



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101616973 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 19

(21) 申请号 200780051816. 5

(22) 申请日 2007. 10. 29

(30) 优先权数据

49730/2007 2007. 02. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/071434 2007. 10. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/105121 EN 2008. 09. 04

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 长尾勇志 山本龙之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 7/02 (2006. 01)

C08K 7/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1082240 A, 1994. 02. 16, 权利要求 1-23.

US 7132062 B1, 2006. 11. 07, 权利要求

1-12.

US 5688862 A, 1997. 11. 18, 权利要求 1-7.

US 2002/0051903 A1, 2002. 05. 02, 权利要求

1-20.

US 6380294 B1, 2002. 04. 30, 权利要求

1-29.

US 2005/0171270 A1, 2005. 08. 04, 说明书第

【0003】-【0012】段.

CN 1245515 A, 2000. 02. 23, 权利要求 1-9.

审查员 吴浩

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

半导体树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含至少两种导电填料的半导体树脂组合物,其中所述至少两种导电填料的渗透阈值差异在10~50质量%的范围内。本发明的半导体树脂组合物可广泛地用于多种形式的成型产品中,例如用于在清洁室中进行运输的组件、旋转夹头、IC 试验插座、复印机中的各种辊、无缝带、轴承、防静电纤维、静电涂层组件、燃料管、燃料周边部分或化学品管。

CN 101616973 B

1. 包含两种或更多种导电填料的半导体树脂组合物,其中所述至少两种导电填料的渗透阈值差异在 10 ~ 50 质量%的范围内,并且半导体树脂组合物的体积电阻率为 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$,每种填料的体积电阻率为 $10^1 \Omega \text{ cm}$ 或更低,所述至少两种导电填料分别包含 98 重量%或更多的碳。

2. 如权利要求 1 所述的半导体树脂组合物,其中所述至少两种导电填料在向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值的差异在 20 ~ 40 质量%的范围内。

3. 如权利要求 1 所述的半导体树脂组合物,其包含渗透阈值为 2 ~ 10 质量%的导电填料 (A) 和渗透阈值为 13 ~ 60 质量%的导电填料 (B),所述渗透阈值为向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值。

4. 如权利要求 3 所述的半导体树脂组合物,其包含在热塑性树脂中的 1 ~ 10 质量%的导电填料 (A) 和 5 ~ 19 质量%的导电填料 (B)。

5. 如权利要求 4 所述的半导体树脂组合物,其在热塑性树脂中的导电填料 (A) 和导电填料 (B) 的总含量为 20 质量%或更低。

6. 如权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的半导体树脂组合物,其中所述导电填料 (A) 为纤维直径为 3.5 ~ 120nm 的微细石墨纤维。

7. 如权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的半导体树脂组合物,其中所述导电填料 (B) 为纤维直径为 120 ~ 500nm 的微细石墨纤维、纤维直径为 3 ~ 12 $\mu \text{ m}$ 的碳纤维或颗粒度为 1 ~ 500 $\mu \text{ m}$ 的碳颗粒。

8. 如权利要求 4 所述的半导体树脂组合物,其中所述热塑性树脂为选自由以下组成的组中的至少一种:聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、液晶聚合物、环烯聚合物、氟树脂、聚酰亚胺和聚苯并咪唑。

9. 如权利要求 1 所述的半导体树脂组合物,其包含其中树脂复合物体积电阻率变化为 $10^{x \pm 1} \Omega \text{ cm}$, $2 \leq x \leq 11$ 的区域,其程度使得树脂中导电填料的总含量在 10 ~ 20 质量%的范围。

10. 包含两种或更多种填料的半导体树脂组合物的制造方法,其中在热塑性树脂中混合渗透阈值差异在 10 ~ 50 质量%的范围内的至少两种导电填料,并且半导体树脂组合物的体积电阻率为 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$,每种填料的体积电阻率为 $10^1 \Omega \text{ cm}$ 或更低,所述至少两种导电填料分别包含 98 重量%或更多的碳。

11. 如权利要求 10 所述的半导体树脂组合物的制造方法,其中所述至少两种导电填料在向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值上的差异在 20 ~ 40 质量%的范围内。

12. 如权利要求 10 所述的半导体树脂组合物的制造方法,其包含渗透阈值为 2 ~ 10 质量%的导电填料 (A) 和渗透阈值为 13 ~ 60 质量%的导电填料 (B),所述渗透阈值为向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值。

13. 如权利要求 12 所述的半导体树脂组合物的制造方法,其中在热塑性树脂中包含 1 ~ 10 质量%的导电填料 (A) 和 5 ~ 19 质量%的导电填料 (B)。

14. 如权利要求 13 所述的半导体树脂组合物的制造方法,其在热塑性树脂中导电填料 (A) 和导电填料 (B) 的总含量为 20 质量%或更低。

15. 如权利要求 12 ~ 14 中任一项所述的半导体树脂组合物的制造方法,其中所述导电

填料 (A) 为纤维直径为 3.5 ~ 120nm 的微细石墨纤维。

16. 如权利要求 15 所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述导电填料 (B) 为纤维直径为 120 ~ 500nm 的微细石墨纤维、纤维直径为 3 ~ 12 μm 的碳纤维或颗粒度为 1 ~ 500 μm 的碳颗粒。

17. 如权利要求 13 所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述热塑性树脂为选自以下组成的组中的至少一种:聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、液晶聚合物、环烯聚合物、氟树脂、聚酰亚胺和聚苯并咪唑。

18. 如权利要求 10 所述的导电树脂组合物的制造方法,其包含树脂复合物体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega\text{cm}$, $2 \leq X \leq 11$ 的区域的含量使得树脂中导电填料的总含量在 10 ~ 20 质量%的范围。

19. 由权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的注射成型产品。

20. 如权利要求 19 所述的注射成型产品,其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega\text{cm}$, $2 \leq X \leq 11$ 。

21. 由权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的压缩成型产品。

22. 如权利要求 21 所述的压缩成型产品,其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega\text{cm}$, $2 \leq X \leq 11$ 。

23. 由权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的挤出成型产品。

24. 如权利要求 23 所述的挤出成型产品,其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega\text{cm}$, $2 \leq X \leq 11$ 。

25. 由权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的板状产品。

26. 如权利要求 25 所述的板状产品,其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega\text{cm}$, $2 \leq X \leq 11$ 。

27. 如权利要求 19 ~ 24 中任一项所述的由权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的成型产品,其中将表面积为 100 ~ 1000 cm^2 的所述成型体浸泡到 500mL 纯水中并使用 40kHz 超声波处理 60 秒时,从成型体表面脱落的颗粒度为 1 μm 或更高的颗粒数目为每单位面积 5000 pcs/cm^2 。

28. 如权利要求 19 ~ 24 中任一项所述的由 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的成型产品,其中在加热温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ 且平衡时间为 16 小时的条件下,通过顶空气相色谱法对由 12.6 cm^2 表面积产生的气体进行测定时,总释放气体量为 1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 或更低,二氯甲烷含量为 1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 或更低,且烃含量为 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 或更低。

29. 用于运输的部件,其包含权利要求 19 ~ 24 中任一项所述的成型体。

30. 用于在清洁室中进行运输的部件,其包含权利要求 19 ~ 24 中任一项所述的成型体。

31. 由权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的导电树脂组合物形成的物品。

32. 如权利要求 31 所述的物品,其中所述物品为旋转夹头、IC 试验插座、复印机中的各种辊、无缝带、滚动轴承、抗静电纤维、静电涂层部分、燃料周边部分或化学品用管。

33. 如权利要求 31 所述的物品,其中所述物品为燃料管。

半导体树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体树脂组合物。更具体地,本发明涉及具有优良的体积电阻率再现性的半导体树脂组合物,其中可将其体积电阻率控制在半导体区域内的期望值,还涉及所述组合物的生产方法、使用所述组合物形成的产品以及使用所述成型产品的多种物品的用途。

背景技术

[0002] 体积电阻率为 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 的材料通常被称为“半导体树脂”,其体积电阻率处于金属的体积电阻率与绝缘材料的体积电阻率之间的中间水平。由于具有抗静电性、防止灰尘吸附性等优点,半导体树脂用于需要静电控制的领域中,例如此类材料作为带电组件树脂材料,所述带电组件如成像装置(例如电子照相复印机和静电记录装置)的带电辊、带电带和除电带,以及如用于运送半导体组件的容器。然而,最近出于增强复印机的复印效率并获得更清晰的图像或从精密组件缓慢消除静电的目的,需要将半导体区域中的体积电阻率控制在很窄的范围内,如 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 。

[0003] 通常,使电绝缘树脂具有导电性的方法的实例包括(1)添加表面活性剂的方法,(2)使用分子中具有导电单元的亲水聚合物将树脂转化成合金的方法,和(3)将树脂与导电材料(例如金属或碳材料)混合的方法。

发明内容

[0004] 使用表面活性剂的方法(1)是通过容许低分子量表面活性剂渗出到树脂表面并吸附空气中存在的水分,从而表现出导电性的方法。在此方法中,所得的体积电阻率在 $10^9 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 的数量级,并且在清洗表面时会洗掉已渗出的表面活性剂,从而使导电性降低。

[0005] 对于使用亲水聚合物将其转化成合金的方法(2),由于导电性主要取决于离子迁移率,因此所得的体积电阻率至多限于 $10^9 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 的范围。此外,在聚合物合金中,由于分散相的大小或形状容易随成型条件而变化,所以难以稳定地形成离子传导路径,因此不能精确地控制电阻率。

[0006] 对于与导电材料混合的方法(3),向树脂中添加导电材料时,可在特定的添加量点上形成三维的导电网络,并且观察到电阻率由 $10^{16} \Omega \text{ cm}$ 急剧减少至 $10^0 \Omega \text{ cm}$ 的渗透现象。因此,通常认为难以将电阻率控制在 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 的范围。在这种情况下,提出了通过共同混合热塑性树脂基质、平均直径为 200nm 或更低的微细碳纤维、非基质热塑性树脂和/或热塑性弹性体来生产半导体树脂组合物的方法(日本专利申请特开第 2003-261688 号)。通过使用不相容性树脂,该方法可在基质树脂(海)中形成分散相树脂的岛构造(island structure)以破坏微细碳纤维与分散相树脂间的接触,由此获得半导体性。与使用亲水聚合物将其转化成合金的上述方法类似,在此方法中,由于难以根据成型条件控制分散相的大小或形状,所以不能稳定地获得半导体性。

[0007] 此外,日本专利申请特开第 2003-313428 号提出通过方法 (2) 和 (3) 的组合获得的另一种导电树脂组合物,其包含掺入了碳纤维和聚合物型抗静电剂的基质树脂。在此方法中,同样由于难以根据成型条件稳定地控制海-岛结构 (sea-island structure),所以难以获得导电性。

[0008] 此外,日本专利申请特开第 2001-247772 号提出通过混合表面电阻为 $10^6 \Omega$ 或更低且包含碳黑和 / 或碳纤维的导电性热塑性树脂 (A) 和表面电阻为 $10^{12} \Omega$ 或更高、包含碳黑和 / 或碳纤维且与 (A) 相容的导电性热塑性树脂 (B) 而获得的另一种导电树脂组合物。该方法将 2 种导电树脂简单混合。在混合时,两种树脂的分散和分布状态在很大程度上随捏合强度而波动,这造成 $10^6 \sim 10^{12} \Omega$ 的宽范围表面电阻,特别是在出现不规则捏合的情况下。

[0009] 另一方面,日本专利申请特开第 2002-121402 号、第 2002-80720 号和第 H09-87418 号提出了包含掺入碳前体颗粒和碳纤维的合成树脂的导电树脂组合物。在这些文件中,术语“碳前体颗粒”是指碳含量为 97 重量%或更低的碳质材料。也就是说,在这些文件中,添加高杂质含量且体积电阻率为 $10^2 \Omega \text{ cm}$ 或更高的碳质材料是为了抑制成型时体积电阻率的快速变化 (参见日本专利申请特开第 H09-87418 号)。然而,在此方法中,除非组合物中碳前体和碳纤维的总含量为 30 重量%或更多,否则不能获得所需的电阻率。此外,作为导电性调节剂的刚性碳纤维受到捏合或成型时剪切力的破坏,这导致电阻率的剧烈波动。

[0010] 本发明提供了稳定的导电树脂组合物,其中通过抑制由向电绝缘树脂中添加导电填料而产生的电阻快速下降现象,从而即便导电填料含量发生约 10 质量%的波动,也可实现较小的体积电阻率变化。

[0011] 为了解决上述问题,本发明人进行了深入的研究,结果发现通过使电绝缘树脂包含渗透阈值差异在特定范围的两种导电填料,可获得具有稳定体积电阻率的导电树脂组合物。本文所用术语“渗透阈值”是指在向树脂添加导电填料的过程中,使树脂的体积电阻率从绝缘区域剧变为导电区域时导电填料的质量含量。

[0012] 更确切地说,根据本发明可提供以下导电树脂组合物、其生产方法、使用该组合物的产物以及使用该成型产品的多种物品的用途。

[0013] 1. 包含两种或更多种导电填料的导电树脂组合物,其中所述至少两种导电填料的渗透阈值差异在 10 ~ 50 质量%的范围内。

[0014] 2. 如项目 1 所述的导电树脂组合物,其中所述至少两种导电填料分别包含 98 重量%或更多的碳,并且每种填料的体积电阻率为 $10^1 \Omega \text{ cm}$ 或更低。

[0015] 3. 如项目 1 或 2 所述的导电树脂组合物,其中所述至少两种导电填料在向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值的差异在 20 ~ 40 质量%的范围内。

[0016] 4. 如项目 1 ~ 3 中任一项所述的导电树脂组合物,其包含渗透阈值为 2 ~ 10 质量%的导电填料 (A) 和渗透阈值为 13 ~ 60 质量%的导电填料 (B),所述渗透阈值为向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值。

[0017] 5. 如项目 4 所述的导电树脂组合物,其包含在热塑性树脂中的 1 ~ 10 质量%的导电填料 (A) 和 5 ~ 19 质量%的导电填料 (B)。

[0018] 6. 如项目 5 所述的导电树脂组合物,其在热塑性树脂中的导电填料 (A) 和导电

填料 (B) 的总含量为 20 质量%或更低。

[0019] 7. 如项目 4~6 中任一项所述的导电树脂组合物,其中所述导电填料 (A) 为纤维直径为 3.5~120nm 的微细石墨纤维。

[0020] 8. 如项目 4~7 中任一项所述的导电树脂组合物,其中所述导电填料 (B) 为纤维直径为 120~500nm 的微细石墨纤维、纤维直径为 3~12 μ m 的碳纤维或颗粒度为 1~500 μ m 的碳颗粒。

[0021] 9. 如项目 5~8 中任一项所述的导电树脂组合物,其中所述热塑性树脂为选自由以下组成的组中的至少一种:聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、液晶聚合物、环烯聚合物、氟树脂、聚酰亚胺和聚苯并咪唑。

[0022] 10. 如项目 1~9 中任一项所述的导电树脂组合物,其包含其中树脂复合物体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1}$ Ω cm ($2 \leq x \leq 11$) 的区域,其程度使得树脂中导电填料的总含量在 10~20 质量%的范围。

[0023] 11. 包含两种或更多种填料的导电树脂组合物的制造方法,其中在热塑性树脂中混合渗透阈值差异在 10~50 质量%的范围内的至少两种导电填料。

[0024] 12. 如项目 11 所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述至少两种导电填料分别包含 98 重量%或更多的碳,并且每种填料的体积电阻率为 10^1 Ω cm 或更低。

[0025] 13. 如项目 11 或 12 所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述至少两种导电填料在向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值上的差异在 20~40 质量%的范围内。

[0026] 14. 如项目 11~13 中任一项所述的导电树脂组合物的制造方法,其包含渗透阈值为 2~10 质量%的导电填料 (A) 和渗透阈值为 13~60 质量%的导电填料 (B),所述渗透阈值为向树脂添加单一导电填料时所得的渗透阈值。

[0027] 15. 如项目 14 所述的导电树脂组合物的制造方法,其中在热塑性树脂中包含 1~10 质量%的导电填料 (A) 和 5~19 质量%的导电填料 (B)。

[0028] 16. 如项目 15 所述的导电树脂组合物的制造方法,其在热塑性树脂中导电填料 (A) 和导电填料 (B) 的总含量为 20 质量%或更低。

[0029] 17. 如项目 14~16 中任一项所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述导电填料 (A) 为纤维直径为 3.5~120nm 的微细石墨纤维。

[0030] 18. 如项目 14~17 中任一项所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述导电填料 (B) 为纤维直径为 120~500nm 的微细石墨纤维、纤维直径为 3~12 μ m 的碳纤维或颗粒度为 1~500 μ m 的碳颗粒。

[0031] 19. 如项目 15~18 中任一项所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述热塑性树脂为选自由以下组成的组中的至少一种:聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、液晶聚合物、环烯聚合物、氟树脂、聚酰亚胺和聚苯并咪唑。

[0032] 20. 如项目 14~17 中任一项所述的导电树脂组合物的制造方法,其中所述导电填料 (A) 为热塑性树脂中的熔融混合导电填料 (A) 和 (B) 中的微细石墨纤维,并且所述微细石墨纤维的断裂率控制在 20%或更低。

[0033] 21. 如项目 11~20 中任一项所述的导电树脂组合物的制造方法,其包含树脂复

合物体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ ($2 \leq X \leq 11$) 的区域的含量使得树脂中导电填料的总含量在 10 ~ 20 质量% 的范围。

[0034] 22. 由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的产品。

[0035] 23. 由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的注射成型产品。

[0036] 24. 如项目 23 所述的注射成型产品, 其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ ($2 \leq X \leq 11$)。

[0037] 25. 由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的压缩成型产品。

[0038] 26. 如项目 25 所述的压缩成型产品, 其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ ($2 \leq X \leq 11$)。

[0039] 27. 由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的挤出成型产品。

[0040] 28. 如项目 27 所述的挤出成型产品, 其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ ($2 \leq X \leq 11$)。

[0041] 29. 由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的板状产品。

[0042] 30. 如项目 29 所述的板状产品, 其中各点的体积电阻率变化为 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ ($2 \leq X \leq 11$)。

[0043] 31. 如项目 22 ~ 28 中任一项所述的由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的成型产品, 其中将表面积为 $100 \sim 1000 \text{ cm}^2$ 的所述成型体浸泡到 500mL 纯水中并使用 40kHz 超声波处理 60 秒时, 从成型体表面脱落的颗粒度为 $1 \mu \text{ m}$ 或更高的颗粒数目为每单位面积 5000 pcs/cm^2 。

[0044] 32. 如项目 22 ~ 28 中任一项所述的由 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的成型产品, 其中在加热温度为 85°C 且平衡时间为 16 小时的条件下, 通过顶空气相色谱法对由 12.6 cm^2 表面积产生的气体进行测定时, 总释放气体量为 $1 \mu \text{ g/g}$ 或更低, 二氯甲烷含量为 $1 \mu \text{ g/g}$ 或更低, 且烃含量为 $0.5 \mu \text{ g/g}$ 或更低。

[0045] 33. 用于运输的部件, 其包含项目 22 ~ 28 中任一项所述的成型体。

[0046] 34. 用于在清洁室中进行运输的部件, 其包含项目 22 ~ 28 中任一项所述的成型体。

[0047] 35. 由项目 1 ~ 10 中任一项所述的导电树脂组合物形成的物品。

[0048] 36. 如项目 35 所述的物品, 其中所述物品为旋转夹头、IC 试验插座、复印机中的各种辊、无缝带、滚动轴承、防静电纤维、静电涂层部分、燃料管、燃料周边部分或化学品用管。

[0049] 通过向树脂中添加渗透阈值差异在 20 ~ 60 质量% 范围内的至少两种导电填料, 本发明可提供即便在导电填料含量发生约 10 质量% 的波动时, 其体积电阻率变化也被控制在 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ 范围内的导电树脂, 其中所述各个渗透阈值均为向树脂中单独添加每种导电填料时所得的渗透阈值。在本发明中, 所述“体积电阻率变化被控制在 $10^{x\pm 1} \Omega \text{ cm}$ 范围内”是指原体积电阻率与变化后体积电阻率之间的差异 (严密地讲, 为常用对数值) 的数字最大不超过两位数, 优选一位数或更低。在本文中 X 代表阿拉伯数字 2 ~ 11。

具体实施方式

[0050] 在下文中, 对本发明进行详细描述。

[0051] 用于本发明的导电填料包括至少两种导电填料, 其彼此渗透阈值的差异在特定的

差异范围之内。在下文中,通过实例的方式解释两种导电填料的添加,并且将每种填料分别称为“导电填料(A)”和“导电填料(B)”。在添加三种或更多种导电填料的情况下,其中两种需要满足下文所述的条件,并且只要不影响本发明的效果,可根据本发明的应用决定其他填料的种类或性质。

[0052] 首先阐述即便少量添加也能使得出现导电性的导电填料(A)。用于本发明的导电填料(A)的实例包括(1)微细石墨纤维和(2)碳纳米管。就(1)微细石墨纤维而言,优选纤维直径为50~500nm且长径比为100~1000的那些。下文中将进行更进一步的解释。就(2)碳纳米管而言,优选纤维直径为1~50nm且长径比为100~1000的那些。

[0053] 在上述导电填料中特别优选的是(1)微细石墨纤维。另一方面,由于(2)碳纳米管为纳米级颗粒,具有高粘结合能,因此易于形成次生颗粒并通过次生颗粒的聚集而进一步形成更高级的颗粒。由于使用捏合时的剪切力很难将这些聚集颗粒分散成初级颗粒的形态,所以聚集颗粒在树脂中以其聚集形式存在,从而通过颗粒间的连接实现导电性。

[0054] 因此,将导电性控制在特定的范围之内取决于捏合时对聚集颗粒分散性的控制,也就是取决于如何能够精密控制聚集颗粒的尺寸。与此相反,(1)微细石墨纤维通过类似于静电的弱相互作用形成聚集颗粒,其优点在于可使用捏合时的剪切力容易地拆散聚集颗粒,这样即可良好地再生各初级颗粒并使其均匀地分散在树脂中。因此,考虑到控制半导体区域电阻率的目的,可认为该纤维为良好的导电填料。下文中对微细石墨纤维的形态进行描述。

[0055] 优选微细石墨纤维的纤维直径在50~500nm的范围内。如果纤维直径小于50nm,其表面能成指数增长,从而导致纤维间粘结力的快速增加。

[0056] 在树脂中混合并捏合此类微细石墨纤维时,不能将其充分分散,从而使聚集颗粒分散在树脂中,不能有效形成导电网络并获得导电性的再现性。此外,分散不良的聚集颗粒也不能获得下文所述的与导电填料(B)的交联效果,从而会破坏均匀稳定的电阻率。

[0057] 如果纤维直径超过500nm,将需要大量微细石墨纤维以获得所需的导电性,从而显著破坏导电性的稳定性。其原因在于在化学蒸气生长法中微细石墨纤维的生长机制(刚好在反应后、石墨化处理前直接产生产物)。通常,通过将热分解碳溶解在数纳米级的催化微粒中并进行沉积的过程,在第一阶段,纤维进行纵向生长(空心管的生长)。认为此类纵向生长终止于反应的极早阶段。随后,在热分解碳沉积并积累到空心管外壁的过程中,纤维进行径向生长。更确切地说,在此类化学蒸气生长法中,纤维的长度主要在反应初期决定,而纤维直径由反应时间决定。因此,自然地,纤维直径越大,微细石墨纤维的长径比越小。在微细石墨纤维具有小长径比的情况下,必须添加大量导电填料以使树脂具有导电性,这导致渗透阈值的增加。结果,与导电填料(B)渗透阈值的差异有变小的趋势,从而不能获得导电性稳定的区域。

[0058] 优选微细石墨纤维的长径比在100~1000的范围内,更优选120~500,再优选150~300。

[0059] 根据向树脂添加长径比不同的微细石墨纤维的研究结果,发现使用长径比较大的微细石墨纤维更有优势,这样可减少使树脂具有导电性所需的纤维量,并可获得低渗透阈值。

[0060] 如果长径比小于100,添加到树脂的微细石墨纤维量必须为10重量%,从而减少

与导电填料 (B) 渗透阈值的差异,这将导致稳定导电性受到破坏。另一方面,在长径比超过 1000 的情况下,不会出现长径比增加导致阈值减小的现象。在捏合树脂和微细石墨纤维后,将其成型样品切片,从而制备薄膜。对膜进行显微观察时发现树脂中有残存的聚集颗粒。将其原因假定为长径比的增加增强了颗粒间的三维缠结,所以捏合树脂时的剪切力不能拆散每条纤丝。因此,如果微细石墨纤维的长径比超过 1000,会因为聚集颗粒的形成而难以形成有效的导电网络,这将导致不能获得渗透阈值减小的效果。

[0061] 根据 X 射线衍射法测定,优选本发明使用的微细石墨纤维的平均平面间距 d_{002} 在 0.336 ~ 0.343nm 的范围内,更优选 0.337 ~ 0.341nm,再优选 0.338 ~ 0.340nm。

[0062] 如上所述,通过在空心管上平行积累热分解碳,由反应获得的微细碳质纤维在径向方向的生长类似于树木的年轮。在本文中,将与年轮间距相应的部分称为平面间距 d_{002} 。反应后,积累到空心管上的碳石墨烯 (graphene) 立即以非常无序的方式进行排列,并且在显微观察时,纤维表面是粗糙的。通过加热可使石墨烯有序排列,并且可获得光滑的纤维表面。结果可增强显微中的电子迁移率并可降低接触电阻。通过向树脂中添加少量微细石墨纤维,可使树脂具有导电性。另一方面,在平均平面间距 d_{002} 超过 0.3453nm 的情况下,由于晶体尚未充分生长,因此单纤维的电阻率比结晶化的石墨纤维大 10 倍。因此,在与树脂混合时,难以在微细碳质纤维 / 树脂 / 微细碳质纤维间进行电子传递。结果,与良好结晶的微细石墨纤维的量相比,需要两倍或更多量的填料以使树脂组合物达到相同水平的导电性。因此,与导电填料 (B) 渗透阈值的差异变小,而且导电性的稳定性易于被破坏。

[0063] 在本发明中,向热塑性树脂中微细石墨纤维单独添加量优选为 2 ~ 10 质量%,更优选 2.5 ~ 9 质量%的量,再优选 3 ~ 8 质量%的量时,能够获得 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 或更低的体积电阻率。如果微细石墨纤维的添加量必须添加超过 10 质量%才能获得 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 或更低的体积电阻率,那么与导电填料 (B) 渗透阈值的差异将变小,而且导电性的稳定性易被破坏。

[0064] 另一方面,如果微细石墨纤维的添加量小于 2 质量%且树脂的体积电阻率变为 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 或更低,那么树脂的体积电阻率往往会因导电填料 (A) 重量的微小变化而发生改变。

[0065] 在本发明中,优选与导电填料 (B) 组合添加到热塑性树脂中的微细石墨纤维量在 1 ~ 10 质量%的范围内,更优选 2 ~ 9 质量%,再优选 2.5 ~ 8 质量%。

[0066] 如果微细石墨纤维量的添加量小于 1 质量%,那么在导电填料 ((A)+(B)) 的含量波动 10 质量%时,树脂体积电阻率的波动范围往往大于 $10^{\pm 1} \Omega \text{ cm}$ 。

[0067] 另一方面,如果微细石墨纤维量的添加量超过 10 质量%,树脂体积电阻率变得小于 $10^6 \Omega \text{ cm}$,并往往落入半导体区域之外。

[0068] 可在存在有机过渡金属化合物的条件下,通过热分解碳源 (有机化合物) 制备在本发明中使用的具有上述特征微细石墨纤维。

[0069] 可作为本发明使用的微细石墨纤维原料的碳源 (有机化合物) 的实例包括甲苯、苯、萘、乙烯、乙炔、乙烷、天然气、一氧化碳及其混合物。其中,优选芳族烃,例如甲苯和苯。

[0070] 有机过渡金属化合物包含用作催化剂的过渡金属。过渡金属是元素周期表中第 4 ~ 第 10 族的元素。其优选实例包括二茂铁和二茂镍。

[0071] 在热分解反应的气氛中,为了有效除去吸附到过渡金属催化剂颗粒表面的气体 (如氢气) 从而增加催化剂的活性,可将如硫和噻吩的硫化合物作为催化助剂使用。

[0072] 使用如氢气的还原气体作为载气,将有机化合物、有机过渡金属化合物和硫化物供入到加热至 800 ~ 1300°C 温度范围的反应炉中进行热分解,从而获得微细碳质纤维。

[0073] 就原料的形态而言,可使用将有机过渡金属化合物和硫化物溶解于芳族烃而获得的材料以及在 500°C 或更低的温度气化的材料。然而,在使用液态材料的情况下,如果在反应管壁上发生材料的气化或分解会导致材料的不均匀分布,这将使由此产生的蒸气生长碳纤维具有易于聚集的趋势。因此,就原料的形态而言,优选可保证原料在反应管中具有均匀浓度的气态原料。

[0074] 过渡金属催化剂与硫化物催化助剂的比例(硫/(过渡金属+硫))优选在 10 ~ 35 质量%的范围内。如果该比例小于 10 质量%,将不能彻底除去催化剂上吸附的氢,从而干扰碳源向催化剂的供给,结果往往产生碳颗粒而非纤维。

[0075] 如果该比例超过 35 质量%,催化剂活性增强,这往往会造成纤维纤丝之间相互作用的增强,由此导致纤维中分叉数量的增加,产生放射状纤维等,从而形成强烈聚集的颗粒。

[0076] 反应管中原料添加量与载气流的比例(原料(g)/气体(L))优选为 1g/L 或更低,更优选 0.5g/L 或更低,更优选 0.2g/L 或更低。在蒸气相中原料的浓度超过 1g/L 的情况下,在产生的蒸气生长碳纤维的表面出现催化剂颗粒的异相成核现象,并且在微细碳质纤维纤丝表面进一步产生微细碳质纤维纤丝,从而形成银霜样的微细碳质纤维纤丝,而单独的此类纤维不能被单分散。

[0077] 为了除去附着在微细碳质纤维表面的如焦油的有机物,优选在惰性气氛中进行温度为 900 ~ 1300°C 的热处理。此外为了增强蒸气生长碳纤维的导电性,优选在惰性气氛中进行温度为 2000 ~ 3500°C 的进一步处理,从而产生晶体。

[0078] 可使用任何用于晶体生长的热处理炉,只要该炉能够保持 2000°C 或更高的温度,优选 2300°C 或更高,例如可使用艾奇逊电炉(Acheson furnace)、电阻炉和高频炉。在一些情况下,可采用直接向粉末或成型体通电以对其加热的方法。

[0079] 热处理的优选气氛为不含氧化物的气氛,更优选的是选自氦、氩、氖等中的一种或多种惰性气体的气氛。热处理的时间越短,就生产率而言越优选。如果持续长时间加热,成型体会烧结和固化,从而使产品产率变差。通常,在成型体等的中心部分的温度达到目标温度后,将温度保持 10 分钟 ~ 1 小时即可。

[0080] 为了使微细石墨纤维进一步生长从而增强导电性,在惰性气氛中进行加热温度为 2000 ~ 3500°C 的石墨化处理时可混入碳化硼(B₄C)、氧化硼(B₂O₃)、单质硼、硼酸(H₃BO₃)。

[0081] 硼化合物的添加量取决于化学和物理性质,不能简单地进行规定。例如,在使用碳化硼(B₄C)的情况下,基于碳纤维的量,其添加量在 0.05 ~ 10 质量%的范围内,优选 0.1 ~ 5 质量%。

[0082] 通过使用硼化合物进行热处理,存在于微细石墨纤维中的石墨的结晶性和导电性都得到提高。微细石墨纤维晶体内或晶体表面上的硼含量优选在 0.01 ~ 5 质量%的范围内。为了改进石墨纤维的导电性或树脂的亲合性,更优选 0.1 质量%或更高的含量。可取代进入石墨烯层的硼量为约 3 质量%。较大的量,特别是超过 5 质量%的硼量,将以碳化硼或氧化硼的形式存在,并可能导致导电性的下降。

[0083] 此外,为了增强微细石墨纤维与树脂的亲合性,可对微细石墨纤维进行氧化处理

以向其表面引入酚羟基基团、羧基基团、醌基团或内酯基团。此外,可使用基于硅烷、基于钛酸酯、基于铝或基于磷酸酯的偶联剂进行表面处理。

[0084] 以下将描述在本发明中使用的导电填料 (B)。

[0085] 可使用基于聚丙烯腈、基于沥青或基于人造丝的碳纤维的研磨纤维作为在本发明中使用的导电填料 (B)。纤维直径优选在 $3 \sim 12 \mu\text{m}$ 的范围内,更优选 $4 \sim 10 \mu\text{m}$,再优选 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ 。如果纤维直径超过 $12 \mu\text{m}$,成型体表面上的碳纤维将出现不规则性,从而难以获得光滑表面。

[0086] 碳纤维的长径比优选在 $10 \sim 40$ 的范围内,更优选 $15 \sim 35$,再优选 $20 \sim 30$ 。如果碳纤维的长径比超过 40 ,其渗透阈值将远低于 30 质量%,从而使与导电填料 (A) 渗透阈值的差异小于 20 质量%,并且往往显著破坏导电性的稳定。

[0087] 平面间距 d_{002} 优选在 $0.338 \sim 0.350\text{nm}$ 的范围内,更优选 $0.340 \sim 0.348\text{nm}$,再优选 $0.342 \sim 0.346\text{nm}$ 。

[0088] 此外,可使用碳颗粒以及上述研磨纤维作为在本发明中使用的导电填料 (B)。颗粒度优选在 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内,更优选 $5 \sim 40 \mu\text{m}$,再优选 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。如果颗粒度小于 $1 \mu\text{m}$,其渗透阈值将低于 30 质量%,这会使与导电填料 (A) 渗透阈值的差异小于 20 质量%,从而易于显著破坏导电性的稳定并且往往影响树脂的流动性。反之,如果颗粒度超过 $50 \mu\text{m}$,往往难以将微细碳纤维作为碳颗粒间的连接,从而不能获得导电性的稳定性。

[0089] 平面间距 d_{002} 优选在 $0.336 \sim 0.350\text{nm}$ 的范围内,更优选 $0.338 \sim 0.348\text{nm}$,再优选 $0.340 \sim 0.346\text{nm}$ 。

[0090] 本发明中使用的导电填料 (B) 具有渗透阈值,在向树脂中单独添加填料 (B) 时,该渗透阈值与导电填料 (A) 渗透阈值的差异范围为 $10 \sim 50$ 质量%,优选 $22.5 \sim 45$ 质量%,更优选 $25 \sim 40$ 质量%。

[0091] 具体而言,向热塑性树脂中单独添加导电填料 (B) 以获得 $10^6 \Omega\text{cm}$ 或更低的体积电阻率时,其添加量为 $22 \sim 60$ 质量%,优选 $25 \sim 55$ 质量%,更优选 $28 \sim 50$ 质量%。

[0092] 如果获得体积电阻率为 $10^6 \Omega\text{cm}$ 或更低的树脂所需的微细石墨纤维量超过 60 质量%,往往会破坏树脂的流动性,虽然这样易于稳定导电性。

[0093] 反之,如果通过添加小于 22 质量%的导电填料 (B) 即可使树脂的体积电阻率变为 $10^6 \Omega\text{cm}$ 或更低,那么导电填料 (A) 和 (B) 之间的渗透阈值差异将变小,从而易于降低导电性的稳定性。

[0094] 在将导电填料 (B) 与导电填料 (A) 组合添加到热塑性树脂中时,优选导电填料 (B) 的添加量在 $5 \sim 20$ 质量%的范围内,更优选 $6 \sim 15$ 质量%,再优选 $7 \sim 12$ 质量%。

[0095] 如果导电填料 (B) 的量小于 5 质量%,补充导电填料 (A) 导电路径的效果将减弱,从而破坏对抗捏合或成型加工时条件变化的导电性稳定性。

[0096] 如果导电填料 (B) 的量超过 20 质量%,成型时树脂的流动性以及成型产物的柔性往往受到显著破坏。

[0097] 此外,优选热塑性树脂中导电填料的总量 ((A)+(B)) 为 20 质量%或更低,更优选 18 质量%或更低,再优选 16 质量%或更低。

[0098] 如果热塑性树脂中导电填料的总量 ((A)+(B)) 超过 20 质量%,成型时树脂的流动性和 / 或成型产物的柔性往往受到破坏。

[0099] 在本发明中使用的热塑性树脂选自以下组成的组：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、环烯聚合物、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 6、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 66、芳族聚酰胺、AS 树脂（丙烯腈 / 苯乙烯共聚物）、ABS 树脂（丙烯腈 / 苯乙烯 / 丁二烯共聚物）、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、液晶聚酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚缩醛、聚苯醚、改性的聚苯醚、聚苯并咪唑和氟树脂。

[0100] 从耐热性和耐化学品性的观点来看，优选聚醚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺和液晶聚合物，从动态强度的观点来看，优选聚碳酸酯、聚苯醚和聚二醇对苯二甲酸酯，而从吸水性和低释放气体产生量的观点来看，优选环烯聚合物。

[0101] 在捏合上述导电填料 (A)、导电填料 (B) 和树脂的过程中，特别是在使用微细石墨纤维作为导电填料 (A) 的情况下，优选将微细石墨纤维的断裂控制在最小程度。具体而言，优选将微细石墨纤维的断裂率控制在 20% 或更低，更优选 15% 或更低，再优选 10% 或更低。

[0102] 例如，为了进行捏合步骤同时将微细石墨纤维的断裂控制在最小程度，可采用以下方法。

[0103] 通常，在对无机填料与热塑性树脂进行熔融捏合的情况下，向聚集的无机填料施加高剪切力以破坏填料的聚集，使其成为微细颗粒，随后使填料均匀地分散到熔融的树脂中。对于产生高剪切力的捏合机，可使用很多利用磨石机制的捏合机，例如双螺杆单向挤出机，其具有引入其中的捏和盘以向螺杆组件施加高剪切力。然而，在使用此类捏合机时将破坏微细石墨纤维的纤维。反之，在使用单螺杆挤出机的情况下，尽管可抑制纤维的断裂，但不能使纤维均匀的分散。因此，为了获得均匀的分散同时抑制纤维的断裂，优选通过使用不带捏和盘的同向旋转双螺杆挤出机获得的较低的剪切力，使用可通过长时间而实现分散的不使用高剪切力的压力捏合机，或使用单螺杆挤出机中的特殊混合组件。

[0104] 此外，向捏合机中加入微细石墨纤维的优选方法为将其加入熔融树脂的方法。例如，将微细石墨纤维与热塑性树脂在双螺杆单向挤出机中捏合的情况下，优选的捏合法为：将树脂粒加入到捏合机上游的料斗中，利用加热器的加热和螺杆的剪切力熔融树脂粒，随后从捏合机中游的侧面将微细石墨纤维进料到熔融树脂中。如果同时将微细石墨纤维和树脂粒从料斗加入到捏合机中，树脂粒往往会破坏微细石墨纤维的纤维，直至树脂粒完全熔融。

[0105] 由于本发明中使用的微细石墨纤维具有 $0.01 \sim 0.1 \text{g/cm}^3$ 的体积比重，易于包含空气，所以使用普通的单螺杆挤出机或单向双螺杆挤出机难以除去空气，并且该纤维也不易被引入到树脂中。在这种情况下，可使用具有优良充填性 (chargeability) 并能够抑制纤维断裂的分批式压力捏合机。可在固化前将经分批式压力捏合机捏合的树脂加入到单螺杆挤出机中，使其形成粒状。

[0106] 除常用方法外，注射成型法的实例包括，例如使材料与金属组件或其他组件一体成型的夹物注射成型 (insert injection molding)、双色注射成型 (double-color injection molding)、中心回退注射成型 (core-back injection molding)、夹心注射成型 (sandwich injection molding) 和注压成型 (injection press molding) 等多种方法。考虑到树脂温度、口模温度和成型压力将导致表面电阻值的改变，在注射成型过程中需要设

置适合的条件。

[0107] 本发明导电树脂的具体用途的实例包括：在电气和电子领域中，作为晶片搬运器、晶片盒、搬运瓶 (tote bottle)、晶片舟 (wafer boat)、IC 尖端盘 (IC tip tray)、IC 尖端搬运器、IC 搬运管、IC 卡、包装带和包装卷、液晶盒、各种容器、贮存盘、贮存瓶、搬运装置组件、磁卡阅读器、连接器、计算机插槽、HD 搬运器、MR 头搬运器、GMR 头搬运器、HSA 搬运器、HDD 的音圈电机 (VCM) 以及液晶板搬运器；在办公自动化器材的领域中，作为成像装置（如电子照相复印机和静电记录装置）中的带电组件，例如带电辊、带电带、除电带、传送辊、传送带、显影辊、记录装置的传送鼓、印刷电路板盒、套管、纸张和票据搬运器、进纸机轨道、字体卡、墨带罐、定位销、盘、辊、齿轮、链轮齿、计算机外壳、鼠标外壳、监视器外壳、CD-ROM 外壳、打印机外壳、连接器和计算机插槽；在通讯器材领域中，作为蜂窝式电话、寻呼机和多种滑动组件的元件；在汽车领域中，作为多种组件，例如内装材料、引擎室 (underhood)、电子或电气设备外壳、油箱盖、燃料过滤器、燃料管线连接器、燃料管线夹、燃料箱和门把手；在其他领域中，作为电线和电力电缆的覆盖材料、电缆支持物、无线电波吸收体、地板材料、地毯、防虫板、调色板、鞋底、带、刷、鼓风机、板形加热元件和聚合物开关 (polyswitch)。然而，以上仅为示例，提供本发明有利效果的所有产品均包含在本发明的范围之内。

[0108] 实施例

[0109] 在下文中，参考实施例对本发明进行更详细的描述。然而，本发明的范围并不受以下实施例的限制。首先阐述原料和样品的生产方法。

[0110] 以下描述在实施例和比较例使用的导电填料 (A) 的生产方法。（微细石墨纤维：VGCF-S 生产方法）

[0111] 将苯、二茂铁和噻吩以 92 : 7 : 1 的质量比共同混合以制备原料液。将原料液供入到加热至 400°C 的蒸发器中以使其挥发。通过使用运载氢气将挥发的原料气供入到加热至 1250°C 的 SiC 制反应炉（具有 120mm 的内径和 2000mm 的高度）中。原料的供料速率为 10g/分钟，氢的流速为 60L/分钟。

[0112] 在石墨坩埚（内径：100mm；高度：150mm）中装入 80g 上述获得的反应产物，并在氩气氛中于 1000°C 煅烧 1 小时。在石墨坩埚（内径：100mm；高度：150mm）中装入上述 1000°C 煅烧后获得 80g 微细碳质纤维，并使用高频加热炉在氩气氛中进行 30 分钟 3000°C 的石墨化处理。

[0113] [在实施例和比较例中使用的导电填料 (A)]

[0114] (1) 碳纳米纤维（商品名：SHOWA DENKO K. K. 制造的蒸气生长碳纤维（下文中称为 VGCF-S））

[0115] (2) 碳黑（商品名：Lion Agzo Co., Ltd. 制造的 KETJENBLACKEC-600JD（下文中称为 KB））

[0116] (3) 碳纳米管（下文中称为 CNT）

[0117] [在实施例和比较例中使用的导电填料 (B)]

[0118] (4) 碳纳米纤维（商品名：SHOWA DENKO K. K. 制造的蒸气生长碳纤维（下文中称为 VGCF））

[0119] (5) 碳纤维（商品名：TOHO TENAX Co., Ltd. 制造的 HTA-CMF-0160-OH（下文中称为 CF 1））

[0120] (6) 碳纤维 (商品名: TOHO TENAX Co., Ltd. 制造的 HTA-CMF-0040-0H (下文中称为 CF 2))

[0121] (7) 石墨颗粒 (商品名: SHOWA DENKO K. K. 制造的 UF-G30)

[0122] (8) 石墨颗粒 (商品名: SHOWA DENKO K. K. 制造的 UF-G5)

[0123] (9) 通过粉碎石油焦或沥青焦并将颗粒度控制为 $20\ \mu\text{m}$ 而制备的碳前体。

[0124] 在实施例和比较例中, 使用聚醚醚酮 (在下文中有时缩写为 PEEK; 商品名: Victrex plc. 制造的 150PF) 和聚碳酸酯 (在下文中有时缩写为 PC; 商品名: Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation 制造的 Iupilon S3000) 作为热塑性树脂。

[0125] [捏合法]

[0126] 实施例 1 ~ 14 和比较例 1 ~ 12

[0127] 使用 Berstroff 制造的同向旋转双螺杆挤出机 (ZE40A \times 40D, 螺杆直径: 43mm, L/D = 37) 进行捏合。从料斗加入树脂和导电填料 (B), 并从侧进料器加入导电填料 (A)。

[0128] 在聚醚醚酮 (PEEK) 的树脂温度为 $380\ ^\circ\text{C}$, 且螺杆转速为 100rpm 的条件下进行捏合。对于聚碳酸酯 (PC), 树脂温度为 $270\ ^\circ\text{C}$, 且螺杆转速为 100rpm。

[0129] [评估方法和渗透阈值]

[0130] 使用 Labo Plastomill (商品名, Toyo Seiki Seisaku-sho, LTD. 制) 进行捏合。首先将树脂加入到研磨机中, 并且在树脂熔融时向其中加入导电填料 (A) 或 (B)。

[0131] 在树脂温度为 $280\ ^\circ\text{C}$, 搅拌器旋转频率为 80rpm, 且捏合时间为 10 分钟的条件下进行捏合。通过熔融压制使捏合样品成型成尺寸为 $100\times 100\times 2\text{mm}$ 的平板, 并测定其体积电阻率值, 将体积电阻率值由绝缘区剧烈地变为导电区时的碳填料含量作为渗透阈值。

[0132] 实施例 15 ~ 16 和比较例 13

[0133] 使用 Berstroff 制造的同向旋转双螺杆挤出机 (ZE40A \times 40D, 螺杆直径: 43mm, L/D = 37) 进行捏合。从料斗加入树脂, 并从侧进料器或料斗加入导电填料 (A)。

[0134] 在树脂温度为 $270\ ^\circ\text{C}$, 且螺杆转速为 100rpm 的条件下进行捏合。

[0135] [成型方法]

[0136] 实施例 1 ~ 16 和比较例 1 ~ 13

[0137] 使用注射成型机 (商品名: “F-45”, Klockner 制) 进行注射成型以使平板 ($100\times 100\times 2$ (厚度) mm) 成型, 对于聚醚醚酮 (PEEK) 的情况, 其成型条件为: 成型温度 $400\ ^\circ\text{C}$ 、口模温度 $180\ ^\circ\text{C}$ 和注射速度 50mm/秒 ; 对于聚碳酸酯 (PC) 的情况, 其成型条件为: 成型温度 $280\ ^\circ\text{C}$ 、口模温度 $100\ ^\circ\text{C}$ 和注射速度 50mm/秒 。

[0138] 使用 Nippo engineering Co., LTD. 制热成型机在 $280\ ^\circ\text{C}$ 、压力 200kgf/cm^2 进行压缩成型。

[0139] 使用 T-口模 (宽 250mm , 厚 $200\ \mu\text{m}$) 和直径为 $30\text{mm}\Phi$ 的单轴挤出机 (SOKEN 制) 进行片成型, PC 的片成型温度为 $280\ ^\circ\text{C}$, PEEK 的片成型温度为 $370\ ^\circ\text{C}$ 。结果显示于表 2 中。在表 2 中, \bigcirc 表示树脂体积电阻率的变化满足 $10^{x\pm 1}\ \Omega\text{cm}$ ($2 \leq x \leq 11$) 的情况, \times 表示树脂体积电阻率的变化不满足 $10^{x\pm 1}\ \Omega\text{cm}$ ($2 \leq x \leq 11$) 的情况。

[0140] [纤维直径和颗粒度]

[0141] 以下描述了导电填料的形状参数的测定方法。使用扫描电子显微镜在 $x100 \sim 30,000$ 倍的放大倍率下观察导电填料。将显微图像输入到图像分析器 (商品名:

“LUZEX-AP”, NIRECO Corporation 制) 中, 并测定 300 条导电填料纤维的纤维直径或短轴以获得数均纤维直径或颗粒度。

[0142] 使用扫描电子显微镜在 x500,000 倍放大倍率下观察 KETJENBLACK, 并对其进行与上述相同的分析。

[0143] [纤维长度和长径比]

[0144] 使用长径比扫描电子显微镜在 x100 ~ 3,000 倍的放大倍率下连续全景观察导电填料。将所得图像输入到图像分析器中, 并测定 300 条导电填料纤维的纤维长度或长轴以获得数均纤维长度。

[0145] 通过平均纤维长度除以平均纤维直径来计算长径比。

[0146] [比表面积]

[0147] 使用 NOVA 1000 (商品名, Yuasa Ionics Inc. 制) 通过氮气吸附法测定比表面积。

[0148] [体积密度]

[0149] 将 1g 导电填料放入 100mL 量筒中。在使用振荡器将量筒振荡 1 分钟后, 通过测定含量获得其体积密度。

[0150] [电阻率]

[0151] 使用电阻率低于碳填料的银膏获得电阻率, 其中将碳填料添加到银膏中, 增加碳填料在银膏中的含量并基于 100% 的碳填料外推得到该数值。

[0152] 使用绝缘电阻表 (高阻计; 商品名: R8340, ADVANTEST CORPORATION 制) 在体积电阻率为 $10^8 \Omega \text{ cm}$ 或更高的成型体上进行成型体体积电阻率的测定。对于体积电阻率为 $10^8 \Omega \text{ cm}$ 或更低的成型体, 使用四探针法 (商品名: Loresta HP MCP-T410, Mitsubishi chemical corporation 制)。

[0153] [捏合后填料的回收]

[0154] 在 PEEK 树脂组合物的情况下, 将 1g 组合物在热浓硫酸中浸泡 10 小时。对其进行过滤、水洗并干燥以回收树脂中包含的填料。

[0155] 在 PC 树脂组合物的情况下, 将 1g 组合物在氯仿中浸泡 10 小时。对其进行过滤、水洗并干燥以回收树脂中包含的填料。

[0156] 在 COP (环烯聚合物) 树脂组合物的情况下, 将 1g 组合物放置在石墨坩埚中并在氩的存在下进行 1000°C 的煅烧以分解树脂, 从而单独回收填料。

[0157] [碳纤维的断裂比]

[0158] 使用电子显微镜观察回收的纤维, 从而通过图像分析获得数均纤维长度。通过以下等式计算碳纤维的断裂比。

[0159] 碳纤维的断裂比 (%) = $\{1 - (\text{成型组合物的碳纤维长度} / \text{原料蒸气生长碳纤维的纤维长度})\} \times 100$

[0160] [颗粒的除去 (落粒 (berry drop))]

[0161] 将 $100 \times 100 \times 2\text{mm}$ 的平板浸泡到 500mL 纯水中, 并使用 40KHz 的超声波处理 60 秒。此后, 使用浸没式微粒计数器吸入提取的水, 从而对颗粒度为 $1 \mu\text{m}$ 或更高的颗粒的计数。每 1cm^2 单位表面积中此类颗粒超过 5000 时, 将其记为“×”, 其数量为 5000 或更低时, 记为“○”。

[0162] [释放气体产生测定]

[0163] 根据日本专利申请特开第 118222/2001 号所述的方法,使用顶空气相色谱法分别测定正庚烷、二氯甲烷和总释放气体产生量。具体测定方法如下所述。

[0164] 从成型体切出两件 $22 \times 10 \times 3\text{mm}$ 的测试样品 (总面积: 12.6cm^2)。在加热温度为 85°C ,并在添加 $10\ \mu\text{L}$ 作为内标物的正辛烷的试管 (体积为 22mL) 平衡 16 小时的条件下,从样品中抽提气体。通过气相色谱 (GC/MS) 测定试管中产生的气体。测定条件如下所示。

[0165] 装置:Shimadzu Corporation 制“GC/MS QP5050”

[0166] 柱:CHROMPAK PORAPLOT Q $0.32\text{mm} \times 25\text{m}$

[0167] 柱温度: $35 \sim 240^\circ\text{C}$ (10°C / 分钟)

[0168] 入口温度: 230°C

[0169] 界面温度: 280°C

[0170] 载气: 氦

[0171] 入口压力: 100KPa s

[0172] 总流速: 60mL / 分钟

[0173] 注射体积: 2mL

[0174] 由以下方法计算释放气体产生总量、二氯甲烷和正庚烷的产生量。

[0175] 释放气体产生总量 ($\mu\text{g/g}$) = (样品的总峰面积 - 空白的总峰面积) / (正辛烷峰面积 / 正辛烷质量 (g)) $\times 1$ / (样品质量 (g))

[0176] 二氯甲烷的产生量 ($\mu\text{g/g}$) = (二氯甲烷的峰面积) / (正辛烷峰面积 / 正辛烷质量 (g)) $\times 1$ / (样品质量 (g))

[0177] 庚烷的产生量 ($\mu\text{g/g}$) = (庚烷的峰面积) / (正辛烷峰面积 / 正辛烷质量 (g)) $\times 1$ / (样品质量 (g))

[0178] 将满足所有条件的情况记为“○”,即总释放气体产生量为 $1\ \mu\text{g/g}$ 或更低,二氯甲烷的产生量为 $0.1\ \mu\text{g/g}$ 或更低,且碳氢化物的产生量为 $0.5\ \mu\text{g/g}$ 或更低,将不满足其中一个或多个条件的记为“×”。

[0179] 导电填料的特征集中显示于表 1 中,各个组合物的组成和性质集中显示于表 2 和表 3 中。

[0180]

表 1

导电填料	平均纤维直径或颗粒度	平均纤维长度	长径比	比表面积 (m ² /g)	纯度 (%)	电阻率 (Ωcm)	渗透阈值 (%)
VGCF	150nm	9μm	60	13	99.9	10 ⁻⁴	13
VGCF-S	100nm	10μm	100	23	99.9	10 ⁻⁴	3
CNT	10nm	1μm<	100<	250	98<	10 ⁻⁴	3
KB(EC600JD)	30nm	-	1	1400	98<	10 ⁻¹	7
CF 1	7μm	1.1mm	160	0.2	98<	10 ⁻³	18
CF 2	7μm	280μm	40	10	98<	10 ⁻³	50
UF-G 30	10μm	-	1	10	99.4<	10 ⁻³	40
UF-G 5	3μm	-	1	25	98<	10 ⁻³	25
碳前体	20μm	-	1	1.1	<98	<10 ²	55

[0181]

表 2

实施例	热塑性树脂	导电填料(A)		导电填料(B)%	(A)和(B)之外的填料	渗透阈值差界(B)-(A)%	体积电阻率(Ωcm)			注射成型产品	板成型产品	压缩成型产品	落粒	释放气体
		类型	含量(质量%)				导电填料(A)+ (B)含量(质量%)	10	15					
实施例1	PC	VGCF-S	1.5	UF-G5 8.5 13.5 18.5	-	23	4×10^{11}	8×10^{10}	3×10^{10}	○	○	○	○	○
实施例2	PC	VGCF-S	2.5	UF-G5 7.5 12.5 17.5	-	23	3×10^8	8×10^7	5×10^7	○	○	○	○	○
实施例3	PC	VGCF-S	3	UF-G5 7 12 17	-	23	2×10^6	9×10^5	6×10^5	○	○	○	○	○
实施例4	PC	VGCF-S	5	UF-G5 5 10 15	-	23	1×10^3	8×10^2	5×10^2	○	○	○	○	○
实施例5	PC	VGCF-S	2.5	UF-G5 5 7.5 10	UF-G30 2.5 5 7.5	23	2×10^8	7×10^7	3×10^7	○	○	○	○	○
实施例6	PC	VGCF-S	3	UF-G30 7 12 17		37	4×10^6	9×10^5	5×10^5	○	○	○	○	○
实施例7	PC	VGCF-S	3	CF1 7 12 17		15	4×10^6	8×10^5	4×10^5	○	○	○	○	○
实施例8	PC	VGCF-S	3	CF2 7 12 17		47	3×10^7	8×10^5	4×10^5	○	○	○	○	○
实施例9	PC	VGCF-S	5	VGCF 5 10 15		10	3×10^3	8×10^2	4×10^2	○	○	○	○	○
实施例10	PC	CNT	1.5	UF-G5 8.5 13.5 18.5		23	4×10^{11}	9×10^{10}	5×10^{10}	○	○	○	○	○
实施例11	PC	CNT	3	UF-G5 7 12 17		23	4×10^6	8×10^5	5×10^5	○	○	○	○	○
实施例12	PEEK	VGCF-S	2	UF-G5 8 13 18		23	4×10^{11}	8×10^{10}	5×10^{10}	○	○	○	○	○
实施例13	PEEK	VGCF-S	5	UF-G5 5 10 15		23	5×10^7	8×10^5	3×10^5	○	○	○	○	○
实施例14	PEEK	CNT	5	UF-G5 5 10 15		23	6×10^7	9×10^6	5×10^6	○	○	○	○	○

[0182]

表 2(续)

对比 比例	热塑性 树脂	导电填料(A)		导电填 料%(B)	(A)和 (B)之 外的 填料	渗透 阈值 差异 (B)-(A)%	体积电阻率(Ωcm)			注射 成型 产品	片状 成型 产品	压缩 成型 产品	落 粒	释 放 气 体
		类 型	含 量 (质 量 %)				10	15	20					
1	PC	VGCF-S	10 15 20			-	4×10^2	4×10^1	6×10^0	x	x	x	o	o
2	PC			VGCF 10 15 20		-	1×10^{12}	7×10^8	1×10^3	x	x	x	o	o
3	PC	CNT	10 15 20			-	8×10^2	7×10^1	2×10^1	x	x	x	o	o
4	PC	KB	10 15 20			-	2×10^{10}	3×10^5	5×10^3	x	x	x	x	x
5	PC			CF1 10 15 20		-	3×10^{15}	2×10^{15}	6×10^{14}	x	x	x	x	o
6	PC			CF2 10 15 20		-	5×10^{15}	3×10^{15}	1×10^{15}	x	x	x	x	o
7	PC			UF-G5 10 15 20		-	5×10^{15}	3×10^{15}	2×10^{15}	x	x	x	o	o
8	PC			UF-G30 10 15 20		-	6×10^{15}	5×10^{15}	2×10^{15}	x	x	x	o	o
9	PC			碳前体 10 15 20		-	8×10^{15}	7×10^{15}	7×10^{15}	x	x	x	x	x
10	PC	VGCF-S	1.5	碳前体 8.5 13.5 18.5		53	5×10^{14}	5×10^{14}	2×10^{14}	x	x	x	x	x
11	PC	VGCF-S	3	碳前体 7 12 17		53	8×10^{13}	5×10^{13}	5×10^{13}	x	x	x	x	x
12	PC	KB	7	UF-G5 5 10 15		18	8×10^8	2×10^8	8×10^7	o	o	o	x	x

25

[0183]

表 3

	热塑性树脂	导电填料 (A)		导电填料 (B)		同向旋转双螺杆挤出机挤出条件			
		类型	含量(质量%)	类型	含量(质量%)	填料(A)入口位置	填料(B)入口位置	填料(A)的断裂率	体积电阻率 (Ωcm)
实施例15	PC	VGCF-S	2.5	CF2	7.5	侧面	侧面	10	9×10^{10}
实施例16	PC	VGCF-S	2.5	CF2	12.5	侧面	料斗	8	1×10^9
对比例13	PC	VGCF-S	2.5	CF2	12.5	料斗	料斗	25	8×10^{13}

[0184] 工业实用性

[0185] 由于即便树脂中的导电填料含量发生 10 质量% 的波动,也能够将体积电阻率的变化控制在狭窄的范围内 ($10^{\pm 1}(\Omega\text{cm})$ 之内),所以本发明半导体树脂具有广泛的用途,例如在电气和电子领域中,作为晶片搬运器、晶片盒、搬运瓶 (tote bottle)、晶片舟 (wafer boat)、IC 尖端盘 (IC tip tray)、IC 尖端搬运器、IC 搬运管、IC 卡、包装带和包装卷、液晶盒、各种容器、贮存盘、贮存瓶、载体装置组件、磁卡阅读器、连接器、计算机插槽、HD 搬运器、MR 头搬运器、GMR 头搬运器、HSA 搬运器、HDD 的音圈电机 (VCM) 以及液晶板搬运器;在办公自动化器材的领域中,作为成像装置 (如电子照相复印机和静电记录装置) 中的带电组件,例如带电辊、带电带、除电带、传送辊、传送带、显影辊、记录装置的传送鼓、印刷电路板

盒、套管、纸张和票据搬运器、进纸机轨道、字体卡、墨带罐、定位销、盘、辊、齿轮、链轮齿、计算机外壳、鼠标外壳、监视器外壳、CD-ROM 外壳、打印机外壳、连接器和计算机插槽；在通讯器材领域中，作为蜂窝式电话、寻呼机和多种滑动组件的元件；在汽车领域中，作为多种组件，例如内装材料、引擎室、电子或电气设备外壳、油箱盖、燃料过滤器、燃料管线连接器、燃料管线夹、燃料箱和门把手；在其他领域中，作为电线和电力电缆的覆盖材料、电缆支持物、无线电波吸收体、地板材料、地毯、防虫板、调色板、鞋底、带、刷、鼓风机、板形加热元件和聚合物开关。