

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/004875 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/16 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01) *D06M 15/17* (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01) *D06M 15/53* (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021834

(22) 国際出願日: 2024年6月17日(17.06.2024)

(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 2023-104414 2023年6月26日(26.06.2023) JP
特願 2023-104416 2023年6月26日(26.06.2023) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 神埜 勝(KONO, Masaru); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中村 明彦(NAKAMURA,

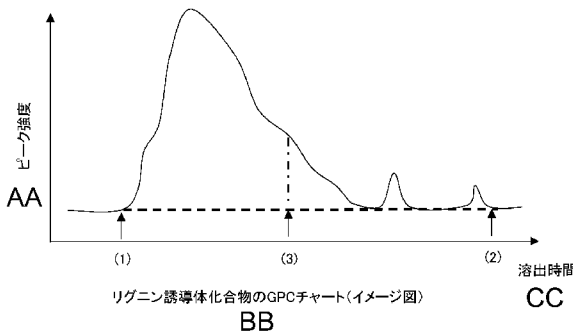
Akihiko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 山路 桃子(YAMAJI, Momoko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 兼中 翼(KANENAKA, Tsubasa); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎ノ門ダイビルイースト Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: ANTI-STATIC AGENT

(54) 発明の名称: 帯電防止剤



AA Peak intensity
BB GPC chart (image) of lignin derivative compound
CC Elution time

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an anti-static agent which can exhibit an excellent anti-static effect regardless of the type of substrate and which can exhibit high stability. The present invention provides: an anti-static agent that contains a lignin derivative compound containing a constituent unit (I) derived from a ligninsulfonic acid compound and a constituent unit (II) derived from an aromatic water-soluble compound that includes at least an aromatic water-soluble compound having an alkylene oxide chain; and an application of said anti-static agent.

(57) 要約: 本発明は、基材にかかわらず良好な帯電防止効果を発揮でき、高い安定性を発揮できる帯電防止剤を提供することを目的とする。本発明は、リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位 (I) およびアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位 (II) を含むリグニン誘導体化合物を含む、帯電防止剤とその用途を提供する。

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：帯電防止剤

技術分野

[0001] 本発明は、帯電防止剤に関する。

背景技術

[0002] 衣服、樹脂成形品、自動車の車体等の物品の使用時における帯電防止方法として、基材としてのこれらの物品の表面に塗布、噴霧される帯電防止剤が開発されてきた。例えば、特許文献1には、合成層状ケイ酸塩と、有機樹脂バインダーと、水を主成分とする溶媒と、アルコキシ基を含有する化合物、又は、典型金属及び遷移金属から選ばれた二価以上の多価金属の化合物との組み合わせが、耐水性を有する帯電防止剤として利用できることが記載されている。特許文献2には、ナノサイズの酸化スズ粉末、バインダーおよび水を含有する帯電防止剤が均一かつ優れた帯電防止効果を発揮できることが記載されている。

[0003] 一方、樹脂成形品の帯電防止方法として、樹脂材料に練り込んで使用される帯電防止剤が開発されてきた。例えば、特許文献3には、ポリウレタン化合物を含む熱可塑性樹脂用高分子型帯電防止剤は、水洗等によっても帯電防止能が低下しないことが記載されている。また、特許文献4には、特定のアニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の組み合わせが、優れた帯電防止効果を示すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2020-122040号公報
特許文献2：国際公開第2020/202593号
特許文献3：特開2018-178042号公報
特許文献4：特開2018-123306号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来の帯電防止剤は、基材によっては帯電防止効果が十分でない場合があった。また、製剤化した際に帯電防止成分（有効成分）の安定性が低く、溶剤分散性に劣る場合があった。また、従来の練り込み型帯電防止剤は、樹脂組成によっては帯電防止効果が十分でない場合があった。従って、本発明は、基材にかかわらず良好な帯電防止効果を発揮でき、高い安定性を発揮できる帯電防止剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の〔１〕～〔１３〕を提供する。

〔１〕 下記構成単位（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を含むリグニン誘導体化合物を含む、帯電防止剤。

（Ⅰ）：リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位

（ⅠⅠ）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位

〔２〕 アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキサイド平均付加モル数 2.5 以上のアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を含む、〔１〕に記載の帯電防止剤。

〔３〕 構成単位（Ⅰ）の構成単位（ⅠⅠ）に対する重量比率（Ⅰ）／（ⅠⅠ）が、1／99～99／1である、〔２〕に記載の帯電防止剤。

〔４〕 芳香族系水溶性化合物は、カルボキシル基を有する芳香族系化合物及び／又は、スルホ基を有する芳香族系化合物をさらに含む、〔１〕～〔３〕のいずれか 1 項に記載の帯電防止剤。

〔５〕 下記式で表されるリグニン誘導体化合物は高分子成分のピーク面積比が 80%以上である、〔１〕～〔４〕のいずれか 1 項に記載の帯電防止剤。

高分子量成分のピーク面積比＝（GPCチャート（280nm）における高分子量成分の面積値）／（GPCチャート（280nm）における全成分の面積値）

〔６〕 樹脂用である、〔１〕～〔５〕のいずれか 1 項に記載の帯電防止剤。

〔7〕樹脂練り込み用又は表面処理用である、〔6〕に記載の帯電防止剤。

〔8〕〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の帯電防止剤、及び樹脂基材を含む、樹脂組成物。

〔9〕樹脂基材100重量%に対する帯電防止剤の含有量が、1.5重量%以上である、〔8〕に記載の樹脂組成物。

〔10〕樹脂基材は、セルロース系材料をさらに含む、〔8〕又は〔9〕に記載の樹脂組成物。

〔11〕〔8〕～〔10〕のいずれか1項に記載の樹脂組成物の成形品。

〔12〕〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の帯電防止剤を基材へ練り込む、もしくは基材表面に塗布することを含む、基材の処理方法。

〔13〕基材が、セルロース系材料及び／又は樹脂材料を含む基材である、〔12〕に記載の方法。

[0007] 本発明は、一態様において、下記の〔1-1〕～〔1-8〕を提供する。

〔1-1〕下記構成単位(1)および(11)を含むリグニン誘導体化合物を含む、帯電防止剤。

(1)：リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位

(11)：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位

〔1-2〕アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキサイド平均付加モル数25以上のアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を含む、〔1-1〕に記載の帯電防止剤。

〔1-3〕構成単位(1)の構成単位(11)に対する重量比率(1)/(11)が、1/99～99/1である、〔1-2〕に記載の帯電防止剤。

〔1-4〕芳香族系水溶性化合物は、カルボキシル基を有する芳香族系化合物及び／又は、スルホ基を有する芳香族系化合物をさらに含む、〔1-1〕～〔1-3〕のいずれか1項に記載の帯電防止剤。

〔1-5〕下記式で表されるリグニン誘導体化合物は高分子成分のピーク面積比が80%以上である、〔1-1〕～〔1-4〕のいずれか1項に記載の

帯電防止剤。

高分子量成分のピーク面積比＝（GPCチャート（280nm）における高分子量成分の面積値）／（GPCチャート（280nm）における全成分の面積値）

〔1－6〕〔1－1〕～〔1－5〕のいずれか1項に記載の帯電防止剤で基材表面を処理することを含む、表面処理方法。

〔1－7〕基材が、セルロース系材料及び／又は樹脂材料を含む基材である、〔6〕に記載の方法。

〔1－8〕基材と、

下記構成単位（I）および（II）を含むリグニン誘導体化合物を含有し、基材表面の少なくとも一部を被覆する帯電防止層とを含む、積層材料。

（I）：リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位

（II）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位

[0008] 本発明は、他の態様において、下記の〔2－1〕～〔2－10〕を提供する。

〔2－1〕下記構成単位（I）および（II）を含むリグニン誘導体化合物を含有する、樹脂用帯電防止剤。

（I）：リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位

（II）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位

〔2－2〕アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキサイド平均付加モル数25以上のアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を含む、〔2－1〕に記載の帯電防止剤。

〔2－3〕構成単位（I）の構成単位（II）に対する重量比率（I）／（II）が、1／99～99／1である、〔2－1〕又は〔2－2〕に記載の帯電防止剤。

〔２－４〕芳香族系水溶性化合物は、カルボキシル基を有する芳香族系化合物及び／又は、スルホ基を有する芳香族系化合物をさらに含む、〔２－１〕～〔２－３〕のいずれか１項に記載の帯電防止剤。

〔２－５〕下記式で表されるリグニン誘導体化合物は高分子成分のピーク面積比が８０％以上である、〔２－１〕～〔２－４〕のいずれか１項に記載の帯電防止剤。

高分子量成分のピーク面積比＝（ＧＰＣチャート（２８０ｎｍ）における高分子量成分の面積値）／（ＧＰＣチャート（２８０ｎｍ）における全成分の面積値）

〔２－６〕〔２－１〕又は〔２－２〕に記載の帯電防止剤を樹脂基材に練り込むことを含む、樹脂の表面処理方法。

〔２－７〕〔２－１〕～〔２－５〕のいずれか１項に記載の帯電防止剤、及び樹脂基材を含む、樹脂組成物。

〔２－８〕樹脂基材１００重量％に対する帯電防止剤の含有量が、１．５重量％以上である、〔２－７〕に記載の樹脂組成物。

〔２－９〕樹脂基材は、セルロース系材料をさらに含む、〔２－７〕又は〔２－８〕に記載の樹脂組成物。

〔２－１０〕〔２－７〕又は〔２－８〕に記載の樹脂組成物の成形品。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、基材及び／又は樹脂組成にかかわらず良好な帯電防止効果を発揮できる帯電防止剤を提供できる。本発明の帯電防止剤は、高い安定性を発揮できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、高分子量成分のピーク面積比の説明のための、リグニン誘導体化合物のＧＰＣチャート（ＵＶ検出波長２８０ｎｍ）のイメージ図である。

発明を実施するための形態

[0011] [１．帯電防止剤]

帯電防止剤は、下記のリグニン誘導体化合物を有効成分として含有する。

[0012] [1. 1 リグニン誘導体化合物の構成単位]

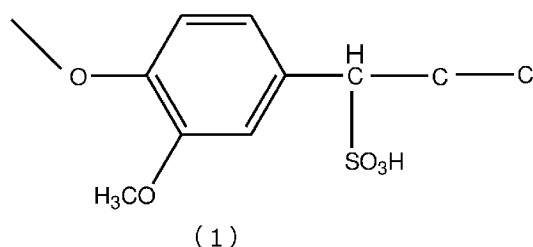
リグニン誘導体化合物は、構成単位 (I) 及び (II) を少なくとも含むポリマーである。構成単位 (I) の主骨格であるリグニンが非常に複雑な分子構造をしているため、リグニン誘導体化合物の化学構造を一般式などで一律に特定することは困難である。

[0013] ー構成単位 (I) ー

構成単位 (I) は、リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位である。

リグニンスルホン酸系化合物とは、リグニンのヒドロキシフェニルプロパン構造の側鎖 α 位の炭素が開裂してスルホ基（スルホン酸基）が導入された骨格を有する化合物である。上記骨格部分の構造を式 (1) に示す。

[化1]



[0014] リグニンスルホン酸系化合物は、上記式 (1) で示される骨格を有する化合物の変性物（以下、「変性リグニンスルホン酸系化合物」ともいう）でもよい。変性方法は特に限定されないが、加水分解、アルキル化、アルコキシル化、スルホン化、スルホン酸エステル化、スルホメチル化、アミノメチル化、脱スルホン化など化学的に変性する方法；リグニンスルホン酸系化合物を限外濾過により分子量分画する方法が例示される。このうち、化学的な変性方法としては、加水分解、アルコキシル化、脱スルホン化及びアルキル化から選ばれる 1 又は 2 以上の変性方法が好ましい。

[0015] リグニンスルホン酸系化合物は、塩の形態を取りうる。塩としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩が挙げられる。これらの中でも、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カルシウム・ナトリウム混合塩等が好ましい。

[0016] リグニンスルホン酸系化合物は、通常、構成単位（ⅠⅠ）を構成する芳香族系水溶性化合物と反応し得る官能基部位を少なくとも1つ有している。斯かる部位としては、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基（フェノール性水酸基、アルコール性水酸基）、チオール基、スルホ基、芳香環、エーテル結合、アルキル鎖が挙げられる。一態様において、リグニンスルホン酸系化合物の前記官能基部位と、芳香族系水溶性化合物とが直接、又はホルムアルデヒド等の縮合剤を介して、結合することにより、リグニン誘導体化合物が形成される。

[0017] リグニンスルホン酸系化合物の製造方法及び由来は特に限定されず、天然物及び合成品のいずれでもよい。リグニンスルホン酸系化合物は、酸性条件下で木材を蒸解して得られる亜硫酸パルプの廃液の主成分の一つである。このため、亜硫酸パルプ廃液由来リグニンスルホン酸系化合物を用いてもよい。

[0018] 一構成単位（ⅠⅠ）－

構成単位（ⅠⅠ）は、芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位である。

芳香族系水溶性化合物とは、芳香族骨格を少なくとも1つ含み、水溶性を示す化合物を意味する。芳香族系水溶性化合物は、リグニンスルホン酸系化合物に含まれる官能基と化学反応により結合しうる化合物が好ましく、亜硫酸パルプ廃液の主成分としてのリグニンスルホン酸系化合物に含まれる官能基と反応し得る化合物がより好ましい。化学反応の形式も特に限定されず、ラジカル反応、イオン結合、配位結合、縮合反応、加水分解を伴う反応、脱水を伴う反応、酸化を伴う反応、還元を伴う反応、中和を伴う反応が例示される。

[0019] 芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキシド鎖を有するか、又は、極性基を有することが好ましい。これにより、構成単位（Ⅰ）と（ⅠⅠ）との結合を形成する際の反応性が良好となり得る。極性基は、イオン性官能基であってもよく、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホ基、ニトロキシル基、カルボニル基、リン酸基、アミノ基、エポキシ基が挙げられ、ヒ

ドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等のアニオン性官能基が好ましく、カルボキシル基、スルホ基がより好ましい。リグニン誘導体化合物中のアニオン性官能基は、NMR、IR等の機器分析により、定量・定性的に観測できる。

[0020] 芳香族系水溶性化合物としては、例えば、下記化合物が挙げられる。

[0021] (アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物)

アルキレンオキシド鎖(基)を構成するアルキレンオキシド単位の炭素原子数は特に限定されず、通常、通常は2~18、好ましくは2~4であり、より好ましくは2~3である。アルキレンオキシド単位としては例えば、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位、ブチレンオキシド単位が挙げられ、エチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位が好ましい。アルキレンオキシド単位の平均付加モル数は、通常、20以上又は25以上、好ましくは30以上、より好ましくは35以上である。これにより、分散性が良好となり得る。上限は、300以下が好ましく、200以下がより好ましく、150以下が更に好ましい。これにより分散保持性の低下が抑制され得る。従って、平均付加モル数は、好ましくは20~300、又は25~300、より好ましくは30~200、さらに好ましくは35~150である。上述の平均付加モル数は目安であり、上述の範囲を満たすか否かに拘らず、アルキレンオキシド鎖としてアルキレンオキシド単位が繰り返し付加していないもの(モノアルキレンオキシド基)が含まれていてもよい。

[0022] ポリアルキレンオキシド鎖は、1種単独又は2種以上のアルキレンオキシド基から構成され得る。2種以上のアルキレンオキシド基から構成されるポリアルキレンオキシド鎖の、各アルキレンオキシド基の付加形態は、ランダム、ブロック及びこれらの混合のいずれでもよい。ポリアルキレンオキシド鎖の末端のユニットは、通常、ヒドロキシル基であるが、これに限定されず、リグニンスルホン酸系化合物との結合を妨げない限りにおいて、アルキルエーテル又はカルボン酸エステルであってもよい。

[0023] アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物としては、例えば、

フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、ナフトール、メチルナフトール、ブチルナフトール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族化合物へのオキシアルキレン基付加物が挙げられる。より詳しくは、例えば、ポリアルキレンオキシドアルキルフェニルエーテル類、ポリアルキレンオキシドフェニルエーテル類、ポリアルキレンオキシドアルキルナフチルエーテル類、ポリアルキレンオキシドナフチルエーテル類が挙げられる。これらの中でも、共縮合性が良好となり得るので、ベンゼン環誘導体が好ましく、ポリアルキレンオキシドアルキルフェニルエーテル類及びポリアルキレンオキシドフェニルエーテル類の少なくともいずれかがより好ましく、ポリアルキレンオキシドフェニルエーテル類（中でも、フェノールへのオキシアルキレン基付加物）（例えば、ポリ（エチレンオキシド）モノフェニルエーテル、ポリ（プロピレンオキシド）モノフェニルエーテル、エチレンオキシド単位及びプロピレンオキシド単位の平均付加モル数の好ましい範囲は上述のとおり）がさらに好ましい。アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0024] （カルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物）

カルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物としては、例えば、少なくとも1つのカルボキシル基を有する、ナフタレン環又はベンゼン環誘導体が挙げられる。より詳細には、例えば、イソフタル酸、オキシナフトエ酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、これらの異性体が挙げられる。反応性が良好であるため、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸が好ましく、*p*-ヒドロキシ安息香酸がより好ましい。カルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0025] （スルホ基を有する芳香族系水溶性化合物）

スルホ基を有する芳香族系水溶性化合物としては、例えば、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルフェノールスルホン酸、アニリンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸が挙げられる。より詳細には、例えば、ナフタ

レンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、アニリンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、これらの異性体及び縮合物が挙げられる。縮合物としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物が挙げられる。反応性が良好であるため、スルホ基を有するフェノール誘導体、アニリンスルホン酸が好ましく、フェノールスルホン酸、アニリンスルホン酸がより好ましく、アニリンスルホン酸が更に好ましい。スルホ基を有する芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0026] (他の芳香族系水溶性化合物)

他の芳香族系水溶性化合物としては、アルキレンオキシド鎖、カルボキシル基、スルホ基のいずれも有しない芳香族系水溶性化合物が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾール等の(アルキル)フェノールが挙げられる。他の芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0027] 芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含み、アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物のみ、又は、該化合物とカルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物及び／又はスルホ基を有する芳香族系水溶性化合物との組み合わせがより好ましい。

[0028] 構成単位(Ⅰ)は、芳香族系水溶性化合物1種類に由来する構成単位でもよく、2種類以上に由来する構成単位でもよい。芳香族系水溶性化合物は、1種単独でもよく、2種類以上の組み合わせでもよく、好ましくはアルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物のみ、又は該化合物とカルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物及び／又はスルホ基を有する芳香族系水溶性化合物との組み合わせである。

[0029] ー他の構成単位(ⅠⅠⅠ)ー

リグニン誘導体化合物は、構成単位(Ⅰ)及び(ⅠⅠ)以外の構成単位(

(I I I) を有していてもよい。例えば、芳香族系水溶性化合物以外の芳香族系化合物（例、ベンゼン、ナフタレン等の単純芳香族炭化水素化合物）、（ポリ）アルキレングリコールアルケニルエーテル系化合物；両末端基が水素原子である水溶性ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレン系化合物、ポリカルボン酸系化合物及びポリエステル系化合物、のそれぞれに由来する構成単位（例えば、国際公開第2018/56124号に記載される重合体ブロック）が挙げられる。構成単位（I I I）は、は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0030] [1. 2 リグニン誘導体化合物の各構成単位の組成比]

構成単位（I）の構成単位（I I）に対する重量比率（I）／（I I）は、通常、1／99～99／1、好ましくは2／98～90／10、より好ましくは5／95～70／30、又は10／90～70／30、さらに好ましくは15／85～70／30である。

70～15／30～20である（（I）と（I I）の合計を100重量%とする）。

[0031] 構成単位（I I I）を含む場合、その重量比率は、（I）と（I I）の合計100重量%に対し、通常、5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくは2重量%以下である。

[0032] （I）／（I I）は、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物の反応における、（反応前のリグニンスルホン酸系化合物の固形分重量）／（反応前の芳香族系水溶性化合物の固形分重量）で定義され、後述の実施例でもこの方法で測定している。

[0033] 構成単位（I I）がアルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物以外の化合物に由来する構成単位を含む場合、構成単位（I I）に占めるアルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位の比率は、通常50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上である。上限は特に限定されず、100重量%以下であればよい。

[0034] 上記各構成単位の重量比率は、反応開始時に用いる原料としての各化合物の比率に対応している。

[0035] [1. 3 リグニン誘導体化合物の塩]

リグニン誘導体化合物は、上述した反応により得られる反応生成物であればよく、遊離酸及びその中和塩のいずれでもよい。ポリマーの保存及び使用が容易であることから、中和塩が好ましい。反応生成物の中和塩としては、例えば、ナトリウム塩又はカリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；有機アミンの塩が挙げられる。

[0036] [1. 4 リグニン誘導体化合物の物性]

—重量平均分子量—

リグニン誘導体化合物の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは1,000～500,000、より好ましくは2,000～300,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にてポリエチレングリコール換算する公知の方法にて測定できる。

[0037] GPCの測定条件としては、以下の条件が例示される。後段の実施例でもこの条件による測定値である。

測定装置；東ソー製

使用カラム；Shodex Column OH-pak SB-806H
Q、SB-804HQ、SB-802.5HQ

溶離液；0.05mM硝酸ナトリウム／アセトニトリル 8／2（v／v）

標準物質；ポリエチレングリコール（東ソー製又はGLサイエンス製）

検出器；示差屈折計（東ソー製）

[0038] —高分子成分のピーク面積比—

リグニン誘導体化合物の高分子量成分のピーク面積比は、通常、80%以上、好ましくは85%以上である。上限は、97%以下、より好ましくは、より好ましくは95%以下である。この範囲内であることにより、リグニン誘導体化合物中の構成単位（I）と（II）がバランスよく存在し、帯電防

止効果を発揮できる。本明細書において、高分子量成分のピーク面積比とは、リグニン誘導体化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定において、UV（検出波長280nm）を用いた場合のチャートにおける、重量平均分子量1,200以上である成分のピーク面積値の、全成分のピーク面積に対する比率を意味し、下記の式で算出できる。

高分子量成分のピーク面積比＝（GPCチャート（280nm）における高分子量成分の面積値）／（GPCチャート（280nm）における全成分の面積値）

[0039] 各面積値の特定方法を、図1のGPCチャートを参照して説明する。図1中、点（1）は溶出開始点、点（2）は溶出終了点、点（3）は重量平均分子量1,200に相当する値である。上記式中の高分子量成分の面積値とは、点（1）と点（2）をつなぐ直線（ベースライン：図1中の点線）およびの交点である。全成分の面積値は、点（1）と点（2）をつなぐ直線（ベースライン：図1中の点線）と、点（1）から点（2）までの曲線で囲まれた部分の面積を意味する。重量平均分子量1,200以上である成分のピーク面積値は、ベースラインのうち点（1）～点（3）の部分と、点（3）からベースラインに対し垂直に延伸した直線（図1中の一点鎖線）と、曲線とで囲まれる部分の面積を意味する。GPCの測定条件は、上述の重量平均分子量測定の際のGPCの条件と同様の条件を利用できる。

[0040] [1.5 リグニン誘導体化合物の製造方法]

リグニン誘導体の調製は、リグニンスルホン酸系化合物（以下、化合物（i）とすることがある）、芳香族系水溶性化合物（以下、化合物（ii）とすることがある）を含む原料化合物を反応させる方法であればよい。例えば、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物とを反応させる方法が挙げられる。詳細には、例えば、リグニンスルホン酸系化合物に芳香族系水溶性化合物を、縮合（例えば、ホルムアルデヒド縮合）させる方法、ラジカル反応、イオン結合させる方法が挙げられる。ホルムアルデヒド縮合させる方法としては、例えば、リグニンスルホン酸系化合物にホルムアルデヒド

を付加し、芳香族系水溶性化合物と結合させる方法が挙げられる。ラジカル反応させる方法としては、リグニンスルホン酸系化合物にラジカル開始剤を作用させるなどして水素ラジカルを引き抜き、発生させたラジカルと少なくとも1種類の芳香族系水溶性化合物をラジカル反応させる方法が挙げられる。

[0041] 原料としてのリグニンスルホン酸系化合物の製法は特に限定されず、例えば、酸性条件下で木材を蒸解して得られる亜硫酸パルプの廃液から抽出する方法（例えば、廃液をろ過し、得られるろ液を必要に応じてアルカリ反応処理、空気酸化処理及び酸素処理の少なくともいずれかを行った後、pH調整により沈殿させ、沈殿物を回収する方法）で製造できる。さらに、粉末乾燥処理等の乾燥処理を経た粉末加工品を用いてもよい。粉末状であることにより取り扱いが容易となる。

[0042] リグニンスルホン酸系化合物は、市販品、例えば、バニレックスHW（日本製紙社製）、サンエキスM（日本製紙社製）、パールレックスNP（日本製紙社製）、サンフローRH（日本製紙社製）でもよい。リグニンスルホン酸系化合物は、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩等の塩（好ましくは、一価金属塩、二価金属塩、より好ましくは、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カルシウム・ナトリウム混合塩）の形態でもよい。

[0043] リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系化合物との反応温度は、用いる溶媒によって適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、通常、0～200℃であり、好ましくは45～150℃である。また、反応溶媒として低沸点の化合物を用いる場合には、反応速度を向上させるために、オートクレーブを用いて加圧下で反応させることが好ましい。

[0044] リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物の反応形式は、溶液反応及び塊状反応のいずれでもよい。溶液反応の場合、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の

芳香族炭化水素；シクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。中でも、水及び低級アルコールの少なくともいずれかが好ましく、水がより好ましい。これにより、原料単量体及び得られる共重合体の溶解性の面や、脱溶媒工程を省略できる。溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用（例えば、水-アルコール混合溶剤）してもよい。

[0045] リグニン誘導体の調製時に、消泡剤を使用してもよい。これにより、反応中の発泡を抑制することができ、均一な反応系を構築できる。消泡剤としては、例えば、非イオン界面活性剤を有効成分とする消泡剤が挙げられる。

[0046] リグニン誘導体化合物の調製においては、反応を安定に進行させることが好ましい。そのために、溶液重合により反応させる場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を、好ましくは5 ppm以下、より好ましくは0.01～4 ppm、さらに好ましくは0.01～2 ppm、さらにより好ましくは0.01～1 ppmの範囲に調節し得る。溶存酸素濃度の調節は、反応槽で行ってもよく、反応前に予め済ませてよい。

[0047] 反応の進行は、粘度の明確な増大によって特徴付けられる。所望の粘度に達した時に、冷却又は中和によって反応を停止すればよい。

[0048] リグニン誘導体化合物の調製において、縮合粘度と縮合時間をコントロールするために水の添加調整を行ってもよい。また、反応中のpHを適当な数値となるように調整してもよい。反応は、通常、酸性条件下で行う。スルホ基を有する芳香族化合物及びこれに含まれる未反応の酸により反応系がすでに酸性の場合、このまま酸性領域で反応を行えばよい。また、反応系が酸性ではない場合、予め塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒を加えて反応を行ってもよい。好ましい酸は、硫酸であるが、上記具体例以外でもよく、限定されない。

[0049] 芳香族系水溶性化合物の反応率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは60%以上であり、さらに好ましくは70%以上である。該反応率

が50%以上であることにより、得られるリグニン誘導体の分散性が良好に発揮され得る。

[0050] 芳香族系水溶性化合物の反応率は、以下のようにして測定でき、後述の実施例でもこの方法で測定している。まず、GPC測定において、UV（検出波長280nm）を用いた場合の、反応前後のピーク面積を比較する。次に、反応前のピーク面積（すなわち、芳香族系水溶性化合物に相当するピークのピーク面積）を〔b〕、反応後のピーク面積を〔a〕とした場合に、反応率を式： $(〔b〕 - 〔a〕) / 〔b〕$ で算出し得る。GPCの測定条件は、前述の重量平均分子量測定の際のGPCの条件と同様の条件を利用できる。

[0051] 縮合反応終了後の反応溶液を、8.0～13.0のpH条件下で60～120℃の温度での熱による処理、中和処理、反応溶液のpHを調整（例えば、1.0～4.0、好ましくは1.5～2.0まで低下）して反応生成物を固体として沈殿させる処理等の後処理に付することが好ましい。後処理は、通常、10分～3時間程度連続して行われる。これにより反応溶液のアルデヒド含有量（例えば、ホルムアルデヒド含有量）を著しく低減し得る。上記のいわゆるカニッツァロ反応による遊離ホルムアルデヒドの除去に加え又はこれに替えて、当然ながら、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂及びフェノール-ホルムアルデヒド樹脂の化学分野で既知の、過剰のホルムアルデヒドを低減させる他の方法を行ってもよい。このような方法としては、例えば、ホルムアルデヒド吸収剤の添加（亜硫酸水素ナトリウムの少量添加、過酸化水素の添加）が挙げられる。

[0052] 反応溶液のpHを調整して反応生成物を固体として沈殿させる処理の場合、次いで、上清の塩水溶液を分離除去する。そして、残存する大半が塩不含である遊離反応生成物を、所望の固体濃度が得られるような量の水にて再度溶解してリグニン誘導体を取得できる。

[0053] 中和処理は、反応生成物及び触媒を中和できる中和剤を用いて行うことができる。中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、 $Ba(OH)_2$ 等の塩基性化合物その塩及び水酸化物を含む）が挙げられる。

これにより、可溶性の低い硫酸カルシウム、硫酸バリウムが遊離型の硫酸と共に形成され、石膏等の形態で沈殿する。そのため、その後の濾過により沈殿物を分離除去でき、塩不含のポリマーを得ることができる。さらに、透析又は限外濾過によって、望ましくない硫酸ナトリウムを分離除去してもよい。

[0054] 塩基性化合物の添加及び中和において、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、それらの水和物等の副生成物が生じる場合、反応後の加温状態で塩基性化合物を添加し、加温状態を保つことでその副生成物の除去性を向上させることが好ましい。加温は、40℃以上への加温が好ましい。加温状態の保持時間は、30分以上が好ましい。得られたリグニン誘導体化合物は、反応終了後、必要に応じて、濃度調整を行ってもよい。

[0055] [1. 6 帯電防止剤の任意成分]

帯電防止剤は、任意成分を含んでもよい。任意成分としては、リグニン誘導体化合物以外の帯電防止成分、溶剤、乳化剤（界面活性剤、濡れ剤：非イオン性、陰イオン性、両性、陽イオン性）、酸化防止剤、熱安定化剤、光安定化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、可塑剤、顔料、染料、染料分散剤、キレート剤、未反応の化合物（i）及び（i i）等が挙げられる。任意成分として未反応の化合物（i i）を含むことにより、帯電防止効果をさらに高めることができる。未反応の化合物（i i）の量は、リグニン誘導体化合物に占める構成単位（I I）の換算重量よりも少ない量が好ましく、3/7以下がより好ましい。また、任意成分として溶剤を含むことにより、基材への適用を容易に行うことができる。溶剤としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコールシクロヘキサン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類が挙げられる。

[0056] [2. 帯電防止剤の使用方法]

帯電防止剤は、樹脂の帯電防止に利用できる。樹脂に対し帯電防止効果を得る方法としては、例えば、基材（通常は、固体）の表面を処理する方法、

及び、帯電防止剤を、樹脂材料を含む樹脂基材に練り込む方法が挙げられる。

[0057] [2. 1 表面処理]

ー基材ー

帯電防止剤で基材表面を処理する場合、基材の基本材料としては、例えば、樹脂、シリコン等の無機材料、これらの組み合わせ等、帯電し得る材料であればよく、特に制限はない。樹脂材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含ハロゲン樹脂ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、スチレンと他のモノマーの共重合体（例えば、アクリロニトリルースチレン（AS）樹脂、アクリロニトリルーブタジエーンースチレン（ABS）樹脂）等のスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、不飽和ポリエステル等のポリエステル系樹脂、ポリアクリル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリジメチルシロキサン樹脂、これらの組み合わせが挙げられ、合成樹脂、天然樹脂のいずれでもよい。基材は、例えば、セルロース系材料（例えば、セルロース繊維、セルロースパウダー）、無機フィラー（例えば、カーボンファイバー、タルク、マイカ、酸化チタン、シリカ）、セメント等の基本材料以外の副材料、添加成分を含んでもよい。無機材料としては、例えば、アルミニウム、ニッケルチタン、ステンレス等の金属、半金属；シリコン；これらの酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物；ガラス、セラミックスが挙げられる。基材は、バイオマス度を有する（例えば、セルロース系材料、植物由来ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の植物由来樹脂を含む）材料より構成される基材でもよい。バイオマス度は、 ^{14}C の濃度であり

、加速器質量分析により測定できる。基材の形状は特に限定されず、例えば、成形体、フィルム、繊維、板、粒状などが挙げられる。

[0058] 基材としては、例えば、容器、フィルム、シート、圧延材料、織布、不織布、鋼板、塗料塗布面、粒子、ガラス製品（ガラス繊維、ガラスクロス、ガラステープ、ガラスマット）、木材、石材、瓦、コンクリートが挙げられる。代表的な基材の具体例としては、電子部材（例えば、家電製品、半導体輸送用トレイ）用の基材が挙げられる。

[0059] ー基材表面の処理ー

帯電防止剤で基材表面を処理する方法としては、例えば、基材表面の少なくとも一部に、帯電防止剤を含む被覆層、すなわち、上記共重合体を含む層を形成する方法が挙げられる。帯電防止剤を含む被覆層は、帯電防止層として機能し得る。従って、基材と被覆層とを含む積層材料は、被覆層による帯電防止効果が発揮され、静電気の発生を抑制できる。

[0060] 被覆層の厚みは、一律に規定することは困難であるが、一例をあげると、通常、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。上限は、通常、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。被覆層の厚さは一定でも、一定でなくともよい。被覆層を形成する部位は、基材表面の少なくとも一部であればよく、所望の部位を選択すればよい。例えば、基材が直方体形状（例えば、フィルム、シート）の場合、任意の一面又は複数面を選択できる。

[0061] 被覆方法としては、例えば、バーコート、スピンコート法、刷毛塗り、ロールコート、スプレーコート、スクリーン印刷法が挙げられるが、特に限定されない。基材、溶剤に応じて適宜選択できる。

[0062] [2. 2 練り込み]

ー樹脂材料ー

帯電防止剤を樹脂材料に練り込む場合、樹脂材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-

酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含ハロゲン樹脂ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、スチレンと他のモノマーの共重合体（例えば、アクリロニトリルースチレン（ＡＳ）樹脂、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン（ＡＢＳ）樹脂）等のスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、不飽和ポリエステル等のポリエステル系樹脂、ポリアクリル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリジメチルシロキサン樹脂、これらの組み合わせが挙げられ、合成樹脂、天然樹脂のいずれでもよい。樹脂基材は樹脂１種類でもよいし、２種類以上の樹脂の組み合わせでもよい。

[0063] 樹脂基材は、バイオマス度を有する樹脂基材でもよい。例えば、植物由来ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の植物由来樹脂材料を含む樹脂材料を含む樹脂基材が挙げられ、さらにセルロース成分を含ませることによってもバイオマス度を調整できる。バイオマス度は、 ^{14}C の濃度であり、加速器質量分析により測定できる。

[0064] ーセルロース系材料ー

樹脂基材は、セルロース系材料を含んでもよい。セルロース系材料を含む樹脂材料へ帯電防止剤を添加することにより、帯電防止効果とともにセルロース分散性の改善効果も期待できる。セルロース系材料としては、例えば、セルロースパウダー、セルロース繊維（セルロースナノファイバー、セルロースマイクロフィブリル）、パルプ、これらの変性物（例えば、酸化、エーテル化、リン酸エステル化等のエステル化、シランカップリング、フッ素化、カチオン化等の化学変性による変性物）が挙げられる。

[0065] セルロース系材料がセルロースパウダーである場合、平均粒子径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好

ましい。これにより、セルロースパウダーを反応系に添加する際、飛散を抑制し混合性を向上できる。上限は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。これにより、イオン複合体形成時の混練性、及び得られるイオン複合体の平滑性を維持できる。従って、セルロースパウダーの平均粒子径は、 $20\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $25\sim 80\mu\text{m}$ がより好ましく、 $30\sim 60\mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0066] 本明細書において、平均粒子径は、体積蓄積分布が50%のときの粒子径である。体積蓄積分布は、レーザー散乱法により求めることができる。測定装置、測定条件としては、以下の方法を例示できる。

・測定装置：レーザー回析式粒度分布測定装置（マスターサイザー3000、スペクトリス株式会社、マルバーンパナリティカル事業部）

・測定条件：3500rpmで攪拌されている水中の測定部に、散乱強度が10%程度になるように試料を添加して下記の条件で測定できる。

解析：汎用

解析感度：強調

光散乱モデル：Mie理論

[0067] セルロースパウダーの見掛比重は、 $0.1\text{g}/\text{mL}$ 以上が好ましく、 $0.15\text{g}/\text{mL}$ 以上がより好ましい。これにより、セルロースパウダーを反応系に添加する際の飛散による作業性の低下を抑制できる。上限は、 $0.6\text{g}/\text{mL}$ 以下が好ましく、 $0.45\text{g}/\text{mL}$ 以下がより好ましく、 $0.4\text{g}/\text{mL}$ 以下が更に好ましい。これにより、セルロースパウダーを反応系に添加する際の沈降の発生による分散性の低下を抑制できる。従って、 $0.1\sim 0.6\text{g}/\text{mL}$ の範囲が好ましく、 $0.1\sim 0.45\text{g}/\text{mL}$ の範囲がより好ましく、 $0.15\sim 0.4\text{g}/\text{mL}$ の範囲が更に好ましい。

[0068] 本明細書において、見掛比重は、単位体積（ 1mL ）あたりのセルロースパウダーの質量である。見掛比重の測定は、例えば、メスシリンダー（例えば、 100mL 容）に試料（例えば、 10g ）投入し、メスシリンダーの底を試料の高さが低下しなくなるまでたたき続けた後、平らになった表面の目盛

を読んで体積を測定し、試料の重量を体積で割ることにより算出できる。

[0069] ー他の添加成分ー

樹脂基材は、セルロース系材料以外の添加成分を含んでもよい。他の添加成分としては、例えば、酸化防止剤、防腐剤、安定剤、溶剤、無機フィラー（例えば、カーボンファイバー、タルク、マイカ、酸化チタン、シリカ）等の公知の樹脂用添加剤が挙げられ、特に限定されない。

[0070] ー使用量ー

練り込みの場合の帯電防止剤の使用量（樹脂基材（添加成分含む、以下同じ）の重量100重量%に対する共重合体の量）は、通常、1.0重量%以上、好ましくは1.5重量%以上又は2.0重量%以上、より好ましくは2.5重量%以上である。上限は、通常、80重量%以下、好ましくは75重量%以下、より好ましくは70重量%以下である。従って、通常、1.0～80重量%、好ましくは1.5～80重量%又は2.0～75重量%、より好ましくは2.5～70重量%である。

[0071] 樹脂基材がセルロース系材料を含む場合、セルロース系材料の含有量の樹脂基材の含有量に対する比率が、通常、5/95以上、好ましくは10/90以上、より好ましくは15/85以上である。上限は、通常、80/20以下、好ましくは75/25以下、より好ましくは70/30以下である。

[0072] 上記組成は、通常、組成物製造時の各成分の配合量と一致する。

[0073] ー練り込み方法ー

帯電防止剤の樹脂基材への練り込み（配合）方法は特に限定されず、通常使用されている任意の方法によることができる。練り込みの際は、必要に応じて混練機器を用いてもよい。練り込みの際、系内を加熱してもよく、加熱温度は、例えば100℃以上、好ましくは150℃以上である。上限は、通常、250℃以下、好ましくは200℃以下である。

[0074] ー樹脂組成物、成形品ー

帯電防止剤と樹脂基材を含む樹脂組成物は、帯電防止性を発揮でき、樹脂組成物を成形することにより、帯電防止効果の良好な成形品を得ることがで

きる。成形品の用途としては、例えば、電子部材（例えば、家電製品、半導体輸送用トレイ）が挙げられる。

実施例

[0075] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0076] 製造例 1（リグニンスルホン酸塩（a-1）の製造）

ラジアータパイン由来の木材を亜硫酸蒸解法に基づき、 SO_2 濃度 $4 \text{ g} / 100 \text{ mL}$ の亜硫酸マグネシウム溶液を用いて、 140°C 、 $\text{pH} 2$ にて 3 時間亜硫酸処理し、得られた組成物をろ過して得られたろ液を、水酸化ナトリウム水溶液にて $\text{pH} 5.0$ へ調整し、分画分子量 20,000 のポリスルホン系限外濾過膜を用いて濃縮し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リグニンスルホン酸塩（ナトリウム塩）（a-1）を得た。

[0077] 製造例 2（リグニンスルホン酸塩（a-2）の製造）

ラジアータパイン由来の木材を亜硫酸蒸解法に基づき、 SO_2 濃度 $4 \text{ g} / 100 \text{ mL}$ の亜硫酸マグネシウム溶液を用いて、 140°C 、 $\text{pH} 2$ にて 3 時間亜硫酸処理し、得られた組成物をろ過して得られたろ液を、水酸化ナトリウム水溶液にて $\text{pH} 12$ へ調整し、 140°C で 30 分間空気バブリングにて酸化処理し、70%硫酸にて $\text{pH} 3$ とし、固形物をろ過にて回収して、リグニンスルホン酸塩（ナトリウム塩）（a-2）を得た。

[0078] 製造例 3（リグニンスルホン酸塩（a-3）の製造）

ラジアータパイン由来の木材を亜硫酸蒸解法に基づき、 SO_2 濃度 $4 \text{ g} / 100 \text{ mL}$ の亜硫酸マグネシウム溶液を用いて、 140°C 、 $\text{pH} 2$ にて 3 時間亜硫酸処理し、得られた組成物へ、水酸化マグネシウム溶液を対固形分 9 wt % となるように添加し、 90°C にて 4 時間保持してアルカリ反応とした。次いで、酸素圧 200 kPa にて酸素を 2 時間吹き込んで酸素処理とし、 $\text{pH} 7.0$ へ調整し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥してリグニンスルホン酸塩（ナトリウム塩）（a-3）を得た。

[0079] 実施例 1

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-1) 65 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 100) 35 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1 時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-1) を得た。

[0080] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-1) に含まれる各構成単位の重量比率は、 $(I) / (II) = 65 / 35$ 、高分子量成分のピーク面積比は、93%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、80%、化合物 (b-1) の重量平均分子量は、40,000 であった (表 1)。

[0081] 実施例 2

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-1) 45 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 50) 55 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1 時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-2) を得た。

[0082] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-2) に含まれる各構成単位の重量比率は、 $(I) / (II) = 45 / 55$ 、高分子量成分のピーク面積比は、90%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、95%、化合物 (b-2) の重量平均分子量は、30,000 であった (表 1)。

[0083] 実施例 3

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-1) 30 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 25) 70 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-3) を得た。

[0084] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-3) に含まれる各構成単位の重量比率は、 $(I) / (II) = 30 / 70$ 、高分子量成分のピーク面積比は、94%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、80%、化合物 (b-3) の重量平均分子量は、55,000であった (表1)。

[0085] 実施例 4

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-2) 35 g、化合物 (ii) としてポリ (プロピレンオキサイド) モノフェニルエーテル (プロピレンオキサイドの平均付加モル数 100) 65 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-4) を得た。

[0086] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-4) に含まれる各構成単位の反応重量比率は、 $(I) / (II) = 35 / 65$ 、高分子量成分のピーク面積比は、92%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、70%、化合物 (b-4) の重量平均分子量は、80,000であった (表1)。

[0087] 実施例 5

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-3) 70 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 50) 30 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1 時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-5) を得た。

[0088] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-5) に含まれる各構成単位の反応重量比率は、 $(I) / (II) = 70 / 30$ 、高分子量成分のピーク面積比は、88%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、90%、化合物 (b-5) の重量平均分子量は、30,000 であった (表 1)。

[0089] 実施例 6

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-3) 20 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 50) 80 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1 時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-6) を得た。

[0090] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-6) に含まれる各構成単位の重量比率は、 $(I) / (II) = 20 / 80$ 、高分子量成分のピーク面積比は、86%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、90%、化合物 (b-6) の重量平均分子量は、90,000 であった (表 1)。

[0091] 実施例 7

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-1) 30 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 25) 65 g および p-ヒドロキシ安息香酸 5 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31%水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-7) を得た。

[0092] 得られたリグニン誘導体化合物に含まれる各構成単位の反応重量比率は、 $(I) / (II) = 30 / 70$ 、高分子量成分のピーク面積比は、93%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、95%、化合物 (b-7) の重量平均分子量は、65,000 であった (表1)。

[0093] 実施例 8

1 L セパラブルフラスコへ、水 200 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 (a-1) 70 g、化合物 (ii) としてポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 25) 25 g およびアニリンスルホン酸塩 5 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 10 g、72%硫酸 40 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 80 g、および 31%水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加し、1時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去して、リグニン誘導体化合物 (b-8) を得た。

[0094] 得られたリグニン誘導体化合物 (b-8) に含まれる各構成単位の反応重量比率は、 $(I) / (II) = 70 / 30$ 、高分子量成分のピーク面積比は、92%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、95%、化合物 (

b-8)の重量平均分子量は、25,000であった(表1)。

[0095] 比較例1

化合物(i)としてリグニンスルホン酸塩(a-1)のみを含有する水溶液を用いた(表1)。

[0096] 比較例2

化合物(ii)としてポリ(エチレンオキサイド)モノフェニルエーテル(エチレンオキサイドの平均付加モル数100)のみを含有する水溶液を用いた(表1)。

[0097] 比較例3

1Lセパラブルフラスコへ、水200g、化合物(i)としてリグニンスルホン酸塩(a-1)45g、化合物(ii)としてポリ(エチレンオキサイド)モノフェニルエーテル(エチレンオキサイドの平均付加モル数50)55gを投入し、室温にて10時間攪拌し、化合物(i)および化合物(ii)の混合物を得た。

[0098] 得られた混合物中の、化合物(i)と化合物(ii)の重量比率は、(i)/(ii)=45/55、高分子量成分のピーク面積比は、45%、化合物(i)の化合物(ii)との反応率は、0%であった。

[0099] [1. 表面処理における帯電防止効果]

[IPA分散体の調製(IPA溶解性の評価)]

実施例で得られたリグニン誘導体化合物の水溶液を、40℃で十分に送風乾燥し、得られた固形物10gと、IPA90gを混合し、50℃で1時間以上加温攪拌して、リグニン誘導体化合物のIPA分散体(固形分10%)を得た。比較例で得られたリグニン誘導体化合物又は混合物の水溶液に関しても同様の処理を行ったところ、比較例2においてはIPA分散体を得られたが、比較例1および比較例3においては、リグニン成分が析出し、IPA分散体を得られなかった(表1)。

[0100] [セルロース基材の作製]

セルロースパウダー(日本製紙製KCフロックW-100GK)約5gを

、平板プレス機にて5 MP aの圧力にて1分間圧延し、厚さ0.5 mmのセルロース基材とした。

[0101] 〔表面抵抗率測定用試験片の作製〕

共重合体の水溶液（固形分10%）、およびIPA溶液（固形分10%）を、マイヤーバーにて膜厚10 μ mとなるよう基材上に塗工した。用いた基材は以下のとおり。

・OPP：フタムラ化学製、膜厚60 μ m、寸法30 cm×10 cm、コロナ未処理面

・PET：東レ製ルミラー（登録商標）75T60、膜厚75 μ m、寸法30 cm×10 cm

・セルロース：上述の製法により得られたセルロースパウダーの圧延基材

[0102] 水溶液のサンプルは、いずれもプラスチック基材へ塗工すると、ハジキが生じたが、水溶液のサンプルをセルロース基材へ塗工した際は、ハジキなく塗工できた。別途、水溶液のサンプル10 gへ、濡れ剤としてサーフィノール（登録商標） ダイノール604（日信化学工業製、ノニオン系界面活性剤）を0.1 g添加し、プラスチック基材およびセルロース基材へ塗工したところ、ハジキなく塗工できた。また、IPA分散体は、いずれの基材に対してもハジキなく塗工できた。

[0103] 得られた塗工サンプルを、温度25℃、湿度50%環境下にて24時間静置して養生した。養生後の塗工フィルムにおける、塗工開始点から5 cm下の10 cmを切り取り、10 cm×10 cmの試験片を作製した。

[0104] 〔表面抵抗率の測定〕

高抵抗率計「ハイレスターUP」（日東電工製）を用いて、JIS K 6911に準じて測定を行った。上述の方法で作製した10 cm×10 cmの試験片を、温度25℃、湿度50%の条件下にて、測定テーブルとしてレジテーブルUFL（三菱化学製）のテフロン（登録商標）面上へ静置し、プローブとしてURSプローブ（三菱化学製）を用い、試験片の中央部へプローブを軽く押し当てて10秒後の測定値を記録した。上記の測定を、同サン

プルにつき、測定点が重ならないように計5回行い、平均値を表面抵抗率（ $\Omega/\text{sq.}$ ）とし、表面抵抗率を評価した（表1）。

[0105] [表1]

表1

	リガニン誘導体化合物				IPA 溶解性	分散媒	表面抵抗率(Ω/□)			
	化合物 I	化合物 II	重量比率 I/II	高分子量 面積比(%)			OPP	PET	セルロ ース	評価
実施 例 1	a-1	Ph(EO 100)	65/35	93	○	水	ハジキ	ハジキ	5.0× 10 ⁸	○
						水+ 濡れ剤	1.0× 10 ⁸	1.0× 10 ⁸		
						IPA	5.0× 10 ⁸	5.0× 10 ⁸	5.0× 10 ⁸	
実施 例 2	a-1	Ph(EO 50)	45/55	90	○	水	ハジキ	ハジキ	1.0× 10 ⁸	○
						水+ 濡れ剤	6.0× 10 ⁸	6.0× 10 ⁸		
						IPA	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁸	
実施 例 3	a-1	Ph(EO 25)	30/70	94	○	水	ハジキ	ハジキ	1.0× 10 ⁹	○
						水+ 濡れ剤	5.0× 10 ⁷	5.0× 10 ⁷		
						IPA	1.0× 10 ⁸	1.0× 10 ⁸	1.0× 10 ⁹	
実施 例 4	a-2	Ph(PO 100)	35/65	92	○	水	ハジキ	ハジキ	5.0× 10 ⁹	○
						水+ 濡れ剤	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁹		
						IPA	5.0× 10 ⁹	5.0× 10 ⁹	5.0× 10 ⁹	
実施 例 5	a-3	Ph(EO 50)	70/30	88	○	水	ハジキ	ハジキ	1.0× 10 ⁸	○
						水+ 濡れ剤	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁹		
						IPA	5.0× 10 ⁹	5.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁸	
実施 例 6	a-3	Ph(EO 50)	20/80	86	○	水	ハジキ	ハジキ	6.0× 10 ⁹	○
						水+ 濡れ剤	7.0× 10 ⁷	7.0× 10 ⁷		
						IPA	1.0× 10 ⁸	1.0× 10 ⁸	6.0× 10 ⁹	
実施 例 7	a-1	Ph(EO 25)+ PHB	30/70	93	○	水	ハジキ	ハジキ	1.0× 10 ⁹	○
						水+ 濡れ剤	7.0× 10 ⁷	7.0× 10 ⁷		
						IPA	1.0× 10 ⁸	1.0× 10 ⁸	1.0× 10 ⁹	
実施 例 8	a-1	Ph(EO 25)+ ANS	70/30	92	○	水	ハジキ	ハジキ	2.0× 10 ⁸	○
						水+濡 れ剤	2.0× 10 ⁹	2.0× 10 ⁹		
						IPA	5.0× 10 ⁹	5.0× 10 ⁹	2.0× 10 ⁸	

[0106]

[表2]

表 2

	リグニン誘導体化合物				IPA 溶解性	分散媒	表面抵抗率(Ω/□)			
	化合物 I	化合物 II	重 量 比 率 I/II	高分子量 面積比(%)			OPP	PET	セルロ ース	評 価
比較 例 1	a-1	-	100/0	-	×	水	ハジキ	ハジキ	5.0× 10 ¹²	×
						水+ 濡れ剤	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ¹²	
						IPA	—	—	—	
比較 例 2	-	Ph(EO 100)	0/100	-	○	水	ハジキ	ハジキ	5.0× 10 ¹²	×
						水+ 濡れ剤	5.0× 10 ⁸	5.0× 10 ⁸	3.0× 10 ¹²	
						IPA	1.0× 10 ⁹	1.0× 10 ⁹	5.0× 10 ¹³	
比較 例 3	a-1	Ph(EO 50)	45/55	45	×	水	ハジキ	ハジキ	5.0× 10 ¹²	×
						IPA	—	—	—	
基材単独							> 10 ¹³	> 10 ¹³	5.0× 10 ¹²	×

[0107] [表 1 及び 2 の脚注]

ー略号の定義ー

Ph (EO 25) : ポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 25)

Ph (EO 50) : ポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 50)

Ph (EO 100) : ポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数 100)

Ph (PO 100) : ポリ (プロピレンオキサイド) モノフェニルエーテル (プロピレンオキサイドの平均付加モル数 100)

PHB : p-ヒドロキシ安息香酸

ANS : アニリンスルホン酸

ー IPA 溶解性の評価基準ー

○ : 上記 IPA 分散体の作製試験において、リグニン成分の析出のない IPA 分散体 (固形分 10%) が得られた

×

× : 上記 IPA 分散体の作製試験において、リグニン成分が析出し、IPA 分散体 が得られなかった

—帯電防止性の評価基準—

○：水（セルロース基材の場合）又は水＋濡れ剤（OPP、PET基材の場合）と、IPA溶液との両方において、全基材上での表面抵抗率が 1.0×10^{10} 以下

×：水（セルロース基材の場合）又は水＋濡れ剤（OPP、PET基材の場合）、もしくはIPA溶液において、表面抵抗率が 1.0×10^{10} 超

[0108] 比較例1（リグニンスルホン酸単独）又は比較例3（リグニンスルホン酸とアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物の混合物）は、いずれもIPAへの溶解性が悪く、プラスチック基材への濡れ性が良好なアルコール分散体が得られなかった。また、比較例1（リグニンスルホン酸単独）、比較例2（アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物単独）、又は比較例3（リグニンスルホン酸とアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物の混合物）は、セルロース基材上へ塗工しても、表面抵抗率に大きな改善はみられなかった。

[0109] 一方で、実施例1～8（リグニン誘導体化合物）は、いずれもIPAへの溶解性が良好であり、かつ、プラスチック基材およびセルロース基材の双方において、表面抵抗率を大きく改善できた。

[0110] これらの結果は、本発明の帯電防止剤が、プラスチック基材、セルロース基材等種々の基材に対し十分な帯電防止性を付与でき、電子部品用製品、環境に配慮した製品に利用できることを示している。

[0111] [2. 練り込みによる帯電防止効果]

[混練基材の作製]

ポリプロピレン系樹脂ペレットとしてウィンテック（登録商標）WSX-03（日本ポリプロ製プロピレン－エチレン共重合体）と、セルロースパウダーとしてKCフロックW-100GK（日本製紙製）と、添加剤とを、固形分換算で計40gとなるように、ラボプラストミル（登録商標）（4M150；東洋精機製）にて、温度180℃、回転数150rpmにて5分間混練し、混練基材を得た。

[0112] 添加剤としては、以下に示すいずれか１種類を用いた。

- ・実施例及び比較例で作製したサンプル溶液
- ・相溶化剤用樹脂（ユーメックス１０１０、三洋化成製）
- ・帯電防止用樹脂（ペレスタット３００、三洋化成製）

添加剤が水分を含む場合、混練途中で完全に蒸発して系外へ放出された。

[0113] 得られた混練基材を、温度２００℃、圧力５ＭＰaにて１分間圧延し、約１０ｃｍ四方、および厚さが約１ｍｍであり、表面が平滑な試験片を得た。

[0114] 〔セルロース分散性の評価〕

得られた試験片を顕微鏡観察し、長さ２．５ｍｍ以上、かつアスペクト比１００以上の物体を未混練のセルロース繊維とした。観察条件は以下のとおりとした。

- ・視野８ｍｍ四方、倍率３５倍、分解能５．２μmにて観察。
- ・試験片上の異なる部位を計５回観測し、観測された未混練のセルロース繊維を計測した。

[0115] 評価基準は以下のとおりとした。

- ・「○」 計５回の観測で、未混練のセルロース繊維の数が０である。
- ・「△」 観測のうち１～３回において、未混練のセルロース繊維が１本以上３本以下観測される。
- ・「×」 観測のうち１～３回において、未混練のセルロース繊維が３本以上観測される、もしくは、観測のうち３回以上において、未混練のセルロース繊維が１本以上観測される。

[0116] 〔表面抵抗率の測定〕

高抵抗率計「ハイレスターＵＰ」（三菱化学製）を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６９１１に準じて測定を行った。混練基材より作製した試験片を、温度２５℃、湿度５０％の条件下にて、測定テーブルとしてレジテーブルＵＦＬ（三菱化学製）のテフロン（登録商標）面上へ静置し、プローブとしてＵＲＳプローブ（三菱化学製）を用い、試験片の中央部へプローブを軽く押し当てて１０秒後の測定値を記録した。上記の測定を、同サンプルにつき、測定点が

重ならないように計5回行い、平均値を表面抵抗率（ $\Omega/\text{sq.}$ ）とした。

[0117] 〔総合評価〕

セルロース分散性の評価、および表面抵抗率の測定結果を併せて、以下の基準より総合評価とした。

・「○」 セルロース分散性の評価が「○」、かつ表面抵抗率の測定値が 5.0×10^{12} 以下。

・「△」 セルロース分散性の評価が「△」、かつ表面抵抗率の測定値が 5.0×10^{12} 以下、もしくはセルロース分散性の評価が「○」であるが、表面抵抗率の測定値が $5.0 \times 10^{12} \sim 2.0 \times 10^{13}$ の範囲。

・「×」 セルロース分散性の評価が「×」、及び／又は表面抵抗率の測定値が 2.0×10^{13} を超える。

[0118] 総合評価が△以上で実用に足ると評価できる。

[0119] 得られた混練基材のセルロース分散性、表面抵抗率、および総合評価の結果を表3に示す。

[0120] [表3]

表3

添加剤種	コンポジット組成(wt%)			セルロース分散性	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	総合評価
	CP	PP	添加剤			
実施例 1	19.8	79.2	1	△	1.5×10^{13}	×
実施例 1	19.4	77.8	2.8	○	5.0×10^{12}	○
実施例 1	18.9	75.6	5.5	○	3.0×10^{12}	○
実施例 1	17.8	71.2	11	○	1.5×10^{12}	○
実施例 1	16.0	64.0	20	○	1.0×10^{12}	○
実施例 1	60.0	0.0	40	○	1.0×10^{12}	○
実施例 2	19.4	77.8	2.8	○	4.0×10^{12}	○
実施例 3	19.4	77.8	2.8	○	5.0×10^{12}	○
実施例 4	19.4	77.8	2.8	○	1.0×10^{12}	○
実施例 5	19.4	77.8	2.8	○	3.0×10^{12}	○
実施例 6	19.4	77.8	2.8	○	1.0×10^{11}	○
実施例 7	19.4	77.8	2.8	○	5.0×10^{11}	○
実施例 8	19.4	77.8	2.8	○	4.0×10^{12}	○
比較例 1	16.0	64.0	20.0	△	$> 10^{14}$	×
比較例 2	16.0	64.0	20.0	△	5.0×10^{13}	×
比較例 3	16.0	64.0	20.0	△	$> 10^{14}$	×
相溶化剤用樹脂	16.0	64.0	20.0	○	$> 10^{14}$	×
帯電防止用樹脂	16.0	64.0	20.0	×	2.0×10^{11}	×
なし	20.0	80.0	0	×	$> 10^{14}$	×

- [0121] 添加剤を用いない、セルロースとPPのみの混練基材では、セルロース分散性も表面抵抗率も実用に値しなかった。また、リグニンスルホン酸系化合物単体（比較例1）、アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物単体（比較例2）、リグニンスルホン酸系化合物単体およびアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物の混合物（比較例3）では、いずれもセルロース分散性と表面抵抗率の双方を実用レベルまで改善するには至らなかった。
- [0122] また、相溶化剤用添加剤のみでは、セルロース分散性は改善するものの、表面抵抗率は改善せず、また、帯電防止用添加剤のみでは、表面抵抗率は改善するものの、セルロース分散性は改善せず、両性能は両立できていなかった。
- [0123] 一方、実施例1～8の添加剤を添加すると、少量の配合量で、表面抵抗率の低下がみられ、既存の帯電防止用樹脂を上回るものも見られた。また、セルロースを含む基材へ適用した場合、各添加剤の配合量を高めるとセルロース分散性も確認できた。
- [0124] これらの結果は、本発明の組成物は、表面抵抗率を改善できること、樹脂組成物がセルロース成分を含む場合、セルロース分散性改善も期待できることから、電子部品用製品、環境に配慮した製品に利用できることを示している。

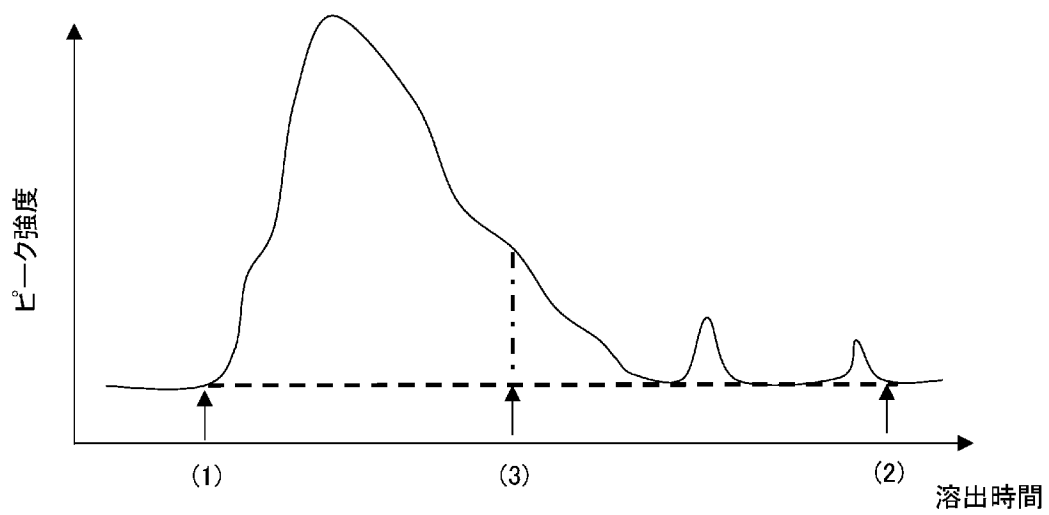
請求の範囲

- [請求項1] 下記構成単位（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を含むリグニン誘導体化合物を含む、帯電防止剤。
- （Ⅰ）：リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位
- （ⅠⅠ）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位
- [請求項2] アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキサイド平均付加モル数2.5以上のアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を含む、請求項1に記載の帯電防止剤。
- [請求項3] 構成単位（Ⅰ）の構成単位（ⅠⅠ）に対する重量比率（Ⅰ）／（ⅠⅠ）が、1／9.9～9.9／1である、請求項2に記載の帯電防止剤。
- [請求項4] 芳香族系水溶性化合物は、カルボキシル基を有する芳香族系化合物及び／又は、スルホ基を有する芳香族系化合物をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の帯電防止剤。
- [請求項5] 下記式で表されるリグニン誘導体化合物は高分子成分のピーク面積比が80%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の帯電防止剤。
- 高分子量成分のピーク面積比＝（GPCチャート（280nm）における高分子量成分の面積値）／（GPCチャート（280nm）における全成分の面積値）
- [請求項6] 樹脂用である、請求項1～5のいずれか1項に記載の帯電防止剤。
- [請求項7] 樹脂練り込み用又は表面処理用である、請求項6に記載の帯電防止剤。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の帯電防止剤、及び樹脂基材を含む、樹脂組成物。
- [請求項9] 樹脂基材100重量%に対する帯電防止剤の含有量が、1.5重量%以上である、請求項8に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 樹脂基材は、セルロース系材料をさらに含む、請求項8又は9に記載

載の樹脂組成物。

- [請求項11] 請求項 8 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の成形品。
- [請求項12] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の帯電防止剤を基材へ練り込む、もしくは基材表面に塗布することを含む、基材の処理方法。
- [請求項13] 基材が、セルロース系材料及び／又は樹脂材料を含む基材である、請求項 1 2 に記載の方法。

[図1]



リグニン誘導体化合物のGPCチャート(イメージ図)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 3/16</i> (2006.01)i; <i>C08H 7/00</i> (2011.01)i; <i>C08L 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 97/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/17</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/53</i> (2006.01)i FI: C09K3/16 102H; D06M15/17; D06M15/53; C08H7/00; C08L101/00; C08L1/00; C08L97/00 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) C09K3/16; C08H7/00; C08L1/00; C08L97/00; C08L101/00; D06M15/17; D06M15/53 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/039609 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 28 February 2019 (2019-02-28) claims, examples, paragraphs [0053]-[0055], [0065]	8-9, 11
A	claims, examples, paragraphs [0053]-[0055], [0065]	1-7, 10, 12-13
X	WO 2021/066166 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) claims, examples, paragraphs [0090]-[0092], [0102]	8-9, 11
A	claims, examples, paragraphs [0090]-[0092], [0102]	1-7, 10, 12-13
A	JP 2011-016741 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 27 January 2011 (2011-01-27) claims, examples	1-13
A	CN 106752105 A (ANHUI BEIMA SCIENCE & TECH CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) claims, examples	1-13
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 14 August 2024		Date of mailing of the international search report 03 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021834

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/039609	A1	28 February 2019	US 2020/0255465 A1 claims, examples, paragraphs [0086]-[0090], [0125] CN 110997759 A EP 3674352 A1	
WO	2021/066166	A1	08 April 2021	(Family: none)	
JP	2011-016741	A	27 January 2011	(Family: none)	
CN	106752105	A	31 May 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09K 3/16(2006.01)i; C08H 7/00(2011.01)i; C08L 1/00(2006.01)i; C08L 97/00(2006.01)i;
C08L 101/00(2006.01)i; D06M 15/17(2006.01)i; D06M 15/53(2006.01)i
FI: C09K3/16 102H; D06M15/17; D06M15/53; C08H7/00; C08L101/00; C08L1/00; C08L97/00

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））

C09K3/16; C08H7/00; C08L1/00; C08L97/00; C08L101/00; D06M15/17; D06M15/53

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

CAlplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
X	WO 2019/039609 A1（日本製紙株式会社） 28.02.2019（2019-02-28） 請求の範囲，実施例，[0053]-[0055]，[0065]	8-9, 11
A	請求の範囲，実施例，[0053]-[0055]，[0065]	1-7, 10, 12-13
X	WO 2021/066166 A1（日本製紙株式会社） 08.04.2021（2021-04-08） 請求の範囲，実施例，[0090]-[0092]，[0102]	8-9, 11
A	請求の範囲，実施例，[0090]-[0092]，[0102]	1-7, 10, 12-13
A	JP 2011-016741 A（日産化学工業株式会社） 27.01.2011（2011-01-27） 特許請求の範囲，実施例	1-13
A	CN 106752105 A（ANHUI BEIMA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.） 31.05.2017 （2017-05-31） 特許請求の範囲，実施例	1-13

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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抵触するものではなく、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
14. 08. 2024

国際調査報告の発送日
03. 09. 2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

小久保 敦規 4V 4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021834

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/039609	A1	28.02.2019	US 2020/0255465 A1 claims, examples, [0086]- [0090], [0125] CN 110997759 A EP 3674352 A1	
WO	2021/066166	A1	08.04.2021	(ファミリーなし)	
JP	2011-016741	A	27.01.2011	(ファミリーなし)	
CN	106752105	A	31.05.2017	(ファミリーなし)	