

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6951075号
(P6951075)

(45) 発行日 令和3年10月20日(2021.10.20)

(24) 登録日 令和3年9月28日(2021.9.28)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00
CO8L 23/02	(2006.01)	CO8L 23/02
CO8K 3/26	(2006.01)	CO8K 3/26
CO8K 7/14	(2006.01)	CO8K 7/14

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-1742 (P2017-1742)	(73) 特許権者	594137579
(22) 出願日	平成29年1月10日 (2017.1.10)		三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
(65) 公開番号	特開2017-171879 (P2017-171879A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成29年9月28日 (2017.9.28)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	令和1年12月3日 (2019.12.3)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2016-52306 (P2016-52306)	(72) 発明者	山田 隆介
(32) 優先日	平成28年3月16日 (2016.3.16)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	高野 隆大
(31) 優先権主張番号	特願2016-52307 (P2016-52307)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内
(32) 優先日	平成28年3月16日 (2016.3.16)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物および成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリアミド樹脂と、(B) ポリオレフィンワックスと、(C) アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩と、ガラス繊維とを含み、(A) ポリアミド樹脂が(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂を含み、
ガラス繊維を(A) ポリアミド樹脂100質量部に対し、75~200質量部の割合で含み、

前記(C) 金属塩が炭酸塩であり、(A) ポリアミド樹脂100質量部に対し、炭酸塩を1~30質量部を含む、ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】

前記(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの少なくとも一方に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が、炭素原子数4~20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂を含む、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】

前記(C) 金属塩が、アスペクト比が5未満の粒子である、請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】

前記(B) ポリオレフィンワックスの含有量が、(A) ポリアミド樹脂100質量部に対

して1～50質量部である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】

さらに、(a-2)前記(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点の高いポリアミド樹脂を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】

前記(a-2)前記(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点の高いポリアミド樹脂が、ポリアミド66である、請求項5に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】

さらに、核剤を(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.1～10質量部の割合で含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

10

【請求項8】

さらに、黒色着色剤を(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.1～10質量部の割合で含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】

前記(A)ポリアミド樹脂が、さらに、(a-3)前記(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点が低く、かつ、ガラス転移温度が20以上低い脂肪族ポリアミド樹脂を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物から形成される成形品。

20

【請求項11】

摺動部品である、請求項10に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド樹脂組成物および前記ポリアミド樹脂組成物を用いた成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、ポリアミド樹脂を摺動部品に用いることが検討されている。例えば、特許文献1には、テレフタル酸成分と1,10-デカンジアミン成分からなるポリアミド100質量部および摺動性改良材0.5～60質量部を含有するポリアミド樹脂組成物からなる摺動部材(摺動部品)が開示されている。また、特許文献2には、繊維状充填材を長さ方向に揃えた状態で束ね、前記繊維状充填材の束にポリアミドを溶融させた状態で含浸させ一体化した後に、5～15mmの長さに切断した樹脂含浸繊維束を含む樹脂組成物であり、前記ポリアミドが、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンまたは脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミンから得られる芳香族ポリアミドであり、前記繊維状充填材が、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、玄武岩繊維から選ばれるものであり、前記樹脂組成物を用いた摩耗性試験において、目視により表皮がめくれないと確認できるものである、耐摩耗性成形体用の樹脂組成物が開示されている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2013-64420号公報

【特許文献2】特開2012-131918号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述のとおり、ポリアミド樹脂を用いた摺動部品は、耐摩耗性に優れる必要がある。しかしながら、本発明者が検討したところ、耐摩耗性が不十分であったり、耐摩耗性に優れ

50

ていても、機械的強度が劣る場合があることが分かった。本発明は、かかる課題を解決することを目的としたものであって、高い機械的強度を維持しつつ、耐摩耗性に優れた成形品を提供可能なポリアミド樹脂組成物、ならびに、前記ポリアミド樹脂組成物を用いた成形品を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、下記手段< 1 >により、好ましくは< 2 > ~ < 1 6 >により、上記課題を解決しうることを見出した。

< 1 > (A) ポリアミド樹脂と、(B) ポリオレフィンワックスと、(C) アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩を含み、(A) ポリアミド樹脂が (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂を含む、ポリアミド樹脂組成物。

10

< 2 > 前記 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの少なくとも一方に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が、炭素原子数4 ~ 20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂を含む、< 1 >に記載のポリアミド樹脂組成物。

< 3 > 前記 (C) 金属塩が、アスペクト比が5未満の粒子である、< 1 >または< 2 >に記載のポリアミド樹脂組成物。

< 4 > 前記 (C) 金属塩が炭酸塩である、< 1 > ~ < 3 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 5 > 前記 (C) 金属塩がアルカリ土類金属塩である、< 1 > ~ < 4 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

20

< 6 > 前記 (B) ポリオレフィンワックスの含有量が、(A) ポリアミド樹脂100質量部に対して1 ~ 50質量部である、< 1 > ~ < 5 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 7 > (A) ポリアミド樹脂と、(B) ポリオレフィンワックスと、(C) アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩を含み、前記 (A) ポリアミド樹脂が、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの少なくとも一方に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が、炭素原子数4 ~ 20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂を含む、前記 (C) 金属塩が、アスペクト比が5未満の粒子であり、かつ、炭酸カルシウムであり、前記 (B) ポリオレフィンワックスの含有量が、(A) ポリアミド樹脂100質量部に対して1 ~ 50質量部である、ポリアミド樹脂組成物。

30

< 8 > さらに、(a - 2) 前記 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点の高いポリアミド樹脂を含む、< 1 > ~ < 7 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 9 > 前記 (a - 2) 前記 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点の高いポリアミド樹脂が、ポリアミド66である、< 8 >に記載のポリアミド樹脂組成物。

< 10 > さらに、無機充填剤を(A) ポリアミド樹脂100質量部に対し、10 ~ 200質量部の割合で含む、< 1 > ~ < 9 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 11 > 前記無機充填剤がガラス繊維である、< 10 >に記載のポリアミド樹脂組成物。

40

< 12 > さらに、核剤を(A) ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.1 ~ 10質量部の割合で含む、< 1 > ~ < 11 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 13 > さらに、黒色着色剤を(A) ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.1 ~ 10質量部の割合で含む、< 1 > ~ < 12 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 14 > 前記 (A) ポリアミド樹脂が、さらに、(a - 3) 前記 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点が低く、かつ、ガラス転移温度が20以上低い脂肪族ポリアミド樹脂を含む、< 1 > ~ < 13 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物。

< 15 > < 1 > ~ < 14 >のいずれか1つに記載のポリアミド樹脂組成物から形成される成形品。

< 16 > 摺動部品である、< 15 >に記載の成形品。

50

【発明の効果】

【0006】

本発明により、高い機械的強度を維持しつつ、耐摩耗性に優れた成形品を提供可能なポリアミド樹脂組成物、ならびに、前記ポリアミド樹脂組成物を用いた成形品を提供可能になった。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

【0008】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(A)ポリアミド樹脂と、(B)ポリオレフィンワックスと、(C)アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩を含み、(A)ポリアミド樹脂が(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂を含むことを特徴とする。このような構成とすることにより、高い機械的強度を維持しつつ、耐摩耗性に優れた成形品が得られる。このメカニズムは、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂が機械的強度を高く維持し、(C)金属塩がポリオレフィンワックスの溶出を効果的に抑制し、摺動部品が柔らかく保たれ、摺動部品を削れにくくすることができるためと推定される。

【0009】

<(A)ポリアミド樹脂>

<<(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂>>

本発明における(A)ポリアミド樹脂は、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂を含む。半芳香族ポリアミド樹脂を含むことにより、得られる成形品の機械的強度や荷重たわみ度を高く維持することが可能になる。

ここで、半芳香族ポリアミド樹脂とは、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位から構成され、ジアミン由来の構成単位およびジカルボン酸由来の構成単位の合計構成単位の30～70モル%が芳香環を含む構成単位であることをいい、ジアミン由来の構成単位およびジカルボン酸由来の構成単位の合計構成単位の40～60モル%が芳香環を含む構成単位であることが好ましい。

【0010】

本発明で用いる半芳香族ポリアミド樹脂としては、ポリヘキサメチレンテレフタラミド(ポリアミド6T)、ポリヘキサメチレンイソフタラミド(ポリアミド6I)、ポリアミド66/6T、ポリキシリレンアジパミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリキシリレンドデカミド、ポリアミド9T、ポリアミド9MT、ポリアミド6I/6T等が挙げられる。

【0011】

上述のようなポリアミド樹脂の中でも、成形性、耐熱性の観点から、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位から構成され、前記ジアミン由来の構成単位の70モル%以上がメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの少なくとも一方に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上が、炭素原子数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来するポリアミド樹脂(以下、「XD系ポリアミド」ということがある)であることが好ましい。

【0012】

XD系ポリアミドは、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上がメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの少なくとも一方に由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の70モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%、さらに好ましくは95モル%以上が、炭素原子数が4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する。XD系ポリアミドは、ジアミン由来の構成単位の、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上がメタキシリレンジアミン由来の構成単位で

10

20

30

40

50

ある。

【0013】

XD系ポリアミドの原料ジアミン成分として用いることができるメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミン以外のジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環式ジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。

10

ジアミン成分として、キシリレンジアミン以外のジアミンを用いる場合は、ジアミン由来の構成単位の20モル%未満であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

【0014】

ポリアミド樹脂の原料ジカルボン酸成分として用いるのに好ましい炭素原子数4~20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸が例示でき、1種または2種以上を混合して使用できるが、これらの中でもポリアミド樹脂の融点が成形加工するのに適切な範囲となることから、アジピン酸またはセバシン酸が好ましく、アジピン酸がより好ましい。

20

【0015】

上記炭素原子数4~20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸といった異性体等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、1種または2種以上を混合して使用できる。炭素原子数4~20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分を用いる場合、ジカルボン酸由来の構成単位の20モル%未満であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

30

【0016】

尚、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を主成分として構成されるが、これら以外の構成単位を完全に排除するものではなく、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類由来の構成単位を含んでいても良いことは言うまでもない。ここで主成分とは、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂におけるジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計が全構成単位のうち最も多い成分であることをいう。本発明では、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂におけるジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位の合計は、全構成単位の90%以上を占めることが好ましく95%以上を占めることがより好ましい。

40

【0017】

(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂の融点は、150~310であることが好ましく、180~300であることがより好ましく、180~250であることがさらに好ましい。

50

また、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、50～100 が好ましく、55～100 がより好ましく、特に好ましくは60～100 である。この範囲であると、成形品の耐熱性がより良好となる傾向にある。

【0018】

(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂は、数平均分子量(Mn)の下限が、6,000以上であることが好ましく、8,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましく、15,000以上であることが一層好ましく、20,000以上であることがより一層好ましく、22,000以上であることがさらに一層好ましい。上記Mnの上限は、35,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、28,000以下がさらに好ましく、26,000以下が一層好ましい。このような範囲であると、耐熱性、弾性率、寸法安定性、成形加工性がより良好となる。

10

【0019】

(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂は、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn))が、好ましくは1.8～3.1である。分子量分布は、より好ましくは1.9～3.0、さらに好ましくは2.0～2.9である。分子量分布をこのような範囲とすることにより、機械物性に優れた立体構造物が得られやすい傾向にある。

(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂の分子量分布は、例えば、重合時に使用する開始剤や触媒の種類、量および反応温度、圧力、時間等の重合反応条件などを適宜選択することにより調整できる。また、異なる重合条件によって得られた平均分子量の異なる複数種のポリアミド樹脂を混合したり、重合後の(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂を分別沈殿させることにより調整することもできる。

20

【0020】

数平均分子量および重量平均分子量は、GPC測定により求めることができ、具体的には、装置として東ソー社製「HLC-8320GPC」、カラムとして、東ソー社製「TSK gel Super HM-H」2本を使用し、溶離液トリフルオロ酢酸ナトリウム濃度10mmol/Lのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、樹脂濃度0.02質量%、カラム温度40、流速0.3mL/分、屈折率検出器(RI)の条件で測定し、標準ポリメチルメタクリレート換算の値として求めることができる。また、検量線は6水準のPMMAをHFIPに溶解させて測定し作成する。

【0021】

本発明のポリアミド樹脂組成物における(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂の含有量の下限は、(A)ポリアミド樹脂中、10質量%以上が好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、70質量%以上であることが一層好ましく、75質量%以上より一層好ましく、80質量%以上であってもよい。前記含有量の上限は、100質量%以下であり、95質量%以下が好ましい。

30

本発明における(A)ポリアミド樹脂は、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0022】

<<(a-2)ポリアミド樹脂>>

40

本発明における(A)ポリアミド樹脂は、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点の高いポリアミド樹脂(以下、「(a-2)ポリアミド樹脂」ということがある)を含んでいてもよい。このようなポリアミド樹脂を配合すると樹脂組成物の熱変形温度が向上する傾向にある。(a-2)ポリアミド樹脂は、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点が高いが、10以上高いことが好ましく20以上高いことがさらに好ましい。(a-2)ポリアミド樹脂と(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂の融点の差は、60以下であることが好ましく、35以下であることがより好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物が2種以上の(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂を含む場合、あるいは、2種以上の(a-2)ポリアミド樹脂を含む場合、少なくとも1種の(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂と、少なくとも1種の(a-2)ポリアミド樹脂が、上

50

記関係を満たせばよい。しかしながら、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂の好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上と、(a-2)ポリアミド樹脂の好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上が、上記関係を満たすことが好ましい。

また、(a-2)ポリアミド樹脂と(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂のガラス転移温度の差は、60以下であることが好ましく、35以下であることがより好ましい。

【0023】

(a-2)ポリアミド樹脂の融点は、180~300であることが好ましく、190~290であることがより好ましく、200~280であることがさらに好ましい。

また、(a-2)ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、30~120が好ましく、35~100がより好ましく、特に好ましくは40~80である。

(a-2)ポリアミド樹脂は、数平均分子量(Mn)の下限が、6,000以上であることが好ましく、8,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましく、15,000以上であることが一層好ましく、20,000以上であることがより一層好ましく、22,000以上であることがさらに一層好ましい。上記Mnの上限は、35,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、28,000以下がさらに好ましく、26,000以下が一層好ましい。

【0024】

(a-2)ポリアミド樹脂は、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12が好ましく、ポリアミド66がより好ましい。また、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂の種類によっては、ポリアミド6なども用いることができる。

【0025】

ポリアミド66としては、宇部興産社製のUBEナイロン2015B、2020B、2026B(商品名)や、東レ社製のアミランCM3007、CM3001、CM3001-N、CM3006、CM3301、CM3304、CM3004(商品名)、旭化成社製のレオナ1200S、1300S、1500、1700(商品名)、BASF社製のUltramid 1000、1003、A3、N322、A3X2G5(商品名)、EMS社製のGRILON ASシリーズ、AZシリーズ、AR、ATシリーズ(商品名)、DuPont社製のZytel 101、103、42A、408(商品名)を挙げることができる。

【0026】

本発明のポリアミド樹脂組成物における(a-2)ポリアミド樹脂の含有量の下限は、配合する場合、(A)ポリアミド樹脂中、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましく、8質量%以上が一層好ましく、10質量%以上がより一層好ましい。前記含有量の上限は、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。但し、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂と(a-2)ポリアミド樹脂の合計量が100質量%を超えることはない。また、(a-3)低融点脂肪族ポリアミド樹脂を配合する場合、(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂と(a-2)ポリアミド樹脂と(a-3)低融点脂肪族ポリアミド樹脂の合計量が100質量%を超えることはない。

本発明における(A)ポリアミド樹脂は、(a-2)ポリアミド樹脂を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0027】

<<(a-3)低融点脂肪族ポリアミド樹脂>>

本発明における(A)ポリアミド樹脂は、上記(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点が低く、かつ、ガラス転移温度が20以上低い脂肪族ポリアミド樹脂(以下、「(a-3)低融点脂肪族ポリアミド樹脂」ということがある)を含む。(a-3)低融点

10

20

30

40

50

脂肪族ポリアミド樹脂は、ガラス転移温度が低く、かつ、融点が低いため、摺動部に用いた場合に、摺動面の発熱に際し、表面が軟化し、摺動部品の表面の摩耗を効果的に抑制できる。

(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂は、(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点が低いが10以上低いことが好ましく、15以上低いことがより好ましい。また、(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂と(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂の融点の差は、30以内であることが好ましい。

(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂は、(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂よりもガラス転移温度が20以上低いが、25以上低いことが好ましく、26以上低いことがより好ましい。(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂と(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂よりもガラス転移温度の差は、35以内であることが好ましい。

10

本発明のポリアミド樹脂組成物が2種以上の(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂を含む場合、あるいは、2種以上の(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂を含む場合、少なくとも1種の(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂と、少なくとも1種の(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂が、上記関係を満たせばよい。しかしながら、(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂の好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上と、(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂の好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上が、上記関係を満たすことが好ましい。

【0028】

20

(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂の融点は、180~300であることが好ましく、190~290であることがより好ましく、200~280であることがさらに好ましい。

また、(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、30~120が好ましく、35~100がより好ましく、特に好ましくは40~80である。

(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂は、数平均分子量(Mn)の下限が、4,000以上であることが好ましく、4,000以上であることがより好ましく、5,000以上であることがさらに好ましく、7,000以上であることが一層好ましく、8,000以上であることがより一層好ましく、10,000以上であることがさらに一層好ましい。上記Mnの上限は、20,000以下が好ましく、17,000以下がより好ましく、15,000以下がさらに好ましく、13,000以下が一層好ましい。

30

【0029】

ここで、脂肪族ポリアミド樹脂とは、ポリアミド樹脂を構成する構成単位の60%以上が脂肪族由来の構成単位であることをいい、好ましくは構成単位の60%以上が脂肪族由来の構成単位であり、より好ましくは構成単位の80%以上が脂肪族由来の構成単位であり、さらに好ましくは構成単位の90%以上が脂肪族由来の構成単位であり、一層好ましくは構成単位の95%以上が脂肪族由来の構成単位であることをいう。

【0030】

(a-3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂は、(a-1) 半芳香族ポリアミド樹脂との関係で適宜選択されるが、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11およびポリアミド12が好ましく、ポリアミド6がより好ましい。

40

【0031】

ポリアミド6としては、デュポン社製のザイテル1011FB(商品名)、宇部興産社製のUBEナイロン1011B、1015B、1022B、1018SE(商品名)や、東レ社製のアマランCM1007、CM1017、CM1021、CM1026、CM1014(商品名)、BASF社製のUltramid8200、8202、8270、B27、B3K、B3S、8232G(商品名)、EMS社製のGRILON BSシリーズ、BZシリーズ、BRZシリーズ(商品名)を挙げることができる。

【0032】

50

本発明のポリアミド樹脂組成物における (a - 3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂の含有量の下限は、 (A) ポリアミド樹脂中、 10 質量%以上であることが好ましく、 15 質量%以上であることがより好ましい。前記含有量の上限は、 70 質量%以下であることが好ましく、 60 質量%以下であることがより好ましく、 50 質量%以下であってもよい。

本発明における (A) ポリアミド樹脂は、 (a - 3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂を 1 種のみ含んでいてもよいし、 2 種以上含んでいてもよい。 2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【 0033 】

<< ポリアミド樹脂のブレンド >>

本発明における (A) ポリアミド樹脂は、上記ポリアミド樹脂 (a - 1) ~ (a - 3) 以外のポリアミド樹脂を 1 種または 2 種以上含んでいてもよい。

本発明の実施形態の一例では、 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂と (a - 2) ポリアミド樹脂の合計量が (A) ポリアミド樹脂の 90 質量%以上を占めることが好ましく、 95 質量%以上を占めることがより好ましく、 99 質量%以上を占めることがさらに好ましい。

また、本実施形態では、 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂と (a - 2) ポリアミド樹脂の質量比である、 (a - 1) / (a - 2) の割合が 1.0 ~ 10.0 であることが好ましく、 3.0 ~ 8.0 であることがより好ましい。このような比率とすることにより、半芳香族ポリアミド樹脂の低吸水性を大幅に損なうことなく、樹脂組成物の熱変形温度をより向上することができる。

【 0034 】

本発明の実施形態の他の一例は、 (a - 3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂を配合する形態である。本実施形態では、 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂と (a - 2) ポリアミド樹脂と (a - 3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂の合計量が (A) ポリアミド樹脂の 90 質量%以上を占めることが好ましく、 95 質量%以上を占めることがより好ましく、 99 質量%以上を占めることがさらに好ましい。

本実施形態では、 (a - 1) 半芳香族ポリアミド樹脂と (a - 3) 低融点脂肪族ポリアミド樹脂の質量比である、 (a - 1) / (a - 3) が 0.5 ~ 5.0 であることが好ましい。このような比率とすることにより、比摩耗量がより少なくなる傾向にある。

【 0035 】

本発明のポリアミド樹脂組成物における (A) ポリアミド樹脂の合計量の下限は、 10 質量%以上であることが好ましく、 20 質量%以上であることがより好ましく、 25 質量%以上であることがさらに好ましく、 30 質量%以上であることが一層好ましい。上記合計量の上限は、 90 質量%以下であることが好ましく、 80 質量%以下であることがより好ましく、 60 質量%以下であることがさらに好ましく、 50 質量%以下であることが一層好ましく、 45 質量%以下であることがより一層好ましく、 40 質量%以下であることがさらに一層好ましい。

【 0036 】

< (B) ポリオレフィンワックス >

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリオレフィンワックスを含む。ポリオレフィンワックスを含むことにより、樹脂組成物の摩擦係数を低減し、材料摺動面の摩耗を低減させることができる。ポリオレフィンワックスの例には、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリエチレン共重合体、またはそれらを酸化変性または酸変性することによって極性基を導入した、変性ポリエチレンワックスが含まれる。また、酸化変性または酸変性することによって、極性基を導入した、変性ポリエチレンワックスを (B) ポリオレフィンワックスの 1 ~ 10 質量%の量で配合すると、ポリアミド樹脂中での分散性を向上させることができ、より好ましい。ポリオレフィンワックスの数平均分子量 (Mn) は、適宜選択して決定すればよいが、 20000 未満であることが好ましく、 500 ~ 15000 がより好ましく、 1000 ~ 10000 であることがさらに好ましく、 1000 ~ 9000 であることが特に好ましい。ポリオレフィンワックスの Mn は、ゲル浸透クロマトグラフィ (GP

10

20

30

40

50

C)により測定できる。

本発明において用いられるポリオレフィンワックスは、融点が60～145であることが好ましい。

【0037】

ポリオレフィンワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸変性ポリエチレンワックス、酸変性ポリプロピレンワックスなどが挙げられる。

ポリオレフィンワックスの市販品としては、例えば、三井化学社製"三井ハイワックス"の800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805、1105A、2203AおよびNP0555Aなどを用いることができる。

10

【0038】

本発明のポリアミド樹脂組成物におけるポリオレフィンワックスの含有量は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、下限が1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、4質量部以上であることがさらに好ましく、5質量部以上であることが一層好ましく、7質量部以上であることがより一層好ましく、9質量部以上であることがさらに一層好ましい。上記含有量の上限は、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であることが一層好ましく、15質量部以下であることがより一層好ましい。

20

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリオレフィンワックスを、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0039】

<(C)金属塩>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩を含む。前記(C)金属塩を配合することにより、ポリオレフィンワックスの溶出を効果的に抑制し、摺動部品としたときの摺動面の硬度をより高く維持することが可能になり、耐摩耗性を向上させることができる。本発明で用いる金属塩は、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。

30

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムが例示される。アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウムが例示され、カルシウムまたはバリウムが好ましい。

本発明では、金属塩は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、および、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどの硫酸塩が好ましく、炭酸塩がより好ましく、炭酸カルシウムおよび炭酸バリウムがさらに好ましく、炭酸カルシウムが一層好ましい。

金属塩の粒子径は、0.1～50 μ mであることが好ましく、0.5～30 μ mであることがより好ましく、1～10 μ mであることがさらに好ましい。

40

本発明で用いる金属塩は、アスペクト比が5未満の粒子であることが好ましい。このようなアスペクト比とすることにより、金属塩が球状に近づき、本発明の効果がより効果的に達成される。

上記金属塩の市販品としては、日東粉化工業社製、NS100が例示される。

【0040】

本発明のポリアミド樹脂組成物における上記金属塩の含有量は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、下限が1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、4質量部以上であることがさらに好ましく、5質量部以上であることが一層好ましく、6質量部以上であることがより一層好ましく、9質量部以上であることがさらに一層好ましい。上記含有量の上限は、100質量部以下であることが好ましく、

50

50質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましく、25質量部以下であることが一層好ましく、20質量部以下であることがより一層好ましく、15質量部以下がさらに一層好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記(C)金属塩を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0041】

<無機充填剤>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂組成物を補強し、剛性、耐熱性および寸法安定性等を向上させる目的で、無機充填剤を配合することが好ましい。無機充填剤の形状等については、特に制限はなく、繊維状、板状、粒状、針状のいずれでもよいが、繊維状が好ましい。但し、本発明における無機充填剤は、後述する核剤および金属塩を除く趣旨である。

10

無機充填剤の具体例としては、例えば、ガラスを主成分とする無機充填剤(ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ミルドファイバー)、アルミナ繊維および炭素繊維が好ましく、ガラスを主成分とする無機充填剤がより好ましく、ガラス繊維がさらに好ましい。

【0042】

本発明で好ましく使用されるガラス繊維は、数平均繊維径が20 μm 以下のものが好ましく、1~15 μm のものが、物性バランス(耐熱剛性、衝撃強度)をより一層高める点、並びに成形反りをより一層低減させる点で好ましい。

20

原料ガラスの組成は、無アルカリのものも好ましく、例えば、Eガラス、Cガラス、Sガラス等が挙げられるが、本発明では、Eガラスが好ましく用いられる。

【0043】

ガラス繊維は、例えば、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。表面処理剤の付着量は、ガラス繊維の0.01~1質量%であることが好ましい。さらに必要に応じて、脂肪酸アミド化合物、シリコンオイル等の潤滑剤、第4級アンモニウム塩等の帯電防止剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の被膜形成能を有する樹脂、被膜形成能を有する樹脂と熱安定剤、難燃剤等の混合物で表面処理されたものを用いることもできる。

30

【0044】

本発明のポリアミド樹脂組成物が、無機充填剤を含む場合、その含有量は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、下限が10質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましく、75質量部以上であることがさらに好ましく、100質量部以上であることが一層好ましく、130質量部以上であることがより一層好ましく、150質量部以上であることがさらに一層好ましい。上記含有量の上限は、200質量部以下であることが好ましく、190質量部以下であることがより好ましく、185質量部以下であることがさらに好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、無機充填剤を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

40

【0045】

<核剤>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、結晶化速度を上げて成形性を高めるため、核剤を含んでいてもよい。核剤の種類は、特に、限定されるものではないが、タルク、窒化ホウ素、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、窒化珪素、チタン酸カリウムおよび二硫化モリブデンが好ましく、タルクおよび窒化ホウ素がより好ましく、タルクがさらに好ましい。

核剤の平均粒子径は、4~10 μm であることが好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物が核剤を含む場合、その含有量は、(A)ポリアミド樹

50

脂100質量部に対し、0.1~10質量部であることが好ましく、0.5~8質量部がより好ましく、1~5質量部がさらに好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、核剤を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0046】

<黒色着色剤>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、黒色着色剤を含んでいてもよい。本発明で用いる黒色着色剤としては、カーボンブラックが例示される。カーボンブラックの詳細は、特開2011-57977号公報の段落0021の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、本発明のポリアミド樹脂組成物にカーボンブラック等の黒色着色剤を配合する場合、ポリアミド樹脂組成物の製造に際し、特開2011-57977号公報の段落0038~0042の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

本発明で用いるカーボンブラックは、DBP吸油量が40~60g/cm³であることが好ましい。

本発明のポリアミド樹脂組成物が黒色着色剤を含む場合、その含有量の下限値は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、0.6質量部以上であることがさらに好ましく、0.8質量部以上であることが一層好ましく、1質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値を上記値とすることにより、比摩耗量をより小さくできる。また、成形品の外観をより向上させることができる。一方、前記黒色着色剤の含有量の上限値は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、6質量部以下であることがさらに好ましい。前記上限値を上記値とすることにより、成形品の外観をより向上させることができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、黒色着色剤を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0047】

<その他の添加剤>

本発明のポリアミド樹脂組成物は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、上記の他、ポリアミド樹脂に一般的に用いられうる他の添加剤を含んでいてもよい。このようなその他の添加剤としては、ポリアミド樹脂以外の樹脂、離型剤、潤滑剤、安定剤、難燃剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、流動性改良剤等が例示される。他の添加剤の含有量は、合計で、ポリアミド樹脂組成物の5質量%以下であることが好ましい。これらの添加剤の詳細は、特開2011-57977号公報や特開2015-129244号公報に記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノール樹脂、およびエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0048】

<ポリアミド樹脂組成物の製造方法>

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、特に定めるものではなく、公知の熱可塑性樹脂組成物の製造方法を広く採用できる。具体的には、各成分を、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸押出機、二軸押出機、ニーダーなどで熔融混練することによってポリアミド樹脂組成物を製造することができる。

【0049】

また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して熔融混練して、ポリアミド樹脂組成物を製造することもできる。

さらに、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して熔融混練することで得られ

10

20

30

40

50

る樹脂組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、溶融混練することによってポリアミド樹脂組成物を製造することもできる。

【0050】

<成形品>

次に、本発明のポリアミド樹脂組成物から形成される成形品について説明する。本発明のポリアミド樹脂組成物をペレタイズして得られたペレットは、各種の成形法で成形して成形品とされる。またペレットを経由せずに、押出機で溶融混練された樹脂組成物を直接、成形して成形品にすることもできる。

成形品の形状としては、特に制限はなく、成形品の用途、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、板状、プレート状、ロッド状、シート状、フィルム状、円筒状、環状、円形状、楕円形状、歯車状、多角形状、異形品、中空品、棒状、箱状、パネル状のもの等が挙げられる。

10

【0051】

成形体を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用でき、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコ-ティング成形）成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法等が挙げられる。

【0052】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、高い機械的強度を維持しつつ、高い耐摩耗性を有する樹脂材料であるので、これを成形した成形品は、摺動部品として好ましく用いられる。

20

摺動部品の具体例としては、電気用品、事務機器および動力機器等の歯車、回転軸、軸受け、各種ギア、カム、メカニカルシールの端面材、バルブなどの弁座、Vリング、ロッドパッキン、ピストンリング、ライダーリング等のシール部材、圧縮機の回転軸、回転スリーブ、ピストン、インペラー、ローラー等に好適に使用できる。

【実施例】

【0053】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

30

【0054】

<合成例>

(ポリアミド(MP10)の合成)

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた反応容器に、精秤したセバシン酸12,135g(60mol)、次亜リン酸ナトリウム一水和物($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)3,105g(ポリアミド樹脂中のリン原子濃度として50質量ppm)、酢酸ナトリウム1,61gを入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら170℃まで加熱した。酢酸ナトリウム/次亜リン酸ナトリウム一水和物のモル比は、0.67とした。

これにメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの7:3の混合ジアミン8,172g(60mol)を攪拌下に滴下し、生成する縮合水を系内へ除きながら系内を連続的に昇温した。混合メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を260℃として40分間溶融重合反応を連続した。

40

その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出して、これをペレット化し、約24kgのポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミドの融点は215℃、ガラス転移点は、64.4℃、Mnは14,286であった。

【0055】

<原料>

(A)ポリアミド樹脂

(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂：ポリアミドMXD6(メタキシリレンジアミンとア

50

ジピン酸との重縮合物)、三菱ガス化学社製「ポリアミドMXD6#6000」、融点243、ガラス転移温度75、Mn25000

(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂:上記で合成したMP10

(a-2)(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点の高いポリアミド樹脂:ポリアミド66(PA66)、東レ社製、アミランCM3001、融点268、ガラス転移温度50、Mn24000

(a-3)(a-1)半芳香族ポリアミド樹脂よりも融点が低く、かつ、ガラス転移温度が20以上低い脂肪族ポリアミド樹脂:ポリアミド6(PA6)、デュポン社製、ザイテル1011FB、融点225、ガラス転移温度48、Mn11000

【0056】

(B)ポリオレフィンワックス

LDPE-WAX:三井化学社製、ハイワックス720P、Mn7200

HDPE-WAX:三井化学社製、ハイワックス800P、Mn8000

酸変性LDPE-WAX:三井化学社製、ハイワックス1105A、Mn1500

【0057】

(C)金属塩

炭酸カルシウム:日東粉化工業社製、アスペクト比1、粒子径2 μm

炭酸バリウム:純正化学社製、アスペクト比2、粒子径5 μm

【0058】

無機充填剤

ガラス繊維:日本電気硝子社製、ECS03T-296GH、数平均繊維径10 μm

核剤

タルク:林化成社製、ミクロンホワイト5000A、平均粒子径7 μm

黒色着色剤

カーボンブラック:三菱化学社製、#45、DBP吸油量53g/10cm³

【0059】

<ポリアミド樹脂の融点およびガラス転移温度の測定方法>

ポリアミド樹脂の融点は、DSC(示差走査熱量測定)法により観測される昇温時の吸熱ピークのピークトップの温度として測定した。ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、ポリアミド樹脂を一度加熱溶解させ熱履歴による結晶性への影響をなくした後、再度昇温して測定されるピークトップの温度として測定した。

具体的には、DSC測定器を用い、試料であるポリアミド樹脂の量は約1mgとし、雰囲気ガスとしては窒素を30mL/分で流し、昇温速度は10/分の条件で室温から予想される融点以上の温度まで加熱し溶解させた際に観測される吸熱ピークのピークトップの温度から融点を求めた。次いで、溶解したポリアミド樹脂を、ドライアイスで急冷し、10/分の速度で融点以上の温度まで再度昇温し、ガラス転移温度を求めた。DSC測定器としては、島津製作所(SHIMADZU CORPORATION)製、DSC-60を用いた。

【0060】

<実施例1>

<<ポリアミド樹脂組成物のコンパウンド>>

最終組成が後述する表に示す組成となるように(表中の各成分の量は質量比である)、各成分をそれぞれ秤量し、ガラス繊維を除く成分をタンブラーにてブレンドし、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SS)の根本から投入し、溶解した。カーボンブラックは、ポリアミド樹脂で50質量%マスターバッチを製造してから投入し、混練した。混練後、ガラス繊維をサイドフィードして樹脂ペレット(ポリアミド樹脂組成物)を作製した。押出機の設定温度は、280にて実施した。

【0061】

<<曲げ強さおよび曲げ弾性率の測定方法>>

上述の製造方法で得られた樹脂ペレットを120で4時間乾燥させた後、日精樹脂工業社製、NEX140IIIを用いて、4mm厚さのISO引張り試験片を射出成形した。

10

20

30

40

50

シリンダー温度は280、金型温度は130にて実施した。

ISO178に準拠して、上記ISO引張り試験片(4mm厚)を用いて、23の温度で曲げ強度(単位:MPa)および曲げ弾性率(単位:GPa)を測定した。

【0062】

<<荷重たわみ温度(DTUL)>>

ISO75-1,2に準拠して、上記ISO引張り試験片(厚さ4mm)を用いて、曲げ応力1.80MPa条件下で荷重たわみ温度を測定した。

【0063】

<<比摩耗量>>

上述の製造方法で得られた樹脂ペレットを120で4時間乾燥させた後、日精樹脂工業社製、NS-40を用いて、接触面積2cm²の中空円筒試験片を射出成形した。このとき、シリンダー温度は280、金型温度は130にて実施した。

JISK7218(A)法に準拠し、温度23、湿度50%環境下で、中空円筒試験片同士での摩擦摩耗試験を、線速度100mm/秒、加圧荷重5kgf条件下にて20時間実施し、同材料に対する比摩耗量を、装置固定側と可動側それぞれの試験片について測定した。比摩耗量は、摩耗減少した試験片体積を、総走行距離と加圧荷重で除して算出した。

【0064】

<<限界PV値>>

上述の成形方法で得られた中空円筒試験片同士での摩擦摩耗試験を、線速度100mm/秒条件にて、初期加圧荷重5kgfとし、1分間毎に加圧荷重を5kgf増していく方法で行い、限界PV値を求めた。限界PV値は、線速度と試験片溶融時の加圧荷重の積で求められた。

【0065】

<<外観>>

上述の製造方法で得られた樹脂ペレットを120で4時間乾燥させた後、日精樹脂工業社製、NS-40を用いて、接触面積2cm²の中空円筒試験片を射出成形した。このとき、シリンダー温度は280、金型温度は130にて実施した。得られた試験片について、外観を以下の通り評価した。

- A: 黒味が十分であり、フィラー浮きも見られない。
- B: 黒味が不十分、もしくはフィラー浮きが見られる。
- C: 黒味が不十分、かつフィラー浮きが見られる。

【0066】

【表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
(A)ポリアミド樹脂	(a-1)MXD6	86	86	86	86	52	69	34	86
	(a-1)MP10								
	(a-2)PA66	14	14	14	14	14	14	14	14
	(a-3)PA6					35	17	52	
(B)ポリオレフィンワックス	HDPE-WAX	11		11	11	11	11	11	5
	LDPE-WAX		11						
	酸変性LDPE-WAX			1					
(C)金属塩	CaCO ₃	11	11	11		11	11	11	11
	BaCO ₃				11				
無機充填剤	ガラス繊維	157	157	157	157	157	157	157	157
核剤	タルク	3	3	3	3	3	3	3	3
黒色着色剤	カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2

【0067】

【表 2】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
(A)ポリアミド樹脂	(a-1)MXD6	86	86	86	86	86	90	55	
	(a-1)MP10								86
	(a-2)PA66	14	14	14	14	14	10	45	14
	(a-3)PA6								
(B)ポリオレフィンワックス	HDPE-WAX	20	11	11	11	11	11	11	11
	LDPE-WAX								
	酸変性LDPE-WAX								
(C)金属塩	CaCO ₃	11	5	20	11	11	11	11	11
	BaCO ₃								
無機充填剤	ガラス繊維	157	157	157	86	185	157	157	157
核剤	タルク	3	3	3	3	3	3	3	3
黒色着色剤	カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2

10

【0068】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3
(A)ポリアミド樹脂	(a-1)MXD6	86	86	
	(a-2)PA66	14	14	14
	(a-3)PA6			86
(B)ポリオレフィンワックス	HDPE-WAX		11	11
	LDPE-WAX			
	酸変性LDPE-WAX			
(C)金属塩	CaCO ₃	10		11
	BaCO ₃			
無機充填剤	ガラス繊維	141	141	141
核剤	タルク	3	3	3
黒色着色剤	カーボンブラック	2	2	2

20

【0069】

【表 4】

試験項目	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	
曲げ強さ	MPa	368	363	362	372	364	366	349	371	
曲げ弾性率	GPa	22.5	22.4	22.1	21.0	21.0	21.2	18.1	23.1	
DTUL	°C	226	226	225	224	216	217	214	227	
比摩耗量 ($\times 10^{-2}$ mm ³ /kgf·km)	同材	固定側	25	40	35	31	4	5	2	45
		可動側	43	35	42	45	1	3	1	49
		合計	68	75	77	76	5	8	3	94
限界PV値	mm/秒·kgf	5000	5000	5000	5000	5500	5500	5000	5000	
外観	目視	A	A	A	A	A	A	A	A	

30

【0070】

【表 5】

試験項目	単位	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	
曲げ強さ	MPa	358	370	358	325	374	374	362	326	
曲げ弾性率	GPa	21.9	22.1	23.2	21.2	23.8	22.8	22.0	20.5	
DTUL	°C	224	226	226	221	228	224	228	213	
比摩耗量 ($\times 10^{-2}$ mm ³ /kgf·km)	同材	固定側	21	42	28	42	24	33	31	42
		可動側	27	46	31	41	37	32	37	41
		合計	48	88	59	83	61	65	68	83
限界PV値	mm/秒·kgf	5000	5000	5000	4500	5500	5000	5500	4000	
外観	目視	B	A	A	A	B	A	B	A	

40

【0071】

【表 6】

試験項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	
曲げ強さ	MPa	398	373	320	
曲げ弾性率	GPa	23.8	21.8	17.0	
DTUL	°C	229	226	212	
比摩耗量 ($\times 10^{-2} \text{mm}^3/\text{kgf}\cdot\text{km}$)	同材	固定側	289	74	2
		可動側	278	81	2
		合計	567	155	4
限界PV値	mm/秒・kgf	3000	5000	3000	
外観	目視	A	A	C	

10

【0072】

上記結果から明らかとなり、ポリオレフィンワックスを配合しない場合（比較例1）、成形品の比摩耗量が多くなってしまった。また、金属塩を配合しない場合も（比較例2）、成形品の比摩耗量が多くなってしまった。さらに、半芳香族ポリアミド樹脂を配合しない場合（比較例3）、外観が劣ってしまった。また、限界PV値も劣っていた。

これに対し、ポリアミド樹脂組成物が、ポリオレフィンワックスと所定の金属塩を含む場合（実施例1～4）、高い機械的強度を維持しつつ、比摩耗量の少ない成形品が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0073】

20

本発明のポリアミド樹脂組成物から形成される成形品は、機械的強度が高く、耐摩耗性に優れているので、電気用品、事務機器、動力機器等の歯車、回転軸、軸受け、各種ギア、カム、メカニカルシールの端面材、バルブなどの弁座、Vリング、ロッドパッキン、ピストンリング、ライダーリング等のシール部材、圧縮機の回転軸、回転スリーブ、ピストン、インペラー、ローラー等に好適に使用できる。

【0074】

特願2016-052307号明細書の内容および特願2016-052306号明細書の内容は、本明細書に組み込まれる。

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開2013-199570(JP,A)
特開2004-083640(JP,A)
特開2011-057977(JP,A)
特開2012-041527(JP,A)
特開平04-227959(JP,A)
特開2003-105196(JP,A)
特開2011-088944(JP,A)
特表2013-508523(JP,A)
国際公開第2011/030910(WO,A1)
国際公開第2010/137703(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00
C08L 23/00
C08K 7/14
C08K 3/24