明　細　書

ポリオキシメチレン樹脂組成物

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。

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おらず、特に高荷重下かつ高温下で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

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おらず、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おらず、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、又はチーグラー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

（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いだし、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

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１０～５０ｇ／１０分、より好ましくは２０～４０ｇ／１０分である。

好ましいポリオキシメチレン樹脂は、高温での摺動性の見地より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％を超えても高温摺動特性は悪くなる。

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ー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。融点が４０℃未満でも、８０℃を超えても高温摺動性は悪くなる。

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摺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ー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。

チーグラー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。

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ー触媒である。

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。

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５００～４，０００kg/cm^2、好ましくは１，０００～３，５００kg/cm^2、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、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、高温摺動性の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。

チーグラー触媒とは、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、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。

好ましいチーグラー触媒は、高温摺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０～５０kg/cm^{2}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ー触媒、より好ましくはチーグラー触媒である。

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、０．１～２０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％未満であると高温摺動性が改良されず、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

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６００～８，０００、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、単独で使用することができ、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％未満でも１０重量％を超えても高温摺動性が損なわれる。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ラート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１～１０μｍ、より好ましくは、１～６μｍである。上記（Ａ），（Ｂ）及び（Ｃ）成分からなる組成物１００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０．５～１０μｍ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、５～５００ｐｐｍ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、０．６～４．０μｍ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、通常使われている溶融混練機を用いて、使用するポリオキシメチレン樹脂の融点以上の温度で溶融混練し、ペレット化することができる。溶融混練機としては、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の二軸ベント押出機を用い、スクリュー回転数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溶融混練して、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。

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、往復距離２０ｍｍとし、相手材として、成形温度２８０℃で５φ、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（$\eta_{sp/c}$＝０．５dl/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ＧＰ１０重量％およびガラスフレーク（平均粒子径１０μ）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；１１０℃）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－η5 －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。

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０．１６，０．１５，０．１３であった。摩耗量は、それぞれ６０，５５，５０μｍ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（ｍｐ７１℃、メルトインデックス；３．６ｇ/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６０，５５，５５μｍ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１０００Kg/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１０ｇ/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８０，８０，８０μｍ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；９ｇ／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；９ｇ／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４０，３５，３５μｍ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４μｍ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50，50，50μmであった。

例32（本発明）

例29の組成物100重量部に対し、平均粒径1μmで、三酸化二ホウ素含有率が0．1重量%の窒化ホウ素を200ppm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48，45，40μmであった。

表－1

潤滑剤の種類

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, Mn＝2600
B	〃 Mn＝500
C	〃 Mn＝10，000
D	〃 Mn＝700
E	〃 Mn＝5，000
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 Mn＝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 Mn＝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					
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) B(1.5)		60	0.13	50
									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				
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				
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（0.005）	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					
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ー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

（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。

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－置換ビニル共重合体が、クロム含有触媒又はチーグラー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。

6. エチレン－置換ビニル共重合体が、チーグラー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. チーグラー触媒がチタン及び／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－置換ビニル共重合体が、エチレン－1－ブテン共重合体である

* C L M S *

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６０～７５℃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５００～１０，０００であり、エチレン単位含有量が２０～８０モル％であり、且つα－オレフィンの炭素数が３～２０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）成分からなる組成物１００重量部に対し０．０１～5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０．５～１０μm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、（A），（B）及び（C）成分からなる組成物１００重量部に対し５～５００ｐｐｍ含む請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。