

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 45/00

C08L 65/00

C08K 7/04



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03825390.9

[43] 公开日 2005 年 11 月 23 日

[11] 公开号 CN 1701091A

[22] 申请日 2003.9.24 [21] 申请号 03825390.9

[30] 优先权

[32] 2002.9.26 [33] JP [31] 280578/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/012137 2003.9.24

[87] 国际公布 WO2004/029152 日 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.25

[71] 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 多田充

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 含有脂环式结构的聚合物树脂组合物以及成型制品

[57] 摘要

一种树脂组合物，其特征在于，包含含有脂环式结构的聚合物(A)、和有 0.5 - 300nm 的纤维直径及 0.01 - 300 μ m 的纤维长的碳纳米管(B)，上述含有脂环式结构的聚合物(A)与碳纳米管(B)的比率(重量比) A/B 是 100/0.01 - 100/20。根据本发明，能够提供保持含有脂环式结构的聚合物具有良好的特性(成型性、耐热性以及机械强度)，同时导电性及低逸出气体性优异的树脂组合物、和由该树脂组合物成型的成型制品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种树脂组合物,其特征在于,该组合物包含含有脂环式结构的聚合物(A)、和具有0.5-300nm的纤维直径及0.01-300 $\mu$ m的纤维长的碳纳米管(B),上述含有脂环式结构的聚合物(A)与碳纳米管(B)的比率(重量比)A/B是100/0.01-100/20。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中上述含有脂环式结构的聚合物(A)是降冰片烯系聚合物。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中上述含有脂环式结构的聚合物(A)是降冰片烯系单体的开环聚合物的加氢物。

4.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中上述含有脂环式结构的聚合物(A)是具有60 $^{\circ}$ C或60 $^{\circ}$ C以上的玻璃化转变温度的聚合物。

5.一种成型制品,该成型制品是将权利要求1-4中的任一项所述的树脂组合物成型而得到的。

6.根据权利要求5所述的成型制品,其具有等于或小于 $10^{12}\Omega/\square$ 的表面电阻。

7.根据权利要求5所述的成型制品,其是精密基板的收纳容器。

8.根据权利要求5所述的成型制品,其是生物用检测容器。

## 含有脂环式结构的聚合物树脂组合物以及成型制品

## 5 技术领域

本发明涉及导电性、低逸出气体性、成型性、耐热性及机械强度优异的树脂组合物、和由该树脂组合物成型的成型制品。

## 背景技术

10 历来作为包装、收纳或搬运电子部件时的树脂容器使用聚苯乙烯或聚丙烯等 $\alpha$ -烯烃(共)聚合物。

但是,一般地在将电子部件容纳在带电的容器等中时,有时由于带电电压的作用而使得其特性变化。另外,电气电子设备有时发生来自外部的电磁波导致的错误工作和相反地因发生的电磁波而使其他设备错误工作的问题。于是,通过向上述的聚苯乙烯或 $\alpha$ -烯烃(共)聚合物中配合导电性填充剂,来进行防静电和电磁波屏蔽。

可是,近来,被容器收纳的电子部件大多暴露在高温中,故对于收纳电子部件的容器自身要求有高的耐热性。一直以来使用的聚苯乙烯或 $\alpha$ -烯烃(共)聚合物一般地熔点低,不能适应于对高的耐热性的要求。

20 另外,电子设备的采用非人工操作工序的制造成为主流,在这样的工序中,收纳电子部件在流动生产线中的容器的尺寸精度高变得必要。

可是,由过去的 $\alpha$ -烯烃(共)聚合物难以制造具有可适应于非人工操作工序的程度的高尺寸精度的容器。

25 另一方面,降冰片烯系聚合物等的含有脂环式结构的聚合物与迄今在光学用途中使用的热塑性树脂比较,具有玻璃化转变温度高,光线透射率高,而且显示低双折射性等的特征。因此,作为耐热性、透明性以及光学特性优异的透明热塑性树脂受到关注,谋求面向各种各样的用途的展开。

可是,含有脂环式结构的聚合物由于本质上为绝缘体,因此为了提高该聚合物的导电性进行着各种各样的研讨。

30 例如,下述专利文献1公开了一种环状烯烃系树脂组合物,其特征是,该组合物包含环状烯烃系聚合物、和具有碳原子数8-22的烷基的烷基磺酸

钠和/或具有碳数 8-22 的烷基的烷基磺酸磷盐。

另外，下述专利文献 2 公开了一种树脂组合物，其特征是，该组合物包含软化温度为 70°C 或 70°C 以上的乙烯·环状烯烃无规共聚物、特定的环状烯烃的开环聚合物、或该开环聚合物的加氢物的任一种的环状烯烃系聚合物、和相对于这些树脂成分 100 重量份为 5-100 重量%的导电性填充剂。

另外，下述专利文献 3 公开了一种防静电透明树脂成型制品，在具有降冰片烷骨架的热塑性树脂的成型制品中内部和/或表面含有防静电剂，总光线透射率为 85% 或 85% 以上。

此外，下述专利文献 4 公开了一种热塑性树脂组合物，其特征是，该组合物含有环状聚烯烃系树脂和多元醇缩合物的脂肪饱和酸（部分）酯。

可是，当将各专利文献中记载的树脂组合物用于例如收纳硅晶片、掩模原板、光掩模、磁盘基板、液晶显示器基板、印刷电路基板等精密基板的容器和 DNA 芯片基板、荧光板等的荧光测定用托盘等时，已知存在引起填充剂的脱离，或导电性不充分，或气体或离子溶出的问题，而且有损害本来的含有脂环式结构的聚合物树脂的树脂特性（例如成型性（流动性）降低、机械强度降低、表面平滑度降低）等问题。

专利文献 1 特开平 5-9351 号公报

专利文献 2 特开平 5-156100 号公报

专利文献 3 特开平 7-252404 号公报

20 专利文献 4 特开 2000-53846 号公报

#### 发明内容

本发明目的在于，提供保持含有脂环式结构的聚合物具有的良好特性（成型性、耐热性以及机械强度），同时导电性及低逸出气体性优异的树脂组合物。另外，本发明的其他目的在于，提供由该树脂组合物成型的成型制品。

本发明人刻苦研讨的结果发现，通过使用包含含有脂环式结构的聚合物和碳纳米管的树脂组合物，能够达到上述目的，基于该知识见解进一步进行研究以至于完成了本发明。

30 即，根据本发明，提供一种树脂组合物，其特征在于，该组合物包含含有脂环式结构的聚合物(A)、和具有 0.5-300nm 的纤维直径及 0.01-300 $\mu$ m

的纤维长的碳纳米管(B),上述含有脂环式结构的聚合物(A)与碳纳米管(B)的比率(重量比)A/B是100/0.01-100/20。

优选上述含有脂环式结构的聚合物(A)是降冰片烯系聚合物。

5 优选上述含有脂环式结构的聚合物(A)是降冰片烯系单体的开环聚合物的加氢物。

优选上述含有脂环式结构的聚合物(A)是具有60°C或60°C以上的玻璃化转变温度的聚合物。

根据本发明,提供一种将上述任一种树脂组合物成型而得到的成型制品。

10 该成型制品优选具有 $10^{12}\Omega/\square$ 或 $10^{12}\Omega/\square$ 以下的表面电阻。

该成型制品优选是精密基板的收纳容器或生物用检测容器。

#### 实施发明的最佳方案

15 本发明的树脂组合物包含含有脂环式结构的聚合物树脂(A)、和碳纳米管(B)而构成。

在本发明中使用的含有脂环式结构的聚合物树脂(A)是主链和/或侧链上有脂环式结构的聚合物树脂,从机械强度、耐热性等的观点考虑,优选主链上含有脂环式结构的聚合物树脂。

20 作为聚合物的脂环式结构,可以举出饱和环状烃(环烷烃)结构、不饱和环状烃(环烯烃)结构等,但从机械强度、耐热性等的观点考虑,优选环烷烃结构或环烯烃结构,其中,最优选环烷烃结构。构成脂环式结构的碳原子数没有特别的限制,但通常是4-30个,优选是5-20个,更优选是5-15个的范围,在上述范围时,机械强度、耐热性、以及膜的成型性的特性高度平衡,为优选。含有脂环式结构的聚合物中的含有脂环式结构而成的重复单元的比例根据使用目的适宜选择即可,但优选50重量%或50重量%以上,进一步优选70重量%或70重量%以上,特别优选90重量%或90重量%以上。当含有脂环式结构的聚合物中的含有脂环式结构而成的重复单元的比例在该范围时,从成型制品的透明性和耐热性的观点考虑是优选的。

30 作为含有脂环式结构的聚合物的具体例,例如可以举出(1)降冰片烯系聚合物、(2)单环的环状烯烃系聚合物、(3)环状共轭二烯系聚合物、(4)乙烯基脂环式烃系聚合物、以及(1)-(4)的加氢物等。在这些物质之中,

从耐热性、机械强度等观点考虑，优选降冰片烯系聚合物的加氢物、乙烯基脂环式烃聚合物及其加氢物。

### (1) 降冰片烯系聚合物

5 作为降冰片烯系聚合物，举出降冰片烯系单体的开环聚合物以及降冰片烯系单体和能与之开环共聚的其他单体的开环共聚物、以及它们的加氢物、降冰片烯系单体的加成聚合物以及降冰片烯系单体和能与之共聚的其他单体的加成共聚物等。在这些物质之中，从耐热性、机械强度等观点考虑，最优选降冰片烯系单体的开环聚合物的加氢物。

10 作为降冰片烯系单体，可以举出二环[2.2.1]庚-2-烯（惯用名：降冰片烯）及其衍生物（环上有取代基的）、三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸-3, 7-二烯（惯用名：二环戊二烯）及其衍生物、7, 8-苯并三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸-3-烯（也叫1, 4-甲撑（methano）-1, 4, 4a,9a-四氢茛；惯用名甲撑四氢茛）及其衍生物、四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯（惯用名：四环十二烯）及其衍生物、等等。

15 作为取代基可例举出烷基、亚烷基、乙烯基、烷氧羰基等，上述降冰片烯系单体可以具有2种或2种以上这些取代基。具体举出8-甲基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯、8-乙基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯、8-甲叉基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯、8-乙叉基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯、8-甲氧羰基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯、8-甲基-8-甲氧羰基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯等。

20 这些降冰片烯系单体分别单独使用或组合2种或2种以上使用。

25 这些降冰片烯系单体的开环聚合物、或者降冰片烯系单体和能与之开环共聚的其他单体的开环共聚物，可以在公知的开环聚合催化剂的存在下将单体成分聚合而得到。作为开环聚合催化剂，例如可使用包含钪、钇等金属的卤化物、和硝酸盐或乙酰丙酮化合物、以及还原剂的催化剂、或者包含钛、锆、钨、钼等金属的卤化物或乙酰丙酮化合物、和有机铝化合物的催化剂。

作为能与降冰片烯系单体开环共聚的其他单体，例如可举出环己烯、环庚烯、环辛烯等的单环的环状烯烃系单体等。

30 降冰片烯系单体的开环聚合物加氢物，通常向上述开环聚合物的聚合溶液中添加含有镍、钨等过渡金属的公知的氢化催化剂，通过将碳-碳不饱和键氢化而可得到。

降冰片烯系单体的加成聚合物、或者降冰片烯系单体和能与之共聚的其

他单体的加成(共)聚合物,可以使用公知的加成聚合催化剂、例如包含钛、锆或钒化合物和有机铝化合物的催化剂使这些单体(共)聚合而得到。

5 作为能与降冰片烯系单体加成共聚的其他单体,例如可使用乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等碳数 2-20 的  $\alpha$ -烯烃、以及它们的衍生物;环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯、3a,5,6,7a-四氢-4,7-甲撑-1H-茚等的环烯烃、以及它们的衍生物;1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯等的非共轭二烯;等等。在这些物质之中,优选  $\alpha$ -烯烃,特别优选乙烯。

10 能与降冰片烯系单体共聚的这些其他单体,可分别单独使用、或者组合 2 种或 2 种以上使用。将降冰片烯系单体和能与之共聚的其他单体共聚的场合,适宜选择以使共聚物中的来源于降冰片烯系单体的结构单元与来源于可共聚的其他单体的结构单元的比例,按重量比计通常达到 30 : 70-99 : 1、优选达到 50 : 50-97 : 3、更优选达到 70 : 30-95 : 5 的范围。

#### (2) 单环的环状烯烃系聚合物

15 作为单环的环状烯烃系聚合物,例如可使用环己烯、环庚烯、环辛烯等的单环的环状烯烃系单体的加成聚合物。

#### (3) 环状共轭二烯系聚合物

作为环状共轭二烯系聚合物,例如可使用将环戊二烯、环己二烯等环状共轭二烯系单体进行 1,2-或 1,4-加成聚合而得到的聚合物及其加氢物等。

#### 20 (4) 乙烯基脂环式烃聚合物

作为乙烯基脂环式烃聚合物,例如可举出乙烯基环己烯、乙烯基环己烷等的乙烯基脂环式烃系单体的聚合物及其加氢物;苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等乙烯基芳香族系单体的聚合物的芳香环部分的加氢物;等等,可以是乙烯基脂环式烃聚合物或乙烯基芳香族系单体、和能与这些单体共聚的其他单体的无规共聚物、嵌段共聚物等的共聚物及其碳-碳双键(也包括芳香环部分)加氢物等任 1 种。作为嵌段共聚物可举出二嵌段、三嵌段、或其以上的多嵌段或倾斜嵌段共聚物等,没有特别限制。

30 含有脂环式结构的聚合物中的含有脂环式结构而成的结构之中,含有不具有降冰片烷环的脂环式结构而成的重复单元的比例,优选等于或大于 10 重量%,进一步优选等于或大于 30 重量%,特别优选等于或大于 50 重量%。含有不具有降冰片烷环的脂环式结构而成的重复单元的比例多时,热收缩后

的防湿性、机械强度特别优异，故优选。

其中，优选以上述范围具有包含没有降冰片烷环的脂环式结构而成的重复单元的降冰片烯系单体的开环聚合物的加氢物。

形成开环聚合物的加氢物时，作为具有包含没有降冰片烷环的脂环式结构而成的重复单元的单体，可举出降冰片烯（也包括有取代基的）；在降冰片烯环上结合了例如5元环或芳香环等的降冰片烯环以外的环的降冰片烯系单体。作为在降冰片烯环上结合了例如5元环或芳香环等的降冰片烯环以外的环的降冰片烯系单体，可举出三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸-3,7-二烯（惯用名：二环戊二烯）及其衍生物（在环上有取代基的）、7,8-苯并三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸-3-烯（也叫1,4-甲撑（methano）-1,4,4a,9a-四氢茛；惯用名甲撑四氢茛）及其衍生物。

含有脂环式结构的聚合物的分子量根据使用目的适宜选择，采用环己烷溶液（聚合物不溶解的场合为甲苯溶液）的凝胶·渗透·色谱法测定的聚异戊二烯或聚苯乙烯换算的重均分子量通常是5,000-500,000、优选8,000-250,000、更优选10,000-200,000的范围，其在该范围时，树脂的机械强度及成型加工性高度地平衡，故优选。

含有脂环式结构的聚合物的玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>）优选是60℃或60℃以上，更优选是90℃-170℃的范围。通过使含有脂环式结构的聚合物的玻璃化转变温度在上述范围，即使在高温下使用也不会发生变形或产生应力，能够得到耐久性优异的成型制品。当含有脂环式结构的聚合物的玻璃化转变温度低于上述下限温度时，在耐热性方面有成为问题的倾向，相反当超过上述上限温度时，有加工性降低的倾向。

所谓在本发明中使用的碳纳米管（B），是形成碳六边网面圆筒状地封闭的单层结构或者这些圆筒结构配置成嵌套状的多层结构的材料。可以由单层结构构成，也可以只由多层结构构成，还可以混合存在单层结构和多层结构。另外，也能使用部分地具有碳纳米管的结构碳材料。另外，除了所谓的碳纳米管这一名称外，有时也用石墨原纤维纳米管、石墨纳米纤维这些名称称谓。

碳纳米管例如采用使碳电极间发生电弧放电，在放电用电极的阴极表面使之成长的方法、对碳化硅照射激光束，使之加热·升华的方法、使用过渡金属系催化剂用还原气氛下的气相将烃碳化的方法等而可制造。根据制

造方法的不同所得到的碳纳米管的尺寸或形态有变化，但任何一种形态都可以使用。

本发明中，作为碳纳米管，使用纤维直径0.5-300nm、纤维长0.01-300 $\mu$ m、优选纤维直径5-200nm、纤维长1-200 $\mu$ m的碳纳米管。使用纤维直径和纤维长为特定范围的碳纳米管的理由，是以少量就能够付与导电性、能减少碳纳米管的脱离、等等。

上述的含有脂环式结构的聚合物(A)与碳纳米管(B)的比率(重量比)A/B是100/0.01-100/20，优选是100/0.1-100/10，进一步优选是100/0.2-100/5。当(A)与(B)的比率(重量比)A/B过大时，有导电性变坏的倾向，当过小时，有加工性差的倾向。

在本发明的树脂组合物中，在含有脂环式结构的聚合物(A)和碳纳米管(B)以外，可根据需要在不损害发明效果的范围添加抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、防静电剂、分散剂、捕氯剂、阻燃剂、结晶成核剂、抗粘连剂、防雾剂、脱模剂、颜料、碳纳米管以外的有机或无机填充材料、中和剂、润滑剂、分解剂、金属钝化剂、抗污染材料、抗菌剂和其他树脂、热塑性弹性体等的公知的添加剂。

作为得到本发明的树脂组合物的方法，例如举出：①将含有脂环式结构的聚合物(A)和碳纳米管(B)、和/或其他的添加剂使用双轴挤出机、滚筒混炼机等混合由此得到颗粒状的树脂组合物的方法、②将含有脂环式结构的聚合物(A)和碳纳米管(B)、和/或其他的添加剂溶解在适当的溶剂中使之分散并凝固的方法，等等。使用双轴混炼机的场合，通常在混炼后在熔融状态下挤出成条带状，用造粒器切成颗粒状使用。

本发明的成型制品成型本发明的树脂组合物而得到。

本发明的成型制品的表面电阻优选等于或小于 $10^{12}\Omega/\square$ ，进一步优选等于或小于 $10^6\Omega/\square$ 。通过使成型制品的表面电阻在上述范围，抑制了静电发生，在本发明的成型制品与被该成型制品收纳的物体之间或与成型制品内的接近的物体之间不引起放电，因此能够保护物体或抑制带电导致的灰尘附着。

作为得到本发明的成型制品的方法，没有特别限定，可使用加热熔融成型法、以及溶液流延法的任一种。加热熔融成型法可更详细地分类为挤出成型法、加压成型法、吹胀成型法、注射成型法、吹塑成型法等。另外

成型制品的形状也没有特别限制，可制成球状、棒状、板状、圆柱状、筒状、纤维状、膜或片形状等种种的形态。

本发明的成型制品由于导电性、低逸出气体性、耐热性及机械强度优异，因此很好地适合于种种的用途。例如举出收纳硅晶片（包括面向集成电路芯片等半导体部件的处于加工过程的晶片衬底）、掩模原板、光掩模、5 磁盘基板、液晶显示器基板、印刷电路基板等精密基板的容器、捆包袋；收纳精密制版、电子制版等制版的容器、捆包袋；收纳硬盘用部件等的精密电子部件的容器、捆包袋；收纳透镜、棱镜等的精密光学部件的容器、捆包袋；用于在制造过程中暂时保管微芯片等的生物器件、或在制造或加工前后保管的容器、捆包袋；注射器、导尿管、透析装置等的医疗器具；10 菌体培养液或化学分析试剂、在半导体制造过程中使用的洗涤用药液及液晶等的高纯度药液用容器及配管、软管；UV板、荧光板、磷光板、DNA芯片基板等的生物用检查容器；宇宙·航空机器部件；微量分析·精密分析用装置；硬盘驱动器用部件或框体；复印机、打印机用的除电辊等的部件；15 小镊子、笔、螺丝刀；燃料电池用隔板；薄膜电容器的导电层；调色剂；导电性涂料等。其中，特别适合于收纳精密衬底的容器和生物用检查容器等。

### 实施例

20 示出参考例、及实施例更详细地说明本发明，但本发明并不只限定于以下的实施例。份及%只要不特别声明是重量基准。

本实施例中的评价采用以下的方法进行。

#### (1) 分子量

以环己烷（聚合物不溶解的场合为甲苯）为溶剂，用凝胶渗透色谱法25（GPC）测定，求出标准聚异戊二烯（或者聚苯乙烯）换算的重均分子量（M<sub>w</sub>）。

#### (2) 玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>）

基于 JIS-K7121 用差示扫描热量分析法（DSC）测定。

#### (3) 加氢率

30 聚合物的主链及芳香环的加氢率，测定 <sup>1</sup>H-NMR 算出。

#### (4) 表面电阻值

在温度 23℃ 按照 ASTM-D257 测定。

(5) 弯曲强度及弯曲弹性模量

在温度 23℃ 按照 ASTM-D790 测定。

(6) 拉伸延伸率

5 在温度 23℃ 按照 ASTM-D638 测定。

(7) 磨损试验

在温度 23℃ 按照 ASTM-D1044 测定。其中，规定为：磨损轮 CS17，  
载荷 500g 循环 1000 次。

(8) 摆锤式冲击强度

10 在温度 23℃ 按照 ASTM-D256 测定。

(9) 脱离粒子数

在超纯水中超声波洗涤成型制品 5 分钟，洗涤表面的附着物后，向超  
纯水 300ml 中投入表面积 114.3cm<sup>2</sup> 的注射成型板，放在振荡器上 5 分钟。

然后，注入到液体粒子计数器中测定了 10ml 中的 0.5μm 或 0.5μm 以上的粒  
15 子数。

(10) 逸出气体量

向在长 200mm、标称直径 1/2 英寸的 SUS316L-EP 管的两端通过法兰盘  
分别连结了长 4000mm 的标称直径 1/4 英寸的 SUS316L-EP 管的配管，通 2  
小时预先加热至 400℃ 的高纯度氩气气流，去除吸附在内侧表面的水分或有  
20 机物。其后，将宽 8mm、厚 1mm、表面积 100cm<sup>2</sup> 的矩形的试验片插入到管  
内，在两端盖上管口盖板，每个配管浸渍在 100℃ 的沸腾水中，300 分钟后，  
将市售的活性炭管与安装在 SUS 管壁的阀连结，连续地捕集内部的气体，  
用热逸出气体色谱法-质量分析计（以下记为“TDS-GC-MS”）分析，测定平  
均 1g 成型制品的有机物的累积放出量。

25 (11) 熔融指数

基于 JIS-K7210 在载荷测定温度 280℃、测定载荷 2.16kg 的条件下测定。

(参考例 1)

在氮气气氛下向脱水的环己烷 500 份中混合 1-己烯 0.82 份、二丁基醚 0.15  
份、以及三异丁基铝 0.30 份，在室温放入到反应器中混合后，一边保持在  
30 45℃，一边用 2 小时连续地添加三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸-3, 7-二烯（二环戊二烯，  
以下简记为“DCP”）170 份、和 8-乙叉基-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯（也

称作乙叉四环十二烯,以下简记为“ETD”) 30份、六氯化钨(0.7%甲苯溶液) 80份,并聚合。向聚合溶液中加入丁基缩水甘油基醚 1.06份和异丙醇 0.52份,将聚合催化剂失活,停止聚合反应。

接着,对于得到的含有开环聚合物的反应溶液 100份,加入环己烷 270份,再加入作为氢化催化剂的镍-氧化铝催化剂(日挥化学公司制) 5份,一边采用氢加压至 5MPa并搅拌,一边加温到温度 200℃后,使之反应 4小时,得到含有 20%的 DCP/ETD 开环共聚物加氢物的反应溶液。通过过滤去除氢化催化剂后,向得到的溶液添加每 100份上述加氢物为 0.1份的受阻酚系抗氧化剂(四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷),使之溶解。接着,使用圆筒型浓缩干燥器(日立制作所制),在温度 270℃、压力 1kPa 或 1kPa 以下从溶液去除作为溶剂的环己烷以及其他的挥发成分,同时在熔融状态下将加氢物从挤出机挤出成条带状,冷却后颗粒化,回收颗粒。该开环共聚物加氢物的重均分子量( $M_w$ )是 35,000,氢化率是 99.8%, $T_g$  是 105℃,比重是 1.01。

15 (参考例 2)

在直径 7mm、长 48mm 的石墨制棒上从端头沿中心轴开直径 3mm、深 29mm 的孔,向该孔中装填铈:铂:石墨=5:5:2 的混合粉末,作成了碳纳米管制造用阳极。另一方面,作成了由 99.998%纯度的石墨构成的直径 14mm、长 31mm 的阴极。将这些电极设置在真空室之中,用纯度 99.9%的氮气置换室内,进行直流电弧放电。将阳极和阴极的间隔总是控制在 1-2mm,在压力 600torr、电流 70A 下进行放电。取出阴极上生成的碳纳米管。得到包含纤维直径 10nm(内径 5nm、外径 10nm)、纤维长 1-50 $\mu$ m 的单层及多层的石墨层的碳纳米管。

#### 实施例 1

25 将在参考例 1 中得到的颗粒 100份和在参考例 2 中得到的碳纳米管 1份用双轴挤出机(东芝机械公司制 TEM-35B,螺杆直径 37mm, L/D=32,螺杆转数 250rpm,树脂温度 210℃,进料速率 10kg/小时)混炼,挤出,颗粒化。将该颗粒使用侧浇口模具方式的注射成型装置(东芝机械有限公司制的制品编号 IS450)进行注射成型,得到厚度 1.3mm 的平板、弯曲试验用试验片、摆锤式冲击试验用试验片等的成型制品。成型条件定为模具温度 30 80℃,料筒温度 280℃,喷嘴温度 260℃。表 1 示出这样得到的成型制品的

测定结果及评价结果。

#### 实施例 2

除了使用了 10 份实施例 1 的碳纳米管以外，与实施例 1 同样地得到成型制品。表 1 表示出所得到的成型制品的测定结果及评价结果。

#### 5 比较例 1

在参考例 1 中得到的颗粒 100 份和代替碳纳米管使用了导电性炭黑(ケッチェン・ブラック・インタ-ナショナル公司制，副产炭黑 EC，粒径 30nm) 10 份，除此以外与实施例 1 同样地得到成型制品。表 1 示出所得到的成型制品的测定结果及评价结果。

#### 10 比较例 2

代替碳纳米管，使用了导电性炭黑(ケッチェン・ブラック・インタ-ナショナル公司制，副产炭黑 EC，粒径 30nm) 1 份，除此以外，与实施例 1 同样地得到成型制品。表 1 示出所得到的成型制品的测定结果及评价结果。

#### 比较例 3

15 不使用在参考例 2 中得到的碳纳米管，只使用在参考例 1 中得到的颗粒 100 份，除此以外，与实施例 1 同样地得到成型制品。表 1 示出所得到的成型制品的测定结果及评价结果。

#### 比较例 4

20 除了使用在参考例 1 中得到的颗粒 100 份和在参考例 2 中得到的碳纳米管 25 份以外，与实施例 1 同样地得到成型制品。表 1 示出所得到的成型制品的测定结果及评价结果。

25

30

5

10

15

20

25

30

表 1

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
含有脂环式结构的聚合物 (重量份)	100	100	100	100	100	100
碳纳米管 (重量份)	1	10	-	-	-	25
副产炭黑 (重量份)	-	-	10	1	-	-
表面电阻 ( $\Omega/\square$ )	$3 \times 10^6$	6	$3 \times 10^8$	$7 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{16}$	0.2
弯曲强度 (MPa)	80	80	80	80	80	80
弯曲弹性模量 (MPa)	2100	2200	2300	2100	2100	2300
拉伸延伸率 (%)	30	10	3	20	100	2
磨损试验 (mg)	6.5	7	19.8	10.3	5.2	21
摆锤式冲击强度 (J/m)	50	40	15	30	60	7
脱离粒子数 (个/g)	140	200	4400	2300	60	1020
逸出气体量 (ng/g)	15	15	60	32	15	15
熔融指数 (g/10分)	16	10	5	14	20	2

由表 1 的结果知道以下情况。如实施例所示证实，将本发明的树脂组合物（包含含有脂环式结构的聚合物（A）、和有 0.5-300nm 的纤维直径及 0.01-300 $\mu$ m 的纤维长的碳纳米管（B），上述含有脂环式结构的聚合物（A）与碳纳米管（B）的比率（重量比）A/B 是 100/0.01-100/20）成型而得到的成型制品，导电性、低逸出气体性、成型性、耐热性及机械强度（拉伸延伸率、磨损试验、摆锤式冲击强度）优异，脱离粒子数也少。

另一方面，代替加入碳纳米管加入了副产炭黑的成型制品（比较例 1），为了降低了表面电阻，因此必须较多地使用副产炭黑，证实了由此脱离粒子数及逸出气体量变多，熔融指数降低（即成型性降低）。另外，代替碳纳米管放入了与碳纳米管同量的副产炭黑的成型制品（比较例 2），被证实除了导电性不充分外，脱离粒子数及逸出气体量也变多。未放入碳纳米管的成型制品（比较例 3），除了导电性不充分外，拉伸延伸率也差。较多地加入了碳纳米管的成型制品（比较例 4），被证实脱离粒子数多，熔融指数降低（即成型性降低）。

15

#### 工业实用性

本发明的树脂组合物，保持含有脂环式结构的聚合物具有的良好特性（成型性、耐热性以及机械强度），同时导电性、低逸出气体性优异，因此将该树脂组合物成型得到的成型制品在种种的用途、特别是收纳精密衬底的容器或生物用检查容器上是有用的。

20