

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4920210号
(P4920210)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 71/12	(2006.01)	CO8L 71/12
CO8L 25/02	(2006.01)	CO8L 25/02
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L 53/00
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8K 3/34	(2006.01)	CO8K 3/34

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-215057 (P2005-215057)
 (22) 出願日 平成17年7月25日(2005.7.25)
 (65) 公開番号 特開2007-31519 (P2007-31519A)
 (43) 公開日 平成19年2月8日(2007.2.8)
 審査請求日 平成20年1月15日(2008.1.15)

(73) 特許権者 594137579
 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 星野 哲也
 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内
 (72) 発明者 水谷 善平
 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、成形品およびICトレー

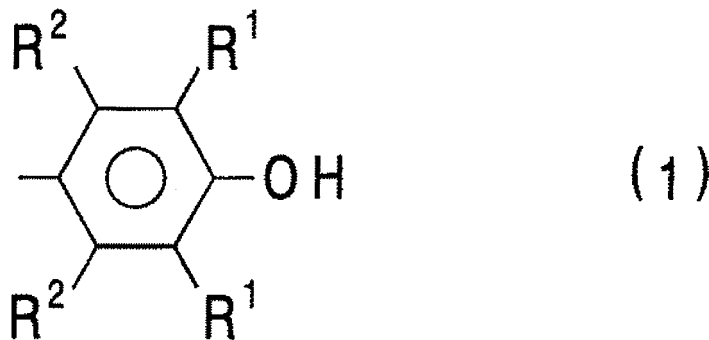
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリフェニレンエーテル樹脂(A)20~90重量%とスチレン系樹脂(B)80~10重量%からなる樹脂混合物100重量部に対し、カーボンブラック(C)を1~30重量部配合してなり、前記ポリフェニレンエーテル樹脂(A)が、下記一般式(2)で示されるフェニレンエーテルユニット100個に対し、下記一般式(1)で示される末端基を0.3個以上有し、極限粘度が0.3~0.6dl/gであり、且つ銅含有率が0.2ppm以下である、樹脂組成物。

一般式(1)

【化1】

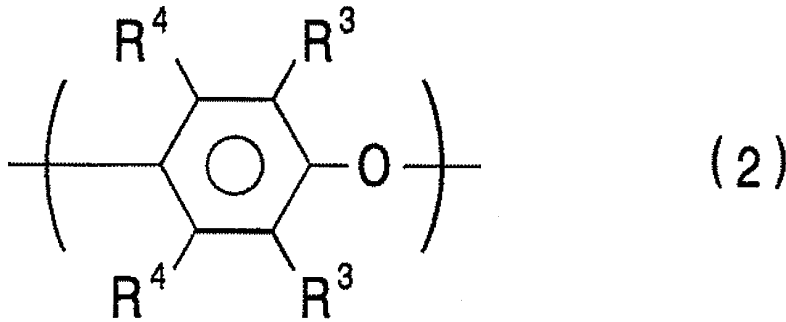


(一般式(1)中、2つのR¹は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~3のア

ルキル基を表し、2つの R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。ただし、2つの R^1 が共に水素原子になることはない。))

一般式(2)

【化2】



10

(一般式(2)中、2つの R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、2つの R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。ただし、2つの R^3 が共に水素原子になることはない。)

【請求項2】

前記ポリフェニレンエーテル樹脂(A)20～90重量%とスチレン系樹脂(B)80～10重量%からなる樹脂混合物100重量部に対し、さらにスチレン系エラストマー(D)を1～25重量部配合してなる請求項1に記載の樹脂組成物。

20

【請求項3】

前記スチレン系エラストマー(D)がスチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロックコポリマーである請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

前記ポリフェニレンエーテル樹脂(A)20～90重量%とスチレン系樹脂(B)80～10重量%からなる樹脂混合物100重量部に対し、さらにマイカ(e-1)及び/またはタルク(e-2)からなる無機充填材(E)を1～20重量部配合してなる請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物を成形してなる成形品。

30

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物を成形してなるICトレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物等に関する。さらに詳しくは、スチレン系樹脂を含むポリフェニレンエーテル樹脂とカーボンブラックからなる、機械的強度、耐熱性に優れ、かつ、接触・摩擦時の摩擦によるカーボンブラックの脱離の小さい樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた成形品、特に、ICトレイに関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、OA機器や電子機器の小型軽量化や高集積化、高精度化が進み、それに伴い、電気電子部品への塵やほこりの付着を極力低減させたいという要求が増えてきている。これら電気電子部品は、塵やほこりが付着すると接点不良や読みとりエラー等の問題を起こすため、元来、塵やほこりの付着を嫌うものである。特に、近年の小型軽量化、高集積化および高精度化により、その要求が一層厳しくなっている。例えば、半導体に使われるICチップや、ウエハー、コンピューターに使われるハードディスクの内部部品等はその最たる例である。通常これらの部品の製造や組立ては、塵やほこりの極めて少ない、いわゆるクリーンルームで行われており、ここでの塵、ほこりの付着は起こらない。しかしながら、これらの部品は、搬送時には外気にさらされるため、ここでの塵やほこりの付着が問題

50

となる。

【 0 0 0 3 】

ところで、上記のような電気電子部品の搬送用の部品（ＩＣトレイやケース、ハウジング等）には、意匠性、軽量化の意味から合成樹脂を用いられることが多く、中でもスチレン系樹脂を含むポリフェニレンエーテル樹脂は、機械的強度、耐熱性、寸法安定性に優れるため、該用途に適した樹脂であるとされている。

しかしながら、スチレン系樹脂を含むポリフェニレンエーテル樹脂は、本来電気を通さない絶縁性であるため、帯電しやすく、塵やほこりが付着しやすい。このため搬送中に、搬送用部品に付着した塵やほこりが、その後電気電子部品本体に付着してしまうという問題がある。これを防ぐため、搬送用部品に使われる樹脂には、電気抵抗を下げ、導電性を

10

持たせるために、各種の添加剤を入れることが行われている。
代表的な添加剤としては、導電性のカーボンブラックが挙げられる。これは少量の添加で電気抵抗を下げるのできる有用な添加剤である。しかしながら、カーボンブラックを添加した場合には、いわゆる「カーボンブラックの脱離」と言われる現象が問題となってくる。この現象はカーボンブラックを含む樹脂成形品を他の物品とこすり合わせた時に、成形品表面のカーボンブラックが削り取られて、粉として出てくる現象で、脱離したカーボンブラックがＩＣチップや、ウエハー、コンピューターに使われるハードディスクの内部部品等を汚染してしまう。

【 0 0 0 4 】

このようなカーボンブラックの脱離による問題を解決するため、特許文献 1 ではポリフェニレンエーテル系樹脂に、数平均繊維長が 0 . 0 5 ~ 1 . 5 m m の範囲にある炭素繊維、アスペクト比が 2 0 以上である板状無機充填剤を混練した熱可塑性樹脂組成物から成形され、その表面固有抵抗が $1 0^1 \sim 1 0^{12}$ の範囲であるＩＣ用トレイが開示されている。また、特許文献 2 には、ポリフェニレンエーテル樹脂および、ポリスチレン系樹脂を主成分とする樹脂組成物と、炭素繊維と、無機充填材とを含む耐熱樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特許文献 1 及び特許文献 2 に開示されているような炭素繊維が添加された組成物では、得られる成形品の組成が均一ではなく、成形品の部位（箇所）によって電気抵抗にばらつきが生じるといった問題がある。加えて、電気抵抗が下がりすぎて、通電してショートを起こしやすいといった問題もあった。

20

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 3 には、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂又はＡＢＳ系樹脂の少なくとも 1 種類から選ばれた熱可塑性樹脂、カーボンブラック及び主骨格又は側鎖にシロキサン結合を有する重合体又は共重合体を特定割合含有し、その組成物の表面固有抵抗値が $1 0^2 \sim 1 0^{10}$ であり、かつ、ＪＩＳ - Ｋ - 7 1 2 5 に準ずる測定法による、錫 - 鉛合金（錫 5 0 w t % ）との動摩擦係数が 0 . 6 以下であるＩＣ包装用樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる樹脂組成物も、カーボンブラックの脱離の抑制は不十分であった。

30

【 0 0 0 6 】

さらに、特許文献 4 には、ポリフェニレンエーテル系樹脂、カーボンブラック、ＪＩＳ - Ｋ - 7 2 1 5 によるデュロメータ A 型表面硬度が 9 0 以下のエチレン - オレフィン共重合体樹脂からなり、表面固有抵抗値が $1 0^2 \sim 1 0^{10}$ であるＩＣ包装用樹脂組成物、該樹脂組成物からなるＩＣ包装用の成形品およびシートが開示されている。しかしながら、特許文献 4 に記載の成形品もカーボンブラックの脱離の抑制は不十分であった。

40

加えて、特許文献 5 には、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂またはアクリロニトリルブタジエンスチレン系樹脂（ＡＢＳ系樹脂）から選ばれた少なくとも 1 種類の熱可塑性樹脂、カーボンブラック、オレフィン系樹脂およびスチレン / ブタジエン / プチレン / スチレンブロック共重合体を含有し、その表面固有抵抗値が $1 0^2 \sim 1 0^{10}$

である樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特許文献 5 に記載の樹脂組成物もカーボンブラックの脱離の抑制は不十分であった。

【 0 0 0 7 】

50

【特許文献1】特開平05-221472号公報

【特許文献2】特開平11-080534号公報

【特許文献3】特開平08-199077号公報

【特許文献4】特開2003-26916号公報

【特許文献5】特開2003-73541号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、スチレン系樹脂を含むポリフェニレンエーテル樹脂と、カーボンブラックとを含む樹脂組成物であって、機械的強度、耐熱性および寸法安定性に優れ、かつ、接触・摩擦時の摩耗によるカーボンブラックの脱離の少ない樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いてなる成形品（特に、ICトレイ）を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定の末端基を特定の比率で有し、銅含有量が少ないポリフェニレンエーテル樹脂を用いると、樹脂成分とカーボンブラックとの密着性を著しく向上させることができ、その結果、上記課題を全て解決できる樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる成形品（例えば、ICトレイ）を見出し、本発明を完成させた。

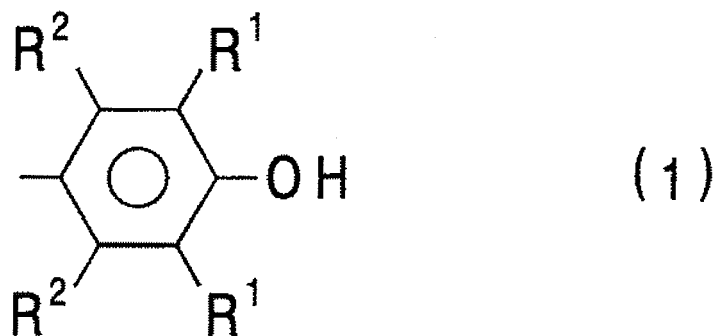
すなわち、本発明の要旨は、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）20～90重量%とスチレン系樹脂（B）80～10重量%からなる樹脂混合物100重量部に対し、カーボンブラック（C）を1～30重量部配合してなり、前記ポリフェニレンエーテル樹脂（A）が、下記一般式（2）で示されるフェニレンエーテルユニット100個に対し、下記一般式（1）で示される末端基を0.3個以上有し、極限粘度が0.3～0.6dl/gであり、且つ銅含有率が0.2ppm以下である樹脂組成物（特に、導電性樹脂組成物）、及び該樹脂組成物を用いてなる成形品（例えば、ICトレイ）にある。

20

【0010】

一般式（1）

【化1】



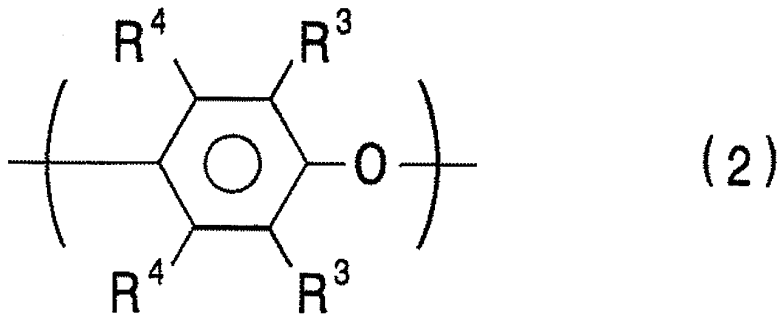
30

（一般式（1）中、2つのR¹は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、2つのR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。ただし、2つのR¹が共に水素原子になることはない。）

40

一般式（2）

【化 2】



10

(一般式(2)中、2つの R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表し、2つの R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。ただし、2つの R^3 が共に水素原子になることはない。)

【発明の効果】

【0011】

本発明により、機械的強度、耐熱性、寸法安定性に優れ、かつ、接触・摩擦時の摩耗によるカーボンブラックの脱離の少ない樹脂組成物を提供することが可能になった。さらに、該樹脂組成物から成形された反りの小さい成形品(特に、導電性を有する成形品、導電性材料等)も提供できるようになった。特に、ICトレイを製造するのに好ましい樹脂組成物が得られた。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

また、本発明における導電性とは、例えば、表面固有抵抗値が 10^2 以上、好ましくは $10^4 \sim 10^{18}$ のものをいう。

【0013】

本発明の樹脂組成物に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(A)は、前記一般式(2)で示されるフェニレンエーテルユニットを主鎖に持つ重合体であって、ホモポリマーであっててもコポリマーであっててもよい。

30

【0014】

一般式(2)中、2つの R^3 は、それぞれ独立して、炭素原子数1~3のアルキル基、特にメチル基が好ましく、2つの R^4 は、それぞれ独立して、水素原子が好ましい。

【0015】

ホモポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等の2,6-ジアルキルフェニレンエーテルの重合体が挙げられ、コポリマーとしては、各種2,6-ジアルキルフェノール/2,3,6-トリアルキルフェノール共重合体が挙げられる。本発明に使用されるポリフェニレンエーテル(A)としては、特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、2,6-ジメチルフェノール/2,3,6-トリメチルフェノール共重合体が好ましい。

40

【0016】

また、本発明の樹脂組成物に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(A)が有する、前記一般式(1)で示される末端基は、一般式(1)中の2つの R^1 および R^2 は、 R^1 および R^2 の少なくとも1個が水素原子がよく、 R^1 は炭素原子数1~3のアルキル基がであることが好ましい。具体的には、前記一般式(1)で示される末端基は、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル基、3,5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル基、3,5

50

- ジブロピル - 4 - ヒドロキシフェニル基、3 - メチル - 5 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル基、3 - メチル - 5 - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル基、2, 3, 5 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。

【0017】

本発明の樹脂組成物に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(A)の製法は、特に限定されるものではないが、第一銅塩とアミンの化合物からなる触媒の存在下、2, 6 - キシレノール等のモノマーを酸化重合させることにより容易に製造できる。

【0018】

本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂(A)は、前記一般式(1)で示される末端基を前記一般式(2)で示されるフェニレンエーテルユニット100個に対し、0.3個以上有することが必要である。前記一般式(1)で示される末端基が0.3個未満のポリフェニレンエーテル樹脂を用いると、カーボンブラックとの密着性が低下するので、例えば、本発明の樹脂組成物からなるICトレイとICチップ等との接触・摩擦時に、摩耗によるカーボンブラックの脱離が多く、ICトレイ表面から脱離したカーボンブラックがICチップや、ウエハー、コンピューターに使われるハードディスクの内部部品等を汚染するという問題が発生する。また、前記一般式(1)で示される末端基の数が0.3個未満のポリフェニレンエーテルを用いると、スチレン系樹脂(B)との相溶性が低下するので、成形品の外観不良や層状剥離が発生することがあり、さらには破断伸びや面衝撃強度が低下する。

前記一般式(1)で示される末端基の数が0.3個以上である本発明のポリフェニレンエーテルを得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば特公昭61-20576号公報にも記載されている様にモノマー(例えば、2, 6 - ジメチルキシレノール)を、第一銅塩とアミンの化合物を触媒として、トルエン等の溶媒中で、酸素存在下に酸化重合反応させ、得られたポリフェニレンエーテル溶液に、銅とキレート化合物を形成する化合物を添加する等の方法で、触媒を失活させた後、酸素の混入を避けた雰囲気下で該ポリフェニレンエーテル溶液を攪拌することにより得ることができる。なお、攪拌中の溶液の温度は、好ましくは50以上、より好ましくは70程度に維持するのがよい。前記一般式(1)で示される末端基の数は、前記一般式(2)で示されるフェニレンエーテルユニット100個に対し、好ましくは0.4~2個、より好ましくは0.5~1.5個である。末端基の数を2個以下とすることにより、強度や熱安定性がより向上する傾向にあり好ましい。

【0019】

また、本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂(A)は、クロロホルム中で測定した30の極限粘度が0.3~0.6dl/gのものであり、好ましくは0.35~0.5dl/gである。極限粘度が0.3dl/g未満では樹脂組成物の機械的強度が不足し、0.6dl/gを越えると流動性が不足し、さらには成形品表面にカーボンブラックが多く露出し、カーボンブラックの離脱が激しくなり、外観不良も発生する。かかる極限粘度のポリフェニレンエーテルは、酸化重合の反応条件、例えば、反応温度、反応時間、触媒量などを調整することにより製造できる。

【0020】

本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂(A)は、銅含有率が、ポリフェニレンエーテルの重量基準で0.2ppm以下のものである。銅含有率は残存触媒に起因する。

ポリフェニレンエーテル樹脂(A)の銅含有率が0.2ppmを超えると、本発明の樹脂組成物を製造及び成形する際の熱安定性や、成形品を高温雰囲気中使用する際の熱安定性が低下し、成形品の外観不良や機械的強度の低下を引き起こすことがある。ここで、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)の銅含有率を0.2ppm以下とするには、酸化重合反応の触媒に使用された銅塩を溶液から有効に除去することが重要である。除去方法は特に限定されるものではないが、例えば、酸化重合反応により得られたポリフェニレンエーテル溶液に、エチレンジアミン4酢酸ナトリウムのような銅とキレート化合物を形成する水

溶液を添加し、充分攪拌した後に、水層を分離することにより、効率よく銅を分離することができる。一般的には、更に、この操作を繰り返すことにより、ポリフェニレンエーテルの銅含有率を効果的に低減させることができる。また、反応溶液からポリフェニレンエーテルを分離する際、ポリマー含有相と銅塩含有相の分離が良好となるような物質を添加する方法やこれらを組み合わせた方法が採用できる。

酸化反応終了後、銅イオンの低減操作が不十分のまま、ポリフェニレンエーテル溶液にメタノールなどの非溶媒を添加した後では、固体として分離されたポリフェニレンエーテルをメタノール、水等で十分に洗浄してもポリフェニレンエーテルの銅含有率を低減させることが困難となる場合が多い。

ポリフェニレンエーテルの銅含有率は、好ましくは0.15 ppm以下である。

10

【0021】

本発明で使用されるスチレン系樹脂(B)は、スチレン系単量体の重合体、スチレン系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体及びスチレン系グラフト共重合体等が挙げられる。スチレン系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体としては、例えば、AS樹脂等が挙げられ、スチレン系グラフト共重合体としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン樹脂(HIPS樹脂)、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリルエチレンスチレン樹脂(AES樹脂)、アクリロニトリルアセチレートスチレン樹脂(AAS樹脂)等が挙げられる。スチレン系共重合体の製造方法としては、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法および塊状重合法等の公知の方法が挙げられる。

【0022】

20

スチレン系単量体としては、好ましくは、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が挙げられ、より好ましくはスチレンが挙げられる。スチレン系単量体と共重合可能な単量体としては、好ましくは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、マレイミド、*N*-フェニルマレイミド等が挙げられ、より好ましくは、シアン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

【0023】

本発明の樹脂組成物の樹脂成分は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)20~90重量%と、スチレン系樹脂(B)80~10重量%からなり、ポリフェニレンエーテル樹脂が20重量%より少ないと、荷重撓み温度や機械的強度が低下する。また、ポリフェニレンエーテル樹脂が90重量%を越えると樹脂組成物の流動性が著しく低下し、成形工程において実用に堪えないものとなる。さらに、本発明の樹脂組成物の樹脂成分は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)50~80重量%と、スチレン系樹脂(B)50~20重量%からなることが好ましい。

30

【0024】

本発明で使用するカーボンブラック(C)は、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラックが好ましく、アセチレンブラック、チャンネルブラックおよびファネスブラックなどの人造黒鉛で、粉末状や顆粒状のもので、比表面積が大きく、樹脂への添加量が少量で高度の導電性が得られるものがより好ましい。ファネスブラックとしては、具体的には、ライオン・アクゾ社製・商品名ケッチェンブラックECおよびケッチェンブラックEC-600J、旭カーボン(株)製・商品名旭HS-500などが例示される。

40

【0025】

カーボンブラック(C)の配合量は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)20~90重量%と、スチレン系樹脂(B)80~10重量%からなる樹脂成分100重量部に対し1~30重量部、好ましくは3~25重量部、さらに好ましくは5~20重量部である。カーボンブラック(C)の配合量が1重量部より少ないと導電性が不足し、30重量部を越えると樹脂成分中での分散性が低下し、機械的強度や流動性も低下し、成形品の外観も悪化するので好ましくない。

【0026】

50

本発明では、樹脂組成物の衝撃強度を改良するために、さらにスチレン系エラストマー（D）を配合することが好ましい。本発明で好ましく配合されるスチレン系エラストマー（D）は、ハードセグメントがスチレン重合体で構成され、ソフトセグメントがポリブタジエン、ポリイソプレン及びそれらの水添物よりなる群から選択された少なくとも1種類の重合体で構成されたブロック共重合体、具体的には、SBS（スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー）、SIS（スチレン/イソプレン/スチレンブロックコポリマー）、SEBS（スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマー：SBSの水添物）、SEPS（スチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロックコポリマー：SISの水添物）等を例示することができ、特に好ましくはSEBSである。

スチレン系エラストマーのハードセグメントとソフトセグメントの構成比率は好ましくは10：90～90：10、より好ましくは10：90～50：50の範囲内で適宜選択することができ、該ハードセグメントブロックと該ソフトセグメントブロックの結合形態はジブロックタイプであってもトリブロックタイプであってもよい。

【0027】

スチレン系エラストマー（D）の配合率は、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）20～90重量%と、スチレン系樹脂（B）80～10重量%からなる樹脂成分100重量部に対し、好ましくは1～25重量部、より好ましくは3～15重量部、さらに好ましくは5～15重量部である。スチレン系エラストマー（D）の配合量を1重量部以上とすることにより、衝撃強度がより向上する傾向にあり好ましい。また、スチレン系エラストマー（D）の配合量を25重量部以下とすることにより、樹脂組成物の剛性や荷重撓み温度が低くなりすぎるのを抑え、例えば、IC製造時のベーキング工程で樹脂組成物からなるICトレイの変形をより抑止でき好ましい。

【0028】

本発明では、樹脂組成物の寸法安定性と剛性等の機械的強度をより改良するために、ガラスフレーク、シリカ、アルミナ、カオリン、タルク、マイカなどの無機充填材（E）を配合することが好ましく、特にマイカ（e-1）及び/またはタルク（e-2）からなる無機充填材（E）を配合することがより好ましい。無機充填材（E）の配合量は、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）20～90重量%と、スチレン系樹脂（B）80～10重量%からなる樹脂成分100重量部に対し、好ましくは1～20重量部、より好ましくは3～15重量部である。無機充填材（E）の配合量を1重量部以上とすることにより、寸法安定性と機械的強度のいずれについてもより好ましい傾向になり、20重量部以下とすることにより流動性や外観がより好ましい傾向になる。

【0029】

本発明の樹脂組成物の製造及び成形工程における溶融混練時や、IC製造時に高温雰囲気中で実施されるベーキング工程でのICトレイの熱安定性を向上させる目的で、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、酸化亜鉛から選ばれた1種以上の安定剤を配合することが好ましい。安定剤の配合率は、ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂からなる樹脂成分100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.03～3重量部である。安定剤の配合率を0.01重量部以上とすることにより、安定剤の効果がより得られやすく、5重量部以下とすることにより、モールドデポジットの発生が少なくなる傾向にあり好ましい。

【0030】

本発明の樹脂組成物に難燃性を賦与する目的で、難燃剤、例えば、リン酸エステル系難燃剤を配合することができる。リン酸エステル系難燃剤の具体例としては、フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート、キシリル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル-p-tert-ブチルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、クレジル・キシリル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・ジイソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）等の縮合

10

20

30

40

50

リン酸エステル化合物が挙げられる。さらに、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ジフェニル2エチルクレジル、リン酸トリ(イソプロピルフェニル)、メチルホスホン酸ジフェニルエステル、フェニルホスホン酸ジエチルエステル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリブチル等が挙げられる。

【0031】

リン酸エステル系難燃剤の配合率は、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン系樹脂の合計100重量部に対して好ましくは1~30重量部、より好ましくは5~25重量部である。リン酸エステル系難燃剤の配合割合を1重量部以上とすることにより、難燃効果がより得られやすい傾向にあり、30重量部以下とすることにより、荷重撓み温度が上昇または機械的強度が向上する傾向にあり好ましい。

10

【0032】

本発明の樹脂組成物には、上記成分のほか、他の成分を添加できる。他の成分としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム等のウイスキー、離型剤、滑剤、流動性改良剤、分散剤等が挙げられる。

【0033】

本発明の樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂組成物の製造に用いられる設備と方法により製造することができる。例えば、本発明の組成物を構成する成分を一括してタンブラーなどの混合機で混合し、一軸や二軸の押出機を使用して熔融・混練し、押出して成形用ペレットを製造することも可能である。また、カーボンブラックの含有率の高いペレットと低いペレットをドライブレンドしたものを成形し、表面固有抵抗を調整することもできる。

20

【0034】

混練温度と混練時間は、樹脂組成物や混練機の種類等の条件により、任意に選ぶことができるが、混練温度は、好ましくは200~350、より好ましくは220~320、混練時間は20分以下が好ましい。このような温度範囲とすることにより、ポリフェニレンエーテル樹脂やスチレン系樹脂の熱劣化をより効果的に抑止でき、成形品の物性や外観を向上させる傾向にあり、好ましい。

【0035】

本発明の樹脂組成物を用いて成形品を得る方法は、特に限定されるものでなく、熱可塑性樹脂組成物について一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形等の成形方法が適用できる。本発明の樹脂組成物から得られる成形品は、特に電気電子部品搬送用成形品が好適である。例えば、ウエハーのトレー、回路基盤収納ボックス、ハードディスク、CD、DVD、MO等の光や磁気記録装置の基盤、ハウジング、IC部品ボックス、ICトレー等があり、特にICトレーとして好適に使用される。ICトレーをはじめとした搬送用部品は、塵やほこりの付着を嫌うことから、表面抵抗が低いことが要求されるが、低すぎるとショート危険性があり好ましくない。具体的には、表面抵抗は $10^2 \sim 10^{10}$ が好ましく、 $10^3 \sim 10^9$ がさらに好ましく、 $10^4 \sim 10^8$ が最も好ましい。

30

【0036】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0037】

また、ポリフェニレンエーテル樹脂の製造例、樹脂組成物の実施例と比較例に使用した原材料、樹脂組成物の製法、試験片の成形条件と評価法は次の通りである。

<ポリフェニレンエーテルの物性>

(1) 極限粘度：ポリフェニレンエーテルをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dl以下の異なる濃度の溶液を調製し、30においてウペローデ型の粘度計を用いて、該異なる濃度における比粘度を測定し、比粘度と濃度との比を計算し、濃度を0に外挿した時の比を算出し、極限粘度とした。

(2) 末端基の種類及び数：日本電子(株)製のJNM-A400を用い、 $CDCl_3$ を

50

溶媒、テトラメチルシランを基準として、測定モードは ^{13}C -NMR完全デカップリングモードとして、ポリフェニレンエーテル樹脂の ^{13}C -核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトラムから、Macromolecules、1990、23、1318~1329に記載の方法により、水酸基末端の種類及び数を求めた。

(3) 銅含有率：ポリフェニレンエーテルを硝酸で分解した後に残渣中の銅を原子吸光分析により定量し、ポリフェニレンエーテル中の銅含有率を算出した。

【0038】

〔ポリフェニレンエーテル樹脂-I (PPE-I) の製造例〕

反応器底部に酸素含有ガス導入のためのスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに凝縮液分離のためのデカンターを底部に付属させた還流冷却器を備えた10Lのジャケット付きオートクレーブ反応器に、1.4172gの酸化第一銅、8.5243gの47%臭化水素水溶液、16.5277gのN,N-ジ-n-ブチルアミン、41.9196gのN,N-ジメチル-n-ブチルアミン、3.4139gのN,N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド1.00g及び2770.3gのトルエンを入れ、初期仕込み液を作製した。次いで、反応器気相部に窒素を導入し、反応器気相部の絶対圧力を0.108MPaに制御した。

【0039】

続いて、酸素を窒素で希釈して作った、絶対圧力が0.108MPaでその酸素濃度が70%のガスを、スパージャーより導入し、以後重合中も含めて反応器気相部に窒素を導入しながら、窒素と上記ガスとにより、反応器気相部の絶対圧力が0.108MPaに維持される様に、コントロールバルブを制御した。上記ガスの導入速度は3.45NL/minとした。上記ガスの導入を開始してから直ちに、1100gの2,6-ジメチルフェノールを1056.9gのトルエンに溶かした溶液を、プランジャーポンプを用いて30分で全量を投入し終わる速度で、添加を開始した。重合温度は40を保つようにジャケットに熱媒体を通して調節した。ガス導入開始後約140分で、酸素含有ガスに替えて窒素を導入すると共に、反応器にエチレンジアミン4酢酸ナトリウム(EDTA4ナトリウム)5%の水溶液500gを添加し攪拌した。

【0040】

その後反応溶液の温度が70になる様に熱媒体でコントロールしながら、攪拌を2時間継続した。攪拌を停止した後、静置分離した水溶液を系外に排出し、更に純水250gを反応液に添加して10分間攪拌し、10分間静置した後に分離した水層を系外に排出した。水層を分離した反応液にほぼ等容のメタノールを添加してポリフェニレンエーテルを沈殿させた。沈殿をろ取り、更に適量のメタノールで洗浄した後に140程度で1時間強乾燥させ、粉末状ポリフェニレンエーテルを得た。

【0041】

得られたポリフェニレンエーテル樹脂-I(以下、PPE-Iと略記することがある。)の評価結果を次に示す。

極限粘度：0.48dl/g

末端基の数：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.64個

銅含有率：0.1ppm

【0042】

〔ポリフェニレンエーテル樹脂-II (PPE-II) の製造例〕

上記ポリフェニレンエーテル-Iの製造方法と同様に製造したが、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(TOM)の添加量を0.3gに、ガス導入開始後の窒素導入開始を約140分から約155分に変更し、他は同様に行って、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た。

【0043】

得られたポリフェニレンエーテル樹脂-II(以下、PPE-IIと略記することがある。)の評価結果を次に示す。

10

20

30

40

50

極限粘度：0.48 dl/g

末端基の数：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.60個

銅含有率：0.5 ppm

【0044】

〔ポリフェニレンエーテル樹脂 III (PPE-III) の製造例〕

空気吹き込み管の付いた重合反応器に、コンデンサーを2段直列に繋いだ。コンデンサーの温度が約0になる様に冷媒を流し温度調節をし、缶出液のトルエン相は連続的に重合器内に戻す様にした。臭化第二銅22g、ジブチルアミン400g、トルエン9800gの触媒溶液中に空気をモノマー1kgあたり、10NL/分で供給しながら、2,6-ジメチルフェノール(モノマー)2350gをトルエン5400gに溶かした溶液を60分かけて滴下し、40で重合を行った。モノマー滴下120分後、EDTA4ナトリウムを触媒銅に対し1.5倍モル量溶解した水溶液(水溶液量は重合反応液全量に対し0.2重量倍)を攪拌しながら反応液に加え反応を停止した。

10

【0045】

反応を停止した後、静置分離して水層を系外に排出し、純水550gを反応液に添加して10分間攪拌し、10分間静置し、分離した水層を系外に排出した。更に同様の操作を繰り返した。すなわち、2回目はEDTA4ナトリウムを使用触媒銅の0.5倍モル量溶解した水溶液(水溶液量は重合反応液全量に対し0.2重量倍)を攪拌しながら反応液に加え静置分離した。その後上記と同様に水層を系外に排出し、純水600gを反応液に添加して10分間攪拌し、10分間静置し、分離した水層を系外に排出した。

20

得られた反応液にほぼ等容のメタノールを添加してポリフェニレンエーテルを沈殿させた。沈殿をろ取り、更に適量のメタノールでポリフェニレンエーテルを洗浄し、140程度で1時間強乾燥させ、粉末状ポリフェニレンエーテルを得た。

【0046】

得られたポリフェニレンエーテル-III(以下、PPE-IIIと略記することがある)の評価結果を次に示す。

極限粘度：0.48 dl/g

末端基の数：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.23個

銅含有率：0.1 ppm

【0047】

ポリフェニレンエーテル樹脂(PPE-A)以外の原材料は、次のとおりである。

(1) スチレン系樹脂：ハイインパクトポリスチレン、エー・アンド・エム社製(品番：HT478)、分子量(Mw)200,000、MFR3.2g/10分(以下、HIPSと略記)

(2) カーボンブラック：ケッチェンブラックEC、ライオン・アクゾ製(以下、カーボンブラックECと略記)

(3) スチレン系エラストマー：シェル化学製SEBS(商品名：クレイトンG1652)(以下、SEBSと略記)

(4) マイカ：(株)レプコ社から発売(商品名：フロゴパイトマイカS200)(以下、マイカと略記)

40

(5) タルク：シランカップリング剤(-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)で処理されたタルクK-5、松村産業(株)製(以下、タルクと略記)

(6) 安定剤：試薬1級の酸化亜鉛(以下、酸化亜鉛と略記)

【0048】

〔樹脂組成物の製造〕

所定の重量比で配合した組成物を、田辺機械(株)製スクリュ-径40mmの単軸押出機を使用し、シリンダー設定温度270~320、スクリュ-回転速度50rpmの条件で溶融・混練し、押出し、ペレット状の樹脂組成物を製造した。

【0049】

〔試験片の成形条件〕

50

ペレット状の樹脂組成物を 110 で 5 時間乾燥後、射出成形機（東芝機械製、IS 150 型）により金型温度 120、シリンダー設定温度 290 ~ 330、射出速度 15% で、50 mm x 90 mm x 3.2 mm の角板成形品を射出成形した。角板成形品と同一条件で、63.5 mm x 12.7 mm x 3.2 mm のアイゾット衝撃試験片、127 mm x 12.7 mm x 6.35 mm の荷重撓み温度試験片を成形した。

【0050】

〔試験片の物性評価〕

(1) アイゾット衝撃強度：ASTM - D 256 に準じ、ノッチなしで、23 で 5 本ずつ測定し、5 本の平均値でアイゾット衝撃強度（以下、IZ と略記）を示した。

(2) 熱処理後のアイゾット衝撃強度：IC 製造時の高温ベーキング工程での熱劣化の度合いを試験するため、アイゾット衝撃試験片を荷重撓み温度より 15 低い温度で 50 時間熱処理後、23 で 24 時間放置し、前記 (1) に準じてアイゾット衝撃強度（以下、熱処理 IZ と略記）を求めた。

(3) 荷重たわみ温度：ASTM D 648 に従い、1.82 MPa の条件で、荷重たわみ温度（以下、DTUL と略記）を測定した。

(4) 表面抵抗率：50 mm x 90 mm x 3.2 mm の角板成形品を用い、ロレスタ又はハイレスタ（いずれも、三菱化学（株）製）にて任意の 3ヶ所について測定を行った。（ 10^4 以上の値のものについてはハイレスタを用い、それ以下になるものについてはロレスタを用いた。）

【0051】

(5) IC トレー反り量：上記の 50 mm x 90 mm x 3.2 mm 角板成形品と同一条件で、図 1 に示す IC 用トレーを成形し、23、相対湿度 $55 \pm 3\%$ の室内で 48 時間状態調節した。その後、トレーを 1 枚ずつ定盤上に置き、図 1 に示す a ~ i の 8 箇所を三次元寸法測定器で測定した。同様にして、荷重撓み温度より 10 低い温度で 3 時間熱処理し、室温で 48 時間冷却後、未処理反り量の測定と同一方法で熱処理後の反り量を測定した。

(6) カーボンブラックの脱離性：50 mm x 90 mm x 3.2 mm の角板状成形品にセロテープ（登録商標）（ニチバン（株）製、CT 405A - 18）を貼り付け、それをはがした時の剥離状態を目視にて下記基準に基づき判断した。

：力を入れてこすってもほとんど剥離しない。

：力を入れてこすれば剥離する。

×：軽くこすっただけでも剥離する。

【0052】

〔実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 5〕

各原材料を表 1 及び表 2 に示した比率で配合し、上記条件でペレット状樹脂組成物を製造し、試験片を成形し、物性評価を行い、評価結果を表 1 及び表 2 に示した。表 1 及び表 2 より、本発明の樹脂組成物は、カーボンブラックの脱離が少なく、該樹脂組成物から成形された IC 用トレーは熱処理前後の反り量も小さいことが明らかになった。

【0053】

10

20

30

【表 1】

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
配合比 *1	PPE-I	55	70				
	PPE-II			55		70	
	PPE-III				55		70
	HIPS	45	30	45	45	30	30
	カーボンブラックEC	8	9	8	8	9	9
	SEBS		7	7		7	7
	酸化亜鉛	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
IZ(J/m)		240	300	200	220	270	280
熱処理IZ(J/m)		210	250	180	190	210	230
DTUL(°C)		145	166	145	145	164	165
表面抵抗率(Ω)		10 ⁶	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁵
未処理反り量(mm)		0.25	0.31	0.28	0.27	0.32	0.29
熱処理後反り量(mm)		0.39	0.42	0.43	0.42	0.44	0.45
カーボンブラック脱離性		○	○	△	△	×	×

*1/配合比の単位は重量部

【0054】

【表 2】

		実施例		比較例			
		3	4	5	6	7	8
配合比 ・ 重量部	PPE-I	70	70				
	PPE-II			70		70	
	PPE-III				70		70
	HIPS	30	30	30	30	30	30
	カーボンブラックEC	9	9	9	9	9	9
	SEBS	5	5	5	5	5	5
	酸化亜鉛	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	タルク	8		8	8		
	マイカ		8			8	8
IZ(J/m)		200	180	180	200	170	180
熱処理IZ(J/m)		180	160	150	170	140	150
DTUL(°C)		170	170	169	170	168	169
表面抵抗率(Ω)		10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵
未処理反り量(mm)		0.14	0.18	0.15	0.15	0.19	0.18
熱処理後反り量(mm)		0.29	0.30	0.32	0.30	0.33	0.31
カーボンブラック脱離性		△	△	×	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】本願実施例で作製した I C トレーの概略図を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 6 5 D	1/00	(2006.01)	B 6 5 D	1/00	A
B 6 5 D	1/26	(2006.01)	B 6 5 D	1/26	B
B 6 5 D	1/36	(2006.01)	B 6 5 D	1/36	
B 6 5 D	65/02	(2006.01)	B 6 5 D	65/02	E

審査官 佐藤 玲奈

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 3 5 5 4 9 (J P , A)
 特開平 1 1 - 2 5 6 0 2 5 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 1 0 8 7 0 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 0 6 0 7 8 (J P , A)
 特表 2 0 0 5 - 5 0 8 7 3 5 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 1 7 3 0 3 3 (J P , A)
 特開平 1 1 - 3 2 2 9 2 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 8 3 7 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 L 7 1 / 1 2
 C 0 8 L 2 5 / 0 2
 C 0 8 L 5 3 / 0 0
 C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 7 / 0 4