



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월08일
(11) 등록번호 10-1142813
(24) 등록일자 2012년04월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 77/12 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7019983
(22) 출원일자(국제) 2005년03월25일
심사청구일자 2009년12월21일
(85) 번역문제출일자 2006년09월27일
(65) 공개번호 10-2007-0004783
(43) 공개일자 2007년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/005515
(87) 국제공개번호 WO 2005/097905
국제공개일자 2005년10월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2004-00106612 2004년03월31일 일본(JP)
JP-P-2004-00206385 2004년07월13일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP08048768 A*
JP2000136295 A*
JP2004090609 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
테크노 폴리머 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1-9-2
- (72) 발명자
스미모토 노리후미
일본국 도쿄도 류오쿠 신토미 2초메 15반 5고, 테크노 폴리머가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인
하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 6 항

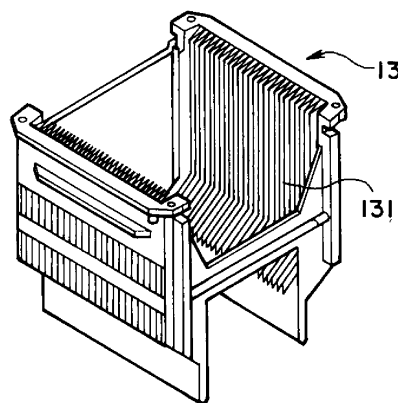
심사관 : 최승삼

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물 및 수지 성형체

(57) 요약

본 발명은, 아웃가스의 발생량이 매우 적고, 또한, 대전방지성이 우수한 성형체를 부여하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 열가소성 수지를 함유하고, 아웃가스량이 1500 μ g/g이하인 것을 특징으로 한다. 상기 조성물은, 표면 고유 저항 저감물질을 상기 열가소성 수지 100질량부에 대하여 0.1~70질량부 함유해도 좋다. 본 발명은, 열가소성 수지로서 스티렌계 수지를 함유하는 조성물에 있어서 바람직하다. 표면 고유 저항 저감물질은, 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트와, 폴리(알킬렌옥사이드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트를 포함해서 이루어지는 폴리아미드엘라스토머인 것이 바람직하다. 폴리아미드 엘라스토머는, 굴절율 1.5~1.53, 용점 130~160 $^{\circ}$ C, 용액 점도 1.35~1.70, 및, 표면 고유 저항 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ Ω 의 각 물성값을 구비하는 것이 바람직하다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

스티렌계 수지(A), 상기 스티렌계 수지(A) 100질량부에 대하여 0.1~70질량부의 표면 고유 저항 저감물질(B)을 함유해서 이루어지는 열가소성 수지 조성물로서,

상기 표면 고유 저항 저감물질(B)로서, 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트와, 폴리(알킬렌옥시드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트를 포함해서 이루어지는 폴리아미드 엘라스토머를 사용하고,

상기 스티렌계 수지(A)로서, 하기 성분(A1), 또는 하기 성분(A1) 및 하기 성분(A2)로 이루어지는 스티렌계 수지이고, 하기 비닐계 단량체(b)가 방향족 비닐 화합물, (메타)아크릴산에스테르화합물 및, 상기 비닐계 단량체(b) 전체를 100질량%로 하여 0~15질량%의 시안화 비닐화합물을 함유하는 것을 사용하는 것에 의해,

상기 열가소성 수지 조성물의 150℃, 30분에 있어서의 아웃가스량을 1000 μ g/g이하로 함과 동시에, 표면 고유 저항값을 1×10^{10} Ω 이하로 한 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

성분(A1): 고무질 중합체(a)의 존재하에, 방향족 비닐 화합물을 필수단량체성분으로 함유함과 동시에 시안화 비닐 화합물 및 (메타)아크릴산에스테르화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종을 함유하는 비닐계 단량체(b)를 중합하여 얻어지는 고무강화수지.

성분(A2): 고무질 중합체(a)의 부존재하에, 방향족 비닐 화합물을 필수단량체성분으로 함유함과 동시에 시안화 비닐 화합물 및 (메타)아크릴산에스테르화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종을 함유하는 비닐계 단량체(b)를 중합하여 얻어지는 공중합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 폴리아미드 엘라스토머가 굴절율 1.5~1.53, 융점 130~160℃, 용액 점도 1.35~1.7, 및, 표면 고유 저항 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ Ω 의 각 물성값을 구비하는 것임을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항 또는 제 5항에 기재된 열가소성 수지 조성물을 이용해서 성형된, 표면 고유 저항값이 1×10^{10} Ω 이하인 것을 특징으로 하는 수지 성형체.

청구항 8

제 7항에 있어서, 테이퍼 마모지수가 30미만인 것을 특징으로 하는 수지 성형체.

청구항 9

제 7항에 있어서, 반도체 관련 부품, 반도체 관련 기기, 액정 관련 부품 및 액정 관련 기기로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종이상을 수용하는 용기로서 이용되는 것을 특징으로 하는 수지 성형체.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 비닐계 단량체(b) 전체를 100질량%로 하여 30~95질량%의 (메타)아크릴산에스테르화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 아웃가스의 발생량이 매우 적고, 또한, 대전방지성, 내마모성, 내충격성, 투명성 등이 우수한 성형체를 부여하는 열가소성 수지 조성물, 및 본 열가소성 수지 조성물을 이용해서 이루어지는 성형체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은, 수지의 제조에 이용된 단량체 등의 불순물을 제거함으로써 종래에 없는 고도로 정제된 결과, 아웃가스의 발생량이 매우 저감된 열가소성 수지 조성물 및 그 성형체에 관한 것으로, 특히, 특정의 표면 고유 저항 저감물질을 배합함으로써 아웃가스의 발생량이 매우 저감된 열가소성 수지 조성물 및 그 성형체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 화학공업의 진보에 따라, 시장은 화학적, 물리적으로 우수한 특성을 갖는 공업재료를 요구하도록 되고 있다. 특히 전기?전자분야에 있어서는, 고순도로 정제된 수지가 필요로 되어 있다. 그러나 최근, 전기?전자부품을 수납 또는 반송하기 위한 플라스틱제의 용기로부터 휘발되는 가스(소위 「아웃가스」)에 의해, 상기 용기에 수용된 전기?전자부품이 손상을 입는다는 문제나, 수지의 성형시에 발생하는 아웃가스에 의해 성형틀이 오염되어, 성형품 외관이 나빠진다는 문제가 지적되고 있다.

[0003] 따라서, 예를 들면, 반도체 웨이퍼 등의 반송에 이용되는 웨이퍼 박스, 반도체 칩 등의 반송, 가공 등에 이용되는 칩 트레이 등의 성형에 이용되는 수지로서, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 순도가 높은 수지가 사용되고 있다. 또한, 수지에 따라서는, 대전되기 쉬운 성질을 갖고 있으므로, 정전기 장애의 문제가 발생하는 일이 있어, 상술의 분야에서의 사용에 제한이 발생하는 경우가 있었다.

[0004] 한편, ABS수지 등의 스티렌계 수지는, 성형가공성, 물리적 성질 및 기계적 성질이 우수하므로, 전기?전자분야, 가전분야 및 자동차분야 등에 폭넓게 사용되고 있다. 그러나, 이 스티렌계 수지도 상술의 아웃가스 발생의 문제, 정전기 장애의 문제를 갖고 있다.

[0005] 통상, 수지에는 미반응 단량체, 올리고머, 용매, 조제로서 배합된 화합물 및 이 조제에 유래되는 화합물 등의 불순물이 잔류되어 있고, 이들 불순물이 아웃가스를 구성하는 것으로 생각된다. 따라서, 아웃가스의 발생량을 저감시키기 위해서는, 이들 불순물을 제거하는 것이 필요하다고 생각된다. 이러한 불순물을 제거해서 수지를 정제하는 방법으로서 각종 방법이 알려져 있다. 예를 들면, 휘발성 물질을 중합체 물질의 수성 분산액으로부터 스트리핑하는 방법(하기 특허문헌7 참조), 라텍스를 작은 물방울로 분할하고, 스팀을 공급함으로써, 단량체를 휘발시키는 방법(하기 특허문헌8 참조), 탱크내에 증기를 유통시키고, 이 탱크의 벽면에 증기의 박막을 형성하는 동시에, 감압하에서 가열처리하고, 라텍스로부터 단량체를 제거하는 방법(하기 특허문헌9 참조) 등이 알려져 있다. 그러나, 이들 방법에서는, 수지가 고온에 장시간 노출되기 때문에, 품질이 열화되는 일이 있다.

[0006] 또한, 정전기 장애의 문제를 해결하기 위해서는, 대전방지제를 섞는 방법이 일반적으로 알려져 있지만, 이 방법에서는 표면 고유 저항값이 경시 변화되어 높아지므로, 대전방지 효과가 지속되지 않는다는 결점을 갖고 있다. 대전방지 효과의 지속성을 향상시키는 방법으로서, 폴리아미드 엘라스토머를 ABS수지 등의 스티렌계 수지에 배합하는 방법이 제안되고 있다(하기 특허문헌2, 3, 4 및 6 참조). 또한, 상기 스티렌계 수지에 첨가하는 대전방지제로서 리튬 화합물을 이용함으로써, 대전방지성을 더욱 향상시킬 수 있는 것도 알려져 있다(하기 특허문헌1 및 5 참조).

[0007] 이들 방법에 의해 스티렌계 수지의 대전방지성을 상당히 향상시킬 수는 있지만, 최근, 전기?전자분야에 있어서, 더욱 양호한 대전방지성이 요구되고 있다. 또한, 스티렌계 수지에 관해서도, 아웃가스의 발생이 고도로 억제된 것이 요구되고 있다. 또한, 스티렌계 수지 이외의 다른 열가소성 수지에 대해서도 같은 요구가 있다.

[0008] 특허문헌1: 일본 특허공개 평 5-163402호 공보

[0009] 특허문헌2: 일본 특허공개 평 5-163441호 공보

- [0010] 특허문헌3: 일본 특허공개 평 6-107884호 공보
- [0011] 특허문헌4: 일본 특허공개 평 6-220274호 공보
- [0012] 특허문헌5: 일본 특허공개 평 8-109327호 공보
- [0013] 특허문헌6: 일본 특허 제 3386612호 명세서
- [0014] 특허문헌7: 일본 특허공개 소 50-58184호 공보
- [0015] 특허문헌8: 일본 특허공개 소 43-6065호 공보
- [0016] 특허문헌9: 일본 특허공개 소 44-844호 공보

발명의 상세한 설명

- [0017] 본 발명은, 상기의 상황을 감안해서 이루어진 것이며, 미반응 단량체 등의 불순물을 제거함으로써 종래에 없는 고순도로 정제된, 아웃가스의 발생량이 매우 적은 열가소성 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명은, 아웃가스의 발생량이 매우 적고, 또한, 대전방지성, 내마모성, 내충격성, 투명성 등도 우수한 성형체를 부여하는 열가소성 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0019] 본 발명자는, 상기 목적하에 예의 연구한 결과, 열가소성 수지 조성물의 아웃가스량을 1500 $\mu\text{g/g}$ 이하로 한 경우에, 반도체 웨이퍼 등에 악영향을 주지 않는 전기전자부품의 수납 용기를 제공할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0020] 따라서, 본 발명의 하나의 국면에 의하면, 열가소성 수지(A)를 함유해서 이루어지는 열가소성 수지 조성물로서, 아웃가스량이 1500 $\mu\text{g/g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.
- [0021] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 표면 고유 저항 저감물질(B)을 상기 열가소성 수지(A) 100질량부에 대하여 0.1~70질량부 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 발명의 바람직한 실시형태에 의하면, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 열가소성 수지(A)로서 스티렌계 수지를 함유한다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 표면 고유 저항 저감물질로서는, 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트와, 폴리(알킬렌옥시드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트를 포함해서 이루어지는 폴리아미드 엘라스토머인 것이 바람직하다. 이러한 폴리아미드 엘라스토머를 열가소성 수지에 배합함으로써, 그 총휘발성 물질의 함유량을 특정량 이하로 저감시킬 수 있어, 아웃가스의 발생량이 저감될 뿐만 아니라, 대전방지성도 현저하게 향상되는 동시에, 내마모성, 내충격성, 투명성 등도 양호하게 유지된다.
- [0024] 또한, 상기 폴리아미드 엘라스토머는 굴절율 1.5~1.53, 용점 130~160 $^{\circ}\text{C}$, 용액 점도 1.35~1.70, 및, 표면 고유 저항 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ Ω 의 각 물성값을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0025] 이렇게 해서, 본 발명의 다른 국면에 의하면, 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트와, 폴리(알킬렌옥시드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트를 포함해서 이루어지는 폴리아미드 엘라스토머로서, 굴절율 1.5~1.53, 용점 130~160 $^{\circ}\text{C}$, 용액 점도 1.35~1.7, 및, 표면 고유 저항 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ Ω 의 각 물성값을 구비하는 것을 특징으로 하는 대전방지제가 제공된다.
- [0026] 또한, 본 발명의 또 다른 국면에 의하면, 상기 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 이용해서 성형된 표면 고유 저항값이 1×10^{11} Ω 이하인 수지 성형체가 제공된다.
- [0027] 상기 수지 성형체는 테이퍼 마모지수가 30미만인 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 수지 성형체는 반도체 관련 부품, 반도체 관련 기기, 액정 관련 부품 및 액정 관련 기기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 수용하는 용기로서 이용하는데에 바람직하다.
- [0029] (발명의 효과)
- [0030] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 고순도로 정제되어 있고, 아웃가스량이 1500 $\mu\text{g/g}$ 이하로 되어 있기 때문에,

반도체 관련 부품 등을 수용하는 용기 등의 각종 수지 성형체의 성형재료로서 바람직하게 이용되고, 조성물에 함유되는 불순물이 용기에 수용된 부품 등에 악영향을 끼칠 일이 없고, 동시에, 내마모성도 향상되기 때문에, 용기로부터 분진이 발생할 우려도 없다.

- [0031] 또한, 폴리아미드 엘라스토머 등의 표면 고유 저항 저감물질을 스티렌계 수지 등의 상기 열가소성 수지 조성물 100질량부에 대하여, 0.1~70질량부 함유시킨 경우에는, 아웃가스량을 용이하게 1500 $\mu\text{g/g}$ 이하, 1000 $\mu\text{g/g}$ 이하로 더욱 저감시키는 것이 가능해지는 동시에, 표면 고유 저항값을 1×10^{11} Ω 이하로 저감시키는 것이 가능해지고, 이렇게 해서 진에 등의 수지 성형체에의 부착을 충분히 억제할 수 있고, 또한 이 경우에서도, 내마모성, 내충격성, 투명성 등을 양호하게 유지할 수 있어, 전기·전자분야에서의 사용에 적합한 열가소성 수지 조성물 및 수지 성형체가 제공된다.
- [0032] 또한, 상기 폴리아미드 엘라스토머가 굴절율 1.5~1.53, 용점 130~160 $^{\circ}\text{C}$, 용액 점도 1.35~1.7, 및, 표면 고유 저항 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ Ω 의 각 물성값을 구비하는 것인 경우도, 진에 등의 수지 성형체에의 부착을 충분히 억제할 수 있어, 내마모성, 내충격성, 투명성 등을 양호하게 유지할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 이용해서 성형한 수지 성형체는, 표면 고유 저항을 1×10^{11} Ω 이하로 할 수 있어, 진에 등의 수지 성형체에의 부착을 충분히 억제할 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 수지 성형체의 테이퍼 마모지수가 30미만인 경우에는, 수지 성형체를 이동시키거나 했을 때의 마모를 억제할 수 있다.
- [0035] 또한, 수지 성형체가 반도체 관련 부품, 반도체 관련 기기, 액정 관련 부품 및 액정 관련 기기 중 적어도 1종을 수용하는 용기로서 이용되는 경우에는, 이들 부품 및 기기에서의 아웃가스의 부착에 의한 오염을 억제할 수 있다.

실시예

- [0040] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0041] 또한, 본 명세서에 있어서, 「(공)중합」 및 「(공)중합체」는 각각, 「단독중합」 및 / 또는 「공중합」, 및, 「단독 중합체」 및 / 또는 「공중합체」를 의미하고, 「(메타)아크릴」 및 「(메타)아크릴레이트」는 각각, 「아크릴」 및 / 또는 「메타크릴」, 및, 「아크릴레이트」 및 / 또는 「메타크릴레이트」를 의미한다.
- [0042] 본 발명의 열가소성 수지(A)로서는, 예를 들면, 스티렌계 수지, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르수지, 나일론6, 나일론66, 및 나일론46 등의 폴리아미드수지, 폴리카보네이트수지, 폴리염화비닐수지, 폴리염화비닐리덴수지, 불소수지, 폴리불화비닐리덴 중합체, 에틸렌-초산비닐 공중합체, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 액정 폴리머, 아크릴레이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 중합체는, 단독으로 또는 2종이상 조합해서 사용할 수 있다.
- [0043] 이들 중, 본 발명은 특히, 스티렌계 수지를 함유하는 열가소성 수지(A)에 적용하는데에 바람직하다. 스티렌계 수지와 다른 수지를 블렌드해서 사용하는 경우, 이 외의 수지의 배합량은, 스티렌계 수지 100질량부에 대하여, 5~200질량부가 바람직하고, 5~150질량부가 더욱 바람직하다.
- [0044] 상기 스티렌계 수지에는, 고무 강화 수지(A1) 및 / 또는 공중합체(A2)가 포함된다.
- [0045] 상기 고무 강화 수지(A1)는, 고무질 중합체(a)의 존재하에 방향족 비닐 화합물 및 필요에 따라 방향족 비닐 화합물과 공중합 가능한 다른 비닐 단량체를 함유하는 비닐계 단량체(b)를 중합해서 얻어진다.
- [0046] 상기 공중합체(A2)는, 고무질 중합체(a)의 부존재하에, 방향족 비닐 화합물 및 필요에 따라 방향족 비닐 화합물과 공중합 가능한 다른 비닐 단량체를 포함하는 비닐계 단량체(b)를 중합해서 얻어진다.
- [0047] 고무질 중합체(a)로서는, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부틸고무, 스티렌-부타디엔 공중합체(스티렌 함량 5~60 질량%가 바람직하다.), 스티렌-이소프렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌- α -올레핀-폴리엔 공중합체, 실리콘고무, 아크릴고무, 부타디엔-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체, 폴리이소프렌, 스티렌-부타디엔 블럭 공중합체, 스티렌-이소프렌 블럭 공중합체, 수소화 스티렌-부타디엔 블럭 공중합체, 수소화 부타디엔계 중합체, 에틸렌계 아이오노머 등을 들 수 있다. 상기 스티렌-부타디엔 블럭 공중합체 및 스티렌-이소프렌 블럭 공중합체에는, AB형, ABA형, 테이퍼형, 또는 레이디얼 텔레블럭형의 구조를 갖는 것 등이 함유된다. 또한, 수소화 부타디엔계 중합체는, 상기 블럭 공중합체의 수첨물 외에, 폴리스티렌 블

력과 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체의 블럭의 수첨물, 폴리부타디엔 중의 1,2-비닐 결합 함유량이 20질량%이하 인 블럭과 1,2-비닐 결합 함유량이 20질량%를 넘는 폴리부타디엔 블럭으로 이루어지는 중합체의 수소화물이 함유 된다. 고무질 중합체(a)로서는, 폴리부타디엔 및 에틸렌- α -올레핀 공중합체 등이 많이 이용된다. 이들 고무질 중합체(a)는 1종만 이용해도 좋고, 2종이상을 이용해도 좋다.

[0048] 유화중합으로 (a)성분을 얻는 경우, 상기 고무질 중합체의 겔 함율은, 특별히 한정되지 않지만, 겔 함율은, 바람직하게는 98질량%이하이며, 더욱 바람직하게는 40~98질량%이다. 이 범위에 있어서, 특히 내충격성이 우수한 성형체를 부여하는 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0049] 또한, 상기 겔 함율은 이하에 나타내는 방법에 의해 구할 수 있다. 즉, 고무질 중합체 1g을 톨루엔 100ml에 투입하고, 실온에서 48시간 정치(靜置)한 뒤, 100메시의 금망(질량을 W_1 그램으로 한다)으로 여과한 톨루엔 불용분 과 금망을 80℃에서 6시간 진공 건조시켜 칭량(질량 W_2 그램으로 한다)하고, 하기식(1)에 의해 산출한다.

[0050] 겔 함율(질량%) = $[(W_2(g) - W_1(g)) / 1(g)] \times 100 \dots (1)$

[0051] 겔 함율은, 고무질 중합체의 제조시에 분자량 조절제의 종류 및 양, 중합시간, 중합온도, 중합 전하율 등을 적당하게 설정함으로써 조정된다.

[0052] 상기 비닐계 단량체(b)를 구성하는 방향족 비닐 화합물로서는, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 히드록시 스티렌, 브롬스티렌 등의 할로겐화 스티렌 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다. 또한, 이들 중, 스티렌, α -메틸스티렌이 바람직하다.

[0053] 방향족 비닐 화합물과 공중합 가능한 다른 비닐 단량체로서는, 시안화 비닐 화합물, (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 말레이미드 화합물, 및 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 비닐계 단량체(b)는, 방향족 비닐 화합물을 필수 단량체 성분으로 하고, 이것에, 필요에 따라, 시안화 비닐 화합물, (메타)아크릴산 에스테르 화합물 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종이상이 단량체 성분으로서 병용되고, 또한 필요에 따라, 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물의 적어도 1종이 단량체 성분으로서 병용된다. 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물로서는, 불포화 산화합물, 에폭시기 함유 불포화 화합물, 수산기 함유 불포화 화합물, 옥사졸린기 함유 불포화 화합물, 산무수물기 함유 불포화 화합물, 치환 또는 비치환의 아미노기 함유 불포화 화합물 등을 들 수 있다. 상기 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물은 1종 단독으로, 또는 2종이상 조합해서 사용할 수 있다.

[0054] 여기에서 사용되는 시안화 비닐 화합물로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다. 시안화 비닐 화합물을 사용하면, 내약품성이 부여된다. 시안화 비닐 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은 (b)성분 전체를 100질량%로 해서, 통상 10~40질량%, 바람직하게는 15~35질량%이며, 고도인 내약품성이 필요한 경우에는 20~60질량%, 바람직하게는 25~50질량%, 아웃가스 발생량을 매우 낮게 하고 싶은 경우에는 0~15질량%, 바람직하게는 0~10질량%이다.

[0055] (메타)아크릴산 에스테르 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 알킬에스테르를 들 수 있고, 구체적으로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르, 및 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트 및 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 메타크릴산 에스테르 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 사용할 수 있다. (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 사용하면, 투명성이 부여되고, 또한 표면 경도가 향상되므로 바람직하다. (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은, (b)성분 전체를 100질량%로 해서, 바람직하게는 1~93질량%, 더욱 바람직하게는 2~85질량%, 특히 바람직하게는 5~80질량%이다. 또한, 투명성을 부여하기 위해서는, (A1)성분 중의 (a)성분 및 (b)성분 및 (A2)성분의 굴절율을 같게 하거나, 근접시킬 필요가 있다. 예를 들면, (a)성분으로서 폴리부타디엔 등의 디엔계 고무질 중합체를 사용하는 경우에는, (메타)아크릴산 에스테르 화합물의 사용량은, (b)성분 전체를 100질량%로 해서, 바람직하게는 30~95질량%, 더욱 바람직하게는 40~90질량%, 특히 바람직하게는 50~85질량%이다.

[0056] 말레이미드 화합물로서는, 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-부틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실 말레이미드 등의 α, β -불포화 디카르복실산의 말레이미드 화합물을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 사용할 수 있다. 또한, 말레이미드 단위를 도입하기 위해서, 무수 말레인산을 공중합시키고, 후에 이미드화해도 좋다. 말레이미드 화합물을 사용하면, 내열성이 부여된다. 말레이미드 화합물을 사용하는 경

우, 그 사용량은 (b)성분 전체를 100질량%로 해서, 바람직하게는 1~60질량%, 더욱 바람직하게는 5~50질량%이다.

- [0057] 불포화 산화합물로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 계피산 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다.
- [0058] 에폭시기 함유 불포화 화합물로서는, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다.
- [0059] 수산기 함유 불포화 화합물로서는, 히드록시스티렌, 3-히드록시-1-프로펜, 4-히드록시-1-부텐, 시스-4-히드록시-2-부텐, 트랜스-4-히드록시-2-부텐, 3-히드록시-2-메틸-1-프로펜, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다.
- [0060] 옥사졸린기 함유 불포화 화합물로서는, 비닐옥사졸린 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다.
- [0061] 산무수물기 함유 불포화 화합물로서는, 무수 말레인산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다.
- [0062] 치환 또는 비치환의 아미노기 함유 불포화 화합물로서는, 아크릴산 아미노에틸, 아크릴산 프로필아미노에틸, 메타크릴산 아미노메틸, 메타크릴산 아미노에틸, 메타크릴산 아미노프로필, 메타크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 페닐아미노에틸, N-비닐디에틸아민, N-아세틸비닐아민, 아크릴아민, 메타크릴아민, N-메틸아크릴아민, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, p-아미노스티렌, 그 밖의 아미노스티렌 등이 있고, 이들은 1종 단독으로, 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다.
- [0063] 상기 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물을 사용한 경우, 스티렌계 수지와 다른 폴리머를 블렌드했을 때, 양자의 상용성을 향상시킬 수 있다. 이러한 효과를 달성하기 위해서 바람직한 단량체는, 에폭시기 함유 불포화 화합물, 카르복실기 함유 불포화 화합물, 및 수산기 함유 불포화 화합물이며, 더욱 바람직하게는 수산기 함유 불포화 화합물이며, 특히 바람직하게는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트이다.
- [0064] 상기 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물의 사용량은, 이들의 합계량으로, (b)성분 전체를 100질량%로 해서, 0.1~20질량%가 바람직하고, 0.1~10질량%가 더욱 바람직하다.
- [0065] 비닐계 단량체(b) 중의 방향족 비닐 화합물 이외의 단량체의 사용량은, 비닐 단량체(b)의 합계를 100질량%로 한 경우, 통상 98질량%이하, 바람직하게는 5~95질량%, 보다 바람직하게는 10~80질량%, 보다 더 바람직하게는 10~60질량%, 특히 바람직하게는 10~40질량%이다. 비닐계 단량체(b)를 구성하는 단량체의 바람직한 조합은, (i) 방향족 비닐 화합물/시안화 비닐 화합물, (ii) 방향족 비닐 화합물/(메타)아크릴산 에스테르 화합물, (iii) 방향족 비닐 화합물/시안화 비닐 화합물/(메타)아크릴산 에스테르 화합물, (iv) 방향족 비닐 화합물/말레이미드 화합물/시안화 비닐 화합물, 및, (v) 방향족 비닐 화합물/2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트/시안화 비닐 화합물을 들 수 있다. 비닐계 단량체(b)를 구성하는 단량체의 보다 바람직한 조합은, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/메타크릴산메틸, 스티렌/아크릴로니트릴/메타크릴산메틸, 스티렌/아크릴로니트릴/글리시딜메타크릴레이트, 스티렌/아크릴로니트릴/2-히드록시에틸메타크릴레이트, 스티렌/아크릴로니트릴/(메타)아크릴산, 스티렌/N-페닐말레이미드, 스티렌/메타크릴산메틸/시클로헥실말레이미드 등이며, 고무질 중합체(a)의 존재하에 중합되는 단량체의 특히 바람직한 조합은, 스티렌/아크릴로니트릴=65/45~90/10(질량비), 스티렌/메타크릴산메틸=80/20~20/80(질량비), 스티렌/아크릴로니트릴/메타크릴산메틸이며, 스티렌량이 20~80질량%, 아크릴로니트릴 및 메타크릴산메틸의 합계가 20~80질량%의 범위에서 임의의 것이다.
- [0066] 상기 (A1)성분은 공지의 중합법, 예를 들면 유화중합, 괴상중합, 용액중합, 현탁중합 및 이들을 조합시킨 중합법으로 제조할 수 있다. 이들 중, 상기 (A1)성분의 바람직한 중합법은 유화중합 및 용액중합이다.
- [0067] 유화중합으로 제조하는 경우, 중합개시제, 연쇄이동제, 유화제 등이 이용되지만, 이들은 공지의 것을 모두 사용할 수 있다.
- [0068] 중합개시제로서는, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 과황산칼륨, 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.
- [0069] 또한 중합개시 조제로서, 각종 환원제, 함당 피롤린산철 처방, 술폭시레이트 처방 등의 레독스계를 이용하는 것

이 바람직하다.

- [0070] 연쇄이동체로서는, 옥틸메르캡탄, n-도데실메르캡탄, t-도데실메르캡탄, n-헥실메르캡탄, 테르피놀렌류 등을 들 수 있다.
- [0071] 유화제로서는, 도데실벤젠술포산나트륨 등의 알킬벤젠술포산염, 라우릴황산나트륨 등의 지방족 술포산염, 라우릴산칼륨, 스테아린산칼륨, 올레인칼륨, 팔미틴산칼륨 등의 고급 지방산염, 로진산칼륨 등의 로진산염 등을 이용할 수 있다.
- [0072] 또한, 유화중합에 있어서, 고무질 중합체(a) 및 비닐계 단량체(b)의 사용방법은, 고무질 중합체(a) 전체량의 존재하에 비닐계 단량체(b)를 일괄 첨가해서 중합해도 좋고, 또는, 분할 혹은 연속 첨가해서 중합해도 좋다. 또한, 고무질 중합체(a)의 일부를 중합 도중에서 첨가해도 좋다.
- [0073] 유화중합후, 얻어진 라텍스는 통상, 응고제에 의해 응고시키고, 수세, 건조시킴으로써, 본 발명의 (A1)성분 분말을 얻는다. 이 때, 유화중합으로 얻은 2종이상의 (A1)성분의 라텍스를 적당하게 블렌드한 후, 응고해도 좋다. 여기에서 사용되는 응고제로서는, 염화칼슘, 황산마그네슘, 염화마그네슘 등의 무기염, 또는 황산, 염산, 초산, 구연산, 말산 등의 산을 이용할 수 있다.
- [0074] 용액중합에 의해 (A1)성분을 제조하는 경우에 이용할 수 있는 용제는, 통상의 라디칼 중합에서 사용되는 불활성 중합용매이며, 예를 들면, 에틸벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소, 메틸에틸케톤, 아세톤 등의 케톤류, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0075] 중합온도는, 바람직하게는 80~140℃, 더욱 바람직하게는 85~120℃의 범위이다.
- [0076] 중합시, 중합개시제를 사용해도 좋고, 중합개시제를 사용하지 않고, 열중합으로 중합해도 좋다. 중합개시제로서는, 케톤퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 하이드로퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 등이 바람직하게 이용된다.
- [0077] 또한, 연쇄이동체를 이용하는 경우, 예를 들면 메르캡탄류, 테르피놀렌류, α-메틸스티렌다이머를 이용할 수 있다.
- [0078] 또한, 피상중합, 현탁중합으로 제조하는 경우, 용액중합에 있어서 설명한 중합개시제, 연쇄이동제 등을 이용할 수 있다.
- [0079] 또한, 고무질 중합체(a)의 존재하에 비닐계 단량체(b)를 중합해서 얻어지는 중합체 성분에는, 통상, 상기 비닐계 단량체(b)가 고무질 중합체(a)에 그래프트 공중합된 공중합체와 고무질 중합체에 그래프트되어 있지 않은 미 그래프트 성분[상기 비닐계 단량체(b)끼리의 (공)중합체]이 함유된다.
- [0080] 상기 (A1)성분의 그래프트율은, 바람직하게는 5~200질량%, 더욱 바람직하게는 20~200질량%, 보다 더 바람직하게는 30~150질량%, 특히 바람직하게는 40~120질량%이며, 그래프트율은 하기식(2)에 의해 구할 수 있다.
- [0081] 그래프트율(질량%)= $\frac{(T-S)}{S} \times 100 \dots (2)$
- [0082] 상기 식(2) 중, T는 (A1)성분 1g을 아세톤(단, 고무질 중합체(a)가 아크릴계 고무를 사용한 것인 경우, 아세토니트릴) 20ml에 투입하고, 진탕기에 의해 2시간 진탕한 후, 원심분리기(회전수; 23,000rpm)로 60분간 원심분리하고, 불용분과 가용분을 분리해서 얻어지는 불용분의 질량(g)이며, S는 (A1)성분 1g에 함유되는 고무질 중합체의 질량(g)이다.
- [0083] 또한, 상기 (A1)성분의 아세톤(단, 고무질 중합체(a)가 아크릴계 고무를 사용한 것인 경우, 아세토니트릴) 가용분의 극한점도 $[\eta]$ (용매로서 메틸에틸케톤을 사용하고, 30℃에서 측정)는, 통상 0.2~1.5dl/g, 바람직하게는 0.2~1.2dl/g, 더욱 바람직하게는 0.2~1.0dl/g, 특히 바람직하게는 0.3~0.8dl/g이다.
- [0084] 상기 (A1)성분 중에 분산되는 그래프트화 고무질 중합체 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 500~30,000Å, 더욱 바람직하게는 1,000~20,000Å, 특히 바람직하게는, 1,500~8,000Å의 범위이다. 평균 입경은, 전자현미경을 이용하는 공지의 방법으로 측정할 수 있다.
- [0085] 상기 고무질 중합체(a)의 사용량은, 성분(A1) 전체를 100질량%로 한 경우, 통상 3~90질량%, 바람직하게는 3~80질량%, 내충격성의 면으로부터는 바람직하게는 3~70질량%, 더욱 바람직하게는 5~60질량%, 특히 바람직하게는 10~40질량%이다. 또한, 상기 고무질 중합체(a)의 사용량의 본 발명의 열가소성 수지 조성물(A) 전체에 대한 비율은, 열가소성 수지 조성물(A) 전체를 100질량%로 해서, 내충격성의 면으로부터 바람직하게는 1~50질량%, 더욱

바람직하게는 3~40질량%, 보다 더 바람직하게는 5~30질량%, 특히 바람직하게는 10~20질량% 정도이다.

- [0086] 본 발명에 있어서, 스티렌계 수지는 성분(A1) 단독, 성분(A2) 단독, 성분(A1)과 성분(A2)의 혼합물 중 어느 것이어도 좋지만, 아웃가스를 저감시키기 위해서는 성분(A1) 단독으로 구성하는 편이 좋은 경우가 있고, 특히, 비닐계 단량체(b)로서 방향족 비닐 화합물과 (메타)아크릴산에스테르 화합물을 조합해서 이용하는 경우에 성분(A1) 단독으로 구성하는 것이 바람직하다. 이렇게 해서 스티렌계 수지를 성분(A1) 단독으로 구성하는 경우, 고무질 중합체(a)의 사용량은, 상기와 같다.
- [0087] 성분(A2)의 공중합체를 구성하는 비닐계 단량체(b)로서는, 상기 비닐계 단량체(b)로서 열거한 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물, (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 말레이미드 화합물, 및, 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물 등을 모두 사용할 수 있다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종이상을 조합해서 이용할 수 있다. 통상은, 방향족 비닐 화합물을 필수 단량체 성분으로 하고, 이것에 필요에 따라, 시안화 비닐 화합물, (메타)아크릴산에스테르 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종이상을 단량체 성분으로서 병용할 수 있고, 또한 필요에 따라, 기타 각종 관능기 함유 불포화 화합물의 적어도 1종을 단량체 성분으로서 병용할 수 있다.
- [0088] 고무 강화 수지와 다른 폴리머를 블렌드한 경우에는, 양자의 상용성을 향상시키기 위해서, 관능기 함유 불포화 화합물로서, 에폭시기 함유 불포화 화합물, 카르복실기 함유 불포화 화합물 또는 수산기 함유 불포화 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 수산기 함유 불포화 화합물이며, 특히 바람직하게는 2-히드록실에틸(메타)아크릴레이트이다.
- [0089] 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물, (메타)아크릴산에스테르 및 말레이미드 화합물의 (A2)성분 중의 바람직한 사용량은, 상기 (A1)성분의 비닐계 단량체(b) 성분 중의 사용량과 달라도 좋지만, 동일한 쪽이 바람직하다.
- [0090] 바람직한 공중합체(A2)의 단량체의 조합으로서는, (i) 방향족 비닐 화합물/시안화 비닐 화합물, (ii) 방향족 비닐 화합물/(메타)아크릴산알킬에스테르, (iii) 방향족 비닐 화합물/시안화 비닐 화합물/(메타)아크릴산알킬에스테르, (iv) 방향족 비닐 화합물/말레이미드 화합물/시안화 비닐 화합물, 및, (v) 방향족 비닐 화합물/2-히드록실에틸(메타)아크릴레이트/시안화 비닐 화합물을 들 수 있다.
- [0091] 공중합체(A2)는, 상기 비닐계 단량체(b)의 중합을 고무질 중합체의 비준재하에 행하는 이외, 상기 고무 강화 수지(A1)와 같은 방법에 의해 제조할 수 있고, 바람직한 중합법은 괴상중합, 용액중합, 현탁중합, 및 유화중합이다.
- [0092] 공중합체(A2)는 단일조성의 공중합체이여도 좋고, 조성이 다른 2종이상의 공중합체의 블렌드이여도 좋다.
- [0093] 공중합체(A2)의 고유점도(메틸에틸케톤 중, 30℃에서 측정)는, 통상 0.2~1.5이며, 바람직하게는 0.3~1.3dl/g, 보다 바람직하게는 0.4~1.0dl/g, 특히 바람직하게는 0.4~0.8dl/g이다. 이 고유점도는 연쇄이동제, 중합시간, 중합온도 등에 의해 제어할 수 있다.
- [0094] 상기 성분(A1) 및 상기 성분(A2)은 통상, 분말상 또는 펠릿상으로 사용된다. 상기 성분(A1)과 상기 성분(A2)을 혼합해서 이용하는 경우, 이들 혼합방법은 특별히 한정되지 않고, 각각 분말 또는 펠릿상의 상기 성분(A1)과 상기 성분(A2)을 드라이 블렌드해서 혼합해도 좋다. 또한, 각각 분말 또는 펠릿상의 상기 성분(A1)과 상기 성분(A2)을 혼련용 롤, 니더, 압출기 등에 의해 용융혼련해서 혼합해도 좋다. 또한, 드라이 블렌드하고, 그 후, 용융혼련해도 좋다. 또한, 분말 또는 펠릿의 혼합시에 하기 성분(B), 다른 수지, 및 산화방지제 등의 첨가제 등을 배합할 수도 있다. 또한, 이 혼합과 연속해서 성형체를 성형해도 좋고, 혼합과 성형을 별도공정으로 해도 좋다.
- [0095] 본 발명에 의하면, 열가소성 수지 조성물의 표면 고유 저항은, 상기 조성물에 표면 고유 저항 저감물질(B)을 배합함으로써 저하시킬 수 있다. 이 표면 고유 저항 저감물질로서는, 폴리아미드 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 도전성 카본블랙, 도전성 카본파이버 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아미드 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머 등의 경우, 염화리튬, 브롬화리튬 등의 리튬 화합물을 첨가함으로써, 표면 고유 저항을 보다 저감시킬 수 있다. 표면 고유 저항 저감물질로서는, 폴리아미드 엘라스토머 및 폴리에스테르 엘라스토머가 바람직하다. 특히 바람직하게는 폴리아미드 엘라스토머이다. 이들 표면 고유 저항 저감물질은 1종만 이용해도 좋고, 2종이상을 이용해도 좋다.
- [0096] 상기 표면 고유 저항 저감물질(B)의 배합량은 열가소성 수지(A) 100질량부에 대하여, 통상 0.1~70질량부, 바람직하게는 1~60질량부, 더욱 바람직하게는 2~50질량부, 특히 바람직하게는 5~40질량부이다. (B)성분이 0.1질량부

미만에서는 표면 고유 저항값의 저감효과 또는 대전방지 성능이 뒤떨어지는 일이 있고, 한편 70질량부를 넘으면 강성 등이 저하되는 일이 있다.

- [0097] 본 발명에서 성분(B)으로서 이용되는 폴리아미드 엘라스토머로서는, 대표적으로는, 폴리아미드로 이루어지는 하드 세그먼트(X)와, 폴리(알킬렌옥시드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트(Y)를 포함해서 이루어지는 블록 공중합체를 들 수 있다.
- [0098] 하드 세그먼트(X)로서 이용되는 폴리아미드 성분은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 디아민과 디카르복실산의 반응에 의해 생성되는 폴리아미드; 락탐류의 개환중합에 의해 생성되는 폴리아미드; 아미노카르복실산의 반응에 의해 생성되는 폴리아미드; 이들 폴리아미드의 생성에 이용되는 단량체를 공중합시켜서 이루어지는 폴리아미드; 이들 폴리아미드의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0099] 디아민과 디카르복실산의 반응에 의해 생성되는 폴리아미드로서는, 예를 들면, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,3,4 혹은 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,3 혹은 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민 등의 지방족 디아민, 지환족 디아민 또는 방향족 디아민과, 아디핀산, 수베린산, 세바신산, 시클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산 등의 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산 또는 방향족 디카르복실산의 반응에 의해 생성되는 폴리아미드를 들 수 있다. 이러한 폴리아미드로서는, m+n이 12이상인 나일론 mn염을 들 수 있다. 구체적으로는, 나일론6,6, 나일론6,10, 나일론6,12, 나일론11,6, 나일론11,10, 나일론12,6, 나일론11,12, 나일론12,6, 나일론12,10, 나일론12,12 등의 나일론염을 들 수 있다.
- [0100] 락탐류의 개환중합에 의해 생성되는 폴리아미드로서는, 예를 들면, 탄소수가 6이상인 락탐류를 개환중합시켜서 이루어지는 폴리아미드를 들 수 있다. 이 탄소수가 6이상인 락탐류로서는, 카프로락탐 및 라우로락탐 등을 들 수 있다.
- [0101] 아미노카르복실산의 반응에 의해 생성되는 폴리아미드로서는, 예를 들면, 탄소수가 6이상인 아미노카르복실산을 반응시켜서 이루어지는 폴리아미드를 들 수 있다. 이 탄소수가 6이상인 아미노카르복실산으로서, ω-아미노카프론산, ω-아미노에난산, ω-아미노카프릴산, ω-아미노베르곤산, ω-아미노카프린산, 11-아미노운데카산 및 12-아미노도데칸산 등을 들 수 있다.
- [0102] 하드 세그먼트(X)의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 수평균 분자량이 500~10,000, 특히 500~5,000인 것이 바람직하다. 또한, 하드 세그먼트(X)는 직쇄상이어도, 또는 분기상이어도 좋다.
- [0103] 본 발명에 있어서는, 표면 고유 저항을 저감시킬 뿐만 아니라, 열가스성 수지 중의 유해한 아웃가스를 용이하게 저감시킬 수 있는 점에서, 하드 세그먼트(X)로서, 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트(X)를 이용하는 것이 바람직하다. 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트(X)로서는, 예를 들면, 락탐류의 개환중합에 의해 도입되는 폴리아미드, 및, 아미노카르복실산으로부터 도입되는 폴리아미드를 들 수 있다.
- [0104] 락탐류의 개환중합에 의해 도입되는 폴리아미드로서는, 탄소수가 12인 락탐류를 개환중합시켜서 이루어지는 폴리아미드를 들 수 있다. 이 탄소수가 12인 락탐류로서는, 구체적으로는, 라우로락탐을 들 수 있다.
- [0105] 아미노카르복실산으로부터 도입되는 폴리아미드로서는, 예를 들면, 탄소수가 12인 아미노카르복실산을 반응시켜서 이루어지는 폴리아미드를 들 수 있다. 이 탄소수가 12인 아미노카르복실산으로서, 구체적으로는 12-아미노도데칸산을 들 수 있다.
- [0106] 소프트 세그먼트(Y)로서 사용되는 폴리(알킬렌옥시드)글리콜 성분으로서, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(1,2 또는 1,3-프로필렌옥시드)글리콜, 폴리(테트라메틸렌옥시드)글리콜, 폴리(헥사메틸렌옥시드)글리콜, 폴리에틸렌옥시드, 폴리프로필렌옥시드, 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드의 블록 또는 랜덤 공중합체, 에틸렌옥시드와 테트라히드로푸란의 블록 또는 랜덤 공중합체, 비스페놀A 등의 비스페놀류의 알킬렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 이들 글리콜 성분 중에서는, 우수한 대전방지성을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 또는, 비스페놀류의 에틸렌옥시드 부가물이 바람직하다. 또한, 폴리(알킬렌옥시드)글리콜의 양 말단이 아미노화 또는 카르복실화되어 있어도 좋다. 또한, 소프트 세그먼트(Y)는 직쇄상이어도, 또는 분기상이어도 좋다.
- [0107] 상기 하드 세그먼트(X)와 소프트 세그먼트(Y)성분의 결합은, 소프트 세그먼트(Y)의 말단에 대응된 에스테르 결합 또는 아마이드 결합 등으로 행할 수 있지만, 이 결합시에 디카르복실산 및 디아민 등의 제3성분을 이용할 수 있다.
- [0108] 상기 제3성분으로서 이용하는 디카르복실산으로서, 대표적으로는 방향족, 지환족 또는 지방족 디카르복실산을

이용할 수 있다. 방향족 디카르복실산으로서는, 예를 들면 탄소수 4~20인 것을 들 수 있고, 구체적으로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 디페닐-4,4-디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 3-술포이소프탈산나트륨 등을 들 수 있다. 지환족 디카르복실산으로서는 구체적으로는, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 디시클로헥실-4,4-디카르복실산 등을 들 수 있다. 지방족 디카르복실산으로서는 구체적으로는, 숙신산, 옥살산, 아디핀산, 세바신산, 도데칸디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로, 또는, 2종이상 조합해서 사용할 수 있다. 이들 중, 특히 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 세바신산, 아디핀산, 도데칸디카르복실산이 중합성, 색조, 및 물성의 점에서 바람직하게 이용된다.

[0109] 또한, 이 제3성분으로서 이용하는 디아민으로서는, 대표적으로는 방향족, 지환족 또는 지방족 디아민을 이용할 수 있다. 방향족 디아민으로서는 구체적으로는, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐에테르, 디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다. 지환족 디아민으로서는 구체적으로는, 피페라진, 디아미노디시클로헥실메탄, 시클로헥실디아민 등을 들 수 있다. 지방족 디아민으로서는 구체적으로는, 헥사메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 옥타메틸렌디아민 등의 탄소수 2~12인 것을 들 수 있다. 이들 디아민은 1종만 이용해도 좋고, 2종이상을 이용해도 좋다. 이들 디아민 중, 바람직한 것은 헥사메틸렌디아민이다.

[0110] 소프트 세그먼트(Y)의 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, 수평균 분자량으로 바람직하게는 200~20,000, 더욱 바람직하게는 300~10,000, 특히 바람직하게는 300~4,000이다.

[0111] 상기 폴리아미드 엘라스토머에 있어서의 하드 세그먼트(X)와 소프트 세그먼트(Y)의 비율(X/Y)은 통상 10/90~95/5이며, 20/80~90/10인 것이 바람직하고, 30/70~70/30(질량%)인 것이 더욱 바람직하고, 보다 더 바람직하게는 40/60~60/40, 특히 바람직하게는 45/55~55/45이다. 하드 세그먼트 비율이 10질량%미만이면, 열가소성 수지(A)와의 상용성이 뒤떨어져, 성형품 외관 불량, 충격 강도의 저하가 일어나는 일이 있고, 95질량%를 넘으면 제전성능이 저하되는 일이 있다.

[0112] 또한 제전성능과 투명성을 고려하면, 폴리아미드 엘라스토머의 굴절율은 1.500~1.530이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.510~1.520이다. 1.500미만이면, 제전성능, 투명성이 저하된다. 1.530을 넘으면, 열가소성 수지(A)와의 상용성이 뒤떨어져, 성형품 외관, 충격 강도, 투명성이 저하되는 일이 있다.

[0113] 또한, 폴리아미드 엘라스토머의 용점은 130~160℃가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 140~150℃이다. 130℃미만 및 160℃이상 중 어느 것의 경우나, 열가소성 수지(A)와의 상용성이 뒤떨어지기 때문에, 충격 강도가 저하되고, 또한 성형품 외관도 뒤떨어지는 일이 있다.

[0114] 또한, 폴리아미드 엘라스토머의 용액 점도(용매로서 포름산 사용)는 1.35~1.70이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.40~1.60, 특히 바람직하게는 1.45~1.55이다. 1.35미만 및 1.70이상 중 어느 것의 경우나, 열가소성 수지(A)와의 상용성이 뒤떨어지기 때문에, 충격 강도가 저하되고, 또한 성형품 외관도 뒤떨어지는 일이 있다.

[0115] 또한, 폴리아미드 엘라스토머의 표면 고유 저항값은 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11} \Omega$ 의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위 외이면, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 표면 고유 저항값이 발현되기 어려워지는 일이 있다.

[0116] 폴리아미드 엘라스토머의 합성법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 일본 특허공고 소 56-45419호 공보, 일본 특허공개 소 55-133424호 공보 등에 있어서 개시되어 있는 방법을 채용할 수 있다.

[0117] 또한, 일본 특허 제 3386612호 명세서의 기재에 따라서, 폴리아미드 엘라스토머로서, 그 중합전, 중합중 혹은 중합후 엘라스토머의 분리/회수전에 칼륨 화합물을 존재시켜서 제조된 것을 사용할 수도 있다. 이 경우, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 충격 강도를 저하시키지 않고, 대전방지성능을 향상시킬 수 있다. 칼륨 화합물의 사용량은, 폴리아미드 엘라스토머 중에 칼륨 원자환산으로 10~50,000ppm, 바람직하게는 20~3,000ppm, 더욱 바람직하게는 50~1,000ppm이다. 그 사용량이 10ppm미만에서는 대전방지효과의 향상이 적은 경우가 있고, 한편 50,000ppm을 넘으면 성형품의 표면 외관이 뒤떨어지는 경우가 있다.

[0118] 또한, 폴리아미드 엘라스토머는 염화리튬, 브롬화리튬 등의 리튬 화합물을 함유해도 좋고, 이 경우 표면저항을 보다 저감시킬 수 있다. 또한, 리튬 화합물에 첨가하거나 또는 대신에, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리토류 금속, 및 이들의 유기산염, 술포산염, 무기산염 및 할로겐화물 등으로부터 선택된 적어도 1종을 사용해도 좋다. 또한, 이들 금속 화합물은, 폴리아미드 엘라스토머의 중합시 혹은 중합후 또는 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 제조할 때에 배합해도 좋다.

[0119] 폴리에스테르 엘라스토머로서는, 디카르복실산과 디히드록시 화합물의 중축합, 옥시카르복실산의 중축합, 락톤

화합물의 개환 중축합, 및 이들 화합물의 혼합물의 중축합 등에 의해 생성되는 폴리에스테르 엘라스토머를 이용할 수 있다. 이 폴리에스테르 엘라스토머는, 호모폴리에스테르 엘라스토머이여도 좋고, 코폴리에스테르 엘라스토머이여도 좋다.

- [0120] 디카르복실산으로서, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐에탄디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 아디핀산 및 세바신산, 및 이들 디카르복실산의 알킬, 알콕시 또는 할로겐 치환체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 디카르복실산은 에스테르 형성 가능한 유도체, 예를 들면, 디메틸에스테르 등의 저급 알코올에스테르로서 이용할 수도 있다. 이들 디카르복실산은 1종만 이용해도 좋고, 2종이상을 이용해도 좋다.
- [0121] 디히드록시 화합물로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 부텐디올, 하이드로퀴논, 레조르신, 디히드록시디페닐에테르, 시클로헥산디올, 하이드로퀴논, 레조르신, 디히드록시디페닐에테르, 시클로헥산디올 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 및 폴리옥시알킬렌글리콜 및 그 알킬, 알콕시 또는 할로겐 치환체 등을 들 수 있다. 이들 디히드록시 화합물은 1종만 이용해도 좋고, 2종이상을 이용해도 좋다.
- [0122] 옥시카르복실산으로서, 옥시안식향산, 옥시나프토산 및 디페닐렌옥시카르복실산, 및 이들 옥시카르복실산의 알킬, 알콕시 또는 할로겐 치환체 등을 들 수 있다. 이들 옥시카르복실산 화합물은 1종만 이용해도 좋고, 2종이상을 이용해도 좋다.
- [0123] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 상기 성분(A) 또는 상기 성분(A) 및 상기 성분(B)을 적어도 함유해서 이루어지고, 또한, 필요에 따라서 첨가제 등을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 첨가제로서는 산화방지제, 대전방지제, 윤활제 등을 들 수 있다. 각각의 성분은, 혼련용 물, 니더, 압출기 등에 의해 용융혼련 등의 방법으로 혼합할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 사출성형, 시트압출, 필름압출, 진공성형, 이형성형, 발포성형 등의 일반적인 성형방법에 의해 각종 성형체로 형성할 수 있다. 또한, 성형재료를 조제하기 위한 드라이 블렌드 및 용융혼련과 연속해서 수지 성형체를 성형해도 좋고, 성형재료의 조제와 수지 성형체의 성형을 별도공정으로 해도 좋다. 이 성형체의 형상, 치수, 용도 등은 특별히 한정되지 않지만, 전자재료 부품에 특히 적합하다.
- [0125] 이렇게 해서 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체는 통상, 성분(A) 및 (B)에 함유되는 미반응 모노머 등의 휘발분을 함유하고 있으므로, 이러한 휘발분이 아웃가스의 원인으로 된다. 따라서, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조공정 또는 성형체의 성형공정에 있어서, 상기 휘발분을 증산시켜서 아웃가스량을 확실하게 1500 μ g/g 이하로 하는 처리 조작을 실시하는 것이 바람직하다. 조성물 전체의 아웃가스량을 저하시키기 위해서, 상기 혼련이나 펠릿화시에, (1) 압출기 등에 있어서의 탈기공정을 늘리거나, (2) 탈기의 진공도를 올리거나, 또는 (3) 조성물에 물을 공존시켜서 공비에 의해 탈기시키는 등의 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 성분(A) 및 / 또는 성분(B)로서, 저분자량의 휘발분의 함유량이 낮은 것을 사용함으로써, 아웃가스량의 저감이 용이해진다. 이러한 성분(B)으로서, 폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트와, 폴리(알킬렌옥시디)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트를 포함해서 이루어지는 폴리아미드 엘라스토머를 들 수 있고, 이러한 성분(A)으로서, 아크릴로니트릴의 함유량이 낮은 스티렌계 수지를 들 수 있다.
- [0126] 본 발명에 있어서, 「아웃가스」란, 열가소성 수지 조성물 또는 성형체로부터 얻어진 측정 샘플을 150℃에서 30분간 가열한 경우에 기화되는 화합물을 의미하고, 상기 화합물에는, 성형체 또는 수지 조성물 중에 불순물로서 함유되어 있는 미반응 단량체, 이용된 단량체에 유래되는 올리고머, 잔류용매, 잔류 유회제에 유래되는 지방산 등이 함유되고, 반도체 제조 관련 기술분야에서 일반적으로 사용되고 있는 용어이다.
- [0127] 상기 측정 샘플로서는, 펠릿 등의 형태의 수지 조성물 자체, 이 수지 조성물을 이용하여 측정 샘플로서 성형한 성형체, 이 성형체로부터 잘라낸 측정 샘플, 및 용기 등의 제품형상으로 성형된 성형체로부터 잘라낸 측정 샘플 등을 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 성형체의 아웃가스량이 1500 μ g/g이하인 것이 중요하지만, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 성형해서 얻어진 성형체의 아웃가스량은 통상, 성형재료로서의 열가소성 수지 조성물 자체의 아웃가스량과 동등하거나 그 이하로 생각된다. 따라서, 아웃가스량이 1500 μ g/g이하인 열가소성 수지 조성물은, 본 발명의 성형체를 얻기 위한 성형재료로서 유용하다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물 및 성형체 중 어느 것의 경우나, 아웃가스량은 1000 μ g/g인 것이 바람직하고, 900 μ g/g이하인 것이 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 800 μ g/g이하이다.
- [0128] 아웃가스량이 저감된 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 성형재료로서 이용함으로써, 성형시의 성형기 및 금형 등의 오염이 방지되고, 또한 성형체의 변색, 물성의 저하, 내열성의 저하 및 잔류 악취의 발생 등이 억제된다.

또한, 상기 성형체가 반도체 관련 부품 등을 수용하는 용기인 경우, 용기로부터 발생하는 휘발분, 및 잔류 악취 등이 저감되어, 수용되는 반도체 관련 부품 등의 수율의 저하가 억제된다.

- [0129] 본 발명에 있어서, 「아웃가스량」이란, 아웃가스를 가스크로마토그래피/질량분석법으로 분리 및 정량한 것이며, 상세하게는, 가스크로마토그래피 측정장치에 의해 아웃가스로부터 리텐션 타임 30분까지 분리, 검출된 각 성분(미반응 단량체, 올리고머, 잔류용매 등)을 질량분석장치에 의해 정량한 양의 합계이다. 여기에 있어서, 가스크로마토그래피의 측정조건은, 이하와 같다.
- [0130] (1) 컬럼의 종류; BPX-5(Supelco사제)
- [0131] (2) 컬럼의 길이; 30m
- [0132] (3) 컬럼의 온도; 200℃(헤드스페이스퍼지앤드트랩법)
- [0133] (4) 캐리어 가스의 종류; 헬륨가스
- [0134] (5) 캐리어 가스의 유량; 50ml/분
- [0135] 측정장치로서는, 예를 들면 가스크로마토그래피 측정장치로서는 Agilent사제, 형식 「5890 SERIES II」, 질량 분석장치로서는 니혼덴시데이텀사제, 형식 「JEOL JMS AX505W」 등을 이용할 수 있다.
- [0136] 아웃가스를 구성하는 미반응 단량체로서는, 열가소성 수지(A)의 제조에 이용된 단량체 중 미반응분을 들 수 있고, 열가소성 수지(A)로서 스티렌계 수지를 이용한 경우에는, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌 등의 방향족 비닐계 단량체, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸 등의 아크릴계 비닐계 단량체 및 염화비닐 등을 들 수 있다. 또한, 아웃가스를 구성하는 올리고머로서는, 상기의 각종 단량체의 2량체 및 3량체 등을 들 수 있다. 또한, 아웃가스를 구성하는 잔류용매는, 열가소성 수지(A)의 제조시에 이용된 용매 중 탈기처리 등에 의해 제거되지 않은 잔류분이며, 예를 들면, 톨루엔, 시클로헥산, 펜탄, 부탄, 벤젠 및 염화에틸 등을 들 수 있다. 또한, 아웃가스를 구성하는 유화제에 유래되는 지방산으로서, 팔미틴산, 올레인산, 스테아린산, 리놀산 및 라우린산 등을 들 수 있다.
- [0137] 가스크로마토그래피/질량분석법에 있어서, 리텐션 타임 12분까지 측정되는 화합물로서는, 주로 미반응 단량체 및 잔류용매를 들 수 있다. 미반응 단량체 및 잔류용매는, 올리고머 등에 비해서 비점이 낮아, 탈기처리 등에 의해 비교적 용이하게 제거할 수 있다. 따라서, 여기에서 측정되는 화합물은 충분한 탈기처리를 하면 용이하게 저감시킬 수 있다. 따라서, 미반응 단량체의 기화량이 800ppm이하, 바람직하게는 600ppm이하, 더욱 바람직하게는 400ppm이하가 되도록 충분한 탈기처리를 행하는 것이 바람직하다. 리텐션 타임 12분까지 측정되는 화합물의 합계량은, 800ppm이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 700ppm이하, 특히 바람직하게는 600ppm이하이다.
- [0138] 또한, 가스크로마토그래피/질량분석법에 있어서, 리텐션 타임 12분을 넘어 20분까지 사이에 측정되는 화합물로서는, 올리고머 등을 들 수 있고, 그 이후의 리텐션 타임에서는 더욱 비점의 높은, 예를 들면 지방산 등이 검출된다. 올리고머가 분리, 검출되는 리텐션 타임 20분까지의 화합물의 합계량은, 1200ppm이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1000ppm이하, 특히 바람직하게는 800ppm이하이다. 또한, 지방산 등이 분리, 검출되는 리텐션 타임 30분까지의 화합물의 합계량, 즉 「아웃가스량」은 상기와 같다.
- [0139] 본 발명의 열가소성 수지 조성물 및 성형체는, 그 표면 고유 저항이 $1 \times 10^{11} \Omega$ 이하이며, 바람직하게는 $1 \times 10^{10} \Omega$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$, 특히 바람직하게는 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega$ 이다. 이 표면 고유 저항의 범위에서는, 파티클 등의 부착을 충분하게 방지할 수 있다. 또한, 반도체 관련 부품 등의 반송, 가공작업 등이 청정한 클린룸내에서 이루어져, 파티클 등의 부착이 큰 문제로 되지 않는 경우, 표면 고유 저항은 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11} \Omega$, 특히 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \Omega$ 인 것이 바람직하다. 한편, 특히 충분한 대전방지성을 필요로 하는 경우에는, $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ 인 것이 바람직하다.
- [0140] 수지 성형체는, 예를 들면 반도체 관련 부품, 반도체 관련 기기, 액정 관련 부품 및 액정 관련 기기 중 적어도 1종을 수용하는 용기 등인 경우, 복수개를 적중하거나, 뚜껑이 있는 용기일 때에 뚜껑을 개폐하거나, 작업시에 스테인레스 강판 등으로 이루어지는 작업대 등의 상면을 이동시키는 일이 있다. 이들이 반복되면, 용기의 마모 분말이 발생하여, 수납된 물품의 성능이 저하된다. 이 때문에, 수지 성형체는 충분한 내마모성을 갖고 있는 것이 바람직하고, 왕복동 마찰마모 시험기에 의해, 하중 2kg, 시험편의 이동속도 20mm/초, 이동회수 200왕복의 조

건으로, 상대재로서 수지 성형체의 성형에 이용한 것과 동일한 수지로 이루어지는 시트를 이용해서 측정된 마모량이 3.0mg이하인 것이 바람직하다. 또한, 상대재로서 이용하는 상기 시트는 평판이여도 좋다. 이 마모량은 2.5mg이하, 특히 2.0mg이하, 1.5mg이하인 것이 보다 더 바람직하다. 수지 성형체의 마모량이 3.0mg이하이면, 내마모성이 뛰어나, 마모분말의 발생이 적은 수지 성형체로 할 수 있다.

[0141] 또한, 수지 성형체는 소정의 동마찰계수를 갖고 있는 것이 바람직하고, 동마찰계수가 3.0이하인 것이 바람직하다. 이 동마찰계수는 2.0이하, 특히 1.0이하, 0.6이하인 것이 보다 더 바람직하다. 수지 성형체의 동마찰계수가 3.0이하이면, 적중하거나 했을 경우에 미끄러지기 쉬워서, 작업대 등의 상면을 이동시키기 쉬워, 마모량을 저감시킬 수 있다.

[0142] 또한, 상대재가 스테인레스강인 경우도, 마모량은 3.0mg이하, 동마찰계수는 3.0이하인 것이 바람직하다.

[0143] 또한, 수지 성형체는 소정의 테이퍼 마모지수를 갖고 있는 것이 바람직하고, 테이퍼 마모지수는 30미만인 것이 바람직하다.

[0144] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 아웃가스의 저감이 필요로 되는, 클린룸의 커튼, 파티션, 벽재, 반도체 관련 부품, 반도체 관련 기기, 액정 관련 부품 및 액정 관련 기기 중 적어도 1종을 수용하는 용기 등의 성형체재료로서 바람직하며, 특히, 반도체 관련 부품 및 반도체 관련 기기 중 적어도 한쪽을 수용하는 용기의 성형체재료로서 바람직하다. 여기에서, 반도체 관련 부품으로서 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 웨이퍼, 하드 디스크, 광자기 디스크 등의 기억 디스크, 디스크 기판, IC칩, LCD용 유리기판, 유기 EL용 유리기판 등의 유리기판 등의 표시재용 기판, LCD 컬러필터 및 하드 디스크의 자기저항 헤드 등을 들 수 있다. 반도체 관련 기기로서는, 리소그래피에 이용되는 원화 마스크 등을 들 수 있다. 상기 용기는, 뚜껑 없이 개구된 용기 본체만으로 이루어지는 것이어도, 개폐 또는 밀폐가능한 뚜껑과 용기 본체로 이루어지는 것이어도 좋다. 수지 성형체의 형상, 치수 및 용도 등은 특별히 한정되지 않는다. 용기 본체 또는 뚜껑에는, 보강용의 리브나 칸막이용의 리브 등이 적당하게 설치되어도 좋다.

[0145] 이 용기로서는, 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 웨이퍼를 수용하는 웨이퍼 박스, 리소그래피에 이용되는 원화 마스크 등의 마스크 박스 등의 뚜껑을 구비하여, 밀폐가능한 용기를 들 수 있다. 또한, 반도체 칩 등을 탑재시키는 반도체 트레이 등의 뚜껑이 없는, 용기 본체만의 용기를 들 수 있다. 또한, 이들 용기에는, 반도체 웨이퍼, 반도체 칩 등을 고정하고, 유지하기 위한 캐리어 등이 수납 또는 배치되는 것이 많지만, 이 캐리어 등도 용기의 일부를 형성하는 것이다. 뚜껑을 구비하고, 밀폐가능한 용기는, 밀폐된 상태로 수용된 반도체 웨이퍼, 원화 마스크 등을 공장간, 공장내의 건물간, 공정간 등을 반송할 때에 이용된다. 또한, 클린룸내에 있어서의 반송의 경우도, 이 밀폐가능한 용기를 이용할 수 있다. 한편, 뚜껑이 없는, 용기 본체만의 용기는, 특히 설비가 구비된 클린룸내에 있어서의 반도체 칩 등의 반송, 및 용기내에서 칩 등을 가공하는 작업시 등에 이용된다.

[0146] (실시예)

[0147] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예 중, 부 및 %는, 특별히 언급하지 않는 한 질량기준이다. 또한, 실시예에 있어서의 각종 물성의 측정은, 하기 (1)을 따랐다.

[0148] (1) 각종 물성의 측정

[0149] (1-1) 아웃가스량의 측정

[0150] 압축성형법에 의해 210℃에서 80×55×2.4mm의 시트를 성형하고, 이 시트로부터 질량 50mg의 측정 샘플을 잘라내고, 이 측정 샘플을 가열 추출관에 충전하고, 측정 샘플의 양단측의 각각에 실란처리한 석영울을 각각 10mg 충전했다. 그 후, 이 가열 추출관을 가열로에 수용하고, 실온(25℃)에서 1분간, 50ml/분의 유속으로 헬륨가스를 유통시키고, 이어서, 60℃/분의 속도로 승온시키고, 150℃에서 30분간 유지해서 가열했다. 이렇게 해서 측정 샘플로부터 발생되고, 포집된 아웃가스를 가스크로마토그래피 측정장치(Agliment사제, 형식 「5890 SERIES II」)의 시료 주입구로부터 충전하고, 분리된 아웃가스를 질량분석장치(니혼덴시데이텀사제, 형식 「JEOL JMS AX505W」)에 의해 정량했다. 또한, 표 1의 아웃가스량은 리텐션 타임이 30분까지의 아웃가스의 합계량이다.

[0151] (1-2) 표면 고유 저항의 측정

[0152] 직경 100mm, 두께 2mm의 원판형의 수지 성형체를 제작하고, 온도 23℃, 상대습도 50%로 7일간 상태 조절한 후, 초절연 저항계(요코가와 휴렛 팩커드사제, 형식 「4329A」)를 이용하여 표면 고유 저항을 측정했다.

[0153] (1-3) 내마모성(1)의 측정

- [0154] 사출성형에 의해 80×50×2.4mm의 시험편을 제작했다. 다음에, 25×25mm의 크기로 절삭하고, 8인치용 웨이퍼 케이스의 바닥 네모사리에, 양면 테이프로 붙였다. 케이스의 총질량을 4kg이 되도록, 케이스 안에 중량물을 넣었다. 그리고, 이 케이스를 제품 선반(φ 3.8mm 스테인레스 환봉으로 만들어진 선반)에 탑재시키고, 이 바로 아래(20cm)에 유리판을 설치했다. 케이스를 10회 출납한 후, 유리판에 떨어진 마모분말을 육안으로 세고, 그 개수를 마모량으로 했다.
- [0155] (1-4) 내마모성(2)의 측정
- [0156] 왕복운동 마찰 마모시험기로서 토소쿠세이미즈코교사제, 형식 「AFT-15M」을 사용해서, 상기의 방법에 의해 측정했다. 시험편으로서는, JIS K7218 A법의 슬라이딩 링과 80×55×2.4의 평판을 사용해서, 평판을 왕복운동시켰다.
- [0157] (1-5) 동마찰계수의 측정
- [0158] 상기 (1-4)의 마모량의 측정시에 동시에 구했다.
- [0159] (1-6) 투명성의 측정
- [0160] 사출성형에 의해 80×50×2.4mm의 시험편을 제작했다. 23℃, 50%RH로 2일간 상태 조절한 후, Gardner사제 haze-gard plus로 헤이즈값을 측정했다. 또한, 80℃, 50%RH로 1일 상태 조절한 후, 헤이즈값을 측정했다.
- [0161] (1-7) 샤르피 충격 강도
- [0162] ISO179에 준해서 평가를 행했다.
- [0163] (1-8) 테이퍼 마모지수
- [0164] JIS K7204에 준해서, 마모물 CS17, 하중 1000g, 회전 회수 1000회의 조건으로 측정하고, 하기식에 따라서 테이퍼 마모지수를 구했다.
- [0165] 테이퍼 마모지수=(1000/회전)×마모량(mg)
- [0166] (2) 고무 강화 수지(A1)의 제조
- [0167] (2-1) 고무 강화 수지(A1-1)의 제조
- [0168] 교반기를 구비한 내용적 7리터의 유리제 플라스크에 이온교환수 100부, 로진산칼륨 1부, t-도데실메르캅탄 0.5부, 부타디엔 고무 라텍스 40부(고형분 환산), 스티렌 45부 및 아크릴로니트릴 15부를 투입하고, 교반하면서 승온시켰다. 온도가 50℃가 된 시점에서, 에틸렌디아민4초산나트륨 0.2부, 황산제1철 0.01부, 포름알데히드나트륨술포시레이트?2수화물 0.2부 및 이온교환수 10부로 이루어지는 활성제 수용액, 및 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 0.2부를 첨가하고, 6시간 반응시켰다. 단량체의 중합 전환율은 96%였다. 그 후, 반응 생성물인 라텍스를 40℃의 0.5% 황산수용액으로 응고시켜, 얻어진 슬러리를 90℃까지 승온시켜서 5분간 유지했다. 이어서, 이것을 수세하고, 그 후, 탈수했다. 이어서, 75℃에서 24시간 건조시켜, 분말상의 고무 강화 수지(A1-1)를 얻었다.
- [0169] (2-2) 고무 강화 수지(A1-2)의 제조
- [0170] 교반기를 구비한 내용적 7리터의 유리제 플라스크에 이온교환수 100부, 로진산칼륨 2부, t-도데실메르캅탄 0.5부, 부타디엔 고무 라텍스 30부(고형분 환산), 스티렌 16부, 아크릴로니트릴 5부 및 메타크릴산메틸 49부를 투입하고, 교반하면서 승온시켰다. 온도가 50℃가 된 시점에서, 에틸렌디아민4초산나트륨 0.2부, 황산제1철 0.05부, 포름알데히드나트륨술포시레이트?2수화물 0.2부 및 이온교환수 10부로 이루어지는 활성제 수용액, 및 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 0.2부를 첨가하고, 6시간 반응시켰다. 단량체의 중합 전환율은 96%였다. 그 후, 반응 생성물인 라텍스를 40℃의 0.5% 황산수용액으로 응고시켜, 얻어진 슬러리를 90℃까지 승온시켜서 5분간 유지했다. 이어서, 이것을 수세하고, 그 후, 탈수했다. 이어서, 75℃에서 24시간 건조시켜, 분말상의 고무 강화 수지(A1-2)를 얻었다.
- [0171] (2-3) 고무 강화 수지(A1-3)의 제조
- [0172] 리본형 교반 블레이드, 조제 연속 첨가장치 및 온도계를 장비한 용적 20리터의 스테인레스제 오토클레이브에, 에틸렌?프로필렌고무 30부, 스티렌 45부, 아크릴로니트릴 25부 및 톨루엔 110부를 투입하고, 내부의 온도를 75℃로 승온시키고, 내용물을 1시간 교반해서 균일 용액으로 했다. 그 후, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트 0.45부를 첨가하고, 내부의 온도를 더욱 승온시켜서 100℃로 하고, 이 온도를 유지하면서, 교반 블레이드의 회

전수를 100rpm으로 해서 반응시켰다. 반응 개시로부터 4시간 경과후, 내부의 온도를 더욱 승온시켜서 120℃로 하고, 이 온도를 유지하면서 2시간 더 반응시켰다. 단량체의 중합 전환율은 85%였다. 이어서, 내부의 온도를 100℃까지 냉각하고, 그 후, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페놀)-프로피오네이트 0.2부를 첨가하고, 이어서, 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 빼내고, 수증기 증류에 의해 미반응물과 용매를 증류 제거하고, 실린더 직경 40mm의 벤트가 부착된 압출기에 의해 펠릿화하여, 고무 강화 수지(A1-3)를 얻었다.

- [0173] (2-4) 고무 강화 수지(A1-4)의 제조
- [0174] 표 1에 기재된 처방을 따른 이외, 고무 강화 수지(A1-1)와 같은 방법으로 조제하여, 고무 강화 수지(A1-4)를 얻었다.
- [0175] (3) 공중합체(A2)의 제조
- [0176] (3-1) 공중합체(A2-1)의 제조
- [0177] 내용적 7리터의 리본 블레이드를 구비한 재킷이 부착된 중합반응기를 2기 연결하고, 질소치환한 후, 1기째의 중합반응기에 스티렌 75부, 아크릴로니트릴 25부, 톨루엔 20부를 연속적으로 투입했다. 이어서, 분자량 조절제로서 t-도데실메르캅탄 0.1부를 톨루엔 5부에 용해시킨 용액, 및 중합개시제로서 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴) 0.1부를 톨루엔 5부에 용해시킨 용액을 연속적으로 공급했다. 1 기째의 중합반응기의 온도는 110℃로 제어하고, 평균 체류시간을 2시간으로 해서 중합시켰다. 중합 전환율은 60%였다. 그 후, 얻어진 중합체 용액으로부터, 1기째의 중합반응기의 외부에 설치된 펌프에 의해, 스티렌, 아크릴로니트릴, 톨루엔, 분자량 조절제 및 중합개시제의 합계 공급량과 동량을 연속적으로 꺼내어, 2기째의 중합반응기에 공급했다. 이 2기째의 중합반응기에 있어서의 중합온도는 130℃, 평균 체류시간은 2시간으로 해서 중합시켰다. 중합 전환율은 80%였다. 이어서, 2기째의 중합반응기로부터 중합체 용액을 꺼내고, 이 중합체 용액을 직접 2축 3단 벤트가 부착된 압출기에 공급하여, 미반응 단량체 및 용매를 제거해서, 공중합체(A2-1)를 얻었다. 이 공중합체(A2-1)의 아세톤 가용분의 극한점도[η]는 0.48dl/g이었다.
- [0178] (3-2) 공중합체(A2-2)의 제조
- [0179] 내용적 30리터의 리본 블레이드를 구비한 재킷이 부착된 중합반응기를 2기 연결하고, 질소치환한 후, 1기째의 중합반응기에 스티렌 21부, 아크릴로니트릴 7부, 메틸메타크릴레이트 72부, 톨루엔 20부를 연속적으로 투입했다. 이어서, 분자량 조절제로서 t-도데실메르캅탄 0.1부를 톨루엔 5부에 용해시킨 용액, 및 중합개시제로서 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴) 0.1부를 톨루엔 5부에 용해시킨 용액을 연속적으로 공급했다. 1기째의 중합반응기의 온도는 110℃로 제어하고, 평균 체류시간을 2시간으로 해서 중합시켰다. 중합 전환율은 60%였다. 그 후, 얻어진 중합체 용액으로부터, 1기째의 중합반응기의 외부에 설치된 펌프에 의해, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트, 톨루엔, 분자량 조절제 및 중합개시제의 합계 공급량과 동량을 연속적으로 꺼내어, 2기째의 중합반응기에 공급했다. 이 2기째의 중합반응기에 있어서의 중합온도는 130℃, 평균 체류시간은 2시간으로 해서 중합시켰다. 중합 전환율은 80%였다. 이어서, 2기째의 중합반응기로부터 중합체 용액을 꺼내고, 이 중합체 용액을 직접 2축 3단 벤트가 부착된 압출기에 공급하여, 미반응 단량체 및 용매를 제거해서, 공중합체(A2-2)를 얻었다. 이 공중합체(A2-2)의 아세톤 가용분의 극한점도[η]는 0.25dl/g이었다.
- [0180] (3-3) 공중합체(A2-3)의 제조
- [0181] 교반기를 구비한 내용적 7리터의 유리제 플라스크에 이온교환수 100부, 도데실벤젠술포산나트륨 2.5부, t-도데실메르캅탄 0.1부, 스티렌 22.5부, 아크릴로니트릴 7.5부, 히드록시에틸메타크릴레이트 3.3부를 투입하고, 교반하면서 승온시켰다. 온도가 50℃가 된 시점에서, 과황산칼륨 0.1부 및 이온교환수 5부로 이루어지는 수용액을 첨가하고, 2시간 반응시켰다. 그 후, 스티렌 22.5부, 아크릴로니트릴 7.5부, 히드록시에틸메타크릴레이트 3.3부, 과황산칼륨 0.1부 및 이온교환수 5부로 이루어지는 수용액을 첨가하고, 2시간 반응시켰다.
- [0182] 또한, 스티렌 22.5부, 아크릴로니트릴 7.5부, 히드록시에틸메타크릴레이트 3.4부, 과황산칼륨 0.1부 및 이온교환수 5부로 이루어지는 수용액을 첨가하고, 3시간 반응시켰다.
- [0183] 단량체의 중합 전환율은, 98%였다. 그 후, 반응 생성물인 라텍스를 40℃에서 10%의 염화칼슘수용액으로 응고시켜, 얻어진 슬러리를 90℃까지 승온시켜서, 5분간 유지했다. 이어서 이것을 수세하고, 그 후, 탈수하고, 75℃에서 24시간 건조시켜, 분말상의 중합체(A2-3)를 얻었다.
- [0184] 상기 고무 강화 수지(A1-1)~(A1-3) 및 공중합체(A2-1)~(A1-3)의 제조에 이용한 고무질 중합체 및 비닐계 단량체

의 질량비를 표 1에 나타낸다.

표 1

	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A2-1	A2-2	A2-3
유화중합폴리부타디엔	40	30	—	18	—	—	—
에틸렌-프로필렌고무	—	—	30	—	—	—	—
스티렌	45	16	45	20	75	21	67.5
아크릴로니트릴	15	5	25	—	25	7	22.5
메탈메타크릴레이트	—	49	—	62	—	72	—
히드록시메탈메타크릴레이트	—	—	—	—	—	—	10

[0185]

[0186]

(4) 폴리아미드 엘라스토머(성분(B))

[0187]

폴리아미드12로 이루어지는 하드 세그먼트와 폴리(알킬렌옥시드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트로 구성되는 폴리아미드 엘라스토머(PA12계 폴리아미드 엘라스토머)로서, 굴절율 1.514, 용점 148℃, 용액 점도 1.51, 표면 고유 저항값 3×10^{10} Ω의 물성을 구비하는 것을 이용했다.

[0188]

폴리아미드6으로 이루어지는 하드 세그먼트와 폴리(알킬렌옥시드)글리콜로 이루어지는 소프트 세그먼트로 구성되는 폴리아미드 엘라스토머(PA6계 폴리아미드 엘라스토머)로서, 굴절율 1.514, 용점 195℃, 용액 점도 1.51, 표면 고유 저항값 4×10^{10} Ω의 물성을 구비하는 것을 이용했다.

[0189]

(5) 실시예 I-1~ I-8, 비교예 I-1~ I-7(성형재료의 조제 및 평가)

[0190]

고무 강화 수지(A1-1)~(A1-3), 상기 공중합체(A2-1)~(A2-2), 및 표면 고유 저항 저감물질인 폴리아미드 엘라스토머(실시예 I-4~ I-6 및 I-8 및 비교예 I-4~ I-6) 또는 도전성 카본(실시예 I-7 및 비교예 I-7)을 실시예 I-1~ I-8의 경우에는, 표 2의 질량비로 되도록 큰 블렌더에 의해 드라이 블렌드하고, 그 후, 실린더 직경 40mm의 3단 벤트가 부착된 압출기에 의해, 더블 덜메이지 스크류를 이용하여, 실린더 온도 220℃에서, 물 1부를 첨가하고, 진공도를 표 2와 같이 해서 탈휘시키면서 혼련하여, 펠릿화했다. 한편, 비교예 I-1~ I-7의 경우에는, 표 3의 질량비로 되도록 큰 블렌더에 의해 드라이 블렌드하고, 그 후, 실린더 직경 40mm의 1단 벤트가 부착된 압출기에 의해, 덜메이지부를 갖지 않는 스크류를 이용하여, 실린더 온도 220℃에서 물을 첨가하지 않거나, 또는 1부 첨가하고, 진공도를 표 3과 같이 해서 탈휘시키면서 혼련하여 펠릿화했다.

[0191]

또한, 실시예 I-1, I-4, I-7 및 비교예 I-1, I-4, I-7은 ABS수지, 실시예 I-2, I-5 및 비교예 I-2, I-5는 투명 ABS수지, 실시예 I-3, I-6 및 비교예 I-3, I-6은 AES수지, 실시예 I-8은 비교무 강화의 스티렌계 수지의 각각이었다. 이들 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 수지 펠릿을 상기 각종 물성의 측정에 제공했다. 그 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 2

		실시예	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
배합 (부)	성분 A	A 1-1	40	—	—	32	—	—	35	—
		A 1-2	—	40	—	—	32	—	—	—
		A 1-3	—	—	40	—	—	32	—	—
		A 1-4	—	—	—	—	—	—	—	—
		A 2-1	60	—	60	48	—	48	55	—
		A 2-2	—	60	—	—	48	—	—	80
		A 2-3	—	—	—	—	—	—	—	—
		성분 B	PA12계 폴리아미드 엘라스토머	—	—	—	20	20	20	—
	PA6계 폴리아미드 엘라스토머	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	도전성 카본	—	—	—	—	—	—	—	10	—
성분 A 100질량부에 대한 배합량(부)	0	0	0	25	25	25	11.1	25		
가공 조건	탈기방법	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	
	진공도 (kPa)	80	95	95	95	95	95	95	95	
	수첨가 (첨가량 1부)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	
특성	아웃가스량 (μg/g)	986	1050	950	800	650	950	830	780	
	표면고유저항 (Ω)	—	—	—	5×10^9	6×10^9	6×10^9	5×10^9	5×10^9	
	내마모성 (2) (mg)	0.2	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1	0.5	0.4	
	동마찰계수	0.60	0.57	0.54	0.67	0.60	0.51	0.81	0.75	
	Haze (%) t=2.4mm 상온	—	5	—	—	12	—	—	—	
	테이퍼 마모지수	29	28	29	19	18	20	31	19	

표 중, TV는 3단 벤트, DD는 더블덜메이지이다.

[0192]

표 3

비교예		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	
배합 (부)	성분 A	A 1-1	40	—	—	32	—	—	35
		A 1-2	—	40	—	—	32	—	—
		A 1-3	—	—	40	—	—	32	—
		A 1-4	—	—	—	—	—	—	—
		A 2-1	60	—	60	48	—	48	55
		A 2-2	—	60	—	—	48	—	—
	성분 B	A 2-3	—	—	—	—	—	—	—
		PA12계 폴리아미드 엘라스토머	—	—	—	20	20	20	—
		PA6계 폴리아미드 엘라스토머	—	—	—	—	—	—	—
		도전성 카본	—	—	—	—	—	—	10
성분 A 100질량부에 대한 배합량(부)		0	0	0	25	25	25	11.1	
가공조건	탈기방법	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	
	진공도 (kPa)	0	0	80	80	80	80	80	
	수첨가 (첨가량 1부)	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음	
특성	아웃가스량 ($\mu\text{g/g}$)	3800	3650	3050	2850	2500	2650	2600	
	표면고유저항 (Ω)	—	—	—	8×10^9	9×10^9	9×10^9	8×10^9	
	내마모성 (2) (mg)	3.2	2.8	0.3	0.8	0.9	0.4	3.1	
	동마찰계수	3.1	2.5	0.85	1.2	1.5	0.95	3.5	
	Haze (%) t=2.4mm 상온	—	9	—	—	17	—	—	
	테이퍼 마모지수	28	28	29	19	20	18	30	

표 중, SV는 1단 벤트이다.

[0193]

[0194]

표 2에 의하면, 실시예 I-1~I-8에서는, 아웃가스량은 1050ppm이하, 마모량은 0.5mg이하로 적고, 동마찰계수도 0.81이하, 테이퍼 마모지수도 31이하이며, 반도체 관련 부품 등의 용기 등으로서 유용한 것을 알 수 있다. 또한, 표면 고유 저항 저감물질의 배합에 의해 표면 고유 저항은 6×10^9 이하이며, 뛰어난 대전방지성을 아울러 갖고 있다. 한편, 표 3에 의하면, 비교예 I-1~I-7에서는 아웃가스량은 2500ppm이상이며, 대량의 불순물이 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 마모량, 동마찰계수, 및 테이퍼 마모지수는 크게 뒤떨어져 있지는 않지만, 실시예에 비하면 불충분하다. 또한, 실시예와 등량의 표면 고유 저항 저감물질이 배합되어 있어도, 표면 고유 저항이 높다.

[0195]

(6) 웨이퍼 박스 및 웨이퍼 트레이의 제작 및 그 평가

[0196]

실시예 I-1 및 비교예 I-1의 각각에 있어서의 ABS수지를 이용하여, 사출성형기에 의해 금형온도를 50℃로 해서 도 1의 웨이퍼 박스(1) 및 도 2의 웨이퍼 트레이(13)를 제작했다. 이 웨이퍼 박스(1)는, 직경 8인치의 웨이퍼를 25장 수용할 수 있는 크기이다. 또한 내부에는, 도 2와 같은, 웨이퍼 트레이(13)가 수납되어 있고, 이 웨이퍼 트레이의 내면의 가로방향의 벽면에는, 서로 대향해서 26개의 리브(131)가 돌출 설치되어 있고, 이 리브에 의해 반도체 웨이퍼를 고정할 수 있다.

[0197]

실시예 I-1 및 비교예 I-1의 각각에 있어서의 ABS수지를 이용해서 제작한 각각의 웨이퍼 트레이에 8인치의 실리콘 웨이퍼를 25장 수납하고, 이것을 각각의 웨이퍼 박스에 수용하고, 뚜껑을 덮어서 밀폐했다. 그 후, 이 웨이퍼 박스를 85℃에서 25시간 정치하고, 이어서, 각각의 실리콘 웨이퍼를 이용하여, 회로 인쇄된 칩을 제작하고, 작동 확인 평가를 행했다. 그 결과, 실시예 I-1에 있어서의 ABS수지를 이용한 웨이퍼 박스에서는, 모든 실리콘 웨이퍼를 이용한 칩에서 작동 불량 발생하지 않았다. 한편, 비교예 I-1에 있어서의 ABS수지를 이용해서 제작한 웨이퍼 박스에 수용된 실리콘 웨이퍼를 사용한 칩에서는, 작동 불량이 발생했다.

[0198]

(7) 실시예 II-1~II-12, 비교예 II-1~II-6(성형재료의 조제 및 평가)

[0199]

실시예 II-1~II-10의 경우, 고무 강화 수지(A1-1)~(A1-3), 상기 공중합체(A2-1)~(A2-3), 및 표면 고유 저항 저감물질인 폴리아미드 엘라스토머(실시예 II-1~II-10)를, 표 4에 나타내는 배합에 따라서 큰 블렌더에 의해 드라이 블렌드하고, 그 후, 실린더 직경 40mm의 3단 벤트가 부착된 압출기에 의해, 더블 덜메이지 스크류를 이용하여, 실린더 온도 220℃에서, 표 4의 가공조건(탈기방법, 진공도, 물 1부 첨가 있음)으로 혼련하여, 펠릿화했다. 실시예 II-11~II-12의 경우, 고무 강화 수지(A1-4) 및 표면 고유 저항 저감물질인 폴리아미드 엘라스토머를 이용해서, 상기와 같은 방법으로 펠릿화했다.

[0200]

비교예 II-1~II-6의 경우, 고무 강화 수지(A1-1)~(A1-3), 상기 공중합체(A2-1)~(A2-3), 및 표면 고유 저항 저감물질인 폴리아미드 엘라스토머(비교예 II-2~II-6)를 표 5의 배합에 따라서 큰 블렌더에 의해 드라이 블렌드하고, 그 후, 표 5의 가공조건(탈기방법, 진공도, 물 1부 첨가 있음)으로 혼련하여, 펠릿화했다.

언어진 각 셀릿을 상기 각종 셀릿의 측정에 적용했다. 그 결과를 표 4 및 표 5에 나타낸다.

표 4

구분	시험예	시험예													
		11-1	11-2	11-3	11-4	11-5	11-6	11-7	11-8	11-9	11-10	11-11	11-12		
배합 (부)	성분 A	A1-1	40	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		A1-2	—	—	40	40	35	35	—	—	—	—	—	—	
		A1-3	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	
	성분 B	A1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	80	
		A2-1	40	35	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	
		A2-2	—	—	40	35	53	35	45	40	80	—	—	—	
	가공 조건	A2-3	—	5	—	5	—	5	—	5	—	—	—	—	
		PA12계 폴리이미드 엘라스토머	20	20	20	20	12	25	20	20	20	25	20	—	
		PA6계 폴리이미드 엘라스토머	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	
		성분 A 1.0 중량부에 대한 배합량(부)	25	25	25	25	13.6	33.3	25	25	25	33.3	25	25	
		탈기방법	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	TV&DD	
		진공도 (kPa)	80	95	95	95	95	90	95	95	95	95	95	95	
특성	수집기 (집기량 1부)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음		
	아우거스량 (g/입)	850	750	650	700	700	800	650	720	610	700	500	1350		
	표면 저항률 (Ω)	5.0×10^{10}	6.0×10^8	7.0×10^8	1.0×10^{10}	8.0×10^{14}	5.0×10^5	1.0×10^{10}	8.0×10^9	7.5×10^8	5.0×10^8	7.0×10^8	8.0×10^9		
	내마모성 (1) (개)	0	1	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0		
성	Haze (%) 1-2, 4mm 상온	—	—	6	9	7	10	12	15	9	11	11	10		
	Haze (%) 1-2, 4mm 80°C 후	—	—	6	10	7	11	12	15	10	13	13	12		
	사르피 충격강도 (kJ/m ²)	20	18	22	20	22	19	20	20	5	21	20	18		
	데이퍼 마모지수	18	16	18	19	20	18	17	16	15	17	16	18		

표 중, TV는 3단벤트, DD는 더블드라이지이다.

표 5

		비 교 예	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6
배 합 (부)	성 분 A	A 1-1	40	—	—	—	—	—
		A 1-2	—	30	40	—	—	—
		A 1-3	—	—	—	35	35	—
		A 1-4	—	—	—	—	—	—
		A 2-1	60	—	—	—	—	—
		A 2-2	—	25	40	45	40	80
	A 2-3	—	—	—	—	5	—	
성 분 B	PA12계 폴리아미드 엘라스토머	—	45	—	—	—	—	
	PA6계 폴리아미드 엘라스토머	—	—	20	20	20	20	
	성분 A 100질량부에 대한 비율량(부)	0	81.8	25	25	25	25	
가 연 조 건	탈기방법	SV	TV&DD	SV	SV	SV	SV	
	진공도 (kPa)	80	95	90	95	95	90	
	수령가 (원가량 1부)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	
특 성	아웃가스량 ($\mu\text{g/g}$)	2400	2500	3800	2750	1800	1750	
	표면고유저항 (Ω)	10^{13} 이상	3.0×10^9	8.0×10^9	1.1×10^{10}	8.3×10^{10}	8.0×10^9	
	내마모성 (1) (개)	75	100	10	5	20	20	
	Haze (%) t=2.4mm 상온	—	20	10	13	15	12	
	Haze (%) t=2.4mm 80°C 후	—	22	25	28	28	19	
	사르피 충격강도 (kJ/m^2)	10	14	13	12	12	1	
	테이퍼 마모지수	29	35	28	26	30	30	

표 중, SV는 1만 헥트이다.
표 중, TV는 3단벤트, DD는 더블덜메이지이다.

[0203]

[0204]

표 4에 의하면, 실시예 II-1~II-12에서는, 아웃가스량 $1500\mu\text{g/g}$ 이하, 표면 고유 저항값 $1 \times 10^{11}\Omega$ 이하이며, 가스의 발생이 저감되고, 대전방지성도 뛰어나고, 내마모성 및 내충격성도 뛰어나, 반도체 관련 부품 등의 용기 등의 성형재료로서 유용한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 II-3~II-12에 의하면, 투명성도 뛰어난 성형체가 얻어져, 투명용기의 성형재료로서 바람직한 것이 나타내어졌다. 한편, 표 5에 의하면, 비교예 II-1은, 폴리아미드 엘라스토머를 사용하지 않은 탈휘가 불충분한 예이며, 아웃가스량, 표면 고유 저항, 내마모성, 내충격성이 뒤떨어진다. 비교예 II-2는, PA12계 폴리아미드 엘라스토머의 사용량이 본 발명의 범위를 넘는 예이며, 아웃가스량, 내마모성, 투명성, 내충격성이 뒤떨어진다. 비교예 II-3~II-6은, PA6계 폴리아미드 엘라스토머를 사용한 탈휘가 불충분한 예이며, 아웃가스량, 내마모성, 내충격성, 투명성이 뒤떨어진다.

산업상 이용 가능성

[0205]

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 아웃가스량이 적고, 대전방지성도 뛰어나고, 또한 투명성, 내마모성, 내충격성도 더욱 우수한 성형체를 제공할 수도 있기 때문에, 전기·전자분야에 있어서의 각종 용도에 유용하다. 특히, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 반도체 웨이퍼 등의 반도체 관련 부품, 반도체 관련 기기, 액정 관련 부품, 액정 관련 기기 등을 수용하는 용기, 예를 들면 웨이퍼 박스, 칩 트레이, 마스크 케이스 등의 수지 성형체용의 성형재료로서 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036]

도 1은, 수지 성형체의 구체예인 웨이퍼 박스의 외관을 나타내는 사시도이다.

[0037]

도 2는, 도 1의 웨이퍼 박스내에 수납되는 웨이퍼 트레이를 나타내는 사시도이다.

[0038]

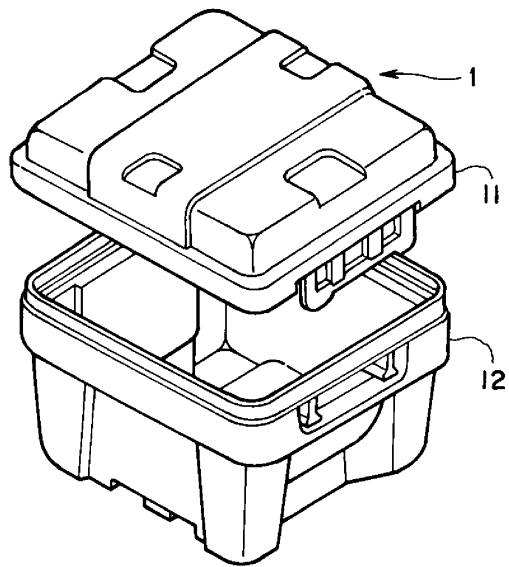
(부호의 설명)

[0039]

또한, 도면 중, 부호 1은 웨이퍼 박스, 11은 뚜껑, 12는 용기 본체, 13은 웨이퍼 트레이, 131은 리브를 나타낸다.

도면

도면1



도면2

