

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-209619

(P2013-209619A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/16 (2006.01)	C09K 3/16 102K	4J002
C08G 81/00 (2006.01)	C09K 3/16 101	4J031
C08L 101/02 (2006.01)	C09K 3/16 104	
	C09K 3/16 106A	
	C09K 3/16 102C	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-24722 (P2013-24722)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成25年2月12日 (2013.2.12)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-39537 (P2012-39537)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(32) 優先日	平成24年2月27日 (2012.2.27)	(72) 発明者	服部 真範
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止剤及び帯電防止性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】成形品の機械物性を損なうことなく、成形品に優れた永久帯電防止性を与える帯電防止剤及びこれを含有する帯電防止性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】疎水性ポリマー(a)のブロックと、結晶化温度が25以下であるオキシエチレン基含有ポリマー(b)のブロックとを構成単位とするブロックポリマー(A)を含有してなり、(A)の重量に基づくオキシエチレン基の割合が50～80重量%である帯電防止剤(Z)；及び前記帯電防止剤(Z)を熱可塑性樹脂(C)に含有させてなる帯電防止性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

疎水性ポリマー（a）のブロックと、結晶化温度が 25 以下であるオキシエチレン基含有ポリマー（b）のブロックとを構成単位とするブロックポリマー（A）を含有してなり、（A）の重量に基づくオキシエチレン基の割合が 50～80 重量％である帯電防止剤（Z）。

【請求項 2】

（A）が下記の（A1）及び／又は（A2）である請求項 1 に記載の帯電防止剤。

（A1）：（a）がポリアミド（a1）であって、（a1）と、（b）を反応させて得られるポリエーテルエステルアミド。

10

（A2）：（a）がポリオレフィン（a2）であって、（a2）のブロックと、（b）のブロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、イミド結合、ウレタン結合及びウレア結合からなる群から選ばれる 1 種以上の結合を介して結合した構造を有するブロックポリマー。

【請求項 3】

更に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩、4 級アンモニウム塩、界面活性剤、イオン性液体及び相溶化剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の帯電防止性向上剤（B）を含有させてなる請求項 1 又は 2 に記載の帯電防止剤。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の帯電防止剤を熱可塑性樹脂（C）に含有させてなる帯電防止性樹脂組成物。

20

【請求項 5】

更に、着色剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、相溶化剤及び充填剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤（D）を含有させてなる請求項 4 に記載の帯電防止性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の帯電防止性樹脂組成物を成形してなる帯電防止性樹脂成形品。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の成形品に塗装及び／又は印刷を施してなる成形物品。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、帯電防止剤及び帯電防止性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、熱可塑性樹脂組成物を成形して得られた成形品に優れた永久帯電防止性を付与する帯電防止剤及びこれを含有してなる帯電防止性樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、絶縁性の高い熱可塑性樹脂に永久帯電防止性を付与する方法としては、ポリエーテルエステルアミド（例えば特許文献 1 参照）やポリエーテル／ポリオレフィンブロックポリマー（例えば特許文献 2 参照）等の高分子型帯電防止剤を樹脂中に練り込む方法が知られている。

40

しかしながら、これらの高分子型帯電防止剤は帯電防止性が十分ではなく、成形品の機械特性が悪化するという課題があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開平 08 - 12755 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 278985 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

50

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、成形品の機械物性を損なうことなく、優れた永久帯電防止性を与える帯電防止剤及びこれを含有する帯電防止性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。即ち、本発明は、疎水性ポリマー（a）のブロックと、結晶化温度が25以下であるオキシエチレン基含有ポリマー（b）のブロックとを構成単位とするブロックポリマー（A）を含有してなり、（A）の重量に基づくオキシエチレン基の割合が50～80重量％である帯電防止剤（Z）；前記帯電防止剤と熱可塑性樹脂（C）を含有してなる帯電防止性樹脂組成物；前記組成物を成形してなる成形品；並びに、前記成形品に塗装及び／又は印刷を施してなる成形物品である。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の帯電防止剤及び帯電防止性樹脂組成物は、下記の効果を奏する。

- （1）本発明の帯電防止剤は、成形品に優れた永久帯電防止性を付与できる。
- （2）本発明の帯電防止性樹脂組成物を成形してなる成形品は、機械物性に優れる。

【 0 0 0 7 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[疎水性ポリマー（a）]

【 0 0 0 8 】

本発明における疎水性ポリマー（a）とは、 1×10^{11} ・cmを超える体積固有抵抗値を有するポリマーのことを意味する。具体的には、ポリアミド（a1）、ポリオレフィン（a2）及びポリアミドイミド（a3）等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。（a）のうち、帯電防止性の観点から好ましいのは、ポリアミド（a1）及びポリオレフィン（a2）である。

なお、本発明における体積固有抵抗値は、ASTM D257に準拠し、23、50％RHの雰囲気下で測定して得られた数値のことである。

【 0 0 0 9 】

ポリアミド（a1）としては、アミド形成性モノマー（ ）を開環重合又は重縮合したもの、及びジアミン（ ）とジカルボン酸（ ）の重縮合物等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

アミド形成性モノマー（ ）としては、ラクタム（ 1 - 1 ）及びアミノカルボン酸（ 1 - 2 ）等が挙げられる。

ラクタム（ 1 - 1 ）としては、炭素数4～20のラクタム（カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム及びウンデカノラクタム等）等が挙げられる。
アミノカルボン酸（ 1 - 2 ）としては、炭素数2～20のアミノカルボン酸（ - アミノカプロン酸、 - アミノエナント酸、 - アミノカプリル酸、 - アミノペラルゴン酸、 - アミノカプリン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミドデカン酸及びこれらの混合物等）等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

ジアミン（ ）としては、炭素数2～20の脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、1, 18 - オクタデカンジアミン及び1, 20 - エイコサンジアミン等）、炭素数5～20の脂環式ジアミン〔1, 3 - 又は1, 4 - シクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン及び2, 2 - ビス（4 - アミノシクロヘキシル）プロパン等〕、炭素数6～20の芳香族ジアミン〔p - フェレンジアミン、2, 4 - 又は2, 6 - トリレンジアミン及び2, 2 - ビス（4 - アミノフェニル）プロパン、p - 又はm - キシリレンジアミン、ビス（アミノエチル）ベンゼン、ビス（アミノプロピル）ベンゼン及びビス（アミノブチル）ベンゼン等〕等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

ジカルボン酸（ ）としては、炭素数 2 ～ 2 0 の脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸等）、炭素数 8 ～ 2 0 の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、2, 6 - 又は 2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、トリレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸及び 5 - スルホイソフタル酸アルカリ金属塩等）、炭素数 5 ～ 2 0 の脂環式ジカルボン酸（シクロプロパンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサレンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ジシクロヘキシル - 4, 4' - ジカルボン酸及びショウノウ酸等）等が挙げられる。

10

【 0 0 1 3 】

ポリアミド（ a 1 ）の具体的としては、ナイロン 6, 6、ナイロン 6, 9、ナイロン 6, 12、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 4, 6、ナイロン 6 とナイロン 6, 6 の共重合物、ナイロン 6 とナイロン 12 の共重合物、及びナイロン 6 とナイロン 6, 6 とナイロン 12 の共重合物等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

ポリオレフィン（ a 2 ）としては、カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 1 ）、水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 2 ）、アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 3 ）及びイソシアネート基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 4 ）、カルボキシル基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 5 ）、水酸基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 6 ）、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 7 ）、及びイソシアネート基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン（ a 2 - 8 ）等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、末端にカルボキシル基を有する（ a 2 - 1 ）及び（ a 2 - 5 ）である。

20

なお、本発明における末端とは、ポリマーを構成するモノマー単位の最も長い繰り返し構造（主鎖）が途切れる終端部を意味する。また、両末端とは、ポリマーの主鎖における両方の末端を意味し、片末端とは、ポリマーの主鎖におけるいずれか一方の末端を意味する。

【 0 0 1 5 】

（ a 2 - 1 ）としては、両末端が変性可能なポリオレフィンを主成分（好ましくは含有率 5 0 重量％以上、更に好ましくは 7 5 重量％以上、特に好ましくは 8 0 ～ 1 0 0 重量％）とするポリオレフィン（ a 2 - 0 1 ）の両末端にカルボキシル基を導入したもの；（ a 2 - 2 ）としては、（ a 2 - 0 1 ）の両末端に水酸基を導入したもの；（ a 2 - 3 ）としては、（ a 2 - 0 1 ）の両末端にアミノ基を導入したもの；並びに、（ a 2 - 4 ）としては、（ a 2 - 0 1 ）の両末端にイソシアネート基を導入したものをそれぞれ用いることができる。

30

【 0 0 1 6 】

（ a 2 - 5 ）～（ a 2 - 8 ）としては、ポリオレフィン（ a 2 - 0 1 ）に代えて、片末端が変性可能なポリオレフィンを主成分（好ましくは含有率 5 0 重量％以上、更に好ましくは 7 5 重量％以上、特に好ましくは 8 0 ～ 1 0 0 重量％）とするポリオレフィン（ a 2 - 0 2 ）の片末端に、カルボキシル基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基をそれぞれ導入したものをを用いることができる。

40

【 0 0 1 7 】

両末端が変性可能なポリオレフィンを主成分とするポリオレフィン（ a 2 - 0 1 ）には、炭素数 2 ～ 3 0 （好ましくは 2 ～ 1 2、更に好ましくは 2 ～ 1 0 ）のオレフィンの 1 種又は 2 種以上の混合物の（共）重合〔（共）重合は、重合又は共重合を意味する。以下同様。〕によって得られるポリオレフィン（重合法）及び減成されたポリオレフィン〔高分子量〔好ましくは数平均分子量（以下 M_n と略記する）5 0, 0 0 0 ～ 1 5 0, 0 0 0〕ポリオレフィンを機械的、熱的又は化学的に減成してなるもの（減成法）〕が含まれる。

50

これらのうち、カルボキシル基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基を導入する際の変性のし易さ及び入手のし易さの観点から好ましいのは、減成されたポリオレフィンであり、更に好ましいのは熱減成されたポリオレフィンである。前記熱減成によれば、後述のとおり1分子当たりの平均末端二重結合数が1.5～2個の低分子量ポリオレフィンが容易に得られ、前記低分子量ポリオレフィンはカルボキシル基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基等を導入して変性することが容易である。

【0018】

本発明におけるポリマーのMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定することができる。

装置（一例）：「HLC-8120」[東ソー（株）製]

カラム（一例）：「TSK gel GMHXL」[東ソー（株）製]（2本）

「TSK gel Multipore HXL-M」[東ソー（株）製]

（1本）

試料溶液：0.3重量%のオルトジクロロベンゼン溶液

溶液注入量：100 μl

流量：1 ml / 分

測定温度：135

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン（TSK standard POLYSTYRENE）12点（分子量：500、1,050、2,800、5,970、9,100、18,100、37,900、96,400、190,000、355,000、1,090,000、2,890,000）[東ソー（株）製]

【0019】

熱減成されたポリオレフィンとしては特に限定されないが、高分子量ポリオレフィンを、不活性ガス中で加熱して得られたもの（300～450 で0.5～10時間、例えば特開平3-62804号公報に記載の方法で得られたもの）、及び空気中で加熱することにより熱減成されたもの等が挙げられる。

【0020】

前記熱減成法に用いられる高分子量ポリオレフィンとしては、炭素数2～30（好ましくは2～12、更に好ましくは2～10）のオレフィンの1種又は2種以上の混合物の（共）重合体[Mnは好ましくは12,000～100,000、更に好ましくは15,000～70,000。メルトフローレート（以下MFRと略記する。単位はg/10min）は好ましくは0.5～150、更に好ましくは1～100。]等が挙げられる。ここでMFRとは、樹脂の溶融粘度を表す数値であり、数値が大きいほど溶融粘度が低いことを表す。MFRの測定方法はJIS K7210で規定した方法に準拠する。例えばポリプロピレンの場合は、230、荷重2.16 kgfの条件で測定される。

炭素数2～30のオレフィンとしては、炭素数2～30の - オレフィン及び炭素数4～30のジエンが挙げられる。

炭素数2～30の - オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-イコセン及び1-テトラコセン等が挙げられる。

炭素数4～30のジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン及び1,11-ドデカジエン等が挙げられる。

炭素数2～30のオレフィンのうち、分子量制御の観点から好ましいのは、エチレン、プロピレン、炭素数4～12の - オレフィン、ブタジエン、イソプレン及びこれらの混合物であり、更に好ましいのは、エチレン、プロピレン、炭素数4～10の - オレフィン、ブタジエン及びこれらの混合物、特に好ましいのはエチレン、プロピレン、ブタジエン及びこれらの混合物である。

【0021】

ポリオレフィン（a2-01）のMnは、後述する成形品の帯電防止性の観点から、好

10

20

30

40

50

ましくは 800 ~ 20,000 であり、更に好ましくは 1,000 ~ 10,000、特に好ましくは 1,200 ~ 6,000 である。

(a2-01) 中の末端二重結合の数は、成形品の帯電防止性の観点から好ましくは炭素数 1,000 個当たり 1 ~ 40 個であり、更に好ましくは 2 ~ 30 個、特に好ましくは 4 ~ 20 個である。

【0022】

(a2-01) 1 分子当たりの末端二重結合の平均数は、分子中の繰り返し構造のとりやすさ、成形品の帯電防止性及び後述するブロックポリマー (A) の熱可塑性の観点から、好ましくは 1.1 ~ 5 個であり、更に好ましくは 1.3 ~ 3 個、特に好ましくは 1.5 ~ 2.5 個、最も好ましくは 1.8 ~ 2.2 個である。

10

【0023】

熱減成法により低分子量ポリオレフィンを得る方法を用いると、 M_n 800 ~ 6,000 の範囲で、1 分子当たりの末端二重結合の平均数が 1.5 ~ 2 個の (a2-01) が容易に得られる [村田勝英、牧野忠彦、日本化学会誌、192 頁 (1975)]。

【0024】

片末端が変性可能なポリオレフィンを主成分とするポリオレフィン (a2-02) は、(a2-01) と同様にして得ることができ、(a2-02) の M_n は、後述する成形品の帯電防止性の観点から、好ましくは 2,000 ~ 50,000 であり、更に好ましくは 2,500 ~ 30,000、特に好ましくは 3,000 ~ 20,000 である。

(a2-02) の炭素数 1,000 個当たりの二重結合数は、成形品の帯電防止性及びブロックポリマー (A) の分子量制御の観点から、好ましくは 0.3 ~ 20 個であり、更に好ましくは 0.5 ~ 15 個、特に好ましくは 0.7 ~ 10 個である。

20

【0025】

(a2-02) 1 分子当たりの二重結合の平均数は、分子中の繰り返し構造のとりやすさ、成形品の帯電防止性及び後述するブロックポリマー (A) の熱可塑性の観点から、好ましくは 0.5 ~ 1.4 であり、更に好ましくは 0.6 ~ 1.3、特に好ましくは 0.7 ~ 1.2、最も好ましくは 0.8 ~ 1.1 である。

(a2-02) のうち、変性のしやすさの観点から好ましいのは、熱減成法により得られた低分子量ポリオレフィンであり、更に好ましいのは、熱減成法により得られた M_n が 3,000 ~ 20,000 のポリエチレン及び / 又はポリプロピレンである。

30

熱減成法により低分子量ポリオレフィンを得る方法を用いると、 M_n が 6,000 ~ 30,000 の範囲で、1 分子当たりの末端二重結合の平均数が 1 ~ 1.5 個の (a2-02) が得られる。

熱減成法で得られた低分子量ポリオレフィンは、前記末端二重結合の平均数を有することから、カルボキシル基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基等を導入して変性することが容易である。

【0026】

なお、(a2-01) 及び (a2-02) は、通常これらの混合物として得られるが、混合物をそのまま使用してもよく、精製分離してから使用してもよい。これらのうち、製造コスト等の観点から好ましいのは、混合物である。

40

【0027】

以下、ポリオレフィン (a2-01) の両末端にカルボキシル基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基を有する (a2-1) ~ (a2-4) について説明するが、ポリオレフィン (a2-02) の片末端にこれらの基を有する (a2-5) ~ (a2-8) については、(a2-01) を (a2-02) に置き換えたものについて、(a2-1) ~ (a2-4) と同様にして得ることができる。

【0028】

カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a2-1) としては、(a2-01) の末端を —COOH - 不飽和カルボン酸 (無水物) (—COOR - 不飽和カルボン酸、そのアルキル (炭素数 1 ~ 4) エステル又はその無水物を意味する。以下同様。) で変

50

性した構造を有するポリオレフィン (a 2 - 1 - 1)、(a 2 - 1 - 1) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 - 1 - 2)、(a 2 - 0 1) を酸化又はヒドロホルミル化により変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 - 1 - 3)、(a 2 - 1 - 3) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 - 1 - 4) 及びこれらの 2 種以上の混合物等が使用できる。

【0029】

(a 2 - 1 - 1) は、(a 2 - 0 1) を、 - 不飽和カルボン酸 (無水物) で変性することにより得ることができる。

変性に用いられる、 - 不飽和カルボン酸 (無水物) としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、モノ又はジカルボン酸のアルキル (炭素数 1 ~ 4) エステル及びモノ又はジカルボン酸の無水物が挙げられ、具体的には (メタ) アクリル酸 [(メタ) アクリル酸はアクリル酸又はメタアクリル酸を意味する。以下同様。]、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸ブチル、マレイン酸 (無水物)、マレイン酸ジメチル、フマル酸、イタコン酸 (無水物)、イタコン酸ジエチル及びシトラコン酸 (無水物) 等が挙げられる。

これらのうち、変性の容易さの観点から好ましいのは、ジカルボン酸、モノ又はジカルボン酸のアルキルエステル及びモノ又はジカルボン酸の無水物であり、更に好ましいのは、マレイン酸 (無水物) 及びフマル酸、特に好ましいのはマレイン酸 (無水物) である。

【0030】

変性に使用する、 - 不飽和カルボン酸 (無水物) の量は、ポリオレフィン (a 2 - 0 1) の重量に基づき、分子中の繰り返し構造のとりやすさ、成形品の帯電防止性及び後述する帯電防止性樹脂組成物へのブロックポリマー (A) の分散性の観点から、好ましくは 0.5 ~ 40 重量% であり、更に好ましくは 1 ~ 30 重量%、特に好ましくは 2 ~ 20 重量% である。

、 - 不飽和カルボン酸 (無水物) による変性は、例えば、(a 2 - 0 1) の末端二重結合に、溶液法又は溶融法のいずれかの方法で、 - 不飽和カルボン酸 (無水物) を付加反応 (エン反応) させることにより行うことができ、反応温度は、好ましくは 170 ~ 230 である。

【0031】

(a 2 - 1 - 1) は、(a 2 - 1) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性することにより得ることができる。

二次変性に用いるラクタムとしては、炭素数 6 ~ 12 (好ましくは 6 ~ 8、更に好ましくは 6) のラクタム等が挙げられ、具体的には、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム及びウンデカノラクタム等が挙げられる。

アミノカルボン酸としては、炭素数 2 ~ 12 (好ましくは 4 ~ 12、更に好ましくは 6 ~ 12) のアミノカルボン酸等が挙げられ、具体的には、アミノ酸 (グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン及びフェニルアラニン等)、 - アミノカブロン酸、 - アミノエナント酸、 - アミノカプリル酸、 - アミノペラルゴン酸、 - アミノカプリン酸、11 - アミノウンデカン酸及び 12 - アミノドデカン酸等が挙げられる。

ラクタム及びアミノカルボン酸のうち好ましいのは、カプロラクタム、ラウロラクタム、グリシン、ロイシン、 - アミノカプリル酸、11 - アミノウンデカン酸及び 12 - アミノドデカン酸であり、更に好ましいのは、カプロラクタム、ラウロラクタム、 - アミノカプリル酸、11 - アミノウンデカン酸及び 12 - アミノドデカン酸、特に好ましいのはカプロラクタム及び 12 - アミノドデカン酸である。

【0032】

二次変性に用いるラクタム又はアミノカルボン酸の使用量は、被変性物 (a 2 - 1) の重量に基づいて、分子中の繰り返し構造のとりやすさ、成形品の帯電防止性及びブロックポリマー (A) の熱可塑性の観点から、好ましくは 0.5 ~ 200 重量% であり、更に好ましくは 1 ~ 150 重量%、特に好ましくは 2 ~ 100 重量% である。

【0033】

(a 2 - 1 - 3) は、(a 2 - 0 1) を酸素及び/又はオゾンにより酸化する方法 (酸

10

20

30

40

50

化法)、又はオキシ法によるヒドロホルミル化によりカルボキシル基を導入することにより得ることができる。

酸化法によるカルボキシル基の導入は、公知の方法、例えば米国特許第3,692,877号明細書記載の方法で行うことができる。ヒドロホルミル化によるカルボキシル基の導入は、公知を含む種々の方法、例えば、Macromolecules、Vol.31、5943頁記載の方法で行うことができる。

(a2-1-4)は、(a2-1-3)をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性することにより得ることができる。

ラクタム及びアミノカルボン酸としては、前記(a2-1)の二次変性に用いられるラクタム及びアミノカルボン酸として例示されたものと同様のものが挙げられ、好ましい範囲、使用量も同様である。

【0034】

(a2-1)のMnは、耐熱性及び後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは800~25,000であり、更に好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは2,500~10,000である。

また、(a2-1)の酸価は、(b)との反応性及びブロックポリマー(A)の熱可塑性の観点から、好ましくは4~280mg KOH/g、更に好ましくは4~100mg KOH/g、特に好ましくは5~50mg KOH/gである。

【0035】

水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-2)としては、前記カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-1)を、水酸基を有するアミンで変性したヒドロキシル基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。

変性に使用できる水酸基を有するアミンとしては、炭素数2~10の水酸基を有するアミンが挙げられ、具体的には2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール及び3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノールが挙げられる。

これらのうち、変性の容易さの観点から好ましいのは、炭素数2~6の水酸基を有するアミン(2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール及び6-アミノヘキサノール等)であり、更に好ましいのは2-アミノエタノール及び4-アミノブタノール、特に好ましいのは2-アミノエタノールである。

【0036】

変性に用いる水酸基を有するアミンの量は、被変性物(a2-1)の重量に基づいて、分子中の繰り返し構造のとりやすさ、成形品の帯電防止性及び後述する帯電防止性樹脂組成物へのブロックポリマー(A)の分散性、成形品の機械物性の観点から、好ましくは、0.5~50重量%であり、更に好ましくは1~40重量%、特に好ましくは2~30重量%である。

(a2-2)のMnは、耐熱性及び後述する親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは800~25,000であり、更に好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは2,500~10,000である。

(a2-2)の水酸基価は、(b)との反応性及びブロックポリマー(A)の熱可塑性の観点から、好ましくは4~280mg KOH/gであり、更に好ましくは4~100mg KOH/g、特に好ましくは5~50mg KOH/gである。

【0037】

アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-3)としては、前記カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-1)を、ジアミン(Q1)で変性したアミノ基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。

10

20

30

40

50

ジアミン (Q1) としては、炭素数 2 ~ 12 のジアミン等が使用でき、具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン及びデカメチレンジアミン等が挙げられる。

これらのうち、変性の容易さの観点から好ましいのは、炭素数 2 ~ 8 のジアミン (エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン及びオクタメチレンジアミン等) であり、更に好ましいのはエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン、特に好ましいのはエチレンジアミンである。

【0038】

(a2-1) の変性に用いる (Q1) の量は、分子中の繰り返し構造のとりやすさ、成形品の帯電防止性及び帯電防止性樹脂組成物へのブロックポリマー (A) の分散性、成形品の機械物性の観点から、(a2-1) の重量に基づいて、好ましくは 0.5 ~ 50 重量% であり、更に好ましくは 1 ~ 40 重量%、特に好ましくは 2 ~ 30 重量% である。なお、(Q1) による (a2-1) の変性は、ポリアミド (イミド) 化を防止する観点から、(a2-1) の重量に基づいて、好ましくは 0.5 ~ 1,000 重量%、更に好ましくは 1 ~ 500 重量%、特に好ましくは 2 ~ 300 重量% の (Q1) を使用した後、未反応の (Q1) を減圧下、120 ~ 230 で除去する方法が好ましい。

10

【0039】

(a2-3) の Mn は、耐熱性及び後述する親水性ポリマー (b) との反応性の観点から、好ましくは 800 ~ 25,000 であり、更に好ましくは 1,000 ~ 20,000、特に好ましくは 2,500 ~ 10,000 である。

20

(a2-3) のアミン価は、(b) との反応性及びブロックポリマー (A) の熱可塑性の観点から、好ましくは 4 ~ 280 mg KOH / g であり、更に好ましくは 4 ~ 100 mg KOH / g、特に好ましくは 5 ~ 50 mg KOH / g である。

【0040】

イソシアネート基を両末端に有するポリオレフィン (a2-4) としては、(a2-2) をポリ (2 ~ 3 又はそれ以上) イソシアネート (以下 PI と略記する) で変性したイソシアネート基を有するポリオレフィン及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

PI としては、炭素数 (NCO 基中の炭素原子を除く。以下同様。) 6 ~ 20 の芳香族 PI、炭素数 2 ~ 18 の脂肪族 PI、炭素数 4 ~ 15 の脂環式 PI、炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族 PI、これらの PI の変性体及びこれらの 2 種以上の混合物が含まれる。

30

【0041】

芳香族 PI としては、1,3-又は 1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は 2,6-トリレンジイソシアネート (TDI)、粗製 TDI、2,4'-又は 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び 1,5-ナフチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0042】

脂肪族 PI としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス (2-イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート及び 2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

40

【0043】

脂環式 PI としては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート (水添 MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添 TDI)、ビス (2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート及び 2,5-又は 2,6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

50

【 0 0 4 4 】

芳香脂肪族 P I としては、m - 又は p - キシリレンジイソシアネート (X D I) 及び、
, , , - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (T M X D I) 等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

P I の変性体としては、ウレタン変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体及びウレトジオン変性体等が挙げられる。

P I のうち好ましいのは、T D I、M D I 及び H D I であり、更に好ましいのは H D I である。

【 0 0 4 6 】

P I と (a 2 - 2) との反応は、通常のウレタン化反応と同様の方法で行うことができる。

P I と (a 2 - 2) とのモル当量比 (N C O / O H) は、好ましくは 1 . 8 / 1 ~ 3 / 1 であり、更に好ましくは 2 / 1 である。

ウレタン化反応を促進するために、必要によりウレタン化反応に通常用いられる触媒を使用してもよい。触媒としては、金属触媒 { 錫触媒 [ジブチルチンジラウレート及びスタナスオクトエート等]、鉛触媒 [2 - エチルヘキサン酸鉛及びオクテン酸鉛等]、その他の金属触媒 [ナフテン酸金属塩 (ナフテン酸コバルト等) 及びフェニル水銀プロピオン酸塩等] } ; アミン触媒 { トリエチレンジアミン、ジアザビスクロアルケン [1 , 8 - ジアザビスクロ [5 , 4 , 0] ウンデセン - 7 等]、ジアルキルアミノアルキルアミン (ジメチルアミノエチルアミン及びジメチルアミノオクチルアミン等)、複素環式アミノアルキルアミン [2 - (1 - アジリジニル) エチルアミン及び 4 - (1 - ピペリジニル) - 2 - ヘキシルアミン等] の炭酸塩又は有機酸 (ギ酸等) 塩、N - メチル又はエチルモルホリン、トリエチルアミン及びジエチル - 又はジメチルエタノールアミン等 } ; 及びこれらの 2 種以上の併用系が挙げられる。

触媒の使用量は、P I 及び (a 2 - 2) の合計重量に基づいて、好ましくは 3 重量 % 以下であり、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 2 重量 % である。

【 0 0 4 7 】

(a 2 - 4) の M n は、耐熱性及び後述する親水性ポリマー (b) との反応性の観点から、好ましくは 8 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 であり、更に好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0、特に好ましくは 2 , 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 である。

【 0 0 4 8 】

ポリアミドイミド (a 3) としては、前記アミド形成性モノマー () と、() と少なくとも 1 個のイミド環を形成し得る 3 価又は 4 価の芳香族ポリカルボン酸若しくはその無水物 () を構成単量体とする重合体、及びこれらの混合物が含まれる。

【 0 0 4 9 】

() としては、3 価カルボン酸 [単環 3 価カルボン酸 (トリメリット酸等)、多環 3 価カルボン酸 (1 , 2 , 5 - 又は 2 , 6 , 7 - ナフタレントリカルボン酸、3 , 3 ' , 4 - ビフェニルトリカルボン酸、ベンゾフェノン - 3 , 3 ' , 4 - トリカルボン酸、ジフェニルスルホン - 3 , 3 ' , 4 - トリカルボン酸及びジフェニルエーテル - 3 , 3 ' , 4 - トリカルボン酸等) 及びこれらの無水物] 及び 4 価カルボン酸 [単環 4 価カルボン酸 (ピロメリット酸等)、多環 4 価カルボン酸 (ビフェニル - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラカルボン酸、ベンゾフェノン - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラカルボン酸、ジフェニルスルホン - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラカルボン酸及びジフェニルエーテル - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラカルボン酸等)、及びこれらの無水物] が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ポリアミドイミド (a 3) の製造法としては、ポリアミド (a 1) の場合と同様に、前記ジアミン () 及び前記ジカルボン酸 () のうちから選ばれる 1 種又は 2 種以上を分子量調整剤として使用し、その存在下に前記アミドイミド形成性モノマーを開環重合又は重縮合させる方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

分子量調整剤の使用量は、アミドイミド形成性モノマー及び分子量調整剤の合計重量に基づいて、帯電防止性及び成形品の耐熱性の観点から、好ましくは2～80重量%であり、更に好ましくは4～75重量%である。

【0051】

(a3)のMnは、成形性及び帯電防止剤の製造上の観点から、好ましくは200～5,000であり、更に好ましくは500～4,000である。

【0052】

疎水性ポリマー(a)のMnは、ブロックポリマー(A)の分散性、成形品の機械物性の観点から、好ましくは200～25,000であり、更に好ましくは500～20,000、特に好ましくは1,000～15,000である。

10

【0053】

[オキシエチレン基含有ポリマー(b)]

本発明におけるオキシエチレン基含有ポリマー(b)は、結晶化温度が25以下である。(b)の結晶化温度は、帯電防止性の観点から好ましくは20以下であり、更に好ましくは15以下である。

(b)の結晶化温度は、例えば示差走査熱量計「ユニックス(登録商標)DSC7」(PERKIN-ELMER社製)を使用して測定することができ、(b)5mgを試料とし、10/分の等温速度で100から-80まで冷却したときに観測される結晶化温度を用いることができる。

【0054】

20

本発明におけるオキシエチレン基含有ポリマー(b)としては、ポリエーテルジオール(b1)、ポリエーテルジアミン(b2)及びポリエーテルジカルボン酸(b3)が挙げられる。

【0055】

ポリエーテルジオール(b1)としては、ジオール(b0)にアルキレンオキサイド(以下AOと略記する)を付加反応させることにより得られるものが挙げられ、具体的には一般式(1)で表されるものが挙げられる。



一般式(1)におけるE¹は、ジオール(b0)からすべての水酸基を除いた残基である。

30

ジオール(b0)としては、炭素数2～12の脂肪族2価アルコール、炭素数5～12の脂環式2価アルコール、炭素数6～18の芳香族2価アルコール及び3級アミノ基含有ジオール等が挙げられる。

炭素数2～12の脂肪族2価アルコールとしては、エチレングリコール(以下EGと略記する)、1,2-プロピレングリコール(以下PGと略記する)、1,4-ブタンジオール(以下1,4-BDと略記する)、1,6-ヘキサジオール(以下1,6-HDと略記する)、ネオペンチルグリコール(以下NPGと略記する)及び1,12-ドデカンジオールが挙げられる。

炭素数5～12の脂環式2価アルコールとしては、1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン及び1,5-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘプタン等が挙げられる。

40

炭素数6～18の芳香族2価アルコールとしては、単環芳香族2価アルコール(キシリレンジオール、ハイドロキノ、カテコール、レゾルシン、ウルシオール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタン及びジヒドロキシビフェニル等)及び多環芳香族2価アルコール(ジヒドロキシナフタレン及びビナフトール等)等が挙げられる。

3級アミノ基含有ジオールとしては、炭素数1～12の脂肪族又は脂環式1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、シクロプロピルアミン、1-プロピルアミン、2-プロピルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン及びドデシルアミン等)のビスヒドロキシアルキル化物及び炭素数6～12の芳香

50

族 1 級アミン（アニリン及びベンジルアミン等）のビスヒドロキシアルキル化物が挙げられる。

これらのうち、A O との反応性の観点から好ましいのは、炭素数 2 ~ 12 の脂肪族 2 価アルコール及び炭素数 6 ~ 18 の芳香族 2 価アルコールであり、更に好ましいのは E G 及びビスフェノール A である。

【0056】

一般式 (1) における R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基である。炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基としては、エチレン基、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレン基及び 1, 2 - 、1, 3 - 、1, 4 - 又は 2, 3 - ブチレン基等が挙げられる。

一般式 (1) における a 及び b は、それぞれ独立に 1 ~ 300 の数であり、好ましくは 2 ~ 250、更に好ましくは 10 ~ 100 である。

一般式 (1) における a、b がそれぞれ 2 以上の場合の R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよく、 $(OR^1)_a$ 、 $(R^2O)_b$ 部分はランダム結合でもブロック結合でもよい。

【0057】

ポリエーテルジオール (b1) は、ジオール (b0) に A O を付加反応させることにより製造することができる。

A O としては、炭素数 2 ~ 4 の A O [エチレンオキサイド (以下 E O と略記する)、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレンオキサイド (以下 P O と略記する)、1, 2 - 、1, 3 - 、1, 4 - 、2, 3 - 又はブチレンオキサイド (以下 B O と略記する)、及びこれらの 2 種以上の併用系が用いられるが、必要により他の A O [炭素数 5 ~ 12 の - オレフィンオキサイド、スチレンオキサイド及びエピハロヒドリン (エピクロロヒドリン等) 等] を少しの割合 (A O の全重量に基づいて 30 重量%以下) で併用することもできる。

2 種以上の A O を併用するときの結合形式は、ランダム結合、ブロック結合のいずれでもよい。A O として好ましいのは、E O と他の A O との併用である。

【0058】

A O の付加反応は、公知の方法、例えばアルカリ触媒の存在下、100 ~ 200 の温度で行なうことができる。

一般式 (1) で表されるポリエーテルジオール (b1) の重量に基づく、 $(OR^1)_a$ 及び $(R^2O)_b$ の含有率は、好ましくは 50 ~ 99.8 重量%であり、更に好ましくは 55 ~ 99.6 重量%、特に好ましくは 60 ~ 98 重量%である。

一般式 (1) における $(OR^1)_a$ 及び $(R^2O)_b$ の重量に基づくオキシエチレン基の含有率は、好ましくは 50 ~ 99.9 重量%であり、更に好ましくは 55 ~ 99.5 重量%、特に好ましくは 60 ~ 99 重量%、最も好ましくは 65 ~ 98.5 重量%である。

【0059】

ポリエーテルジアミン (b2) としては、ポリエーテルジオール (b1) の水酸基をアミノ基 (1 級又は 2 級アミノ基) に変性したものが挙げられる。

(b2) は、(b1) の両末端水酸基を種々の方法によりアミノ基に変えることにより、容易に得ることができる。

水酸基をアミノ基に変える方法としては、種々の方法、例えば、(b1) の水酸基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元してアミノ基とする方法 [例えば、(b1) とアクリロニトリルとを反応させ、得られるシアノエチル化物に水素添加する方法]、(b1) とアミノカルボン酸又はラクタムとを反応させる方法、及び (b1) とハロゲン化アミンをアルカリ条件下で反応させる方法等が挙げられる。

【0060】

ポリエーテルジカルボン酸 (b3) としては、ポリエーテルジオール (b1) の水酸基をカルボキシル基に変性したものが挙げられる。

(b3) は、(b1) の両末端水酸基を種々の方法によりカルボキシル基に変えることにより、容易に得ることができる。

水酸基をカルボキシル基に変える方法としては、種々の方法、例えば、(b1) の水酸基を酸化する方法 [例えば、(b1) を酸化クロムで酸化する方法] 等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

(b) の体積固有抵抗値は、帯電防止性の観点から好ましい上限は 10^{11} ・ c m、更に好ましくは 10^{10} ・ c m、特に好ましくは 10^9 ・ c m、成形品の機械物性の観点から好ましい下限は 10^5 ・ c m、更に好ましくは 10^6 ・ c m、特に好ましくは 10^7 ・ c m である。

また、(b) の M_n は、耐熱性及び (a) との反応性の観点から好ましくは 1 5 0 ~ 2 0 , 0 0 0、更に好ましくは 3 0 0 ~ 1 8 , 0 0 0、特に好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0、最も好ましくは 1 , 2 0 0 ~ 8 , 0 0 0 である。

【 0 0 6 2 】

[ブロックポリマー (A)]

本発明におけるブロックポリマー (A) は、疎水性ポリマー (a) のブロックと、オキシエチレン基含有ポリマー (b) のブロックとを構成単位とする。

(A) のうち、帯電防止性の観点から好ましいのは、下記の (A 1) 及び / 又は (A 2) である。

(A 1) : (a) がポリアミド (a 1) であり、(a 1) と (b) を反応させて得られるポリエーテルエステルアミド。

(A 2) : (a) がポリオレフィン (a 2) であって、(a 2) のブロックと、(b) のブロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、イミド結合、ウレタン結合及びウレア結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の結合を介して結合した構造を有するブロックポリマー。

【 0 0 6 3 】

(A) が複数の (b) のブロックを有する場合、(b) のブロックはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【 0 0 6 4 】

(A) を構成する (a) のブロックと、(b) のブロックの重量比は、帯電防止性の観点から、好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 5 0 / 5 0 であり、更に好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 4 0 / 6 0 である。

【 0 0 6 5 】

(A) の重量に基づくオキシエチレン基の割合は、帯電防止性の観点から、5 0 ~ 8 0 重量 % であり、好ましくは 5 5 ~ 7 5 重量 % である。

【 0 0 6 6 】

(A) を構成する (a) のブロックと、(b) のブロックとが結合した構造には、(a) - (b) 型、(a) - (b) - (a) 型、(b) - (a) - (b) 型及び [(a) - (b)] n 型 (n は平均繰り返し数を表す) が含まれる。

ブロックポリマー (A) の構造としては、導電性の観点から (a) と (b) とが繰り返し交互に結合した [(a) - (b)] n 型のものが好ましい。

[(a) - (b)] n 型の構造における n は、導電性及び成形品の機械物性の観点から、好ましくは 2 ~ 5 0 であり、更に好ましくは 2 . 3 ~ 3 0、特に好ましくは 2 . 7 ~ 2 0、最も好ましくは 3 ~ 1 0 である。 n は、ブロックポリマー (A) の M_n 及び 1H - N M R 分析により求めることができる。

【 0 0 6 7 】

(A) の M_n は、後述する成形品の機械物性及び帯電防止性の観点から、好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 であり、更に好ましくは 4 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、特に好ましくは 6 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 である。

【 0 0 6 8 】

(A) が、(a) のブロックと (b) のブロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合又はイミド結合を介して結合した構造を有するものである場合、下記の方法で製造することができる。

(a) と (b) を反応容器に投入し、攪拌下、反応温度 1 0 0 ~ 2 5 0 、圧力 0 . 0 0 3 ~ 0 . 1 M P a で、アミド化反応、エステル化反応又はイミド化反応で生成する水 (

10

20

30

40

50

以下生成水と略記する)を反応系外に除去しながら、1~50時間反応させる方法が挙げられる。(a)と(b)の重量比は、帯電防止性及び耐水性の観点から、15/85~50/50であり、更に好ましくは20/80~40/60である。

エステル化反応の場合、反応を促進させるために、(a)及び(b)の重量に基づいて、0.05~0.5重量%の触媒を使用することが好ましい。触媒としては、無機酸(硫酸及び塩酸等)、有機スルホン酸(メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びナフタレンスルホン酸等)及び有機金属化合物(ジブチルチンオキサイド、テトライソプロポキシチタネート、ビストリエタノールアミンチタネート及びシュウ酸チタン酸カリウム等)等が挙げられる。触媒を使用した場合は、エステル化反応終了後必要により触媒を中和し、吸着剤で処理して触媒を除去・精製することができる。生成水を反応系外に除去する方法としては、以下の方法が挙げられる。

10

(1)水と相溶しない有機溶媒(例えばトルエン、キシレン及びシクロヘキサン等)を使用して、還流下、有機溶媒と生成水とを共沸させて、生成水のみを反応系外に除去する方法。

(2)反応系内にキャリアガス(例えば空気、窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素等)を吹き込み、キャリアガスと共に生成水を反応系外に除去する方法。

(3)反応系内を減圧にして生成水を反応系外に除去する方法。

【0069】

(A)が、(a)のブロックと(b)のブロックとが、ウレタン結合又はウレア結合を介して結合した構造を有するものである場合、(A)の製造方法としては、(a)を反応容器に投入し、攪拌下30~100に加熱した後(b)を投入し、同温度で1~20時間反応させる方法が挙げられる。(a)と(b)の重量比は、帯電防止性及び耐水性の観点から、15/85~50/50であり、更に好ましくは20/80~40/60である。

20

反応を促進させるために、(a)及び(b)の重量に基づいて、0.001~5重量%の触媒を使用することが好ましい。触媒としては、有機金属化合物(ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、オクタン酸鉛及びオクタン酸ビスマス等)、3級アミン{トリエチレンジアミン、炭素数1~8のアルキル基を有するトリアルキルアミン(トリメチルアミン、トリブチルアミン、及びトリオクチルアミン等)、ジアザビスシクロアルケン類[1,8-ジアザビスシクロ[5,4,0]ウンデセン-7]等};及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

30

【0070】

[帯電防止剤(Z)]

本発明の帯電防止剤(Z)は、ブロックポリマー(A)を含有してなる。

本発明の帯電防止剤(Z)には、本発明の効果を阻害しない範囲で、更に帯電防止性向上剤(B)を含有させることができる。

帯電防止性向上剤(B)としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩(B1)、4級アンモニウム塩(B2)、界面活性剤(B3)及びイオン性液体(B4)等が挙げられる。(B1)~(B4)は2種以上を併用してもよい。

【0071】

40

アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩(B1)としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム及びカリウム等)又はアルカリ土類金属(マグネシウム及びカルシウム等)と、有機酸[炭素数1~7のモノ又はジカルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸及びコハク酸等)、炭素数1~7のスルホン酸(メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸等)及びチオシアン酸]との塩、及び前記有機酸と無機酸[ハロゲン化水素酸(塩酸及び臭化水素酸等)、過塩素酸、硫酸、硝酸及びリン酸等]の塩が挙げられる。

【0072】

4級アンモニウム塩(B2)としては、アミジニウム(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム等)又はグアニジウム(2-ジメチルアミノ-1,3,4-トリメチルイミダゾ

50

リニウム等)と、前記有機酸又は無機酸との塩が挙げられる。

【0073】

界面活性剤(B3)としては、公知の非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。

【0074】

イオン性液体(B4)としては、前記(B1)~(B3)を除く化合物であって、融点が100以下であり、構成するカチオン又はアニオンのうち少なくとも一つが有機物イオンであり、初期電導度が1~200mS/cm(好ましくは10~200mS/cm)である溶融塩が挙げられ、具体的にはWO95/15572公報に例示された溶融塩等が挙げられる。

10

【0075】

帯電防止剤(Z)の重量に基づく(B1)~(B4)それぞれの含有率は、帯電防止性及び析出せず良好な外観の樹脂成形品を与える観点から、好ましくは20重量%以下であり、更に好ましくは0.01~15重量%であり、特に好ましくは0.1~10重量%である。

(B1)~(B4)の2種以上を併用した場合の(B)の総含有率は、帯電防止性及び析出せず良好な外観の樹脂成形品を与える観点から、好ましくは20重量%以下であり、更に好ましくは0.01~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0076】

本発明の帯電防止剤(Z)に(B)を含有させる方法としては、ブロックポリマー(A)の製造時に(B)を含有させておく方法が更に好ましい。(B)を(A)の製造時に含有させる時期については特に制限はなく、重合前、重合時又は重合後のいずれでもよいが、重合前の原料に含有させるのが好ましい。

20

【0077】

[帯電防止性樹脂組成物]

本発明の帯電防止性樹脂組成物は、帯電防止剤(Z)を熱可塑性樹脂(C)に含有させてなる。

(C)としては、ポリフェニレンエーテル樹脂(C1)(PPE);ポリオレフィン樹脂(C2)[ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)及びエチレン-エチルアクリレート共重合樹脂等];ポリ(メタ)アクリル樹脂(C3)[ポリメタクリル酸メチル等];ポリスチレン樹脂(C4)[ビニル基含有芳香族炭化水素単独、及びビニル基含有芳香族炭化水素と、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル及びブタジエンからなる群から選ばれる1種以上とを構成単位とする共重合体;例えばポリスチレン(PS)、スチレン/アクリロニトリル共重合体(AN樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)及びスチレン/メタクリル酸メチル共重合体(MS樹脂)]等;ポリエステル樹脂(C5)[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、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリブチレンアジペート及びポリエチレンアジペート];ポリアミド樹脂(C6)[ナイロン66、ナイロン69、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン6/66及びナイロン6/12等];ポリカーボネート樹脂(C7)[ポリカーボネート及びポリカーボネート/ABSアロイ樹脂(PC/ABS)等];ポリアセタール樹脂(C8)、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

30

40

これらのうち、後述する成形品の機械物性及び(Z)の(C)への分散性の観点から好ましいのは、(C1)、(C2)、(C3)、(C4)及び(C7)である。

【0078】

帯電防止性樹脂組成物における(Z)の含有率は、成形品の帯電防止性及び機械物性の観点から、(C)の重量に基づいて好ましくは1~40重量%であり、更に好ましくは1.5~30重量%である。

【0079】

50

本発明の帯電防止性樹脂組成物組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で添加剤（D）を含有させることができる。（D）としては、着色剤（D1）、離型剤（D2）、酸化防止剤（D3）、難燃剤（D4）、紫外線吸収剤（D5）、抗菌剤（D6）、相溶化剤（D7）及び充填剤（D8）等が挙げられる。（D）は2種以上を併用してもよい。

【0080】

着色剤（D1）としては、無機顔料（白色顔料、コバルト化合物、鉄化合物及び硫化物等）、有機顔料（アゾ顔料及び多環式顔料等）及び染料（アゾ系、インジゴイド系、硫化系、アリザリン系、アクリジン系、チアゾール系、ニトロ系及びアニリン系等）等が挙げられる。

【0081】

離型剤（D2）としては、炭素数12～18の脂肪酸のアルキル（炭素数1～4）エステル（ステアリン酸ブチル等）、炭素数2～18の脂肪酸のグリコール（炭素数2～8）エステル（エチレングリコールモノステアレート等）、炭素数2～18の脂肪酸の多価（3価以上）アルコールエステル（硬化ヒマシ油等）及び流動パラフィン等が挙げられる。

【0082】

酸化防止剤（D3）としては、フェノール化合物〔単環フェノール（2，6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール等）、ビスフェノール〔2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）等〕及び多環フェノール〔1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン等〕等〕、硫黄化合物（ジラウリル-3，3'-チオジプロピオネート等）、リン化合物（トリフェニルホスファイト等）及びアミン化合物（オクチル化ジフェニルアミン等）等が挙げられる。

【0083】

難燃剤（D4）としては、ハロゲン含有難燃剤、窒素含有難燃剤、硫黄含有難燃剤、珪素含有難燃剤及びリン含有難燃剤等が挙げられる。

【0084】

紫外線吸収剤（D5）としては、ベンゾトリアゾール〔2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等〕、ベンゾフェノン（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等）、サリチレート（フェニルサリチレート等）及びアクリレート（2-エチルヘキシル-2-シアノ-3，3'-ジフェニルアクリレート等）等が挙げられる。

【0085】

抗菌剤（D6）としては、安息香酸、ソルビン酸、ハロゲン化フェノール、有機ヨウ素、ニトリル（2，4，5，6-テトラクロロイソフタロニトリル等）、チオシアノ（メチレンビスチアノシアネート等）、N-ハロアルキルチオイミド、銅剤（8-オキシキノリン銅等）、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、トリハロアリル、トリアゾール、有機窒素硫黄化合物（スラオフ39等）、4級アンモニウム化合物及びピリジン系化合物等が挙げられる。

【0086】

相溶化剤（D7）としては、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基及びポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる1種以上の官能基（極性基）を有する変性ビニル重合体（例えば、特開平3-258850号公報に記載の重合体、特開平6-345927号公報に記載のスルホン酸基を有する変性ビニル重合体及びポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体等）等が挙げられる。

【0087】

充填剤（D8）としては、無機充填剤（炭酸カルシウム、タルク及びクレー等）及び有機充填剤（尿素及びステアリン酸カルシウム等）等が挙げられる。

【0088】

熱可塑性樹脂（C）の重量に基づく（D）の合計含有率は、成形品の機械物性の観点から、好ましくは45重量%以下であり、更に好ましくは0.05～40重量%、特に好ま

10

20

30

40

50

しくは 0.05 ~ 3.5 重量%である。

熱可塑性樹脂 (C) の重量に基づく (D1) の含有率は、成形品の機械物性の観点から、好ましくは 0.1 ~ 3 重量%であり、更に好ましくは 0.2 ~ 2 重量%である。

熱可塑性樹脂 (C) の重量に基づく (D2)、(D3)、(D5) それぞれの含有率は、成形品の機械物性の観点から、好ましくは 0.01 ~ 3 重量%であり、更に好ましくは 0.05 ~ 1 重量%である。

熱可塑性樹脂 (C) の重量に基づく (D4)、(D6) それぞれの含有率は、成形品の機械物性の観点から、好ましくは 0.5 ~ 2.0 重量%であり、更に好ましくは 1 ~ 1.0 重量%である。

熱可塑性樹脂 (C) の重量に基づく (D7)、(D8) それぞれの含有率は、成形品の機械物性の観点から、好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量%であり、更に好ましくは 1 ~ 5 重量%である。

10

【0089】

本発明の帯電防止性樹脂組成物は、本発明の帯電防止剤 (Z)、熱可塑性樹脂 (C)、必要により (D) を溶融混合することにより得ることができる。溶融混合する方法としては、一般的にはペレット状又は粉体状にした各成分を、適切な混合機 (ヘンシェルミキサー (登録商標) 等) で混合した後、押出機で溶融混合してペレット化する方法が適用できる。

溶融混合時の各成分の添加順序には特に制限はないが、例えば、

[1] (Z) を溶融混合した後、(C)、必要により (D) を一括投入して溶融混合する方法。

20

[2] (Z) を溶融混合した後、(C) の一部をあらかじめ溶融混合して (Z) の高濃度組成物 (マスターバッチ樹脂組成物) を作製した後、残りの (C) 並びに必要に応じて (D)、を溶融混合する方法 (マスターバッチ法又はマスターペレット法)。

等が挙げられる。

[2] の方法におけるマスターバッチ樹脂組成物中の (Z) の濃度は、好ましくは 40 ~ 80 重量%であり、更に好ましくは 50 ~ 70 重量%である。

[1] 及び [2] の方法のうち、(Z) を (C) に効率的に分散しやすいという観点から、[2] の方法が好ましい。

【0090】

30

[帯電防止性樹脂成形品]

本発明の帯電防止性樹脂成形品は、本発明の帯電防止性樹脂組成物を成形して得られる。成形方法としては、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形 (キャスト法、テンター法及びインフレーション法等) 等が挙げられ、目的に応じて単層成形、多層成形又は発泡成形等の手段も取り入れた任意の方法で成形できる。

【0091】

本発明の成形品は、優れた機械物性及び永久帯電防止性を有すると共に、良好な塗装性及び印刷性を有し、成形品に塗装及び/又は印刷を施すことにより成形物品が得られる。成形品を塗装する方法としては、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装及び刷毛塗り等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

塗料としては、プラスチックの塗装に一般に用いられる塗料が使用でき、具体的にはポリエステルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料及びアクリルウレタン樹脂塗料等が挙げられる。

塗装膜厚 (乾燥膜厚) は、目的に応じて適宜選択することができるが通常 10 ~ 50 μm である。

【0092】

成形品又は成形品に塗装を施した面に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられる印刷法であればいずれも用いることができ、グラビア印刷、フレキソ印

50

刷、スクリーン印刷、パッド印刷、ドライオフセット印刷及びオフセット印刷等が挙げられる。

印刷インキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが使用でき、グラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、パッドインキ、ドライオフセットインキ及びオフセットインキ等が挙げられる。

【実施例】

【0093】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0094】

<製造例1> [ポリアミド(a1-1)の製造]

攪拌機、温度計、加熱冷却装置、窒素導入管及び減圧装置を備えたステンレス製耐圧反応容器に、
- カプロラクタム 173 重量部、テレフタル酸 33.2 重量部、酸化防止剤
[「イルガノックス 1010」、チバ・ジャパン(株)製] 0.4 重量部及び水 10 重量部を投入し、窒素置換後、密閉下、攪拌しながら 220℃ まで昇温し、同温度(圧力: 0.2 ~ 0.3 MPa)で 4 時間攪拌し、両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a1-1)を得た。(a1-1)の酸価は 111、Mn は 1,000 であった。

【0095】

<製造例2> [カルボキシル基を両末端に有するポリオレフィン(a2-1-1)の製造]

製造例1と同様の耐圧反応容器に、熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン[ポリプロピレン(MFR: 10 g/10 min)を 410 ± 0.1、窒素通気下(80 mL/分)に 16 分間熱減成して得られたもの。Mn: 3,400、炭素数 1,000 個当たりの二重結合数: 7.0、1 分子当たりの二重結合の平均数: 1.8、両末端変性可能なポリオレフィンの含有率: 90 重量%] 90 重量部、無水マレイン酸 10 重量部及びキシレン 30 重量部を投入し、均一に混合した後、窒素置換し、密閉下、攪拌しながら 200℃ まで昇温して溶融させ、同温度で 10 時間反応させた。次いで、過剰の無水マレイン酸とキシレンを、減圧下(0.013 MPa 以下)、200℃ で 3 時間かけて留去して、カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-1-1) 95 重量部を得た。(a2-1-1)の酸価は 27.5、Mn は 3,600 であった。

【0096】

<製造例3> [(a2-1-1)を二次変性して得られたポリオレフィン(a2-1-2)の製造]

製造例1と同様の耐圧反応容器に、(a2-1-1) 88 重量部及び 12-アミノドデカン酸 12 重量部を投入し、均一に混合後、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 200℃ まで昇温し、同温度で減圧下(0.013 MPa 以下) 3 時間反応させ、(a2-1-1)を二次変性して得られたポリオレフィン(a2-1-2) 96 重量部を得た。(a2-1-2)の酸価は 24.8、Mn は 4,000 であった。

【0097】

<製造例4> [ポリオレフィン(a2-1-2)の製造]

製造例2において、熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン 90 重量部及び無水マレイン酸 10 重量部を、熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン 80 重量部及び無水マレイン酸 20 重量部に変更した以外は製造例2と同様にして、カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-1-1) 92 重量部を得た。(a2-1-1)の酸価は 64.0、Mn は 1,700 であった。なお、前記の熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン(Mn: 1,500、炭素数 1,000 個当たりの二重結合数: 17.8、1 分子当たりの二重結合の平均数: 1.94、両末端変性可能なポリオレフィンの含有率: 98 重量%)は、エチレン/プロピレンランダム共重合体(エチレン基含有率: 3 重量%、MFR: 7 g/10 min)を 410 ± 0.1、18 分間熱減成して得られたものである。

10

20

30

40

50

次いで、製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、(a 2 - 1 - 1) 8 0 重量部及び 1 2 - アミノドデカン酸 2 0 重量部を投入し、均一に混合後、窒素ガス雰囲気下、撹拌しながら 2 0 0 まで昇温し、同温度で減圧下 (0 . 0 1 3 M P a 以下) 3 時間反応させ、(a 2 - 1 - 1) を二次変性して得られたポリオレフィン (a 2 - 1 - 2) 9 6 重量部を得た。(a 2 - 1 - 2) の酸価は 5 1 . 8、M n は 2 , 1 0 0 であった。

【 0 0 9 8 】

< 製造例 5 > [アミノ基を両末端に有する変性ポリオレフィン (a 2 - 3) の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、(a 2 - 1 - 1) 9 0 重量部及びビス (2 - アミノエチル) エーテル 1 0 重量部を投入し、窒素ガス雰囲気下、撹拌しながら 2 0 0 に昇温し、同温度で 2 時間反応させた。過剰のビス (2 - アミノエチル) エーテルを減圧下 (0 . 0 1 3 M P a 以下)、2 0 0 で 2 時間かけて留去し、アミノ基を両末端に有する変性ポリオレフィン (a 2 - 3) を得た。(a 2 - 3) のアミン価は 6 4 . 0、M n は 1 , 7 0 0 であった。

10

【 0 0 9 9 】

< 製造例 6 > [ブロックポリマー (A 1 - 1) の製造]

撹拌機、温度計及び加熱冷却装置を備えた反応容器に、(a 1 - 1) 1 0 0 重量部及びビスフェノール A の E O / P O ランダム付加物 (M n : 4 , 0 0 0、体積固有抵抗値 : $2 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、オキシエチレン基の割合 : 7 0 重量 %、結晶化温度 : 2 0) 3 9 6 重量部及び酢酸ジルコニル 0 . 6 重量部を投入し、撹拌しながら 2 4 0 に昇温し、減圧下 (0 . 0 1 3 M P a 以下) 同温度で 6 時間重合させて、粘稠なブロックポリマー (A 1 - 1) を得た。(A 1 - 1) の M n は 2 4 , 0 0 0、オキシエチレン基の割合は 5 6 重量 % であった。

20

【 0 1 0 0 】

< 製造例 7 > [ブロックポリマー (A 1 - 2) の製造]

製造例 6 において、ビスフェノール A の E O / P O ランダム付加物 3 9 6 重量部を、E O / T H F ランダム共重合体 (M n : 4 , 0 0 0、体積固有抵抗値 : $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、オキシエチレン基の割合 : 9 8 . 5 重量 %、結晶化温度 : 1 0) 3 9 6 重量部に変更した以外は製造例 6 と同様にして、ブロックポリマー (A 1 - 2) を得た。(A 1 - 2) の M n は 1 0 0 , 0 0 0、オキシエチレン基の割合は 7 9 重量 % であった。

30

【 0 1 0 1 】

< 製造例 8 > [ブロックポリマー (A 2 - 1) の製造]

製造例 6 と同様の反応容器に、(a 2 - 1 - 2) 1 0 0 重量部、E O / T H F ランダム共重合体 (M n : 4 , 7 0 0、体積固有抵抗値 : $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、オキシエチレン基の割合 : 9 8 . 5 重量 %、結晶化温度 : 1 0) 1 0 4 重量部、酸化防止剤「イルガノックス 1 0 1 0」0 . 3 重量部及び酢酸ジルコニル 0 . 5 重量部を投入し、撹拌しながら 2 2 0 に昇温し、減圧下 (0 . 0 1 3 M P a 以下) 同温度で 3 時間重合させて、粘稠なブロックポリマー (A 2 - 1) を得た。(A 2 - 1) の M n は 5 0 , 0 0 0、オキシエチレン基の割合は 5 0 重量 % であった。

【 0 1 0 2 】

< 製造例 9 > [ブロックポリマー (A 2 - 2) の製造]

製造例 8 において、E O / T H F ランダム共重合体 1 0 4 重量部を、E O / P O ブロック共重合体 (M n : 7 , 0 0 0、体積固有抵抗値 : $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、オキシエチレン基の割合 : 9 1 重量 %、結晶化温度 : 5) 1 5 5 重量部に変更した以外は、製造例 8 と同様にして、ブロックポリマー (A 2 - 2) を得た。(A 2 - 2) の M n は 3 0 , 0 0 0、オキシエチレン基の割合は 5 5 重量 % であった。

40

【 0 1 0 3 】

< 製造例 1 0 > [ブロックポリマー (A 2 - 3) の製造]

製造例 8 において、(a 2 - 1 - 2) 1 0 0 重量部及び E O / T H F ランダム共重合体 1 0 4 重量部を、(a 2 - 1 - 2) 1 0 0 重量部、E O / P O ランダム共重合体 (M n : 1 2 , 0 0 0、体積固有抵抗値 : $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、オキシエチレン基の割合 : 9

50

4重量%、結晶化温度：25) 554重量部に変更した以外は製造例8と同様にして、ブロックポリマー(A2-3)を得た。(A2-3)のMnは100,000、オキシエチレン基の割合は80重量%であった。

【0104】

<製造例11> [ブロックポリマー(A2-4)の製造]

製造例8において、(a2-1-2)100重量部及びEO/THFランダム共重合体104重量部を、(a2-3)100重量部、EO/POブロック共重合体(Mn:8,800、体積固有抵抗値： 1×10^7 ・cm、オキシエチレン基の割合：94重量%、結晶化温度：10) 503重量部及びドデカン二酸26重量部に変更した以外は製造例8と同様にして、ブロックポリマー(A2-4)を得た。(A2-4)のMnは10,000、オキシエチレン基の割合は75重量%であった。

10

【0105】

<製造例12> [ブロックポリマー(A2-5)の製造]

製造例8において、(a2-1-2)100重量部及びEO/THFランダム共重合体104重量部を、(a2-3)100重量部、EO/THFブロック共重合体(Mn:4,000、体積固有抵抗値： 1×10^8 ・cm、オキシエチレン基の割合：85重量%、結晶化温度：5) 110重量部、EO/POランダム共重合体(Mn:4,000、体積固有抵抗値： 2×10^8 ・cm、オキシエチレン基の割合：85重量%、結晶化温度：5) 124重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)19重量部に変更した以外は製造例8と同様にして、ブロックポリマー(A2-5)を得た。(A2-5)のMnは40,000、オキシエチレン基の割合は56重量%であった。

20

【0106】

<比較製造例1> [ブロックポリマー(A'1-1)の製造]

製造例6において、ビスフェノールAのEO/POランダム付加物396重量部を、ポリエチレングリコール(Mn:8,000、体積固有抵抗値： 1×10^7 ・cm、エチレンオキサイド単位：100重量%、結晶化温度：55) 790重量部に変更した以外は、製造例6と同様にして、ブロックポリマー(A'1-1)を得た。(A'1-1)のMnは30,000、オキシエチレン基の割合は89重量%であった。

【0107】

<比較製造例2> [ブロックポリマー(A'2-1)の製造]

製造例8において、EO/THFランダム共重合体104重量部を、EO/THFランダム共重合体(Mn:2,000、体積固有抵抗値： 1×10^7 ・cm、オキシエチレン基の割合：80重量%、結晶化温度：10) 45重量部に変更した以外は、製造例8と同様にして、ブロックポリマー(A'2-1)を得た。(A'2-1)のMnは30,000、オキシエチレン基の割合は25重量%であった。

30

【0108】

<比較製造例3> [ブロックポリマー(A'2-2)の製造]

製造例8において、(a2-1-2)100重量部及びEO/THFランダム共重合体104重量部を、(a2-1-2)100重量部、EO/POランダム共重合体(Mn:18,000、体積固有抵抗値： 1×10^8 ・cm、オキシエチレン基の割合：94重量%、結晶化温度：24) 831重量部に変更した以外は製造例8と同様にして、ブロックポリマー(A'2-2)を得た。(A'2-2)のMnは40,000、オキシエチレン基の割合は84重量%であった。

40

【0109】

<比較製造例4> [ブロックポリマー(A'1-2)の製造]

製造例6において、ビスフェノールAのEO/POランダム付加物396重量部を、EO/POランダム付加物(Mn:2,200、体積固有抵抗値： 2×10^7 ・cm、オキシエチレン基の割合：70重量%、結晶化温度：19) 220重量部に変更した以外は製造例6と同様にして、ブロックポリマー(A'1-2)を得た。(A'1-2)のMnは50,000、オキシエチレン基の割合は48重量%であった。

50

【 0 1 1 0 】

< 比較製造例 5 > [ブロックポリマー (A ' 2 - 3) の製造]

製造例 8 において、EO / THF ランダム共重合体 1 0 4 重量部を、EO / PO ランダム共重合体 (M n : 1 0 , 0 0 0 、体積固有抵抗値 : 1×10^7 ・ c m 、オキシエチレン基の割合 : 9 6 重量 % 、結晶化温度 : 2 7) 2 2 1 重量部に変更した以外は製造例 8 と同様にして、ブロックポリマー (A ' 2 - 3) を得た。(A ' 2 - 3) の M n は 1 0 0 , 0 0 0 、オキシエチレン基の割合は 6 6 重量 % であった。

【 0 1 1 1 】

< 実施例 1 ~ 1 1 、比較例 1 ~ 5 >

表 1 に示す配合組成 (重量部) に従って、配合成分をヘンシェルミキサーで 3 分間ブレンドした後、ベント付き 2 軸押出機にて、1 0 0 r p m 、2 0 0 、滞留時間 5 分の条件で熔融混練して、実施例 1 ~ 1 1 、比較例 1 ~ 5 の帯電防止剤 (Z - 1) ~ (Z - 1 1) 、(Z ' - 1) ~ (Z ' - 5) を得た。

10

【 0 1 1 2 】

表 1 中の記号の内容は以下の通りである。

(B - 1) : 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムドデシルベンゼンスルホン酸塩

(B - 2) : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩

(B - 3) : トリフルオロメタンスルホン酸リチウム塩

【 0 1 1 3 】

20

【表 1】

		実施例											比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
帯電防止剤		(Z-1)	(Z-2)	(Z-3)	(Z-4)	(Z-5)	(Z-6)	(Z-7)	(Z-8)	(Z-9)	(Z-10)	(Z-11)	(Z'-1)	(Z'-2)	(Z'-3)	(Z'-4)	(Z'-5)
配合組成 (重量部)	(A1-1)	100	97	97	97	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A1-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—
	(A2-1)	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A2-2)	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A2-3)	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A2-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—	—
	(A2-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—
	(A'1-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—	—
	(A'2-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—	—
	(A'2-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—	—
帯電防止性 向上剤(B)	(A'1-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	—
	(A'2-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97
	(B-1)	—	3	—	—	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(B-2)	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

< 実施例 12 ~ 28、比較例 6 ~ 16 >

表 2、3 に示す配合組成（重量部）に従って、配合成分をヘンシェルミキサーで 3 分間混合した後、ベント付き 2 軸押出機にて、100rpm、220℃、滞留時間 5 分の条件で溶融混練して実施例 12 ~ 28、比較例 6 ~ 16 の帯電防止性樹脂組成物を得た。

【0115】

表 2、3 中の記号の内容は以下の通りである。

(C-1) : 変性 PPE 樹脂「ノリル PPO534」(SABIC イノベーティブプラスチックジャパン合同会社製)

(C-2) : PP 樹脂「PM771M」[サンアロマー(株)製]

(C-3) : 耐衝撃性 PS 樹脂「HIPS 433」[PS ジャパン(株)製]

(C-4) : ABS 樹脂「セビアン 680SF」[ダイセルポリマー(株)製]

(D3) : 酸化防止剤「イルガノックス 1010」{テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン}[チバ・ジャパン(株)製]

(D7) : 相溶化剤「エポフレンド AT501」(エポキシ化ポリスチレンエラストマー)[ダイセル化学工業(株)製]

【0116】

得られた帯電防止性樹脂組成物を、射出成形機[「PS40E5ASE」、日精樹脂工業(株)製]を用い、シリンダー温度 310℃[(C-1) 使用の場合]又は 240℃[(C-2) ~ (C-4) 使用の場合]、金型温度 80℃で成形試験片を作製し、下記の性能試験により評価した。結果を表 2、3 に示す。

【0117】

< 性能試験 >

(1) 表面固有抵抗値(単位: Ω)

ASTM D257 に準拠し、試験片(100×100×2mm)について、超絶縁計「DSM-8103」[東亜ディーケーケー(株)製]を用いて 23℃、湿度 50%RH の雰囲気下で測定した。

(2) 水洗後の表面固有抵抗値(単位: Ω)

ななめに立てかけた試験片(100×100×2mm)を、23℃、流量 100ml/分のイオン交換水 100ml の流水で水洗し、その後循環風乾燥機(80℃)で 3 時間乾燥させた。この水洗・乾燥の操作を 10 回繰り返し、得られた試験片について、(1)と同様の条件で測定した。

(3) アイゾット衝撃強度(単位: J/m)

ASTM D256 Method A(ノッチ付き、3.2mm 厚)に準拠して測定した。

(4) 外観

(4-1) 表面外観

試験片(100×100×2mm)の表面の外観を目視で観察して、以下の基準で評価した。

[評価基準]

○ : 異常なく良好(帯電防止剤を含有しない熱可塑性樹脂と同等)

× : 表面荒れ、フクレ等が認められる

(4-2) 断面外観

試験片(100×100×2mm)の面中央部を通るように面に垂直に試験片をカッターで切断し、その断面を観察して以下の基準で評価した。

[評価基準]

○ : 断面が均一で良好(帯電防止剤を含有しない熱可塑性樹脂と同等)

× : 断面が層状で不均一

【0118】

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

[illegible]

【表 3】

		比較例														
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
配合組成 (重量部)	(Z-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z-11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z'-1)	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	
	(Z'-2)	—	10	—	10	20	2	5	20	30	—	—	—	—	—	
	(Z'-3)	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(Z'-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	
(Z'-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
熱可塑性樹脂	(C-1)	—	—	—	90	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(C-2)	—	—	—	—	—	98	95	—	—	—	—	—	—	—	
	(C-3)	90	90	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	90	
	(C-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	80	70	—	—	—	—	
	(D3)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
酸化防止剤 相溶化剤	(D7)	—	—	—	2.5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	表面固有抵抗値 (Ω)	2×10 ¹²	2×10 ¹³	1×10 ¹²	4×10 ¹³	2×10 ¹³	5×10 ¹³	9×10 ¹²	5×10 ¹³	3×10 ¹³	5×10 ¹³	1×10 ¹²	3×10 ¹³	5×10 ¹³	1×10 ¹²	
成形品 評価	水洗後の 表面固有抵抗値 (Ω)	3×10 ¹²	1×10 ¹³	8×10 ¹⁵	5×10 ¹³	2×10 ¹³	6×10 ¹³	1×10 ¹³	4×10 ¹³	3×10 ¹³	4×10 ¹³	3×10 ¹³	4×10 ¹³	1×10 ¹²	1×10 ¹²	
	アイソット衝撃強度 (J/m)	50	65	66	120	120	88	89	210	210	210	50	50	50	50	
	外観	表面	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		断面	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0120】

表 2、3 から明らかなように、本発明の帯電防止剤 (Z) を含有させた帯電防止性樹脂組成物は、優れた永久帯電防止性を有する成形品を与え、更に外観及び機械物性に優れる。

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明の帯電防止剤は、成形品に優れた永久帯電防止性を付与できるため、各種成形法 [射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形及びフィルム成形 (キャスト法、テンター法及びインフレーション法) 等] で成形されるハウジング製品 (家電・OA 機器、ゲーム機器及び事務機器用等)、プラスチック容器材 [クリーンルームで使用されるトレイ (ICT トレイ等) 及びその他容器等]、各種緩衝材、被覆材 (包材用フィルム及び保護フィルム等)、床材用シート、人工芝、マット、テープ基材 (半導体製造プロセス用等) 及び各種成形品 (自動車部品等) 用材料

として幅広く用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 81/00

C 0 8 L 101/02

F ターム(参考) 4J002 AA011 AA052 AA072 BB031 BB061 BB071 BB121 BC031 BC051 BC061
BC071 BG061 BN151 BN161 CA002 CB001 CF031 CF051 CF061 CF071
CG001 CH071 CL011 CL031 CL051 CL072 CL082 EG026 EG036 EG056
EN136 EV256 FD010 FD050 FD070 FD090 FD102 FD106 FD130 FD160
FD180 FD316 GC00 GG01 GG02 GL00 GN00 GQ00 GQ05
4J031 AA12 AA53 AA55 AB01 AB04 AC03 AC04 AC07 AC08 AC09
AD01 AF12 AF25