

明 細 書

ポリオキシメチレン樹脂組成物

5 背景技術

本発明は、新規な高温摺動性ポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものである。さらに詳しく言えば、本発明は、非晶質樹脂に対する摺動性が高荷重下かつ高温下で特に優れ、精密機器、OA機器、自動車分野の摺動部品材料などとして好適な高温摺動性ポリオキシメチレン樹脂組成物を提供するものである。

- 10 従来、ポリオキシメチレン樹脂は、バランスのとれた機械的性質と優れた耐摩耗性をもつエンジニアリングプラスチックとして、各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。

しかしながら、このポリオキシメチレン樹脂は、本来有する耐摩耗性のみでは、摺動部品としての要件を必ずしも満足してはならず、特に高荷重下かつ高温下で

- 15 は非晶質樹脂との間の摩擦係数が上昇し、摩耗量が増大するのが現状である。

非晶質樹脂に対する摺動性の要求は、近年、CD-ROMシャーシ、プリンター等のカートリッジギアボックス、ファクシミリシャーシ、フロッピーディスクシャーシなどに使われていた金属の非晶性樹脂による代替が進んできたため、それらと接触して使用されるポリオキシメチレン樹脂製部品（ギア、カム、レバー

- 20 等）との間での摺動性の不具合が発生していることから起こってきている。

非晶質樹脂との摺動部においては、摺動が不具合な時に通常行うグリース塗布を行うと、非晶質樹脂が劣化するため、改良されたポリオキシメチレン樹脂材料の開発が早急に望まれている。

背景技術

- 25 ポリオキシメチレン樹脂の摺動性を向上させるために、ポリオキシメチレン樹脂に1, 4-ブタンジオールと脂肪酸とのエステルを添加する方法（JP-B-55-23304）、グリセリンモノ脂肪酸エステルのホウ酸エステルを添加する方法（JP-B-57-15616）、活性水素をもつポリオレフィンとポリエチレン及びイソシアネートとを添加する方法（JP-A-4-126758又

はUS-A-5, 344, 875)、 α -オレフィンとエチレン-ビニルモノマーとの共重合体を添加する方法(JP-A-49-40346)、超高分子量ポリエチレンの粉末を添加する方法(EP-A-148743)などが知られている。しかしながら、これらの方法では、常温下での摺動性は若干改良されるもの
5 の、高荷重下、高温下での非晶質樹脂に対する摩擦係数の上昇及び摩耗量の増大という問題は全く解決されなかった。

また、JP-A-2-66365は、ポリオキシメチレン樹脂に熱可塑性エラストマーと潤滑剤とを添加し、得られた組成物を低騒音歯車に使用することを記載しているが、本発明において使用するような特定の潤滑剤を記載してはならず、
10 この引例の方法では本願が目的とする、非晶質樹脂に対する高荷重下、高温下での優れた摺動性を発現することができない。また、JP-A-4-36341は、ポリアセタールを含むブロック共重合体に、熱可塑性エラストマーと、アルコールへのアルキレンオキシドの付加物とを添加する方法を記載しているが、本発明において使用するような特定の潤滑剤を記載してはならず、この引例の方法では
15 本願が目的とする、非晶質樹脂に対する高荷重下、高温下での優れた摺動性を発現することはできない。

一方、ポリオキシメチレンとポリオレフィン類とをブレンドする方法(JP-B-42-19498)、液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体を添加する方法(JP-A-4-239566)、変性 α -オレフィン系重合体を添
20 加する方法(JP-B-59-204652)、及び平均分子量500以上のポリエーテル共重合体を添加する方法(JP-A-5-70678)も知られているが、これら公知の組成物では、本願が目的とする非晶質樹脂に対する高荷重、高温下での摺動性は殆ど改良されていないのが現状である。

本発明は、このような事情のもとで、特に点接触往復動摺動試験において、非
25 晶質樹脂に対して、高荷重、高温(60~100℃)下で、低い摩擦係数及び優れた耐摩耗性をもつポリオキシメチレン樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、

(A) ポリオキシメチレン樹脂 70～99.89 重量%、

(B) ラジカル重合触媒、クロム含有触媒、又はチーグラ触媒を用いる重合により製造され、融点が 40～80℃である少なくとも 1 種のエチレン-置換ビニル共重合体 0.1～20 重量%、及び

- 5 (C) 少なくとも 1 種の液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体 0.01～10 重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物が前記目的を達成することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明において (A) 成分として用いられるポリオキシメチレン樹脂とは、ホルムアルデヒドの単量体またはその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) などの環状オリゴマーを重合して得られた重合体の両末端をエーテル、エステル結合などで封鎖した単独重合体をはじめ、前記トリオキサンやテトラオキサンとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキソラン、グリ
- 15 コールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどの環状エーテルとを共重合させて得られた、炭素数 2～8 のオキシアルキレン単位を 0.1～20 重量%含有するオキシメチレン共重合体や、さらに分岐状分子鎖を有する上記オキシメチレン共重合体、あるいはオキシメチレン単位からなるセグメント 50 重量%以上と異種成分セグメント 50 重量%未満とを含有するオキシメチレンブロック共重
- 20 合体などである。

使用されるポリオキシメチレン樹脂の好ましい流動性は、メルトインデックス (MI; ASTM D1238-57 E の条件下で測定) が 10～50 g/10 分、より好ましくは 20～40 g/10 分である。

- 好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での撓動性を見地より両末端をアセ
- 25 チル基で封鎖したポリオキシメチレン単独重合体である。

また、より好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での摩擦係数が低いという見地から、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体である。

また、特に好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での摩擦係数が低いとい

う見地から、両末端をアセチル基で封鎖したポリオキシメチレン単独重合体と、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体とのブレンドである。

片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリ
5 オキシメチレンブロック共重合体は、JP-B-2-24307に示されている方法で製造することができる。

上記アルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基を構成する好ましいアルコールは、炭素数12～22の脂肪族アルコールであり、好ましいアルキレンオキシドは、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシドである。また、付加
10 物中、アルコールに付加したアルキレンオキシドのモル数は、1～1,000、好ましくは1～50である。

このブロック共重合体の、末端基を除いた部分の好ましい数平均分子量は、10,000～500,000である。

また、両末端をアセチル基で封鎖したポリオキシメチレン単独重合体と片末端
15 がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体との好ましいブレンド比率は、全ポリオキシメチレン樹脂100重量部中、ブロックコポリマー5～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

本発明の組成物における前記(A)成分たるポリオキシメチレン樹脂の含有量
20 は、全組成物に対して70～99.89重量%である。この量が70重量%未満でも、99.89重量%を超えても高温撓動特性は悪くなる。

本発明の組成物において、(B)成分として用いられるのは、ラジカル重合触媒、クロム含有触媒又はチーグラ触媒を用いる重合により製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレン-置換ビニル共重合体である。融点
25 が40℃未満でも、80℃を超えても高温撓動性は悪くなる。

より好ましいエチレン-置換ビニル共重合体の融点は、高温で低摩擦係数を有するという点から60～75℃である。

なお、本発明において、エチレン-置換ビニル共重合体には、グラフト変性体は包含されない。グラフト変性体は高荷重高温下での撓動性が悪いからである。

また、(B)成分は、ラジカル重合触媒、クロム含有触媒、又はチーグラール触媒を用いる重合により製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレン-置換ビニル共重合体であるが、本発明においては(B)成分は、EP-A-69951、EP-A-128046、EP-A-129368、EP-A-128045、EP-A-294942、EP-A-516458、EP-A-416815、US-A-5,272,236に記載されているシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルを1～3分子含有するメタロセン触媒などの、活性点の性質が均一であるシングルサイト触媒を用いる重合により製造されたポリオレフィンと併用されることはない。併用すると非晶質樹脂に対する高温下での摺動性が著しく悪くなるからである。

本発明における融点とは、パーキンエルマー製示差走査熱量計(DSC-7)で、まず前処理として試料を10℃/分の割合で室温より200℃まで昇温し、その後10℃/分の割合で-30℃まで降温し、次いで測定時に再び10℃/分の割合で昇温したときの吸熱ピーク値である。

エチレン-置換ビニル共重合体を構成する置換ビニルとは、エチレンの一つ以上の水素を他の置換基で置換したものである。具体的には、炭素数3～20の α -オレフィン、イソブテン、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、アクリルアミド、アリルアミン、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

活性水素を持たない置換ビニルが好ましく用いられる。より好ましい置換ビニルは、炭素数3～8の α -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。 α -オレフィンのより好ましい炭素数は、より低い摩擦係数を発現できるという点から3又は4、さらに好ましくは4である。

また、本発明におけるエチレン-置換ビニル共重合体のメルトインデックス(ASTM D-1238-57 Eの条件下で測定)は、低摩擦係数が得られる点で、好ましくは0.1～40g/10分、より好ましくは0.5～10g/10分である。

クロム含有触媒又はチーグラ触媒を用いる重合により製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体が好ましく用いられる。

チーグラ触媒を用いる重合により製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体が、低摩擦係数が得られる点でより好ましい。

- 5 エチレン-置換ビニル共重合体を製造するための重合触媒は、ラジカル重合触媒、クロム含有触媒又はチーグラ触媒である。

ラジカル重合触媒とは、比較的低温でモノマー分子を分解しそのラジカルを発生させることのできる化合物である。

- 具体的には、以下の過酸化物やアゾ化合物が挙げられる。例えば、過酸化ベン
10 ゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、クメンヒドロパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩などである。

また、上記ラジカル重合触媒に還元剤を加えることによりラジカル生成速度を増大させたレドックス触媒も使用できる。

- 15 上記触媒を用いたエチレン- α -オレフィン共重合体は、一般に使われる高圧ラジカル法により製造される。例えば、全モノマーに対して0.001~1重量%のラジカル重合開始剤の存在下で、重合圧力500~4,000 kg/cm²、好ましくは1,000~3,500 kg/cm²、反応温度50~400℃、好ましくは100~350℃の条件下、連鎖移動剤及び必要に応じて助剤を用いて、槽型又は
20 管型反応器内で、モノマーを同時に又は段階的に触媒と接触させ、重合させることにより製造することができる。

- クロム含有触媒とは、フィリップス触媒に代表されるクロム化合物を必須成分とし、シリカ又はアルミナなどを含む触媒である。例えば、US-A-3,324,101及びUS-A-3,324,095に記載のシリルクロメート触媒、
25 US-A-3,879,368に記載のビス(シクロペンタジエニル)クロム(II)化合物、US-A-4,011,382に記載のクロム及びチタンの酸化物ならびに担体を含有する触媒、EP-A-174507に記載のポリクロム化合物などが挙げられる。好ましくは、高温撓動性を見地より三酸化クロムと二酸化ケイ素とを含有する触媒が用いられる。

上記触媒を用いたエチレン- α -オレフィン共重合体は、JP-A-58-49706、EP-A-100879、EP-A-174507に記載される一般的な中圧重合法により製造される。

- チーグラ触媒とは、周期率表第I、II、III族（ホウ素を除く）の金属を含む
5 有機金属化合物を1つの成分とし、第IV～VIII族の遷移金属を含む化合物を他の成分とする触媒である。トリアルキルアルミニウムと塩化チタン（IV）とからなる触媒が代表的である。使用される遷移金属化合物としては、三塩化チタン、四塩化チタン、オキシ塩化バナジウム、酸化クロム、ニッケル化合物及びモリブデン化合物などが挙げられる。有機金属化合物としては、トリエチルアルミニウム、
10 トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。

上記触媒を用いて得られたエチレン- α -オレフィン共重合体は、GB1211287、JP-B-45-40295、JP-B-46-33568に記載される一般的な低圧重合法により製造することができる。

- 15 好ましいチーグラ触媒は、高温撓動性の見地よりチタン及び／又はバナジウムの化合物と有機アルミニウム化合物とを触媒の構成成分として含む触媒である。エチレン- α -オレフィン共重合体は、好ましくは、反応温度-50～100℃、反応圧力0～50 kg/cm²で、分子量調節剤として水素等を用いて製造される。より好ましくは、ハロゲン化バナジル（ハロゲン化酸化バナジウム）とシクロヘキサンとの反応物及び有機アルミニウムハロゲン化物からなる触媒の存在下、スラ
20 リー重合を可能とする不活性溶媒中、エチレンと1-ブテンとを共重合させる。

本発明において、エチレン-置換ビニル共重合体を得るための好ましい触媒は、クロム含有触媒及びチーグラ触媒、より好ましくはチーグラ触媒である。

- また、エチレン-置換ビニル共重合体は、本発明の樹脂組成物全体に対し、0.
25 1～20重量%添加することができる。より低い摩擦係数を発現できることから、好ましい添加量は1～10重量%、より好ましい添加量は1～3重量%である。添加量が0.1重量%未満であると高温撓動性が改良されず、20重量%を超えると高温での摩擦係数が大きくなる。

本発明において（C）成分として用いられる液状エチレン- α -オレフィンラ

ランダム共重合体の「液状」とは、23℃で流動性のある液体又は高粘性の液体であることをいう。好ましい液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体は、蒸気圧オスモメトリーにより求めた数平均分子量が500~10,000であり、エチレン単位含有量が20~80モル%であり、且つ α -オレフィン単位の炭素
5 数が3~20である。

具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナ
10 デセン、または1-エイコセンなどの脂肪族置換ビニルモノマー1種以上とエチレンとのランダム共重合体が好ましい。

より好ましいエチレン含有量は、低摩擦係数を発現できることから30~70モル%である。

より好ましい数平均分子量は、低摩擦係数を発現できることから600~8,
15 000、さらには700~5,000である。

より好ましい α -オレフィンの炭素数は、低摩擦係数を発現できることから、3~10、さらには3である。

液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体は、EP-A-60609に記載されているチーグラー触媒の存在下に水素を分子量調節剤として用いて製造
20 することができる。

液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体は、単独で使用するができ、また組成・分子量の異なる2種以上を併用することもできる。

液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体の含有量は本発明の樹脂組成物全体に対して0.01~10重量%である。含有量が、0.01重量%未満で
25 も10重量%を超えても高温撹動性が損なわれる。好ましい添加量は、より低い摩擦係数が得られるという観点から、1.0~6重量%である。

本発明の樹脂組成物は、高温で低摩擦係数を得るために、上記(A)、(B)及び(C)成分からなる組成物100重量部に対し、さらに β -アラニン共重合体を0.01~5重量部含むことができる。 β -アラニン共重合体とは、3-ナ

イロン構造と他の構造とを主鎖にもつ共重合体である。

具体的な β -アラニン共重合体の例は、アクリルアミドもしくはその誘導体、又はアクリルアミドもしくはその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコールの存在下で共重合体させて得られる、第1級アミド含有量が、ポリアクリル
5 アミド共重合体1gあたり1.4~13ミリモルである β -アラニン共重合体である(JP-A-63-118328又はUS-A-4,855,365及びJP-A-3-234729)。

β -アラニン共重合体の平均粒径は、好ましくは1~10 μ m、より好ましくは、1~6 μ mである。上記(A)、(B)及び(C)成分からなる組成物10
10 0重量部に対する β -アラニン共重合体の添加量は、0.1~0.5重量部である。

また、本発明の樹脂組成物はさらに、平均粒径0.5~10 μ mで、三酸化二
ホウ素含有率が全窒化ホウ素に対して0.01~1.0重量%である窒化ホウ素
を、上記(A)、(B)及び(C)成分からなる組成物100重量部に対し、5
15 ~500ppm含むことができ、この場合高温でも低い摩擦係数を発現させることができる。より好ましい平均粒径は、0.6~4.0 μ mである。より好ましい三酸化二ホウ素含有率は0.05~0.2重量%である。より好ましい添加量は、上記組成物100重量部に対して50~300ppmである。

本発明の樹脂組成物は、通常使われている熔融混練機を用いて、使用するポリ
20 オキシメチレン樹脂の融点以上の温度で熔融混練し、ペレット化することができる。熔融混練機としては、ニーダー、ロールミル、一軸押出機、二軸押出機、多軸押出機を挙げることができるが、酸素の遮断や作業環境などを考慮すると、ベント減圧させた2軸(2条)押出機でペレット化することが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従
25 来プラスチック添加剤として慣用されているもの、たとえば、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、紫外線吸収剤、無機フィラー、顔料等を含むことができ、また、通常ポリオキシメチレン樹脂に用いられている添加成分、たとえば、メラミン、メラミンホルムアルデヒド縮合体等を含むこともできる。

次に実施例及び比較例により、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれ

らの例によってなんら限定されるものではない。

例 1～16 (本発明)

US-A-2, 998, 409に記載の方法に従い、固有粘度1.2 (α -ピ
ネン2重量%を含有するp-クロロフェノールにポリマー0.1重量%を溶解さ
5 せた溶液について、60℃で測定した値)及びメルトインデックス(ASTM
D1238-57(E))9.0g/10分を有する両末端アセチル化されたポ
リオキシメチレン単独重合体の粉末を作製し、80℃で3時間乾燥した。この重
合体に、ポリオキシメチレン100重量部に対して、酸化防止剤としてチバガイ
ギー社製イルガノックス245(商品名)を0.3部添加してポリアセタール単
10 独重合体を得た。JP-A-50-155583に記載されたハロゲン化バナジ
ルとシクロヘキサンとの反応物及び有機アルミニウムハロゲン化物からなる触媒
の存在下、スラリー重合を可能とする不活性溶媒中で、エチレンと α -オレフィ
ンとの共重合により、表2～3に示すポリオレフィンを製造した。上記ポリアセ
タール単独重合体、ポリオレフィン及び表1に示す潤滑剤を、表2～3に示すよ
15 うに窒素雰囲気下でブレンドし、200℃に設定されたL/D25の二軸ペント
押出機を用い、スクリュウ回転数100rpm、吐出量3kg/時間、最高樹脂
温度205～210℃、混練時間(滞留時間)0.5～0.7分の条件でブレ
ンド物を熔融混練して、第2～3表に示す組成の樹脂組成物を調製し、さらにこれ
をペレット化した。

20 得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設
定された1オンス成形機(東洋機械金属製TI30G)で、金型温度70℃、冷
却時間20秒の条件で、厚さ3mmの平板を成形し、試験片を得た。

この試験片について、点接触往復動摺動性を往復動摩擦摩耗試験機(東測精密
製AFT-15MS型)により、荷重4kg、線速度10mm/sec、往復距
25 離20mmとし、相手材として、成形温度280℃で5 ϕ 、先端R=2.5の成
形片に成形された、ポリフェニレンオキシド($\eta_{sp}/c=0.5$ dl/g, クロロホル
ム中, 25℃)30重量%およびHIPS20重量%およびポリスチレンGP
10重量%およびガラスフレーク(平均粒子径10 μ)40重量%のブレンド物
である非晶質樹脂を用い、環境温度を60、80、100℃と変えて3万回往復

された後の摩擦係数及び平板の摩耗量（最大摩耗深さ）を測定した。

それらの結果を表2～4に示す。

比較例17～26（比較）

- ポリオレフィンとして、例17～18では表5のモノマー組成で例1と同様に
5 して得られたポリオレフィンを用い、例19～21では例1と同じポリオレフィ
ンを用い、例22ではポリオレフィンとしてEP-A-148743に記載の無
水塩化マグネシウムと四塩化チタンとトリエチルアルミニウムとからなるチーグ
ラー触媒を用いて製造したHDPE（融点：130℃）を用い、例23では触媒
として過酸化ベンゾイルを用いて高圧ラジカル法で製造したLDPE（融点：1
10 10℃）を用い、例24ではEP-A-416815に記載の（第3級ブチルア
ミド）ジメチル（テトラメチルー η 5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジ
クロリド（シングルサイト触媒）で重合して得られたポリエチレン-1-オクテ
ンを用い、他の組成を表5～6に示す通りとした以外は例1と同様にして試験を
行った。
- 15 また、例25及び26では潤滑剤を表-1に示す潤滑剤G、Hに代えた以外は
例1と同様に試験を行った。

それらの結果を表5及び6に示す。

例27（本発明）

- US-A-3, 027, 352に記載の方法に従い、固有粘度1.1、メルト
20 インデックス10g/10分のオキシエチレン基2.8重量%を含有するポリオ
キシメチレン共重合体を作製し、この共重合体をポリオキシメチレン樹脂として
用い、ポリオレフィンとして例1に示すものを用いた以外は、例1と同様の組成
及び方法で試験を行った。

- その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.16、0.15、
25 0.13であった。摩耗量は、それぞれ60、55、50 μ mであった。

例28（本発明）

エチレン- α -オレフィン共重合体を、JP-A-58-49706に記載の、
担体としてのシリカを、三酸化クロムとチタンテトラアルコレートとの反応物で
処理した後焼結し、三酸化クロムとシラノールを与える化合物との反応物が担持

された触媒を用いる重合により製造されたエチレン-1-ブテン共重合体 (mp 71℃、メルトインデックス; 3.6 g/10分) に代えた以外は例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.18, 0.16, 0.14であった。摩耗量は、それぞれ60, 55, 55 μmであった。

例29 (本発明)

エチレン-1-ブテン共重合体を、触媒として全モノマーに対し0.1重量%の過酸化ベンゾイルを用い高圧ラジカル法 (圧力1000 Kg/cm², 反応温度200℃) により得られたエチレン-酢酸ビニル (30モル%) 共重合体 (融点70℃、メルトインデックス10 g/10分) に代えた以外は例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.20, 0.21, 0.20であった。摩耗量は、それぞれ80, 80, 80 μmであった。

例30 (本発明)

両末端アセチル化されたポリオキシメチレン単独重合体の代わりに、JP-B-2-24307に記載の方法で製造した片末端がステアリルアルコールへのプロピレンオキサイド10モルの付加物の残基で封鎖され、もう一方の末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体 (メルトインデックス; 9 g/10分) 40重量部と両末端アセチル化されたポリオキシメチレン単独重合体 (メルトインデックス; 9 g/10分) 60重量部とをブレンドしたものを用いたこと以外は例1と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.12, 0.12, 0.10であった。摩耗量は、それぞれ40, 35, 35 μmであった。

例31 (本発明)

JP-A-63-118328又はUS-A-4,855,365及びJP-A-3-234729に記載されている方法に従い、アクリルアミドとメチレンビスアクリルアミド (10モル%) とを金属アルコラートの存在下で重合して、第1級アミド含有量が10ミリモル/ポリマー1gであり、且つ平均粒径が4 μmであるβ-アラニン共重合体を作製した。この共重合体を、例1の組成物10

0 重量部に対し、0.3 重量部添加し、例 1 と同様に試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.13、0.13、0.09であった。摩耗量は、それぞれ50、50、50 μm であった。

例 3 2 (本発明)

- 5 例 2 9 の組成物 100 重量部に対し、平均粒径 1 μm で、三酸化二ホウ素含有率が 0.1 重量%の窒化ホウ素を 200 ppm 添加し、例 1 と同様にして試験を行った。

その結果、60、80、100℃での摩擦係数はそれぞれ0.12、0.12、0.09であった。摩耗量は、それぞれ48、45、40 μm であった。

10 表-1

潤滑剤の種類

15	A	液状エチレン (50 モル%) - プロピレン (50 モル%) ランダム共重合体, $M_n = 2600$
	B	" $M_n = 500$
	C	" $M_n = 10,000$
	D	" $M_n = 700$
	E	" $M_n = 5,000$
20	F	液状エチレン (40 モル%) - プロピレン (10 モル%) - オクテン (50 モル%) ランダム共重合体 $M_n = 2600$
	G	テトラメチレングリコール (50 モル%) - エチレングリコール 共重合体 $M_n = 2600$
	H	ステアリルステアレート

表-2

実施例

例	組成							評価		
	ポリオキソメチレン単独体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温度 (℃)	摩擦係数	摩耗量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
1	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
2	94	3	84	1-ブテン (16)	50	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	50
								100	0.16	50
3	94	3	85.5	1-ブテン (14.5)	75	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
4	94	3	83	1-ブテン (17)	40	3.6	A (3.0)	60	0.17	60
								80	0.17	59
								100	0.17	59
5	94	3	86.5	1-ブテン (13.5)	80	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.17	59
								100	0.17	59
6	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A(1.5)	60	0.13	50
							B(1.5)	80	0.12	50
								100	0.12	50
7	96.9	0.1	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.18	70
								80	0.18	63
								100	0.18	63

*表-1 参照

表- 3

実施例

例	組成							評価		
	ポリオキシメチレン単独重合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温度 (℃)	摩擦係数	摩耗量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
8	95.0	2	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
9	77.0	20	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.18	65
								80	0.17	63
								100	0.17	63
10	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	B (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	60
								100	0.15	60
11	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	C (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	60
								100	0.15	60
12	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	D (3.0)	60	0.14	55
								80	0.14	50
								100	0.13	50
13	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	E (3.0)	60	0.14	55
								80	0.14	50
								100	0.13	50
14	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	F (3.0)	60	0.15	60
								80	0.15	55
								100	0.14	60

*表- 1 参照

表-4

実施例

例	組成							評価		
	ポリオキシチレン単体 割合 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温度 (℃)	摩擦係数	摩耗量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
15	96.99	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (0.01)	60	0.17	63
								80	0.17	61
								100	0.17	61
16	94	3	85	1-ヘキセン (15)	66	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	55
								100	0.16	60

*表-1 参照

表-5

比較例

例	組成							評価		
	ポリオキシノ チレン単独重 合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定 温度 (℃)	摩 擦 係 数	摩 耗 量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
17	94	3	88.7	1-ブテン (12.3)	83	3.6	A (3.0)	60	0.34	110
								80	0.43	120
								100	0.48	130
18	94	3	83	1-ブテン (17)	30	3.6	A (3.0)	60	0.24	120
								80	0.28	130
								100	0.33	140
29	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	—	60	0.24	100
								80	0.28	102
								100	0.33	105
20	96.995	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (0.00 5)	60	0.24	94
								80	0.28	96
								100	0.33	99
21	86.0	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	A (11)	60	0.24	95
								80	0.28	98
								100	0.33	100

*表-1 参照

表-6

比較例

例	組成							評価		
	ポリオキシ チレン単独重 合体 (重量%)	ポリオレフィン					潤滑剤* (重量%)	測定温 度 (℃)	摩擦 係数	摩 耗 量 (μ)
		添加量 (重量%)	エチレン単位 (モル%)	他のモノマー (モル%)	融点 (℃)	MI				
22	94	3	99.2	1-ブテン (0.8)	130	3.6	A (3.0)	60	0.29	150
								80	0.33	160
								100	0.33	180
23	94	3	100	—	110	3.6	A (3.0)	60	0.33	180
								80	0.43	180
								100	0.48	180
24	94	3	92.4	1-オクテン (7.6)	67	3.6	A (3.0)	60	0.28	110
								80	0.33	100
								100	0.38	100
25	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	G (3.0)	60	0.33	120
								80	0.28	135
								100	0.33	135
26	94	3	85	1-ブテン (15)	67	3.6	H (3.0)	60	0.34	110
								80	0.30	120
								100	0.38	120

*表-1 参照

産業上の利用可能性

- 本発明の樹脂組成物は、OA機器、自動車の各種摺動部材（例えば、ギア、軸受け、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー）、VTRのガイドローラ、側板、カムギア、複写機のギア、LBPの給紙駆動部品、トナー攪拌ギア
- 5 トレイン、カートリッジのギア、CD-ROM摺動部品などに使用できる。特に環境温度が60℃以上に上昇し、非晶質樹脂と接触する、CD-ROMシャーシ、プリンタ等のカートリッジギアボックス、ファクシミリシャーシ、フロッピーディスクシャーシなどに取り付けられるギア、カム、プーリー、レバーなどに好適に使用できる。

請 求 の 範 囲

1. (A) ポリオキシメチレン樹脂 70～99.89 重量%、
(B) ラジカル重合触媒、クロム含有触媒又はチーグラ触媒を用いる重合によ
5 り製造され、融点が40～80℃である少なくとも1種のエチレンー置換ビニル
共重合体 0.1～20 重量%、及び
(C) 少なくとも1種の液状エチレンー α -オレフィンランダム共重合体 0.01
1～10 重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。
2. ポリオキシメチレン樹脂が、両末端をアセチル基で封鎖されたポリオキシ
10 メチレン単独重合体である請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
3. ポリオキシメチレン樹脂が、片末端がアルコールへのアルキレンオキシド
の付加物の残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体である請求項
1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
4. ポリオキシメチレン樹脂が、両末端をアセチル基で封鎖されたポリオキシ
15 メチレン単独重合体と、片末端がアルコールへのアルキレンオキシドの付加物の
残基で封鎖されたポリオキシメチレンブロック共重合体とのブレンドである請求
項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
5. エチレンー置換ビニル共重合体が、クロム含有触媒又はチーグラ触媒を
用いる重合により製造されたエチレンー α -オレフィン共重合体である請求項1
20 ～4のいずれか1項に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
6. エチレンー置換ビニル共重合体が、チーグラ触媒を用いる重合により製
造されたエチレンー α -オレフィン共重合体である請求項1～4のいずれか1項
に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
7. クロム含有触媒が、三酸化クロムと二酸化ケイ素とを含有する触媒である
25 請求項5記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
8. チーグラ触媒がチタン及び／又はバナジウムの化合物と有機アルミニウ
ム化合物とを構成成分として含む触媒である請求項6記載のポリオキシメチレン
樹脂組成物。
9. エチレンー置換ビニル共重合体が、エチレンー1-ブテン共重合体である



請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

10. エチレン-置換ビニル共重合体が、融点 $60 \sim 75^{\circ}\text{C}$ のエチレン-1-ブテン共重合体である請求項 9 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

11. エチレン-置換ビニル共重合体が、ハロゲン化バナジルとシクロヘキサン
5 との反応物及び有機アルミニウムハロゲン化物からなる触媒の存在下、スラリー重合を可能とする不活性溶媒中、エチレンと 1-ブテンとを共重合させる方法により製造された樹脂である請求項 6 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

12. 液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体が、数平均分子量 $500 \sim 10,000$ であり、エチレン単位含有量が $20 \sim 80$ モル%であり、且つ α -
10 -オレフィンの炭素数が $3 \sim 20$ である請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

13. 液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体の α -オレフィンの炭素数が 3 である請求項 12 項記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

14. さらに β -アラニン共重合体を、(A)、(B) 及び (C) 成分からなる
15 組成物 100 重量部に対し $0.01 \sim 5$ 重量部含む請求項 1 記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

15. 平均粒径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ で、三酸化二ホウ素含有率が全窒化ホウ素に対して $0.01 \sim 1.0$ 重量%である窒化ホウ素を、(A)、(B) 及び (C) 成分からなる組成物 100 重量部に対し $5 \sim 500 \text{ ppm}$ 含む請求項 1 記載のポリ
20 オキシメチレン樹脂組成物。



- 1 -

DESCRIPTION

POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION

Technical Field

The present invention relates to a novel polyoxymethylene resin composition having slidability at high temperatures. More particularly, it relates to a polyoxymethylene resin composition having slidability at high temperatures which is excellent especially in slidability with respect to noncrystalline resins under a high load and at a high temperature and is suitable as materials for sliding parts in the fields of precision apparatuses, office automation machines and automobiles.

Hitherto, polyoxymethylene resins have been widely used for office automation appliances as well as various mechanical parts as engineering plastics having well-balanced mechanical properties and excellent abrasion resistance.

However, the polyoxymethylene resins do not necessarily satisfy the requirements as sliding parts only by the abrasion resistance which they inherently possess, and especially under high load and high temperature, friction coefficient against noncrystalline resins increases, resulting in increase of abrasion wear.

The demand for polyoxymethylene resins to have a slidability with respect to noncrystalline resins has

been brought about because the metals used in CD-ROM chassis, cartridge gearboxes of printers, facsimile chassis, floppy disk chassis, etc. are gradually substituted with noncrystalline resins and there occur
5 problems in slidability between the noncrystalline resin parts and the polyoxymethylene resin parts (gear, cam, lever, etc.) which are used in contact with the noncrystalline resin parts.

If the sliding part between the polyoxy-
10 methylene resin and the noncrystalline resin is coated with greases as usually conducted when sliding is not smooth, the noncrystalline resin is deteriorated. Therefore, development of improved polyoxymethylene resin materials is desired without delay.

15 Background Art

As methods for improving slidability of polyoxymethylene resins, the following are known, namely, a method of adding esters of 1,4-butanediol with fatty acids to polyoxymethylene resins (JP-B-55-23304), a
20 method of adding borates of glycerin monofatty acid esters (JP-B-57-15616), a method of adding polyolefins having an active hydrogen, polyethylene and isocyanates (JP-A-4-126758 or US-A-5,344,875), a method of adding copolymers of α -olefins and ethylene-vinyl monomers
25 (JP-A-49-40346), a method of adding powders of ultra-high-molecular-weight polyethylene (EP-A-148743), etc. However, according to these methods, the slidability at

room temperature has been improved to some extent, but the problems of increase of friction coefficient against noncrystalline resins and increase in abrasion wear under high load and at high temperature have not been
5 solved at all.

Furthermore, JP-A-2-66365 discloses use of a composition obtained by adding a thermoplastic elastomer and a lubricant to a polyoxymethylene resin for low-noise gears. However, this reference makes no mention
10 of the specific lubricant as used in the present invention and the method disclosed in this reference cannot give the slidability with respect to non-crystalline resins under high load and high temperature as aimed at by the present invention. JP-A-4-36341
15 discloses a method of adding a thermoplastic elastomer and an adduct of alcohol with alkylene oxide to a block copolymer containing a polyacetal, but this reference makes no mention of the specific lubricant as used in the present invention and the method disclosed in this
20 reference cannot give the slidability with respect to noncrystalline resins under high load and high temperature as aimed at by the present invention.

On the other hand, there are known a method of blending polyoxymethylene with a polyolefin (JP-B-42-
25 19498), a method of adding a liquid ethylene- α -olefin random copolymer (JP-A-4-239566), a method of adding a modified α -olefin polymer (JP-B-59-204652), and a method of adding a polyether copolymer having an average



molecular weight of at least 500 (JP-A-5-70678).

However, these known compositions have made substantially no improvement of the slidability with respect to noncrystalline resins under high load and
5 high temperature as aimed at by the present invention.

The object of the present invention is to provide a polyoxymethylene resin composition having low friction coefficient and excellent abrasion resistance against noncrystalline resins under high load and high
10 temperature (60-100°C), particularly in point-contact reciprocation sliding test.

Disclosure of the Invention

As a result of intensive research conducted by the inventors to attain the above object, it has been
15 found that a polyoxymethylene resin composition comprising the following components can attain the above object:

(A) 70-99.89% by weight of a polyoxymethylene resin,

20 (B) 0.1-20% by weight of at least one ethylene-substituted vinyl copolymer having a melting point of 40-80°C and prepared by the polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-containing catalyst or a Ziegler catalyst, and

25 (C) 0.01-10% by weight of at least one liquid ethylene- α -olefin random copolymer.

Thus, the present invention has been

accomplished.

The present invention will be explained in detail below.

Best Mode for Carrying Out the Invention

5 The polyoxymethylene resin used as the component (A) in the present invention includes, for example, homopolymers obtained by the polymerization of formaldehyde monomer or cyclic oligomers thereof such as trimer (trioxan) and tetramer (tetraoxan) and blocking
10 both the terminals of the resulting polymer with ether or ester bonds, oxymethylene copolymers containing 0.1-20% by weight of an oxyalkylene unit having 2-8 carbon atoms which are obtained by the copolymerization of the above-mentioned trioxane or tetraoxan with a cyclic
15 ether such as ethylene oxide, propylene oxide, 1,3-dioxolan, formal of glycol or formal of diglycol, the above oxymethylene copolymers further having branched molecular chain, and oxymethylene block copolymers containing 50% by weight or more of a segment comprising
20 oxymethylene unit and less than 50% by weight of a different component segment.

As for the flowability of the polyoxymethylene resins used, they have a melt index (MI; measured under the conditions of ASTM D1238-57 E) of preferably 10-50
25 g/10 min, more preferably 20-40 g/10 min.

Preferred polyoxymethylene resins are polyoxymethylene homopolymers, both the terminals

of which are blocked with acetyl groups, from the point of slidability at high temperatures.

More preferred polyoxymethylene resins are polyoxymethylene block copolymers, one terminal of which
5 is blocked with a residue of an adduct of alcohol with alkylene oxide from the viewpoint of low friction coefficient at high temperatures.

Especially preferred polyoxymethylene resins are blends of a polyoxymethylene homopolymer, both the
10 terminals of which are blocked with acetyl groups and a polyoxymethylene block copolymer, one terminal of which is blocked with a residue of an adduct of alcohol with alkylene oxide from the viewpoint of low friction coefficient at high temperatures.

15 The polyoxymethylene block copolymer, one terminal of which is blocked with a residue of an adduct of alcohol with alkylene oxide can be produced by the process disclosed in JP-B-2-24307.

Preferred alcohols which constitute the
20 residue of adduct of alcohol with alkylene oxide are aliphatic alcohols of 12-22 carbon atoms and preferred alkylene oxides are propylene oxide and tetramethylene oxide. The mol number of the alkylene oxide added to the alcohol in the adduct is 1-1,000, preferably 1-50.

25 The preferred number-average molecular weight of the portion of the block copolymer excluding the terminal group is 10,000-500,000.

The preferred blending ratio of the polyoxymethylene homopolymer, both the terminals of which are blocked with acetyl groups and the polyoxymethylene block copolymer, one terminal of which is blocked with a residue of an adduct of alcohol with alkylene oxide is 5 5-90% by weight, preferably 50-80% by weight of the block copolymer in 100 parts by weight of the total polyoxymethylene resin.

The content of the polyoxymethylene resin 10 which is the component (A) in the composition of the present invention is 70-99.89% by weight of the total composition. If the content is less than 70% by weight or more than 99.89% by weight, the sliding characteristics at high temperatures deteriorate.

15 The component (B) in the composition of the present invention is at least one ethylene-substituted vinyl copolymer having a melting point of 40-80°C and prepared by the polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-containing catalyst or a 20 Ziegler catalyst. If the melting point is lower than 40°C or higher than 80°C, the sliding characteristics at high temperatures deteriorate.

More preferred melting point of the ethylene-substituted vinyl copolymer is 60-75°C, because the 25 friction coefficient at high temperatures is low.

In the present invention, the ethylene-substituted vinyl copolymer does not include graft-modified copolymers, because the graft-modified

copolymers are inferior in slidability under high load and high temperature.

The component (B) is at least one ethylene-substituted vinyl copolymer having a melting point of 40-80°C and prepared by the polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-containing catalyst or a Ziegler catalyst, but is never used in combination with polyolefins prepared by the polymerization using single-site catalysts which are uniform in properties of active points, such as metallocene catalysts containing 1-3 molecules of cyclopentadienyl or substituted cyclopentadienyl which are described in EP-A-69951, EP-A-128046, EP-A-129368, EP-A-128045, EP-A-294942, EP-A-516458, EP-A-416815 and US-A-5,272,236. If these polyolefins are used in combination, the slidability with respect to noncrystalline resins at high temperatures is considerably deteriorated.

The melting point in the present invention is an endothermic peak value when a sample is first heated from room temperature to 200°C at a rate of 10°C/min as a pretreatment and, thereafter, cooled to -30°C at a rate of 10°C/min, and, then, again heated at a rate of 10°C/min for the measurement using a differential scanning calorimeter (DSC-7 manufactured by Perkin-Elmer Co., Ltd.).

The substituted vinyl which constitutes the ethylene-substituted vinyl copolymer is one obtained by

substituting one or more hydrogen of ethylene with other substituents. As examples thereof, mention may be made of α -olefins of 3-20 carbon atoms, isobutene, styrene, methyl methacrylate, methyl acrylate, acrylonitrile, 5 vinyl acetate, 2-hydroxyethyl methacrylate, acrylic acid, acrylamide, allylamine, allyl alcohol, glycidyl methacrylate, etc.

Substituted vinyl having no active hydrogen is preferred. More preferred are α -olefins of 3-8 carbon 10 atoms. As examples thereof, mention may be made of propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, etc. More preferred carbon number of the α -olefins is 3 or 4 and further preferred is 4, because the lower friction coefficient can be 15 obtained.

The melt index (measured under the conditions of ASTM D1238-57 E) of the ethylene-substituted vinyl copolymers in the present invention is preferably 0.1-40 g/10 min, more preferably 0.5-10 g/10 min because a low 20 friction coefficient can be obtained.

Ethylene- α -olefin copolymers prepared by the polymerization using a chromium-containing catalyst or a Ziegler catalyst are preferably used. Ethylene- α -olefin copolymers prepared by the polymerization using a 25 Ziegler catalyst are more preferred because a low friction coefficient is obtained.

The polymerization catalysts used for preparing the ethylene-substituted vinyl copolymers are

radical polymerization catalysts, chromium-containing catalysts or Ziegler catalysts.

The radical polymerization catalysts are compounds which can decompose monomer molecules at
5 relatively low temperatures and generate its radicals.

Specifically, the following peroxides and azo compounds may be mentioned. For example, there are benzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile, cumene hydroperoxide, tert-butyl hydroperoxide, persulfates
10 such as potassium persulfate and ammonium persulfate, etc.

Moreover, redox catalysts obtained by adding a reducing agent to the above radical polymerization catalyst to increase the radical generating rate can
15 also be used.

The ethylene- α -olefin copolymers obtained using the above catalysts are prepared by the high-pressure radical polymerization method which is generally employed. For example, they can be produced
20 by polymerizing monomers in a tank-type or tubular reaction vessel with simultaneous or stepwise contact with the catalyst using a chain transfer agent and, if necessary, an assistant, in the presence of a radical polymerization initiator in an amount of 0.001-1% by
25 weight of the total monomers under the conditions of a polymerization pressure of 500-4,000 kg/cm², preferably 1,000-3,500 kg/cm² and a reaction temperature of 50-400°C, preferably 100-350°C.

The chromium-containing catalysts are those represented by Phillips catalysts which comprise a chromium compound as an essential component and additionally contain silica, alumina or the like. As
5 examples of these catalysts, mention may be made of silyl chromate catalysts described in US-A-3,324,101 and US-A-3,324,095, bis(cyclopentadienyl) chromium (II) compounds described in US-A-3,879,368, catalysts comprising oxides of chromium and titanium and a carrier
10 described in US-A-4,011,382, polychromium compounds described in EP-A-174507, etc. Preferred are catalysts containing chromium trioxide and silicon dioxide from the point of slidability at high temperatures.

The ethylene- α -olefin copolymers using the
15 above catalysts are produced by the general medium-pressure polymerization processes disclosed in JP-A-58-49706, EP-A-100879 and EP-A-174507.

The Ziegler catalysts are those which comprise an organometallic compound containing a metal in groups
20 I, II and III (excluding boron) of the periodic table as one component and a compound containing a transition metal in groups IV-VIII as another component. Representative are catalysts comprising a trialkylaluminum and titanium (IV) chloride. The transition metal compounds
25 used include, for example, titanium trichloride, titanium tetrachloride, vanadium oxychloride, chromium oxide, nickel compounds, molybdenum compounds, etc. The organometallic compounds include, for example,

alkylaluminum compounds such as triethylaluminum, triisobutylaluminum, diethylaluminum chloride, ethylaluminum sesquichloride, etc. The ethylene- α -olefin copolymers obtained using these catalysts are
5 produced by the general low-pressure polymerization processes disclosed in GB 1211287, JP-B-45-40295 and JP-B-46-33568.

Preferred Ziegler catalysts are those which contain titanium and/or vanadium compounds and an
10 organoaluminum compound as constituting components of the catalysts in view of the slidability at high temperatures. The ethylene- α -olefin copolymers are produced preferably using hydrogen or the like as a molecular weight modifier at a reaction temperature of
15 -50-100°C and a reaction pressure of 0-50 kg/cm². More preferably, ethylene and 1-butene are copolymerized in an inert solvent capable of carrying out a slurry polymerization in the presence of a catalyst comprising a reaction product of a vanadyl halide (halogenated
20 vanadium oxide) with cyclohexane and an organoaluminum halide.

Preferred catalysts for obtaining the ethylene-substituted vinyl copolymers in the present invention are chromium-containing catalysts and Ziegler
25 catalysts, and more preferred are Ziegler catalysts.

The ethylene-substituted vinyl copolymer can be added in an amount of 0.1-20% by weight based on the total resin composition of the present invention. The

amount of the copolymer is preferably 1-10% by weight, more preferably 1-3% by weight because the further lower friction coefficient can be developed. If the amount is less than 0.1% by weight, the slidability at high
5 temperatures cannot be improved and if it exceeds 20% by weight, the friction coefficient at high temperatures increases.

The term "liquid" in the liquid ethylene- α -olefin random copolymer used as the component (C) in the
10 present invention means a liquid or highly viscous liquid having flowability at 23°C. Preferred liquid ethylene- α -olefin random copolymers are those which have a number-average molecular weight of 500-10,000 measured from vapor pressure osmometry, an ethylene unit content
15 of 20-80 mol% and 3-20 carbon atoms in the α -olefin unit.

Preferred are random copolymers of ethylene with at least one aliphatic substituted vinyl monomer such as propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-
20 pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene or 1-eicosene.

The ethylene content is more preferably 30-70
25 mols because a low friction coefficient can be developed.

The number-average molecular weight is more preferably 600-8,000, further preferably 700-5,000 because a low friction coefficient can be developed.

The number of carbon atoms in α -olefin is more preferably 3-10, further preferably 3, because a low friction coefficient can be developed.

The liquid ethylene- α -olefin random copolymer can be produced in the presence of a Ziegler catalyst described in EP-A-60609 using hydrogen as a molecular weight modifier.

The liquid ethylene- α -olefin random copolymer can be used alone or in combination of two or more which differ in composition and molecular weight.

The content of the liquid ethylene- α -olefin random copolymer is 0.01-10% by weight based on the total resin composition of the present invention. If the content is less than 0.01% by weight or exceeds 10% by weight, the slidability at high temperatures is damaged. The content is preferably 1.0-6% by weight from the viewpoint of obtaining the further lower friction coefficient.

The resin composition of the present invention can further contain a β -alanine copolymer in an amount of 0.01-5% by weight for 100 parts by weight of the composition comprising the components (A), (B) and (C). The β -alanine copolymer is a copolymer having 3-nylon structure and other structures in the main chain.

Specific examples of the β -alanine copolymer are those which are obtained by copolymerizing acrylamides or derivatives thereof or the acrylamides or derivatives thereof with other vinyl monomers in the presence of a metal alcoholate, which contain a primary amide in an amount of 1.4-13 mmols per 1 g of the polyacrylamide copolymer (JP-A-63-118328 or US-A-4,855,365 and JP-A-3-234729).

The average particle diameter of the β -alanine copolymer is preferably 1-10 μm , more preferably 1-6 μm . The amount of the β -alanine copolymer based on 100 parts by weight of the composition comprising the components (A), (B) and (C) is 0.1-0.5 part by weight.

The resin composition of the present invention can further contain boron nitride having an average particle diameter of 0.5-10 μm and having a diboron trioxide content of 0.01-1.0% by weight based on the total boron nitride, the amount of said boron nitride being 5-500 ppm based on 100 parts by weight of the composition comprising the above components (A), (B) and (C). In this case, a low friction coefficient can be obtained even at high temperatures. The average particle diameter of boron nitride is more preferably 0.6-4.0 μm . The diboron trioxide content is more preferably 0.05-0.2% by weight. The amount of boron nitride is more preferably 50-300 ppm based on 100 parts by weight of the composition.

The resin composition of the present invention can be pelletized by melt kneading at a temperature higher than the melting point of the polyoxymethylene resin by commonly employed melt kneading machines. The
5 melt kneading machines include, for example, a kneader, a roll mill, a single-screw extruder, a twin-screw extruder and a multi-screw extruder, but, considering the interception of oxygen and the working atmosphere, it is preferred to pelletize the composition by a twin-
10 screw (double flighted screw) extruder subjected to reduction in pressure by venting.

Unless the attainment of the object of the present invention is obstructed, the resin composition of the present invention can optionally contain ordinary
15 additives for plastics, such as hindered phenol, hindered amine, ultraviolet absorber, inorganic filler, pigment, etc. and can also contain additive components commonly used for polyoxymethylene resins, such as melamine, melamine formaldehyde condensate, etc.

20 The present invention is explained in more detail by the following examples and comparative examples, which are given without any intention that the invention be limited thereto.

Examples 1-16 (The present invention)

25 A powder of a polyoxymethylene homopolymer whose both the terminals were acetylated and which had an intrinsic viscosity of 1.2 (measured at 60°C on a

solution prepared by dissolving 0.1% by weight of the polymer in p-chlorophenol containing 2% by weight of α -pinene) and a melt index of 9.0 g/10 min (ASTM D1238-57(E)) was prepared in accordance with the process described in US-A-2,998,409, and the resulting powder was dried at 80°C for 3 hours. To this polymer was added Irganox 245 (trademark) manufactured by Ciba-Geigy Corp. as an antioxidant in an amount of 0.3 part based on 100 parts by weight of polyoxymethylene to obtain a polyacetal homopolymer. Polyolefins shown in Tables 2 and 3 were prepared by copolymerizing ethylene and α -olefins in the presence of a catalyst comprising a reaction product of a vanadyl halide with cyclohexane and an organoaluminum halide described in JP-A-50-155583 in an inert solvent which makes it possible to perform a slurry polymerization. The above polyacetal homopolymer and polyolefin and the lubricant shown in Table 1 were blended as shown in Tables 2 and 3 in a nitrogen atmosphere. The resulting blend was melt kneaded using a twin-screw vent extruder of L/D 25 set at 200°C under the conditions of a screw revolution speed of 100 rpm, a discharging amount of 3 kg/hr, a maximum resin temperature of 205-210°C and a kneading time (residence time) of 0.5-0.7 minute, thereby to prepare resin compositions having the composition as shown in Tables 2 and 3, which were further pelletized.

The resulting pellets were dried at 80°C for 3 hours and molded into a flat plate of 3 mm thick by a 1

ounce molding machine (TI30G manufactured by Toyo Kikai
Kinzoku Co., Ltd.) set at a cylinder temperature of
200°C under the conditions of a mold temperature of 70°C
and a cooling time of 20 seconds, obtaining a test
5 piece.

The test piece was evaluated on point-contact
reciprocation slidability by measuring the friction
coefficient and the abrasion wear (maximum depth of
wear) after a noncrystalline resin (as a mating material
10 used in the test) which was a blend of 30% by weight of
polyphenylene oxide ($n_{sp}/c=0.5$ dl/g in chloroform at
25°C), 20% by weight of HIPS, 10% by weight of poly-
styrene GP and 40% by weight of glass flakes (average
particle size 10 μ) and which was molded into a piece of
15 5 ϕ and tip R=2.5 at a molding temperature of 280°C was
reciprocated 30,000 times on the test piece using a
reciprocating dynamic friction abrasion tester (AFT-15MS
type manufactured by Tosoku Seimitsu Co., Ltd.) under a
load of 4 kg, at a linear velocity of 10 mm/sec and with
20 a reciprocating distance of 20 mm and with changing the
environmental temperature to 60, 80 and 100°C.

The results are shown in Tables 2-4.

Examples 17-26 (Comparative examples)

The tests were conducted in the same manner as
25 in Example 1, except that polyolefins obtained in the
same manner as in Example 1 using the monomer composi-
tions of Table 5 were used as the polyolefins in

Examples 17-18, the same polyolefin as of Example 1 was used in Examples 19-21, HDPE (melting point: 130°C) prepared using a Ziegler catalyst comprising anhydrous magnesium chloride, titanium tetrachloride and triethyl-
5 aluminum described in EP-A-148743 was used as the polyolefin in Example 22, LDPE (melting point: 110°C) prepared by high-pressure radical polymerization process using benzoyl peroxide as the catalyst was used in Example 23, and polyethylene-1-octene obtained by the
10 polymerization with (tert-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η 5-cyclopentadienyl)silane titanium dichloride (single site catalyst) described in EP-A-416815 was used in Example 24, and other components were as shown in Tables 5-6.

15 In Examples 25 and 26, the test was conducted in the same manner as in Example 1, except that the lubricants G and H shown in Table 1 were used.

The results are shown in Tables 5 and 6.

Example 27 (The present invention)

20 The test was conducted using the same compositions and method as in Example 1, except that a polyoxymethylene copolymer having an intrinsic viscosity of 1.1 and a melt index of 10 g/10 min and containing 2.8% by weight of oxyethylene group was prepared in
25 accordance with the process described in US-A-3,027,352 and this copolymer was used as the polyoxymethylene resin and the polyolefin shown in Example 1 was used.

As a result, the friction coefficients at 60, 80 and 100°C were 0.16, 0.15 and 0.13, respectively, and the abrasion wears were 60, 55 and 50 μm , respectively.

Example 28 (The present invention)

5 The test was conducted in the same manner as in Example 1, except that ethylene-1-butene copolymer (mp 71°C, melt index: 3.6 g/10 min) prepared by the polymerization using a catalyst described in JP-A-58-49706 which carried a reaction product of chromium
10 trioxide and a compound giving a silanol and which was prepared by treating silica as a carrier with a reaction product of chromium trioxide and titanium tetra-alcoholate and then sintering the treated product was used as the ethylene- α -olefin copolymer in Example 1.

15 As a result, the friction coefficients at 60, 80 and 100°C were 0.18, 0.16 and 0.14, respectively, and the abrasion wears were 60, 55 and 55 μm , respectively.

Example 29 (The present invention)

 The test was conducted in the same manner as
20 in Example 1, except that ethylene-vinyl acetate (30 mol%) copolymer (mp: 70°C, melt index: 10 g/10 min) obtained by the high-pressure radical polymerization method (pressure: 1000 kg/cm², reaction temperature: 200°C) using benzoyl peroxide in an amount of 0.1% by
25 weight based on the total monomers as a catalyst was used as the ethylene-1-butene copolymer.

As a result, the friction coefficients at 60, 80 and 100°C were 0.20, 0.21 and 0.20, respectively, and the abrasion wears were 80, 80 and 80 μm , respectively.

Example 30 (The present invention)

5 The test was conducted in the same manner as in Example 1, except that a blend of 40 parts by weight of polyoxymethylene block copolymer (melt index: 9 g/10 min) whose one terminal was blocked with a residue of adduct of stearyl alcohol with 10 mols of propylene
10 oxide and another terminal was blocked with acetyl group which was prepared by the process described in JP-B-2-24307 and 60 parts by weight of polyoxymethylene homopolymer (melt index: 9 g/10 min) whose both the terminals were acetylated was used in place of the
15 polyoxymethylene homopolymer whose both the terminals were acetylated.

As a result, the friction coefficients at 60, 80 and 100°C were 0.12, 0.12 and 0.10, respectively, and the abrasion wears were 40, 35 and 35 μm , respectively.

20 Example 31 (The present invention)

Acrylamide and methylenebisacrylamide (10 mol%) were polymerized in the presence of a metal alcoholate in accordance with the process described in JP-A-63-118328 or US-A-4,855,365 and JP-A-3-234729 to
25 prepare a β -alanine copolymer having a primary amide content of 10 mmols/g of polymer and having an average

particle diameter of 4 μm . 0.3 part by weight of the resulting polymer was added to 100 parts by weight of the composition of Example 1. The composition was tested in the same manner as in Example 1.

5 As a result, the friction coefficients at 60, 80 and 100°C were 0.13, 0.13 and 0.09, respectively, and the abrasion wears were 50, 50 and 50 μm , respectively.

Example 32 (The present invention)

 To 100 parts by weight of the composition of
10 Example 29 was added 200 ppm of boron nitride having an average particle diameter of 1 μm and a diboron trioxide content of 0.1% by weight, and the composition was tested in the same manner as in Example 1.

 As a result, the friction coefficients at 60,
15 80 and 100°C were 0.12, 0.12 and 0.09, respectively, and the abrasion wears were 48, 45 and 40 μm , respectively.

Table 1

Kind of lubricants

A	Liquid ethylene (50 mol%) - propylene (50 mol%) random copolymer Mn = 2600
B	" Mn = 500
C	" Mn = 10,000
D	" Mn = 700
E	" Mn = 5,000
F	Liquid ethylene (40 mol%) = propylene (10 mol%) - octene (50 mol%) random copolymer Mn = 2600
G	Tetramethylene glycol (50 mol%) - ethylene glycol copolymer Mn = 2600
H	Stearyl stearate

Table 2
Example

Example	Composition							Evaluation		
	Polyoxy- methlene homo- polymer (wt%)	Polyolefin					Lubricant (wt%)	Measure- ing tem- perature (°C)	Friction coef- ficient	Abrasion wear (μ)
		Amount (wt%)	Ethylene unit (mol%)	Other monomer (mol%)	Melting point (°C)	MI				
1	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
2	94	3	84	1-butene (16)	50	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	50
								100	0.16	50
3	94	3	85.5	1-butene (14.5)	75	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
4	94	3	83	1-butene (17)	40	3.6	A (3.0)	60	0.17	60
								80	0.17	59
								100	0.17	59
5	94	3	86.5	1-butene (13.5)	80	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.17	59
								100	0.17	59
6	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	A (1.5) B (1.5)	60	0.13	50
								80	0.12	50
								100	0.12	50
7	96.9	0.1	85	1-butene (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.18	70
								80	0.18	63
								100	0.18	63

* see Table 1

Table 3
Example

Example	Composition							Evaluation		
	Polyoxy- methlene homo- polymer (wt%)	Polyolefin					Lubricant (wt%)	Measure- ing tem- perature (°C)	Friction coef- ficient	Abrasion wear (μ)
		Amount (wt%)	Ethylene unit (mol%)	Other monomer (mol%)	Melting point (°C)	MI				
8	95.0	2	85	1-butene (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.13	55
								80	0.13	50
								100	0.13	50
9	77.0	20	85	1-butene (15)	67	3.6	A (3.0)	60	0.18	65
								80	0.17	63
								100	0.17	63
10	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	B (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	60
								100	0.15	60
11	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	C (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	60
								100	0.15	60
12	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	D (3.0)	60	0.14	55
								80	0.14	50
								100	0.13	50
13	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	E (3.0)	60	0.14	55
								80	0.14	50
								100	0.13	50
14	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	F (3.0)	60	0.15	60
								80	0.15	55
								100	0.14	60

* see Table 1

Table 4
Example

Example	Composition							Evaluation		
	Polyoxy- methlene homo- polymer (wt%)	Polyolefin					Lubricant (wt%) *	Measure- ing tem- perature (°C)	Friction coef- ficient	Abrasion wear (μ)
		Amount (wt%)	Ethylene unit (mol%)	Other monomer (mol%)	Melting point (°C)	MI				
15	96.99	3	85	1-butene (15)	67	3.6	A (0.01)	60	0.17	63
								80	0.17	61
								100	0.17	61
16	94	3	85	1-hexene (15)	66	3.6	A (3.0)	60	0.16	60
								80	0.15	55
								100	0.16	60

* see Table 1

Table 5
Comparative Example

Example	Composition							Evaluation		
	Polyoxy- methlene homo- polymer (wt%)	Polyolefin					Lubricant (wt%)	Measuring tem- perature (°C)	Friction coef- ficient	Abrasion wear (μ)
		Amount (wt%)	Ethylene unit (mol%)	Other monomer (mol%)	Melting point (°C)	MI				
17	94	3	88.7	1-butene (12.3)	83	3.6	A (3.0)	60	0.34	110
								80	0.43	120
								100	0.48	130
18	94	3	83	1-butene (17)	30	3.6	A (3.0)	60	0.24	120
								80	0.28	130
								100	0.33	140
19	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	-	60	0.24	100
								80	0.28	102
								100	0.33	105
20	96.995	3	85	1-butene (15)	67	3.6	A (0.005)	60	0.24	94
								80	0.28	96
								100	0.33	99
21	86.0	3	85	1-butene (15)	67	3.6	A (11)	60	0.24	95
								80	0.28	98
								100	0.33	100

* see Table 1

Table 6
Comparative Example

Example	Composition							Evaluation		
	Polyoxy- methlene homo- polymer (wt%)	Polyolefin					Lubricant (wt%)	Measur- ing tem- perature (°C)	Friction coef- ficient	Abrasion wear (μ)
		Amount (wt%)	Ethylene unit (mol%)	Other monomer (mol%)	Melting point (°C)	MI				
22	94	3	99.2	1-butene (0.8)	130	3.6	A (3.0)	60	0.29	150
								80	0.33	160
								100	0.33	180
23	94	3	100	-	110	3.6	A (3.0)	60	0.33	180
								80	0.43	180
								100	0.48	180
24	94	3	92.4	1-octene (7.6)	67	3.6	A (3.0)	60	0.28	110
								80	0.33	100
								100	0.38	100
25	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	G (3.0)	60	0.33	120
								80	0.28	135
								100	0.33	135
26	94	3	85	1-butene (15)	67	3.6	H (3.0)	60	0.34	110
								80	0.30	120
								100	0.38	120

* see Table 1

Industrial Applicability

The resin composition of the present invention can be used for various sliding parts of office automation equipments and automobiles (for example, gears, 5 bearings, levers, key stems, cams, ratchets, and rollers), guide rollers of VTR, side plates, cam gears, gears of copying machine, paper-feeding driving parts of LBP, toner-agitating gear trains, gears of cartridge, CD-ROM sliding parts, etc. Especially, the composition 10 can be suitably used for gears, cams, pulleys and levers which are fitted to CD-ROM chassis, cartridge gear box of printers, etc., facsimile chassis, floppy disk chassis, etc. which are in contact with noncrystalline resins at environmental temperatures of 60°C or more.



CLAIMS

1. A polyoxymethylene resin composition which comprises:

(A) 70-99.89% by weight of a polyoxymethylene
5 resin,

(B) 0.1-20% by weight of at least one ethylene-substituted vinyl copolymer having a melting point of 40-80°C which is prepared by the polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-
10 containing catalyst or a Ziegler catalyst, and

(C) 0.01-10% by weight of at least one liquid ethylene- α -olefin random copolymer.

2. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1, wherein the polyoxymethylene resin is a
15 polyoxymethylene homopolymer whose both the terminals are blocked with acetyl groups.

3. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1, wherein the polyoxymethylene resin is a polyoxymethylene block copolymer whose one terminal is
20 blocked with a residue of an adduct of an alcohol with an alkylene oxide.

4. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1, wherein the polyoxymethylene resin is a blend of a polyoxymethylene homopolymer whose both the
25 terminals are blocked with acetyl groups and a polyoxymethylene block copolymer whose one terminal is blocked with a residue of an adduct of an alcohol with an alkylene oxide.



5. A polyoxymethylene resin composition according to any one of claims 1-4, wherein the ethylene-substituted vinyl copolymer is an ethylene- α -olefin copolymer prepared by the polymerization using a chromium-containing catalyst or a Ziegler catalyst.
6. A polyoxymethylene resin composition according to any one of claims 1-4, wherein the ethylene-substituted vinyl copolymer is an ethylene- α -olefin copolymer prepared by the polymerization using a Ziegler catalyst.
7. A polyoxymethylene resin composition according to claim 5, wherein the chromium-containing catalyst is a catalyst containing chromium trioxide and silicon dioxide.
8. A polyoxymethylene resin composition according to claim 6, wherein the Ziegler catalyst is a catalyst containing a compound of titanium and/or vanadium and an organoaluminum compound as constituting components.
9. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1, wherein the ethylene-substituted vinyl copolymer is an ethylene-1-butene copolymer.
10. A polyoxymethylene resin composition according to claim 9, wherein the ethylene-substituted vinyl copolymer is an ethylene-1-butene copolymer having a melting point of 60-75°C.
11. A polyoxymethylene resin composition according to claim 6, wherein the ethylene-substituted vinyl copolymer is a resin prepared by a process which



comprises copolymerizing ethylene with 1-butene in the presence of a catalyst comprising a reaction product of a vanadyl halide with cyclohexane and an organoaluminum halide in an inert solvent which makes it possible to
5 carry out a slurry polymerization.

12. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1, wherein the liquid ethylene- α -olefin random copolymer has a number-average molecular weight of 500-10,000, an ethylene unit content of 20-80 mol% and 3-20
10 carbon atoms in the α -olefin.

13. A polyoxymethylene resin composition according to claim 12, wherein the number of carbon atoms in the α -olefin unit in the liquid ethylene- α -olefin random copolymer is 3.

14. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1 which additionally contains a β -alanine copolymer in an amount of 0.01-5 parts by weight based on 100 parts by weight of the composition comprising the components (A), (B) and (C).
15

15. A polyoxymethylene resin composition according to claim 1 which contains boron nitride having an average particle diameter of 0.5-10 μ m and a diboron trioxide content of 0.01-1.0% by weight based on the total boron nitride, the amount of the boron nitride
25 being 5-500 ppm based on 100 parts by weight of the composition comprising the components (A), (B) and (C).

ABSTRACT

- A polyoxymethylene resin composition which comprises (A) 70-99.89% by weight of a polyoxymethylene resin, (B) 0.1-20% by weight of at least one ethylene-
- 5 substituted vinyl copolymer having a melting point of 40-80°C and prepared by polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-containing catalyst or a Ziegler catalyst, and (C) 0.01-10% by weight of at least one liquid ethylene- α -olefin random copolymer.
- 10 The resin composition of the present invention is small in friction coefficient and excellent in abrasion resistance under high load and high temperature against noncrystalline resins.

3-279200t

363 133 26

780528-6
1800 2204

room temperature has been improved to some extent, but the problems of increase of friction coefficient against noncrystalline resins and increase in abrasion wear under high load and at high temperature have not been
5 solved at all.

Furthermore, JP-A-2-66365 discloses use of a composition obtained by adding a thermoplastic elastomer and a lubricant to a polyoxymethylene resin for low-noise gears. However, this reference makes no mention
10 of the specific lubricant as used in the present invention and the method disclosed in this reference cannot give the slidability with respect to non-crystalline resins under high load and high temperature as aimed at by the present invention. JP-A-4-36341
15 discloses a method of adding a thermoplastic elastomer and an adduct of alcohol with alkylene oxide to a block copolymer containing a polyacetal, but this reference makes no mention of the specific lubricant as used in the present invention and the method disclosed in this
20 reference cannot give the slidability with respect to noncrystalline resins under high load and high temperature as aimed at by the present invention.

On the other hand, there are known a method of blending polyoxymethylene with a polyolefin (JP-B-42-
25 19498), a method of adding a liquid ethylene- α -olefin random copolymer (JP-A-4-239566), a method of adding a modified α -olefin polymer (JP-A-59-204652), and a method of adding a polyether copolymer having an average

REPLACEMENT SHEET

11 NOV 1998

世界知的所有権機関

国際事務局

PCT

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 C08L 59/00, 71/02	A1	(11) 国際公開番号 WO97/40099 (43) 国際公開日 1997年10月30日(30.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01095 (22) 国際出願日 1996年4月23日(23.04.96) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6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) 二井野雅彦(NIINO, Masahiko)[JP/JP] 〒712 岡山県倉敷市福出町浦田2460-27 Okayama, (JP) 井部定雄(IBE, Sadao)[JP/JP] 〒164 東京都中野区東中野5-29-22 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, DE, JP, SG, US, VN. 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 ポリオキシメチレン樹脂組成物 (57) Abstract A polyoxymethylene resin composition comprising: (A) 70 to 99.89 wt.% of a polyoxymethylene resin, (B) 0.1 to 20 wt.% of at least one ethylene-substituted vinyl copolymer prepared by polymerization using a radical polymerization catalyst, a chromium-containing polymerization catalyst or a Ziegler catalyst and having a melting point of 40 to 80 °C, and (C) 0.01 to 10 wt.% of at least one liquid ethylene-α-olefin random copolymer. This composition exhibits a low coefficient of friction against noncrystalline resins under high load at high temperature and is excellent in wear resistance.		

(57) 要約

(A) ポリオキシメチレン樹脂 70～99.89 重量%、(B) ラジカル重合触媒、クロム含有重合触媒又はチーグラール触媒を用いる重合により製造され、融点が 40～80℃である少なくとも 1 種のエチレンー置換ビニル共重合体 0.1～20 重量%、及び (C) 少なくとも 1 種の液状エチレンー α -オレフィンランダム共重合体 0.01～10 重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。本発明の樹脂組成物は、非晶質樹脂に対して、高荷重下及び高温下での摩擦係数が小さく、耐摩耗性に優れる。

参考情報

PCT に基づいて公開される国際出願のパブリック第一頁に記載された PCT 加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HT	ハイチ	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KR	韓国	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		