



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90108602.9

[51] Int.Cl⁵

C08L 59/00

[43] 公开日 1991年5月1日

[22]申请日 90.10.20

[30]优先权

[32]89.10.20 [33]JP [31]273248 / 89

[71]申请人 汎塑料株式会社

地址 日本大阪市

[72]发明人 高山胜智 远藤寿彦

鹿户修 松永伸之

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 马崇德

// (C08L 59/00,83:04)

说明书页数: 11 附图页数: 1

[54]发明名称 聚缩醛树脂组合物和磁带运行导向器

[57]摘要

改进了一种聚缩醛树脂组合物的滑动性能,它可用于导向器,含有一种聚缩醛和 0.5-25%重量的吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉。

< 21 >

权 利 要 求 书

1. 一种具有改善的滑动性能的聚缩醛树脂组合物，包括一种聚缩醛树脂和与之相混合的0.5-25%重量（基于组合物总重量）的吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉。

2. 权利要求1所述的具有改善的滑动性能的聚缩醛树脂组合物，其中的硅氧烷聚合物是硅油。

3. 权利要求1所述的具有改善的滑动性能的聚缩醛树脂组合物，其中的硅石粉是通过使磨细的硅石吸收30-80%重量的硅油（硅油粘度为500-200,000厘沲）并将所得混合物粉化而制成的。

4. 权利要求1所述的具有改善的滑动性能的聚缩醛树脂组合物，其中的硅石粉的平均颗粒直径为5-300微米。

5. 一种磁带运行导向器，含有权利要求1-4中任一项所述的聚缩醛树脂组合物。

6. 一种装填式磁带盒用的导向柱，含有权利要求1-4中任一项所述的聚缩醛树脂组合物。

聚缩醛树脂组合物和磁带运行导向器

本发明涉及具有改进的滑动性能的聚缩醛树脂组合物，还涉及录音机、录象机、8毫米录象机和其它磁带记录器磁带（下文中简称为磁带）运行时用的导向器，特别是装填式磁带盒的导向柱。

聚缩醛树脂已经广泛地用作汽车、电力和电气用具、办公机械和建筑材料的滑动部件，这是因为它具有树脂的良好综合性质和优良的滑动特性。然而，要求满足对滑动特性的越来越严格的要求和进一步改善其滑动特性的要求不断增加。

应当满足对滑动特性的这种严格要求的滑动部件的代表性实例包括用于磁带录象机、8毫米磁带录象机等中的磁带运行系统中的导向器，如导轮和导柱。对于这类导向器，通常使用的是机加工的金属材料制成的导向器。在使用这类金属材料时，为了通过适当减少磁带运行时引起的磨擦，来解决由导向器与磁带滑动接触造成的磁带伤痕的问题，需要对与磁带接触的表面进行表面光洁处理，如电镀、磨光和抛光，这就带来很多缺点，如甚至增加了导向器本身的成本，并且不得不将各个部件分别处理，以防止由工作后导向器彼此接触造成的导向器表面伤痕引起的对运行磁带或再生信号的调制作用的损害。

因此，为了提供一种替代材料来代替这种金属材料，已经建议在树脂导向器，特别是具有优良机械性能、电性能，耐化学性能等的聚缩醛树脂中掺入各种润滑剂。所研究的润滑剂的实例包括氟树脂、聚烯烃树脂和硅橡胶树脂，还有固体润滑剂如石墨和二硫化钼以及润滑油如石蜡油、轴润滑油和硅油。特别是已经做了很多有关掺入硅油的研究工作，硅油也具有优良的耐热、耐低温特性和化学与物理稳定性。

然而，包括硅油在内的润滑剂与聚缩醛树脂的相容性和亲和性通常都是很差的。这就使得核树脂中很难掺入润滑剂。即使成功地制得了这种组合物，在模塑过程中树脂的表面也会渗出油来，于是树脂本身之间或树脂与螺杆之间发生滑动。这就造成在螺杆作用下树脂的渗混性很差，而且树脂也塑化得不充分，在极端情况下，甚至不能进行模塑。即使成功地进行了模塑，在模塑品的表面渗出油来，并转移和粘附在与磁带接触的表面，这会污染磁带。还有，润滑油会引起性能降低，带来不利，例如容易松脱(drop out)。此外，润滑油的加入降低了模塑制品的表面硬度，这使得模塑制品难以实际用于磁带运行导向器。

因此，为了克服上述缺点，对于加入润滑油，特别是硅油，并结合加入第三种物质作为油的保持材料，进行了很多研究工作。无机保持材料的实例包括活性碳和石墨，而有机保持材料的实例包括高分子量聚乙烯，乙烯共聚物和硅橡胶。然而，活性碳，石墨等吸收和保持硅油的能力不好，而高分子量的聚乙烯，乙烯共聚物等对硅油的亲和能力也不好，因此，不能得到足以满足实际应用所要求的效果。硅橡胶与硅油有好的相容性，可以显著改善挤出或模塑过程中的可塑性，但在滑动条件下保持硅油的能力还是不充分的。另外，硅橡胶在受热时表现出流动性，这使得硅橡胶集聚在模塑制品的树脂表面，因而形成一个薄膜，这在受到外界不利的压力时会很容易地剥落下来。

另一方面，加入氟树脂、烯属树脂等在某种程度上改善了滑动特性，但这些树脂与聚缩醛树脂的相容性差。这同样引起模塑制品表面剥落和发生模内沉积。此外，加入固体润滑剂时，磨损形成的粉末会逐渐破坏滑动性能。

如上所述，本领域的已知方法未能提供一种具有优良可塑性（如挤出性和模塑性）和优良的短期和长期滑动特性的聚缩醛树脂组合物。因此，已经急切地希望进一步改进这一树脂组合物。还有，尚不存在用作

装填式盒式磁带导向柱、具有优良的实际滑动特性的树脂组合物，并且已要求研制一种满足这一需要的树脂组合物。

为了研制一种能满足上述需要的聚缩醛树脂组合物，本发明人已经进行了充分地研究，结果，已经发现，将聚缩醛树脂与在其中吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉末混合，得到显示出优良滑动特性而又不损害可塑性能的树脂组合物，这使本发明得以完成。

因此，本发明提供了具有改善的滑动性能、含有聚缩醛树脂并混合有0.5-25%重量（基于组合物总重量）的吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉末的聚缩醛树脂组合物，还提供了模塑制品，如磁带运行导向器，特别是装填式磁带盒的导向柱。

该组合物含有75-99.5%重量聚缩醛和0.5-25%重量硅石粉末，粉末中最好含20-80%重量的硅石和80-20%重量的吸收于硅石的硅氧烷聚合物。

本发明的组成部分详述如下。

首先，本发明所用的聚缩醛树脂可以是任何一种聚缩醛均聚物和主链主要由氧亚甲基组成的聚缩醛共聚物。其次，通过按已知方法进行交联或接枝共聚反应进行改性的聚缩醛也可以用作基质树脂，并可以显示出本发明的效果。只要树脂能够进行模塑（挤出），对其聚合度等没有特别限制。

在本发明中，上述聚缩醛树脂与其中吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉末共混（下文中称上述硅石粉末为吸收硅氧烷的硅石粉末）。此处所用的吸收硅氧烷的硅石粉末是通过将细分的硅石与20-80%重量的准备吸收的硅氧烷聚合物混合并且通过任意方法将此混合物粉化制得的。

构成吸收硅氧烷的硅石粉末的硅石的实例包括细分的干法制得的硅酸酐，天然硅酸和硅酸盐，湿法制得的含水硅酸，其中细分的硅酸酐较好。

吸收在硅石中的硅氧烷聚合物至少是硅油、硅橡胶和硅氧烷树脂中的一种，其中较好的是硅油。硅油是二甲基聚硅氧烷本身或者部分甲基被氢、苯基、卤代苯基、卤代烷基、氟酯基等取代的二甲基聚硅氧烷。虽然对硅油的粘度没有特别的限制，但总体上考虑到在硅石中的吸收，硅石粉的加工性，处理的产品在树脂中的分散性，熔融捏合和模塑期间的可加工性，滑动性能改进的效果和这种效果的持久性等等，500 - 200,000 厘沱 (25℃) 的粘度较好。

本发明中，上述吸收硅氧烷的硅石粉，从在基质树脂中的分散性和在熔融捏合时的可加工性的观点看，平均颗粒直径为5-300 微米较好。平均颗粒直径为200 微米或更小更好。上述硅石粉的混入量是0.5-25% (重量)(基于组合物总重量)。当该量少于0.5%重量时，没有足够的滑动改善效果。另一方面，当它超过25%重量时，作为基质材料的聚缩醛树脂受到明显破坏。硅石粉的混合量为2-20%重量较好，3-15%重量特别好。

如上所述，本发明的特征在于将吸收硅氧烷聚合物的硅石粉加到聚缩醛树脂中。

将硅氧烷聚合物，特别是硅油，单独地或与一种无机粉末结合，在挤出过程中加入的方法（即不将硅油预先吸收在无机粉末中）在改善滑动性能方面通常优于使用其它润滑剂的方法。然而，当为了达到本发明目的（即进一步改善滑动特性）要加大量润滑剂时，将很难加入或均匀分散该润滑剂，于是带来了成型（挤出和模塑）方面的上述各种难题。并且，使用过程中，模制品的表面渗出硅油，于是用于磁带运行导向器的模型品的实际特性是不好的。

相反，按照本发明加入预先吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉可以得到特别适用于装填式磁带盒导向柱的材料，它消除了加入只含硅油和无机粉末的结合物时产生的上述缺点，并且明显改善了滑动部件通常所要

求的性能，在录象机、8毫米录象机磁带运行时的导向器特别需要的特殊滑动特性方面，表现出优良的效果，成型过程中也不存在上述各种难题。

无机刚性材料的加入对滑动性质，如耐磨擦性能，是有损害的。然而，加入预先吸收了硅氧烷聚合物的硅石粉就惊人地避开了这些缺点，并表现出上述明显效果。

为了增加稳定性，本发明组合物中可以加入各种已知稳定剂。而且也可以掺入各种已知添加剂，以便根据应用目的改善其物理性质。添加剂的实例包括着色剂，如染料和颜料，润滑剂，脱模剂，增塑剂，结晶促进剂，成核剂，抗静电剂，其它表面活性剂，各类聚合物，和有机改进剂。

此外，可以使用纤维状、片状的或颗粒状的无机、有机和金属填料，它们可以单独地或以其中二种或多种的混合物形式使用，其用量应满足于不明显破坏本发明组合物的性能。

当本发明组合物用于磁带运行导向器时，有可能发生静电荷积累，在某些情况下引起麻烦。对于这一点，掺入一种抗静电剂是特别好的。

本发明的组合物及其模塑制品可以容易地通过本领域制备树脂组合物中常用的已知方法来制备。例如，本发明的组合物及其模塑制品可以通过下述任意方法制得：一种方法包括将各别组份混合，用单或双螺杆挤出机将混合物整体挤出以制成粒料，并将粒料模塑；一种方法包括制备含有不同组合物（母料）的粒料，将预先确定量的粒料混合（稀释），将混合物模塑，进而在模塑后制备含有预定组合物的模塑制品；以及使各种组分直接进入模塑机器的方法。

从改善添加剂分散性能的观点来看，较好的一种方法包括将用作基质材料的聚缩醛树脂的一部分或其全部磨细后，将所得粉末与其它组分混合，并进行挤塑等。

包含聚缩醛树脂和与之混合的、含有吸收在其中的硅氧烷聚合物的硅石粉的本发明聚缩醛树脂组合物显示出优于现有技术中为相同的目的采用各种润滑油所能达到的滑动特性，特别是与录象机、8毫米录象机等磁带相关的实际滑动性能，这使得本发明组合物适于用作录象机等磁带的运行导向器。此外，本发明树脂组合物不仅避免了挤出和模塑过程中的困难，这些困难成为使用这类传统材料时遇到的难题，而且不会产生组分分离和渗出的问题。

本发明树脂组合物用作滑动部件时显示出上述效果，这使得本发明树脂组合物适用于音响和影象设备的组件，例如磁带运行导向器（如录象机或8毫米录象机导向轮和导向柱）。此外，它适用于作为各种熔结合金轴承（马达轴承，端架，主动轮轴承）或各种OA设备如磁带录象、录音机，钟表，传真机和计算机的机械部件（如控制凸轮、滑动杆和齿轮）的代用材料。它还适用于各种开关系统和盒子、汽车电缆导引物。

对附图的简单叙述：

图1(a)和(b)分别是实施例1中制备的筒状模塑制品（导向柱）的侧视图和主视图；

图2是实施例中磨擦系数测试机器的投影图。

1. 筒状模塑制品（导向柱）

实施例

现在通过参考下述实施例更详细地叙述本发明，这些实施例不应被视为对本发明范围的限制。

实施例1-6 和对比实施例1-11

将聚缩醛树脂（Duracon M90; Polyplastics Co., Ltd. 产品）分批与在其中吸收了各种硅油的硅石粉混合，如表1表示。此混合物用双螺杆挤出机熔融捏合，将组合物造粒。然后将粒料注塑制得试验片，并进行评价。

为了比较，用不含硅石粉的组合物和含有硅油和/或硅石的组合物进行评价，如表2所示。结果列于表2中。

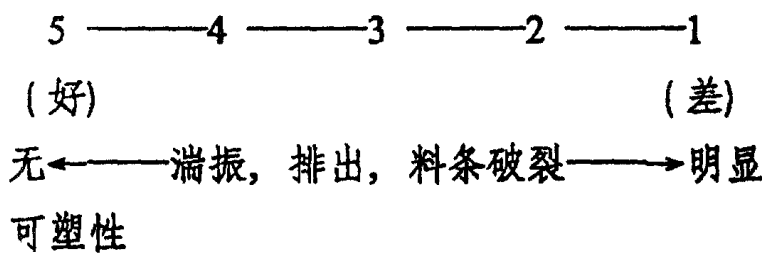
对照实施例12

下面的使用试验（运行试验）是用商品装填式磁带盒进行的。结果列于表2。

按下列项目用下述方法进行评价。

挤出性能（在将组合物造粒过程中观察）：

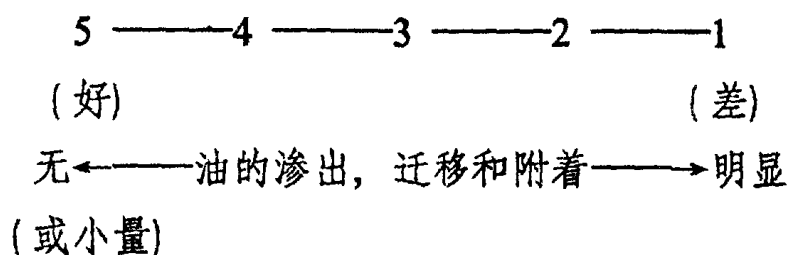
用装有一个内径为30毫米的排气口的双螺杆挤出机进行挤出，以观察挤出状态。用肉眼观察螺杆卡涩，排出，料条发泡，湍振现象等情况，并按下述5个级别集中评价。



用螺杆型注塑机测量塑化时间，操作条件为：料筒温度 190℃，螺杆转速 120 转/分。塑化时间值大意味着可塑性差，这是由于粒料在螺杆表面滑动和卡涩程度不高。

渗油情况：

制造一个图1所示的筒形模塑制品（导向柱）。在其上面绕有录象机磁带，在恒温恒湿条件下放置（80℃，95%相对湿度）150小时，用肉眼观察模塑品和磁带上油的渗出、迁移和附着情况。所得结果按下述5个级别集中加以评价。



摩擦系数

将图1所示筒状模塑品安装在图2所示测试机的部件A上，将长20厘米的录相机磁带固定在部件B上，将100克重的负载加到部件C上。使移动部件D往复运动使模塑品与磁带滑动接触，摩擦系数 μ 通过U形计测定并进行评价。

环境条件：23℃，50%相对湿度

往复运行次数：100

磁带速度：20毫米/秒

表面粗糙度

图1所示筒形模塑品在筒的轴向上的表面粗糙度通过Tokyo Seimitsu Co. Ltd.生产的表面粗糙度和构型测试机(Surfcom S54A)来测量。

表面硬度(维氏硬度)：

图1所示筒状模塑品的表面硬度用Matsuzawa Seiki Co., Ltd.生产的微型维氏硬度计(MHT-1LS)测量。数值越大，模塑品越硬。

使用试验(运行试验)

从商品VHS磁带盒(Scotch EG 120; Sumitomo 3M产品)中取下金属导向柱，将同样尺寸的筒形模塑品插在同样地方，制成试验用的磁带盒。用此试验磁带盒进行下述试验。

运行时间(快进和重绕时间)：

将上述磁带盒装在商品VHS磁带走带机构，进行快进和重绕操作，测量磁带每次往复的运行时间。将结果与带有金属导向柱的商品VHS装填式磁带的结果比较。数值越大和各次数值分散，表明磁带滑动特征较差。

运行试验后磁带的伤痕：

用该试验磁带在VHS走带机构中重复快进和重绕操作50次往复。用

金相学显微镜观察试验磁带盒中磁带的滑动表面，用下面5个级别评价滑动伤痕。

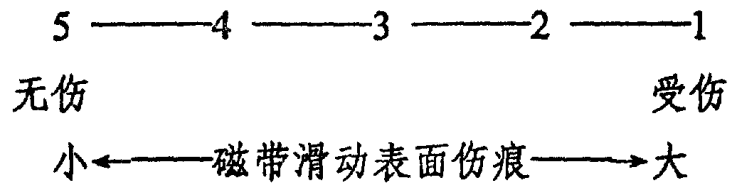


表 1

		实例例					
		1	2	3	4	5	6
聚缩醛	wt%	95	90	85	80	90	90
矽石粉 A *1	wt%	5	10	15	20	-	-
矽石粉 B *2	wt%	-	-	-	-	10	-
矽石粉 C *3	wt%	-	-	-	-	-	10
挤出性能		5	5	4	4	5	5
模塑性能	秒	1.8	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0
渗油		5	5	5	4	5	5
摩擦系数		0.28	0.25	0.24	0.23	0.25	0.25
表面粗糙度	μ	0.18	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09
表面硬度		9.0	11.6	12.7	12.7	11.7	11.5
使用试验	运行时间						
	第1次运行	640	600	630	650	610	610
	第10次运行	650	600	630	655	625	615
	第50次运行	660	610	650	670	630	635
	试验后磁带伤痕	4	5	5	5	4	5

注: *1: 其中吸收了硅油 (粘度: 60000厘沓) 的矽石粉 (硅氧烷含量: 60%重量) 平均颗粒直径: 50 μ ■

*2: 其中吸收了硅油 (粘度: 1000厘沓) 的矽石粉 (硅氧烷含量: 60%重量) 平均颗粒直径: 50 μ ■

*3: 其中吸收了硅油 (粘度: 12500厘沓) 的矽石粉 (硅氧烷含量: 60%重量) 平均颗粒直径: 50 μ ■

表 2

		对照实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
聚缩醛树脂	wt%	100	97	94	98	96	95	90	85	80	90	90	*5
硅油 *1	wt%	-	3	6	-	-	J	6	9	12	-	-	-
硅油 *2	wt%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-
硅油 *3	wt%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
磨细的硅石 *4	wt%	-	-	-	2	4	2	4	6	8	4	4	-
挤出性能		5	2	1	5	4	J	2	2	1	3	2	-
成型性能	秒	1.8	3.5	4.8	1.8	1.9	3.0	4.5	4.8	7.5	3.9	3.8	-
渗油		*6	2	1	*6	*6	3	2	2	1	2	1	-
摩擦系数		0.33	0.24	0.22	0.34	0.38	0.29	0.26	0.25	0.24	0.25	0.25	0.30
表面粗糙度	μ	0.09	0.13	0.10	0.20	0.25	0.13	0.10	0.12	0.13	0.12	0.13	0.08
表面硬度		14.6	10.0	9.2	15.5	16.3	8.5	9.10	10.5	11.2	9.3	9.2	-
使用试验	运行时间												
	第1次运行	620	650	660	700	755	680	675	675	670	680	660	600
	第10次运行	617	600	600	730	800	650	635	630	640	660	615	600
	第50次运行	640	590	590	750	640	660	640	650	660	660	630	615
	试验后磁带伤痕	2	5	5	1	J	2	2	1	1	2	2	4

注: *1: 粘度: 60000 厘沱
 *2: 粘度: 1000 厘沱
 *3: 粘度: 12500 厘沱
 *4: 平均颗粒直径: 100μ (基本颗粒)
 *5: 商品VTR 装填式磁带盒
 *6: 因未加硅油, 未进行评价。

说明书附图

图 1

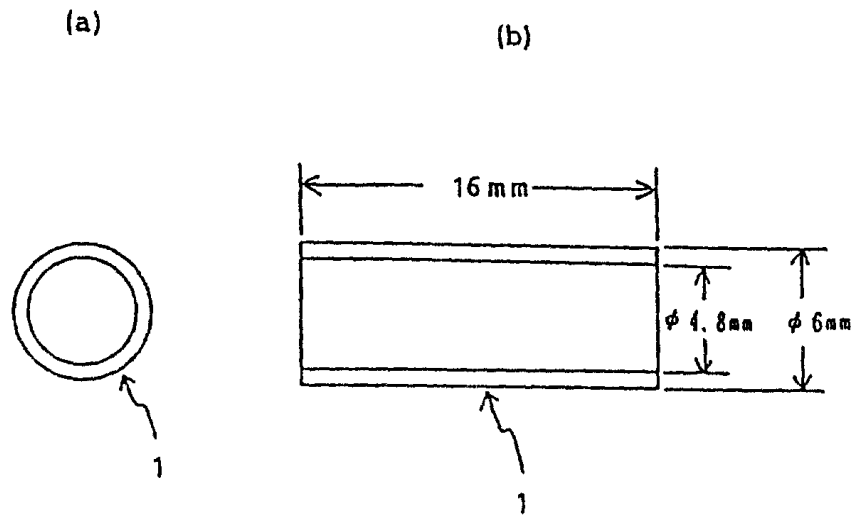


图 2

