

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6567500号
(P6567500)

(45) 発行日 令和1年8月28日 (2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日 (2019.8.9)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 L 33/12 (2006.01)	C O 8 L 33/12
C O 8 K 3/01 (2018.01)	C O 8 K 3/01
C O 8 K 3/017 (2018.01)	C O 8 K 3/017
C O 8 K 5/00 (2006.01)	C O 8 K 5/00
C O 8 L 77/00 (2006.01)	C O 8 L 77/00

請求項の数 13 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2016-507027 (P2016-507027)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月26日 (2014.3.26)
 (65) 公表番号 特表2016-514763 (P2016-514763A)
 (43) 公表日 平成28年5月23日 (2016.5.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2014/050711
 (87) 国際公開番号 W02014/167202
 (87) 国際公開日 平成26年10月16日 (2014.10.16)
 審査請求日 平成29年3月27日 (2017.3.27)
 審判番号 不服2018-9758 (P2018-9758/J1)
 審判請求日 平成30年7月17日 (2018.7.17)
 (31) 優先権主張番号 1353244
 (32) 優先日 平成25年4月10日 (2013.4.10)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
フランス (FR)

(73) 特許権者 505005522
アルケマ フランス
フランス国 コロンブ、92700 リュ
、デスティエンヌ、ドルブ、420
 (74) 代理人 110002077
園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ベルダン、 ロール
フランス国 エフ-27300 ベルネー
、 リュ デ リュイソー 8
 (72) 発明者 ローリン、 ダミアン
フランス国 エフ-27270 サン-カ
ンタン-デーズィスル、 ラ コショニエ
ール 54

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明帯電防止 PMMA 組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

総組成物重量に関して、

・ 6 5 重量 % 以上 9 7 重量 % 以下 のポリメチルメタクリレート (PMMA)、及び
 ・ 0 . 1 重量 % 以上 3 5 重量 % 以下 の、ポリエチレングリコール (PEG) を含む、少
 なくとも一のポリアミド (PA) ブロック含有及びポリエーテル (PE) ブロック含有コ
 ポリマー (PEBA)

を含む、PMMA に基づく透明帯電防止組成物であって、

前記コポリマーが、コポリマーの総重量に関して 5 5 重量 % 以上 7 5 重量 % 以下 の範囲の
 PEG を含み、前記少なくとも一のポリアミドブロックが、少なくとも一の 6、11、1
 2、5 . 4、5 . 9、5 . 10、5 . 12、5 . 13、5 . 14、5 . 16、5 . 18、
 5 . 36、6 . 4、6 . 9、6 . 10、6 . 12、6 . 13、6 . 14、6 . 16、6 .
 18、6 . 36、10 . 4、10 . 9、10 . 10、10 . 12、10 . 13、10 . 1
 4、10 . 16、10 . 18、10 . 36、12 . 4、12 . 9、12 . 10、12 . 1
 2、12 . 13、12 . 14、12 . 16、12 . 18、12 . 36 及びそれらの混合物
 から選択されるポリアミドモノマー又はコポリマーを含み、総組成物重量に関して、融解
 状態で 0 . 1 重量 % 以上 1 0 重量 % 以下、の少なくとも一の有機塩を更に含み、PA ブ
 ロックの総重量に関して、PA ブロックが少なくとも 3 0 重量 % の PA 1 1 を含む ことを
 特徴とする、透明帯電防止組成物。

【請求項 2】

10

20

前記コポリマーが、PTMG、PPG、PO3G、及びそれらの混合物から選択される、PEG以外に少なくとも一のポリエーテルを更に含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記コポリマーがPA6-PEG、PA11-PEG、PA12-PEG、PA10、10-PEG、PA10、12-PEG及びそれらの混合物から選択される少なくとも一のPEBAを含む、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

PAブロック及びPEブロックを含む前記コポリマーが、三つの異なる型のブロックを含むセグメント化ブロックコポリマーであり、前記コポリマーがコポリエーテルエステルアミド及びコポリエーテルアミドウレタンから選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項5】

前記コポリマーが2以下の固有粘度を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

前記PMA、前記PAブロック及び/又は前記PEブロックが、少なくとも部分的に、再生可能な出発物質から得られる、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

少なくとも $1 \cdot 2 \times 10^{-14}$ の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比に相当する、少なくとも1%のバイオカーボンの量を含む、請求項6に記載の組成物。

20

【請求項8】

5%を超えるバイオカーボンの量を含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

前記少なくとも一の有機塩が、少なくとも一の以下の分子：アンモニウム、スルホニウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、イミダゾリウム、イミダゾリニウム、ホスホニウム、グアニジニウム、ピベリジニウム、チアゾリウム、トリアゾリウム、オキサゾリウム、ピラゾリウム、及びそれらの混合物を含む少なくとも一のカチオンを含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

前記少なくとも一の有機塩が、少なくとも一の以下の分子：イミド；ボレート；ホスフェート；ホスフィネート及びホスホネート；アミド；アルミネート、臭化物、塩化物、ヨウ化物アニオン等のハロゲン化物；シアネート；アセテート；スルホネート；スルフェート、硫酸水素、及びそれらの混合物を含む少なくとも一のアニオンを含む、請求項8又は9に記載の組成物。

30

【請求項11】

吸湿剤；脂肪酸；潤滑剤；金属；金属フィルム；金属粉末；金属ナノ粉末；アルミノシリケート；第四級アミン等のアミン；エステル；繊維；カーボンブラック；炭素繊維；カーボンナノチューブ；ポリエチレングリコール；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール誘導体等の真性伝導性ポリマー；マスターバッチ、及びそれらの混合物から選択される表面伝導度を改善する少なくとも一の薬剤を更に含む、請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項12】

有機若しくは無機充填剤、補強剤、可塑剤、安定剤、抗酸化剤、UV遮断剤、難燃剤、カーボンブラック、カーボンナノチューブ；鉱物若しくは有機着色剤、顔料、着色剤、変形防止剤、潤滑剤、発泡剤、耐衝撃剤、耐収縮剤、難燃剤、造核剤、及びそれらの混合物から選択される少なくとも一の添加剤及び/又はアジュバントを更に含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

以下の物品：工業用部品、自動車用部品、安全用付属品、標識、発光帯、シグナル伝達及び広告パネル、ディスプレイ、エッチング、家具、売場備品、装飾、コンタクトボール

50

、義歯、眼科移植組織、血液透析膜、光ファイバー、芸術品、彫刻、カメラレンズ、使い捨てカメラレンズ、印刷補助物の少なくとも一部の製造のための、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリメチルメタクリレート（PMMA）に基づく透明帯電防止組成物に関する。

【0002】

本発明の文脈において：

- ・「ポリメチルメタクリレート（PMMA）に基づく組成物」とは、55%から99.9重量%のPMMAを含む組成物を意味し；
- ・「透明組成物」とは、ASTM D1003 - 97 / ISO 13468 規格に従って少なくとも88%の透過率、及びASTM D1003 - 97 規格に従って15%未満、好ましくは10%未満、好ましくは5%未満の濁度を有する組成物を意味し、これら二つの特性は2mmの厚板を使用して560nmで測定される。
- ・「帯電防止組成物」とは、ASTM D257 規格に従って測定される 10^{12} 平方オーム未満の表面抵抗率を有する組成物を意味する。

【背景技術】

【0003】

プラスチック物質の大部分の表面は、静電気を生じさせ保持することが知られている。PMMAの場合、特にPMMAの顆粒の輸送中、PMMA顆粒上の静電気形成は、これらの顆粒が互いに粘着し、分離し難くし、問題のある顆粒の除荷をなすブロックを形成することを意味する。透明PMMA物品上の静電気の存在は、これらの物品に蓄積する塵を生じさせ、したがって、それら物品の使用及び美的外観を害する。工業規模において、残留PMMA粉末は、機械加工部品に粘着する傾向もある。これらの物品表面上の塵の蓄積により、その透明度は変わる。

【0004】

先行技術は、ポリマーに添加されるエトキシ化アミン又はスルホネート型のイオン性界面活性剤等の帯電防止剤を記載する。しかしながら、これらの薬剤はポリマーの表面を移動し、消滅するため、ポリマーの帯電防止特性は周囲の湿度に依拠し、永久的ではない。したがって、親水性ポリエーテル及びポリアミドブロックを有するコポリマーが提案されてきており；それらの薬剤は移動せず、周囲の湿度とは無関係である永久的な帯電防止特性を提供する利点を有する。

【発明の概要】

【0005】

したがって、本発明の目的は、その透明度を変化させることなく永久的に帯電防止な透明PMMAを作製することである。

【0006】

したがって、本発明の目的は、永久的な帯電防止特性を有するPMMAに基づく透明組成物を提供することであり、その組成物は使用できる状態にあり、容易に実行でき、先行技術の欠点を有しておらず、PMMAと比較して修正されていない機械的特性を有する。

【0007】

1985年2月6日公開の日本特許出願JP60023435は、5%から80%のポリエーテルエステルアミド並びに特にポリスチレン、ABS及びPMMAから選択され、アクリル酸又は無水マレイン酸により官能基化された95%から20%の熱可塑性樹脂を含む、帯電防止組成物を記載する。いくつかの例は、カルボキシル化されたPMMAの60から70部及びポリエーテルエステルアミドの40から30部（100部当たり）により構成される組成物を示す。その他の例は、カルボキシル化されたPMMAの30から45部、PMMAの40から25部、ポリエーテルエステルアミドの30部（100部当た

10

20

30

40

50

り) からの構成される組成物を示す。P M M A ベースの組成物の透明度についての記載はなく、加えて、大量のカルボキシル化された P M M A を提供することが必要とされる。

【 0 0 0 8 】

1 9 9 1 年 1 0 月 2 3 日 公開の日本特許出願 J P 0 3 2 3 7 1 4 9 は、4 0 % から 9 9 % のアクリル樹脂、1 % から 6 0 % のポリエーテルエステルアミド並びに無水マレイン酸又はエポキシ官能基及びアクリル樹脂の可溶性部分を有する 0 . 2 % から 1 5 % のグラフト化ポリマーからの帯電防止組成物を記載する。グラフトポリマーの調製は複雑である。

【 0 0 0 9 】

1 9 9 6 年 1 0 月 1 日 公開の日本特許出願 J P 0 8 2 5 3 6 4 0 及び 1 9 9 2 年 5 月 2 0 日 公開の日本特許出願 J P 0 4 1 4 6 9 4 7 は、アクリル樹脂、ポリエーテルエステルアミド及び塩により構成される帯電防止透明組成物を記載する。この型の組成物への塩の添加は、組成物の使用中に移動し得るため望ましくない。

【 0 0 1 0 】

1 9 9 3 年 1 1 月 9 日 公開の日本特許出願 J P 0 5 2 9 5 2 1 3 及び 1 9 9 3 年 1 1 月 2 日 公開の日本特許出願 J P 0 5 2 8 7 1 5 7 は、アクリル樹脂、ポリエーテルエステルアミド及び任意の電解質又はスルホン酸により構成される帯電防止透明組成物を記載する。これらは前述の組成物と同じ欠点を有する。

【 0 0 1 1 】

日本特許出願 J P 0 5 0 7 8 5 4 3 及び日本特許出願 J P 0 4 1 4 6 9 4 7 は、アクリル樹脂及びポリエーテルエステルアミドからの帯電防止透明組成物を記載する。塩基性樹脂の機械的特性は、大きく変わる。

【 0 0 1 2 】

特許出願 E P 1 1 4 4 5 0 5 は、1 0 0 重量部当たり：5 から 2 0 部の、本質的にエチレンオキシドモチーフ - (C ₂ H ₄ - O) - を含む、ポリアミドブロック含有及びポリエーテルブロック含有コポリマー；並びに 9 5 から 8 0 部の (A) + (C)、(A) はアクリルポリマーであり、(C) はアクリル衝撃改質剤、低スチレン含有量及び不飽和無水カルボン酸を有するコポリマー (C 1)、エチレン及び不飽和無水カルボン酸のコポリマー (C 2)、エチレン及び不飽和エポキシのコポリマー (C 3)、又はそれらの混合物から選択されるポリマーを含む改善された耐衝撃性を有する帯電防止組成物を記載する。しかしながら、表面抵抗率に関して観察された特性は不十分であると示され、P M M A の透明度は大きく変えられる。

【 0 0 1 3 】

永久的に帯電防止且つ透明な新規の P M M A 組成物が発見された。出願人は驚くべきことに、P M M A マトリックスに 5 0 重量 % を超える総 P E G 含有量を含むブロックコポリマーの一型を添加することは、P M M A 単独の場合と同一の透明度を保持しながら、且つその機械的な特性を保持しながら、永久的な帯電防止特性を改善した P M M A が得ることができることを意味することを示した。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】異なる組成物：1 0 0 % の P M M A 1 又は 8 0 % の P M M A 1 / 2 0 % の P E B A の表面抵抗率のログを表す。P M M A マトリックスの表面抵抗率は、総組成物重量に関して、ブロックコポリマー (P E B A) の 2 0 重量 % を包含することによって、少なくとも 1 0 の 2 乗が低減される。

【 図 2 】P M M A 1 に基づく組成物中の (P E B A 1 及び P E B A 2 に関する) P E B A 含有量の機能としての濁度 (%) を表す。P E B A 1 を含む本発明によらない組成物とは対照的に、本発明による P M M A (P E B A 2 を含む) の組成物の場合、濁度は 4 % 未満にとどまった。

【 0 0 1 5 】

発明の詳細な説明

10

20

30

40

50

本発明は、したがって、総組成物重量に関して、

- ・ 55%から99.9重量%のPMMA、及び
- ・ 0.1%から45重量%の、ポリエチレングリコール(PEG)を含む少なくとも一のポリアミド(PA)ブロック含有及びポリエーテル(PE)ブロック含有コポリマー(PEBA)

を含む、ポリメチルメタクリレート(PMMA)に基づく透明帯電防止組成物であって、前記コポリマーが、コポリマーの総重量に関して50%から80重量%の範囲のPEGを含むことを特徴とする、透明帯電防止組成物に関する。

【0016】

有利には、前記組成物は、総組成物重量に関して、：

- ・ 65%から97%、好ましくは70%から95%、好ましくは80%から93%、好ましくは80%から88%、好ましくは85%から88重量%のPMMA、及び
- ・ PEGを含む3%から35%、好ましくは5%から30%、好ましくは7%から20%、好ましくは12%から20%、好ましくは12%から15重量%のコポリマーを含む。

【0017】

好ましくは、前記コポリマーは、コポリマーの総重量に関して55%から75%、好ましくは60%から70重量%のPEGを含む。

【0018】

用語「PMMA」とは、メチルメタクリレート(MMA)又はそれらの混合物のホモポリマー又はコポリマーを表す。

【0019】

一つの実施態様において、メチルメタクリレート(MMA)のホモポリマー又はコポリマーは、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%、有利には少なくとも90%、及びより有利には少なくとも95重量%のメチルメタクリレートを含む。

【0020】

別の実施態様において、PMMAは、少なくとも一種のホモポリマーと少なくとも一種のMMAのコポリマーの混合物、又は異なる分子量を有するMMAの少なくとも二種のホモポリマー若しくはコポリマーの混合物、又は異なるモノマー組成を有するMMAの少なくとも二種のコポリマーの混合物である。

【0021】

メチルメタクリレートコポリマー(MMA)は、70%から99.7重量%のメチルメタクリレートと、0.3から30重量%の、メチルメタクリレートと共重合可能な少なくとも一種のエチレン性不飽和結合を有する少なくとも一種のモノマーを含む。

【0022】

これらのモノマーはよく知られており；特に、アクリル及びメタクリル酸並びにアルキル基が1から12の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートが挙げられ得る。例として、メチルアクリレート及びエチル、ブチル、又は2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ得る。好ましくは、モノマーは、アルキル基が1から4の炭素原子を含むアルキルアクリレートである。

【0023】

好ましい実施態様において、メチルメタクリレートコポリマー(MMA)は、80%から99.7%、有利には90%から99.7%、より有利には90%から99.5重量%のメチルメタクリレートと、0.3%から20%、有利には0.3%から10%、より有利には0.5%から10重量%の、メチルメタクリレートと共重合可能な少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を含む少なくとも一つのモノマーを含む。好ましくは、モノマーは、メチルアクリレート若しくはエチルアクリレート又はこれらの混合物から選択される。

【0024】

(メタ)アクリルポリマーの質量平均分子量は高くてもよく、50000g/molより

10

20

30

40

50

も大きく、好ましくは 100000 g/mol よりも大きいことを意味する。

【0025】

質量平均分子量は、立体排除クロマトグラフィー (SEC) によって測定され得る。

【0026】

(メタ) アクリルモノマーに関し、該モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリルモノマー、アルキルメタクリルモノマー及びこれらの混合物から選択される。

【0027】

好ましくは、モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリルモノマー、アルキルメタクリルモノマー及びこれらの混合物から選択され、アルキル基が1から22の直鎖、分岐、又は環状の炭素を含み；好ましくはアルキル基が1から12の直鎖、分岐、又は環状の炭素を含む。

10

【0028】

有利には、(メタ) アクリルモノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート及びこれらの混合物から選択される。

【0029】

より有利には、(メタ) アクリルモノマーは、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート又はアクリル酸及びこれらの混合物から選択される。

20

【0030】

好ましい実施態様において、モノマーの少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%は、メチルメタクリレートである。

【0031】

より好ましい実施態様において、モノマーの少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは70重量%、有利には少なくとも80重量%、更により有利には90重量%は、イソボルニルアクリレート及び/又はアクリル酸とメチルメタクリレートとの混合物である。

【0032】

挙げられ得るPMMA添加剤は、「衝撃改質剤」として一般的に知られる衝撃強度変性剤等の有機添加剤、又は配列コポリマー、熱安定剤、UV安定剤、潤滑剤及びそれらの混合物である。

30

【0033】

衝撃改質剤は、エラストマーコア及び少なくとも一つの熱可塑性エンベロープを含む微粒子の形状であり、該粒子の大きさは、一般的に $1 \mu\text{m}$ よりも小さく、有利には50から300 μm の範囲である。衝撃改質剤は、乳化重合により調製される。液体(メタ)アクリルシロップ中の衝撃改質剤の量は、0から50重量%、好ましくは0から25重量%、有利には0から20重量%である。

【0034】

挙げられ得るPMMA充填剤は、カーボンナノチューブ、又は鉱物ナノフィラー (TiO₂、シリカ) を含む鉱物充填剤である。

40

【0035】

「PEBA」と略されるポリエーテルブロック含有及びポリアミドブロック含有コポリマーは、反応性末端基を有するポリアミドブロックと反応性末端基を有するポリエーテルブロックとの重縮合により生じ、重縮合の例としては特に下記(1)~(3)がある：

1) ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックとジカルボキシル鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロックとの重縮合、

2) ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックとポリエーテルジオールとして知られる脂肪族のジヒドロキシル化したアルファ-オメガポリオキシアルキレンブロックをシアノエチル化及び水素添加して得られるジアミン鎖末端を有するポリオキシアルキレン

50

ブロックとの重縮合、

３）ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックとポリエーテルジオールとの重縮合（この場合に得られる生成物を特にポリエーテルエステルアミドという）。

【００３６】

ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックは、例えば連鎖制限ジカルボン酸の存在下でのポリアミド前駆体の縮合で得られる。ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックは、例えば連鎖制限ジアミンの存在下でのポリアミド前駆体の縮合で得られる。

【００３７】

ポリアミドブロックの平均モル質量数 M_n は、４００から２００００ｇ／モルの範囲、好ましくは５００から１００００ｇ／モルの範囲である。

10

【００３８】

ポリアミドブロック含有及びポリエーテルブロック含有ポリマーは、ランダムに分散するモチーフを含んでいてもよい。

【００３９】

有利には、３種類のポリアミドブロックが使用されてもよい。

【００４０】

第一の種類において、ポリアミドブロックは、ジカルボン酸、特に４から２０の炭素原子を含むもの、好ましくは６から１８の炭素原子を含むものと、脂肪族若しくは芳香族ジアミン、特に２から２０の炭素原子を含むもの、好ましくは６から１４の炭素原子を含むものとの重縮合で得られる。

20

【００４１】

引用され得るジカルボン酸の例は、１，４－シクロヘキシルジカルボン酸、ブタン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸並びにテレフタル及びイソフタル酸、更に二量体化された脂肪酸である。

【００４２】

引用され得るジアミンの例は、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、１，１０－デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）－メタン（ＢＡＣＭ）、ビス－（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタン（ＢＭＡＣＭ）、及び２－２－ビス－（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）－プロパン（ＢＭＡＣＰ）の異性体、及びパラ－アミノ－ジ－シクロ－ヘキシル－メタン（ＰＡＣＭ）、及びイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）、２，６－ビス－（アミノメチル）－ノルボルナン（ＢＡＭＮ）及びピペラジン（Ｐｉｐ）である。

30

【００４３】

有利には、ブロックＰＡ４．１２、ＰＡ４．１４、ＰＡ４．１８、ＰＡ６．１０、ＰＡ６．１２、ＰＡ６．１４、ＰＡ６．１８、ＰＡ９．１２、ＰＡ１０．１０、ＰＡ１０．１２、ＰＡ１０．１４及びＰＡ１０．１８が使用される。

【００４４】

第二の種類において、ポリアミドブロックは、一又は複数のアルファ－オメガアミノカルボン酸及び／又は４から１２の炭素原子を含むジカルボン酸若しくはジアミンの存在下で、６から１２の炭素原子を含む一又は複数のラクタムの縮合の結果である。引用され得るラクタムの例は、カプロラクタム、セリ系ラクタム及びラウリルラクタムである。引用され得るアルファ－オメガアミノカルボン酸の例は、アミノカプロン酸、アミノ－７－ヘプタン酸、アミノ－１１－ウンデカノン酸及びアミノ－１２－ドデカノン酸である。

40

【００４５】

有利には、第二の種類のポリアミドブロックは、ポリアミド１１、ポリアミド１２又はポリアミド６である。

【００４６】

第三の種類によると、ポリアミドブロックは、少なくとも一のアルファ－オメガアミノ

50

カルボン酸（又はラクタム）、少なくとも一のジアミン及び少なくとも一のジカルボン酸の縮合の結果である。

【0047】

この場合、PAポリアミドブロックは、ジカルボン酸から選択される鎖制限剤の存在下で、以下の重縮合により調製される：

- ・直鎖又は芳香族脂肪族ジアミン又はX炭素原子を含むジアミン；
 - ・ジカルボン酸又はY炭素原子を含む酸；及び
 - ・ラクタム並びにZ炭素原子を含むアルファ-オメガアミノカルボン酸及びX1炭素原子を含む少なくとも一のジアミン及びY1炭素原子を含む少なくとも一のジカルボン酸の等モル混合物であって、X1、Y1が(X、Y)とは異なる混合物から選択されるモノマー又はモノマー（複数）{Z}であり、
- 前記モノマー又はモノマー（複数）{Z}が、ポリアミド前駆体モノマーの全体に関して50重量%まで、好ましくは20重量%まで、より有利には10重量%までの比率で導入される。

【0048】

有利には、使用される鎖制限剤は、Y炭素原子を含むジカルボン酸であり、これはジアミン（複数可）の化学量論に関して過度に導入される。

【0049】

この第三の種類の変形例において、ポリアミドブロックは、鎖制限剤の存在下で、少なくとも二のアルファ-オメガアミノカルボン酸又は6から12の炭素原子を含む少なくとも二のラクタム又は一のラクタムと炭素原子数が異なるアミノカルボン酸の縮合により生じる。引用され得る脂肪族アルファ-オメガアミノカルボン酸の例は、アミノカプロン酸、アミノ-7-ヘプタン酸、アミノ-11-ウンデカノン酸及びアミノ-12-ドデカノン酸である。引用され得るラクタムの例は、カプロラクタム、セリ系ラクタム及びラウリルラクタムである。引用され得る脂肪族ジアミンの例は、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン及びトリメチルヘキサメチレンジアミンである。引用され得る脂環式の二酸の例は、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸である。引用され得る脂肪族二酸の例は、ブタン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、二量体化された脂肪酸（これら二量体化された脂肪酸は好ましくは少なくとも98%のダイマー含有量を有し；好ましくは水素化されており；「UNICHEMA」から「PRIPOL」の商標下、又はHENKELからEMPOLの商標下で市販されている）及び、ポリオキシアルキレン二酸である。引用され得る脂肪族二酸の例は、テレフタル(T)酸及びイソフタル(I)酸である。引用され得る脂環式ジアミンの例は、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)-メタン(BACM)、ビス-(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)-メタン(BMACM)、及び2-2-ビス-(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)-プロパン(BMACP)の異性体、並びにパラ-アミノ-ジ-シクロ-ヘキシル-メタン(PACM)である。しばしば使用されるその他ジアミンは、イソホロンジアミン(IPDA)、2,6-ビス-(アミノメチル)-ノルボルナン(BAMN)及びピペラジンである。

【0050】

引用され得る第三の種類のパリアミドブロックの例は以下の通りである：

- ・6.6/6.6はアジピン酸で縮合されるヘキサメチレンジアミンモチーフを表す6はカプロラクタムの縮合により生じるモチーフを表す。
- ・6.6/6.10/11/12、6.6はアジピン酸で縮合されるヘキサメチレンジアミンを表す6.10はセバシン酸で縮合されるヘキサメチレンジアミンを表す11はアミノウンデカノン酸の縮合により生じるモチーフを表す12はラウリルラクタムの縮合により生じるモチーフを表す。

【0051】

有利には、本発明の組成物で使用される前記少なくとも一のポリアミドブロックは、少なくとも一の以下のポリアミドモノマー：6、11、12、5.4、5.9、5.10、

5 . 1 2、5 . 1 3、5 . 1 4、5 . 1 6、5 . 1 8、5 . 3 6、6 . 4、6 . 9、6 . 1 0、6 . 1 2、6 . 1 3、6 . 1 4、6 . 1 6、6 . 1 8、6 . 3 6、1 0 . 4、1 0 . 9、1 0 . 1 0、1 0 . 1 2、1 0 . 1 3、1 0 . 1 4、1 0 . 1 6、1 0 . 1 8、1 0 . 3 6、1 0 . T、1 2 . 4、1 2 . 9、1 2 . 1 0、1 2 . 1 2、1 2 . 1 3、1 2 . 1 4、1 2 . 1 6、1 2 . 1 8、1 2 . 3 6、1 2 . T 及びそれらの混合物又はコポリマー；好ましく以下のポリアミドモノマー：6、1 1、1 2、6 . 1 0、1 0 . 1 0、1 0 . 1 2、及びそれらの混合物又はコポリマーから選択されるものを含む。

【 0 0 5 2 】

P A ブロックの総重量に関して、好ましくは、P A ブロックは少なくとも 3 0 %、好ましくは少なくとも 5 0 %、好ましくは少なくとも 7 5 %、好ましくは 1 0 0 重量 % の P A 1 1 を含む。

10

【 0 0 5 3 】

ポリエーテルブロックは、5 0 % から 8 0 重量 % のポリアミド及びポリエーテルブロック含有コポリマーを表す。ポリエーテルブロックの質量 M n は、1 0 0 から 6 0 0 0 g / モルの範囲、好ましくは 2 0 0 から 3 0 0 0 g / モルの範囲である。

【 0 0 5 4 】

ポリエーテルブロックは、アルキレンオキシドモチーフにより構成される。これらのモチーフは、通常エチレンオキシドモチーフ、プロピレンオキシドモチーフ又はテトラヒドロフラン（これはポリテトラメチレングリコール連結を引き起こす）であり得る。本発明の組成物において、P E G ブロック（ポリエチレングリコール）、即ちエチレンオキシドモチーフからなるもの、P P G（プロピレングリコール）ブロックと組み合わされていてもよいもの、即ちプロピレンオキシドモチーフからなるもの、P O 3 G（ポリトリメチレングリコール）ブロック、即ちポリトリメチレンエーテルグリコールブロックからなるもの、及び / 又は P T M G ブロック、即ちポリテトラヒドロフランとしても知られるテトラメチレングリコールブロックからなるもの、が使用される。P E B A コポリマーは、その鎖中にいくつかの種類のポリエーテルを含んでもよく、コポリエーテルはブロック又はランダムコポリマーである可能性がある。

20

【 0 0 5 5 】

有利には、組成物のコポリマーはまた、P T M G、P P G、P O 3 G 及びそれらの混合物から選択される P E G 以外の少なくとも一のポリエーテルも含む。

30

【 0 0 5 6 】

本発明の組成物に使用される P E B A は、P E B A の総重量に関して、5 0 重量 % を超える、好ましくは 5 5 重量 % を超える、又は 6 0 重量 % を超える P E G ポリエーテルブロックを含む。

【 0 0 5 7 】

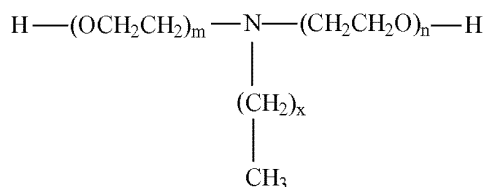
例えばビスフェノール A 等のビスフェノールのオキシエチル化により得られるブロックを使用することも可能である。これら後者の生成物は特許 E P 6 1 3 9 1 9 に記載される。

【 0 0 5 8 】

ポリエーテルブロックは、第一級エトキシ化アミンからなってもよい。引用され得る第一級エトキシ化アミンの例は、

40

式：



を有する生成物である。

50

式中、 m 及び n は1から20の範囲にあり、 x は8から18の範囲にある。これらの生成物は、CECAからNORAMOX（登録商標）の商標下で、CLARIANTからGENAMIN（登録商標）の商標下で市販されている。

【0059】

軟質ポリエーテルブロックは NH_2 鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロックを含んでもよく、この種類のブロックはポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシル化アルファ - オメガポリオキシアルキレンブロックのシアノアセチル化により得ることができる。特に、ジェファミン（例えばHuntsmannから市販されているジェファミン（登録商標）D400、D2000、ED2003、XTJ542並びに特開2004 346274、特開2004 352794及びEP1482011に記載のもの）を使用することが可能である。

10

【0060】

ポリエーテルジオールブロックは、ポリエーテルジアミンに形質転換され、カルボキシル末端を有するポリアミドブロックと縮合されるために、そのまま使用されるか、カルボキシル末端を有するポリアミドブロックと共重縮合されるか、又はアミノ化される。PAブロックとPEブロックとの間にエステル結合を有するPEBAコポリマーの2段階調製の一般的な方法は公知であり、例えばフランス特許FR2846332に記載されている。PAブロックとPEブロックとの間にアミド結合を有する本発明のPEBAコポリマーの調製の一般的な方法は公知であり、例えばヨーロッパ特許EP1482011に記載されている。ポリエーテルブロックはまた、ランダムに分散されたモチーフを有する、ポリアミドブロック含有及びポリエーテルブロック含有ポリマーを作製するために、ポリアミド前駆体及び二酸鎖制限剤と混合されてもよい（一段階法）。

20

【0061】

明らかに、本発明の記載におけるPEBAの指定は、Arkemaにより販売されるPEBAX（登録商標）、Evonikにより販売されるVestamid（登録商標）、EMSにより販売されるGrilamid（登録商標）、並びにSanyoにより販売されるPeltestat（登録商標）タイプのPEBA、又はその他供給者からのその他PEBAを指す。

【0062】

有利には、PEBAコポリマーは、PA6、PA11、PA12、PA6.12、PA6.6/6、PA10.10及び/又はPA6.14、好ましくはPA11及び/又はPA12ブロックであるPAブロック；並びにPEGであるPEブロックを有する。

30

【0063】

好ましくは、本発明のコポリマーは、PA6-PEG、PA11-PEG、PA12-PEG、PA10.10-PEG、PA10.12-PEG、PA6/12-PEG及びそれらの混合物から選択される少なくとも一のPEBAを含み；好ましくはPA11-PEGを含み、更によいのはPA11-PEGである。

【0064】

上記のブロックコポリマーが一般的に少なくとも一のポリアミドブロック及び少なくとも一のポリエーテルブロックを含むのに対し、実際には本発明は、これらのブロックの少なくとも一がポリアミドブロックである限り、本明細書中に記載されるものから選択される二、三、四（又はそれ以上）の異なるブロックを含むコポリマーの全ての合金を包含すること、並びにコポリマーが50%を超えるPEGを含むことは明らかである。

40

【0065】

有利には、本発明のコポリマー合金は、上記のいくつかのブロックの縮合により生じる三つの異なる種類のブロック（本発明の本明細書中では「トリブロック」と称する）を含む、セグメント化ブロックコポリマーを含む。前記トリブロックは、好ましくはコポリエーテルエステルアミド、コポリエーテルアミドウレタンから選択され、ここで、トリブロックの総質量に関して、

- ポリアミドブロックの重量パーセントは10%を超え；

50

- PEGブロックの重量パーセントは50%を超える。

【0066】

したがって、本発明の組成物のある特定の実施態様によれば、PAブロック及びPEブロックを含む前記コポリマーは、三つの異なる型のブロックを含むセグメント化ブロックコポリマーであり、前記コポリマーはコポリエーテルエステルアミド及びコポリエーテルアミドウレタンから選択される。

【0067】

有利には、コポリマーは、2以下；好ましくは1.5以下；好ましくは1.4以下；好ましくは1.3以下；好ましくは1.2以下の固有粘度を有する。低コポリマー粘度で組成物の透明度が改善される（透過率が増加される）ことが示されている。本明細書において、固有粘度は、ウッペロー粘度計を使用して、20で、溶液の総重量に関して、メタクレゾール中の溶液における0.5重量%のポリマー濃度で測定される。

【0068】

有利には、その永久的な帯電防止特性及び 10^{1-2} 平方オーム未満の表面抵抗率のため、本発明の組成物は、有機塩を要せず、したがってそれを含まない。

【0069】

それにもかかわらず、帯電防止性能を更に改善するために、本発明の組成物に有機塩又はイオン性液体を包含することは可能である。

【0070】

有利には、本発明の組成物は、総組成物重量に関して、融解状態で0.1%から10%、好ましくは0.1%から5重量%の少なくとも一の有機塩を含む。

【0071】

有機塩は、無機又は有機アニオンを伴う有機カチオンからなる塩である。

【0072】

前記少なくとも一の有機塩は、融解状態、即ち有機塩がその融解温度を上回る温度で、添加される。好ましくは、前記少なくとも一の有機塩は、300未満、好ましくは200未満、好ましくは100未満の融解温度を有し、したがって有利にはイオン性液体を構成し、好ましくは30未満である。イオン性液体の主な特性は、特に、それらが不揮発性である（揮発性有機化合物の大気への拡散を伴わない）、不燃性である（したがって、扱いやすく保管しやすい）、高温で安定している（400までは確実）、良導体である、且つ水及び酸素に関して非常に安定していることである。

【0073】

有利には、前記少なくとも一の有機塩は、少なくとも一の以下の分子：アンモニウム、スルホニウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、イミダゾリウム、イミダゾリニウム、ホスホニウム、リチウム、グアニジニウム、ピペリジニウム、チアゾリウム、トリアゾリウム、オキサゾリウム、ピラゾリウム、及びそれらの混合物を含む少なくとも一のカチオンを含む。有利には、前記少なくとも一の有機塩は、少なくとも一の以下の分子：イミド、特にビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（NTf₂-と略される）；ボレート、特にテトラフルオロボレート（BF₄-と略される）；ホスフェート、特にヘキサフルオロホスフェート（PF₆-と略される）；ホスフィネート及びホスホネート、特にアルキル-ホスホネート；アミド、特にジシアナミド（DCA-と略される）；アルミネート、特にテトラクロロアルミネート（AlCl₄-）、臭化物、塩化物、ヨウ化物アニオン等のハロゲン化物；シアネート；アセテート（CH₃COO-）、特にトリフルオロアセテート；スルホネート、特にメタンスルホネート（CH₃SO₃-）、トリフルオロメタンスルホネート；スルフェート、特にエチルスルフェート、硫酸水素、及びそれらの混合物を含む少なくとも一のアニオンを含む。

【0074】

本発明の文脈において使用される場合の用語「有機塩」とは、特に、本発明のプロセスに従ったブロックコポリマーの合成中に使用される温度で安定している任意の有機塩を意味する。当業者は、各有機塩に関する制限的な分解温度を示す、有機塩に関するデータシ

10

20

30

40

50

ートを参照することができるであろう。

【 0 0 7 5 】

特に引用され得る本発明の合成プロセスで使用されてもよい有機塩の例は、アンモニウムカチオンに基づく有機塩、イミダゾリウム若しくはイミダゾリニウムカチオンに基づく有機塩、ピリジニウムカチオンに基づく有機塩、ジヒドロピリジニウムカチオンに基づく有機塩、テトラヒドロピリジニウムカチオンに基づく有機塩、ピロリジニウムカチオンに基づく有機塩、グアニジンカチオンに基づく有機塩、ホスホニウムカチオンに基づく有機塩である。

【 0 0 7 6 】

アンモニウムカチオンに基づく有機塩は、例えば以下を結合させる：

- ・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを有するN - トリメチル - N - プロピルアンモニウムカチオン；
- ・臭化物、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドから選択されるアニオンを有するN - トリメチル - N - ブチルアンモニウム又はN - トリメチル - N - ヘキシルアンモニウムカチオン；
- ・ヨウ化物、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド又はジシアナミドアニオンを有するN - トリブチル - N - メチルアンモニウムカチオン；
- ・テトラフルオロボレートアニオンを有するテトラエチルアンモニウムカチオン；
- ・ジメチルホスフェートアニオンを有する(2 - ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムカチオン；
- ・トリフルオロアセテートアニオンを有するジ(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウムカチオン；
- ・スルファメートアニオンを有するN, N - ジ(2 - メトキシ)エチルアンモニウムカチオン；
- ・2 - ヒドロキシアセテート又はトリフルオロアセテートアニオンを有するN, N - ジメチル(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウムカチオン；
- ・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオンを有するN - エチル - N, N - ジメチル - 2 - メトキシエチルアンモニウムカチオン；
- ・エチルジメチルプロピルアンモニウムカチオン及びビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン；
- ・メチルトリオクチルアンモニウムカチオン及びビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン；
- ・メチルトリオクチルアンモニウムカチオン及びトリフルオロアセテート又はトリフルオロメチルスルホネートアニオン；
- ・テトラブチルアンモニウムカチオン及びビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン；
- ・テトラメチルアンモニウムカチオン及びビス(オキサレート(2 -)) - ボレート又はトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェートアニオン。

【 0 0 7 7 】

二置換イミダゾール、一置換イミダゾール、三置換イミダゾール等のイミダゾールに基づく有機塩；特にイミダゾリウムカチオン又はイミダゾリニウムカチオンに基づくものを引用することも可能である。

【 0 0 7 8 】

引用され得るイミダゾリウムカチオンに基づく有機塩の例は以下を含む：

- ・クロリドアニオンを有するH - メチルイミダゾリウムカチオン；
- ・塩化物、臭化物、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメタンスルホネート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、テトラクロロアルミネート、エチル - ホスホネート又はメチル - ホスホネート、メタンスルホネート、エチル - 硫酸塩、エチル - スルホネートアニオンを有する1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン；

・塩化物、臭化物、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメタンスルホネート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、テトラクロロアルミネート、アセテート、ハイドロジェンスルフェート、トリフルオロアセテート、メタンスルホネートアニオンを含む 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン；

・メチル - ホスホネートアニオンを含む 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン；

・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを含む 1 - プロピル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン；

・テトラフルオロボレート ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを含む 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン；

・テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを含む 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン；

・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを含む 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン；

・塩化物、臭化物、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジシアナミドアニオンを含む 1 - エタノール - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン。

【 0 0 7 9 】

引用され得るピリジニウムカチオンに基づく有機塩の例は：N - ブチル - 3 - メチルピリジニウムプロミド、N - ブチル - メチル - 4 - ピリジニウムクロリド、N - ブチル - メチル - 4 - ピリジニウム テトラフルオロボレート、N - ブチル - 3 - メチルピリジニウムクロリド、N - ブチル - 3 - メチルピリジニウム ジシアナミド、N - ブチル - 3 - メチルピリジニウム メチルスルフェート、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウム テトラフルオロボレート、N - ブチルピリジニウムクロリド、N - ブチルピリジニウム テトラフルオロボレート、N - ブチルピリジニウム トリフルオロメチルスルホネート、1 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルピリジニウム エチルスルフェート、N - ヘキシルピリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、N - ヘキシルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート、N - (3 - ヒドロキシプロピル) ピリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、N - ブチル - 3 - メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート、N - ブチル - 3 - メチルピリジニウム ヘキサフルオロホスフェートである。

【 0 0 8 0 】

引用され得るピロリジニウムカチオンに基づく有機塩の例は：ブチル - 1 - メチル - 1 - ピロリジニウムクロリド、ブチル - 1 - メチル - ピロリジニウム ジシアナミド、ブチル - 1 - メチル - 1 - ピロリジニウム トリフルオロメタンスルホネート、ブチル - 1 - メチル - 1 - ピロリジニウム トリス(ペンタフルオロエチル)、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム ビス[オキサラート(2 -)]ボレート、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム ジシアナミド、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム トリフルオロアセテート、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム トリフルオロメタンスルホネート、ブチル - 1 - メチル - 1 - ピロリジニウム トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、1 , 1 - ジメチルピロリジニウムヨージド、1 - (2 - エトキシエチル) - 1 - メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1 - ヘキシル - 1 - メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1 - (2 - メトキシエチル) - 1 - メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、メチル - 1 - オクチル - 1 - ピロリジニウムクロリド、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムプロミドである。

【 0 0 8 1 】

以下を結合する有機塩を引用することも可能である：

・臭化物、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメタンスルホネートアニオンを含む 1 - エチル - 1 - メチルピロリジニウムカチオン；

・塩化物、臭化物、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメタンスルホネート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジシアナミド、アセテート又はハイドロジェンスルフェートアニオンを含む1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン；

・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを含むN-プロピル-N-メチルピロリジニウムカチオン；

・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを含む1-メチル-1-プロピルピペリジニウムカチオン。

【0082】

引用され得るグアニジンカチオンに基づく有機塩の更なる例は：グアニジントリフルオロメチルスルホネート、グアニジン トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、ヘキサメチルグアニジン トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェートである。

【0083】

トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウム ビス[オキサレート(2-)]ボレート；トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド；トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウム トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート等のホスホニウムカチオンに基づく有機塩を引用することも可能である。

【0084】

有機塩並びに本発明で使用されてもよい有機塩の組成物に含まれ得る上で引用されるカチオン及びアニオンの記述は、例としてのみ与えられ；網羅的でも制限的なものでもない。結果として、有機塩の分解温度が、有機塩が存在する本発明のプロセスの工程の温度よりも高い限り、任意のその他有機塩の添加は、本発明のプロセス中に当然想定されてもよい。

【0085】

有利には、本発明の組成物は、少なくとも一の無機塩、即ちアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩を含む特に引用され得るもの；及びマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類；有機酸(1から12の炭素原子を含むモノ-若しくはジ-カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸等；1から20の炭素を含むスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、チオシアン酸等)を有するもの、又は鉱酸(ハロゲン化水素酸、例えば塩酸、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、リン酸等)を更に含む。以下が引用され得る：酢酸カリウム、酢酸リチウム；塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウム、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム又は過塩素酸カリウム、硫酸カリウム、リン酸カリウム、チオシアネート等。

【0086】

これらの中でも、ハロゲン化物、好ましくは、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酢酸カリウム及び過塩素酸カリウムが好ましい。無機塩の量は、組成物の重量に関して、一般的に0.001%から3%の範囲、好ましくは0.01%から2%である。

【0087】

本発明の組成物には、安定剤、可塑剤、潤滑剤、天然若しくは有機充填剤、着色剤、顔料、真珠層、抗菌剤、難燃剤、帯電防止薬剤、コポリマーの粘度を調節する薬剤、及び/又は既に引用されており、熱可塑性ポリマーの分野の当業者に公知の任意のその他添加剤若しくはアジュバントが補完されていてもよい。

【0088】

有利には、本発明の組成物の前記P M M A、前記P Aブロック及び/又は前記P Eブロックは、少なくとも部分的に、再生可能な出発物質から得られる。

【0089】

10

20

30

40

50

有利には、少なくとも 1.2×10^{-14} の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比に相当する、少なくとも 1 % のバイオカーボンの量を含む。好ましくは、前記組成物は、5 % を超える、好ましくは 10 % を超える、好ましくは 25 % を超える、好ましくは 50 % を超える、好ましくは 75 % を超える、好ましくは 90 % を超える、好ましくは 95 % を超える、好ましくは 98 % を超える、好ましくは 99 % 超える、有利には実質的に 100 % に等しいバイオカーボンの量を含む。

【0090】

本発明の特に有利な実施態様にしたがって、ポリアミドブロック及び／又はポリエーテルブロック及び／又は PMMA は、再生可能な出発物質の全体で得られる。

【0091】

生体材料としても知られる再生可能由来の材料は、炭素が大気中の光合成により（ヒューマンスケール上に）固定された CO_2 に由来する、有機材料である。地上では、この CO_2 は植物により捕獲又は固定される。海中では、 CO_2 は、光合成を行う細菌又はプランクトンにより捕獲又は固定される。化石原料が比率 0 を有するのに対し、生体材料（100 % 天然炭素由来）は、 10^{-12} を超える、典型的には 1.2×10^{-12} とほぼ同程度の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比を有する。実際には、 ^{14}C 同位体は大気中で形成され、次いで長くても数十年のタイムスケール上で光合成により統合される。 ^{14}C の半減期は 5730 年である。したがって、光合成により得られる物質、即ち一般的に植物は、 ^{14}C 同位体の最大量を必然的に含む。

【0092】

生体材料又はバイオカーボン含有量は、規格 ASTM D6866（ASTM D6866 - 06）及び ASTM D7026（ASTM D7026 - 04）の適用により決定される。規格 ASTM D6866 は「放射性炭素及び同位体比質量分析を使用して天然範囲物質のバイオ原料含有量を決定すること」に関連するのに対し、規格 ASTM D7026 は「炭素同位体分析を介する物質のバイオ原料含有量の決定に関する結果のサンプリング及び報告」に関連する。第 2 の規格は、その第一段落で第一の規格について言及している。

【0093】

第一の規格は、試料の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率の測定に関する試験を記載し、それを 100 % 再生可能由来の参照試料の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ と比較し、試料中の再生可能由来の C の相対的割合をもたらす。規格は、 ^{14}C 炭素年代測定と同じ概念に基づいているが、年代測定方程式は適用していない。

【0094】

このようにして計算された比を「pMC」（モダンカーボン割合）と称する。分析される材料が生体材料と化石原料（放射性同位体を含まない）との混合物である場合、得られた pMC の値は試料中に存在する生体材料の量に直接相関する。 ^{14}C 年代測定に使用される基準値は、1950 年の値である。この年が選ばれたのは、大気圏内核実験が行われ、この年以降、大気中に多量の同位体が放出されたからである。1950 年基準値は pMC 値 100 に相当する。核融合試験により、使用する実際の値はおおよそ 107.5 である（補正率 0.93 に相当）。したがって、現在の植物の放射性炭素痕跡値は 107.5 である。したがって、痕跡値 54 pMC 及び 99 pMC はそれぞれ試料中の生体材料の量の 50 % 及び 93 % に相当する。

【0095】

同位体：ASTM 規格 D6866 は ^{14}C 同位体の量の測定のための 3 つの手法が提案されている：

- ・液体シンチレーションを使用した LSC（液体シンチレーション計数）分光分析。この手法は ^{14}C の崩壊により得られた「ベータ」粒子をカウントすることからなる。公知の質量（C 原子の公知の数）を有する試料から得られたベータ線が一定時間測定された。この「放射能」は、 ^{14}C の原子の数に比例し、したがって決定され得る。試料中に存在する ^{14}C はベータ線を放出し、それは発光液体（シンチレータ）と接触すると光子をも

10

20

30

40

50

たらず。これらの光子は種々のエネルギー（0から156keVの範囲）を有し、 ^{14}C スペクトルとして知られるものを形成する。この手法の二つの変形法において、分析は好適な適当な吸収溶液中で炭素含有試料により予め生じた CO_2 か、又はベンゼン中の炭素含有試料の事前の変換後のベンゼンのいずれかに基づく。したがって、ASTM D6866規格は、このLSC法に基づき、二つの方法A及びCを提供する。

・AMS/IRMS（同位体放射性質量分析法と組合せた加速質量分析法）。この手法は質量分析に基づく。試料をグラファイト又は CO_2 ガスにし、質量分析機で分析する。この手法は、 ^{14}C イオンを ^{12}C イオンから分離するための加速器と質量分析機とを使用し、二つの同位体の比を決定する。

【0096】

本発明による組成物は、少なくとも一部が生体材料に由来し、したがって、少なくとも1%の生体材料含有量を有し、これは少なくとも 1.2×10^{-14} の ^{14}C 含有量に相当する。この含有量は有利にはより高く、特に最大で100%であり、これは 1.2×10^{-12} の ^{14}C 含有量に相当する。したがって、本発明の合金は、100%のバイオカーボンを含んでもよく、反対に、化石由来との混合物から生じてもよい。

【0097】

有利には、本発明による組成物は、吸湿剤；脂肪酸；潤滑剤；金属；金属フィルム；金属粉末；金属ナノ粉末；アルミノシリケート；第四級アミン等のアミン；エステル；繊維；カーボンブラック；炭素繊維；カーボンナノチューブ；ポリエチレングリコール；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール誘導体等の真性伝導性ポリマー；マスターバッチ、及びそれらの混合物から選択される表面伝導度を改善する少なくとも一の薬剤を更に含む。

【0098】

有利には、本発明の組成物は、有機若しくは無機充填剤、補強剤、可塑剤、安定剤、抗酸化剤、UV遮断剤、難燃剤、カーボンブラック、カーボンナノチューブ；鉱物若しくは有機着色剤、顔料、着色剤、変形防止剤、潤滑剤、発泡剤、耐衝撃剤、耐収縮剤、難燃剤、造核剤、及びそれらの混合物から選択される少なくとも一の添加剤及び/又はアジュバントを更に含む。

【0099】

本発明はまた、以下の物品：工業用部品、自動車用部品、安全用付属品、標識、発光帯、シグナル伝達及び広告パネル、ディスプレイ、エッチング、家具、売場備品、装飾、接触玉、義歯、眼科移植組織、血液透析膜、光ファイバー、芸術品、装飾、彫刻、レンズ、特にカメラレンズ、使い捨てカメラレンズ、印刷補助物、特に絵画、写真、窓ガラス、展望用屋根、自動車のヘッドライト等のためのUVインクでの直接印刷の補助物の少なくとも一部の製造のための、本発明による組成物の使用にも関連する。

【0100】

本発明のPMMAに基づく透明組成物は、本発明による少なくとも一のブロックコポリマーを上記のPMMAマトリックスの少なくとも一部に包含することにより提供される、表面抵抗率の低減による帯電防止特性を決定的に改善してきた。前記少なくとも一のコポリマーの前記マトリックスへの添加は、ポリマーの分野の当業者に知られるプロセスのいずれかを使用して、特に、乾燥混合により、又は様々な添加ポリマーのガラス転移温度より高い温度での混合により、又は特に回転、押出し、若しくは溶液中での混合による様々な添加ポリマーの流動化温度と実質的に等しい温度でのせん断により、行われ得る。

【実施例】

【0101】

以下の実施例は、本発明の範囲を限定することなく説明する。実施例において、別段の指示がない限り、全ての百分率は重量%である。

【0102】

実施例中で使用される製品：

本発明によらないPEBA：

10

20

30

40

50

PEBA 1 : PA 1 2 - 平均モル質量数 1 5 0 0 g / m o l を有する PA 1 2 ブロックと、平均モル質量数 1 5 0 0 g / m o l、及び固有粘度 : 1 . 4 を有する PEG ブロックとを有する PEG。

【 0 1 0 3 】

PEBA 1 b、「b」は「低粘度」を示す : PA 1 2 - 平均モル質量数 1 5 0 0 g / m o l を有する PA 1 2 ブロックと、平均モル質量数 1 5 0 0 g / m o l、及び固有粘度 : 1 . 1 を有する PEG ブロックとを有する PEG。

【 0 1 0 4 】

本発明による PEBA :

PEBA 2 : PA 1 1 - 平均モル質量数 1 0 0 0 g / m o l を有する PA 1 1 ブロックと、平均モル質量数 1 5 0 0 g / m o l、及び固有粘度 : 1 . 4 を有する PEG ブロックとを有する PEG。

10

【 0 1 0 5 】

PEBA 2 b、「b」は「低粘度」を示す : PA 1 1 - 平均モル質量数 1 0 0 0 g / m o l を有する PA 1 1 ブロックと、平均モル質量数 1 5 0 0 g / m o l、及び固有粘度 : 1 . 2 を有する PEG ブロックとを有する PEG。

【 0 1 0 6 】

PMMA :

MFI = 2 g / 10 分 (2 3 0 、 3 . 8 k g) 及び 2 k J / m ² の + 2 3 でのシャルピー (切欠き) 衝撃強度を特徴とする PMMA 1。

20

【 0 1 0 7 】

MFI = 1 4 . 5 g / 10 分 (2 3 0 、 3 . 8 k g) 及び 2 k J / m ² の + 2 3 でのシャルピー (切欠き) 衝撃強度を特徴とする PMMA 2。

【 0 1 0 8 】

MFI = 0 . 8 g / 10 分 (2 3 0 、 3 . 8 k g) 及び k J / m ² の + 2 3 でのシャルピー (切欠き) 衝撃強度を特徴とする、アクリル衝撃改質剤を含む PMMA 3。

表 1

	試料	P e b a x の量	透過率 (ASTM D1003) (%)	濁度 (ASTM D1003) (%)
100% PEBA	PEBA 1	100%	81	61
	PEBA 2	100%	75	74
	PEBA 2 b	100%	81.7	46
PMMA/ PEBA 組成物 (重量比)	PMMA 3 100%	0%	93	0.4
	PMMA 3/PEBA 2 (93/7)	7%	91.6	2
	PMMA 3/PEBA 2 (90/10)	10%	91.1	2.1
	PMMA 3/PEBA 2 (88/12)	12%	90.4	2.2
	PMMA 3/PEBA 2 (85/15)	15%	89.5	2.7
	PMMA 3/PEBA 2 (80/20)	20%	89.2	3.1
	PMMA 3/PEBA 2 b (93/7)	7%	91.8	2.2
	PMMA 3/PEBA 2 b (90/10)	10%	91.8	2.2
	PMMA 3/PEBA 2 b (88/12)	12%	91.2	3
	PMMA 3/PEBA 2 b (85/15)	15%	91	3.77
	PMMA 3/PEBA 2 b (80/20)	20%	90.1	5.12
	PMMA 1/PEBA 2 (80/20)	20%	88.4	2.92
	PMMA 1/PEBA 2 b (80/20)	20%	90	5.5
	PMMA 1/PEBA 1 (80/20)	20%	86.4	15.3
	PMMA 1/PEBA 1 b (80/20)	20%	86.2	25.2
	PMMA 2/PEBA 2 (80/20)	20%	89.3	4.06
	PMMA 2/PEBA 2 b (80/20)	20%	90.9	5.48
	PMMA 2/PEBA 1 (80/20)	20%	87.9	19.6
	PMMA 2/PEBA 1 b (80/20)	20%	87.4	25.3

10

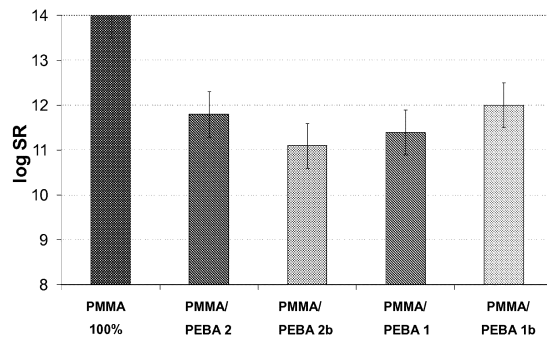
20

30

40

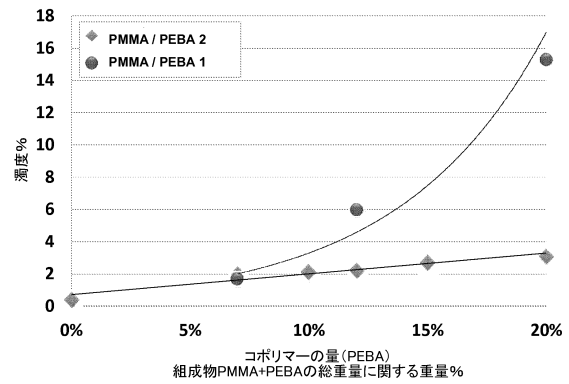
【図 1】

グラフ1:様々な組成物に関する表面抵抗率(log SR)
100% PMMA 又は 80% PMMA / 20% PEBA



【図 2】

グラフ2:濁度 = f(コポリマーの量)



フロントページの続き

- (72)発明者 ロワイアン, キャリーヌ
フランス国 エフ - 2 7 5 0 0 ポン - オードゥメール, アンパッサ デ プラス 4
(72)発明者 マレ, フレデリク
フランス国 エフ - 6 9 0 0 7 リヨン, リュ アルフォンス ドデ 7

合議体

審判長 近野 光知

審判官 大熊 幸治

審判官 井上 猛

- (56)参考文献 特開平 4 - 1 4 6 9 4 7 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 6 9 0 2 (J P , A)
特開平 8 - 1 2 0 1 4 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08K 3/00- 13/08

C08L 1/00-101/16

C08G 69/00- 69/50