

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5216187号
(P5216187)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日 (2013.3.8)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 77/02 (2006.01) C O 8 L 77/02
C O 8 K 5/18 (2006.01) C O 8 K 5/18
C O 8 K 3/04 (2006.01) C O 8 K 3/04
C O 8 G 69/14 (2006.01) C O 8 G 69/14

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-226515 (P2005-226515)	(73) 特許権者	591182101
(22) 出願日	平成17年8月4日 (2005.8.4)		クオドラントポリベンコジャパン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-39577 (P2007-39577A)		東京都中央区日本橋本石町1丁目2番2号
(43) 公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成20年8月1日 (2008.8.1)		弁理士 松井 光夫
		(72) 発明者	阿部 元治
			神奈川県平塚市西真土2-1-35 日本
			ポリベンコ株式会社平塚製造所内
		(72) 発明者	綿貫 昇
			神奈川県平塚市西真土2-1-35 日本
			ポリベンコ株式会社平塚製造所内
		審査官	牧野 晃久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性が向上された帯電防止性ポリアミド樹脂成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

J I S K 6 9 1 1 に準拠して測定される体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{12}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) オーダーであるポリアミド樹脂成形体であって、 - ラクタム、および - ラクタム 100 重量部 に対して 0 . 0 2 ~ 3 重量部の、ジフェニルアミン及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種と、 - ラクタム 100 重量部 に対して 5 ~ 15 重量部の炭素系充填剤とを含む混合物をモノマーキャスト法により重合して得られ、炭素系充填剤が、人造黒鉛、天然黒鉛、及び焼成樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリアミド樹脂成形体。

【請求項2】

前記ジフェニルアミン及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種が、オクチル化ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、オクチル化スチレン化ジフェニルアミン、4 , 4 ' - ビス (4 - , ' - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、及び N - イソプロピル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂成形体。

【請求項3】

前記混合物がさらにアルカリ触媒を含み、該アルカリ触媒の量が、該アルカリ触媒と該 - ラクタムとの合計を 100 モル%として 0 . 0 5 ~ 10 モル%である、請求項1または2記載のポリアミド樹脂成形体。

【請求項4】

10

20

前記混合物がさらに重合助触媒を含み、該重合助触媒の量が、該重合助触媒と該 - ラクタムとの合計を 100 モル%として 0.02 ~ 4 モル%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性が向上された帯電防止性ポリアミド樹脂成形体に関し、詳細には特定の熱安定剤を含むことによって、帯電防止性を損なうことなく、耐熱性が向上されたポリアミド樹脂成形体に関する。

【背景技術】

10

【0002】

電子デバイス製造工程では、工程中何らかの原因で該デバイスが静電気を帯びた場合、該静電気を速やかに放電するために、帯電防止性能もしくは導電性を付与された樹脂成形体からなるパレット等の帯電防止性部品が使用される。該帯電防止性樹脂成形体としては、各種の炭素微粒子を含むポリアミド樹脂成形体が使用されている（例えば特許文献 1 ~ 3）。

【0003】

帯電防止性部品のうち、シャトルポケット、ソケット、デバイスガイド等については、上記帯電防止性に加えて、140 ~ 150 程度の耐熱性も要求される。現在、これら双方の特性を満足するものとしては、専ら、帯電防止性が付与されたポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド等の、所謂スーパーエンジニアリングプラスチックが使用されているが、これらの樹脂は大変に高価である。そこで、アルミニウムを使用することが試みられている。しかしながら、アルミニウムは耐摩耗性が悪く、繰返し使用による摩滅が大きく、また、半導体部品に摩耗粉が付着するという問題がある。

20

【0004】

ポリアミド樹脂成形体は、前記スーパーエンジニアリングプラスチックに比べて、遥かに安価であるが、酸化劣化を起こしやすい。そこで、アミン系酸化防止剤の存在下で重合させることによって、耐候性が向上されたポリアミド樹脂成形体を得ることが知られている（特許文献 4）。該成形体は、離型性向上のためにカーボンブラックを含むことができるが、カーボンブラックの量が - ラクタム 100 重量部に対して 3 重量部より多いと、成形不良を起こすとされている。

30

【特許文献 1】特許 2624483 号公報

【特許文献 2】特許 3419964 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 307549 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 12922 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、要求された帯電防止性を付与するためには、3 重量部より多い量のカーボンブラック等の炭素系充填剤を配合しなければならない。そこで、本発明は斯かる多量の炭素系充填剤が配合されたポリアミド樹脂成形体において、上記成形不良等の問題無く耐熱性が向上されたポリアミド樹脂成形体を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、種々の熱安定剤を試みた結果、特定の熱安定剤を用いることによって、上記目的を達成できることを見出した。即ち、本発明は、JIS K 6911 に準拠して測定される体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{12}$ ($\cdot \text{cm}$) オーダーであるポリアミド樹脂成形体であって、 - ラクタム、 - ラクタム 100 重量部に対して 0.02 ~ 3 重量部の、ジフェニルアミン及びその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種と、 - ラクタム 100 重量部に対して 5 ~ 15 重量部の炭素系充填剤とを含む混合物をモノマーキャスト法により重合して

50

得られ、炭素系充填剤が、人造黒鉛、天然黒鉛、及び焼成樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種であることを特徴とするポリアミド樹脂成形体である。

【発明の効果】

【０００７】

本発明のポリアミド樹脂成形体は、問題無く成形することができ、帯電防止性能を損なうこともない。又、１５０で５００時間保持された後においても、クラックの発生がなく、且つ、ほぼ初期の帯電防止性能及び機械的強度を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

本発明のポリアミド樹脂成形体は、所定量のジフェニルアミン系の熱安定剤を含むことを特徴とする。該熱安定剤には、ジフェニルアミンだけでなく、ジフェニルアミン誘導体が包含される。ジフェニルアミンの誘導体には、フェニル基上に置換基を有するジフェニルアミン、例えば、ジオクチルジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、オクチル化スチレン化ジフェニルアミン、４，４'-ビス（４-，'-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、ブチル／オクチル化ジフェニルアミンが例示される。なお、化合物名称中に「ジフェニルアミン」を有していなくとも、分子中にジフェニルアミン構造を含めばよく、p-フェニレンジアミンの１のアミノ基がフェニル基で置換されているもの、例えば、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、も使用することができる。好ましくは、オクチル化ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、オクチル化スチレン化ジフェニルアミン及び４，４'-ビス（４-，'-ジメチルベンジル）ジフェニルアミンが使用される。

【０００９】

該熱安定剤の配合量は、ポリアミド樹脂１００重量部に対して、０．０２～３重量部、好ましくは０．２～１重量部、より好ましくは０．２～０．８重量部である。安定剤の量が前記下限値未満では、目的とする耐熱性を達成することが困難であり、一方、前記上限値を超えると、安定剤を添加しない場合と比べた体積抵抗率の増加が 10^2 cm超となり、要求される帯電防止性を達成することが困難となる。本明細書において、樹脂分とは成形体を熱分析した際に、５００までに燃焼してしまう部分を意味し、-ラクタム以外に助触媒等の分も含み得る。実際の成形工程においては、-ラクタム１００重量部に対して、上記配合量で熱安定剤を配合すればよい。これは、上記助触媒等の量は通常少量であるので、それらの量も合計したポリアミド樹脂分の重量は、-ラクタムの重量と略同じであるからである。

【００１０】

本発明の成形体は、その体積抵抗率が $10^2 \sim 10^{12}$ (・cm) オーダーである。該抵抗率を超える成形体は、静電気を上手く逃がすことができない。また、 10^2 (・cm) オーダーを下回る該抵抗率を持つ成形体は、過剰な帯電防止性によってスパークし、デバイスを静電破壊させる恐れがある。ここで、オーダーは抵抗率の範囲を表し、例えば「 10^{12} オーダー」とは 1×10^{12} 以上 1×10^{13} 未満の範囲を意味する。また、 10 の次数、上の例では「 12 」を、抵抗値の「オーダー」と表す場合もある。

【００１１】

本発明において、体積抵抗率の測定は、JIS K 6911に準拠して、電圧１０Ｖで行われる。ただし、本発明においては、JIS K 6911で規定される導電性ゴム又は導電性ペイントを用いず、直接セル箱の電極に挟んで測定するため、接触抵抗が上記ゴムまたはペイントよりも高く、従って、JIS K 6911の規定通りに測定された場合には、より低い値が得られるものと考えられる。

【００１２】

上記抵抗率は、炭素系充填剤を添加することにより達成され、その種類、粒径、及び添加量を適宜選択することによって、上記抵抗率の範囲内における所望の値に調整することができる。炭素系充填剤の種類としては、黒鉛、例えば人造黒鉛及び天然黒鉛；焼成樹脂、例えば焼成フェノール樹脂、及び焼成アクリル樹脂；及びカーボンブラックが挙げられ、

10

20

30

40

50

好ましくは、人造黒鉛、天然黒鉛、焼成フェノール樹脂が使用される。例えば人造黒鉛系充填剤を使用して、 $10^2 \sim 10^6$ ($\cdot \text{cm}$) オーダーの体積抵抗率を望む場合には、焼成温度が高いことにより黒鉛化度が高く、真比重が2.20以上で、平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の人造黒鉛を選択して、ポリアミド樹脂 100重量部に対して10～40重量部、好ましくは15～20重量部添加する。 $10^6 \sim 10^{12}$ ($\cdot \text{cm}$) オーダーの体積抵抗率を望む場合には、焼成温度が低いことにより黒鉛化度が低く、真比重が2.20未満で、平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の人造黒鉛を選択して、ポリアミド樹脂 100重量部に対して5～15重量部、好ましくは7～10重量部添加する。

【0013】

本発明の成形体の調製に使用される α -ラクタムは、好ましくは、炭素数4～12を有し、例えば、 α -ブチロラクタム、 α -カプロラクタム、 α -エナントラクタム、 α -カプリロラクタム、 α -ラウロラクタム、および、これらの混合物であってよい。なかでも、 α -カプロラクタム、 α -ラウロラクタム及びこれらの混合物が好ましい。

【0014】

上記、 α -ラクタムに、上述の炭素微粒子、アニオン重合触媒及び所望により助触媒を配合して混合し、金型に注入してアニオン重合させる。重合方法には特に限定は無いが、好ましくはモノマーキャスト法により行う。

アニオン重合触媒としては、公知の物を使用することができる。例としては、アルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム；アルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム；およびこれら金属の水素化物、例えば水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム；酸化物、例えば酸化ナトリウム、酸化カリウム；水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム；炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム；アルキル化物、例えばメチルナトリウム、エチルナトリウム、メチルカリウム、エチルカリウム；アルコキシド、例えばナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、カリウムエチラート；グリニャール化合物、例えばメチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド； α -ラクタムとの反応生成物、例えば α -ラクタムのナトリウム塩、及びカリウム塩；及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは水素化ナトリウムが使用される。

【0015】

該アルカリ触媒の添加量は、通常、 α -ラクタムと該触媒との合計を100モル%として、好ましくは0.05～10モル%、より好ましくは0.1～2モル%である。

【0016】

重合助触媒としては、ナイロンモノマーのアニオン重合において知られている重合助触媒の任意のものを使用することができ、各種イソシアネート化合物、尿素誘導体、アシルラクタム、及びこれらの混合物が挙げられる。例としては、トリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリイソシアネート、例えばポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート及びカルボジイミド変性ジイソシアネート、カルバミドラクタム、例えば1,6-ヘキサメチレンビスカルバミドカプロラクタム、及びN,N'-ジフェニル-p-フェニレンビスカルバミドカプロラクタム、N-アセチル- α -カプロラクタム、トリアリルイソシアヌレート、酸クロライド、例えばテレフタロイルクロリド、アジポイルクロリド及びセバコイルクロリド、ポリアシルラクタム、例えばアジポイルビスカプロラクタム及びテレフタロイルビスカプロラクタム、1,3-ジフェニル尿素等、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ジイソシアネート類及びカルバミドラクタム類が使用される。

【0017】

該多官能性助触媒の添加量は、 α -ラクタムと該重合助触媒との合計を100モル%として、0.02～4.0モル%、好ましくは0.1～2.0モル%である。

【0018】

重合温度は、使用するモノマーの融点以上で、かつ成形されるナイロンの融点以下であり、通常、120～200 の範囲内である。また重合所要時間は通常30分以内である。なお、本発明の成形体には、本発明の目的を損なわない範囲で、顔料、染料、補強剤、抗菌剤等の添加剤を配合してもよい。

【0019】

本発明の成形体は、さらに切削等の二次加工に付されて、種々の帯電防止用途の部品となる。該部品の例には、半導体関連製品製造工程のデバイス実装工程やテスト工程に用いられるデバイスガイド、シャトルポケット、ソケット、トレイ、ライナー、プレート等のハンドリング治具類が挙げられる他、帯電防止性能が要求される環境下で使用される搬送パレット、ハウジング、ローラー車輪、歯車、軸受、ガイド等の用途にも好適である。

10

実施例

以下、本発明を、実施例を参照して、より詳細に説明する。

【0020】

実施例及び比較例において下記の物質を使用した。

熱安定剤 No.

1. ジオクチルジフェニルアミン（キングインダストリー社製、NA-LUBE AO-110（商品名））
2. スチレン化ジフェニルアミン（川口化学工業（株）製、アンテージDDA（商品名））
3. オクチル化スチレン化ジフェニルアミン（川口化学工業（株）製、アンテージOD（商品名））
4. 4,4'-ビス（4-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（バイエル社製、Nugard 445（商品名））
5. N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（川口化学工業（株）製、アンテージ3C（商品名））
6. 1,3-ベンゼンジカルボキシアミド-N,N'-ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）（クラリアント社製、ナイロスタブ（商品名））
7. ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、IRGANOX 1010（商品名））
8. N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、IRGANOX 1098（商品名））
9. トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、IRGAFOS 168（商品名））
10. ジオクダデシル-3,3'-チオジプロピオネート（クラリアント社製、Hostanox SE4（商品名））

20

30

充填剤

- a. 昭和電工（株）製、人造黒鉛、UFGC30（商品名）
- b. 昭和電工（株）製、人造黒鉛、UFG10（商品名）
- c. エア・ウォーター・ベルパール（株）製、焼成フェノール樹脂、ベルパールCC-2000S（商品名）

40

【0021】

成形体の調製

ステンレス鋼のビーカーに無水のε-カプロラクタム2000gを採り、140～160 の温度に加熱し、これに重合助触媒のヘキサメチレンジイソシアネート11g、表1に示す各熱安定剤をε-カプロラクタムの総量に対して表1に示す重量部、及び予め140～160 の温度に加熱しておいた表1に示す充填剤を300g添加して混合した。一方、別のビーカーに、無水のε-カプロラクタムを1000gとり、これに重合触媒の水素化ナトリウム（油性63%）を6g加え、140～160 に調整した。そして両ビーカーの中身を混合して、15

50

0 に予熱された 30 mm × 250 mm × 400 mm の成形金型内に注入し、20 分間重合させてから取り出した。得られた成形体から、5 mm × 100 mm × 100 mm の体積抵抗率測定用及び引張試験用の試験片を採取し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0022】

(1) 体積抵抗率の測定方法

試験片を、エレクトロメータ R8340/A ((株)アドバンテスト製)を用い、JIS K6911 に準拠する二重電極法により測定を行った。

【0023】

(2) 引張強度の測定方法

(株)インテスコ製 225 型 精密万能材料試験機を用いて、ASTM D - 638 に準拠して測定した。

10

【0024】

(3) 耐熱性の評価

150 に設定された熱風オープン中に上述の試験片を 500 時間保持した後に、外観、体積抵抗率、引張強度保持率を評価した。外観は、クラックの有無を目視観察し、クラックの無いものを「A」、あるものを「X」とした。また、クラックが認められたものは、体積抵抗率及び引張強度の測定は行わなかった(表中、「-」で示した)。

【表 1】

	安定剤 No. (添加量[phr])	炭素系充填剤 (添加量[phr])	初期 体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	耐熱評価 (150°C, 500時間)		
				外観	体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	引張強度保持率 [%]
実施例1	No. 1 (1.0)	a (10)	2×10^{10}	A	4×10^{10}	95
実施例2	No. 2 (0.5)	a (10)	4×10^9	A	2×10^9	93
実施例3	No. 2 (0.5)	b (15)	9×10^5	A	7×10^5	98
実施例4	No. 2 (0.5)	c (20)	2×10^3	A	3×10^3	97
実施例5	No. 3 (0.8)	a (10)	3×10^9	A	4×10^9	97
実施例6	No. 4 (1.0)	a (10)	9×10^9	A	7×10^9	99
実施例7	No. 5 (0.75)	a (10)	5×10^9	A	4×10^9	96
比較例1	なし	a (10)	8×10^8	X	—	—
比較例2	No. 6 (0.5)	a (10)	3×10^{10}	A	不安定	84
比較例3	No. 2 (0.01)	a (10)	1×10^9	X	—	—
比較例4	No. 2 (3.2)	a (10)	9×10^{10}	A	不安定	81
比較例5	No. 7 (0.5)	a (10)	成形不良	X	—	—
比較例6	No. 8 (0.5)	a (10)	成形不良	X	—	—
比較例7	No. 9 (0.5)	a (10)	2×10^{12}	X	—	—
比較例8	No. 10 (0.5)	a (10)	3×10^{10}	X	—	—

【0025】

比較例 1 は、熱安定剤を含まず、体積抵抗率 8×10^8 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を有する。実施例の成形体の体積抵抗率は、いずれも、同比較例 1 の体積抵抗から $+10^2$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以下、即ち 8×10^{10} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以下であった。

比較例 2 は、ジフェニルアミン又は誘導体以外のアミン系の熱安定剤を配合したものである。抵抗率は、 8×10^{10} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以下であり、クラックも生じなかったが、熱エージング後の抵抗率が一定せず、又、引張強度の保持率も悪かった。

比較例 3 及び 4 は、本願発明の範囲外の量で熱安定剤を含むものである。比較例 3 は耐熱性が悪く、比較例 4 は、その体積抵抗率が比較例 1 の体積抵抗率から $+10^2$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 超大きかった。

フェノール系熱安定剤を含む比較例 7 及び 8 は、成形不良を来し、初期体積抵抗率の測定もできなかった。

比較例 7 はリン系の熱安定剤を使用したものであるが、体積抵抗率が顕著に増加した。

比較例 8 は、硫黄系の熱安定剤を使用したものである。初期抵抗率は小さいが、熱安定性に劣りクラックが発生した。

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明の成形体は、所定の熱安定剤を所定量で含むことにより、帯電防止性が損なわれることなく、耐熱性が向上されている。該成形体は、半導体製造工程のデバイス実装工程やテスト工程に用いられるデバイスガイド、シャトルポケット、ソケット、トレイ、ライナー、プレート等の用途に好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-269618(JP,A)
特開平09-012876(JP,A)
特開2004-182809(JP,A)
特開平11-246757(JP,A)
特開2003-012922(JP,A)
特開昭64-029428(JP,A)
特開2003-238800(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00 - 77/12
C08G 69/00 - 69/50