

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

表面処理炭酸カルシウムを 10 ~ 25 体積% 含むポリアミド系樹脂組成物であって、前記表面処理炭酸カルシウムは、炭素数 16 以上の飽和脂肪酸を 80 質量% 以上含む脂肪酸で表面処理され、BET 比表面積が $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、炭酸カルシウム 100 質量部に対する表面処理剤の処理量（質量部）が表面処理前の炭酸カルシウムの BET 比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり $0.12 \sim 0.25$ の範囲内である、ポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 2】

前記脂肪酸に含まれる不飽和脂肪酸の含有量が、10 質量% 以下である、請求項 1 に記載のポリアミド系樹脂組成物。

10

【請求項 3】

炭素数 16 以上の飽和脂肪酸を 80 質量% 以上含む脂肪酸で表面処理され、BET 比表面積が $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、炭酸カルシウム 100 質量部に対する表面処理剤の処理量（質量部）が表面処理前の炭酸カルシウムの BET 比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり $0.12 \sim 0.25$ の範囲内である、表面処理炭酸カルシウム。

【請求項 4】

前記脂肪酸に含まれる不飽和脂肪酸の含有量が、10 質量% 以下である、請求項 3 に記載の表面処理炭酸カルシウム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、ポリアミド系樹脂組成物及び表面処理炭酸カルシウムに関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、種々の目的で、樹脂に炭酸カルシウムが配合されている。例えば、特許文献 1 には、ポリアミドの機械的物性を向上させる無機充填材として炭酸カルシウムを用いたポリアミド組成物が開示されている。

【0003】

また、特許文献 2 では、平均粒子径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内である炭酸カルシウムにアルキルアールスルホン酸またはその塩を表面処理した炭酸カルシウムをポリアミドに配合して、耐衝撃性などの特性を向上させることが開示されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2011 - 68871 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 79346 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

一方、ポリアミド系樹脂組成物では、摩擦・摩耗特性を改善したいという要望がある。

40

【0006】

本発明の目的は、摩擦・摩耗特性が改善されたポリアミド系樹脂組成物及びポリアミド系樹脂組成物に配合して摩擦・摩耗特性を改善することができる表面処理炭酸カルシウムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明のポリアミド系樹脂組成物は、表面処理炭酸カルシウムを 10 ~ 25 体積% 含むポリアミド系樹脂組成物であって、上記表面処理炭酸カルシウムは、炭素数 16 以上の飽和脂肪酸を 80 質量% 以上含む脂肪酸で表面処理され、BET 比表面積が $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、炭酸カルシウム 100 質量部に対する表面処理剤の処理量（質量部）が表面

50

処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり $0.12 \sim 0.25$ の範囲内であることを特徴としている。

【0008】

本発明の表面処理炭酸カルシウムは、炭素数16以上の飽和脂肪酸を80質量%以上含む脂肪酸で表面処理され、BET比表面積が $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、炭酸カルシウム100質量部に対する表面処理剤の処理量(質量部)が表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり $0.12 \sim 0.25$ の範囲内であることを特徴としている。

【0009】

上記脂肪酸に含まれる不飽和脂肪酸の含有量は、10質量%以下であることが好ましい

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ポリアミド系樹脂組成物の摩擦・摩耗特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例及び比較例のポリアミド系樹脂組成物における表面処理炭酸カルシウムの配合量と摩擦係数との関係を示す図である。

【図2】実施例及び比較例のポリアミド系樹脂組成物における表面処理炭酸カルシウムの配合量と比摩耗率との関係を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】

(炭酸カルシウム)

本発明において用いられる炭酸カルシウムとしては、特に限定されず、従来公知の炭酸カルシウムを用いることができる。炭酸カルシウムの具体例としては、合成炭酸カルシウム、天然炭酸カルシウム(重質炭酸カルシウム)などが挙げられる。本発明では、合成炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0014】

合成炭酸カルシウムは、特に限定されない。合成炭酸カルシウムとしては、例えば沈降性(膠質)炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムなどが挙げられる。本発明では、沈降性炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

30

【0015】

合成炭酸カルシウムは、例えば水酸化カルシウムを炭酸ガスと反応させることによって製造することができる。水酸化カルシウムは、例えば酸化カルシウムを水と反応させることによって製造することができる。酸化カルシウムは、例えば石灰石原石をコークスなどで焼成することによって製造することができる。この場合、焼成時に炭酸ガスが発生するので、この炭酸ガスを水酸化カルシウムと反応させることによって炭酸カルシウムを製造することができる。

40

【0016】

表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積は、表面処理後の炭酸カルシウムのBET比表面積が $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ となるような値であることが好ましい。表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積は、具体的には、 $20 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であることが好ましい。

【0017】

(表面処理炭酸カルシウム)

本発明の表面処理炭酸カルシウムは、上記の炭酸カルシウムを、炭素数16以上の飽和脂肪酸を80質量%以上含む脂肪酸で表面処理することにより得ることができる。炭素数16以上の飽和脂肪酸の含有量が80質量%以上である脂肪酸を用いることにより、ポリ

50

アミド系樹脂組成物の摩擦・摩耗特性を著しく向上させることができる。

【0018】

上記脂肪酸に含まれる不飽和脂肪酸の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。このような脂肪酸を用いることにより、溶解混練および成形時の不飽和脂肪酸の揮発ガスの発生を抑えることができ、加工機の汚染を防ぐことができる。

【0019】

本発明の表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $20 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内である。このような範囲内とすることにより、表面処理炭酸カルシウムを含有するポリアミド系樹脂組成物の摩擦・摩耗特性を著しく向上させることができる。より好ましい表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $22 \sim 45 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内である。このような範囲内とすることにより、摩擦・摩耗特性をさらに向上させることができる。

10

【0020】

本発明の表面処理炭酸カルシウムの炭酸カルシウム100質量部に対する表面処理剤の処理量(質量部)は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり $0.12 \sim 0.25$ の範囲内である。このような範囲内とすることにより、表面処理炭酸カルシウムを含有するポリアミド系樹脂組成物の摩擦・摩耗特性を著しく向上させることができる。上記表面処理量が 0.25 を超えても、表面処理量の増加に伴う効果が得られないため、経済性の観点から好ましくない。より好ましい上記表面処理量は、 $0.15 \sim 0.24$ の範囲内であり、さらに好ましくは $0.18 \sim 0.22$ の範囲内である。これらの範囲内とすることにより、摩擦・摩耗特性をさらに向上させることができる。

20

【0021】

表面処理する方法としては、炭酸カルシウムの水懸濁液(スラリー)に、表面処理剤を添加する湿式処理であってもよいし、炭酸カルシウム粉体と表面処理剤を攪拌混合することによりなされる乾式処理であってもよい。

【0022】

湿式処理の場合、一般には、表面処理剤を、Na塩、K塩などのアルカリ金属塩の形態または酸の形態で、炭酸カルシウム水懸濁液に添加して処理することが好ましい。従って、脂肪酸のNa塩もしくはK塩の形態、または脂肪酸の形態で添加することが好ましい。

【0023】

乾式処理の場合、一般には、酸の形態で添加することが好ましい。従って、脂肪酸として添加することが好ましい。添加する際、溶剤等で希釈して添加してもよい。

30

【0024】

(ポリアミド系樹脂)

本発明において用いるポリアミド系樹脂としては、従来公知のポリアミド系樹脂を用いることができる。ポリアミド系樹脂の具体例としては、6ナイロン、66ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、芳香族ナイロン、4Tナイロン、6Tナイロン、9Tナイロンなどが挙げられる。

【0025】

(ポリアミド系樹脂組成物)

本発明のポリアミド系樹脂組成物は、上記の表面処理炭酸カルシウムを $10 \sim 25$ 体積%含む。ポリアミド系樹脂組成物における表面処理炭酸カルシウムの含有量を、このような範囲内とすることにより、優れた摩擦・摩耗特性を得ることができる。表面処理炭酸カルシウムの含有量が、 25 体積%を超えると、表面処理炭酸カルシウムのポリアミド系樹脂への配合が困難になる場合があり、また優れた摩擦・摩耗特性を得ることができない場合がある。表面処理炭酸カルシウムの含有量は、好ましくは $10 \sim 20$ 体積%である。このような範囲内にすることにより、摩擦・摩耗特性をさらに向上させることができる。

40

【0026】

本発明のポリアミド系樹脂組成物を製造する方法は、特に限定されない。本発明のポリアミド系樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、ポリアミド系樹脂と表面処理炭酸

50

カルシウムとを混合し、加熱硬化する方法、ポリアミド系樹脂を溶媒に溶解させた後、表面処理炭酸カルシウムを混合し、その後に溶媒を除去する方法、ポリアミド系樹脂の加熱溶融物に表面処理炭酸カルシウムを混合する方法、表面処理炭酸カルシウムをマスターバッチとしてポリアミド系樹脂に添加する方法などが挙げられる。

【0027】

本発明のポリアミド系樹脂組成物の製造方法において、ポリアミド系樹脂を溶融混練する場合、一般に用いられている混練機を用いることができる。例えば、一軸または多軸混練押出機、ロール、パンパリーミキサー、加圧式ニーダーなどを用いることができる。これらの中でも、サイドフィーダー設備を装備した二軸押出機が最も好ましく用いられる。混練条件は、特に限定されない。混練温度は、例えば、JIS K7121に準じた示差走査熱量(DSC)測定で求まる融点または軟化点よりも1 ~ 100 高い温度とすることができる。

10

【0028】

本発明のポリアミド系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、適当な公知の添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤、結晶核剤、無機充填剤、導電剤、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、顔料などが挙げられる。

【実施例】

【0029】

以下、本発明に従う具体的な実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

【0030】

<表面処理炭酸カルシウムの製造>

(実施例1)

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。なお、この合成炭酸カルシウムの形状は、略立方体の形状であり、結晶形態は、カルサイト結晶である。以下の実施例及び比較例の合成炭酸カルシウムも形状及び結晶形態については同様である。

【0031】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液(スラリー)を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、混合脂肪酸ナトリウムA(ステアリン酸ナトリウム66質量%、パルミチン酸ナトリウム31質量%、ミスチリン酸ナトリウム2質量%、不飽和脂肪酸(オレイン酸)ナトリウム1質量%)を、炭酸カルシウム100質量部に対し、5質量部の処理量となるように添加した。

30

【0032】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $22\text{ m}^2/\text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量(質量部)は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 当たり0.20であった。

【0033】

40

(実施例2)

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

【0034】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液(スラリー)を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、実施例1と同様の脂肪酸を、炭酸カルシウム100質量部に対し、3.2質量部の処理量となるように添加した。

【0035】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $23\text{ m}^2/\text{g}$ であった。したがって、

50

表面処理剤の処理量（質量部）は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり 0.13 であった。

【0036】

（実施例3）

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $55 \text{ m}^2 / \text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

【0037】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液（スラリー）を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、実施例1と同様の脂肪酸を、炭酸カルシウム100質量部に対し、11質量部の処理量となるように添加した。

10

【0038】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $51 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量（質量部）は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり 0.20 であった。

【0039】

（比較例1）

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

【0040】

20

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液（スラリー）を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、実施例1と同様の脂肪酸を、炭酸カルシウム100質量部に対し、1.5質量部の処理量となるように添加した。

【0041】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $17 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量（質量部）は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり 0.08 であった。

【0042】

（比較例2）

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

30

【0043】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液（スラリー）を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、実施例1と同様の脂肪酸を、炭酸カルシウム100質量部に対し、3.6質量部の処理量となるように添加した。

【0044】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $16 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量（質量部）は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 当たり 0.20 であった。

40

【0045】

（比較例3）

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

【0046】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液（スラリー）を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、実施例1と同様の脂肪酸を、炭酸カルシウム100質量部に対し、2質量部の処理量となるように添加した。

【0047】

50

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $23\text{ m}^2/\text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量(質量部)は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 当たり0.08であった。

【0048】

(比較例4)

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $75\text{ m}^2/\text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

【0049】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液(スラリー)を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、実施例1と同様の脂肪酸を、炭酸カルシウム100質量部に対し、14質量部の処理量となるように添加した。

10

【0050】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $67\text{ m}^2/\text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量(質量部)は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 当たり0.20であった。

【0051】

(比較例5)

炭酸カルシウムとして、BET比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ である合成炭酸カルシウムを用いた。

20

【0052】

この炭酸カルシウムの10質量%の水懸濁液(スラリー)を調製し、この炭酸カルシウム水懸濁液に、混合脂肪酸ナトリウムB(ステアリン酸ナトリウム質量34%、パルミチン酸ナトリウム29質量%、ミスチリン酸ナトリウム7質量%、ラウリン酸ナトリウム15質量%、不飽和脂肪酸(オレイン酸)ナトリウム15質量%)を、炭酸カルシウム100質量部に対し、5質量部の処理量となるように添加した。

【0053】

添加後、15分間攪拌し、その後濾過・乾燥して表面処理炭酸カルシウムを得た。得られた表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積は、 $22\text{ m}^2/\text{g}$ であった。したがって、表面処理剤の処理量(質量部)は、表面処理前の炭酸カルシウムのBET比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 当たり0.20であった。

30

【0054】

<ポリアミド系樹脂組成物の調製>

上記で得られた実施例及び比較例の表面処理炭酸カルシウムを、ポリアミド樹脂に以下のようにして添加することにより、ポリアミド系樹脂組成物を調製した。

【0055】

表面処理炭酸カルシウムを、ポリアミド樹脂(ポリアミド66、デュボン社製、グレード:ザイテル101L)に、表面処理炭酸カルシウムの含有量が、1体積%、5体積%、10体積%及び20体積%となるように配合した4種類の樹脂組成物を調製した。具体的には、ポリアミド樹脂と炭酸カルシウムを所定の比率で混合し、90℃で12時間真空乾燥した後、二軸押出混練機を用いて、270℃、スクリュウ速度85rpmで熔融混練して、表面処理炭酸カルシウムを含有したポリアミド樹脂組成物を調製した。

40

【0056】

<摩擦係数及び比摩耗率の測定>

上記の方法で調製したポリアミド樹脂組成物を射出成形機を用いて、 $30 \times 30 \times 3\text{ mm}$ の試験片を作製した。射出成形の条件は、温度270℃、金型温度100℃、射出率 $6\text{ cm}^3/\text{秒}$ とした。成形の前には、ポリアミド樹脂組成物を真空乾燥機を用いて90℃で12時間乾燥した。

【0057】

50

摩擦係数及び比摩耗率の測定は、リングオンプレート型すべり摩耗試験機（F E M - I I
I - E : O R I E N T E C 社製）を使用した。測定条件は、相手材として S 4 5 C 製の内
径 2 0 m m、外径 2 5 . 6 m m のリングを用い、すべり速度 0 . 5 m / s、試験荷重 1 0
0 N、すべり距離 3 0 0 0 m とした。

【 0 0 5 8 】

測定結果を表 1 に示す。なお、摩擦係数の単位は μ であり、比摩耗率の単位は $\times 1 0^{-5} V_s$ ($m m^3 / N \cdot m$) である。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

	表面処理炭酸カルシウム			ポリアミド樹脂組成物							
	脂肪酸の種類	BET比表面積 (m^2/g)	処理量 (表面処理前の 炭酸カルシウムの BET比表面積1 m^2 当たり)	1体積%		5体積%		10体積%		20体積%	
				摩擦係数	比摩擦率	摩擦係数	比摩擦率	摩擦係数	比摩擦率	摩擦係数	比摩擦率
比較例1	A	17	0.08	0.60	7.5	0.61	8.0	0.55	6.5	0.59	11.5
比較例2	A	16	0.20	0.58	6.8	0.51	10.5	0.35	6.0	0.40	9.5
実施例1	A	22	0.20	0.60	6.8	0.51	10.5	0.30	3.5	0.32	2.0
実施例2	A	23	0.13	0.60	7.5	0.52	9.2	0.31	3.5	0.32	2.2
実施例3	A	51	0.20	0.55	7.0	0.50	9.0	0.29	3.2	0.30	1.9
比較例3	A	23	0.08	0.60	7.0	0.55	9.1	0.50	7.0	0.60	7.0
比較例4	A	67	0.19	0.50	6.9	0.53	10.1	0.55	10.5	0.60	12.0
比較例5	B	22	0.20	0.52	7.3	0.56	8.5	0.30	10.0	0.32	9.0

【 0 0 6 0 】

また、表 1 の結果を図 1 及び図 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

10

20

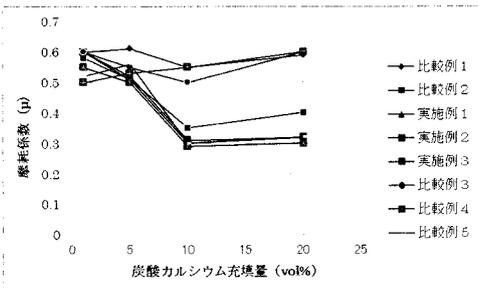
30

40

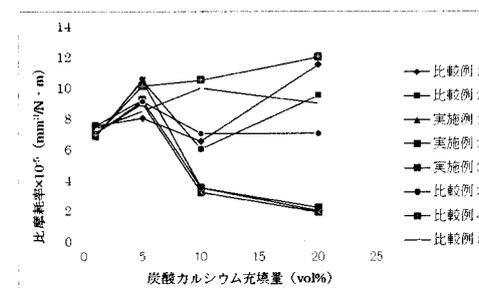
50

表 1 並び図 1 及び図 2 に示すように、本発明に従う実施例 1 ~ 3 の表面処理炭酸カルシウムを 10 ~ 25 体積%含むポリアミド樹脂組成物は、摩擦係数及び比摩耗率が低くなっており、優れた摩擦・摩耗特性を示すことがわかる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 松井 政裕

兵庫県尼崎市元浜町4-78 白石工業株式会社

(72)発明者 西谷 要介

東京都新宿区西新宿一丁目24番2号 学校法人工学院大学内

Fターム(参考) 4G076 AA16 AA26 AB09 AB11 BF06 CA02 CA28 DA02

4J002 CL001 CL011 CL031 DE236 FB236