

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 59/00, 23/04, C08K 3/38</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 96/12765 (43) 国際公開日 1996年5月2日(02.05.1996)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02160 (22) 国際出願日 1995年10月20日(20.10.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/258286 1994年10月24日(24.10.94) JP</p> <p>(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)</p> <p>(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 岡山県倉敷市福田町浦田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)</p> <p>(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)</p>		<p>(81) 指定国 CN, SG, JP, US, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 ポリオキシメチレン樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A polyoxymethylene resin composition composed of: (A) 50-99.9 parts by weight of a polyoxymethylene resin and (B) 50-0.1 part by weight of a polyolefin resin which is produced by using a single-site catalyst and has an ethylene unit content of 30-100 wt.% based on the polyolefin resin as a whole. It is excellent in low frictional properties and wear resistance at a temperature of as high as 60 °C or above.</p>		

(57) 要約

(A) ポリオキシメチレン樹脂50～99.9重量部及び(B) シングルサイト触媒を使用して製造された、エチレン単位の含有率がポリオレフィン樹脂全量に対し30～100重量%であるポリオレフィン樹脂0.1～50重量部からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。60℃以上の高温での低摩擦性及び耐摩耗性に優れたポリオキシメチレン樹脂組成物が提供される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

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

明 細 書

ポリオキシメチレン樹脂組成物

5 技術分野

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、高温において特に優れた摺動性を有し、精密機器、OA機器、自動車分野などにおける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に関するものである。

10 背景技術

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、
15 摺動部品として必ずしも十分な特性を有しているとはいえず、特に高温下では摩擦係数および摩耗量が増大し、摺動性が劣ってくる。

従って、この高温下での摺動性を向上させるために、現在ではしばしば、摺動部にグリースを塗布してポリオキシメチレン樹脂を使用している。

しかしながら、グリース塗布を行うと作業行程が長くなり、また、フルオロカーボンを使用して塗布を行う場合には、それが環境破壊につながるなどの欠点があり、グリース塗布を必要とせずに使用できるポリオキシメチレン樹脂組成物の開発が望まれていた。

しかし、現状ではポリオキシメチレン樹脂の高温における摺動性を改良するための技術は特に知られていない。

25 ポリオキシメチレン樹脂の摺動性を向上させるための従来技術としては、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)、 α -オレフィンとエチレン-ビニルモノマーとのコポリマーを添加する方法(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(JP-A-60-144351)、平均分子量500以上のポリエーテル系共重合体を添加する方法(JP-A-5-70678)、低騒音
5 歯車に使用するために熱可塑性エラストマーと潤滑剤とを添加する方法(JP-A-2-66365)、及びポリオキシメチレン樹脂としてのポリアセタールブ
ロックコポリマー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
ド付加物とを添加する方法などが知られている。しかしながら、これらの方法は、
常温での摺動性を改良することはできるが、高温下での摩擦係数および摩耗量の
10 増大に対しては全く効果を示さないものであった。

また、ポリオキシメチレンとポリオレフィンとをブレンドすること(JP-B-42-19498)、および液状エチレン- 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)、および変性 α -オレフィン系
15 重合体を添加する方法(JP-B-59-204652)が知られているが、公
知の組成物に対しては、これらの方法では本願の目的とする高温摺動性はまったく改良されていないのが現状である。

発明の開示

本発明は、このような状況の下で、特に点接触往復動摺動試験において60~
100℃という高温で優れた低摩擦性及び耐摩耗性を示すポリオキシメチレン樹
20 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。

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50~99.9重量部及び(B) シングルサイト
触媒を使用して製造された、エチレン単位の含有率がポリオレフィン樹脂全量に
対し30~100重量%であるポリオレフィン樹脂0.1~50重量部からなる
25 ポリオキシメチレン樹脂組成物が、驚くべきことに高温での低摩擦性及び耐摩耗
性に優れていることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

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しては、
例えば、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)等の環状オリゴマーを重合して得られる重合体の両末端を、エーテル結合又はエステル結合等で封鎖したホモポリマー；トリオキサンまたは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-ジオキサラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマール等の環状エーテルとを共重合させることにより得られた、炭素数2~8のオキシアルキレン単位0.1~20重量%を含有するオキシメチレンコポリマー；さらに分岐状分子鎖を有するオキシメチレンコポリマー；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%以下とを含有するオキシメチレンブロックコポリマー等が挙げられる。好ましくは、ポリオキシメチレンホモポリマーが用いられる。より好ましくは、高温摺動性の見地から、両末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレンホモポリマーが用いられ、さらに好ましくはこのポリオキシメチレンホモポリマーと片末端がアルコールへのアルキレンオキシド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コポリマーとのブレンドが用いられる。
- 15 両末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレンホモポリマーおよび片末端がアルコールへのアルキレンオキシド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コポリマーは、US-A-2998409または、JP-B-2-24307に開示されているようなアニオン重合法により製造することができる。
- 20 アルコールへのアルキレンオキシド付加物の残基を構成する目的のために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、また同目的のために好ましいアルキレンオキシドはプロピレンオキシドおよびテトラメチレンオキシドである。また、アルコールへのアルキレンオキシドの付加モル数は、好ましくは1~1000であり、より好ましくは1~50である。
- 25 このブロックコポリマーの好ましい数平均分子量は、末端基部分を除いて、10000~500000である。

また、両末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシメチレンホモポリマーと片末端がアルコールへのアルキレンオキシド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コポリマーとのブレンド物において、ブレンド比は全ポリオキ

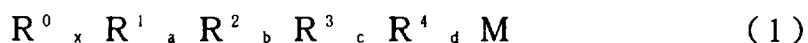
シメチレン樹脂中、好ましくはブロックコポリマーが5～90重量%、より好ましくは50～80重量%である。

本発明の樹脂組成物における(A)成分たるポリオキシシメチレン樹脂の含量は、(A)成分と(B)成分との合計量を100重量部とすると、50～99.9重量部である。この含量が50重量部未満であったり、99.9重量部を越えると高温摺動特性が劣り、好ましくない。

本発明の樹脂組成物において、(B)成分として、シングルサイト触媒を使用して製造された、エチレン単位の含有率がポリオレフィン樹脂全量に対し30～100重量%であるポリオレフィン樹脂が用いられる。

10 シングルサイト触媒は、JP-B-4-12283、JP-A-60-35006、JP-A-60-35007、JP-A-60-35008、JP-A-63-280703、JP-A-5-155930、JP-A-3-163088、US-A-5272236等に記載されているような、シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニルを1～3分子含有する、活性点の性質が均一な触媒であり、メタロセン触媒とも呼ばれている。

シングルサイト触媒は、好ましくは式(1)で表される遷移金属化合物からなる。



(式中、Mはジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる遷移金属である。R¹はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子；窒素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1～4の複素5員環配位子；または窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子であり、これらの配位子の各々は置換されていないか、あるいは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基、及び炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～20のアルキル基で置換されたアルキルアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1個の置換基で置換されており、この場合1種類の置換基が配位子の少なくとも2つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記

置換基は少なくとも1つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも1個がケイ素であってもよい。 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子、窒素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1~4の複素5員環配位子、窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されてなるアラルキル基、炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~20のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基、-

5

10 SO_3R (R は、置換されてないか、または少なくとも1個のハロゲンで置換された炭素数1~8の炭化水素基)、ハロゲン原子、または水素原子であり、この場合アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基は酸素、窒素、硫黄またはリンを介して遷移金属と結合するヘテロ原子配位子を形成してもよく、またアルキル基、アリ

15 ール基、アルキルアリール基、アラルキル基を構成する炭素の少なくとも1個はケイ素であってもよく、またシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、および窒素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1~4の複素5員環配位子、および窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子の各々は、置換されてないか、あるいは炭素数1~20のアルキル基、

20 炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されているアラルキル基、および炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~20のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1個の置換基で置換されており、この場合1種類の置換基が配位子の少なくとも2つの部分を置換し

25 ていてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも1つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも1個がケイ素であってもよい。 a は1以上の整数であり、 b 、 c 、 d は0~3の整数であるが、ただし $a+b+c+d=4$ である。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の各々は遷移金属

- Mに結合している。R⁰ は、R²、R³ およびR⁴ からなる群より選ばれる1個とR¹ とを結合する炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~20の置換アルキレン基、炭素数1~20のアルキリデン基、シリレン基、またはシリレン基が炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20の
- 5 アルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル基、及び炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~20のアルキル基で置換されたアルキルアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1個の置換基で置換されてなる置換シリレン基である。また、xは0または1である。)
- 10 上記遷移金属化合物中、好ましいシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニルの含有量は1~2分子である。
- 好ましく使用される遷移金属成分は、前記したところのチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。
- 好ましいシングルサイト触媒としては、例えば、シクロペンタジエニルジルコ
- 15 ニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
- 20 ムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、メチルホスフィンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルなどのジルコニウム化合物、ビス(インデニル)チタンジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジアルキル、ビス(シクロペン
- 25 タジエニル)チタンジフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタンジアルキル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジフェニル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロリドなどのチタン化合物、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルなどのハフニウム化合物、ビス(シクロペン

タジエニル) バナジウムジクロリドなどのバナジウム化合物等が挙げられる。

- また、他の好ましいシングルサイト触媒としては、(第3級ブチルアミド)
 (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコ
 ニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)-(テトラメチル- η^5 -シクロペ
 5 ンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)
 (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコ
 ニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエ
 ニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメ
 チル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(第3級ブ
 10 チルアミド)ジメチル-(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン
 チタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シ
 クロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメ
 チル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、
 (フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)
 15 シランジルコニウムジベンジル等が挙げられる。

- また、本発明におけるシングルサイト触媒は、助触媒とともに用いることがで
 きる。助触媒としては、例えば前記の特許公報に記載されているものを用いるこ
 とができる。好ましい助触媒としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノ
 キサン等のアルキルオキシアルミニウム単位を繰り返し単位として有する有機ア
 20 ルミニウムオキシ化合物、アルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム等
 の有機アルミニウム化合物、 $[Bu_3NH][B(C_6H_4R)_4]$ 、
 $C_2B_9H_{13}$ 、水、ルイス酸、アンモニウム塩等から選ばれる1種以上である。

上記有機アルミニウムオキシ化合物と有機アルミニウム化合物は、単独でまた
 は両者を組み合わせて用いることができる。

- 25 本発明におけるポリオレフィン樹脂は前記の特許公報等が開示されている公知
 の気相重合または溶液重合により製造することができる。好ましい重合法は、溶
 液重合である。例えば、ポリオレフィン樹脂は、JP-A-3-163088
 (この内容は参照により本明細書中に取り込まれる)に記載の方法に従って、1
 種以上のオレフィンを付加重合条件下で、上記シングルサイト触媒と気相または

溶液中で接触させることによって製造することができる。

本発明におけるシングルサイト触媒を使用して製造されたポリオレフィン樹脂は、エチレン単位の含有率がポリオレフィン樹脂全量に対し30～100重量%である。この含有率が30重量%未満であると十分な高温摺動性が得られない。

- 5 エチレン単位の含有率は、好ましくは、高温摺動性の観点より60～80重量%である。上記ポリオレフィン樹脂を製造するためにエチレンと共重合させることのできる他のオレフィンモノマーとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、
10 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-1、エイコセン-1、イソブチレン等の脂肪族基置換ビニルモノマー、スチレン、置換スチレン等の芳香族系ビニルモノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、グリシジルアクリル酸エステル、グリシジルメタアクリル酸エステル、ヒドロキシエチルメタアクリル酸エステル等のエステル系ビニルモノマー、アクリルアミド、アリルアミン、
15 ビニル-p-アミノベンゼン、アクリロニトリル等の窒素含有ビニルモノマー、ブタジエン、シクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、イソプレン等のジエン等をあげることができる。

- 好ましいポリオレフィンは、エチレンのホモポリマーまたはエチレンと炭素数
20 3～20の α -オレフィン1種以上とのコポリマーである。モノマーとしての α -オレフィンの好ましい炭素数は、より低い摩擦係数を発現できるという観点から4～16であり、より好ましくは6～12である。

- また、本発明におけるポリオレフィン樹脂の数平均分子量(Mn)は、ウォータース社製150c-GPC装置で、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として用い、140℃の温度で、ポリスチレン標準試料で換算して求めた場合、
25 好ましくは10,000以上であり、より好ましくは10,000～100,000である。さらに好ましくは、より低い摩擦係数を発現することができるという観点から、Mnは20,000～60,000である。

また、さらに低い摩擦係数を発現することができるという観点から、本発明に

におけるポリオレフィン樹脂の分子量分布 M_w / M_n （前記のGPC測定法による）は、好ましくは3以下であり、より好ましくは1.8～2.7である。

また、本願発明におけるポリオレフィン樹脂は、さらに変性されたポリオレフィンであってもよいが、高温摺動性の観点からは未変性ポリオレフィンが好ましい。

さらに変性されたポリオレフィンとは、シングルサイト触媒を使用して製造されたポリオレフィン樹脂を熱分解、酸化分解等の分解処理に付すことにより得られたもの、またはシングルサイト触媒を使用して製造されたポリオレフィン樹脂をエチレン以外のビニルモノマーでグラフト変性させることにより得られたポリオレフィン等の、変性後処理されたポリオレフィンである。

また、本発明におけるポリオレフィン樹脂のメルトインデックス（ASTM D-1238）は、低い摩擦係数が得られるという観点から、好ましくは0.5～40 g/10分、より好ましくは、0.7～10 g/10分である。

また、本発明の樹脂組成物における（B）成分たるポリオレフィン樹脂の含量は、上記（A）成分と（B）成分との合計量を100重量部とすると、0.1～50重量部である。好ましい含量は、より低い摩耗量を実現できるという観点から2～20重量部、より好ましい含量は、さらに低い摩擦係数を実現できるという観点から3～10重量部である。この含量が0.1重量部未満であると高温摺動性が改良されず、50重量部を越えると高温での摩耗量が大きくなる。

また、本願発明の（A）成分及び（B）成分からなる樹脂組成物にさらに、シングルサイト触媒以外の触媒、例えばチーグラ触媒を使用して製造された、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン1種以上とのコポリマーからなる樹脂を、該組成物100重量部に対して0.5～5重量部添加することもできる。高温での低い摩擦係数を実現できるという観点から、好ましい α -オレフィンの炭素数は4～8であり、好ましい該樹脂組成物100重量部に対する追加添加量は0.5～3重量部である。

本発明の樹脂組成物には、さらに潤滑剤を添加することができる。本発明における潤滑剤とは、ポリオキシメチレン樹脂組成物の往復動摩擦係数（これは、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）を

用いて、温度23℃、荷重2kg、線速度10mm/sec及び往復距離20mmの測定条件下で、5φ、先端R=2.5のSUS材を相手材として潤滑剤を添加したポリオキシメチレン樹脂組成物製平板を擦らせることにより測定される。)を低下させることのできる常温で液体または固体の有機化合物である。

- 5 潤滑剤の例としては、鉱油、流動パラフィン、パラフィンワックス、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、シリコンオイル、多価アルコールと脂肪酸とのエステル、多価カルボン酸と脂肪族アルコールとのエステル、グリコール、ポリアルキレングリコールまたはアルコールへのアルキレンオキシドの付加物、脂肪酸へのアルキレンオキシドの付加物、液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体等が挙げられる。

- 10 好ましい潤滑剤の例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の脂肪酸；ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロキシフラン、モノマーユニットとして2種以上のアルキレンオキシドから構成されたアルキレングリコールの共重合体（例えば、エチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体）、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリトリトール、等のアルコール；前記脂肪酸とアルコールとのエステル；前記アルコールへのアルキレンオキシド付加物；ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアリルアミド、エチレンビスステアリルアミド等の脂肪酸アミド；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸の金属塩；及び液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体等が挙げられる。

- 25 より好ましい潤滑剤は、数平均分子量が100~5000のアルキレングリコール系共重合体、及び液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体からなる群より選ばれる1種以上である。

アルキレングリコール系共重合体の例としては、テトラメチレングリコール-エチレングリコール共重合体、テトラメチレングリコール-プロピレングリコー

ル共重合体、プロピレングリコール-エチレングリコール共重合体、炭素数1～22の長鎖脂肪族アルコールへのアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。これらの中でもテトラメチレングリコールユニットが30～70モル%であり、数平均分子量が1000～5000であるテトラメチレングリコール-エチレン

5 グリコール共重合体が好ましい。

液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体の例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-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

10 プタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、エイコセン-1、イソブチレン等の脂肪族置換ビニルモノマーの1種以上とエチレンとのランダム共重合体が挙げられる。これらのランダム共重合体は、ベーパープレッシャーオスモメーターより求めた数平均分子量が500～10,000であり、エチレン含量が20～80モル%であり、かつ α -オレフィンの炭素数が3～20であることが

15 好ましい。好ましいエチレン含量は、低摩擦係数を発現できるという観点から30～70モル%である。また、数平均分子量は、低摩擦係数を発現できるという観点から、好ましくは600～8,000、より好ましくは700～5,000である。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という観点から、3～10である。上記の液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合

20 体は、公知の方法、例えばJP-B-2-1163に記載されているような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。

これら潤滑剤は、前記(A)成分及び(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、0.01～20重量部添加することができる。この添加により、高温での低摩擦係数を発現することができる。好ましい添加量は、より低い摩擦

25 係数を発現できるという観点から、該組成物100重量部に対して、0.1～10重量部、より好ましい添加量は0.5～5重量部である。

本発明の樹脂組成物は、高温でさらに低い摩擦係数を発現させるために、前記(A)成分及び(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対し、さらにポリ-

25 β -アラニン共重合体を0.01～5重量部、好ましくは0.1～0.5重量

- 部添加することができる。ポリ-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内に有する共重合体である。好ましいポリ-β-アラニン共重合体の例としては、JP-A-63-118328及びJP-A-3-234729に記載されている方法で製造されたもの、すなわちアクリルアミドもしくは
- 5 はその誘導体また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重合することにより得られる、第1級アミド含量が1.4~1.3ミリモル/ポリアクリルアミド共重合体1gであるポリ-β-アラニン共重合体が挙げられる。ポリ-β-アラニン共重合体の平均粒径は1~10μm、好ましくは1~6μmである。
- 10 また、本発明の樹脂組成物にはさらに、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%、好ましくは0.05~0.2重量%である窒化ホウ素を、本発明の(A)成分及び(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対し、5~500ppm、好ましくは50~300ppm含有させると、高温で低い摩擦係数を発現することができる。
- 15 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ながら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、多軸押出機等を挙げることができるが、酸素の遮断や作業環境等を考慮するとベント減圧させた二軸(二条)押出機でペレット化することが好ましい。
- 20 本発明の樹脂組成物には所望に応じて、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他の添加剤、例えば、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、顔料等を添加してもよい。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、例えば、メラミン、メラミンホルムアルデヒド縮合体等を添加してもよい。
- 25 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摺動部品等に使用できる。特に環境温度が60℃以上に上昇しやすい自動車、複写機の軸受け、レバー、ギア、カム、

ローラーに好適に使用できる。

次に例により、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 1～28 (本発明)

- 5 US-A-2, 998, 409に記載されているようにホルムアルデヒドをアニオン重合することにより製造された固有粘度1.2 (これは、 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°Cで測定した値である。)、メルトインデックス (ASTM D 1238-57 (E)) 10.0 g/10分の、両末端がアセチル化されたポリ
- 10 オキシメチレンホモポリマー粉末を、80°Cで3時間乾燥した。表2に示すオレフィンを、シングルサイト触媒として (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、助触媒としてメチルアルミノキサンを用いた溶液重合 (JP-A-3-163088 (これは参照により本明細書中に取り込まれる) に記載) に付して表2に示すポリオレフ
- 15 イン樹脂を製造した。分子量は、ウォーターズ社製150c-GPC装置で、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として使い、140°Cの温度で、ポリスチレン標準試料で換算して求めた。メルトインデックスはASTM D1238に従って測定した。得られたポリレフィン樹脂に、酸化防止剤としてチバガイギー社製イルガノックス245を0.3部添加したポリオキシメチレンホモポリマーと、
- 20 表1に示す潤滑剤とを窒素雰囲気下でブレンドした。このブレンドを200°Cに設定されたL/D25の二軸ベント押出機を用い、スクリュウ回転数100rpm、吐出量3kg/時間、最高樹脂温度205~210°C、混練時間 (滞留時間) 0.5~0.7分の条件で溶融混練して、表2に示す組成の樹脂組成物を調製し、これらをペレット化した。次いで、得られたペレットを80°Cで
- 25 3時間乾燥した後、シリンダー温度200°C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°C、冷却時間10秒の条件で、5 ϕ 、先端R=2.5の成形片に成形し、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) を用いて、荷重2kg、線速度10mm/sec及び往

復距離 20 mm の測定条件下で、上記ポリオレフィン樹脂等を添加する前のポリオキシメチレンホモポリマーの厚さ 3 mm の平板を相手材として、環境温度を 60、80 及び 100 °C と変えて 3 万回往復させた後の摩擦係数及び平板の摩耗量（最大摩耗深さ； μm ）を測定した。それらの結果を表 2 に示す。

5 例 29～33（比較）

例 29～31 では例 1 に示す方法に準じて製造された表 3 に示す組成のポリオレフィン樹脂を用い、例 32 及び 33 では無水塩化マグネシウムと TiCl_4 とからなるチタン系のチーグラ触媒（JP-A-60-144351 に記載）を用いて製造されたポリオレフィン樹脂を用いて、例 1 と同様の方法で試験を行った。それらの結果を表 3 に示す。

例 34（本発明）

ポリオキシメチレン樹脂として、例 1 で用いたポリオキシメチレンホモポリマーの代わりに、US-A-3,027,352 に記載されているようにトリオキサンとエチレンオキドとのカチオン重合により製造した、固有粘度 1.1、メルトインデックス 10 g/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コポリマーを用いた以外は、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 及び 100 °C での摩擦係数はそれぞれ 0.13、0.12 及び 0.12 であった。また摩耗量はそれぞれ 55、50 及び 50 μm であった。

20 例 35（本発明）

例 34 の組成物 100 重量部に、例 32（比較）で用いたチーグラ触媒により製造されたエチレン-オクテン（25 重量%）コポリマーを 2 重量部添加し、例 1 と同様にして試験を行った。その結果、60、80 及び 100 °C での摩擦係数はそれぞれ 0.12、0.12 及び 0.10 であり、摩耗量はそれぞれ 45、25 40 及び 40 μm であった。

例 36（本発明）

ポリオキシメチレン樹脂として、例 1 で用いた両末端がアセチル化されたポリオキシメチレンホモポリマーの代わりに、JP-B-2-24307 に記載されているアニオン重合により製造された、片末端がステアリルアルコールへのプロ

ピレンオキシド（20モル）付加物の残基で封鎖され、他方の片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コポリマー（MI；10g/10分）40重量部と例1で用いた、両末端がアセチル化されたポリオキシメチレンホモポリマー（MI；10g/10分）60重量部とをブレンドしたものをを用いたこと以外は例1と同様の試験を行った。その結果、60、80及び100℃での摩擦係数はそれぞれ0.11、0.10及び0.09であり、摩耗量はそれぞれ40、35及び35 μ mであった。

例37（本発明）

例1の樹脂組成物100重量部に対し、JP-A-63-118328およびJP-A-3-234729に記載されているような方法で製造された、すなわちアクリルアミドおよび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得られる、第1級アミド含有量が10（ミリモル/ポリマー1g）であって、かつ平均粒子径が4 μ mであるポリ- β -アラニン共重合体を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及び100℃での摩擦係数はそれぞれ0.12、0.10及び0.09であり、摩耗量はそれぞれ43、38及び38 μ mであった。

例38（本発明）

例36の組成物100重量部に対し、平均粒子径1 μ m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及び100℃での摩擦係数はそれぞれ0.11、0.10及び0.09であり、摩耗量はそれぞれ41、36、35 μ mであった。

産業上の利用可能性

本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は、従来使用が困難とされていた60℃以上の高温環境で優れた摺動性を示すので、精密機器、OA機器、自動車分野などにおける摺動部品材料として好適に使用できる。

表1

潤滑剤の種類

A	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
B	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 = 500
C	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 = 10,000
D	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 = 700
E	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 = 5,000
F	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 = 3000
G	テトラメチレングリコール (10 モル%) - エチレングリコール 共重合体 Mn = 3000
H	エチレンビスステアリルアミド
I	ステアリルアルコールへのプロピレンオキシド (20 モル) 付加化合物
J	セチルミリステート
K	グリセリンモノステアレート

表 2
実施例

例 No.	添加組成							評価		
	POM * ホモポリマー 重量部	利オレフィン 樹脂					潤滑 剤** (重量 部)	測定 温度 °C	摩 擦 係 数	摩 耗 量 μ
		添加 量 重量 部	エチレン 単位 重量 %	他のモノ マー (重量 %)	Mn	Mw / Mn				
1	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.12	45
								80	0.11	40
								100	0.10	40
2	95.0	5	60	オクテン-1 (40)	47,200	2.5	-	60	0.13	45
								80	0.12	40
								100	0.11	40
3	95.0	5	80	オクテン-1 (20)	47,100	2.5	-	60	0.13	45
								80	0.12	40
								100	0.11	40
4	95.0	5	100	-	46,800	2.3	-	60	0.14	50
								80	0.13	48
								100	0.12	48
5	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	10,000	2.7	-	60	0.14	52
								80	0.13	50
								100	0.11	50
6	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	100,000	2.7	-	60	0.14	53
								80	0.13	51
								100	0.12	51
7	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	45,000	3.0	-	60	0.14	50
								80	0.13	40
								100	0.12	40

(続く)

8	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	48,000	1.8	-	60	0.12	45
								80	0.11	40
								100	0.10	40
9	99.9	0.1	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.15	63
								80	0.14	58
								100	0.14	58
10	50.0	0	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.15	65
								80	0.14	60
								100	0.14	60
11	97.0	3	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.12	45
								80	0.11	40
								100	0.10	40
12	90.0	0	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.12	45
								80	0.11	40
								100	0.10	40
13	95.0	5	75	プロピレ ン(25)	42,000	2.6	-	60	0.15	65
								80	0.14	60
								100	0.14	60
14	95.0	5	75	ヘキサデ セン-1 (25)	47,000	2.7	-	60	0.13	50
								80	0.12	45
								100	0.12	45
15	95.0	5	75	ヘキセン-1 (25)	43,000	2.7	-	60	0.12	45
								80	0.11	40
								100	0.10	40
16	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	A (3.0)	60	0.10	25
								80	0.09	20
								100	0.08	20

(続く)

17	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	B (3.0)	60	0.11	35
								80	0.10	30
								100	0.09	30
18	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	C (3.0)	60	0.11	35
								80	0.10	30
								100	0.09	30
19	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	D (3.0)	60	0.10	25
								80	0.09	20
								100	0.08	20
20	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	E (3.0)	60	0.10	25
								80	0.09	20
								100	0.08	20
21	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	A (0.01)	60	0.12	40
								80	0.11	38
								100	0.10	38
22	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	A (20)	60	0.12	38
								80	0.11	35
								100	0.10	35
23	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	F (3.0)	60	0.10	26
								80	0.09	22
								100	0.08	22
24	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	G (3.0)	60	0.11	30
								80	0.09	28
								100	0.09	28
25	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	H (3.0)	60	0.11	40
								80	0.09	38
								100	0.09	35

(続く)

26	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	I (3.0)	60	0.11	38
								80	0.09	35
								100	0.09	35
27	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	J (3.0)	60	0.12	40
								80	0.11	38
								100	0.10	35
28	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	K (3.0)	60	0.12	40
								80	0.10	38
								100	0.10	35

* POM=ポリオキシメチレン

** 表1 参照

表 3
比較例

例 No.	添加組成						評価			
	POM * ホモ リマー 重量 部	ポリオレフィン 樹脂				潤滑剤 重量部	測定 温度 ℃	摩 擦 係 数	摩 耗 量 μ	
		添加 量 重	エチレン 単 位 重%	他のモノ マー 重量%	Mn					Mw / Mn
29	95.0	5	20	オクテン-1 (80)	47,000	2.4	-	60	0.20	120
								80	0.25	130
								100	0.30	130
30	99.95	0.05	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.30	140
								80	0.40	160
								100	0.45	170
31	47.0	53	75	オクテン-1 (25)	47,000	2.4	-	60	0.20	140
								80	0.25	170
								100	0.30	170
32	95.0	5	75	オクテン-1 (25)	40,100	6.0	-	60	0.25	130
								80	0.30	150
								100	0.35	160
33	95.0	5	100	-	28,000	5.0	-	60	0.30	150
								80	0.40	170
								100	0.45	180

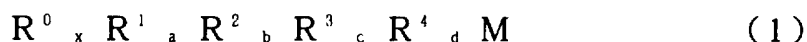
* POM=ポリオキシメチレン

請求の範囲

1. (A) ポリオキシメチレン樹脂 50～99.9 重量部及び (B) シングル
 サイト触媒を使用して製造されたエチレン単位の含有率がポリオレフィン樹脂全
 5 量に対し 30～100 重量%であるポリオレフィン樹脂 0.1～50 重量部 (た
 だし、(A) 成分と (B) 成分の合計量は 100 重量部とする。) からなるポリ
 オキシメチレン樹脂組成物。

2. ポリオレフィン樹脂が、エチレンのホモポリマーまたはエチレンと炭素数
 3～20 の α -オレフィン 1 種以上とのコポリマーである請求項 1 記載のポリオ
 10 キシメチレン樹脂組成物。

3. ポリオレフィン樹脂が、下式 (1) で表される遷移金属化合物からなるシ
 ングルサイト触媒を使用して製造されたポリオレフィン樹脂である請求項 1 記載
 のポリオキシメチレン樹脂組成物：



15 (式中、M はジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる遷移
 金属である。R¹ はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子；窒素、リン、ヒ
 素、アンチモンまたはビスマスへテロ原子として含む炭素数 1～4 の複素 5 員
 環配位子；または窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ 3 座配位子であ
 り、これらの配位子の各々は置換されていないか、あるいは炭素数 1～20 のア
 20 ルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 1～20 のアルキル基が少なく
 とも 1 個の炭素数 6～20 のアリール基で置換されたアラルキル基、及び炭素数
 6～20 のアリール基が少なくとも 1 個の炭素数 1～20 のアルキル基で置換さ
 れたアルキルアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の置換基で置換
 されており、この場合 1 種類の置換基が配位子の少なくとも 2 つの部分で置換し
 25 ていてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記
 置換基は少なくとも 1 つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合し
 てもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも 1 個がケイ素であ
 ってもよい。R²、R³ および R⁴ は、各々独立に、シクロペンタジエニル骨格
 を有する配位子、窒素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマスへテロ原子と

して含む炭素数 1~4 の複素 5 員環配位子、窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ 3 座配位子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 1~20 のアルキル基が少なくとも 1 個の炭素数 6~20 のアリール基で置換されてなるアラルキル基、炭素数 6~20 のアリール基が少なくとも

5 1 個の炭素数 1~20 のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基、 $-SO_2R$ (R は、置換されてないか、または少なくとも 1 個のハロゲンで置換された炭素数 1~8 の炭化水素基)、ハロゲン原子、または水素原子であり、この場合アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基は酸素、窒素、硫黄またはリンを介して

10 遷移金属と結合するヘテロ原子配位子を形成してもよく、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基を構成する炭素の少なくとも 1 個はケイ素であってもよく、またシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、および窒素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数 1~4 の複素 5 員環配位子、および窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ

15 3 座配位子の各々は、置換されてないか、あるいは炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 1~20 のアルキル基が少なくとも 1 個の炭素数 6~20 のアリール基で置換されているアラルキル基、および炭素数 6~20 のアリール基が少なくとも 1 個の炭素数 1~20 のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の置換基で置換

20 されており、この場合 1 種類の置換基が配位子の少なくとも 2 つの部分で置換しているとしてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも 1 つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合しているとしてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも 1 個がケイ素であってもよい。a は 1 以上の整数であり、b、c、d は 0~3 の整数であるが、た

25 だし $a + b + c + d = 4$ である。R¹、R²、R³ および R⁴ の各々は遷移金属 M に結合している。R⁰ は、R²、R³ および R⁴ からなる群より選ばれる 1 個と R¹ とを結合する炭素数 1~20 のアルキレン基、炭素数 1~20 の置換アルキレン基、炭素数 1~20 のアルキリデン基、シリレン基、またはシリレン基が炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 1~20 の

- アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラ
ルキル基、及び炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～20の
アルキル基で置換されたアルキルアリール基からなる群より選ばれる少なく
とも1個の置換基で置換されてなる置換シリレン基である。また、xは0
または1である。)
4. ポリオレフィン樹脂の分子量分布 M_w / M_n が3以下である請求項1記載
のポリオキシメチレン樹脂組成物。
 5. シングルサイト触媒以外の触媒を使用して製造された、エチレンと炭素数
3～20の α -オレフィン1種以上とのコポリマー0.5～5重量部をさらに含
む請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
 6. ポリオキシメチレン樹脂が、両末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシ
メチレンホモポリマーである請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
 7. ポリオキシメチレン樹脂が、両末端がアセチル基で封鎖されたポリオキシ
メチレンホモポリマーと片末端がアルコールへのアルキレンオキシド付加物の残
基で封鎖されたポリオキシメチレンブロックコポリマー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。
 8. 潤滑剤0.01～20重量部をさらに含む請求項1～7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。
 9. 潤滑剤がポリアルキレングリコール系共重合体及び液状エチレン- α -オ
レフィンランダム共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項
8記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。
 10. ポリ- β -アラニン共重合体0.01～5重量部をさらに含む請求項1～
7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。
 11. 平均粒径0.5～10 μm 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2～500ppmをさらに含む請
求項1～10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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L59/00, C08L23/04, C08K3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L59/00-59/04, C08L23/00-23/36, C08K3/00-3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 7-3118, A (Du Pont Japan Ltd.), January 6, 1995 (06. 01. 95), Claim & WO, 95-585, A	1, 2
A	JP, 63-33465, A (Mitsuboshi Belting Ltd.), February 13, 1988 (13. 02. 88), Claim (Family: none)	1, 2
A	JP, 62-253650, A (Starright Kogyo K.K.), November 5, 1987 (05. 11. 87), Claim (Family: none)	1, 2
A	JP, 60-144351, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), July 30, 1985 (30. 07. 85), Claim & EP, 148743, A & US, 4670508, A & DE, 3582435, A	1, 2
A	JP, 60-86155, A (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.), May 15, 1985 (15. 05. 85), Claim (Family: none)	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search December 8, 1995 (08. 12. 95)	Date of mailing of the international search report December 26, 1995 (26. 12. 95)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/021.60

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-284253, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), November 21, 1988 (21. 11. 88), Claim & EP, 292746, A & US, 4873282, A & DE, 3873616, A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ^o C08L59/00, C08L23/04, C08K3/38		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ^o C08L59/00-59/04, C08L23/00-23/36, C08K3/00-3/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	JP, 7-3118, A (デュポン株式会社), 6. 1月. 1995 (06. 01. 95), 特許請求の範囲 & WO, 95-585, A	1, 2
A	JP, 63-33465, A (三ツ星ベルト株式会社), 13. 2月. 1988 (13. 02. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 62-253650, A (スターライト工業株式会社),	1, 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
08. 12. 95	26.12.95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 ㊟	4 J 8 2 1 5
	電話番号 03-3581-1101 内線	3459

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	5. 11月. 1987 (05. 11. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
A	JP, 60-144351, A (三井石油化学工業株式会社), 30. 7月. 1985 (30. 07. 85), 特許請求の範囲 & EP, 148743, A & US, 4670508, A & DE, 3582435, A	1, 2
A	JP, 60-86155, A (東洋インキ製造株式会社), 15. 5月. 1985 (15. 05. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 63-284253, A (三菱油化株式会社), 21. 11月. 1988 (21. 11. 88), 特許請求の範囲 & EP, 292746, A & US, 4873282, A & DE, 3873616, A	1, 2