

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-253148

(P2013-253148A)

(43) 公開日 平成25年12月19日(2013.12.19)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 61/10 (2006.01)		C O 8 L 61/10	4 J O O 2
C O 8 K 7/02 (2006.01)		C O 8 K 7/02	
C O 8 L 23/26 (2006.01)		C O 8 L 23/26	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-128932 (P2012-128932)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成24年6月6日 (2012.6.6)		パナソニック株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100093230
			弁理士 西澤 利夫
		(72) 発明者	平林 辰雄
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	須田 達也
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	五島 佑治
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂成形材料とそれを用いた成形品

(57) 【要約】

【課題】機械強度の低下が小さく、摺動特性に優れ、かつコストパフォーマンスにも優れたフェノール樹脂成形材料とそれを用いた成形品を提供する。

【解決手段】フェノール樹脂、繊維補強材、および潤滑性物質を含有するフェノール樹脂成形材料であって、潤滑性物質として表面に水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子を含有することを特徴としている。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フェノール樹脂、繊維補強材、および潤滑性物質を含有するフェノール樹脂成形材料であって、前記潤滑性物質として表面に水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子を含有することを特徴とするフェノール樹脂成形材料。

【請求項 2】

前記水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子の含有量が前記フェノール樹脂成形材料の全量に対して 1 ~ 8 質量 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のフェノール樹脂成形材料。

【請求項 3】

前記水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子の重量平均分子量が 100000 ~ 500000 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフェノール樹脂成形材料。

【請求項 4】

前記水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子の平均粒子径が 5 ~ 350 μm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のフェノール樹脂成形材料。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のフェノール樹脂成形材料の硬化物により形成されていることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フェノール樹脂成形材料とそれを用いた成形品に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、自動車、電機、機械の摺動部品には、金属部品が多く使用されてきたが、軽量化、生産性の向上などの要求に伴い樹脂部品への代替が検討されている。

【0003】

このような機械部品には、耐熱性、機械強度、耐薬品性などが要求されるため、熱硬化性樹脂が適している。

【0004】

中でもフェノール樹脂成形材料は、耐熱性、機械強度、寸法安定性に優れるので、自動車やその他の汎用エンジンに使用される金属部品の代替材料として使用されている。

【0005】

近年、これらの中には高い摺動特性を要求されるものがある。摺動特性を要求されるフェノール樹脂成形材料は、フェノール樹脂、ガラス繊維、その他の添加剤から構成されるものが知られているが、高い摺動特性の要求に応えるため、潤滑性物質を添加して摺動特性を向上させる方法が提案されている。

【0006】

例えば、潤滑性物質として高分子量ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレンなどの熱可塑性樹脂を添加する方法が提案されている（特許文献 1 ~ 3）。

【0007】

また、潤滑性物質を添加する方法以外には、ガラス繊維の代わりに炭素繊維やアラミド繊維を使用することで摺動特性を向上させる方法も検討されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0008】**

【特許文献 1】特開平 4 - 103654 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 089095 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開平09-176450号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、潤滑性物質として使用される上述したような熱可塑性樹脂は極性が低く、フェノール樹脂との相溶性が悪いために分散性が低下し、著しい強度低下を招く場合があるため、添加量が限られていた。

【0010】

また、炭素繊維やアラミド繊維を使用する方法は、これらの繊維が非常に高価なため、これらを使用した材料も高価になり、コストパフォーマンスが低くなるという問題点があった。

10

【0011】

本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、機械強度の低下が小さく、摺動特性に優れ、かつコストパフォーマンスにも優れたフェノール樹脂成形材料とそれを用いた成形品を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の課題を解決するために、本発明のフェノール樹脂成形材料は、フェノール樹脂、繊維補強材、および潤滑性物質を含有するフェノール樹脂成形材料であって、潤滑性物質として表面に水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子を含有すること

20

【0013】

このフェノール樹脂成形材料において、水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子の含有量がフェノール樹脂成形材料の全量に対して1～8質量%の範囲内であることが好ましい。

【0014】

このフェノール樹脂成形材料において、水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子の重量平均分子量が100000～5000000の範囲内であることが好ましい。

【0015】

このフェノール樹脂成形材料において、水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子の平均粒子径が5～350μmの範囲内であることが好ましい。

30

【0016】

本発明の成形品は、前記のフェノール樹脂成形材料の硬化物により形成されていることを特徴としている。

【発明の効果】

【0017】

本発明のフェノール樹脂成形材料および成形品によれば、機械強度の低下が小さく、摺動特性に優れ、かつコストパフォーマンスにも優れている。

【発明を実施するための形態】

40

【0018】

以下に、本発明について詳細に説明する。

【0019】

本発明のフェノール樹脂成形材料において、フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂をそれぞれ単独で用いることができ、あるいはこれらを併用することができる。

【0020】

フェノール樹脂の含有量は、特に限定されないが、フェノール樹脂成形材料の全量に対して25～40質量%の範囲内が好ましく、30～38質量%の範囲内がより好ましい。フェノール樹脂の含有量をこの範囲内にすると、混練性と成形性を高めることができ、か

50

つ、成形収縮率や線膨張係数を小さくして耐湿処理後の寸法変化を抑制し、良好な寸法安定性を得ることができる。

【0021】

ノボラック型フェノール樹脂としては、特に限定されないが、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量が2000～6000の範囲内であることが好ましい。重量平均分子量がこの範囲内であると、低分子量成分による取り扱い性の低下を抑制し、かつ成形時の流動性も良好である。

【0022】

ノボラック型フェノール樹脂は、オルソ／パラ比（O／P比）が0.8～6.0の範囲内であることが好ましい。O／P比がこの範囲内であると、硬化性を高めることができる。

10

【0023】

ここでO／P比は次のように定義される。ノボラック型フェノール樹脂は、フェノール系化合物に由来する芳香環がメチレン結合により架橋した構造である。そしてメチレン結合の架橋の仕方は、それぞれの芳香環の水酸基に対してオルソ位同士で架橋している場合と、オルソ位とパラ位で架橋している場合と、パラ位同士で架橋している場合の3通りがある。これらによってO／P比は次式で表される。

$$O/P \text{ 比} = \{ (\text{オルソ位同士で架橋しているメチレン結合数}) + (\text{オルソ位とパラ位で架橋しているメチレン結合数の} 1/2) \} / \{ \text{パラ位同士で架橋しているメチレン結合数} + \text{オルソ位とパラ位で架橋しているメチレン結合数の} 1/2 \}$$

20

なお、ノボラック型フェノール樹脂のメチレン結合数およびその結合形式は、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、GPCなどの方法で求めることができる。例えば、メチレン結合数およびその結合形式が同定された標準物質により、これらの方法で予めそれぞれの吸収位置と吸収強度を確認しておき、その吸収位置と吸収強度から求めることができる。

【0024】

レゾール型フェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、メチロール型やジメチレンエーテル型などを用いることができる。中でもジメチレンエーテル型は、硬化性と熱安定性のバランスが良好である。

【0025】

レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、GPCによるポリスチレン換算で2000～6000の範囲内であることが好ましい。重量平均分子量がこの範囲内であると、低分子量成分による取り扱い性の低下を抑制し、かつ成形時の流動性も良好である。

30

【0026】

本発明のフェノール樹脂成形材料には、フェノール樹脂の硬化剤を配合することができる。このような硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミンなどの窒素系化合物を用いることができ、フェノール樹脂としてノボラック型フェノール樹脂を用いる場合に好適である。

【0027】

硬化剤としてのヘキサメチレンテトラミンの含有量は、特に限定されないが、ノボラック型フェノール樹脂に対して10～25質量%の範囲内が好ましい。ヘキサメチレンテトラミンの含有量がこの範囲内であると、硬化性を高め、かつ硬化物の架橋密度も適度な範囲内にすることができる。

40

【0028】

本発明のフェノール樹脂成形材料には、硬化性を改善するための硬化助剤を配合することができる。硬化助剤としては、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、ホウ酸、アミン化合物、イミダゾール化合物などを用いることができる。

【0029】

金属酸化物としては、例えば、酸化カルシウム、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸

50

化鉄などを用いることができる。

【0030】

金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウムなどを用いることができる。

【0031】

アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセンなどを用いることができる。

【0032】

イミダゾール化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールなどを用いることができる。

10

【0033】

硬化助剤の含有量は、特に限定されないが、フェノール樹脂の全量に対して0.5~5.0質量%の範囲内が好ましい。硬化助剤の含有量をこの範囲内にとすると、フェノール樹脂の硬化を促進し、かつ、硬化速度が速くなりすぎることによる製造性や成形性の低下も抑制することができる。

【0034】

本発明のフェノール樹脂成形材料には、繊維補強材が配合される。繊維補強材としては、ガラス繊維が好ましい。ガラス繊維は、特に限定されないが、例えば、A-ガラス、C-ガラス、D-ガラス、E-ガラス、R-ガラス、S-ガラス、T-ガラス、AR-ガラスなどからなるガラス繊維を用いることができる。

20

【0035】

ガラス繊維の繊維径は、特に限定されないが、8~18 μ mの範囲内が好ましい。繊維長も特に限定されないが、1~5mmの範囲内が好ましい。繊維径と繊維長がこの範囲内であると、フェノール樹脂成形材料の調製時における作業性が良好で、成形品の強度も高めることができる。

【0036】

ガラス繊維の含有量は、特に限定されないが、フェノール樹脂成形材料の全量に対して40~65質量%が好ましい。ガラス繊維の含有量がこの範囲内であると、成形品の十分な機械強度を得ることができ、かつ製造性や成形性の低下も抑制することができる。

30

【0037】

本発明のフェノール樹脂成形材料には、繊維補強材と共に、補強材として無機鉱物を併用することもできる。このような無機鉱物としては、例えば、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、タルク、焼成クレイ、未焼成クレイ、マイカ、ガラスビーズ、アルミナなどを用いることができる。

【0038】

本発明のフェノール樹脂成形材料には、潤滑性物質として、表面に水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子(以下、「表面処理ポリエチレン粒子」とも言う。)が配合される。

40

【0039】

この表面処理ポリエチレン粒子を配合することで、成形品の機械強度の低下を抑制しつつ摺動特性を高めることができる。表面に水酸基およびカルボキシル基を持たないポリエチレン粒子は非極性であるため、極性のあるフェノール樹脂との相溶性が悪く、分散性が低下する。そのため、摺動特性を十分に発揮することができない。これに対して、極性基である水酸基およびカルボキシル基を表面に導入したポリエチレン粒子は極性が高くなるため、フェノール樹脂との相溶性が高くなり、分散性が向上する。これによって、優れた摺動特性を発揮することができる。

【0040】

この表面処理ポリエチレン粒子は、酸化ガスによる表面処理技術によって表面に水酸基

50

およびカルボキシル基を導入したものであり、例えば、「インヘンス」シリーズ（製造元：フルオロシール社）を用いることができる。この表面処理ポリエチレン粒子における水酸基とカルボキシル基の比率は、特に限定されないが、1：9～9：1が好ましい。

【0041】

この表面処理ポリエチレン粒子の重量平均分子量は、特に限定されないが、10000～50000の範囲内が好ましい。表面処理ポリエチレン粒子の重量平均分子量がこの範囲内であると、優れた摺動特性を発揮することができる。

【0042】

ここで表面処理ポリエチレン粒子の重量平均分子量は、GPCによって次の方法で測定することができる。GPC装置としては、Waters製GPC 150C ALC/GPCを用いる。カラムとしてはSHODEX製GPCUT802.5を一本、UT806Mを2本用い、検出器として示差屈折率計（RI検出器）を用いて測定する。測定溶媒は、o-ジクロロベンゼンを使用しカラム温度を145とする。試料濃度は1.0mg/mlとし、200マイクロリットル注入し測定を行う。分子量の検量線は、ユニバーサルキャリブレーション法により分子量既知のポリスチレン試料を用いて作成する。

【0043】

この表面処理ポリエチレン粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、5～350μmの範囲内が好ましく、10～300μmの範囲内がより好ましい。表面処理ポリエチレン粒子の平均粒子径がこの範囲内であると、コストパフォーマンスに優れ、優れた摺動特性を発揮することもできる。

【0044】

なお、平均粒子径はレーザ回折・散乱法により測定することができ、具体的にはレーザ回折式粒度分布測定装置により、粒度分布を体積基準で作成してメディアン径（ d_{50} ）を測定し、このメディアン径を平均粒子径とすることができる。

【0045】

この表面処理ポリエチレン粒子の含有量は、フェノール樹脂成形材料の全量に対して1～8質量%の範囲内であることが好ましい。表面処理ポリエチレン粒子の含有量がこの範囲内であると、機械強度の低下が小さく、摺動特性に優れ、かつコストパフォーマンスにも優れている。

【0046】

本発明のフェノール樹脂成形材料には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の各成分以外に他の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、離型剤、着色剤、カップリング剤などを用いることができる。

【0047】

離型剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のステアリン酸塩類、カルナバワックスなどを用いることができる。

【0048】

着色剤としては、例えば、酸化チタン、ベンガラ、カーボンブラック、モリブデン赤、フタロシアニンブルーなどを用いることができる。

【0049】

カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などを用いることができる。

【0050】

本発明のフェノール樹脂成形材料は、上述のフェノール樹脂、繊維補強材、潤滑性物質などを、2軸混練機などを用いて混練して調製することができる。混練後は、冷却粉碎し造粒するようにしてもよい。

【0051】

このようにして調製された本発明のフェノール樹脂成形材料を用いて、射出成形、直圧成形、トランスファー成形などの加熱加圧成形を行うことによって、成形品を得ることが

10

20

30

40

50

できる。

【 0 0 5 2 】

本発明の成形品は、機械強度の低下が小さく、摺動特性に優れ、かつコストパフォーマンスにも優れていることから、自動車のエンジンルーム周辺部品などのような摺動部品に好適に使用することができる。

【 実施例 】

【 0 0 5 3 】

以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

配合成分として、以下のものを用いた。

(フェノール樹脂)

- ・ノボラック型フェノール樹脂、パナソニック株式会社製「PAR」、重量平均分子量 3000、O/P比 = 1.0
- ・レゾール型フェノール樹脂、パナソニック株式会社製「AX-10」、重量平均分子量 3000、ジメチレンエーテル型

(硬化剤)

ヘキサメチレンテトラミン

(潤滑性物質)

- ・表面処理によって水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子、販売元：株式会社平泉洋行、製造元：フルオロシール社、「インヘンスUH、HD」シリーズ、重量平均分子量 3000000 および平均粒子径 20 μm 、30 μm 、45 μm 、180 μm 、重量平均分子量 1000000 および平均粒子径 20 μm
- ・ポリエチレン粒子(表面処理なし)、三井化学(株)製「ミペロンXM-220」、重量平均分子量 3000000、平均粒子径 30 μm

(硬化助剤)

水酸化カルシウム

(離型剤)

カルナバワックス

(顔料)

カーボンブラック

(繊維補強材)

ガラス繊維、日東紡績株式会社製「CS3E-479S」、繊維径 12 μm 、繊維長 3 m

以上の配合成分を表 1 に示すように所定量配合し、1 分間混合した。次にこの混合物を 2 軸混練機で 3 分間、品温 100 ~ 110 で混練した。その後、混練物を冷却粉碎し、造粒してフェノール樹脂成形材料を得た。

【 0 0 5 5 】

このようにして得られたフェノール樹脂成形材料を用いて次の評価を行った。

[曲げ強さ、曲げ弾性率]

射出成形(成形温度 165、硬化時間 90 秒)により、JIS K6911 に準じて試験片を作製した(試験片は 180 $\times$ 8 hアフターベーキング有)。このテストピースを用いて、JIS K6911 に準拠して曲げ強さおよび曲げ弾性率を測定した。

[摺動磨耗試験]

以下の条件にて円柱状樹脂試験片を作製した。

金型：目的の形状の試験片金型(直圧成形)

成形条件：金型温度 165、圧力 10 MPa、硬化時間 180 秒

形状： ϕ 100 mm $\times$ 3 mm

180 $\times$ 8 h アニール処理有り

上記条件で作製した円柱状樹脂試験片(ロータ、 ϕ 100 mm $\times$ 3 mm)が、試験片上

10

20

30

40

50

部で角板状試験片（ステータ、アルミニウム A 5 0 5 2、4 2 m m × 1 8 m m × 4 m m）に接触し、荷重 1 . 2 k g が接触部に均一にかかるようにした。そしてロータを常温、6 0 r p m で 5 h 回転させた後のロータ（樹脂成形品）とステータ（アルミニウム A 5 0 5 2）の摩耗量を測定した。

【 0 0 5 6 】

評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	単位	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 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ノブロック型フェノール樹脂	質量%	35								35	35		
レゾール型フェノール樹脂	質量%		35	35	35	35	35	35	35			35	35
ヘキサメチレンテトラミン	質量%	4								4	4		
ポリエチレン粒子(表面処理有) 平均粒子径 20 μ m	質量%	3	1	3	8								
ポリエチレン粒子(表面処理有) 平均粒子径 30 μ m	質量%				3								
ポリエチレン粒子(表面処理有) 平均粒子径 45 μ m	質量%						3						
ポリエチレン粒子(表面処理有) 平均粒子径 180 μ m	質量%							3					
ポリエチレン粒子(表面処理有) 平均粒子径 20 μ m	質量%								3				
ポリエチレン粒子(表面処理無) 平均粒子径 30 μ m	質量%										3		3
硬化助剤	質量%	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
離型剤	質量%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
顔料	質量%	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ガラス繊維	質量%	55	60	58	53	58	58	58	58	57	54	61	58
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
曲げ強さ	MPa	210	220	210	200	205	205	200	210	240	205	220	210
曲げ弾性率	GPa	17	18	17	16	17	17	17	17	19	17	18	17
摺動磨耗試験	mm ³	5	8	3	1	5	7	8	5	25	10	35	12
	mm ³	3	10	5	1	5	6	7	8	30	12	40	15

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

表 1 より、潤滑性物質として表面に水酸基およびカルボキシル基が導入されたポリエチレン粒子を配合した実施例 1 ～ 8 では、これを配合しない比較例 1、3 に比べて、比較的少量の配合でも摩耗を抑制し、摺動特性に優れていた。さらに機械特性（曲げ強さ、曲げ弾性率）も比較例 1、3 に比べて低下は小さかった。

【 0 0 5 9 】

表面処理をしていないポリエチレン粒子を配合した比較例 2、4 では、それ以外は同条件の実施例 1、3 に比べて、機械特性（曲げ強さ、曲げ弾性率）の低下は同程度であった。ところが、摩耗の抑制では実施例 1 ～ 8 の方が比較例 2、4 よりも著しく優れていた。

【 0 0 6 0 】

以上の結果から、実施例 1 ～ 8 の成形品は、ガラス繊維の代わりに比較的高価な炭素繊維やアラミド繊維を使用することを要せずとも、機械特性を満足しつつ摺動特性を大幅に向上させることができることが確認された。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BB252 CC031 DE078 DE088 DE118 DL006 EN037 EN047 EN077 FA046
FD016 FD147 FD158 GM00