

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5405104号
(P5405104)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8L 71/12	(2006.01)	CO8L 71/12
CO8L 81/02	(2006.01)	CO8L 81/02
CO8K 7/04	(2006.01)	CO8K 7/04
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-508508 (P2008-508508)	(73) 特許権者	303046314
(86) (22) 出願日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		旭化成ケミカルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/055804		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02007/114056	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成19年10月11日 (2007.10.11)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成20年8月1日 (2008.8.1)	(74) 代理人	100093861
(31) 優先権主張番号	特願2006-95403 (P2006-95403)		弁理士 大賀 眞司
(32) 優先日	平成18年3月30日 (2006.3.30)	(74) 代理人	100109346
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 大貫 敏史
(31) 優先権主張番号	特願2006-291444 (P2006-291444)	(74) 代理人	100134120
(32) 優先日	平成18年10月26日 (2006.10.26)		弁理士 内藤 和彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	秋山 義邦
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 熱可塑性樹脂 100重量部に対して、

平均繊維径 15 μm 以下の (b) 非導電性繊維状無機フィラー 20 ~ 80 重量部、および平均粒径が異なり、2種類以上の平均粒径 1 ~ 50 μm の (c) 黒鉛を合計 10 ~ 70 重量部含み；

前記 (a) 熱可塑性樹脂として、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、ポリフェニレンエーテル/ハイインパクトポリスチレンアロイ、ポリプロピレン/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、ポリアミド/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、ポリブチレンテレフタレート/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、液晶ポリマー、及び液晶ポリマー/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイからなる群より選ばれるいずれか 1 種を含み、

前記 (c) 黒鉛の形状が鱗状または鱗片状であり、

前記 (c) 黒鉛として、平均粒径が 15 ~ 50 μm の (c1) 黒鉛及び平均粒径が 1 ~ 10 μm の (c2) 黒鉛を含み、

(該 (c1) 成分の平均粒径) / (該 (c2) 成分の平均粒径) が 3 ~ 10 であり、

(該 (c1) 成分の配合量) / (該 (c2) 成分の配合量) が 0.1 ~ 1.0 である、樹脂組成物。

【請求項2】

(a) 成分が結晶性樹脂及び/または非結晶性樹脂である熱可塑性樹脂である請求項 1

10

20

に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

該結晶性樹脂として、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマーのいずれかを含み、

該非結晶性樹脂として、ハイインパクトポリスチレン、ポリフェニレンエーテルのいずれかを含む、請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

(a) 成分が、ポリフェニレンスルフィドまたは液晶ポリマーのいずれかである請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

(a) 成分が、ポリフェニレンエーテルと、ポリフェニレンスルフィド、ハイインパクトポリスチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレートまたは液晶ポリマーとのポリマーアロイのいずれかである請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

(b) 成分の非導電性繊維状無機フィラーが、ガラス繊維、アルミナ繊維、セラミック繊維、石膏繊維、チタン酸カリウムウイスキー、硫酸マグネシウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー、ワラストナイトからなる群の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

(b) 成分の非導電性繊維状無機フィラーがガラス繊維である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

(b) 成分の非導電性繊維状無機フィラーが平均繊維径 4 ~ 10 μm のガラス繊維である請求項 7 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

表面抵抗率が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{14} / \text{s q}$. である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

抵抗値の異方性が 0.3 ~ 1.5 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物で成形された成形品。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の樹脂組成物で成形された成形品を再利用して得られた再成形品。

【請求項 13】

(a) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、平均繊維径 15 μm 以下の (b) 非導電性繊維状無機フィラー 20 ~ 80 重量部、および平均粒径が異なり、2 種類の平均粒径 1 ~ 50 μm の (c) 黒鉛を合計 10 ~ 70 重量部を溶融混練して得られ、

前記 (a) 熱可塑性樹脂として、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、ポリフェニレンエーテル/ハイインパクトポリスチレンアロイ、ポリプロピレン/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、ポリアミド/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、ポリブチレンテレフタレート/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイ、液晶ポリマー、及び液晶ポリマー/ポリフェニレンエーテルポリマーアロイからなる群より選ばれるいずれか 1 種を含み、

前記 (c) 黒鉛の形状が鱗状または鱗片状であり、

前記 (c) 黒鉛として、平均粒径が 15 ~ 50 μm の (c1) 黒鉛及び平均粒径が 1 ~ 10 μm の (c2) 黒鉛を含み、

(該 (c1) 成分の平均粒径) / (該 (c2) 成分の平均粒径) が 3 ~ 10 であり、

(該 (c1) 成分の配合量) / (該 (c2) 成分の配合量) が 0.1 ~ 1.0 である、

10

20

30

40

50

樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、家電部品、電子・電機部品、OA機器部品、音響映像機器部品および自動車部品として用いられるプラスチック部材の静電気拡散性および帯電防止性に優れた樹脂組成物およびその成形品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂は成形材料として、家電部品、電子・電機部品、OA機器部品、音響映像機器部品および自動車部品などに多岐多様に利用されている。

10

【0003】

それら熱可塑性樹脂の多くは、電気絶縁材料であるが故に静電気を蓄積する。静電気の蓄積は塵の付着や静電気放電につながる。さらには静電気に脆弱なIC、トランジスタや回路基板などを破壊したりするなど極めて重大な障害をもたらす原因となる。

【0004】

このため、電気絶縁性を有する熱可塑性樹脂組成物に導電性物質を配合し帯電防止性を付与するなどの改良工夫が数多く提案されている。

【0005】

導電性が付与された非絶縁性樹脂組成物はその電気抵抗率により性能が大きく異なる。表面抵抗率の範囲より、一般的には以下のように分類されている。

20

(1) 導電性 (conductive) 樹脂組成物: 1×10^5 / sq. 未満の表面抵抗率を有する。帯電した物体が接触した場合に激しく静電気放電を起こし高い導電性 (低い抵抗率) を示す。

(2) 静電気拡散性 (static dissipative) 樹脂組成物: $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9$ / sq. の表面抵抗率を有する。帯電した物体が接触した場合に激しい静電気放電を起こさず、速やかにその帯電を消散する導電性を示す。静電場を遮蔽できるほどの導電性は持たない。

(3) 帯電防止性 (antistatic) 樹脂組成物: $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14}$ / sq. の表面抵抗率を有する。それ自身の帯電をある程度防止できる導電性を有するものの、帯電した物体の静電気を速やかに消散させるほどの導電性を持たない。

30

【0006】

文献には、各種の導電性材料を樹脂に配合することにより各種の熱可塑性樹脂に導電性を付与させる技術が記載されている。例えば、ポリフェニレンスルフィドに導電性カーボンブラック、天然鱗状黒鉛および無機充填剤を配合した樹脂組成物 (例えば、特許文献1参照)、ポリフェニレンスルフィド樹脂に導電性カーボンブラック、グラファイトおよび充填剤を配合した樹脂組成物 (例えば、特許文献2参照)、ポリアリーレンサルファイドに炭素繊維、グラファイト、シラン系カップリング剤およびエポキシ樹脂を配合した樹脂組成物 (例えば、特許文献3参照)、熱可塑性樹脂に酸化亜鉛ウイスカなどを配合した樹脂組成物 (例えば、特許文献4参照)、熱可塑性樹脂に導電性カーボンブラックおよび人工黒鉛を配合した樹脂組成物 (例えば、特許文献5参照)、ポリアリーレンスルフィドに導電性カーボンブラック、黒鉛およびエポキシ基含有 - オレフィン系共重合体で構成される樹脂組成物 (例えば、特許文献6参照)、液晶ポリエステルに黒鉛を配合した樹脂組成物 (例えば、特許文献7参照)、ポリフェニレンスルフィドに導電性フィラーを配合した半導電性フィルムの樹脂組成物 (例えば、特許文献8参照)、コイル封止材用樹脂 (特許文献9) が提案されている。

40

【0007】

上記3つの電気特性を有する非絶縁性樹脂組成物は、目的、用途によってその表面抵抗率の範囲の中から適宜選択され使用されている。よって電気抵抗率を制御することが樹脂組成物に導電性を付与する技術において重要である。

50

【 0 0 0 8 】

また、特に静電気拡散性樹脂組成物や帯電防止性樹脂組成物は、成形品の表面抵抗値と体積抵抗値が大きく異なる。この理由は、成形品の厚み方向へのリーク電流の影響を受け表面抵抗値が小さくなるためである。しかし、プラスチック部材としては、実測される表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者がほぼ等価である非絶縁性の樹脂組成物が望まれる。そのような樹脂組成物を得るためには、上記技術では不十分であった。

【 0 0 0 9 】

また更に、成形品、成形時のランナー部、スプール部等を再利用して得られた再成形品は、表面抵抗率が大きく変動したり、表面抵抗値と体積抵抗値が大きく異なる。この点を改善することは、上述した技術では不十分であった。

【特許文献 1】特願昭 6 2 - 1 7 2 0 5 9 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 2 7 2 6 6 5 号公報

【特許文献 3】特開平 1 - 2 5 4 7 6 6 号公報

【特許文献 4】特開平 5 - 2 4 7 3 5 1 号公報

【特許文献 5】特開平 7 - 2 8 6 1 0 3 号公報

【特許文献 6】特開平 1 0 - 1 5 8 5 1 1 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 2 8 1 8 8 5 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 6 - 6 9 0 4 6 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 6 - 2 9 1 0 7 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明の解決しようとする課題は、表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価であり、表面抵抗率の変動が少ない帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物を提供することにある。また、その成形品を再利用して得られた再成形品も、表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価で、表面抵抗率の変動が少ない帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物が提供できる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、熱可塑性樹脂に導電性材料を配合してなる帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物に関して鋭意検討した。その結果、非導電性繊維状無機フィラーと平均粒径が異なる 2 種類以上の黒鉛を併用した樹脂組成物が安定した非絶縁性を示し、さらにはその成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性を示すことを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は、以下の通りである。

(1)

(a) 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、平均繊維径 1 5 μm 以下の (b) 非導電性繊維状無機フィラー 2 0 ~ 8 0 重量部、および平均粒径が異なり、いずれかの平均粒径の差が少なくとも 5 μm 以上である、2 種類以上の平均粒径 1 ~ 5 0 μm の (c) 黒鉛を合計 1 0 ~ 7 0 重量部含むことを特徴とする樹脂組成物。

(2)

(a) 成分が結晶性樹脂及び / または非結晶性樹脂である熱可塑性樹脂である (1) に記載の樹脂組成物。

(3)

該結晶性樹脂が、ポリオレフィン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、フッ素樹脂のいずれかであり、該非結晶性樹脂がスチレン樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドのいずれかである (2) に記載の樹

10

20

30

40

50

脂組成物。

(4)

(a)成分が、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィドまたは液晶ポリマーのいずれかである(3)に記載の樹脂組成物。

(5)

(a)成分が、ポリフェニレンエーテルと、ポリフェニレンスルフィド、スチレン樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルまたは液晶ポリマーとのポリマーアロイのいずれかである(3)に記載の樹脂組成物。

(6)

(b)成分の非導電性繊維状無機フィラーが、ガラス繊維、アルミナ繊維、セラミック繊維、石膏繊維、チタン酸カリウムウイスキー、硫酸マグネシウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー、ワラストナイトからなる群の中から選ばれる少なくとも1種である(1)~(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

(7)

(b)成分の非導電性繊維状無機フィラーがガラス繊維である(1)~(6)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(8)

(b)成分の非導電性繊維状無機フィラーが平均繊維径4~10 μ mのガラス繊維である(7)に記載の樹脂組成物。

20

(9)

2種類の(c)黒鉛が、平均粒径が15~50 μ mの(c1)黒鉛および平均粒径が1~10 μ mの(c2)黒鉛である(1)~(8)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(10)

(該(c1)成分の平均粒径)/(該(c2)成分の平均粒径)が3~10である(9)に記載の樹脂組成物。

(11)

(該(c1)成分の配合量)/(該(c2)成分の配合量)が0.1~1.0である(10)に記載の樹脂組成物。

(12)

表面抵抗率が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{14} / \text{sq.}$ である、(1)~(11)のいずれかに記載の樹脂組成物。

30

(13)

抵抗値の異方性が0.3~1.5である、(1)~(12)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(14)

(1)~(13)のいずれかに記載の樹脂組成物で成形された成形品。

(15)

(14)に記載の樹脂組成物で成形された成形品を再利用して得られた再成形品。

(16)

(a)熱可塑性樹脂100重量部に対して、平均繊維径15 μ m以下の(b)非導電性繊維状無機フィラー20~80重量部、および平均粒径が異なり、平均粒径の差が少なくとも5 μ m以上である、2種類の平均粒径1~50 μ mの(c)黒鉛を合計10~70重量部を熔融混練して得られる樹脂組成物。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明で得られる帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物は表面抵抗率の変動が少なく、実測される表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価である。よってその成形品も表面抵抗率の変動が少なく、実測される表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価である。さらにはその成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性

50

を示し、産業上、大いに有用である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は本発明で使用した抵抗測定装置を上から見た図である。

【図2】図2は本発明で使用した抵抗測定装置を横から見た断面図である。

【符号の説明】

【0015】

- 1 主電極
- 2 ガード電極
- 3 試料（成形品）
- 4 対向電極

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】

（a）成分の熱可塑性樹脂は、結晶性樹脂、非結晶性樹脂に分類される。

【0018】

結晶性樹脂とはDSC（示差走査熱量分析装置）にて測定した際に結晶ピークが存在するものである。一方、非結晶性樹脂とはDSCにて測定した際に結晶ピークが存在しないものである。

20

【0019】

（a）熱可塑性樹脂として、結晶性樹脂、非結晶性樹脂のいずれかから1種類以上の樹脂が選択される。または各々1種類以上の結晶性樹脂と非結晶性樹脂の組み合わせが選択される。具体的な組み合わせの例は、結晶性樹脂/結晶性樹脂、結晶性樹脂/非結晶性樹脂、非結晶性樹脂/非結晶性樹脂が挙げられる。それらの組み合わせの配合比率（重量%）は好ましくは99/1～1/99である。所望の耐熱性、耐溶剤性等のレベルによって配合比率を変更できる。

【0020】

結晶性樹脂として、ポリオレフィン、オキシメチレン共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアセタール、フッ素樹脂が挙げられる。

30

【0021】

非結晶性樹脂として、スチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドが挙げられる。

【0022】

結晶性樹脂の中でも好適に用いられる樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアセタールなどが挙げられる。

【0023】

ポリオレフィンとしては、アイソタクチックポリプロピレン、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、ポリブテン-1、高密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、密度0.90未満の超低密度ポリエチレンや、エチレン、プロピレン、他の-オレフィンの中から選ばれる2種以上の化合物の共重合体、例えば、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/オクテン共重合体、プロピレン/エチレン（ランダム、ブロック）共重合体、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体等を挙げることができる。

40

【0024】

ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド1

50

1、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6/66、ポリアミド6/612、ポリアミドMXD(m-キシリレンジアミン)/6、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6/6T、ポリアミド6/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド66/6I、ポリアミド6/6T/6I、ポリアミド66/6T/6I、ポリアミド6/12/6T、ポリアミド66/12/6T、ポリアミド6/12/6I、ポリアミド66/12/6I、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド)、ポリ(4,4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(パラフェニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロ-パラフェニレンテレフタルアミド)、またはパラフェニレンジアミン/2,6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライド共重合体およびポリノナメチレンテレフタルアミド(9Tナイロン)等が挙げられる。

10

【0025】

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。中でもポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

【0026】

ポリフェニレンスルフィド(以下、PPSと略記する。)は、下記一般式(式1)で示されるアリーレンスルフィドの繰返し単位を含む。該繰返し単位の含有量は、好ましくは50モル%、より好ましくは70モル%、更に好ましくは90モル%以上である。

20

【0027】



(ここで、Arはアリーレン基を示す)

アリーレン基として、例えばp-フェニレン基、m-フェニレン基、置換フェニレン基(置換基としては炭素数1~10のアルキル基、フェニル基が好ましい。)、p,p'-ジフェニレンスルホン基、p,p'-ビフェニレン基、p,p'-ジフェニレンカルボニル基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0028】

PPSはアリーレン基が1種であるホモポリマーであっても良い。加工性や耐熱性の観点から、2種以上の異なるアリーレン基を有するコポリマーであっても良い。該アリーレン基としてp-フェニレン基を有するリニア型ポリフェニレンスルフィドが、加工性、耐熱性に優れ、かつ、工業的に入手が容易なことから好ましい。

30

【0029】

このPPSの製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

(1)ハロゲン置換芳香族化合物、例えばp-ジクロルベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法;

(2)極性溶媒中で硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、硫化水素のいずれかと水酸化ナトリウム、または硫化水素とナトリウムアミノアルカノエートの存在下で重合させる方法;

(3)硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンの縮合やp-クロルチオフェノールの自己縮合;等。

40

中でもN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が適当である。これらの製造方法は公知である。例えば、米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号公報、特公昭45-3368号公報、特公昭52-12240号公報、特開昭61-225217号および米国特許第3274165号明細書、さらに特公昭46-27255号公報、ベルギー特許第29437号明細書、特開平5-222196号公報、等に記載された方法やこれら特許等に例示された先行技術の方法でPPSを得ることが出来る。

【0030】

50

上記の方法で重合した P P S を酸素の存在下、P P S の融点以下の温度で加熱処理し酸化架橋させても良い。この方法では、ポリマー分子量、粘度が適度に高められた架橋型 P P S が得られる。この架橋型 P P S も本発明で好適に使用できる。

【 0 0 3 1 】

任意の割合でリニア型 P P S と架橋型 P P S を併用してもよい。

【 0 0 3 2 】

ここで、P P S に含まれるオリゴマー量は以下の塩化メチレンによる抽出により求めることができる。

- (1) P P S 粉末 5 g を塩化メチレン 8 0 m l に加え、6 時間ソクスレー抽出する。
- (2) ソクスレー抽出後の溶液を秤量瓶に移す。
- (3) 抽出に使用した容器を塩化メチレン合計 6 0 m l を用いて、3 回に分けて洗浄し、該洗浄液を上記秤量瓶中に回収する。
- (4) 秤量瓶を約 8 0 ℃ に加熱して、該秤量瓶中の塩化メチレンを蒸発させて除去し、残渣を秤量する。

10

【 0 0 3 3 】

この残渣量が塩化メチレンによる抽出量、すなわち P P S 中に存在するオリゴマーの量である。

P P S の - S X 基 (S は硫黄原子、X はアルカリ金属または水素原子である) の量は以下の方法により定量することができる。(1) 1 2 0 ℃ で 4 時間乾燥した P P S 粉末 2 0 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 1 5 0 g に加えたスラリーを得る。このとき粉末凝集塊

20

- (2) スラリーを濾過し、毎回約 8 0 ℃ の温水 1 リットルを用いて 7 回洗浄する。
- (3) (2) で得た濾過ケーキを純水 2 0 0 g と混合し再度スラリーを得る。次いで 1 N の塩酸を加えて該スラリーの pH を 4 . 5 に調整する。
- (4) 2 5 ℃ で 3 0 分間攪拌した後濾過し、毎回約 8 0 ℃ の温水 1 リットルを用いて 6 回洗浄する。
- (5) (4) で得た濾過ケーキを純水 2 0 0 g 中と混合し再度スラリーを得る。次いで、1 N の水酸化ナトリウムにより滴定する。

【 0 0 3 4 】

消費した水酸化ナトリウム量より P P S 中に存在する - S X 基の量を知ることができる。

30

【 0 0 3 5 】

液晶ポリマーとしては、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものが使用できる。例えば、p - ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p - ヒドロキシ安息香酸および 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p - ヒドロキシ安息香酸および 4 , 4 - ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。

【 0 0 3 6 】

非結晶性樹脂としては、好ましくはスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテルが挙げられる。

40

【 0 0 3 7 】

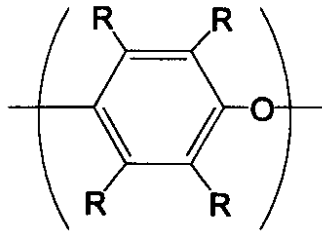
スチレン樹脂としては、アタクチックポリスチレン、ゴム補強されたポリスチレン (H I P S) 、スチレン含有量が少なくとも 5 0 重量 % 以上含有するスチレン - アクリロニトリル共重合体 (A S) およびそのゴム補強された A S 樹脂が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

ポリフェニレンエーテル樹脂 (P P E) は、下記の結合単位からなる。

【 0 0 3 9 】

【化1】



【0040】

10

(ここで、Oは酸素原子、Rは水素、ハロゲン、炭素数1～7までの第一級または第二級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、同一結合単位中で同一でも異なってもよい)。

【0041】

PPEの還元粘度(0.5g/dl, クロロホルム溶液, 30 測定)が、0.15～2の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.2～1の範囲である。PPEは、ホモ重合体でも共重合体でも、それらの混合物でもよい。

【0042】

20

このPPEの具体的な例としては、例えば
 ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等；
 ポリフェニレンエーテル共重合体；
 2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体等；
 も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

30

【0043】

かかるPPEの製造方法は、公知の方法であれば特に限定されるものではない。PPEは、例えば、米国特許第3306874号記載のHayによる第一銅塩とアミンの錯体を触媒として用い、2,6-キシレノール等を酸化重合することにより容易に製造できる。そのほかにも米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号、特公昭52-17880号公報および特開昭50-51197号公報および同63-152628号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

【0044】

(a)熱可塑性樹脂として異なる2種以上の樹脂を組み合わせる場合は、それらを加熱溶融混合もしくは溶液混合して得られたポリマーアロイを用いても良い。

40

【0045】

好ましくはPPEとPPS、スチレン樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルまたは液晶ポリマー、とのポリマーアロイであるが、これらに限定はされない。

【0046】

ポリマーアロイを用いる場合には、異なる2種以上の樹脂の他に混和剤を配合してもよい。例えば、PPS/PPEのポリマーアロイの場合は、エポキシ樹脂、シランカップリング剤、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレンと2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体およびポリイソシアネート化合物が混和剤として利用できる。

【0047】

50

ポリオレフィン / P P E のポリマーアロイの場合は、水添ブロック共重合体、ポリオレフィン鎖 - ポリスチレン鎖を有するブロック共重合体やグラフト共重合体が混和剤として利用できる。

【 0 0 4 8 】

ポリアミド / P P E のポリマーアロイの場合は、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - グリシジルメタクリレート共重合体、スチレンと 2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリンの共重合体、無水マレイン酸がグラフトした P P E が混和剤として利用できる。

【 0 0 4 9 】

ポリエステル / P P E のポリマーアロイの場合は、スチレン - グリシジルメタクリレート共重合体、スチレンと 2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリンの共重合体およびポリイソシアネート化合物が混和剤として利用できる。

【 0 0 5 0 】

なお、混和剤のポリイソシアネート化合物としては、2, 4 - トルイレンジイソシアネート、2, 6 - トルイレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3' - ジメチルピフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

(b) 非導電性繊維状無機フィラーとは、非導電性を有し、繊維状である無機フィラーをいう。(b) 非導電性繊維状無機フィラーは平均繊維径が 1 5 μ m 以下である。上記条件を満たす公知の無機フィラーを用いることが出来る。帯電防止領域および静電気拡散領域の表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価となるために 1 5 μ m 以下である。また、入手のし易さから 1 μ m 以上が好ましい。

【 0 0 5 2 】

具体的には、ガラス繊維 (ガラス長繊維、チョップドストランドガラス繊維)、アルミナ繊維、セラミック繊維、石膏繊維、チタン酸カリウムウイスカー、硫酸マグネシウムウイスカー、酸化亜鉛ウイスカー、炭酸カルシウムウイスカー、珪酸カルシウムウイスカー、ワラストナイト、等が挙げられる。なかでもガラス繊維が好ましく、さらに平均繊維径が 4 ~ 1 0 μ m であるガラス繊維が最も好ましい。

【 0 0 5 3 】

繊維径は下記の方法で測定する。

(1) ガラスチョップドストランドまたは樹脂組成物をつぼに入れ、5 5 0 の電気炉で 2 時間燃やす。

(2) 樹脂成分と残存無機フィラーを分離し、残存無機フィラー中のガラス繊維を顕微鏡で写真に撮り、写真上で 1 0 0 本のガラス繊維径を測定する。

【 0 0 5 4 】

本願では上記 1 0 0 点の平均値を平均繊維径とする。

【 0 0 5 5 】

また、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、脂肪族金属塩等で表面処理されたり、アンモニウム塩等を用いたインターカレーション法による有機化処理をされたり、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂がバインダーとして使用された無機フィラーでも構わない。

【 0 0 5 6 】

本発明の (c) 成分である黒鉛とは、平均粒径 1 ~ 5 0 μ m である。(c) 黒鉛は、固定炭素が 9 0 % 以上の人造黒鉛、天然黒鉛のいずれかである。好ましい形状は鱗状、鱗片状である。その平均粒径は、J I S M 8 5 1 1 の「天然黒鉛の工業分析及び試験法」に準拠したふるい分析法や、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定することができる。本発明ではレーザー回折式粒度分布測定装置を用いた。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

帯電防止領域および静電気拡散領域の表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価となるために50 μm以下である。導電性の点から1 μm以上である。

【0058】

(c)成分である平均粒径1~50 μmの黒鉛は、天然黒鉛、人造黒鉛を機械的粉碎方法、例えば、グレンミル、ピクトリーミル、スタンプミル、ボールミル、ジェットミル、高速回転ミル等の粉碎機を用いて得ることができる。これらの方法で得られた黒鉛は、さらに樹脂への分散効果を高めるために、黒鉛表面をシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、脂肪族化合物の金属塩等で表面処理されたり、アンモニウム塩等を用いたインターカレーション法により有機化処理されたり、さらにウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂がバインダーとして使用された黒鉛でも構わない。

10

【0059】

本発明では平均粒径が異なり、且つ平均粒径の差が少なくとも5 μm以上である(c)黒鉛を2種類用いる。平均粒径が異なり、且つ平均粒径の差が少なくとも5 μm以上である(c)黒鉛を2種類含めば、2種類以上の(c)黒鉛を用いてもよい。

【0060】

平均粒径の異なる(c)黒鉛を2種類用いる場合は、大きい平均粒径を有する黒鉛を(c1)黒鉛、小さい平均粒径を有する黒鉛を(c2)黒鉛と定義する。(c1)黒鉛と(c2)黒鉛の平均粒径の差は少なくとも5 μm以上である。

【0061】

(c1)黒鉛および(c2)黒鉛を併用した(c)黒鉛と、上記した平均繊維径15 μm以下の(b)非導電性繊維状無機フィラーを併用することにより、帯電防止領域および静電気拡散領域の表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価となる。さらには成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性を示す。

20

【0062】

(c1)黒鉛および(c2)黒鉛を併用する際のより好ましい態様は以下である。

(1) (c1)黒鉛の平均粒径が15~50 μm、および(c2)黒鉛の平均粒径が1~10 μm

(2) 平均粒径の比((c1)黒鉛の平均粒径)/(c2)黒鉛の平均粒径)が3~10

(3) 配合量の重量比((c1)黒鉛の配合量)/(c2)黒鉛の配合量)が0.1~1

30

本発明の樹脂組成物の各成分の配合量は、(a)成分100重量部に対して、(b)成分20~80重量部、(c)成分10~70重量部である。(c)成分の配合量は、平均粒径が異なり、且つ平均粒径の差が少なくとも5 μm以上である2種類の(c)黒鉛の合計である。この配合であれば、表面抵抗率の変動が少なく、実測される表面抵抗値と体積抵抗値が等価性を有し、安定した帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物が得られる。また、その成形品も表面抵抗率の変動が少なく、実測される表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価である。さらにはその成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性を示す。また、耐衝撃性および機械的物性も優れている。(b)成分を20重量部以上、(c)成分を10重量部以上、配合することにより、(b)成分と(c)成分の併用の効果が顕れる。具体的には得られた帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物の表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価である。また(b)成分を80重量部以下、(c)成分を70重量部以下配合することにより、成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性を示す樹脂組成物が得られる。

40

【0063】

なお、本発明で示す抵抗値、抵抗率は、JIS-K6911に準拠した二重リングプローブ法にて測定した。

【0064】

本発明で使用した抵抗測定装置は、円盤状の主電極の直径が19.6 mmであり、その外側に同心円状に、内直径が24.1 mm、外直径が28.8 mmのリング状電極を有する

50

。表面抵抗の測定は、円盤状の主電極とリング状のガード電極に跨る状態で成形品を設置し、両電極と接触する面に生じる成形品の抵抗値を測定した。表面抵抗率は、ここで得た表面抵抗値と電極定数との積の値とした。

【0065】

樹脂組成物の好ましい表面抵抗率は $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{14} / sq.$ である。

【0066】

体積抵抗の測定は、円盤状の主電極と、成形品の主電極との接触面の反対側の面に接する金属面（対向電極）との間に生じる成形品の抵抗値を測定した。体積抵抗率は、ここで得た体積抵抗値と電極定数との積を測定した成形品の厚みで除した値とした。

【0067】

表面抵抗値と体積抵抗値が等価であるか否かに関する判断は、表面抵抗値（ R_s ）を体積抵抗値（ R_v ）で除した値で判断する。この値を異方性（ A ）と定義する。

【0068】

$$A = R_s / R_v$$

$A = 1$ の場合は表面抵抗値 = 体積抵抗値となり両抵抗値に異方性が無いことを意味する。

【0069】

樹脂組成物の異方性（ A ）は実用上、 $0.3 \sim 1.5$ が好ましい。より好ましくは $0.4 \sim 1.4$ 、更に好ましくは $0.4 \sim 1.2$ である。かかる抵抗値の異方性（ A ）をこれら範囲にするためには、上記した（ b ）成分と（ c ）成分を組み合わせた組成物とすることが必要である。

【0070】

樹脂組成物の安定性（ S ）は下記の計算式より判断した。

【0071】

$$S = (\log R_{smax}) - (\log R_{smin})$$

（ R_{smax} ：複数点測定した表面抵抗値の中の最大値、 R_{smin} ：複数点測定した表面抵抗値の中の最小値）

上記 S が約 3 以下であることが、抵抗値の安定性という点で好ましい。

【0072】

本発明では、上記成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて、他の熱可塑性エラストマー（水添ブロック共重合体やポリオレフィン系エラストマー）、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、結晶核剤、難燃剤、潤滑油、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸塩ワックス、ステアリン酸塩ワックス等の公知の離形剤も適宜添加することができる。

【0073】

本発明の樹脂組成物は、上記した各成分を単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、パンバリーミキサー等の加熱溶融混練機を用いて製造可能である。中でも二軸押出機を用いて溶融混練する製造方法が好ましい。

【0074】

溶融混練温度は、結晶性樹脂においてはその結晶性樹脂の融点温度以上、非結晶性樹脂においてはそのガラス転移温度以上で加熱溶融して無理なく加工できる温度を選ぶことが好ましい。通常 $200 \sim 370$ の範囲である。

【0075】

スクリー回転数は好ましくは $100 \sim 1200$ rpm、より好ましくは $200 \sim 500$ rpm である。

【0076】

二軸押出機による本発明の樹脂組成物の具体的な製法は下記のような方法が好ましい。

（1）（ a ）成分の熱可塑性樹脂を、二軸押出機の第一供給口に供給し、加熱溶融ゾーンを熱可塑性樹脂の溶融温度に設定して溶融混練する。

（2）（ a ）成分が溶融混練した状態で、二軸押出機の第二供給口より（ b ）成分の非導

10

20

30

40

50

電性繊維状無機フィラーおよび(c)成分の黒鉛を供給し、さらに熔融混練する。

【0077】

また、(b)及び(c)成分を二軸押出機に供給する位置は、上記したように一括して押出機の第二供給口から供給しても良く、第二供給口および第三供給口を設けて(b)及び(c)成分を分割して供給しても構わない。

【0078】

このようにして帯電防止性樹脂組成物および静電気拡散性樹脂組成物が得られる。該組成物は、表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価である。さらにはその成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性を示す。成形方法としては、例えば、射出成形、金属インモールド成形、アウトサート成形、中空成形、押出成形、シート成形、熱プレス成形、回転成形、積層成形等が挙げられる。

10

【実施例】

【0079】

以下、実施例によって、本発明を説明する。

1. 原材料

使用した原材料は下記の通りである。

【0080】

(1) ポリフェニレンスルフィド

PPS-1: リニアタイプのPPS。

熔融粘度: 50 Pa·s

オリゴマー量: 0.4重量%

-SX基量: 29 μmol/g

PPS-2: 架橋型PPS。

熔融粘度: 60 Pa·s

塩化メチレンによる抽出量: 0.7重量%

20

【0081】

(2) ポリフェニレンエーテル

PPE-1: 還元粘度0.53 dl/gのPPE。

PPE-2: 還元粘度0.52 dl/gのPPE。

PPE-3: 還元粘度0.31 dl/gのPPE。

PPE-4: 還元粘度0.42 dl/gのPPE。

(3) ハイインパクトポリスチレン

HIPS: 日本ポリスチレン(株)製H0103

(4) ポリプロピレン

PP: 融点167、MFR=4.6(g/10分)

(5) ポリアミド

PA: ナイロン66

数平均分子量: 14,000

末端アミノ基濃度: 30ミリ当量/kg

末端カルボキシル基濃度: 100ミリ当量/kg

(6) ポリブチレンテレフタレートPBT: ウィンテックポリマー社製 商標: ジュラネックス2002

(7) 液晶ポリマー

LCP: 窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、無水酢酸を加熱熔融、重縮合して得られた液晶ポリマー

【0082】

(8) 水添ブロック共重合体

HB-1: クレイトン社製の水添ブロック共重合体(商品名: クレイトンG-1651)

構造: ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレン

HB-2:

30

40

50

構造：ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレン
 結合スチレン量：45%
 数平均分子量：86,000
 分子量分布：1.07
 水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量：75%

HB - 3 :

構造：ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレン
 数平均分子量：176,000
 結合スチレン量：33重量%

【0083】

(9) その他

OT - 1 : スチレン - グリシジルメタクリレート共重合体

グリシジルメタクリレートを5重量%含有

重量平均分子量：110,000

OT - 2 : アタクチックホモポリスチレン (日本ポリスチレン (株) 製685)

OT - 3 : 難燃剤 (大八化学工業 (株) 社製トリフェニルフォスフェート (製品名TPP))

OT - 4 : スチレン - 2 - プロペニル - 2 - オキサゾリン共重合体

2 - プロペニル - 2 - オキサゾリンを5重量%含有

重量平均分子量：146,000

OT - 5 : 無水マレイン酸

【0084】

(a) 成分の熱可塑性樹脂

上記原材料を用いて (a) 成分の熱可塑性樹脂を製造した。詳細な配合は表1に示す。

a - 1 : PPS - 1

a - 2 : PPS - 2、PPE - 1、OT - 1を表1に示す配合で下記条件の下で熔融混練し、PPS/PPEポリマーアロイを製造した。

押出し機：ベントポート付き二軸押出機 (ZSK - 40 : COOPERION WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国)

設定温度：300

スクリュー回転数：300rpm

第一供給口よりPPS - 2、PPE - 1、OT - 1を全て供給して熔融混練した。第一ベント口より減圧脱気し、さらに押出機の出口に近い部位に設けた第二ベント口からも減圧脱気した。ペレットとして、ポリマーアロイ (a - 2) を得た。

【0085】

a - 3 : PPS/PPEポリマーアロイを表1に示した配合で、a - 2と同様に製造した。

a - 4 : PPS/PPEポリマーアロイを表1に示した配合で、a - 2と同様に製造した。

a - 5 : PPS/PPEポリマーアロイを表1に示した配合で、a - 2と同様に製造した。

a - 6 : HIPS、PPE - 2、HB - 1、OT - 3を表1に示す配合で下記条件の下で熔融混練し、PPE/HIPSポリマーアロイを製造した。

押出し機：ベントポート付き二軸押出機 (ZSK - 40 : COOPERION WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国)

設定温度：270 ~ 290

スクリュー回転数：250rpm

第一供給口よりHIPSの一部 (8.8重量部)、PPE - 2、HB - 1、OT - 3を供給して熔融混練した。第一ベント口より減圧脱気した。第二供給口より残りのHIPS (39重量部) を供給して熔融混練した。第二ベント口からも減圧脱気した。ペレットと

10

20

30

40

50

して、ポリマーアロイ (a - 6) を得た。

【 0 0 8 6 】

a - 7 : P P 、 P P E - 3 、 H B - 2 を表 1 に示す配合で下記条件の下で熔融混練し、 P P / P P E ポリマーアロイを製造した。

押出し機：ベントポート付き二軸押出機 (Z S K - 4 0 : C O P E R I O N W E R N E R & P F L E I D E R E R 社製、ドイツ国)

設定温度：300

スクリー回転数：300 r p m

第一供給口より P P の一部 (9 . 1 重量部) 、 P P E - 3 、 H B - 2 を供給して熔融混練した。第一ベント口より減圧脱気した。第二供給口より残りの P P (4 5 . 4 重量部) を供給して熔融混練した。第二ベント口からも減圧脱気した。ペレットとして、ポリマーアロイ (a - 7) を得た。このポリマーアロイのモルフォロジーは、ポリプロピレンをマトリックスとし、 P P E 粒子が分散している。そして P P E 分散粒子の外殻に水添ブロック共重合体が被覆している。

10

【 0 0 8 7 】

a - 8 : P A 、 P P E - 3 、 H B - 3 、 O T - 5 を表 1 に示す配合で下記条件の下で熔融混練し、 P A / P P E ポリマーアロイを製造した。

押出し機：ベントポート付き二軸押出機 (Z S K - 4 0 : C O P E R I O N W E R N E R & P F L E I D E R E R 社製、ドイツ国)

設定温度：300

スクリー回転数：300 r p m

第一供給口より P P E - 3 、 H B - 3 、 O T - 5 を供給して熔融混練した。第一ベント口より減圧脱気した。第二供給口より P A を供給して熔融混練した。第二ベント口からも減圧脱気した。ペレットとして、ポリマーアロイ (a - 8) を得た。このポリマーアロイのモルフォロジーは、ポリアミドをマトリックスとし、 P P E 粒子が分散している。そして P P E 分散粒子中に水添ブロック共重合体が分散している。

20

【 0 0 8 8 】

a - 9 : P E 、 P P E - 3 、 H B - 3 、 O T - 1 を表 1 に示す配合で下記条件の下で熔融混練し、 P B T / P P E ポリマーアロイを製造した。

押出し機：ベントポート付き二軸押出機 (Z S K - 4 0 : C O P E R I O N W E R N E R & P F L E I D E R E R 社製、ドイツ国)

設定温度：300

スクリー回転数：300 r p m

第一供給口より P E 、 P P E - 3 、 H B - 3 、 O T - 1 を供給して熔融混練した。第一ベント口より減圧脱気した。第二ベント口からも減圧脱気した。ペレットとして、ポリマーアロイ (a - 9) を得た。このポリマーアロイのモルフォロジーは、ポリブチレンテレフタレートマトリックスとし、 P P E 粒子が分散している。そして P P E 分散粒子中に水添ブロック共重合体が分散している。

30

【 0 0 8 9 】

a - 1 0 : L C P

a - 1 1 : L C P 、 P P E - 4 を表 1 に示す配合で下記条件の下で熔融混練し、 L C P / P P E ポリマーアロイを製造した。

押出し機：ベントポート付き二軸押出機 (Z S K - 4 0 : C O P E R I O N W E R N E R & P F L E I D E R E R 社製、ドイツ国)

設定温度：310

スクリー回転数：300 r p m

第一供給口より L C P 、 P P E - 4 を供給して熔融混練した。第一ベント口より減圧脱気した。第二ベント口からも減圧脱気した。ペレットとして、ポリマーアロイ (a - 1 1) を得た。このポリマーアロイのモルフォロジーは、液晶ポリマーをマトリックスとし、 P P E 粒子が分散している。

40

50

【 0 0 9 0 】

上記に示した各種物性の測定条件を下記に示す。

(i) 溶解粘度測定条件

測定装置：フローテスター

L / D (L : ダイ長さ / D : ダイ径) = 1 0 / 1

測定温度：3 0 0

荷重：1 9 6 N

上記条件で6分間保持した後測定した。

(i i) 還元粘度測定条件

測定溶液：樹脂濃度 0 . 5 g / d l に調整したクロロホルム溶液

10

測定温度：3 0

【 0 0 9 1 】

(b) 成分の非導電性繊維状無機フィラー

b - 1 : 平均繊維径 1 3 μ m、カット長 3 mm のアミノシラン系カップリング剤で表面処理したガラス繊維

b - 2 : 平均繊維径 6 . 5 μ m、カット長 3 mm のアミノシラン系カップリング剤で表面処理したガラス繊維

b - 3 : 平均繊維径 6 . 5 μ m、カット長 3 mm のエポキシシラン系カップリング剤で表面処理したガラス繊維

b - 4 : 平均繊維径 1 7 μ m のアミノシラン系カップリング剤で表面処理したガラス繊維

20

なお、上記した (b - 1) ~ (b - 4) のガラス繊維の集束剤はすべてエポキシ樹脂である。

【 0 0 9 2 】

(c) 成分の黒鉛

c - 1 : 平均粒径 2 μ m の鱗片状黒鉛

c - 2 : 平均粒径 5 μ m の鱗片状黒鉛

c - 3 : 平均粒径 1 0 μ m の鱗片状黒鉛

c - 4 : 平均粒径 2 0 μ m の鱗片状黒鉛

c - 5 : 平均粒径 3 0 μ m の鱗片状黒鉛

30

c - 6 : 平均粒径 5 0 μ m の鱗片状黒鉛

c - 7 : 平均粒径 6 0 μ m の鱗片状黒鉛

c - 8 : 平均粒径 1 3 0 μ m の鱗片状黒鉛

c - 9 : 平均粒径 2 0 μ m、アミノシラン系カップリング剤で表面処理した鱗片状黒鉛

【 0 0 9 3 】

(d) その他成分

d - 1 : 平均繊維径 6 μ m、エポキシシラン系カップリング剤で表面処理した炭素繊維

d - 2 : 平均粒径 2 0 μ m の粒子状黒鉛

d - 3 : 平均粒径 1 8 n m のアセチレンブラック

40

d - 4 : 導電性カーボンブラック (ケッチェンブラック・インターナショナル株式会社製 ケッチェンブラック E C 6 0 0 J D)

【 0 0 9 4 】

2 . 成形品の評価方法

上記 (a) ~ (d) 成分より得られた樹脂組成物を用いて成形した成型品の評価は次の通りに行った。

(1) 表面抵抗値と表面抵抗率

J I S - K 6 9 1 1 に準拠した二重リングプローブ法にて測定した。

測定装置：下記の二つを接続した装置。

【 0 0 9 5 】

50

超絶縁計 (S M 8 2 1 3 : 東亜ディーケーケー製)

平板試料用電極 S M E 8 3 1 1 : 東亜ディーケーケー製、

主電極の直径 : 1 9 . 6 m m 、

リング状電極内径 : 2 4 . 1 m m 、 外径 : 2 8 . 8 m m

$2 . 5 \times 1 0 ^ 4$ 未満の電気抵抗を有するサンプルについては、超

絶縁計の代わりにデジタル超高抵抗計 (R 8 3 4 0 A : 株式会社アドバンテスト社製) を用いて測定した。

【 0 0 9 6 】

サンプル : 縦 7 5 m m 、 横 7 5 m m 、 厚さ 3 m m の板状射出成形品を 5 枚

2 3 相対湿度 5 0 % に 2 4 時間以上放置したもの

測定条件 : 電圧 1 0 0 V 、 測定時間 1 0 秒

主電極とリング状電極間で表面抵抗値 (R s) を測定した。5 枚のサンプルを用い、各サンプルにつき 4 ヶ所測定した。合計 2 0 点の平均値を測定値とした。

【 0 0 9 7 】

表面抵抗値 (R s) に使用した電極の電極定数 3 0 を乗じて表面抵抗率 (/ s q .) とした。

【 0 0 9 8 】

(2) 体積抵抗値と体積抵抗率

J I S - K 6 9 1 1 に準拠した二重リングプローブ法にて測定した。

測定装置 : 下記の二つを接続した装置。

【 0 0 9 9 】

超絶縁計 (S M 8 2 1 3 : 東亜ディーケーケー製)

平板試料用電極 (S M E 8 3 1 1 : 東亜ディーケーケー製、

主電極の直径 : 1 9 . 6 m m 、

リング状電極内径 : 2 4 . 1 m m 、 外径 : 2 8 . 8 m m)

$2 . 5 \times 1 0 ^ 4$ 未満の電気抵抗を有するサンプルについては、デジタル超

高抵抗計 (R 8 3 4 0 A : 株式会社アドバンテスト社製) を用いて測定した。

【 0 1 0 0 】

サンプル : 縦 7 5 m m 、 横 7 5 m m 、 厚さ 3 m m の板状射出成形品を 5 枚。

【 0 1 0 1 】

2 3 相対湿度 5 0 % に 2 4 時間以上放置したもの

測定条件 : 電圧 1 0 0 V 、 測定時間 1 0 秒

リング状電極はガード電極として用いられた。

【 0 1 0 2 】

主電極と接している成形品の反対側の面に接する対電極の金属の間で厚み方向の体積抵抗値 (R v) を測定した。5 枚のサンプルの平均値を測定値とした。

【 0 1 0 3 】

体積抵抗値 (R v) と使用した電極の電極定数 3 0 との積を成形品の厚さ (m m) で除した値を体積抵抗率 (・ c m) とした。

【 0 1 0 4 】

(3) 抵抗値の異方性 (A)

以下の計算式より抵抗値の異方性 (A) を求めた。

$$(A) = (R s) / (R v)$$

(R s : 上記の測定方法で測定した表面抵抗値、 R v : 上記の測定方法で測定した体積抵抗値)

【 0 1 0 5 】

(4) 抵抗値の安定性 (S)

以下の計算式より抵抗値の安定性を求めた。

$$(S) = (\log R s m a x) - (\log R s m i n)$$

(R s m a x : (1) で測定した 2 0 点の表面抵抗値の中の最大値、 R s m i n : (1

10

20

30

40

50

)で測定した20点の表面抵抗値の中の最小値)

【0106】

(5) 再利用して得られた再成形品性能

再利用ペレット100%を使用し、再度、抵抗値測定用の平板を射出成形した。上記(1)~(4)に記載した方法により該射出再成形品の表面抵抗値(R_s)および体積抵抗値(R_v)を測定し、表面抵抗率(ρ_{sq})、体積抵抗率(ρ_{cm})、抵抗値の異方性(A)および抵抗値の安定性(S)を求めた。

【0107】

3. 実施例1~23、参考例1、比較例1~13

(i) 樹脂組成物の製造方法

配合:(a)~(c)成分、表2および表3に示した配合量

押出し機:ベントポート付き二軸押出機(ZSK-40:COOPERION WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国)

設定温度:250~310

スクリー回転数:300rpm

第一供給口より(a)成分の熱可塑性樹脂を供給しながら第二供給口より(b)~(c)成分を供給し、溶融混練して樹脂組成物をペレットとして得た。

(ii) 射出成形方法

成形機:スクリーインライン型射出成形機

設定温度:250~310

金型温度:PPS成形時:130

PA/PPE系ポリマーアロイ成形時:80

PP/PPE系ポリマーアロイ成形時:60

PPE系樹脂組成物成形時:80

サンプル:上記ペレット

(iii) 再利用ペレットの製造方法

原材料:上記の板状成形品を成形した際に発生したスプール部、ランナー部を粉砕機で粉砕した樹脂

押出し機:ベントポート付き単軸押出機((株)日本油機製SRV-L40)

設定温度:250~310 スクリュー回転数:80rpm

上記条件でペレット化を行い、再利用ペレットを得た。

(iv) 再成形品の射出成形方法

原材料:得られた再利用ペレット

成形条件は上記(ii)と同じである。

【0108】

得られた射出成形品の評価結果を併せて表2~3に記載した。

【0109】

10

20

30

【表 1】

	成分の概要	樹脂成分 1	樹脂成分 2	樹脂成分 3	その他	備考
a-1	PPS	PPS-1				PPS-1のみ使用
a-2	PPS/PPEアロイ	PPS-2/68.6	PPE-1/29.4		OT-1/2	
a-3	PPS/PPEアロイ	PPS-1/68.6	PPE-1/29.4		OT-1/2	
a-4	PPS/PPEアロイ	PPS-2/70	PPE-1/20		OT-2/10	
a-5	PPS/PPEアロイ	PPS-2/68.6	PPE-1/29.4		OT-4/2	
a-6	PPE/HIPSアロイ	HIPS/47.8	PPE-2/39.2	HB-1/4.3	OT-3/8.7	
a-7	PP/PPEアロイ	PP/54.5	PPE-3/36.4	HB-2/9.1		
a-8	PA66/PPEアロイ	PA/54.3	PPE-3/36.2	HB-3/9.0	OT-5/0.5	
a-9	PBT/PPEアロイ	PE/53.3	PPE-3/35.6	HB-3/8.9	OT-1/2.2	
a-10	LCP	LCP				LCPのみ使用
a-11	LCP/PPEアロイ	LCP/60	PPE-4/40			

配合 (重量部)

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

【表 3】

	成分の概要	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
配合成分 (重量部)	a-1	PPS	100											
	a-2	PPS/PPEアロイ		100	100	100	100	100	100					
	a-3	PPS/PPEアロイ												
	a-4	PPS/PPEアロイ												
	a-5	PPS/PPEアロイ												
	a-6	PPE/HIPSアロイ								100				
	a-7	PP/PPEアロイ									100			
	a-8	PA66/PPEアロイ										100		
	a-9	PBT/PPEアロイ											100	
	a-10	LCP												100
	a-11	LCP/PPEアロイ												100
	b-1	13μmのGF									20			
	b-2	6.5μmのGF												
	b-3	6.5μmのGF	35	35	35		35	35	35			30	55	65
b-4	17μmのGF									25				
c-1	2μmの黒鉛										30		5	
c-2	5μmの黒鉛	35			25						22	15	20	20
c-3	10μmの黒鉛									15				
c-4	20μmの黒鉛		35							10				
c-5	30μmの黒鉛				10									
c-6	50μmの黒鉛							25						
c-7	60μmの黒鉛										14			
c-8	130μmの黒鉛							10				8		
c-9	20μmの黒鉛										8			13
d-1	6μmの炭素繊維			15	5									
d-2	20μmの粒子状黒鉛													
d-3	アセチレンブラック					35								
d-4	ケッチェンブラック						4							
性能	表面抵抗値 (Rs) : Ω	1.7×10 ⁶	8.2×10 ⁴	4.2×10 ²	5.4×10 ²	※1	3.6×10 ⁴	5.6×10 ²	2.6×10 ⁷	3.1×10 ³	4.4×10 ³	2.8×10 ¹¹	8.3×10 ³	5.3×10 ⁸
	表面抵抗率 : Ω/sq.	5.1×10 ⁷	2.5×10 ⁶	1.3×10 ⁴	1.6×10 ⁴	--	1.1×10 ⁶	1.7×10 ⁴	7.8×10 ⁸	9.3×10 ⁴	1.3×10 ³	8.4×10 ⁵	2.5×10 ⁵	1.6×10 ¹⁰
	体積抵抗値 (Rv) : Ω	8.9×10 ⁵	4.4×10 ⁴	1.4×10 ²	3.1×10 ²	※1	6.3×10 ³	2.8×10 ²	1.2×10 ⁷	1.5×10 ³	2.3×10 ³	1.5×10 ¹¹	3.9×10 ³	2.6×10 ⁸
	体積抵抗率 : Ω・cm	8.9×10 ⁶	4.4×10 ⁵	1.4×10 ³	3.1×10 ³	--	6.3×10 ⁴	2.8×10 ³	1.2×10 ⁸	1.5×10 ⁴	2.3×10 ⁴	1.5×10 ¹²	3.9×10 ⁴	2.6×10 ⁹
	抵抗値の異方性 (A)	1.91	1.86	3.00	1.74	--	5.71	2.00	2.17	2.07	1.91	1.87	2.13	2.04
	抵抗値の安定性 (S)	3.4	5.1	6.8	2.1	--	3.3	3.8	5.6	3.1	3.7	4.3	3.7	4.6
再成形品性能	表面抵抗値 (Rs) : Ω	7.9×10 ⁷	4.3×10 ⁵	7.9×10 ²	3.9×10 ²	※1	3.3×10 ⁴	6.7×10 ³	1.1×10 ⁸	5.2×10 ⁴	3.5×10 ⁴	1.7×10 ¹²	7.3×10 ⁴	3.9×10 ⁹
	表面抵抗率 : Ω/sq.	2.4×10 ⁹	1.3×10 ⁷	2.4×10 ⁴	1.2×10 ⁴	--	9.9×10 ⁵	2.0×10 ⁵	3.3×10 ⁹	1.6×10 ⁶	1.1×10 ³	5.1×10 ⁶	2.2×10 ⁶	1.2×10 ¹¹
	体積抵抗値 (Rv) : Ω	3.6×10 ⁷	2.2×10 ⁵	3.1×10 ²	2.3×10 ²	※1	5.9×10 ³	2.9×10 ³	4.8×10 ⁷	2.3×10 ⁴	1.8×10 ³	8.8×10 ⁶	3.6×10 ⁴	1.8×10 ⁹
	体積抵抗率 : Ω・cm	3.6×10 ⁸	2.2×10 ⁶	3.1×10 ³	2.3×10 ³	--	5.9×10 ⁴	2.9×10 ³	4.8×10 ⁸	2.3×10 ⁴	1.8×10 ³	8.8×10 ⁶	3.6×10 ⁴	1.8×10 ⁹
	抵抗値の異方性 (A)	2.19	1.95	2.55	1.70	--	5.59	2.31	2.29	2.26	1.94	1.93	2.03	2.17
	抵抗値の安定性 (S)	3.8	5.5	6.1	2.4	--	3.9	4.3	6.2	3.7	3.9	5.2	4.5	4.9

※1 流動性不足のため試験片作成できず、測定不可であった。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明の樹脂組成物で成形される成形品は、表面抵抗率が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14} / \text{sq.}$ の範囲の帯電防止領域および表面抵抗率が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 / \text{sq.}$ の範囲の静電気拡散領域で、実測される表面抵抗値と体積抵抗値が安定し、両者が等価である。さらに、その成形品を再利用して得られた再成形品も同様の非絶縁性を発揮することができる。このため、電気・電子機器、自動車機器、化学機器、光学機器における帯電防止領域および静電気拡散領域の導電部品として利用できる。例えば、静電複写機の紙送りローラー軸受け、印刷機器の給・排紙シャーシ、ガソリンおよび/またはアルコールタンク周辺部品、IC保護容器(ICトレイ含む)、車両用外装部品、コイル封止部品、モーター封止部品、トランジスタ封止部品として利用できる。

10

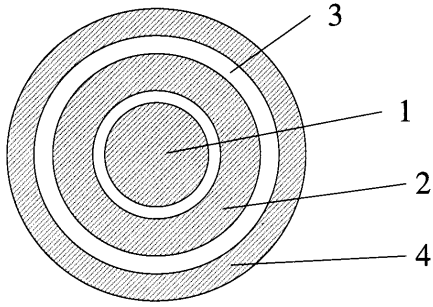
20

30

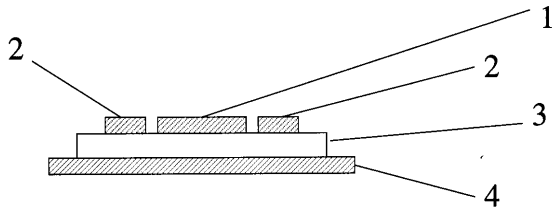
40

50

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 坂田 稔
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
- (72)発明者 番 幸裕
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

審査官 高原 慎太郎

- (56)参考文献 特開2004-146258(JP,A)
特開2005-105024(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| C08L | 1/00 - 101/06 |
| C08K | 3/00 - 13/08 |