

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025294 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 45/00 (2006.01) C08L 25/10 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

丁目5番2号 Tokyo (JP). 大阪ガスケミカル株式会社 (OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町3丁目6番14号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/015614

(22) 国際出願日:

2005年8月29日 (29.08.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-249612 2004年8月30日 (30.08.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士ベークライト株式会社 (FUJI BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7141298 岡山県小田郡矢掛町小田6500 Okayama (JP). 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一

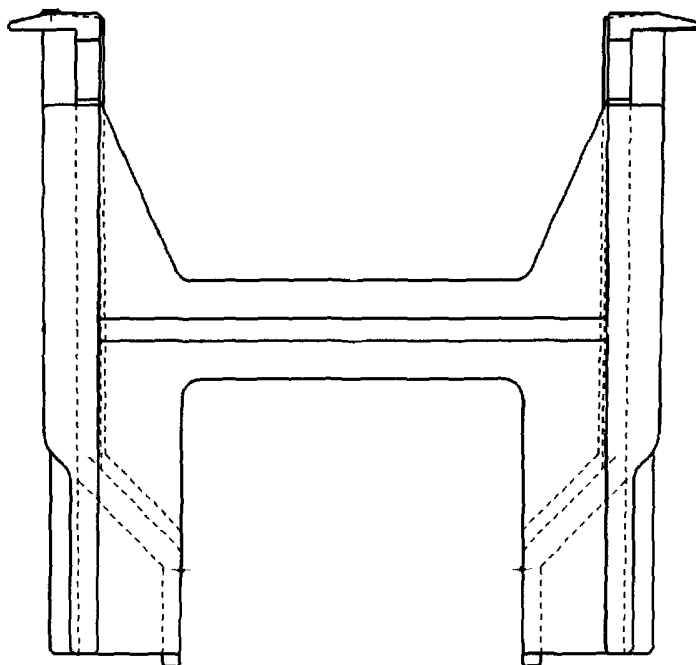
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂本 貴樹 (SAKAMOTO, Takaki) [JP/JP]; 〒7141298 岡山県小田郡矢掛町小田6500 富士ベークライト株式会社内 Okayama (JP). 白髪 準 (SHIRAGA, Jun) [JP/JP]; 〒7141298 岡山県小田郡矢掛町小田6500 富士ベークライト株式会社内 Okayama (JP). 近内 則行 (KONNAI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒7141298 岡山県小田郡矢掛町小田6500 富士ベークライト株式会社内 Okayama (JP). 小林 隆行 (KOBAYASHI, Takayuki) [JP/JP]; 〒7141298 岡山県小田郡矢掛町小田6500 富士ベークライト株式会社内 Okayama (JP). 金子 和義 (KANEKO, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉

/ 続葉有 /

(54) Title: MOLDED ARTICLE FOR CLEAN ROOM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: クリーンルーム用成形品及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a molded article for clean rooms which is made of a resin composition obtained by melt-mixing 100 parts by weight of a cyclic olefin polymer (A) having a glass transition temperature of 60-200°C, 1-150 parts by weight of a soft copolymer (B) having a glass transition temperature of not more than 0°C and obtained by polymerizing two or more monomers selected from the group consisting of olefins, dienes and aromatic vinyl hydrocarbons, 0.001-1 part by weight of a radical initiator (C), and 0-1 part by weight of a multifunctional compound (D) having two or more radically polymerizable functional groups in a molecule. Such a molded article for clean rooms is excellent in chemical resistance, heat resistance and dimensional accuracy, and is suppressed in volatile component discharge to the environment. In addition, since the molded article is excellent in wear resistance, generation of particles can be suppressed.

(57) 要約: ガラス転移温度が60～200°Cの環状オレフィン重合体 (A) 100重量部、オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0°C以下である軟質共重合体 (B) 1～150重量部、ラジカル開始剤 (C) 0.001～1重量部、及びラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物 (D) 0～1重量部を熔融混練してなる樹脂組成物からなるクリーンルーム用成形品を提供する。このクリーンルーム用成形品は、耐薬品性、耐熱性、寸法精度に優れ、周辺への揮発成分の放出が抑制され、しかも耐摩耗性に優れていてパーティクルの発生が抑制される。

WO 2006/025294 A1



県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 広瀬 敏行 (HIROSE, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中西 圭太 (NAKANISHI, Keita) [JP/JP]; 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町3丁目6番14号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 永井 浩晃 (NAGAI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町3丁目6番14号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 森 廣三郎, 外 (MORI, Hirosaburo et al.); 〒7100047 岡山県倉敷市大島505-14 Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

クリーンルーム用成形品及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、クリーンルーム用成形品、特に、環状オレフィン重合体、軟質共重合体及びラジカル開始剤を熔融混練してなる樹脂組成物からなるクリーンルーム用成形品に関する。また、そのようなクリーンルーム用成形品の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 半導体製造プロセスにおけるシリコンウェーハ、液晶パネル製造プロセスにおけるガラス基板、ハードディスク製造プロセスにおける金属ディスクなどは汚染を防止するためクリーンルーム中で取り扱われる。これらの製造プロセスにおいては、これらの基板を効率良くハンドリングするための容器、トレイ、ピンセットなど、各種の樹脂成形品が使用されている。例えば、複数枚の基板を同時に収容して、クリーンルーム内で特定のプロセスから次のプロセスに輸送する場合の容器、各種の処理を施すための容器、枚葉ウェーハを持ち運ぶピンセットなどの治工具が使用されている。
- [0003] クリーンルーム内で使用されるこれらの樹脂成形品には、それ自身が汚染源とならないように、高度の耐汚染性が要求される。例えば、樹脂成形品から空気中に揮発する成分が少ないことや、水や薬品に対して溶出する成分が少ないことが重要である。また、他の部材と接触することによって発塵しないことも重要である。ウェーハキャリアを例に取れば、シリコンウェーハの出し入れや、ロボットによるキャリアの搬送など、ウェーハキャリアが硬い部材と接触することが避けられない。したがって、このような場合においてもパーティクルの発生を抑制できる、耐摩耗性に優れた樹脂成形品が強く求められている。また、樹脂成形品に帯電防止性を付与して、電子デバイスの電氣的破壊を防止するとともに、パーティクルの付着を防止することも多い。近年は、デバイスの微細化に伴いパーティクルの管理対象粒径が小さくなってきているので、以上のようなパーティクルの発生抑制の要求は一段と厳しくなっている。
- [0004] 環状オレフィン重合体は、耐薬品性、耐熱性、耐候性などに優れ、成形品の寸法精度や剛性も良好であることから、様々な用途の成形品として使用されている。例え

ば、特許文献1には、環状ポリオレフィンに特定の炭素繊維を配合した樹脂組成物が記載されている。当該樹脂組成物は、帯電防止性を有していて、しかも不純物の溶出が少ないので、ICキャリアやウェーハキャリアなどの電子部品キャリアの材料に使用できるとされている。しかしながら、この樹脂組成物の耐衝撃性や耐摩耗性は不十分である。これに対し、特許文献2には、環状オレフィン重合体にゴム及び導電性炭素繊維を配合した樹脂組成物が記載され、電子機器やIC等の搬送用治具あるいは包装材料に使用できるとされている。この樹脂組成物からなる成形品は、ゴムの配合によって耐衝撃性が改善されているが、耐摩耗性は未だ不十分である。また、カーボンブラックの代わりに炭素繊維を配合することによって、他の部材との接触部で黒落ちしないことが記載されている。しかしながら、当該樹脂組成物からの揮発成分及び溶出成分に関しては記載されていない。

[0005] 特許文献3には、エチレン成分と環状オレフィン成分とからなり軟化温度が70℃以上である環状オレフィン系ランダム共重合体、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体、及び有機過酸化物の反応生成物からなる架橋された耐衝撃性環状オレフィン系樹脂組成物が記載されている。特許文献3には、当該樹脂組成物が衝撃強度、特に、低温衝撃性に優れていることが記載されているが、耐摩耗性に関する記載はなく、耐汚染性に関する記載もない。

[0006] 特許文献1:特開平7-126434号公報(特許請求の範囲、[0016])

特許文献2:特開平7-109396号公報(特許請求の範囲、[0001]～[0003])

特許文献3:特開平2-167318号公報(特許請求の範囲、発明の効果)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、耐薬品性、耐熱性、寸法精度に優れ、周辺への揮発成分の放出が抑制され、しかも耐摩耗性に優れていてパーティクルの発生の抑制されたクリーンルーム用成形品及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題は、ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン重合体(A)100重量

部、

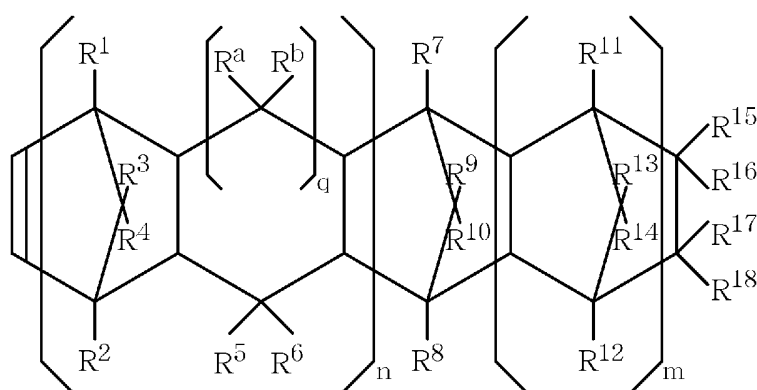
オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体(B) 1～150重量部、

ラジカル開始剤(C) 0.001～1重量部、及び

ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D) 0～1重量部を溶融混練してなる樹脂組成物からなるクリーンルーム用成形品を提供することによって解決される。

[0009] このとき、環状オレフィン重合体(A)が下記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンを重合してなる重合体であることが好適である。特に、環状オレフィン重合体(A)が、エチレンと下記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンとのランダム共重合体であることが好適である。また、環状オレフィン重合体(A)のMFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.1～500g/10分であることも好適である。

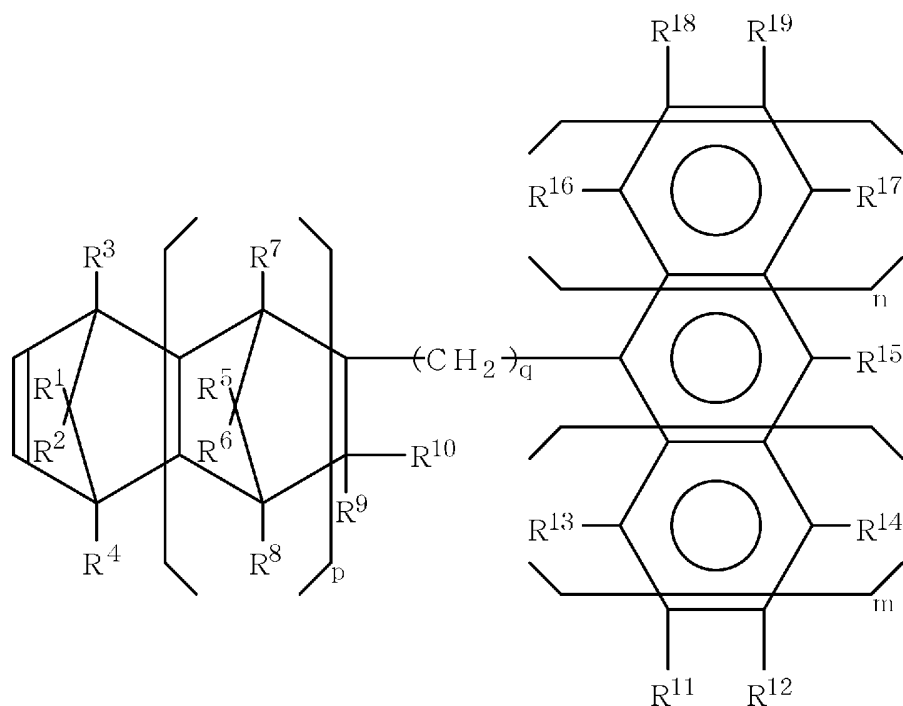
[0010] [化1]



．．．． [I]

[0011] (式[I]中、nは0又は1であり、mは0又は正の整数であり、qは0又は1であり、R¹～R¹₈並びにR^a及びR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよく、かつ該単環又は多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、又はR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

[0012] [化2]



. . . . [II]

[0013] (式[II]中、p及びqは0又は1以上の整数であり、m及びnは0、1又は2であり、R¹～R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はアルコキシ基であり、R⁹(又はR¹⁰)が結合している炭素原子と、R¹³又はR¹¹が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹²又はR¹⁵とR¹⁹とは互いに結合して単環又は多環の芳香族環を形成していてもよい。)

[0014] また、軟質共重合体(B)が、

エチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単体を重合してなる非晶性又は低結晶性の軟質共重合体(b1)、
 エチレンと、炭素数が3～20の α -オレフィンと、環状オレフィンとを重合してなる軟質共重合体(b2)、
 非共役ジエンと、エチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単体とを重合してなる軟質共重合体(b3)、及び
 芳香族ビニル炭化水素と共役ジエンとのランダム若しくはブロック共重合体又はその

水素化物である軟質共重合体(b4)

からなる群から選択される少なくとも1種以上の共重合体であることが好適であり、なかでもエチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなる非晶性又は低結晶性の軟質共重合体(b1)であることがより好適である。

[0015] 本発明で使用される樹脂組成物がさらに炭素繊維(E)を含有し、その含有量が環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)の合計100重量部に対して1～100重量部であることが好適である。前記樹脂組成物のMFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.01～100g/10分であることも好適である。150℃で30分間加熱した時の脱ガス総量が、ヘキサデカン換算で20 μ g/g以下であることも好適である。また、表面抵抗率が $10^2 \sim 10^{12} \Omega / \square$ であることも好適である。

[0016] 本発明のクリーンルーム用成形品の好適な実施態様は、半導体基板、ディスプレイ基板及び記録媒体基板から選択される板状体が収納される容器である。このとき、前記板状体が直接接触する容器であることが好ましく、前記板状体が直接接触する容器をさらに収容する容器であることも好ましい。また、原料、中間製品又は完成品を取り扱う治工具であることも好適な実施態様である。

[0017] 上記課題は、ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン重合体(A)100重量部、
オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体(B)1～150重量部、及び
ラジカル開始剤(C)0.001～1重量部
を溶融混練し、得られた樹脂組成物を溶融成形するクリーンルーム用成形品の製造方法を提供することによっても解決される。

[0018] このとき、ラジカル開始剤(C)とともに、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D)を添加することが好適である。環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)とを予め溶融混練してから、ラジカル開始剤(C)を添加して溶融

混練して前記樹脂組成物を得ることも好適であり、この場合、環状オレフィン重合体(A)の一部と軟質共重合体(B)とを予め熔融混練してから、ラジカル開始剤(C)を添加して熔融混練し、引き続き残りの環状オレフィン重合体(A)を添加して熔融混練して前記樹脂組成物を得ることがより好適である。また、環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)の合計100重量部に対して1～100重量部の炭素繊維(E)を加えて熔融混練して前記樹脂組成物を得ることも好適である。

- [0019] 上記製造方法において、前記樹脂組成物を得るために熔融混練する際の温度が150～350℃であることが好適である。前記樹脂組成物を得るために熔融混練する際に、ベントを備えた押出機を使用することも好適である。ラジカル開始剤(C)が加えられた後の熔融物が前記押出機内に滞留する時間が30～1800秒であることも好適である。また、前記樹脂組成物を、100～240ml/秒の最大射出スピードで射出成形することも好適である。

発明の効果

- [0020] 本発明のクリーンルーム用成形品は、耐薬品性、耐熱性、寸法精度に優れ、周辺への揮発成分の放出が抑制され、しかも耐摩耗性に優れていてパーティクルの発生も抑制されている。したがって、半導体ウェーハキャリアなど、高度な耐汚染性が要求される用途に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明の実施例で製造したウェーハキャリアの正面図である。
[図2]本発明の実施例で製造したウェーハキャリアの裏面図である。
[図3]本発明の実施例で製造したウェーハキャリアの平面図である。
[図4]ウェーハキャリアの寸法測定部位を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明で使用される樹脂組成物は、ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン重合体(A)100重量部、オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体(B)1～150重量部、ラジカル開始剤(C)0.001～1重量部、及びラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D)0～1

重量部を熔融混練してなるものである。ここで、多官能化合物(D)の配合は任意であり、環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)の3成分のみを配合したものであっても構わない。

[0023] 環状オレフィン重合体(A)は、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐候性、耐溶剤性、誘電特性、剛性などに優れた重合体であり、その特性を生かした様々な用途に使用されている。また、その耐衝撃性を改善するために、環状オレフィン重合体(A)に対して軟質共重合体(B)を配合する方法も知られている。しかしながら、環状オレフィン重合体(A)の耐摩耗性が不十分であって、それが軟質共重合体(B)の配合によっても大きく改善されないことについては、十分に認識されていなかった。近年のクリーンルーム用成形品に対する要求性能の高度化に伴って、高度な耐摩耗性が要求されるようになってきているが、耐摩耗性の不足によって、環状オレフィン重合体(A)あるいはそれに軟質共重合体(B)を配合しただけでは、適用できない場合も生じていた。

[0024] 環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)とを、ラジカル開始剤(C)の存在下に熔融混練することによって架橋構造を導入した樹脂組成物について、低温耐衝撃性が向上することは既に知られていた。この樹脂組成物は、環状オレフィン重合体(A)に対して軟質共重合体(B)とラジカル開始剤(C)とを配合して熔融混練しながら化学反応させて得られるものである。そのため、ラジカル反応によって生成する分解生成物を多く含有することが予想されたが、今回、この樹脂組成物の脱ガス量を評価したところ、驚くべきことに、脱ガス量は少なくクリーンルーム用成形品に要求される水準にあることがわかった。また今回、この樹脂組成物について耐摩耗性を評価したところ、優れた耐摩耗性を有していることも明らかになった。これにより、この樹脂組成物が、パーティクルの発生を嫌うクリーンルーム用成形品として適していることがわかった。以上のように、この樹脂組成物がクリーンルーム用成形品に適した性能を有しているものであることが、今回初めて明らかになった。

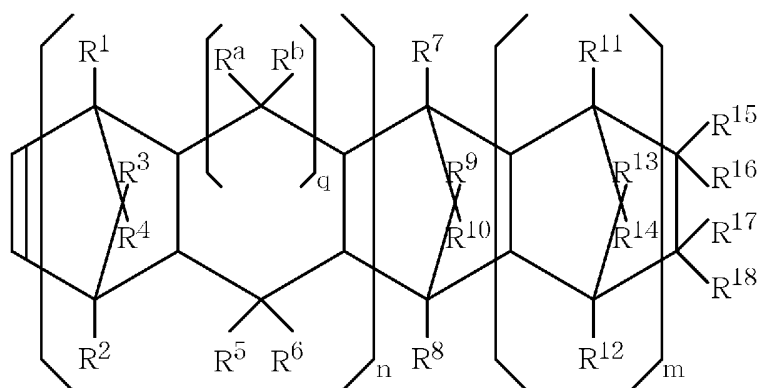
[0025] 本発明で使用する環状オレフィン重合体(A)は、ガラス転移温度が60～200℃のものである。クリーンルーム用成形品としての耐熱性を満足するために、ガラス転移温度は60℃以上であることが必要であり、好適には80℃以上であり、より好適には1

00℃以上である。また、成形温度が高くなりすぎると分解のおそれがあるため、ガラス転移温度は200℃以下であることが必要である。本発明におけるガラス転移温度は、示差操作熱量計(DSC)を用いて昇温速度10℃/分で測定したガラス転移開始温度である。

[0026] 環状オレフィン重合体(A)のMFR(メルトフローレート:ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.1～500g/10分であることが好適である。MFRが0.1g/10分未満の場合には、熔融粘度が高すぎて、得られる樹脂組成物の熔融成形性が悪化するおそれがある。MFRは、より好適には0.5g/10分以上であり、さらに好適には1g/10分以上である。一方、MFRが500g/10分を超える場合には、得られる樹脂組成物の力学強度が低下するおそれがある。MFRは、より好適には200g/10分以下であり、さらに好適には100g/10分以下である。

[0027] 環状オレフィン重合体(A)は、脂肪族環状骨格を有するオレフィン単量体を重合してなり、得られた重合体中に脂肪族環状骨格を有するものであればよく、その種類は限定されないが、環状オレフィン重合体(A)が下記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンを重合してなる重合体であることが好適である。

[0028] [化3]

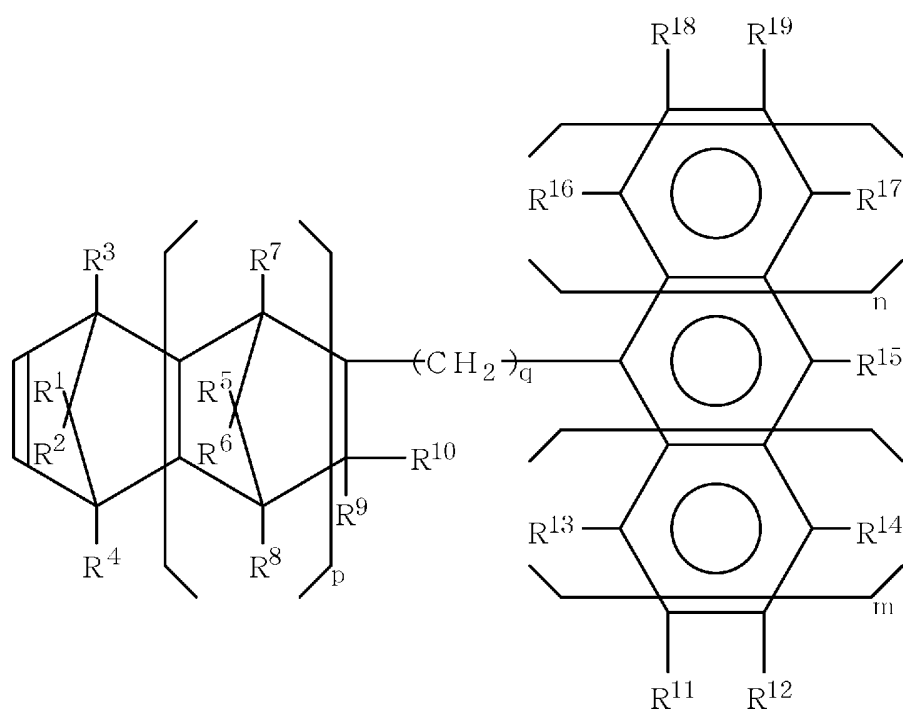


• • • • [I]

[0029] (式[I]中、nは0又は1であり、mは0又は正の整数であり、qは0又は1であり、R¹～R⁸並びにR^a及びR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよく、かつ該単環又は多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、又はR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデ

ン基を形成していてもよい。)

[0030] [化4]



... [II]

[0031] (式[II]中、 p 及び q は0又は1以上の整数であり、 m 及び n は0、1又は2であり、 $R^1 \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はアルコキシ基であり、 R^9 (又は R^{10})が結合している炭素原子と、 R^{13} 又は R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、 $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} 又は R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環又は多環の芳香族環を形成していてもよい。)

[0032] 上記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンを重合してなる重合体としては、以下に示す(a1)、(a2)、(a3)及び(a4)が好適なものとして例示される。

(a1): エチレンと上記式[I]又は[II]で表される環状オレフィンとのランダム共重合体(エチレン・環状オレフィンランダム共重合体)

(a2): 上記式[I]又は[II]で表される環状オレフィンの開環重合体又は開環共重合体

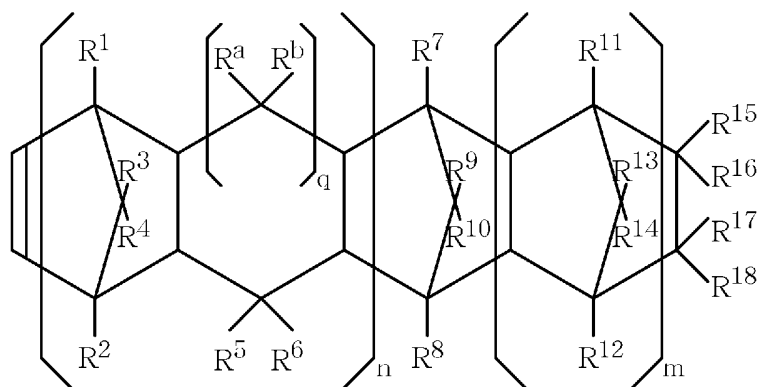
(a3): (a2)の水素化物

(a4): (a1)、(a2)、又は(a3)のグラフト変性物

[0033] ここでまず本発明で用いられる環状オレフィン重合体(A)を形成する式[I]又は[II]で表される環状オレフィンについて説明する。

[0034] 環状オレフィン[I]の化学式は以下のとおりである。

[0035] [化5]



• • • • [I]

[0036] 上記式[I]中、nは0又は1であり、mは0又は正の整数であり、qは0又は1である。

なおqが1の場合には、R^a及びR^bは、それぞれ独立に、下記の原子又は炭化水素基であり、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

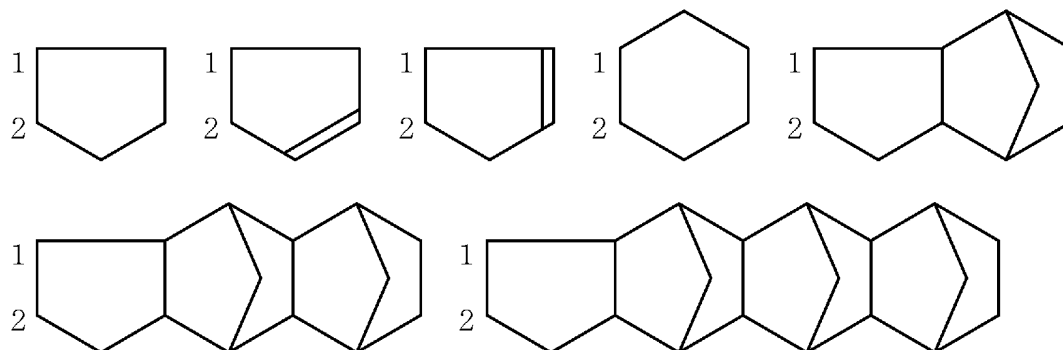
[0037] R¹～R¹⁸並びにR^a及びR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

[0038] また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

[0039] これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式[I]において、R¹⁵～R¹⁸がそれぞれ結合して(互いに共同して)単環又は多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環又は多環は二重結合を有していてもよ

い。ここで形成される単環又は多環を具体的に下記に例示する。

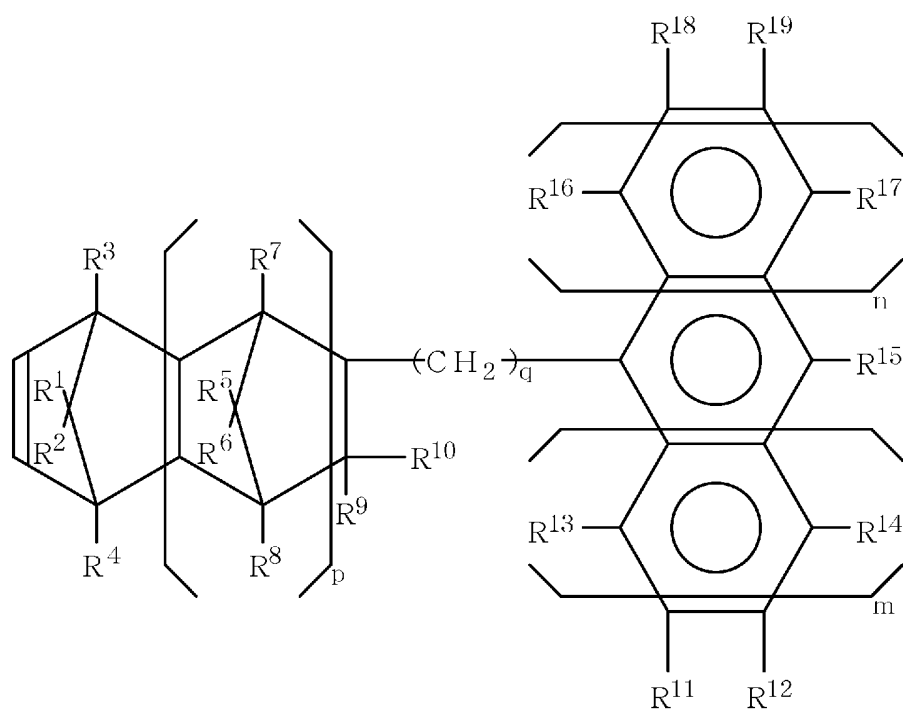
[0040] [化6]



[0041] なお上記例示において、1又は2の番号を賦した炭素原子は、式[I]においてそれぞれ R^{15} (R^{16}) 又は R^{17} (R^{18}) が結合している炭素原子を表す。また R^{15} と R^{16} とで、又は R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基及びイソプロピリデン基を挙げることができる。

[0042] 環状オレフィン[II]の化学式は以下のとおりである。

[0043] [化7]



... [II]

[0044] 式[II]中、p及びqは0又は正の整数であり、m及びnは0、1又は2である。またR¹～R¹⁹は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基又はアルコキシ基である。

[0045] ハロゲン原子は、上記式[I]におけるハロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基又は芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基及びアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基及びフェニルエチル基などが挙げられる。

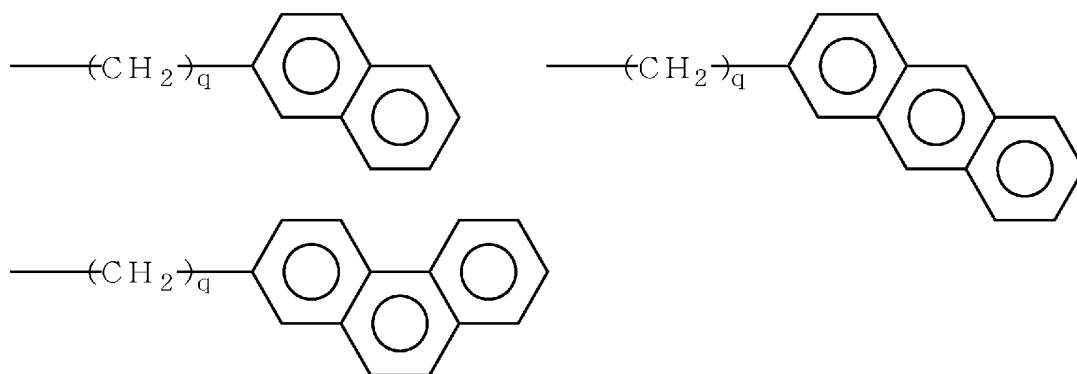
[0046] アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基及びアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

[0047] ここで、R⁹及びR¹⁰が結合している炭素原子と、R¹³が結合している炭素原子又はR¹¹

が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 及び R^{13} で表される基が、又は R^{10} 及び R^{11} で表される基が互いに共同して、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)又はプロピレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

[0048] さらに、 $n=m=0$ のとき、 R^{15} と R^{12} 又は R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環又は多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環又は多環の芳香族環として、たとえば下記のような $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

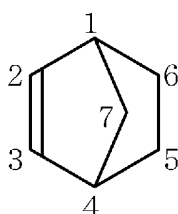
[0049] [化8]



[0050] ここで q は式[II]における q と同じ意味である。

[0051] 上記のような式[I]又は[II]で示される環状オレフィンを、より具体的に下記に例示する。まず、以下の構造式で示されるビスシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(=ノルボルネン)(上記一般式中において、1～7の数字は、炭素の位置番号を示す。)及び該化合物に炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

[0052] [化9]



[0053] この炭化水素基として、5-メチル、5,6-ジメチル、1-メチル、5-エチル、5-n-ブチル、5-イソブチル、7-メチル、5-フェニル、5-メチル-5-フェニル、5-ベンジル、5-トリル、

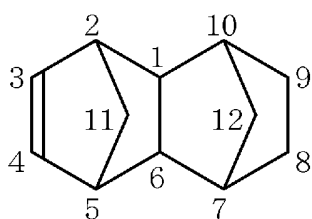
5-(エチルフェニル)、5-(イソプロピルフェニル)、5-(ビフェニル)、5-(β -ナフチル)、5-(α -ナフチル)、5-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルを例示することができる。

[0054] さらに他の誘導体として、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどのビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン誘導体を例示することができる。

[0055] この他、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン、2-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン、5-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセンなどのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセンなどのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体などが例示される。

[0056] また、以下の構造式で示されるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン及びこれに炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

[0057] [化10]



[0058] 該炭化水素基として、8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアリル、5,10-ジメチル、2,10-ジメチル、8,9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11,12-ジメチル、2,7,9-トリメチル、2,7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2,7-ジメチル、9,11,12-トリメチル、9-エチル-11,12-ジメチル、9-イソブチル-11,12-ジメチル、5,8,9,10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-イソプロピル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン、8-イソプロピリデン-9-メチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブロモ、8-フルオロ、8,9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソプロピルフェニル)、8,9-ジフェニル、8-(ビフェニル)、8-(β -ナフチル)、8-(α

-ナフチル)、8-(アントラセニル)、5,6-ジフェニル等を例示することができる。

[0059] さらに、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)とシクロペンタジエンとの付加物などのテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン及びその誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン及びその誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン及びその誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン及びその誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン及びその誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン及びその誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン及びその誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン及びその誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン及びその誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン及びその誘導体などが挙げられる。

[0060] なお、本発明で使用するのことができる前記した式[I]又は式[II]で示される環状オレフィンの具体例は上記した通りであるが、これら化合物のより具体的な構造については、特開平7-145213号公報の段落番号[0032]～[0054]に示されており、本願発明においてもここに例示されるものを本願発明の環状オレフィンとして使用することができる。

[0061] 上記のような一般式[I]又は[II]で表される環状オレフィンは、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

[0062] これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられる環状オレフィン重合体(A)は、好適には、上記のような式[I]又は[II]で表される環状オレフィンをを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号及び同62-252407号などの公報に記載された方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

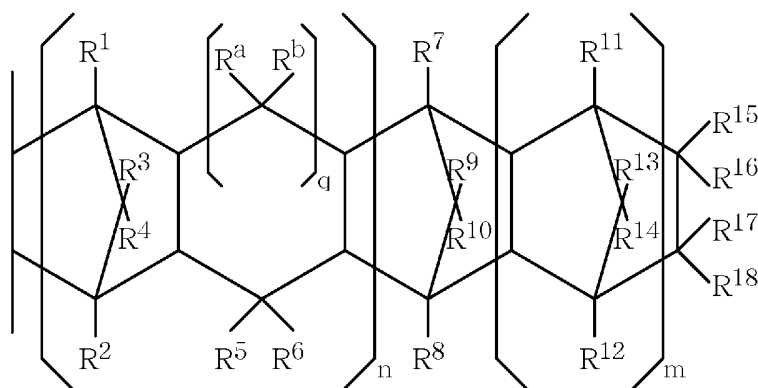
[0063] (a1):エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)では、上記のようなエチレンから誘

導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば極限粘度 $[\eta]$ を測定する際に、この共重合体が135℃のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

[0064] 本発明で用いられるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)において、上記式[I]又は[II]で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式[III]又は[IV]で示される繰り返し単位を構成していると考えられる。

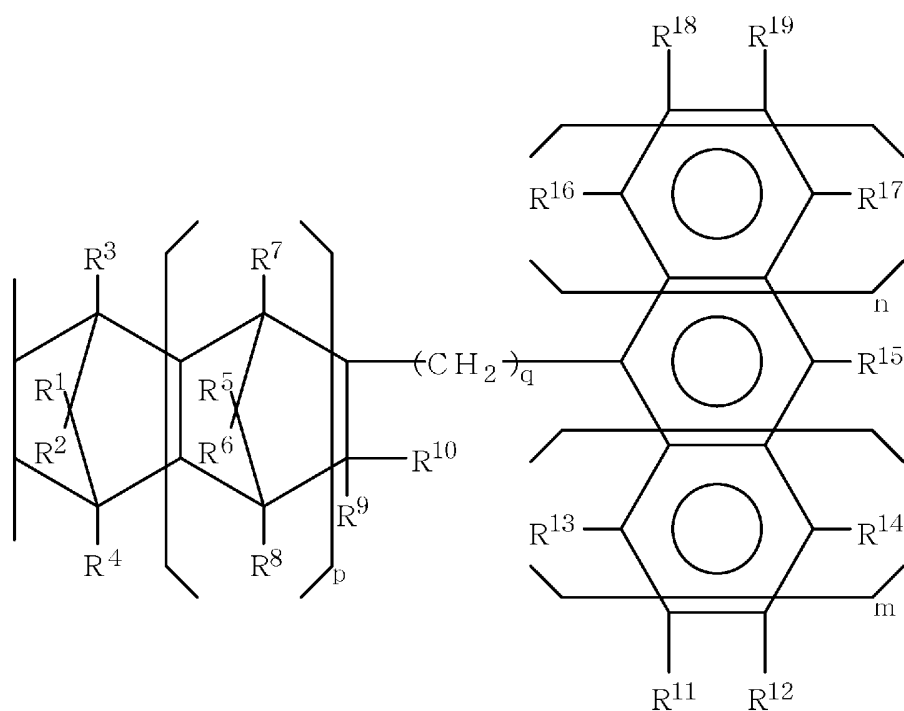
[0065] [化11]



... [III]

[0066] 式[III]において、n、m、q、 $R^1 \sim R^{18}$ 並びに R^a 、 R^b は式[I]と同じ意味である。

[0067] [化12]



... [IV]

[0068] 式[IV]において、 n 、 m 、 p 、 q 及び $R^1 \sim R^{19}$ は式[II]と同じ意味である。また本発明で用いられるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を有していてもよい。

[0069] このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレン又は環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンなどの炭素数3～20の α -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン及びシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン及び5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共

役ジエン類を挙げることができる。

[0070] これらの他のモノマーは、単独であるいは組み合わせて用いることができる。エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常は20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

[0071] 本発明で用いられるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)は、エチレンと式[I]又は[II]で表される環状オレフィンとを用いて上記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のバナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いてエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)を製造することが好ましい。

[0072] また、この共重合反応では固体状4族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状4族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここで周期律表第4族に属する遷移金属としては、ジルコニウム、チタン又はハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基又はインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。

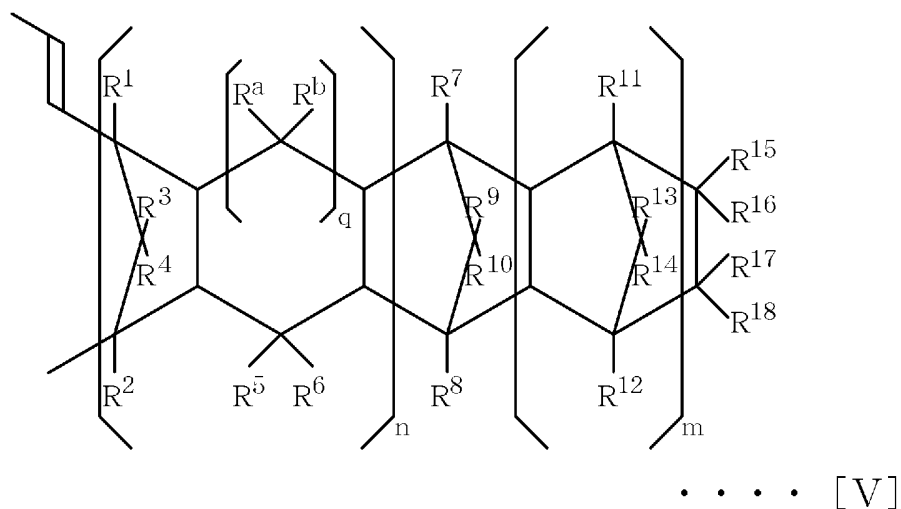
[0073] さらに有機アルミニウムオキシ化合物及び有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状4族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号及び特開平2-173112号公報等に記載されている。

[0074] (a2):環状オレフィンの開環重合体又は開環共重合体

環状オレフィンの開環重合体又は開環共重合体において、上記式[I]又は[II]で

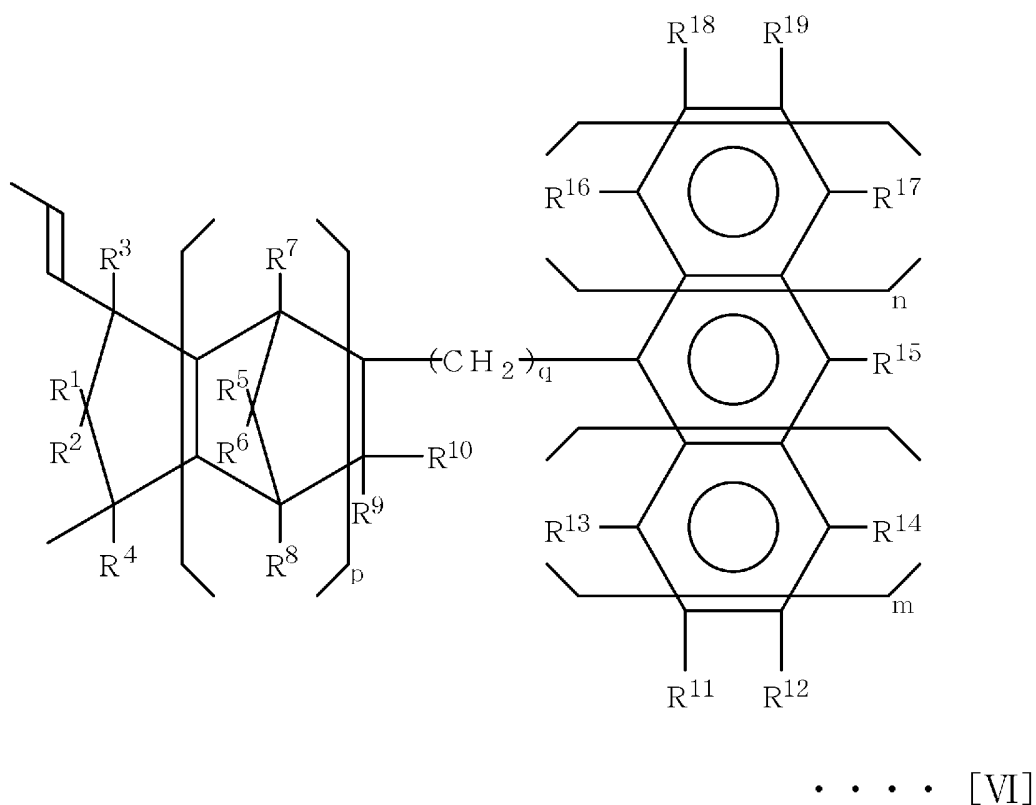
表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式[V]また[VI]で表される繰り返し単位を構成していると考えられる。

[0075] [化13]



[0076] 式[V]において、n、m、q及び $R^1 \sim R^{18}$ 並びに R^a 及び R^b は式[I]と同じ意味である。

[0077] [化14]



[0078] 式[VI]において、n、m、p、q及び $R^1 \sim R^{19}$ は式[II]と同じ意味である。このような開

環重合体又は開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、例えば、上記式[I]で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合又は共重合させることにより製造することができる。

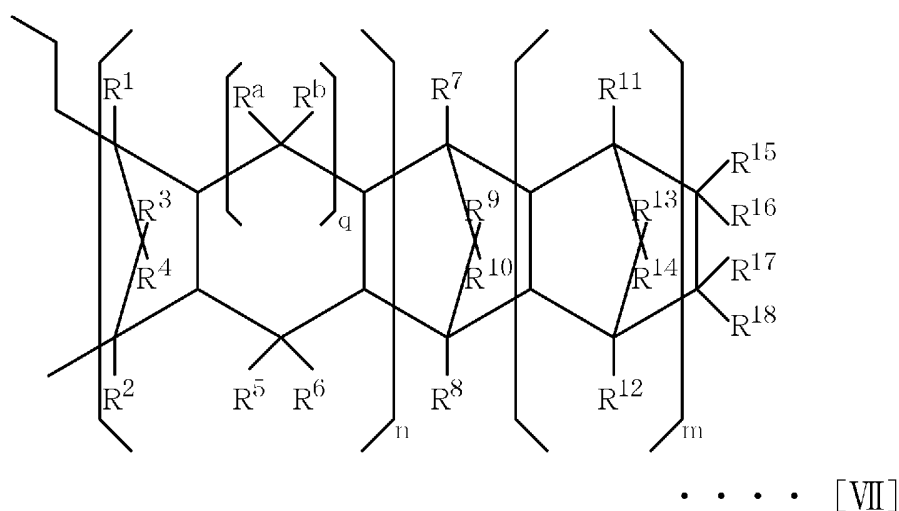
[0079] このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウム又は白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウム又はモリブデンなどから選ばれる金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

[0080] (a3):開環重合体又は開環共重合体の水素化物

本発明で用いられる開環重合体又は開環共重合体の水素化物(a3)は、上記のようにして得られる開環重合体又は開環共重合体(a2)を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

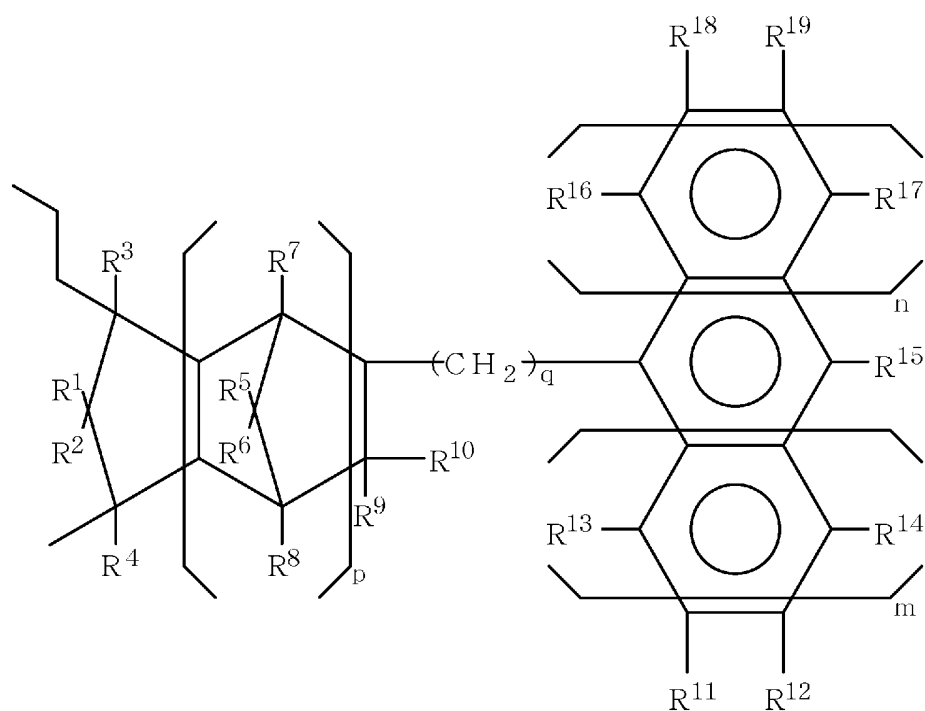
[0081] 開環重合体又は開環共重合体の水素化物(a3)において、式[I]又は[II]で表される環状オレフィンのうち少なくとも一部は、下記式[VII]又は[VIII]で表される繰り返し単位を有していると考えられる。

[0082] [化15]



[0083] 式[VII]において、n、m、q及びR¹～R¹⁸並びにR^a及びR^bは式[I]と同じ意味である。

[0084] [化16]



..... [VIII]

[0085] 式[VIII]において、 n 、 m 、 p 、 q 、 $R^1 \sim R^{19}$ は式[II]と同じ意味である。

[0086] 本発明で用いられる開環重合体又は付加共重合体の水素化物(a3)としては前記ノルボルネン及び該化合物に炭化水素基が置換した誘導体の開環重合体又は開環共重合体を水素化した重合体が好適に用いられる。

[0087] (a4):グラフト変性物

グラフト変性物(a4)は、上記のエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)、環状オレフィンの開環重合体又は開環共重合体(a2)、又は開環重合体又は開環共重合体の水素化物(a3)のグラフト変性物である。

[0088] この変性剤としては、通常不飽和カルボン酸類が用いられ、具体的に、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシスービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸)などの不飽和カルボン酸、さらにこれら不飽和カルボン酸の誘導体たとえば不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド、不飽和カルボン酸のエステル化合物などが挙げられる。

[0089] 不飽和カルボン酸の誘導体としては、より具体的に、無水マレイン酸、無水シトラコ

ン酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。

- [0090] これらの変性剤のうちでも、 α 、 β －不飽和ジカルボン酸及び α 、 β －不飽和ジカルボン酸無水物たとえばマレイン酸、ナジック酸及びこれら酸の無水物が好ましく用いられる。これらの変性剤は、2種以上組み合わせて用いることもできる。
- [0091] 本発明で用いられる環状オレフィン重合体のグラフト変性物(a4)における変性率は、通常10モル%以下であることが望ましい。このような環状オレフィン重合体のグラフト変性物(a4)は、所望の変性率になるように環状オレフィン重合体に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン重合体とを混合することにより製造することもできる。
- [0092] 環状オレフィン重合体と変性剤とから環状オレフィン重合体のグラフト変性物(a4)を得るには、従来公知のポリマーの変性方法を広く適用することができる。例えば溶解状態にある環状オレフィン重合体に変性剤を添加してグラフト重合(反応)させる方法、あるいは環状オレフィン重合体の溶媒溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法などによりグラフト変性物(a4)を得ることができる。
- [0093] このようなグラフト反応は、通常60～350℃の温度で行われる。またグラフト反応は、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル開始剤の共存下に行うことができる。
- [0094] また上記のような変性率の変性物は、環状オレフィン重合体と変性剤とのグラフト反応によって直接得ることができ、また環状オレフィン重合体と変性剤とのグラフト反応によって予め高変性率の変性物を得た後、この変性物を未変性の環状オレフィン重合体で所望の変性率となるように希釈することによって得ることもできる。
- [0095] 本発明では、環状オレフィン重合体(A)として、上記のような(a1)、(a2)、(a3)及び(a4)のいずれかを単独で用いることができ、またこれらを組み合わせて用いることもできる。
- [0096] これらのうち、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)、すなわち、エチレンと前記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンとのランダム共重合体が好ましく用いられる。このようなエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)は、耐摩耗性に優

れ、揮発成分の放出量が少ない樹脂組成物が得られることなどから、好適に使用される。

- [0097] このとき、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)の原料として使用される前記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンとしては、耐熱性や入手の容易性の点から好適なものとして、前記テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン及びこれに炭化水素基が置換した誘導体が例示され、特に好適なものとしてテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンが例示される。
- [0098] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a1)におけるエチレン含有率は40～85モル%であることが、耐熱性や剛性などの点から好ましい。エチレン含有率はより好適には50モル%以上である。また、エチレン含有率はより好適には75モル%以下である。このとき、環状オレフィンの含有量は15～60モル%であることが好ましい。環状オレフィンの含有率はより好適には25モル%以上である。また、環状オレフィンの含有率はより好適には50モル%以下である。
- [0099] 次に、軟質共重合体(B)について説明する。本発明で使用される軟質共重合体(B)は、ガラス転移温度が0℃以下のものである。得られるクリーンルーム用成形品の耐摩耗性を十分に向上させるためには、ガラス転移温度は0℃以下であることが必要であり、好適には-10℃以下であり、より好適には-20℃以下である。また通常、ガラス転移温度は-100℃以上である。またX線回析法により測定した結晶化度は、好適には0～30%、より好適には0～25%である。
- [0100] 軟質共重合体(B)のMFR(メルトフローレート:ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.01～200g/10分であることが好適である。MFRが0.01g/10分未満の場合には、熔融粘度が高すぎて、得られる樹脂組成物の熔融成形性が悪化するおそれがある。MFRは、より好適には0.05g/10分以上であり、さらに好適には0.1g/10分以上である。一方、MFRが200g/10分を超える場合には、得られる成形品の力学強度が低下するおそれがある。MFRは、より好適には150g/10分以下であり、さらに好適には100g/10分以下である。また、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01～10dl/g、好ましくは0.08～7dl/gのものを使用するのが好ましい。

[0101] 軟質共重合体(B)は、オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなるものである。このような単量体から構成される軟質共重合体(B)を用いることが、環状オレフィン重合体(A)との親和性の点から重要である。このとき、上記単量体以外の単量体を本発明の効果を阻害しない範囲で少量共重合しても構わない。

[0102] 軟質共重合体(B)としては、以下に示す(b1)、(b2)、(b3)及び(b4)が好適なものとして例示される。

(b1):エチレン及び炭素数が3~20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなる非晶性又は低結晶性の軟質共重合体

(b2):エチレンと、炭素数が3~20の α -オレフィンと、環状オレフィンとを重合してなる軟質共重合体

(b3):非共役ジエンと、エチレン及び炭素数が3~20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体とを重合してなる軟質共重合体

(b4):芳香族ビニル炭化水素と共役ジエンとのランダム若しくはブロック共重合体又はその水素化物である軟質共重合体

[0103] 軟質共重合体(b1)は、エチレン及び炭素数が3~20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなる非晶性又は低結晶性の軟質共重合体である。上記(b1)~(b4)のうちでも、環状オレフィン重合体(A)との親和性の点から軟質共重合体(b1)が特に好適に使用される。

[0104] 軟質共重合体(b1)は、非晶性又は低結晶性であり、かつガラス転移温度が0℃以下であることによって、柔軟性を有することができる。密度が0.85~0.91g/cm³であることが好適であり、0.85~0.90g/cm³であることがより好適である。

[0105] 軟質共重合体(b1)は、少なくとも2種のオレフィンを重合してなるものであり、通常ランダム共重合体である。具体的にはエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などが用いられる。本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。

[0106] エチレン・ α -オレフィン共重合体の原料の α -オレフィンとしては、炭素数3~20の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-

メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン又はこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素数3~10の α -オレフィンが好ましい。なかでも、エチレン・プロピレン共重合体が環状オレフィン重合体(A)との親和性の点から好適である。エチレン・ α -オレフィン共重合体における、エチレンと α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、30/70~95/5であることが好ましい。モル比(エチレン/ α -オレフィン)は、より好適には50/50以上であり、90/10以下である。

[0107] また、プロピレン・ α -オレフィン共重合体の原料の α -オレフィンとしては、炭素数4~20の α -オレフィン、たとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン又はこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素数4~10の α -オレフィンが好ましい。プロピレン・ α -オレフィン共重合体における、プロピレンと α -オレフィンとのモル比(プロピレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、30/70~95/5であることが好ましい。モル比(プロピレン/ α -オレフィン)は、より好適には50/50以上であり、90/10以下である。

[0108] 軟質共重合体(b2)は、エチレンと、炭素数が3~20の α -オレフィンと、環状オレフィンとを重合してなる軟質共重合体である。軟質共重合体(b2)は、少なくとも3種のオレフィンを重合してなるものであり、通常ランダム共重合体である。これらの他に本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。

[0109] 軟質共重合体(b2)の原料の炭素数が3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを例示することができ、これらは1種又は2種以上使用することができる。軟質共重合体(b2)の原料の環状オレフィンとしては、環状オレフィン重合体(A)の原料として使用したのと同じものを使用することができる。

[0110] 軟質共重合体(b2)としては、エチレン40~98モル%、好ましくは50~90モル%、他の α -オレフィン2~50モル%、好ましくは5~40モル%、環状オレフィン2~20

モル%、好ましくは2～15モル%の割合で共重合させたものが好適である。これらの単量体に由来する構造単位がランダムに配列した実質上線状のランダム共重合体を形成している。軟質共重合体(b2)が実質上線状であり、ゲル状架橋構造を有していないことは、同共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。軟質共重合体(b2)は、環状オレフィン重合体(A)と同様の方法に従い適宜条件を選択することにより製造することができる。

- [0111] 軟質共重合体(b3)は、非共役ジエンと、エチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体とを重合してなる軟質共重合体である。軟質共重合体(b3)は、少なくとも1種の非共役ジエンと、少なくとも2種のオレフィンとを重合してなるものであり、通常ランダム共重合体である。具体的には、エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムなどが用いられる。本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。
- [0112] エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンとしては、炭素数3～20の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン又はこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素数3～10の α -オレフィンが好ましい。エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムにおける、エチレンと α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に30/70～95/5であることが好ましい。
- [0113] プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンとしては、炭素数4～20の α -オレフィン、たとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン又はこれらの混合物などを例示することができる。このうち特に炭素数4～10の α -オレフィンが好ましい。プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムにおける、プロピレンと α -オレフィンとのモル比(プロピレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に30/70～95/5であることが好ましい。
- [0114] またエチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム又はプロピレン・ α -オレフィン・

ジエン共重合体ゴム中のジエン成分としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン；2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン；2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどを例示することができる。ジエン成分の含有量は1～20モル%、好ましくは2～15モル%であることが望ましい。

- [0115] 軟質共重合体(b4)は、芳香族ビニル炭化水素と共役ジエンとのランダム若しくはブロック共重合体又はその水素化物である軟質共重合体である。
- [0116] 軟質共重合体(b4)として、具体的には、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴムなどが用いられる。
- [0117] 軟質共重合体(b4)においては、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエンとのモル比(芳香族ビニル系炭化水素／共役ジエン)は一般に10／90～70／30であることが好ましい。水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴムは、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部又は全部を水素化した共重合体ゴムである。また、水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴムは、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部又は全部を水素化した共重合体ゴムである。
- [0118] 以上のような軟質共重合体(b1)、(b2)、(b3)及び(b4)は、単独で、又は2種以上を組合せて用いることができる。
- [0119] ラジカル開始剤(C)としては、溶融混練時の加熱によって熱分解してラジカルを發

生することのできるものであればよく、その種類は特に限定されない。過酸化物、アゾ化合物、レドックス開始剤などが挙げられる。しかしながら、金属を含有するものは、成形品中に金属残渣が混入するため、クリーンルーム用成形品としては必ずしも好ましくない。また、アゾ化合物のように窒素元素を含有するものは、成形品から含窒素化合物が揮発するおそれがあり、好ましくない場合がある。したがって、有機過酸化物が好適に採用される。ラジカル開始剤(C)は、熔融混練時に適度な速度で分解することが好ましく、その1分間半減期温度は30～250℃であることが好適である。1分間半減期温度は、より好適には50℃以上であり、200℃以下である。

[0120] ラジカル開始剤(C)として使用される有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類;1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール類;t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類;ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類;ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類;t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル類等をあげることができる。

[0121] 本発明のクリーンルーム用成形品に用いられる樹脂組成物は、環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)を熔融混練してなる。このとき、これらの原料に対して、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D)をさらに加えて熔融混練することで、より効率的に架橋させることができる。それによって、成形品の耐摩耗性を改善することができると考えられる。

[0122] ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D)としては、たとえばジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、トリアリールイソシアヌレート、ジアリールフタレート、エチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどをあげることができる。

- [0123] 本発明のクリーンルーム用成形品に用いられる樹脂組成物は、環状オレフィン重合体(A) 100重量部、軟質共重合体(B) 1～150重量部、ラジカル開始剤(C) 0.001～1重量部、及び多官能化合物(D) 0～1重量部を熔融混練してなるものである。
- [0124] 軟質共重合体(B)の配合量は、環状オレフィン重合体(A) 100重量部に対して1～150重量部である。軟質共重合体(B)の配合量が1重量部未満の場合には、耐摩耗性の改善が不十分になり、好適には5重量部以上である。一方、軟質共重合体(B)の配合量が150重量部を超える場合には、得られる成形品の剛性が低下し、クリーンルーム用成形品としての使用が困難になる場合があり、好適には125重量部以下である。
- [0125] ラジカル開始剤(C)の配合量は、環状オレフィン重合体(A) 100重量部に対して0.001～1重量部である。ラジカル開始剤(C)の配合量が0.001重量部未満の場合には、架橋反応が十分に進行せず耐摩耗性の改善が不十分になり、好適には0.01重量部以上である。一方、ラジカル開始剤(C)の配合量が1重量部を超える場合には、脱ガス量が増加して耐汚染性が悪化するおそれがあり、好適には0.5重量部以下である。
- [0126] 多官能化合物(D)の配合量は、環状オレフィン重合体(A) 100重量部に対して0～1重量部である。多官能化合物(D)の配合は任意であり、配合しなくても良いが、効率的に架橋反応を進行させるためには配合させるほうが好ましい。その場合の好適な配合量は0.001重量部以上であり、より好適には0.01重量部以上である。一方、多官能化合物(D)の配合量が1重量部を超える場合には、脱ガス量が増加して耐汚染性が悪化するおそれがあり、好適には0.5重量部以下である。
- [0127] 本発明のクリーンルーム用成形品に用いられる樹脂組成物がさらに炭素繊維(E)を含有することが好ましい。炭素繊維(E)を含有することによって、成形品の表面抵抗率が減少し、成形品へのパーティクルの付着を抑制することができる。また、炭素繊維(E)を配合することによって、成形品の硬度が上昇し、表面の摩擦抵抗が低下するので、容器本体の耐摩耗性が向上し、摩擦による発塵の発生が防止される。さらに、炭素繊維(E)を配合することによって、成形品の弾性率が上昇して大きな寸法の成形品とした場合や、重量物を収容した場合の寸法安定性が向上する。

- [0128] 炭素繊維(E)の種類は特に限定されず、ポリアクリロニトリル(PAN)系、ピッチ系、セルロース系、リグニン系などの種々の炭素繊維を使用することができる。溶融混練による配合し易さを考慮すれば、短繊維を配合することが好ましい。炭素繊維(E)として、カーボンナノチューブを使用することもできる。
- [0129] 炭素繊維(E)の好適な含有量は、環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)の合計100重量部に対して1~100重量部である。炭素繊維(E)の含有量が1重量部未満の場合には、帯電防止性が不十分になりやすい。また、耐摩耗性の改善効果や弾性率の向上効果も不十分になりやすい。炭素繊維(E)の含有量は、より好適には2重量部以上、さらに好適には6重量部以上である。一方、炭素繊維(E)の含有量が100重量部を超える場合には、溶融成形性が低下するとともに、容器本体の力学物性も低下しやすい。炭素繊維(E)の含有量は、より好適には40重量部以下、さらに好適には20重量部以下である。
- [0130] 導電性フィラーとして、炭素繊維(E)の代わりにカーボンブラックを使用することもできる。この場合には、炭素繊維(E)ほど溶融時の流動性が低下しないので、成形性の面からは有用である。しかしながら、炭素繊維(E)を配合する場合に比べて、硬度の上昇が少なく表面の摩擦抵抗の低下も少なく耐摩耗性の改善が不十分になるので、通常炭素繊維(E)の方が好適である。また、カーボンブラックは微粒子であるために、傷の発生に伴って発塵しやすい点も不利な点である。
- [0131] これらの帯電防止剤以外にも、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機又は無機の充填剤などを配合することができる。しかしながら、クリーンルーム用成形品が、揮発成分や溶出成分の放出や、パーティクルの発生を嫌うことを考慮すれば、これらの添加剤の配合は最小限にとどめることが望ましい。
- [0132] 次に、本発明のクリーンルーム用成形品に用いられる樹脂組成物の製造方法について説明する。当該樹脂組成物は、環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)を溶融混練して得られる。ラジカル開始剤(C)が分解する温度で、環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)とを溶融混練することによって両者の間で架橋反応を進行させ、耐摩耗性に優れた樹脂組成物を得ることができ

ると考えられる。このとき、ラジカル開始剤(C)とともに、多官能化合物(D)を添加することが好ましく、これによってより効果的に架橋反応を進行させることができる。

[0133] これらの成分を配合するに際しては、全ての原料を一度に混合することもできるが、環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)とを予め熔融混練してから、ラジカル開始剤(C)を添加してさらに熔融混練する方法が好適である。環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)とが十分にブレンドされた状態で架橋反応を開始させるほうが、分散性の良好な樹脂組成物を得ることができるからである。

[0134] 環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)を熔融混練した場合には、架橋反応の進行によって、得られる樹脂組成物の熔融粘度が高くなる。そのため、高度な熔融流動性が要求される成形方法を採用する場合には、問題が生じる場合がある。例えば、高速で射出成形する場合、大型成形品を射出成形する場合、寸法精度の要求性能の厳しい成形品を射出成形する場合などには、良好な成形品が得られない場合がある。

[0135] このような場合には、環状オレフィン重合体(A)の配合を二度に分けて行うことが好適である。すなわち、環状オレフィン重合体(A)の一部と軟質共重合体(B)とを予め熔融混練してから、ラジカル開始剤(C)を添加して熔融混練し、引き続き残りの環状オレフィン重合体(A)を添加して熔融混練する方法が好適である。これによって、架橋構造を有する環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)との混合物を、架橋構造を有さない環状オレフィン重合体(A)で希釈することができ、熔融粘度の上昇を抑制することができる。この方法によっても、耐摩耗性を十分に向上させることができる。環状オレフィン重合体(A)のうち、先に配合する量と、後から配合する量の比(先/後)は特に限定されないが、1/99~70/30であることが好適である。比(先/後)が1/99未満の場合には、耐摩耗性が低下するおそれがあり、より好適には5/95以上である。一方、比(先/後)が70/30を超える場合には、熔融粘度の上昇を抑制する効果が低下するので、より好適には50/50以下である。

[0136] 上記原料に加えて、炭素繊維(E)を熔融混練することも好ましい。この場合に、炭素繊維(E)を配合する時期はいつであっても構わない。環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)を混合する際に、炭素繊維(E)を同時に

混合してもよい。しかしながら、環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)の3成分を予め熔融混練してから添加するほうが、各成分の分散性が向上して、成形性、耐磨耗性、力学強度などの諸物性が良好になるので好ましい。このとき、前述のように環状オレフィン重合体(A)を二度に分けて配合する場合には、後から配合する環状オレフィン重合体(A)とともに配合しても良いし、さらにその後にも配合しても良い。炭素繊維(E)以外の他のフィラーを加える場合も同様である。

[0137] 環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)を熔融混練する際の温度は、環状オレフィン重合体(A)及び軟質共重合体(B)が熔融し、ラジカル開始剤(C)が分解することの可能な温度であればよい。具体的には、150～350℃であることが好適である。効率的に架橋反応を進行させるためには、混練温度が200℃以上であることがより好ましい。また、樹脂の過剰な熱分解を抑制するためには混練温度が300℃以下であることがより好ましい。そして、このような混練温度において、半減期が1分以下であるようなラジカル開始剤(C)を使用することが好ましい。

[0138] 熔融混練する際に使用する装置は特に限定されず、各種混練装置、例えば単軸押出機、2軸押出機、ロール、バンバリーミキサー等によって熔融混練することができる。なかでも、十分な混練が可能な押出機、特に二軸押出機などの多軸押出機を使用することが好ましい。押出機を使用する場合には、順ネジスクリューのみならず、ニーディングディスク、逆ネジスクリューなどを配置して混練性を向上させることが好ましい。こうして熔融混練された樹脂組成物は、そのまま成形に供しても良いし、一旦ペレット化してから熔融成形に供しても良い。

[0139] 環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)が反応する際には、ラジカル開始剤や樹脂に由来する分解物が発生することが避けられない。これらの分解物の中には揮発性のものも含まれており、成形品の耐汚染性を考慮すればそれを効果的に除去することが好ましい。したがって、環状オレフィン重合体(A)、軟質共重合体(B)及びラジカル開始剤(C)を熔融混練する際に、ベントを備えた押出機を使用することが好適である。こうすることによって揮発成分をベントから除

去することが可能である。ベントの種類は特に限定されず、大気に開放されたベントであっても構わないが、減圧ベントを使用するほうが効率的に揮発成分を除去することができて好ましい。このとき、二軸押出機などの多軸押出機を使用すれば、十分な混練が可能となって、揮発成分の除去効率も向上する。

[0140] このとき、ラジカル開始剤(C)が加えられた後の溶融物が前記押出機内に滞留する時間が30～1800秒であることが好ましい。この時間は、ラジカル開始剤(C)が加えられたとき以降で、成形品が得られるまでの間で、ベントを備えた押出機の中に滞留する時間の合計の時間のことである。したがって、2台の押出機を使用した場合には、その滞留時間の合計であるし、1台の押出機の途中でラジカル開始剤(C)が加えられた場合には、それよりも下流の部分を通過するのに要する滞留時間である。滞留時間は、押出機内の容量を、吐出速度で割ることによって算出される。滞留時間が短すぎる場合には揮発成分の除去が不十分になるおそれがあり、より好適には60秒以上であり、さらに好適には120秒以上である。一方、滞留時間が長すぎる場合には、生産効率が低下するので、より好適には1500秒以下であり、さらに好適には1200秒以下である。

[0141] こうして得られた樹脂組成物のMFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16 kg荷重で測定)が0.01～100g/10分であることが好適である。MFRが0.01g/10分未満の場合には、溶融成形、特に射出成形が困難になる場合があり、より好適には0.02g/10分以上であり、さらに好適には0.05g/10分以上である。一方、MFRが100g/10分を超える場合には、成形品の強度や耐摩耗性が低下するおそれがあり、より好適には80g/10分以下であり、さらに好適には60g/10分以下である。

[0142] 得られた樹脂組成物を溶融成形して、本発明のクリーンルーム用成形品が製造される。成形方法は特に限定されないが、射出成形することが好適である。射出成形の条件は特に限定されないが、以下のような条件が好適な条件として示される。

[0143] ・シリンダーの設定温度:

180～340℃、より好適には200～320℃。

・最大射出スピード:

100～240ml/秒、より好適には120～180ml/秒。

・射出設定圧力:

100～250MPa、より好適には150～220MPa。

・金型温度:

30～140℃、より好適には30～80℃。

[0144] 射出スピード(ml/秒)は、スクリーンの射出設定スピードにスクリーンの断面積を掛けて得られる値である。射出操作中に射出スピードを変化させる場合も多く、本発明では、1回の射出操作中の射出スピードの最大値を最大射出スピード(ml/秒)とする。クリーンルーム用成形品は、複雑な立体形状を有し、寸法精度が要求され、しかも比較的寸法の大きいものが多いので、一定以上の最大射出スピードで射出成形することが好ましい。一方、最大射出スピードが速すぎると、剪断発熱によって樹脂が分解するおそれがあるので注意が必要である。

[0145] こうして得られた本発明の本発明の成形品は、150℃で30分間加熱した時の脱ガス総量が、ヘキサデカン換算で $20\mu\text{g/g}$ 以下であることが好ましい。このように少ない脱ガス量とすることによって、クリーンルーム内の汚染を防止できる。脱ガス総量は、より好適には $15\mu\text{g/g}$ 以下であり、さらに好適には $10\mu\text{g/g}$ 以下である。

[0146] また、成形品は、その表面抵抗率が $10^2\sim 10^{12}\Omega/\square$ であることが好ましい。表面抵抗率が $10^{12}\Omega/\square$ 以下であることによって、パーティクルの付着を防止できることができ、より好適には $10^{10}\Omega/\square$ 以下である。

[0147] また、成形品表面のロックウェル硬度が90～125(単位:Rスケール)であることが好ましい。このように高い硬度を有することによって耐摩耗性に特に優れた容器本体を得ることができる。より好適には100以上である。このような硬度とするために、炭素繊維(E)などが配合されることが多い。一方、あまり硬度が高すぎると収容物を傷つけたり破損したりする場合がある。ここで、本発明におけるロックウェル硬度は、23℃においてASTM D785に準拠して測定した値(Rスケール)である。

[0148] 本発明のクリーンルーム用成形品は、クリーンルーム内で使用される成形品であればよく、特に限定されない。クリーンルーム内において、原料、中間製品あるいは製品を取り扱うための容器、トレイ、治工具などが例示される。

- [0149] 好適な実施態様としては、半導体基板、ディスプレイ基板及び記録媒体基板から選択される板状体が収納される容器が例示される。ここでいう板状体は、大寸法のものばかりでなく、それを切断して得られるチップも含むものである。板状体のなかでも、特に、管理レベルの厳しい半導体基板用容器が好適な実施態様である。このとき、前記板状体が直接接触する容器であつても良いし、前記板状体が直接接触する容器をさらに収容する容器であつても良い。
- [0150] また、別の好適な実施態様としては、原料、中間製品又は完成品を取り扱う治工具が挙げられる。このような治工具は、原料、中間製品又は完成品に直接接触することが多いので、本発明の成形品を適用する利益が大きい。このような治工具としては、ピンセットなどが例示される。当該治工具が取り扱うものは特に限定されず、板状体、ブロック、容器など各種の形態のものを取り扱うことができる。なかでも、半導体基板、ディスプレイ基板及び記録媒体基板から選択される板状体を取り扱う治工具が好適である。そして、特に管理レベルの厳しい半導体基板を取り扱う治工具が最も好適である。
- [0151] 半導体基板としては、集積回路製造用の基板、太陽電池製造用の基板などが例示される。その材料はシリコンに代表されるが特に限定されるものではない。また、その形態もシリコンウェーハのような円形であつても良いし、太陽電池セルのような四角形であつても良い。また、シリコンウェーハを切断したチップの形態であつても構わない。
- [0152] 中でも代表的な実施態様がシリコンウェーハ用の容器である。脱ガスやパーティクルの発生が少ない本発明のクリーンルーム用容器はシリコンウェーハ収納用に好適である。近年では、シリコンウェーハの大口径化が進行しており、それに対応してシリコンウェーハ用容器の寸法も大きくなってきている。したがって、寸法が大きくなるにしたがって、成形品全体としての寸法精度の要求レベルも厳しくなることから、寸法精度良く成形できる本発明のクリーンルーム容器が好適である。
- [0153] このとき、シリコンウェーハが直接配列されるキャリアと称される容器である場合には、シリコンウェーハが直接キャリアに接触するので、特に汚染が問題になりやすいし、処理液等を介してクロスコンタミネーションを生じやすい。したがって、このようなキャリ

アに対して本発明のクリーンルーム用成形品を使用することが好ましい。また、前記キャリアが内部に収容される、ケースやボックスと称される容器や、キャリアとケースの役割を同時に果たす一体型の容器に対しても、本発明のクリーンルーム用成形品は好適に使用される。

[0154] ディスプレイ基板としては、液晶ディスプレイ製造用の基板、プラズマディスプレイ製造用の基板、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ製造用の基板などが例示される。これらの基板の材料は代表的にはガラスであるが、その他のもの、例えば透明樹脂などであっても構わない。これらのディスプレイ基板の場合にも、汚染防止は重要であるから、本発明のクリーンルーム用成形品を採用することが好適である。また、ディスプレイ基板は特に大型のものが多いことから、寸法精度に優れた本発明のクリーンルーム用成形品を使用することが好ましい。

[0155] また、記録媒体基板としては、ハードディスク基板や光ディスク基板が例示される。ハードディスク基板の場合の素材は、金属やガラスなどが代表的に使用されるが、それに限定されるものではない。また、光ディスク基板の場合の素材はポリカーボネートに代表される透明プラスチックが代表的であるが、それに限定されるものではない。これらの記録媒体については、その記録形式によって記録膜の組成は異なるが、近年では記録密度の飛躍的向上によって、僅かな汚染物質がその性能に与える影響が大きくなってきており、本発明のクリーンルーム用成形品が好適に使用される。

実施例

[0156] 以下、実施例を使用して本発明をさらに詳細に説明する。実施例中、下記の方法にしたがって各種評価を行った。

[0157] (1) ガラス転移温度

加熱速度10℃/分で昇温させ、DSC曲線を描く。その曲線のガラス転移温度付近では、変曲点が現れ段階状変化部分となる。このとき、各ベースラインの延長線から縦方向に等距離にある直線とDSC曲線が交わる点を中間点ガラス転移温度という。低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、前記段階状変化部分の曲線のこう配が最大になる点で引いた接線とが交わる点をガラス転移開始温度という。また、高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、前記段階状変化部分の曲線のこ

う配が最大になる点で引いた接線とが交わる点をガラス転移終了温度という。ここでは、ガラス転移開始温度をガラス転移温度として使用した。

[0158] (2) 脱ガス総量

射出成形して得られた直径150mmの円盤状の成形品を予め洗浄した。洗浄操作は、純水に界面活性剤を溶解させた溶液を用いてブラシ洗浄を行ってから、超純水に3回浸漬し、水切りして乾燥させることによって行った。乾燥後の成形品から、短冊状に切断した試料約0.1gを秤量して試験管に入れ、150℃で30分間加熱した際に発生するガスを−40℃で捕集した後、ガスクロマトグラフ装置にオンライン注入して脱ガス総量を求めた。脱ガス総量はヘキサデカン換算値にて算出した。発生ガスの捕集には日本分析工業株式会社製キュリーポイントパージアンドトラップサンプラ「JHS-100A型」を使用し、分析・定量には株式会社島津製作所製GC-14A型及びQP1100EX型のガスクロマトグラフー質量分析計(GC/MS分析計)を用いた。このとき、既知濃度のヘキサデカン溶液について同一条件で測定し(150℃30分加熱、−40℃捕集、GC/MS分析)、得られたピーク面積を基準にして試料発生ガスのヘキサデカン換算値を求めた。

[0159] (3) テーパー摩耗量

JIS K7204に準じて摩耗量を測定した。摩耗試験機は東洋テスター工業(株)製、摩耗輪はCS17、荷重は1000g(片腕500g)、回転数は1000回である。樹脂組成物が炭素繊維又は親水性ポリマーを含有する場合には直径150mmの円盤状の射出成形品を用い、樹脂組成物が炭素繊維と親水性ポリマーのいずれも含有しない場合には縦130mm、横120mm、厚さ2mmの長方形の射出成形品を用いて評価した。比較例において市販のウェーハキャリアを評価した場合には、「U面部」から切り出した平坦部分を使用して評価した。ここで、「U面部」とは、図3において手前に垂直に形成されている壁のことをいう。

[0160] (4) シリコンウェーハスクラッチ摩耗性

射出成形して得られた直径150mmの円盤状の成形品を室温で24時間放置した後、試験に供した。試料の成形品を200mm径のシリコンウェーハの外周部に当接させ、500gの荷重を付加した状態で、30mmの距離を摺動サイクル50回/分で往復

させて摺動させた。摺動方向はウェーハ面と垂直な方向であり、ウェーハ面と成形品の評価面とを垂直に保って2時間摺動させた。シリコンウェーハとして、ワッカー・エヌエスシーイー(株)製8インチウェーハ(厚み: $725 \pm 25 \mu\text{m}$)を使用した。試験装置として、スガ試験機(株)製摩耗試験機「NUS-ISO3」を使用した。試験後、その摩耗の程度を目視にて次の基準にしたがって評価した。比較例において市販のウェーハキャリアを評価した場合には、「U面部」から切り出した平坦部分を使用して評価した。

1点:ウェーハエッジ、成形品上どちらにも摩耗粉の付着が非常に多い。

2～5点:1点と6点の間の中間的評価。点数が上がるほど耐摩耗性が良好である。

6点:ウェーハエッジ、成形品上どちらにも摩耗粉が確認されない。

[0161] (5) 表面抵抗率

射出成形して得られた直径50mmの円盤状の成形品を室温で24時間放置した後、23℃、湿度50%RH下で6時間以上状態調整してから測定に供した。まず、東亜電波工業株式会社製抵抗計「SUPER MEGOHMMETER SM-8220」にて100Vの印加電圧を与えて測定した。このとき、正極及び負極の端子と成形品表面との間には、いずれも厚さ $0.1 \pm 0.02\text{mm}$ で、10mm角の銅板を配置し、それらの銅板相互間の間隔は10mmとした。ここで使用した銅板の抵抗値は、評価する成形品よりもはるかに小さく、それに由来する抵抗値は無視することが可能である。測定の結果、表面抵抗率が測定限界($5 \times 10^5 \Omega / \square$)以下であった場合には、株式会社アドバンテスト製高抵抗測定器「R8340」を用い、ASTM D257に従い印加電圧1Vで表面抵抗率を測定した。比較例において市販のウェーハキャリアを評価した場合には、「U面部」から切り出した平坦部分を使用して評価した。

[0162] (6) 寸法精度

射出成形して得られたウェーハキャリアを室温で24時間放置した後、23℃、湿度50%RH下で6時間以上状態調整した。状態調節後の成形品について、図4に示す部位の寸法(mm)を画像処理検査装置にて測定した。検査装置として、オーガスト・テクノロジー社製自動ウェーハキャリア外観検査装置「CV-9800型」を用いた。5個のウェーハキャリアについて前記寸法を測定し、5個の測定値それぞれと、それらの

平均値との差の絶対値を求め、その最大値を寸法バラツキ(mm)として求めた。

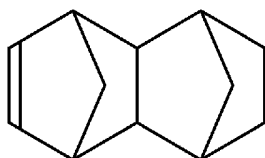
[0163] 実施例1

本実施例で使用した原料(A)～(E)は以下のとおりである。

・環状オレフィン重合体(A)：

エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(以下「TCD-3」と略すことがある)とのランダム共重合体(エチレン・TCD-3ランダム共重合体)。¹³C-NMRで測定したエチレン含量が62mol%、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.60dl/g、ガラス転移温度(Tg)が105℃である。230℃で測定したMFR(ASTM D1238に基づいて、2.16kg荷重で測定)は8.2g/10分であった。TCD-3の構造式は以下に示すとおりである。

[0164] [化17]



[0165] ・軟質共重合体(B)：

三井化学株式会社製エチレン・プロピレンランダム共重合体「P-0880」。エチレン含量が80mol%、ガラス転移温度(Tg)が-54℃、MFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.4g/10分、 $[\eta]$ が2.5dl/g、密度が0.867g/cm³、X線回析法により測定した結晶化度が約10%である。

・ラジカル開始剤(C)：

日本油脂(株)製「パーヘキシン25B」。2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3を主成分(90%以上)とする。1分間半減期温度は194.3℃である。

・多官能化合物(D)：

ジビニルベンゼン

・炭素繊維(E)：

東邦テナックス株式会社製PAN系炭素繊維「ベスファイトHTA-C6-UAL1」。繊維径が7μm、長さが6mmのチョップドストランドであり、体積固有抵抗値が10⁻³Ω・cm

mである。

- [0166] まず、エチレン・TCD-3ランダム共重合体のペレット2kg及びエチレン・プロピレンランダム共重合体のペレット2kgを充分混合した後、二軸押出機(池貝鉄工(株)製「PCM 45」)を用いてシリンダー温度220℃で熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化して「ペレットa」を得た。
- [0167] ここで使用した二軸押出機のL/Dは42であり、シリンダー中央付近と先端の2箇所にはベントが設けられている。当該ベントはいずれも大気に開放されたベントである。スクリー構成は順ネジスクリーが中心であるが、前記中央付近のベントの前後にニーディングディスクが配置されている。投入された樹脂が吐出されるまでの平均滞留時間は約3分である。
- [0168] 上記「ペレットa」4kgに対し、「パーヘキシン25B」4g及びジビニルベンゼン4gを添加し、充分混合した。この混合物を前記二軸押出機「PCM 45」(シリンダー温度230℃)に投入して熔融混練して反応させ、ペレタイザーにてペレット化して「ペレットb」を得た。
- [0169] 上記「ペレットb」4kgと、エチレン・TCD-3ランダム共重合体のペレット16kgを充分混合した後、前記二軸押出機「PCM 45」を用いて、シリンダー温度220℃で熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化して「ペレットc」を得た。得られた「ペレットc」の、230℃で測定したMFR(ASTM D1238に基づいて、2.16kg荷重で測定)は4g/10分であった。また、ASTM D648に基づいて荷重1.82MPaで測定した荷重たわみ温度は94℃であった。
- [0170] 上記「ペレットc」と、PAN系炭素繊維「ベスファイトHTA-C6-UAL1」とを、重量比(ペレットc/炭素繊維)が90/10になるように株式会社プラスチック工学研究所製二軸押出機に供給して熔融混練した。ここで使用した二軸押出機は噛合同方向二軸押出機であり、スクリー径が35mmで、L/Dが35のものである。
- [0171] 押出し機は、モーター側よりC1、C2、C3、C4、C5、H、Dの各部分より成っており、各々が独立したヒーターによって温度調節されている。C1部に樹脂組成物ペレット供給口、C3部に炭素繊維供給口、C4～C5部にかけてベント孔が存在する。樹脂組成物ペレット供給口、炭素繊維供給口は大気に開放されている。ベント孔には真

空ポンプが接続されており、減圧によって強制脱揮される。

- [0172] スクリューは組立て式のセグメントタイプであり、スクリュー構成は以下の通りである。C1部には長さ127.5mmの順ネジスクリューが位置する。C2部には長さ120mmの順ネジスクリュー、長さ85mmのニーディングディスク、その後に長さ72.5mmの順ネジスクリューが位置する。C3部には長さ205mmの順ネジスクリュー、その後に長さ42.5mmのニーディングディスクが位置する。C4部には長さ85mmの逆ネジスクリュー、その後に長さ180mmの順ネジスクリューが位置する。C5部には長さ212.5mmの順ネジスクリューが位置する。H部には長さ10mmの逆ネジスクリュー、その後に長さ42.5mmの順ネジスクリューが位置する。
- [0173] 「ペレットc」をC1部の樹脂組成物ペレット供給口より投入し、PAN系炭素繊維をC3部の炭素繊維供給口より重量フィーダーを使用して添加した。シリンダー設定温度は250℃とし、スクリュー回転数約200rpmで熔融混練した。このときC4部とC5部の境界に位置するベント孔より、真空ポンプを使用して大気圧から0.06MPa減じた圧力で強制脱揮した。押出し機内の樹脂の滞留時間は約3分であった。押出機から吐出された樹脂を水冷して得たストランドをペレタイザーでカットすることによって「ペレットd」を得た。
- [0174] 得られた「ペレットd」は、環状オレフィン重合体(A)100重量部に対し、軟質共重合体(B)を11重量部、ラジカル開始剤(C)を0.022重量部、多官能化合物(D)を0.022重量部及び炭素繊維(E)を12重量部の割合で熔融混練してなるものである。環状オレフィン重合体(A)100重量部のうち、予め混練したものが11重量部で、後から配合して混練したものが89重量部である。「ペレットd」のMFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)は1.7g/10分であった。
- [0175] 「ペレットd」を、住友重機械工業株式会社製射出成形機「ネスタールP204/100」に供給して、樹脂温度240℃、金型温度70℃、型締め圧100tの条件で成形し、直径50mm、厚さ3mmの円形の試験片と長さ125mm、幅13mm、厚さ3mmの長方形の試験片を得た。この円形試験片5個につき表面抵抗率を測定したところ、すべて $10^3 \sim 10^5 \Omega / \square$ であった。円形試験片につきASTM D785に従いロックウェル硬度を測定したところ、Rスケールで107であった。また、長方形の試験片5個につきA

STM D790に従い曲げ弾性率を測定したところ平均4900MPaであった。これらの結果を表1にまとめて示す。

[0176] また、「ペレットd」を、株式会社日本製鋼所製射出成形機「J450E-C5」に供給して、図1～3に示される200mmウェーハキャリアを成形した。また、直径150mm、厚さ30mmの円盤状試験片も同様に成形した。当該射出成形機のスクリーアの直径は76mmである。成形条件は、以下のとおりである。

- ・シリンダー設定温度:260℃
- ・金型設定温度:30℃
- ・スクリーアの最大射出設定スピード:31mm/sec
(樹脂組成物の最大射出スピード:141ml/sec)
- ・射出設定圧力:200MPa

[0177] 得られた成形品について、前述の方法にしたがって、脱ガス総量、テーパー摩耗量、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性及び寸法精度の各評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。

[0178] 実施例2

実施例1において製造した「ペレットc」を使用して、実施例1と同様に射出成形を行い、脱ガス総量、テーパー摩耗量、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性及び表面抵抗率を評価した。その結果を表1にまとめて示す。

[0179] 実施例3

実施例1において、「ペレットc」と炭素繊維とを、株式会社プラスチック工学研究所製二軸押出機に供給して熔融混練する代わりに、炭素繊維を供給せずに、「ペレットc」のみを供給して、強制脱揮しながら混練のみを行って、「ペレットe」を得た。「ペレットe」の原料配合比は「ペレットc」と同じである。「ペレットe」を用い、実施例1と同様にして得られた射出成形品について脱ガス総量及び表面抵抗率を測定した。その結果を表1に示す。

[0180] 実施例4

まず、エチレン・TCD-3ランダム共重合体のペレット18kg及びエチレン・プロピレンランダム共重合体のペレット2kgを充分混合した後、実施例1と同じ二軸押出機(池

貝鉄工(株)製「PCM 45」)を用いてシリンダー温度220℃で熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化して「ペレットf」を得た。「ペレットf」のMFR (ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)は、1.6g/10分であった。

- [0181] 上記「ペレットf」20kgに対し、「パーヘキシン25B」4g及びジビニルベンゼン4gを添加し、充分混合した。この混合物を前記二軸押出機「PCM 45」(シリンダー温度230℃)に投入して熔融混練して反応させ、ペレタイザーにてペレット化して「ペレットg」を得た。「ペレットg」のMFR (ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)は、0.1g/10分であった。「ペレットg」を用い、実施例1と同様にして得られた射出成形品についてテーパー摩耗量及び表面抵抗率を測定した。その結果を表1に示す。

[0182] 比較例1

実施例4で製造した「ペレットf」を用い、実施例1と同様にして得られた射出成形品についてテーパー摩耗量及び表面抵抗率を測定した。その結果を表1に示す。

[0183] 比較例2

実施例1において、「ペレットc」の代わりに、エチレン・TCD-3ランダム共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を含有する「ペレットh」を得た。「ペレットh」を用い、実施例1と同様にして得られた射出成形品について脱ガス総量、ロックウェル硬度、テーパー摩耗量、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性、表面抵抗率及び寸法精度の各評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。

[0184] 比較例3

エチレン・TCD-3ランダム共重合体を用い、実施例1と同様にして得られた射出成形品についてテーパー摩耗量及び表面抵抗率の各評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。

[0185] 比較例4

実施例1において、「ペレットd」の代わりに、持続性帯電防止ポリブチレンテレフタレート(PBT)ペレット(ウインテックポリマー株式会社製「CA7200NX」)を材料として用い、実施例1と同様にウェーハキャリア及び円盤状試験片を成形した。当該ペレットは、親水性ポリマーからなる帯電防止剤がポリブチレンテレフタレートにブレンドさ

れたものである。成形条件は、以下のとおりである。

- ・シリンダー設定温度:240℃
- ・金型設定温度:50℃
- ・スクリューの最大射出設定スピード:31mm/sec
(樹脂組成物の最大射出スピード:141ml/sec)
- ・射出設定圧力:200MPa

[0186] 得られた成形品について、前述の方法にしたがって、ロックウェル硬度、テーバー摩耗量、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性、表面抵抗率及び寸法精度の各評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。

[0187] 比較例5

実施例1において、「ペレットd」の代わりに、持続性帯電防止ポリプロピレン(PP)ペレット(三菱化学株式会社製「ECX T-396NA」)を材料として用い、実施例1と同様にウェーハキャリア及び円盤状試験片を成形した。当該ペレットは、親水性ポリマーからなる帯電防止剤がポリプロピレンにブレンドされたものである。成形条件は、以下のとおりである。

- ・シリンダー設定温度:210℃
- ・金型設定温度:50℃
- ・スクリューの最大射出設定スピード:31mm/sec
(樹脂組成物の最大射出スピード:141ml/sec)
- ・射出設定圧力:200MPa

[0188] 得られた成形品について、前述の方法にしたがって、ロックウェル硬度、テーバー摩耗量、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性、表面抵抗率及び寸法精度の各評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。

[0189] 比較例6～8

下記の各種の市販の200mmウェーハキャリアを入手し、「U面部」を切り出して、上述の方法にしたがってロックウェル硬度、テーバー摩耗量、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性、表面抵抗率及び寸法精度を評価した。その結果を表1にまとめて示す。

- ・ミライアル株式会社製「KM-839K-A1」(比較例6)

PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) にカーボンパウダーが配合されているものである。

・ミライアル株式会社製「KM-854NE-A」(比較例7)

PBT (ポリブチレンテレフタレート) にカーボンパウダーが配合されているものである。

・ミライアル株式会社製「KM-823S-A」(比較例8)

PP (ポリプロピレン) にウイスキーが配合されているものである。

[0190] [表1]

	環状オレフィン 重合体 (A)		軟質 共重合体 (B)	ラジカル 開始剤 (C)	多官能 化合物 (D)	炭素繊維 (E)	MFR (230°C) (g/10分)	脱ガス 総量 (μ g/g)	ロック ウェル 硬度 (RSケール)	テーパー 磨耗量 (mm^3)	ウェーハ スクラッチ 磨耗性 (点)	表面 抵抗率 ($\Omega/\square$)	寸法精度
	先混合 (重量部)	後添加 (重量部)											
実施例1	11	89	11	0.022	0.022	12	1.7	5.7	107	4.0	6	$10^3 \sim 5$	0.01
実施例2	11	89	11	0.022	0.022	0	4	16.6		9.5	2	$>10^{13}$	
実施例3	11	89	11	0.022	0.022	0 ^{*1)}		3.4				$>10^{13}$	
実施例4	100		11	0.022	0.022	0	0.1			8.4		$>10^{13}$	
比較例1	100		11	0	0	0	1.6			21.7		$>10^{13}$	
比較例2	100		0	0	0	11		19.0	113	10.9	4	$10^3 \sim 5$	0.01
比較例3	100		0	0	0	0	8.2			23.7		$>10^{13}$	
比較例4	市販樹脂組成物 (PBT/親水性ポリマー)												
比較例5	市販樹脂組成物 (PP/親水性ポリマー)												
比較例6	市販成形品 (PEEK/CB)												
比較例7	市販成形品 (PBT/CB)												
比較例8	市販成形品 (PP/ウイスキー)												

*1) 炭素繊維は配合していないが、炭素繊維配合と同条件で溶融混練して減圧脱揮のみを行った。

[0191] 表1に示されるように、本発明の成形品は耐摩耗性に優れる。例えば炭素繊維(E)を環状オレフィン重合体(A)に配合しただけの比較例2に比べて、さらに軟質共重合体(B)、ラジカル開始剤(C)及び多官能化合物(D)を配合して架橋構造を導入した実施例1では、テーパー摩耗量が大きく低減し、シリコンウェーハスクラッチ摩耗性も改善され、比較例4～8に示される市販の樹脂組成物や市販の成形品と比べても良好な水準にある。また、環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)を配合しただけの比較例1に比べて、さらにラジカル開始剤(C)及び多官能化合物(D)を配合して架橋構造を導入した実施例2では、テーパー摩耗量が大きく低減したことから、単に柔軟な成分を配合するのみではなく、架橋構造を導入することが耐摩耗性の向上のために重要であることがわかる。また、実施例1と2を比較すればわかるように、炭素繊維(E)を配合することによって、テーパー摩耗量が低減する。シリコンウェーハスクラッチ摩耗性については、炭素繊維(E)配合の効果が顕著なので、このような摩耗を受けるような用途については、炭素繊維(E)を配合した樹脂組成物を使用することが特に好適であることがわかる。

[0192] 一方、環状オレフィン重合体(A)に炭素繊維(E)を配合しただけの比較例2においても、一定量の脱ガスが発生することがわかるが、これにさらに軟質共重合体(B)、ラジカル開始剤(C)及び多官能化合物(D)を配合して架橋反応を進行させた実施例1では、脱ガス量が大きく低減していることがわかる。低分子量の化合物を添加して化学反応させているにもかかわらず、脱ガス量が低下しているのは驚きである。これについては、減圧しながら脱揮する溶融混練操作を行っていることが効いているようである。その証拠に、大気に開放されたベントを備えた押出機で混練しただけの実施例2に比べて、その後真空脱揮しながら練り直した実施例3の脱ガス総量は大きく低下している。

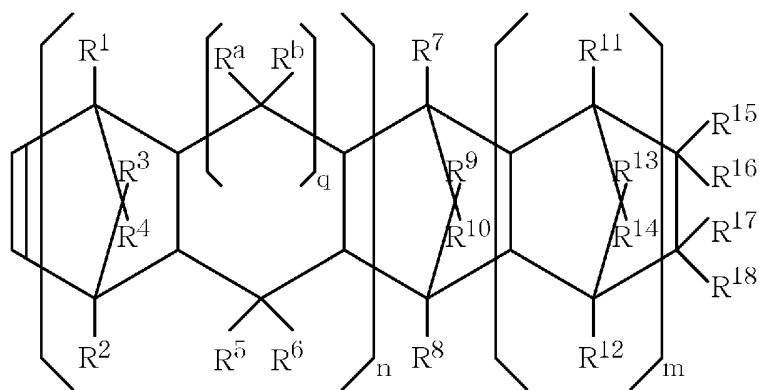
[0193] また、環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)との溶融混練物に、ラジカル開始剤(C)及び多官能化合物(D)を配合して架橋反応を進行させた実施例4では、MFRが小さくなっており、用途によっては成形性が困難になるおそれがある。これに対し、予めそれらを配合して架橋反応を進行させてから、環状オレフィン重合体(A)で希釈する方法で得られた実施例2の樹脂組成物はそのMFRが大幅に増加してお

り、流動性が大きく改善されていることがわかる。これにさらに炭素繊維(E)を配合してもなお、良好な流動性が保たれていることが実施例1の結果からわかる。このように流動性が良く、また、環状オレフィン重合体(A)が非晶性であることから比較例4～7に示されるような市販品よりも良好な寸法精度の成形品を得ることができた。

請求の範囲

- [1] ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン重合体(A)100重量部、
 オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2
 種以上の単体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体(B
)1～150重量部、
 ラジカル開始剤(C)0.001～1重量部、及び
 ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D)0～1重量部
 を熔融混練してなる樹脂組成物からなるクリーンルーム用成形品。
- [2] 環状オレフィン重合体(A)が下記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンを重合して
 なる重合体である請求項1記載のクリーンルーム用成形品。

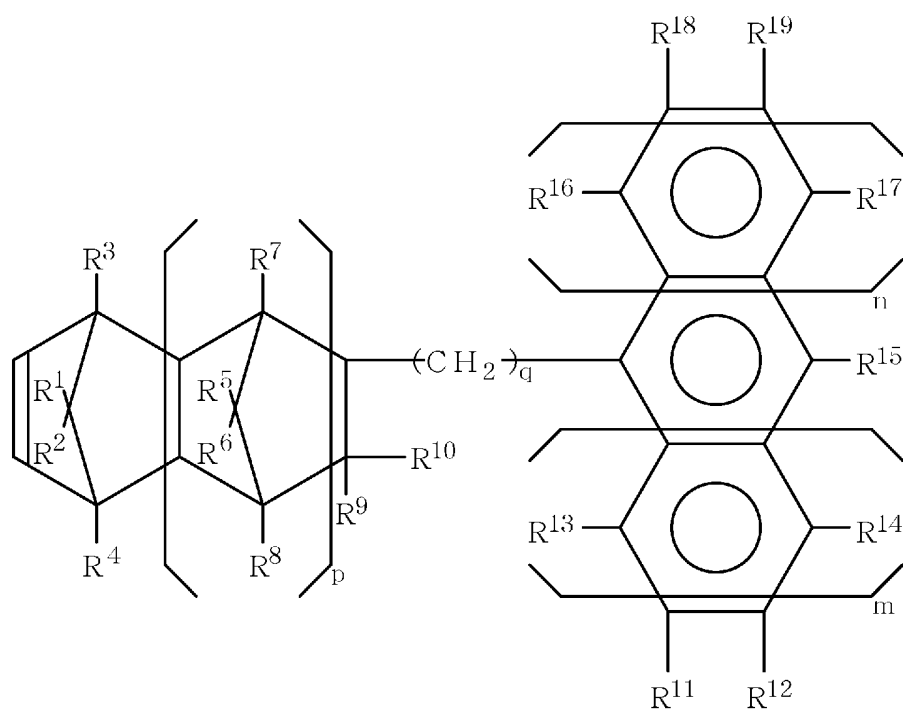
[化1]



..... [I]

(式[I]中、nは0又は1であり、mは0又は正の整数であり、qは0又は1であり、R¹～R¹⁰並びにR^a及びR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよく、かつ該単環又は多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、又はR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

[化2]



．．．．． [II]

(式[II]中、p及びqは0又は1以上の整数であり、m及びnは0、1又は2であり、R¹～R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はアルコキシ基であり、R⁹(又はR¹⁰)が結合している炭素原子と、R¹³又はR¹¹が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹²又はR¹⁵とR¹⁹とは互いに結合して単環又は多環の芳香族環を形成していてもよい。)

- [3] 環状オレフィン重合体(A)が、エチレンと前記式[I]又は[II]で示される環状オレフィンとのランダム共重合体である請求項2記載のクリーンルーム用成形品。
- [4] 環状オレフィン重合体(A)のMFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.1～500g/10分である請求項1～3のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [5] 軟質共重合体(B)が、
エチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単体を重合してなる非晶性又は低結晶性の軟質共重合体(b1)、
エチレンと、炭素数が3～20の α -オレフィンと、環状オレフィンとを重合してなる軟

質共重合体(b2)、

非共役ジエンと、エチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体とを重合してなる軟質共重合体(b3)、及び芳香族ビニル炭化水素と共役ジエンとのランダム若しくはブロック共重合体又はその水素化物である軟質共重合体(b4)

からなる群から選択される少なくとも1種以上の共重合体である請求項1～4のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。

- [6] 軟質共重合体(B)が、エチレン及び炭素数が3～20の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなる非晶性又は低結晶性の軟質共重合体(b1)である請求項5記載のクリーンルーム用成形品。
- [7] 前記樹脂組成物がさらに炭素繊維(E)を含有し、その含有量が環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)の合計100重量部に対して1～100重量部である請求項1～6のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [8] 前記樹脂組成物のMFR(ASTM D1238に基づいて、230℃、2.16kg荷重で測定)が0.01～100g/10分である請求項1～7のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [9] 150℃で30分間加熱した時の脱ガス総量が、ヘキサデカン換算で20 μ g/g以下である請求項1～8のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [10] 表面抵抗率が $10^2 \sim 10^{12} \Omega/\square$ である請求項1～9のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [11] 半導体基板、ディスプレイ基板及び記録媒体基板から選択される板状体が収納される容器である請求項1～10のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [12] 前記板状体が直接接触する容器である請求項11記載のクリーンルーム用成形品。
- [13] 前記板状体が直接接触する容器をさらに収容する容器である請求項11記載のクリーンルーム用成形品。
- [14] 原料、中間製品又は完成品を取り扱う治工具である請求項1～10のいずれか記載のクリーンルーム用成形品。
- [15] ガラス転移温度が60～200℃の環状オレフィン重合体(A)100重量部、

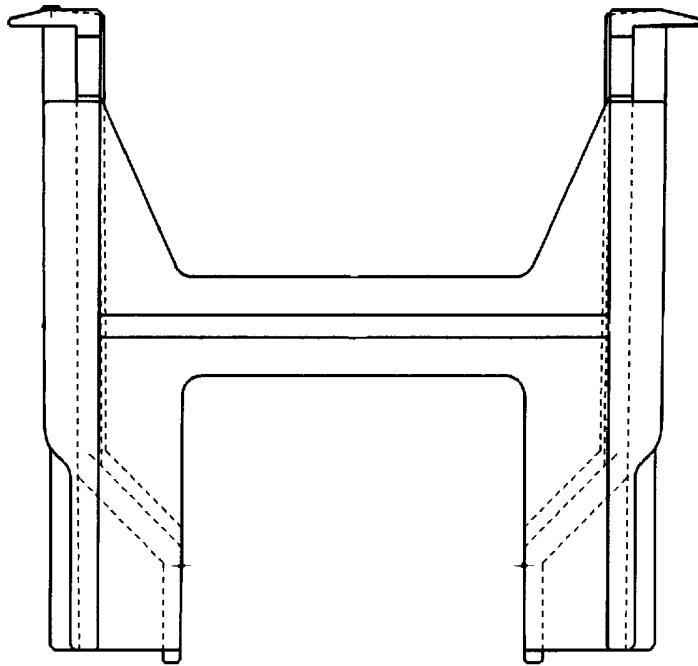
オレフィン、ジエン及び芳香族ビニル炭化水素からなる群から選択される少なくとも2種以上の単量体を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下である軟質共重合体(B) 1～150重量部、及び

ラジカル開始剤(C) 0.001～1重量部

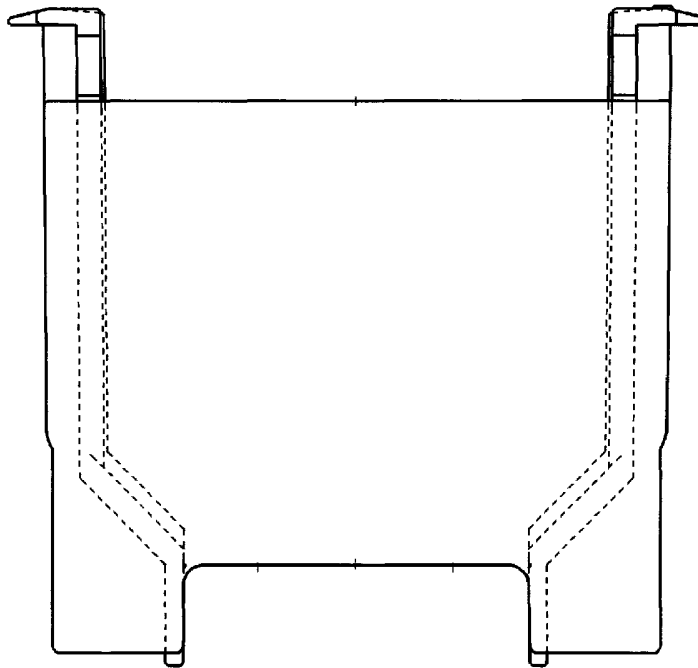
を熔融混練し、得られた樹脂組成物を熔融成形するクリーンルーム用成形品の製造方法。

- [16] ラジカル開始剤(C)とともに、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する多官能化合物(D)を添加する請求項15記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [17] 環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)とを予め熔融混練してから、ラジカル開始剤(C)を添加して熔融混練して前記樹脂組成物を得る請求項15又は16記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [18] 環状オレフィン重合体(A)の一部と軟質共重合体(B)とを予め熔融混練してから、ラジカル開始剤(C)を添加して熔融混練し、引き続き残りの環状オレフィン重合体(A)を添加して熔融混練して前記樹脂組成物を得る請求項17記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [19] 環状オレフィン重合体(A)と軟質共重合体(B)の合計100重量部に対して1～100重量部の炭素繊維(E)を加えて熔融混練して前記樹脂組成物を得る請求項15～18のいずれか記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [20] 前記樹脂組成物を得るために熔融混練する際の温度が150～350℃である請求項15～19のいずれか記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [21] 前記樹脂組成物を得るために熔融混練する際に、ベントを備えた押出機を使用する請求項15～20のいずれか記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [22] ラジカル開始剤(C)が加えられた後の熔融物が前記押出機内に滞留する時間が30～1800秒である請求項21記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。
- [23] 前記樹脂組成物を、100～240ml/秒の最大射出スピードで射出成形する請求項15～22のいずれか記載のクリーンルーム用成形品の製造方法。

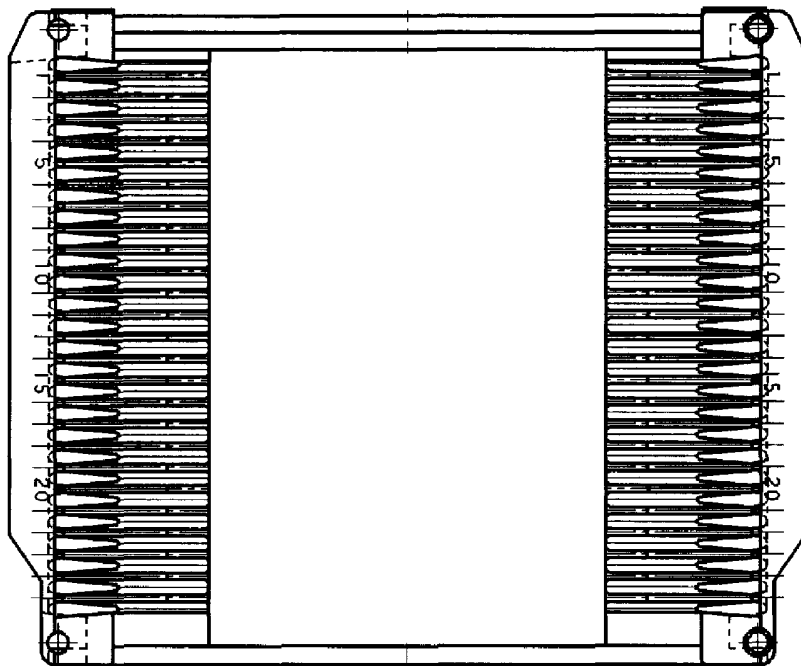
[図1]



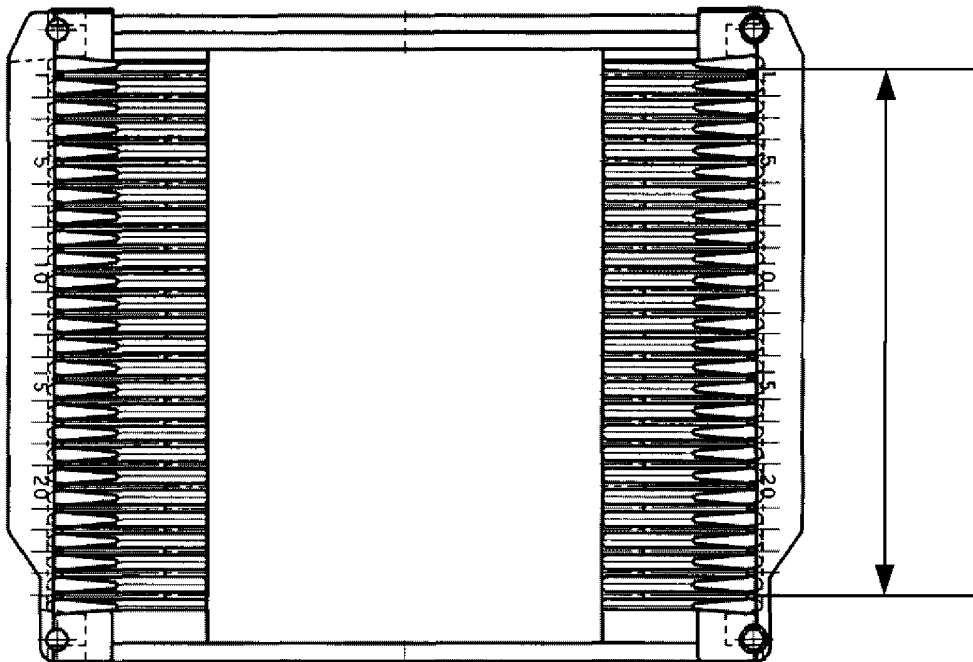
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L45/00 (2006.01), *C08L23/08* (2006.01), *C08L23/16* (2006.01),
C08L53/02 (2006.01), *C08L25/10* (2006.01), *C08L65/00* (2006.01),
C08K5/00 (2006.01), *C08J3/24* (2006.01), *B29C45/00* (2006.01),

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L45/00 (2006.01), *C08L23/08* (2006.01), *C08L23/16* (2006.01),
C08L53/02 (2006.01), *C08L25/10* (2006.01), *C08L65/00* (2006.01),
C08K5/00 (2006.01), *C08J3/24* (2006.01), *B29C45/00* (2006.01),

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-80737 A (Yukadenshi Co., Ltd., Mitsubishi Chemical Corp.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0020], [0042] to [0048], [0091] to [0093] (Family: none)	1-23
A	JP 11-21413 A (KANEKA Corp.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Par. Nos. [0009] to [0021], [0035] to [0040] & WO 1999/001506 A1 & EP 995776 A1 & US 6331591 B1	1-23

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2005 (24.10.05)

Date of mailing of the international search report
08 November, 2005 (08.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-69202 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. Nos. [0009], [0026] to [0030] (Family: none)	1-23
A	JP 2-167318 A (Mitsui Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha), 27 June, 1990 (27.06.90), Full text & EP 361909 A & US 4992511 A	1-23
A	JP 9-176397 A (Mitsui Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. No. [0074] (Family: none)	1-23
A	JP 4-170453 A (Mitsui Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha), 18 May, 1992 (18.05.92), Claims (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015614

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

B29B7/84(2006.01), **B65D1/00**(2006.01), **H01L21/673**(2006.01),
H01L21/677(2006.01), **B29K23/00**(2006.01)

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

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

B29B7/84(2006.01), **B65D1/00**(2006.01), **H01L21/673**(2006.01),
H01L21/677(2006.01), **B29K23/00**(2006.01)

Minimum documentation searched (classification system followed by
classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C08L45/00** (2006.01), **C08L23/08** (2006.01), **C08L23/16** (2006.01), **C08L53/02** (2006.01), **C08L25/10** (2006.01), **C08L65/00** (2006.01), **C08K5/00** (2006.01), **C08J3/24** (2006.01), **B29C45/00** (2006.01), **B29B7/84** (2006.01), **B65D1/00** (2006.01), **H01L21/673** (2006.01), **H01L21/677** (2006.01), **B29K23/00** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C08L45/00** (2006.01), **C08L23/08** (2006.01), **C08L23/16** (2006.01), **C08L53/02** (2006.01), **C08L25/10** (2006.01), **C08L65/00** (2006.01), **C08K5/00** (2006.01), **C08J3/24** (2006.01), **B29C45/00** (2006.01), **B29B7/84** (2006.01), **B65D1/00** (2006.01), **H01L21/673** (2006.01), **H01L21/677** (2006.01), **B29K23/00** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-80737 A (油化電子株式会社, 三菱化学株式会社) 2002.03.19, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0020】, 【0042】～【0048】, 【0091】～【0093】 (ファミリーなし)	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.10.2005

国際調査報告の発送日

08.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9553

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-21413 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999.01.26, 特許請求の範囲, 【0009】～【0021】, 【0035】～【0040】 & WO 1999/001506 A1 & EP 995776 A1 & US 6331591 B1	1-23
A	J P 2002-69202 A (三菱化学株式会社) 2002.03.08, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0026】 ～【0030】 (ファミリーなし)	1-23
A	J P 2-167318 A (三井石油化学工業株式会社) 1990.06.27, 全文 & EP 361909 A & US 4992511 A	1-23
A	J P 9-176397 A (三井石油化学工業株式会社) 1997.07.08, 特許請求の範囲, 【0074】 (ファミリーなし)	1-23
A	J P 4-170453 A (三井石油化学工業株式会社) 1992.05.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23