

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011793 A1

- (51) 国際特許分類: **F02F 5/00**, F16J 9/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009390
- (22) 国際出願日: 2003年7月24日 (24.07.2003)
- (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2002-216840 2002年7月25日 (25.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社リケン (KABUSHIKI KAISHA RIKEN) [JP/JP]; 〒102-8202 東京都千代田区九段北1丁目13番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村松 暁 (MURA-MATSU, Gyo) [JP/JP]; 〒945-8555 新潟県 柏崎市 北斗
- (54) Title: PISTON RING
- (54) 発明の名称: ピストンリング
- (57) Abstract: A piston ring for an internal combustion engine, comprising a film formed of a heat resistant material having solid lubricant dispersed at least on one surface thereof, wherein the heat resistant material is formed of at least either of a polyamideimide-silicon dioxide hybrid material and a polyimide-silicon dioxide hybrid material.
- (57) 要約: 内燃機関用のピストンリングにおいて、少なくとも一側面に固体潤滑材を分散させた耐熱性材料からなる皮膜を有し、耐熱性材料がポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなる。

町 1-37 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP). 井上 茂夫 (INOUE, Shigeo) [JP/JP]; 〒945-8555 新潟県 柏崎市 北斗町 1-37 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP).

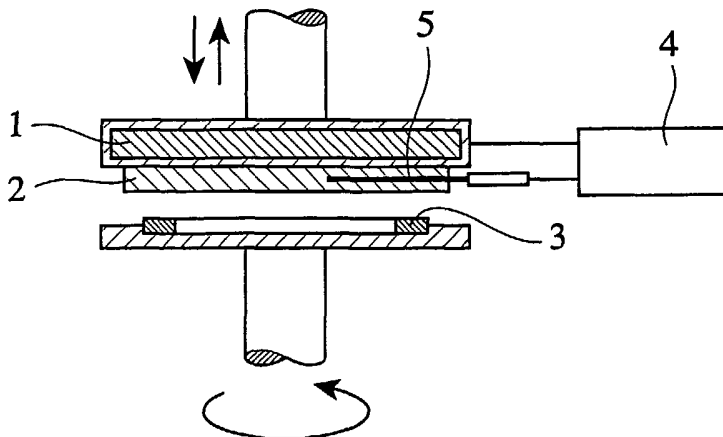
(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒162-0825 東京都 新宿区 神楽坂 6丁目67 神楽坂FNビル5F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/011793 A1

## 明細書

### ピストンリング

#### 技術分野

- 5 本発明は、低摩擦係数の樹脂皮膜を被覆した内燃機関用ピストンリングに関する。

#### 背景技術

- 10 内燃機関では、燃焼室における燃料の爆発によりピストンの往復動が繰り返され、それに伴いピストンのピストンリング溝とピストンリングとの間で衝突が繰り返される。爆発により、ガソリンエンジンのトップリング付近の温度は250℃近くまで上昇し、ディーゼルエンジンにおいてはさらに高温まで上昇すると考えられる。このような高温下でピストンリングによって叩かれると、アルミニウム合金からなるピストンのピストンリング溝表面は疲労破壊し、表面剥離を生じてアルミニウム小片が脱落する。さらに脱落したアルミニウム合金片、又は脱落による露出面のアルミニウム合金がピストンリング側面に凝着する現象が起こる。これをアルミニウム凝着と呼ぶ。このアルミニウム凝着が進むとピストンリングがピストンリング溝に固着してしまい、ピストンリングのシール性能が損なわれて、
- 15 高圧の燃焼ガスが燃焼室からクランク室へ流出する「ブローバイ」といわれる現象が起こり、エンジン出力の低下を招く。また、オイルシール機能も失われるため、オイル消費の増加を招く。

アルミニウム凝着によるこのようなピストンリング溝とトップピストンリングとの間の固着を防止するために、トップリングとアルミニウム合金製ピストンとを直接接触させないようにする方法が従来から多数提案されている。

- 25 ピストン側の対策としては、特開昭 63-170546 号に開示されているように、ピストンリング溝部に陽極酸化処理（アルマイト処理）を施し、更にその微細孔中に潤滑性物質を充填する方法が挙げられる。アルマイト処理によりピストンリング溝表面に酸化アルミニウムを主成分とする硬質の酸化皮膜が生成するため、アルミニウム粉の脱落が防止され、ピストンリングへの凝着が発生しなくなる。し

かしながら、ピストンへのアルマイト処理はコストが高いという欠点がある。

ピストンリング側の対策としては、実開昭 60-82552 号や特開昭 62-233458 号に開示されている方法が挙げられる。実開昭 60-82552 号に開示の方法では、ピストンリング側面にリン酸塩皮膜や四三酸化鉄皮膜を形成し、その上に二硫化モリブデン、黒鉛、炭素、窒化ホウ素等の固体潤滑材を分散させた四フッ化エチレン樹脂又はオキシベンゾイルポリエステル樹脂の耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜を形成する。また特開昭 62-233458 号に開示の方法では、二硫化モリブデン等の固体潤滑材をエポキシ系樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等の耐熱性樹脂中に分散させた皮膜をピストンリング側面に形成する。固体潤滑材である二硫化モリブデンの含有率は 60~95 質量%が望ましく、また固体潤滑材自らが劈開することによりピストンリング溝とピストンリング側面との間の摩擦係数を低減している。しかしながら、皮膜の基材である耐熱性樹脂が柔らかいため、固体潤滑材によりピストンリング溝の摩耗が緩和されても摩耗を完全に抑制することはできない。このため、この方法により作製されたピストンリングは、初期におけるアルミニウム凝着対策には効果があるものの耐久性が不十分である。特に高出力エンジンでは、高温と強い叩かれとにより比較的短期間で樹脂皮膜が摩滅してしまい、ピストンリング溝のアルミニウム合金とピストンリング側面とが接触するようになりアルミニウム凝着が進行する。

特開平 9-184079 号は、耐久性向上を目的とした皮膜を開示している。この皮膜は従来のものより粗いリン酸マンガング下地皮膜を有し、下地皮膜に分散した二硫化モリブデン粒子は 1~2  $\mu\text{m}$  の粒径を有するので、二硫化モリブデン粒子は主として下地皮膜の凹部に堆積し、もってアルミニウムの凝着を長期間にわたり防止することができる。しかしながら、耐久性は向上したものの、リン酸マンガング下地皮膜の凸部が早期にアルミニウムと接触するので、アルミニウム凝着防止効果が低いという問題がある。

アルミニウム凝着対策として従来皮膜に使われてきたバインダーは主にポリアミドイミド (PAI) である。ポリアミドイミドは優れた耐熱性及び柔軟性を併せ持つ樹脂であるが、極性分子であるため吸湿性が高い。そのため、エンジン内で炭化水素系燃料の燃焼により生成する水蒸気と高温で接触することにより吸湿す

るおそれがある。吸湿したポリアミドイミドは、吸湿前と比べて機械的強度、柔軟性、下地との間の密着性等が著しく劣るため、ポリアミドイミドをバインダーとする皮膜はエンジン内における高温下での激しい叩かれと摺動とにより容易に破壊され、または剥離し、皮膜が摩滅する。ポリイミド (PI) についても同様である。このように、従来の樹脂皮膜が十分な耐久性を持たなかったのはバインダーの吸湿による可能性がある。

またポリアミドイミドやポリイミドは有機高分子化合物であるため高温では酸化や分解を受けやすい。そのため、燃焼温度の高いエンジンでは耐久性が劣るとい  
10 いう問題があり、エンジンの高出力化や厳しい排ガス規制への対応を目的としたピストンリングのハイトップ化に伴うピストンリング温度の上昇に対応できないおそれがある。

最近、有機化合物と無機化合物双方の長所を併せ持つ材料として、有機無機ハイブリッド材料が注目されるようになった。特開 2001-240670 号は、ポリアミドイミド本来の柔軟性や伸長性を維持しつつ機械的強度や耐熱性が向上したポリアミドイミド  
15 ミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料を開示している。このポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料は、末端にカルボキシル基 (-COOH) 又は酸無水物基を有するポリアミドイミドにアルコキシシランをグラフト化して調製したシラン変性ポリアミドイミド樹脂を熱処理することにより得ることができる。  
“Polymer Preprint, Japan,” Vol. 49, No. 14 (2000) には、このポリアミドイミド  
20 -二酸化ケイ素ハイブリッド材料の吸湿率がポリアミドイミド自体の吸湿率より低いと記載されている。

“Plastics Age,” Mar. 2002, 130-132、及び “Polymer Preprint, Japan,” Vol. 50, No. 11 (2001) は、ピロメリット酸とオキサジアニリンから構成されるポリアミック酸の側鎖にメトキシシランをグラフト化させて調製したシラン変性ポリアミック酸を熱処理することにより、ポリイミド自体より破断強度と引っ張り弾性率が著しく高いポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料が得られると記載している。  
25

しかしながら、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料は、優れた耐熱性及び機械的強度を有する

ものの、アルミニウム凝着防止効果に関しては必ずしも満足できるものではなかった。

#### 発明の目的

- 5 従って本発明の目的は、耐熱性及び機械的強度が高く、吸湿性が低い材料をバインダーとする固体潤滑材分散皮膜をピストンリング側面に形成することにより、長期に亘り高いアルミニウム凝着防止効果を持続するピストンリングを提供することである。

#### 10 発明の開示

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、従来の樹脂皮膜において耐熱性材料として使われてきたポリアミドイミド又はポリイミドを、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一方からなる耐熱性材料で置き換えることにより、樹脂皮膜の耐熱性、機械的強度、及び下地との間の密着性が向上するとともに吸湿性が低下し、これにより樹脂皮膜の摩耗速度を遅らせることができ、長期に亘りピストンリング側面へのアルミニウム凝着を防止することを発見し、本発明に想到した。

すなわち、本発明の内燃機関用ピストンリングは、少なくとも一側面に固体潤滑材を分散させた耐熱性材料からなる皮膜を有し、前記耐熱性材料がポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなることを特徴とする。

固体潤滑材は無機化合物、無機単体及びフッ素樹脂の少なくとも一種からなり、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ の平均粒径を有するのが好ましい。具体的には、固体潤滑材は二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、黒鉛、ポリ四フッ化エチレン樹脂、及び四フッ化エチレン・パーフロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。また固体潤滑材の含有率は皮膜全体の $5\sim 80$ 質量%であるのが好ましい。

上記皮膜を有するピストンリングは、ピストンリング母材の表面に厚さ $3\sim 120\mu\text{m}$ の窒化層が形成されていてもよい。

## 図面の簡単な説明

図 1 は凝着試験機を示す概略断面図であり、

図 2 は各樹脂皮膜付きトップリングにおいてアルミニウム凝着が発生するまで

5 の叩き回数を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

### [1] ピストンリング母材

ピストンリング母材は特に限定されないが、耐久性に優れた材料からなるのが  
10 好ましい。好ましい材料としては、鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼、オース  
テナイト系ステンレス鋼、高級鋳鉄、チタン合金等が挙げられる。またピストン  
リング母材には、予め窒化、リン酸塩化、めっき等の処理を施してもよい。

### [2] 樹脂皮膜

樹脂皮膜は、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミ  
15 ド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなる耐熱性材料と、耐  
熱性材料に十分に分散した固体潤滑材粒子とを含有する。

#### (1) 耐熱性材料

耐熱性材料はポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミ  
ド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなり、バインダーとし  
20 て樹脂皮膜を構成する。ここで使用する用語「ハイブリッド材料」は、有機材料  
と金属酸化物が複合化又は結合したいわゆる有機無機ハイブリッド材料を意味す  
る。有機無機ハイブリッド材料は有機化合物と無機化合物との単なる混合物では  
なく、合成段階において分子レベルで両者を複合化したものである。ハイブリッ  
ド材料としては、シラン変性樹脂を熱処理し、シランを二酸化ケイ素に酸化させ  
25 たものが好ましい。シラン変性樹脂は、ポリアミドイミド及び/又はポリイミド  
とグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物とを反応させて得られ  
る。耐熱性材料として有機無機ハイブリッド材料を含有する皮膜は、吸湿性が低  
く、耐熱性、機械的強度及び下地との間の密着性が高く柔軟性に富むため、耐久  
性が高い。耐久性に優れた皮膜を得るためには、ハイブリッド材料に含まれる二

酸化ケイ素の比率が 0.2~30 質量%であるのが好ましい。0.2 質量%未満では吸湿性低減効果と機械的強度向上効果が得にくく、30 質量%を超えると皮膜が脆く叩かれにより剥離しやすい。

## (2) 固体潤滑材

- 5 固体潤滑材としては無機固体潤滑材及びフッ素樹脂をそれぞれ単独で、又は併用して用いるのが好ましい。無機固体潤滑材は皮膜の摺動の際に自らが劈開することにより皮膜の摩擦係数を低下させるため、これらを分散させた皮膜は耐摩耗性が高く、長期に亘りアルミニウム凝着を防止することができる。無機固体潤滑材としては二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素等の無機化合物、
- 10 及び黒鉛等の無機単体が挙げられる。

- フッ素樹脂は他の物質との間の反応性が低く、またフッ素樹脂同士の反応性も低い。摩擦係数が低く固体潤滑材としての機能を有する。好ましい例としては、四フッ化エチレン ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) の直鎖重合体であるポリ四フッ化エチレン (PTFE)、四フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂
- 15 (PFA) 等が挙げられる。ポリ四フッ化エチレン (PTFE) はフッ素樹脂の中でも特に固体潤滑機能が優れており、摩擦係数が低い。またフッ素樹脂は延展性を有するため叩かれと摺動とにより摺動面に広がりやすい。このためフッ素樹脂を分散させた皮膜は耐摩耗性が高い。特にフッ素樹脂含有率が高いとフッ素樹脂の延展により生成した薄膜が皮膜全体を覆うため、摩擦係数がより低く耐久性に優
- 20 れた皮膜となり、耐アルミニウム凝着効果をさらに長期に亘り持続させることができる。

固体潤滑材の平均粒径は  $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$  がより好ましい。 $0.1\ \mu\text{m}$  より小さいと固体潤滑材としての機能が低く、 $20\ \mu\text{m}$  より大きいと皮膜から脱落しやすく、皮膜の摩滅を早める。

- 25 (3) その他の添加剤

本発明のピストンリングに使用する樹脂皮膜には、樹脂硬化剤、三酸化アンチモン等の強化材を適宜添加しても良い。

## [3] ピストンリングの作製

### (1) 前処理

ピストンリング母材に窒化処理、界面活性剤処理等の前処理を行うのが好ましい。窒化処理は、母材表面に硬質の窒化層を形成するので、ピストンリング外周面の耐摩耗性を向上させ、また相手材であるアルミニウム合金製のシリンダーとの間の耐スカッフ性を向上させることができる。窒化処理に、ガス窒化、イオン窒化、塩浴窒化、浸硫窒化等の方法を用いることができる。窒化層の厚さは3～120  $\mu\text{m}$  に形成するのが好ましい。3  $\mu\text{m}$  より薄いと十分な耐摩耗性が得られず、120  $\mu\text{m}$  より厚いとピストンリングが折損しやすくなる。

窒化処理を施した後、必要に応じてアルカリ、炭化水素等により脱脂を行い表面の油分を除去する。脱脂後必要に応じて酸洗い、リン酸塩処理等の前処理を施しても良い。

## (2) ハイブリッド材料の調製

ハイブリッド材料は公知の方法により調製することができる。例えばシラン変性樹脂の場合、特開2001-240670号、“Plastics Age,” Mar. 2002, 130-132、“Polymer Preprint, Japan,” Vol. 50, No. 11 (2001) 等に記載の方法を用いるのが好ましい。例えばテトラメトキシシラン部分縮合物とグリシド（グリシドール）との脱アルコール反応によりグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物を作製し、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド及び／又はポリイミドとグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物を反応させることによりシラン変性ポリアミドイミド樹脂及び／又はシラン変性ポリイミド樹脂を得ることができる。

シラン変性ポリアミドイミド及びシラン変性ポリイミドはシランカップリング剤としても作用する。シランはポリアミドイミド又はポリイミド分子中に過不足なく均一に存在しているので、ピストンリングに特別な前処理を施さなくてもピストンリング母材と固体潤滑皮膜との間に強固な密着を得ることができる。

## (3) 塗布液の調製

N-メチル-2-ピロリジノン等を主成分とする溶剤にポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及び／又はポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料を溶解したワニスと、固体潤滑材又はその分散液とを混合して、固体潤滑材分散ワニス（塗布液）を調製することができる。固体潤滑材の添加量は乾燥後におけ

る皮膜質量の5～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。5質量%より低いと摩擦係数を充分低減できないため皮膜が摩耗しやすく、80質量%より高いと耐熱性材料が固体潤滑材を充分に保持できないため、固体潤滑材が脱落しやすく、結果として耐摩耗性に劣る皮膜となる。

#### 5 (4) 樹脂皮膜の形成

調製した塗布液をピストンリングの上下面の少なくとも一方の面に塗布することができる。ピストンリング溝とピストンリングとの間の衝突により生じるアルミニウム凝着をより効果的に防止するためには、ピストンリングの両側面又はピストンリング全体に塗布するのが好ましい。また耐アルミニウム凝着性を補強する観点からは、摩耗の特に激しい部位のみに塗布してもよい。例えば一般に叩かれ摩耗の激しいピストンリングの下面のみに塗布液を塗布してもよい。

10

塗布方法としては、スプレーコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、ロールコーティング、静電塗装、印刷等の公知の方法を用いるのが好ましい。塗り斑の発生を抑え、溶剤の除去効率を向上させる観点からは、スプレーコーティングを用いるのがより好ましい。また、塗布効率及び精度が高く環境汚染が少ないという観点からは、スクリーン印刷等の印刷法を用いるのがより好ましい。

15

塗布後硬化処理を行って皮膜を形成できる。硬化条件は耐熱性材料樹脂の種類によって異なるが、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料を耐熱性材料とする皮膜の場合、170～300℃で、30～120分間加熱して硬化処理するのが好ましい。硬化温度が170℃より低いと硬化反応が充分に行われなため耐熱性材料本来の機械的強度と耐吸湿性とが得られず、300℃より高いと生成した皮膜が酸化分解してしまうので品質が低下する。また、硬化処理時間が30分より短いと硬化反応が充分に行われなため耐熱性材料本来の機械的強度と耐吸湿性とが得られず、120分より長いとそれ以上に皮膜の硬化反応は進まないため、時間とエネルギーが無駄になる。

20

25

樹脂皮膜は厚さ3～40μmに形成するのが好ましく、5～15μmに形成するのがより好ましい。3μm未満では耐摩耗性が不足し、40μmを超えるとピストンリング溝への装着が困難になる。

以上のようにバインダーとしてポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなる耐熱性樹脂を用い、少なくともピストンリングの側面に、固体潤滑材を耐熱性樹脂に分散させた皮膜を形成することにより、ピストンリングとピストンリング溝との間で発生するアルミニウム凝着の防止に有効なピストンリングを得ることができる。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 10 実施例 1

### (1) 前処理

マルテンサイト系ステンレス鋼からなるトップリング母材の表面をガス窒化法により窒化処理した後、市販のアルカリ脱脂液により脱脂した。次いで水洗し、その後十分に乾燥した。

### 15 (2) 塗布液の調製

耐熱性材料として、N-メチル-2-ピロリドンとキシレンを質量比 80 : 20 で混合した溶剤にポリアミドイミド及び二酸化ケイ素の合計濃度が 30 質量%となるようにシラン変性ポリアミドイミド樹脂を溶解したワニス（荒川化学工業（株）製、コンポセラン H901）に、固体潤滑材として、平均粒径が  $5 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデン及び平均粒径が  $4 \mu\text{m}$  の黒鉛を固形分中の含有率がそれぞれ 30 質量%及び 10 質量%になるように添加し、十分に攪拌して固体潤滑材が均一に分散した塗布液を調製した。次に N-メチル-2-ピロリドンとキシレンとを主成分とする混合液で希釈、攪拌し、スプレー用の塗布液を作製した。

### (3) 樹脂皮膜の形成

25 得られた塗布液を前処理したトップリング母材の片側面にスプレー法により塗布した後、 $250^{\circ}\text{C}$ で1時間の硬化処理を行い、固体潤滑材が分散したポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料からなる樹脂皮膜を形成した。硬化皮膜の組成及び厚さを表 1 に示す。

## 実施例2

N-メチル-2-ピロリドンとキシレンを質量比80:20で混合した溶剤にポリイミド及び二酸化ケイ素の合計濃度が18質量%となるようにシラン変性ポリイミド樹脂を溶解したワニス（荒川化学工業（株）製、コンポセランH800）を用い、硬化処理温度を300℃とした以外は実施例1と同様にしてトップリング母材の片側面に塗布液を塗布し、硬化処理を行い固体潤滑材が分散したポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料からなる樹脂皮膜を形成した。硬化皮膜の組成及び厚さを表1に示す。

## 10 実施例3

硬化処理後におけるポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料とポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の質量比が1:1となるように、実施例1で使用したシラン変性ポリアミドイミド樹脂と実施例2で使用したシラン変性ポリイミド樹脂をN-メチル-2-ピロリドンとキシレンを質量比80:20で混合した溶剤に溶解したワニスを用い、硬化処理温度を300℃とした以外は実施例1と同様にしてトップリング母材の片側面に塗布液を塗布し、硬化処理を行い、固体潤滑材が分散したポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料との混合材料からなる樹脂皮膜を形成した。硬化皮膜の組成及び厚さを表1に示す。

20

## 比較例1

### (1) 前処理

マルテンサイト系ステンレス鋼からなるトップリング母材をガス窒化法により表面を窒化処理した後、市販のアルカリ脱脂液により脱脂を行った。次いで水洗を行い、十分に乾燥した後、さらにトリクロロエチレンにより洗浄を行った。

25

### (2) 樹脂皮膜の形成

ポリアミドイミドに二硫化モリブデンと黒鉛を主成分とする固体潤滑材を分散させた市販の固体潤滑材分散樹脂液（河邑研究所製、デフリック HMB-2）をトップリング母材の片側面にスプレー法により塗布した後、190℃で1時間の硬化処理

を行って樹脂皮膜を形成した。硬化皮膜の組成及び厚さを表 1 に示す。

#### 比較例 2

耐熱性材料としてポリアミドイミドを用いた以外は実施例 1 と同様にしてトッ  
5 プリング母材の片側面に樹脂皮膜を形成した。硬化皮膜の組成及び厚さを表 1 に  
示す。

#### 比較例 3

耐熱性材料としてポリイミドを用いた以外は実施例 3 と同様にしてトップリン  
10 グ母材の片側面に樹脂皮膜を形成した。硬化皮膜の組成及び厚さを表 1 に示す。

#### 比較例 4

耐熱性材料としてポリアミドイミドとポリイミドの混合物（質量比 1 : 1）を  
用い、硬化処理温度を 300℃とした以外は実施例 1 と同様にしてトップリング母材  
15 の片側面に塗布液を塗布した。硬化皮膜の組成及び厚さを表 1 に示す。

表 1

No.	耐熱性材料 <sup>(1)</sup>	固体潤滑材の含有量 <sup>(2)</sup> (質量%)		皮膜の厚さ (μm)	
		MoS <sub>2</sub>	黒鉛	A <sup>(3)</sup>	B <sup>(4)</sup>
実施例 1	PAI-SiO <sub>2</sub> (2%)	30	10	10	9
実施例 2	PI-SiO <sub>2</sub> (8%)	30	10	10	10
実施例 3	[PAI-SiO <sub>2</sub> + PI-SiO <sub>2</sub> ] (5%) (質量比 1 : 1)	30	10	11	10
比較例 1	PAI	NA <sup>(5)</sup>	NA <sup>(5)</sup>	10	8
比較例 2	PAI	30	10	9	9
比較例 3	PI	30	10	9	10
比較例 4	PAI + PI (質量比 1 : 1)	30	10	10	10

注： (1) 括弧内の数値は、耐熱性材料中の SiO<sub>2</sub> の含有量 (質量%)。

(2) 樹脂皮膜全体を 100 質量%としたときの割合 (質量%)。

(3) 皮膜 A については、作製後すぐにアルミニウム凝着試験を行った。

5 (4) 皮膜 B については、吸湿試験後にアルミニウム凝着試験を行った。

(5) データなし。

実施例 1 ~ 実施例 3 及び比較例 1 ~ 比較例 4 の樹脂皮膜に対して以下の試験を行った。

#### [A] 吸湿試験

- 10 実施例 1 ~ 実施例 3 及び比較例 1 ~ 比較例 4 で使用したトップリング母材を、皮膜形成前に温度 25°C、相対湿度 30% の恒温槽中で 24 時間保管した後、電子天秤により秤量した。このときの質量を  $m_1$  とする。次に、塗布液を塗布した後に温度 25°C、相対湿度 30% の恒温槽中で 24 時間保管した後、電子天秤により秤量した。このときの質量を  $m_2$  とする。さらに各トップリングを温度 50°C、相対湿度
- 15 90% の恒温槽中で 24 時間保管した後、電子天秤により秤量した。このときの質量

を $m_3$ とする。計算式： $a = 100 \times (m_3 - m_2) / (m_2 - m_1)$ に従って、各皮膜の吸湿率 $a$ を計算した。

実施例1～実施例3及び比較例1～比較例4のトップリングを使った吸湿試験の結果を表2に示す。ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料、ポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びこれらの混合材料をバインダーとした皮膜はポリアミドイミド、ポリイミド及びこれらの混合物をバインダーとした皮膜より明らかに吸湿率が低いことが分かる。

表2

トップリング	吸湿率 (%)
実施例1	0.83
実施例2	0.78
実施例3	0.77
比較例1	1.64
比較例2	1.75
比較例3	1.55
比較例4	1.58

## 10 [B] 密着性試験

実施例1～実施例3及び比較例1～比較例4に記載のトップリング母材に塗布したのと同じ素材を用い、かつ同一の処理により皮膜を形成した30 mm×30 mm×1 mmの平板を24時間煮沸し、100℃で充分乾燥させ、24時間室温で放置した後、碁盤目テープ試験により皮膜の密着性を測定した。密着性試験の結果を表3に示す。

表 3

試料	剥離数 (100個中の数)
実施例 1	0
実施例 2	0
実施例 3	0
比較例 1	27
比較例 2	15
比較例 3	30
比較例 4	24

### [C] アルミニウム凝着試験

図 1 に示すアルミニウム凝着試験機を用いて実施例 1～実施例 3 及び比較例 1  
 5 ～比較例 4 で作製したトップリングのアルミニウム凝着試験を行った。アルミニ  
 ウム凝着試験では、ピストン材 2 に熱電対 5 を挿入し、温度コントローラー 4 で  
 制御しながらヒーター 1 により加熱したピストン材 2 を上下に往復動させ、樹脂  
 皮膜を形成したトップリング 3 の側面を叩き、さらにトップリング 3 を一定速度  
 10 で回転させて摺動を与えた。ピストン材 2 はアルミニウム合金 [JIS AC8A(T6)]  
 製円盤 (直径 : 100 mm) であり、トップリング 3 は外径 75 mm であった。トッ  
 プリング外周における回転速度は 3.3 mm/s、叩き時の面圧は 0.57 MPa、叩きサ  
 イクルは 3.3 Hz とした。潤滑油は使用しなかった。

実施例 1～実施例 3 及び比較例 1～比較例 4 のトップリングに、アルミニウム  
 凝着が発生するまでの叩き回数を図 2 に示す。図 2 から明らかなように、ポリア  
 15 ミドイミド、ポリイミド及びポリアミドイミド+ポリイミドをバインダーとする  
 固体潤滑材分散皮膜を形成した比較例 1～比較例 4 のリングより、PAI-SiO<sub>2</sub>ハイ  
 ブリッド材料、PI-SiO<sub>2</sub>ハイブリッド材料及びこれらの混合材料をバインダーとす

る固体潤滑材分散皮膜を形成した実施例1～実施例3のトップリングの方が耐アルミニウム凝着性が高い。

- 比較例1～比較例4のリングでは、吸湿後における凝着までの叩き回数（耐アルミニウム凝着性）が吸湿前の1/2から2/3に低下したのに対し、実施例1～実施例3のトップリングでは、吸湿による耐アルミニウム凝着性の低下はほとんど認められなかった。従って、実施例1～実施例3のリングは比較例1～比較例4のリングに比べ耐水性に優れているといえる。

#### 産業上の利用の可能性

- 10 本発明のピストンリングは、機械的強度及び柔軟性に優れ、吸湿性が低いポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料、ポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びこれらの混合材料を固体潤滑材分散皮膜のバインダーとして用い、この固体潤滑材分散皮膜をピストンリングの少なくとも一側面に有する。そのため、トップリング溝とトップリングとの間で発生するアルミニウム凝着を防止、又は遅らせる効果が従来のアルミニウム凝着防止皮膜より大きい。

## 請求の範囲

1. 少なくとも一側面に、固体潤滑材を分散させた耐熱性材料からなる皮膜を有する内燃機関用のピストンリングにおいて、前記耐熱性材料がポリアミドイミドー二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミドー二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなることを特徴とするピストンリング。
2. 請求項1に記載のピストンリングにおいて、前記固体潤滑材は無機化合物、無機単体及びフッ素樹脂の少なくとも一種からなり、前記固体潤滑材の平均粒径が0.1~20 $\mu\text{m}$ であることを特徴とするピストンリング。
3. 請求項2に記載のピストンリングにおいて、前記固体潤滑材は二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、黒鉛、ポリ四フッ化エチレン樹脂、及び四フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とするピストンリング。
4. 請求項1~3のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記固体潤滑材の含有率が前記皮膜全体の5~80質量%であることを特徴とするピストンリング。
5. 請求項1~4のいずれかに記載のピストンリングにおいて、ピストンリング母材の表面に厚さ3~120 $\mu\text{m}$ の窒化層が形成されていることを特徴とするピストンリング。

図1

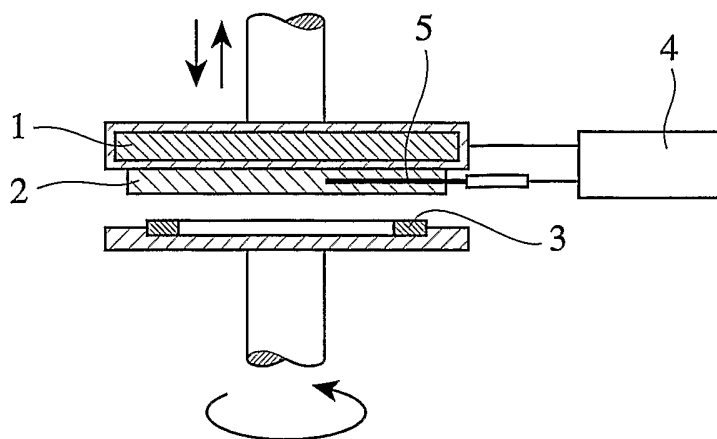
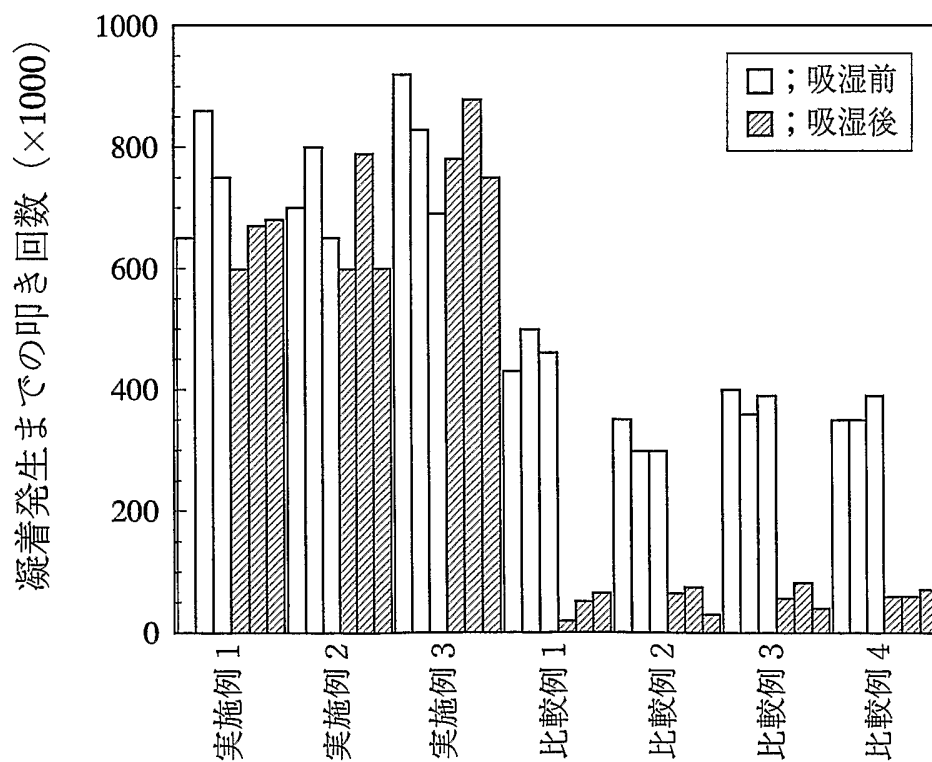


図2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/09390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> F02F5/00, F16J9/26

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<sup>7</sup> F02F1/00-11/00, F16J9/00-9/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-53883 A (Toyota Motor Corp.), 19 February, 2002 (19.02.02), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-5
Y	WO 01/05862 A1 (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 25 January, 2001 (25.01.01), Full text; Figs. 1 to 8 & JP 2001-240670 A & EP 1123944 A1	1-5
Y	JP 2001-31906 A (Riken Corp.), 06 February, 2001 (06.02.01), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	2-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

<p>* 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 document 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</p>	<p>"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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 03 September, 2003 (03.09.03)	Date of mailing of the international search report 30 September, 2003 (30.09.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/09390

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-307568 A (Nippon Piston Ring Co., Ltd.), 12 December, 1989 (12.12.89), Full text; Figs. 1, 2 & DE 3917951 A	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl.<sup>7</sup> F02F5/00, F16J9/26

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.<sup>7</sup> F02F1/00-11/00, F16J9/00-9/28

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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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)

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-53883 A (トヨタ自動車株式会社) 2002.02.19, 全文, 図1, 2 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 01/05862 A1 (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 2001.01.25, 全文, 図1-8 & JP 2001-240670 A & EP 1123944 A1	1-5

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	の日の後に公表された文献
「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 03.09.03	国際調査報告の発送日 <b>30.09.03</b>
------------------------	-------------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 澤井 智毅 	3G 3111
	電話番号 03-3581-1101 内線 3355	

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-31906 A (株式会社リケン) 2001.02.06, 全文, 図1-4 (ファミリーなし)	2-5
Y	JP 1-307568 A (日本ピストンリング株式会社) 1989.12.12, 全文, 図1, 2 & DE 3917951 A	5