



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 101/00, C08K 3/24	A1	(11) 国際公開番号 WO96/18687 (43) 国際公開日 1996年6月20日(20.06.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02486 (22) 国際出願日 1995年12月4日(04.12.95) (30) 優先権データ 特願平6/313583 1994年12月16日(16.12.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 松原 玲(MATSUBARA, Akira)[JP/JP] 〒360 埼玉県熊谷市曙町1丁目41番地 Saitama, (JP) 谷 清澄(TANI, Kiyozumi)[JP/JP] 〒771-12 徳島県板野郡藍住町奥野字前川32-4 Tokushima, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR SLIDING MEMBER (54) 発明の名称 摺動部材用熱硬化性樹脂組成物 (57) Abstract A thermosetting resin composition improved in sliding characteristics and wear resistance without impairing the excellent heat resistance, precision molding properties, durability, mechanical strengths and so forth inherent in thermosetting resin. This composition comprises 100 pts. by wt. of a thermosetting resin, 50 to 600 pts. by wt. of an inorganic filler and 2 to 20 pts. by wt. of a powdered polyolefin having a particle diameter of 200 μm or below, the inorganic filler containing 2 to 35 pts. by wt. of potassium titanate fibers.		

(57) 要約

本発明は、熱硬化性樹脂の有する耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れた特性を保持したまま、優れた摺動性及び耐摩耗性をも付与し得る熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明の摺動部材用熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填剤50～600重量部及び粒径200 μ m以下のポリオレフィン粉末2～20重量部が配合され、且つ無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が2～35重量部含有されていることを特徴とする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TM	トルクメニスタン
CI	コート・ジボワール	KE	ケニア	NE	ニジェール	TR	トルコ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UA	ウクライナ
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	UG	ウガンダ
DE	ドイツ			PL	ポーランド	US	米国
						UZ	ウズベキスタン共和国
						VN	ヴェトナム

摺動部材用熱硬化性樹脂組成物

技 術 分 野

本発明は摺動部材用熱硬化性樹脂組成物に関する。

背 景 技 術

5 近年、各種金属製品の代替材料としてのプラスチック材料の研究開発が盛んに行われている。このような材料に要求される特性は、その用途により様々であるが、例えば電気機器用部品の中でもマグネットスイッチ、スイッチ部品等の摺動部を有する成形品等においては成形品
10 の耐摩耗性、摺動特性が特に重視されている。

一方、代表的な熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂とガラス繊維とを使用して一体的に硬化成形して得られるガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂成形体は、耐衝撃性、引張り強さ、曲げ強さ等に優れている反面、摺動特性が良くないという欠点を有している。また
15 熱硬化性樹脂の中でもメラミン樹脂のように表面硬度が高く、耐摩耗性の優れたものもあるが、このものも表面の硬い一層が摩耗されてしまうと不飽和ポリエステル樹脂と同様に耐摩耗性は十分でなくなり、また潤滑性の点
20 でも不十分である。

従来、熱硬化性樹脂の耐摩耗性、摺動性を向上させる手段として特定の樹脂を添加する方法としては、四フッ

化エチレン樹脂（テフロン）粉末を添加する方法（特開昭51-81852号公報）、ポリエチレンを添加する方法（特開昭51-89546号公報、特開昭51-111284号公報、特開昭56-74147号公報、
5 特開昭58-63752号公報）等が提案されている。

また、充填剤の一部に微細な強化繊維を配合する方法として従来よりアスベスト、チタン酸カリウム、ワラストナイト等を添加することが提案されており、チタン酸カリウム繊維については摺動特性及び耐摩耗性の改善効果
10 果が得られることも知られている（特開昭58-76413号公報、特開昭59-176313号公報、特開昭62-43454号公報等）。

しかしながら、これら従来の方法では、摺動部材用材料として用いる場合に要求されるような高度の摺動特性
15 及び耐摩耗性を満足できる樹脂組成物は得られなかった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、熱硬化性樹脂の有する耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れた特性を保持したまま、優れた摺動性及び耐摩耗性をも付与し得る熱
20 硬化性樹脂組成物を提供することにある。

本発明者は上記の目的を達成せんがため、種々検討した結果、下記特定組成の樹脂組成物が所望の性能を備え

ていることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対して無機充填剤 50 ～ 600 重量部及び粒径 200 μ m 以下のポリオレフィン粉末 2 ～ 20 重量部が配合され、且つ
5 無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が 2 ～ 35 重量部含有されていることを特徴とする摺動部材用熱硬化性樹脂組成物に係る。

本発明によれば、熱硬化性樹脂の有する耐熱性、精密
10 成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れた特性を保持したまま、摺動特性及び耐摩耗性を向上し得る熱硬化性樹脂組成物が提供される。

本発明において熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、
15 ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を挙げることができる。

不飽和ポリエステル樹脂としては特に制限はなく、多価アルコール、不飽和多塩基酸及び飽和多塩基酸を重縮
20 合させたものであって、通常成形材料として使用されているものを広く使用することができる。ここで多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレ

ングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ペ
ンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンタンジオ
ール、水素化ビスフェノール A、ビスフェノール A、グ
5 リセリン等を例示できる。不飽和多塩基酸としては、例
えば無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコ
ン酸等を例示できる。また飽和多塩基酸としては、例え
ば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット
酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラクロロ
10 無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、エンドメチ
レンテトラヒドロ無水フタル酸等を例示できる。

上記不飽和ポリエステル樹脂を熱硬化させるに当たっ
ては、架橋剤、更に必要に応じて硬化剤、離型剤、増粘
剤等が、該樹脂に配合されて使用される。架橋剤として
15 は、上記不飽和ポリエステル樹脂と重合可能な重合性二
重結合を有しているものである限り従来公知のものを広
く使用でき、例えばスチレン、ジアリルフタレート、メ
タクリル酸メチル、ジビニルベンゼン、アクリルアミド、
ビニルトルエン、モノクロルスチレン、アクリロニトリ
20 ル、トリアリルイソシアヌレート等のビニル系単量体、
ジアリルフタレートプレポリマー等が挙げられる。斯か
る架橋剤の配合量としては、不飽和ポリエステル樹脂及

び架橋剤の合計量 100 重量部当たり、通常 25 ~ 70 重量部、好ましくは 35 ~ 65 重量部とするのがよい。

硬化剤としては、通常過酸化物が使用され、具体的には

5 t-ブチルパーオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシサイド、ジ-t-ブチルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチルヘキサン、2, 5-ジヒドロパーオキシサイド、キュメンハイドロパーオキシサイド、メチルエチルケトンパーオキシサイド等の等を例示できる。離型剤としては、例えばステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン

10 酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、カルバナワックス、シリコンオイル、合成ワックス等が挙げられる。更に増粘剤としては、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸

15 化カルシウム等の金属化合物及びイソシアネート化合物等が挙げられる。

20

ビニルエステル樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂と同

様にして使用できる。また不飽和ポリエステル樹脂の一部としてビニルエステル樹脂をブレンドして使用することもできる。

5 フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂のいずれを用いてもよい。ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合には、通常硬化剤が配合される。硬化剤としては、従来公知のものが広く使用され得るが、好ましい硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン系硬化剤を例示でき
10 る。斯かる硬化剤は、フェノール樹脂 100 重量部に対して通常 2 ~ 50 重量部配合するのがよい。

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合も、通常硬化剤が配合される。硬化剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば第 1 級アミン、第 2 級アミン、
15 酸無水物、フェノール樹脂等を例示でき、これらは一種単独で又は二種以上混合して使用される。斯かる硬化剤は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して通常 2 ~ 200 重量部の割合で用いることができる。特に硬化剤としてフェノール樹脂を用いたものは耐熱性、耐水性に優れて
20 いるため好ましい。また硬化剤として酸無水物を用いる場合には、硬化促進剤として第 3 級アミンやイミダゾール類等をエポキシ樹脂 100 重量部に対して通常 0.1

～ 30 重量部の割合で添加することができる。

メラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒドとの付加縮合物、この付加縮合物を低級アルコールでエーテル化したもの等が挙げられる。

5 ジアリルフタレート樹脂は、アリルアルコールと無水フタル酸とをエステル化して得られるアリルフタレート又はこれを重合して得られるアリルフタレートプレポリマーを原料とし、硬化触媒として有機過酸化物を用いて得られる樹脂である。

10 上記フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂及びジアリルフタレート樹脂においても、特に示したものを除いて不飽和ポリエステル樹脂と同様に硬化剤、離型剤、増粘剤等を必要に応じて配合することができる。

15 上記各種の熱硬化性樹脂の中でも、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂及びこれらの混合物が特に好適である。

20 本発明において用いられる無機充填剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばガラス繊維、アスベスト、ワラストナイト、ゾノトライト、ホウ酸アルミニウム繊維、ホウ酸マグネシウム繊維、チタン酸カリウム繊維等の繊維状物、クレー、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、無水ケイ

酸等の粉末状物等を例示できる。本発明ではこれら無機充填剤は一種単独で又は二種以上混合して使用される。本発明では、特にチタン酸カリウム繊維を無機充填剤として使用することを必須の要件としている。

- 5 本発明で使用されるチタン酸カリウム繊維としては、特に制限はなく、4チタン酸カリウム繊維、6チタン酸カリウム繊維、8チタン酸カリウム繊維等を例示することができる。これらのチタン酸カリウム繊維は、金属、金属酸化物、炭素等を表面に被覆することにより導電性
10 が付与されたものであってもよい。また、還元性雰囲気下で焼成することにより導電性を付与された導電性チタン酸カリウム繊維を用いてもよい。チタン酸カリウム繊維の形状としては、摺動性や強度向上の観点から、平均繊維径0.1～1 μ m、平均繊維長7～30 μ m、アスペクト比7～300のものが特に好ましい。こうした形状を有するチタン酸カリウム繊維として現在市販されているものとしては商標名「ティスモ（T I S M O）D」（大塚化学株式会社（株）製、8チタン酸カリウムウィ
15 スカー、平均繊維径0.2～0.5 μ m、平均繊維長10～20 μ m、アスペクト比20～100）、商標名「ティスモN」（大塚化学株式会社（株）製、6チタン酸カリウムウィ
20 スカー、平均繊維径0.2～0.5 μ m、

- 平均繊維長 10 ~ 20 μm 、アスペクト比 20 ~ 100)、
商標名「トフィカ」(日本ウイスキー株式会社(株)製、
平均繊維径 0.3 ~ 1 μm 、平均繊維長 10 ~ 20 μm)
等を例示でき、これらはいずれも本発明において好適に
5 使用され得る。

- 無機充填剤の配合量としては、熱硬化性樹脂 100 重量部当たり 50 ~ 600 重量部とするのがよい。ここで熱硬化性樹脂 100 重量部には、上記各種の樹脂の他に架橋剤、硬化剤等の硬化に必要な成分が含まれている。
- 10 例えば熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂を用いる場合には、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と架橋剤との合計 100 重量部に対して無機充填剤を 50 ~ 600 重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂、
- 15 エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂と硬化剤との合計 100 重量部に対して無機充填剤を 50 ~ 600 重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてアリルフタレート樹脂を用いる場合には、アリルフタレート樹脂 1
- 20 00 重量部に対して無機充填剤を 50 ~ 600 重量部配合すればよい。

無機充填剤の配合量が 600 重量部を超えると粘度が

上昇するため成形加工性の点で不都合が生じ、逆に50重量部より少ない場合は得られる成形品の剛性や強度が不十分となる。

本発明においては、無機充填剤としてチタン酸カリウムを使用することが必須である。チタン酸カリウムは、
5 無機充填剤中に通常2～35重量部、好ましくは4～25重量部含有されているように使用するのがよい。チタン酸カリウムの含有量が2重量部より少ないと耐摩耗性及び機械物性の改良効果が少なく、逆に35重量部を
10 超えるとコンパウンドの作業性が悪くなり不経済であるためいずれも好ましくない。

本発明で使用されるポリオレフィン粉末は、最大粒径200 μ m以下であることが必須であり、好ましくは平均粒子径80 μ m以下、より好ましくは平均粒子径70
15 μ m以下、更に好ましくは平均粒径50 μ m以下のものを用いるのがよい。粒径が200 μ mを超えるポリオレフィン粉末が樹脂組成物中に混入すると、表面に凸凹を残す恐れがあるため好ましくない。

本発明で用いられるポリオレフィン粉末としては、従
20 来公知のものを広く使用することができる。好ましいポリオレフィン粉末としては、例えばポリエチレン粉末を挙げることができる。ポリエチレン粉末は、具体的には

エチレンモノマーを主体に重合したポリマーであり、より具体的にはエチレンを低圧法（常温で100℃以下の条件下）で重合した高密度ポリエチレン、中圧法（30～100気圧の条件下）で重合した中密度ポリエチレン、
5 高圧法（100気圧以上）で重合した低密度ポリエチレンが広く使用可能であり、また、特殊な条件下で重合した超高密度ポリエチレンも使用可能である。更にエチレンの一部をプロピレンで置き換えたエチレン-プロピレンコポリマーも使用可能である。これらのポリマーは、
10 必要に応じて液体窒素等の冷媒下で粉碎分級し、粒径を調整して使用されるのがよい。

ポリオレフィン粉末の分子量としては、3万～200万のものが好ましく、20万～30万のものがより好ましく、5万～100万のものが摺動特性の改良効果が大きい
15 ため特に好ましい。

ポリオレフィン粉末の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して2～20重量部である。ポリオレフィン粉末の添加量が2重量部より少ない場合には十分な耐摩耗性を得ることができず、また20重量部を超えると機械物性、耐熱性に悪影響を及ぼす恐れがあるため、い
20 ずれも不適當である。本発明では、ポリオレフィン粉末を熱硬化性樹脂100重量部に対して3～15重量部配合

するのが好ましい。尚、ここにおける熱硬化性樹脂

100重量部に対するポリオレフィン粉末の配合量も、無機充填剤の配合量と同じように上記各種の樹脂の他に架橋剤、硬化剤等の硬化に必要な成分が含まれている。

- 5 例えば熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂を用いる場合には、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と架橋剤との合計100重量部に対してポリオレフィン粉末を50～600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂、
- 10 脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂と硬化剤との合計100重量部に対してポリオレフィン粉末を50～600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてアリルフタレート樹脂を用いる場合には、アリルフタ
- 15 レート樹脂100重量部に対して無機充填剤を50～600重量部配合すればよい。

- 本発明においては、チタン酸カリウム繊維とポリオレフィン粉末の添加は共に必須であり、いずれか一方を単独添加しただけでは本発明の目的とする十分な効果を得
- 20 ることはできない。チタン酸カリウム繊維及びポリオレフィン粉末の両者を添加して始めて、驚くべき相乗効果により画期的な摺動特性が得られるのである。このこと

は後記実施例及び比較例から明らかなところである。

本発明の樹脂組成物には、更に低収縮剤を配合するのが望ましい。低収縮剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、
5 メタクリル酸メチル系共重合体、ポリ酢酸ビニル、
酢酸ビニル系共重合体、飽和ポリエステル、塩化ビニル、
ポリカプロラクトン、セルロースアセテートブチレート、
変性ポリウレタン、スチレン-ブタジエン系エラストマー等を例示できる。斯かる低収縮剤は、一種単独で又は
10 二種以上混合して使用され得る。低収縮剤を配合することにより、低収縮性乃至無収縮性の樹脂組成物を得ることができ、耐摩耗性、高撓動性と相俟ってギア用途に極めて適した組成物を得ることができる。

本発明においては、上記の各成分に加えて、木粉、パ
15 ルプ等の有機充填剤、離型剤、顔料、難燃剤等を必要に応じて用いることができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造に当っては、必要に応じ、リホンブレンター、ニーダー、ヘンシェルミキサー等による前混合を行った後、ロールニーダー、二軸
20 混練機、コニーダー等で混練するのがよい。本発明では、斯かる混練後に破砕或いは押出等により顆粒化してもよいし、またその他の形状にしてもよく、斯くして成形用

組成物とすることができる。

このようにして得られた成形用組成物は圧縮成形、射出成形等の任意の方法で成形することができる。成形時の金型温度は、熱硬化性樹脂の種類や他の成分の配合により適宜設定することができるが、例えばエポキシ樹脂の場合には150～180℃、フェノール（ノボラック）樹脂の場合には140～190℃、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂の場合には120～180℃とするのがよい。

上記の方法で製造された本発明の樹脂組成物は、一般の樹脂組成物に比べて極めて優れた耐摩耗性を有し、且つその他の特性は殆ど変わることがない。特筆されるのは、本発明の樹脂組成物はガラス繊維の使用が可能なことである。ガラス繊維は、樹脂組成物の耐摩耗性を著しく悪化させる傾向にあり、従来、耐摩耗性の要求される場合には限定された量でしか使用できなかった。しかし、本発明においてはガラス繊維を配合した場合でも優れた耐摩耗性を有する樹脂組成物を得ることができ、機械強度及び耐摩耗性が共に優れた極めて産業利用性の高い樹脂組成物を得ることができる。

本発明の樹脂組成物は、成形用材料として幅広く応用可能なものであるが、特に耐摩耗性の要求される部品、

例えばマグネットスイッチ、スイッチ類、カム等動力伝達部等に有用性が高い。殊にマグネットスイッチ等のように耐摩耗性と共に機械強度の要求される分野において、本発明は長年待望されていた極めて有用な材料を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、成形物の耐摩耗性試験方法を説明するためのグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 3

下記第 1 表に示す配合比率の原料を双腕型ニーダを用いて混練し、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。次にこれを 150°C 、 200 kg/cm^2 で 4 分間加圧し、成形物とした。尚、表 1 中のイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂、ガラス繊維及び高密度ポリエチレンは、次のものを用いた。以下の第 2 表～第 7 表においても同じである。

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂：

攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えた反応容器に、プロピレングリコールとイソフタル酸

とを、プロピレングリコール 100 モル、イソフタル酸 20 モルの割合で仕込み、210℃まで昇温し、9 時間エステル化反応を行った。次に酸価 10 以下で 170℃まで降温し、フマル酸 80 モルを添加した後 170～
5 180℃で 4 時間、220℃で更に 3 時間エステル化反応を行った。酸価 20 以下になったところで反応を終了し、反応混合物を冷却した。次いでヒドロキノンを全仕込量に対して 0.015 部添加して、これにスチレンモノマーを全仕込量に対して 3.5 部混合してイソフタル
10 酸系不飽和ポリエステル樹脂を得た。

ガラス繊維：平均繊維径 13 μm 、平均繊維長 6 mm

高密度ポリエチレン：

平均分子量 20～30 万の高分子量ポリエチレン粉末をスパイラルミルを用いて粉碎加工し、平均粒子径 70
15 μm としたものを用いた。

上記で得られた各成形物の耐摩耗性は、図 1 に示すように成形品を線速度 16 mm/s で往復摺動させ、鋼球 5.5 mm ϕ に荷重 200 g をかけて 1 km 運転させ、摩耗によって減少した体積を往復摺動前後の重量差により
20 り求める（摩耗量）と共に、また鋼球により傷付いた成形品の傷の深さを測定することにより調べた。摩擦係数は次式に従い計算により求めた。

$$\mu_k = \frac{F R}{W r}$$

上記式において、 μ_k は動摩擦係数（－）、 F は摩擦力
（ kgf / cm^2 ）、 R は摩擦検出器と試料との中間距離
5 （ cm ）、 W は加圧荷重（ kgf / cm^2 ）、 r は試料の
平均半径（ cm ）である。表面粗さは、表面粗さ形状測
定器（商品名：サーフコム300B、（株）東京精密製）
にて測定した。これらの結果を第1表に併せて示す。

第 1 表

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4		1	2	3
イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂	100	100	100	100		100	100	100
スチレンモノマー	20	20	20	20		20	20	20
炭酸カルシウム	150	150	150	150		150	150	150
t-ブチルパーオキシベンゾエート	4	4	4	4		4	4	4
ステアリン酸亜鉛	10	10	10	10		10	10	10
ガラス繊維	70	70	70	70		70	70	70
ティスモD	5	10	20	10		0	10	0
高密度ポリエチレン	5	10	10	20		0	0	10
摩擦係数 (-)	0.35	0.28	0.23	0.25		0.50	0.30	0.35
摩耗量 (m g)	0.4	0.28	0.12	0.2		2.1	1.6	1.8
テスト前の表面粗さ (R max) μ m	2	2	2	2		2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ (μ m)	10	7	3	5		51	41	48

第1表から、チタン酸カリウム繊維又は高密度ポリエチレンを単独で使用しても僅かな効果が認められるが、両者を併用するとその効果が顕著に向上することが判る。実施例5～7及び比較例4～6

- 5 下記第2表に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを160℃、200kg/cm²で4分間加圧し、成形物とした。

上記で得られた各成形物の各物性を実施例1と同様にして測定した。結果を第2表に併せて示す。

第 2 表

	実 施 例			比 較 例		
	5	6	7	4	5	6
エポキシ樹脂	65	65	65	65	65	65
フェノール樹脂（ノボラック）	35	35	35	35	35	35
酸化アルミニウム	200	200	200	200	200	200
ステアリン酸亜鉛	10	10	10	10	10	10
テイスモD	5	10	20	0	10	0
高密度ポリエチレン	5	10	20	0	0	10
摩擦係数（－）	0.38	0.30	0.22	0.46	0.28	0.30
摩耗量（mg）	0.32	0.24	0.12	1.5	1.2	1.32
テスト前の表面粗さ（R _{max} ） μ m	2	2	2	2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ（ μ m）	8	6	3	38	30	33

実施例 8 ～ 10 及び比較例 7 ～ 9

下記第 3 表に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを 160°C 、 200 kg/cm^2 で 4 分間加圧し、成形物とした。

- 5 上記で得られた各成形物の各物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を第 3 表に併せて示す。

第 3 表

	実 施 例			比 較 例		
	8	9	10	7	8	9
フェノール樹脂（ノボラック）	100	100	100	100	100	100
ヘキサメチレンテトラミン	13	13	13	13	13	13
木粉	100	100	100	100	100	100
炭酸カルシウム	50	50	50	50	50	50
酸化マグネシウム	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	5	5	5	5	5	5
テイスモD	5	10	20	0	10	0
高密度ポリエチレン	5	10	20	0	0	10
摩擦係数（－）	0.40	0.28	0.24	0.45	0.30	0.32
摩擦量（mg）	0.6	0.4	0.2	2.6	2.0	2.2
テスト前の表面粗さ（Rmax） μ m	2	2	2	2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ（ μ m）	15	10	5	65	50	52

実施例 11 ~ 14 及び比較例 10 ~ 12

下記第 4 表に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形
用組成物とした。これを 150 °C、200 kg / cm²で
5 4 分間加圧し、成形物とした。

上記で得られた各成形物の各物性を実施例 1 と同様に
して測定した。尚、耐摩耗性は鋼球に荷重 1000 g を
かける以外は実施例 1 と同様にして求めた。結果を第 4
表に併せて示す。

第 4 表

	実 施 例				比 較 例		
	1 1	1 2	1 3	1 4	1 0	1 1	1 2
イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂	100	100	100	100	100	100	100
スチレンモノマー	20	20	20	20	20	20	20
炭酸カルシウム	150	150	150	150	150	150	150
t-ブチルパーオキシベンゾエート	4	4	4	4	4	4	4
ステアリン酸亜鉛	10	10	10	10	10	10	10
ガラス繊維	70	70	70	70	70	70	70
ティスモD	5	10	20	10	0	10	0
高密度ポリエチレン	5	10	10	20	0	0	10
摩擦係数（-）	0.7	0.45	0.4	0.42	1.0	0.8	0.85
摩耗量（mg）	2.1	1.28	0.6	0.92	7.2	6.0	6.8
テスト前の表面粗さ（Rmax）μm	2	2	2	2	2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ（μm）	54	30	15	24	180	156	175

実施例 1 5 ～ 1 7 及び比較例 1 3 ～ 1 5

下記第 5 表に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを 1 6 0 °C、2 0 0 k g / c m ² で 4 分間加圧し、成形物とした。

- 5 上記で得られた各成形物の各物性を実施例 1 1 と同様に
にして測定した。結果を第 5 表に併せて示す。

第 5 表

	実 施 例				比 較 例		
	15	16	17		13	14	15
エポキシ樹脂	65	65	65		65	65	65
フェノール樹脂（ノボラック）	35	35	35		35	35	35
酸化アルミニウム	200	200	200		200	200	200
ステアリン酸亜鉛	10	10	10		10	10	10
ティスモD	5	10	20		0	10	0
高密度ポリエチレン	5	10	20		0	0	10
摩擦係数（－）	0.75	0.48	0.38		0.82	0.50	0.42
摩耗量（mg）	1.8	1.2	0.6		6.0	5.4	5.8
テスト前の表面粗さ（R _{max} ） μ m	2	2	2		2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ（ μ m）	45	30	15		150	135	141

実施例 18 ～ 20 及び比較例 16 ～ 18

下記第 6 表に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを 160℃、200 kg / cm²で 4 分間加圧し、成形物とした。

- 5 上記で得られた各成形物の各物性を実施例 11 と同様に
にして測定した。結果を第 6 表に併せて示す。

第 6 表

	実 施 例				比 較 例		
	18	19	20		16	17	18
フェノール樹脂（ノボラック）	100	100	100		100	100	100
ヘキサメチレンテトラミン	13	13	13		13	13	13
木粉	100	100	100		100	100	100
炭酸カルシウム	50	50	50		50	50	50
酸化マグネシウム	5	5	5		5	5	5
ステアリン酸	5	5	5		5	5	5
テイスモD	5	10	20		0	10	0
高密度ポリエチレン	5	10	20		0	0	10
摩擦係数（－）	0.92	0.49	0.35		1.0	0.7	0.8
摩耗量（mg）	2.4	1.2	0.6		6.0	5.4	5.8
テスト前の表面粗さ（R _{max} ） μ m	2	2	2		2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ（ μ m）	60	32	15		155	130	135

実施例 21 及び比較例 19 ～ 20

下記第 7 表に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを 160°C 、 200 kg/cm^2 で 4 分間加圧し、成形物とした。

- 5 上記で得られた各成形物の各物性を実施例 2 と同様にして測定した。結果を第 7 表に併せて示す。

第 7 表

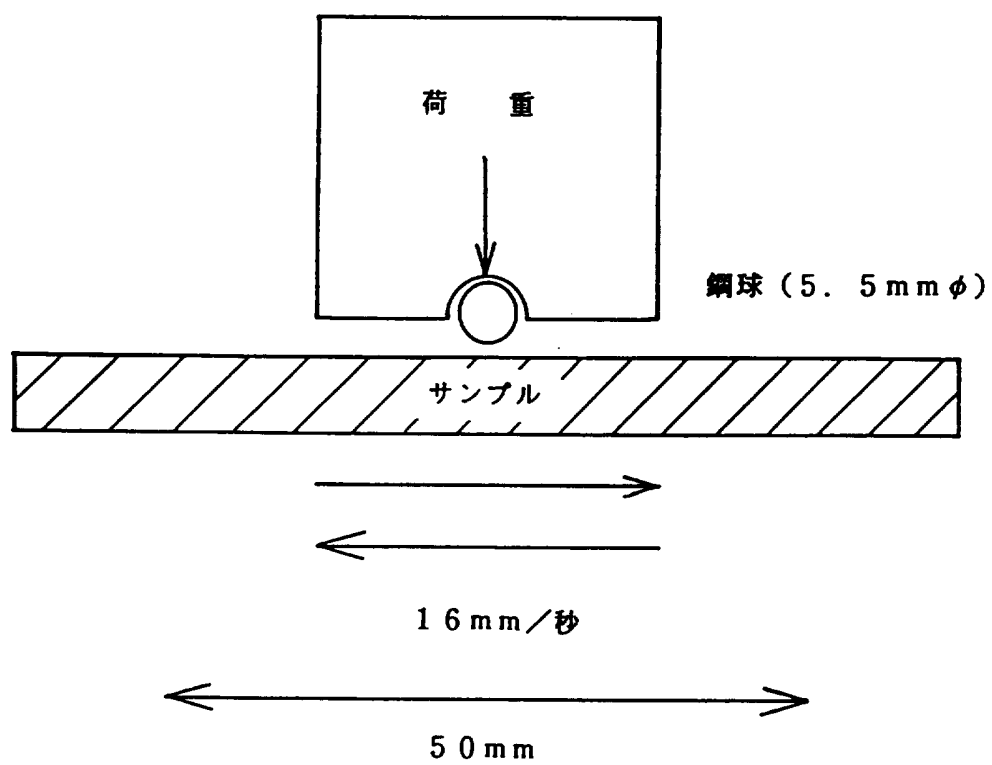
	実 施 例		
	21	22	23
イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂	100	100	100
スチレンモノマー	20	20	20
炭酸カルシウム	150	150	150
t-ブチルパーオキシベンゾエート	4	4	4
ステアリン酸亜鉛	10	10	10
ガラス繊維	70	70	70
ティスモD	10	10	10
粉末状ポリエチレン	分子量 25万	—	—
	分子量 1万	10	—
	分子量 250万	—	10
摩擦係数 (—)	0.28	0.30	0.30
摩耗量 (mg)	0.28	1.2	1.0
テスト前の表面粗さ (R _{max}) μm	2	2	2
鋼球による成形品の傷の深さ (μm)	7	30	25

請 求 の 範 囲

- 1 熱硬化性樹脂 100 重量部に対して無機充填剤 50
～ 600 重量部及び粒径 200 μm 以下のポリオレフィ
ン粉末 2 ～ 20 重量部が配合され、且つ無機充填剤中に
5 チタン酸カリウム繊維が 2 ～ 35 重量部含有されている
ことを特徴とする摺動部材用熱硬化性樹脂組成物。
- 2 ポリオレフィン粉末がポリエチレン粉末である請求
の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 3 ポリエチレン粉末が高密度ポリエチレン、中密度ポ
10 リエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチ
レン及びエチレン-プロピレンコポリマーからなる群よ
り選ばれる少なくとも一種の平均粒径 80 μm 以下の粉
末である請求の範囲第 2 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 4 ポリオレフィン粉末の分子量が 3 万～200 万であ
15 る請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 5 ポリオレフィン粉末の分子量が 20 万～30 万であ
る請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 6 熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂及びビ
ニルエステル樹脂からなる群より選ばれた少なくとも一
20 種である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 7 低収縮剤が更に配合された請求の範囲第 1 項に記載
の熱硬化性樹脂組成物。

- 8 低収縮剤がポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル系共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル系共重合体、飽和ポリエステル、塩化ビニル、ポリカプロラクトン、セルロースアセテートブチレート、
- 5 変性ポリウレタン及びスチレン-ブタジエン系エラストマーからなる群より選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第7項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L101/00, C08K3/24

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. Cl⁶ C08L101/00, C08K3/24

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

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.
X	JP, 62-241966, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), October 22, 1987 (22. 10. 87), Claim, lines 1 to 5, lower right column, page 4 (Family: none)	1 - 8
X	JP, 61-185566, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), August 19, 1986 (19. 08. 86), Claim, lines 16 to 20, upper right column, page 4 (Family: none)	1 - 8
X	JP, 1-247458, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), October 3, 1989 (03. 10. 89), Claim, line 13, lower right column, page 3 to line 18, upper left column, page 4, line 9, upper right column to line 8, lower left column, page 4	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 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

"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
February 8, 1996 (08. 02. 96)Date of mailing of the international search report
March 5, 1996 (05. 03. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ C08L101/00, C08K3/24

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 Cl⁶ C08L101/00, C08K3/24

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

国際調査で利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
X	JP, 62-241966, A (大塚化学株式会社), 22. 10月. 1987 (22. 10. 87), 特許請求の範囲, 4 頁右下欄第 1 行 - 5 行 (ファミリーなし)	1 - 8
X	JP, 61-185566, A (大塚化学株式会社), 19. 8月. 1986 (19. 08. 86), 特許請求の範囲, 4 頁右上欄第 16 行 - 20 行 (ファミリーなし)	1 - 8

☒ 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」先行文献ではあるが、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

08. 02. 96

国際調査報告の発送日

05.03.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

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)

谷口 浩行

4 J 7 2 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線

3459

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
X	JP, 1-247458, A (日本合成ゴム株式会社), 3. 10月 1989 (03. 10. 89), 特許請求の範囲, 3 頁右下欄第 13 行-4 頁左上欄第 18 行 4 頁右上欄第 9 行-4 頁左下欄第 8 行 (ファミリーなし)	1-8