP 62-170528 A (日東紡績株式会社) 1987. 07. 27, 特許請求の範囲、実施例 & US 5037697 A、特許請求の範囲、実施例 & DE 3701631 A1	1 - 6
A	JP 2-275759 A (トヨタ自動車株式会社) 1990. 11. 09, 特許請求の範囲、実施例 & US 5202293 A、特許請求の範囲、実施例 & EP 379328 A1 & DE 69029209 C & DE 69029209 T	1 - 6
A	JP 11-29830 A (工業技術院長) 1999. 02. 02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2011-37919 A (帝人株式会社) 2011. 02. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6