

(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2013-91777
(P2013-91777A)**

(43) 公開日 平成25年5月16日(2013.5.16)

(51) Int.Cl.

**C09K 3/16 (2006.01)
C08G 81/00 (2006.01)**

F 1

C09K 3/16 106A
C09K 3/16 101
C08G 81/00

テーマコード(参考)

4J031

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2012-200345 (P2012-200345)
 (22) 出願日 平成24年9月12日 (2012.9.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-220933 (P2011-220933)
 (32) 優先日 平成23年10月5日 (2011.10.5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
 (72) 発明者 服部 真範
 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
 F ターム(参考) 4J031 AA12 AA19 AA20 AA53 AA55
 AB01 AB04 AC03 AC04 AC07
 AC08 AC09 AD01 AD03 AF05
 AF11 AF19 AF23

(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】成形品の表面を汚染しにくく、永久帯電防止性を成形品に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、親水性ポリマー(b)のブロックとを構成単位とするブロックポリマー(A)と、無機イオン交換体(B)を含有してなる帯電防止剤(Z)；及び前記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。

【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、親水性ポリマー(b)のブロックとを構成単位とするブロックポリマー(A)と、無機イオン交換体(B)を含有してなる帯電防止剤(Z)。

【請求項 2】

(A)が下記の(A 1)及び/又は(A 2)である請求項 1 記載の帯電防止剤(Z)。
 (A 1) : (a)がポリアミド(a 1)であり、(b)がポリエーテル(b 1)及び/又はポリエーテル含有親水性ポリマー(b 2)であって、(a 1)と、(b 1)及び/又は(b 2)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、親水性ポリマー(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】

(A)を構成する(a)のブロックと、(b)のブロックの重量比が、10 / 90 ~ 80 / 20 である請求項 1 又は 2 記載の帯電防止剤(Z)。

【請求項 4】

(A 2)を構成する(b)が、ポリエーテル(b 1)、ポリエーテル含有親水性ポリマー(b 2)、カチオン性ポリマー(b 3)及びアニオン性ポリマー(b 4)からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 2 又は 3 記載の帯電防止剤(Z)。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の帯電防止剤(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。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の帯電防止性樹脂組成物を成形してなる成形品。

【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】

【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。しかしながら、これらの高分子型帯電防止剤は、帯電防止性を向上させる目的で電解質を含有している場合が多く、成形品から溶出するイオンが問題となることがあった。また、電解質を含有しない場合、イオンの溶出量は少ないが、帯電防止性が劣るという問題があった。そのため、永久帯電防止性と溶出イオン量の抑制という効果を両立させる樹脂組成物は得られていなかった。

【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

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明の目的は、成形品に優れた永久帯電防止性を与える、かつ成形品から溶出するイオンの量が極めて少ないため成形品の表面を汚染しにくい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】**【0005】**

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、親水性ポリマー(b)のブロックとを構成単位とするブロックポリマー(A)と、無機イオン交換体(B)を含有してなる帯電防止剤(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。

10

【発明の効果】**【0006】**

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、溶出するイオンの量が極めて少ないため成形品の表面を汚染しにくい。

20

【発明を実施するための形態】**【0007】**

本発明の帯電防止剤(Z)は、疎水性ポリマー(a)のブロックと、親水性ポリマー(b)のブロックとを構成単位とするブロックポリマー(A)と、無機イオン交換体(B)を含有してなる。

【0008】

本発明における疎水性ポリマー(a)とは、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^3$ 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。

30

なお、本発明における体積固有抵抗値は、ASTM D257(2007年)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。

【0009】

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。

【0010】

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。

40

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-アミノドデカン酸及びこれらの混合物等)等が挙げられる。

【0011】

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-シクロヘキサンジアミン、イソホ

50

ロンジアミン、4,4'-ジアミノシクロヘキシリルメタン及び2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシリル)プロパン等]、炭素数6~20の芳香族ジアミン[p-フェニレンジアミン、2,4-又は2,6-トルイレンジアミン及び2,2-ビス(4,4'-ジアミノフェニル)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。

【0012】

ジカルボン酸()としては、炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、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8~20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5~20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、ジシクロヘキシリル-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

【0013】

ポリアミド(a1)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。

20

【0014】

ポリオレフィン(a2)としては、カルボキシリル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2-1)、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)、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)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(a2-4)、カルボキシリル基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a2-5)、水酸基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a2-6)、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a2-7)、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(a2-8)等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、末端にカルボキシリル基を有する(a2-1)及び(a2-5)である。

30

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。

【0015】

(a2-1)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50重量%以上、更に好ましくは75重量%以上、特に好ましくは80~100重量%)とするポリオレフィン(a2-01)の両末端にカルボキシリル基を導入したもの;(a2-2)としては、(a2-01)の両末端に水酸基を導入したもの;(a2-3)としては、(a2-01)の両末端にアミノ基を導入したもの;並びに、(a2-4)としては、(a2-01)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。

40

【0016】

(a2-5)~(a2-8)としては、ポリオレフィン(a2-01)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50重量%以上、更に好ましくは75重量%以上、特に好ましくは80~100重量%)とするポリオレフィン(a2-02)の片末端に、カルボキシリル基、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用いることができる。

【0017】

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(a2-01)には

50

、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〔（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。）50,000～150,000〕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。

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。
10

【0018】

本発明におけるポリマーのM_nは、ゲルパーキ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）：「TSKgel GMHXL」〔東ソー（株）製〕（2本）

「TSKgel 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：100μl

流量：1ml/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。
30

【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〔M_n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の測定には、JIS K6760で定められた押出し形プラスチックを用い、測定方法はJIS K7210（1999年）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2.16kgfの条件で測定される。
40

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-イコセセン及び1-テトラコセ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、イソブレン、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、イソブ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。
10

【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。

【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、Mn800～6,000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Mn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。

【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。
30

(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Mn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。

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、Mn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。
40

【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。

【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
50

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】

カルボキシリ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、-不飽和カルボン酸(無水物)(-,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。)で変性した構造を有するポリオレフィン(a2-1-1)、(a2-1-1)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(a2-1-2)、(a2-01)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(a2-1-3)、(a2-1-3)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(a2-1-4)及びこれらの2種以上の混合物等が使用できる。
10

【0029】

(a2-1-1)は、(a2-01)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。
20

【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(a2-01)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、(a2-01)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。
30

【0031】

(a2-1-2)は、(a2-1-1)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)、-アミノカプロン酸、-アミノエナント酸、-アミノカブリル酸、-アミノペラルゴン酸、-アミノカブリル酸、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。
40

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、-アミノカブリル酸、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、-アミノカブリル酸、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】

10

20

30

40

50

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（a2-1-1）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】

(a2-1-3)は、(a2-01)を酸素及び/又はオゾンにより酸化する方法（酸化法）、又はオキソ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ニル基の導入は、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。10

(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(a2-1-1)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。20

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4～280mgKOH/g、更に好ましくは4～100mgKOH/g、特に好ましくは5～50mgKOH/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。30

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。40

【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4～280mgKOH/gであり、更に好ましくは4～100m50

g KOH/g 、特に好ましくは $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 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。

ジアミン(Q1)としては、炭素数 $2 \sim 12$ 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 $2 \sim 8$ 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 $0.5 \sim 50$ 重量%であり、更に好ましくは $1 \sim 40$ 重量%、特に好ましくは $2 \sim 30$ 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 $0.5 \sim 1,000$ 重量%、更に好ましくは $1 \sim 500$ 重量%、特に好ましくは $2 \sim 300$ 重量%(Q1)を使用した後、未反応の(Q1)を減圧下、 $120 \sim 230$ で除去する方法が好ましい。

【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 $800 \sim 25,000$ であり、更に好ましくは $1,000 \sim 20,000$ 、特に好ましくは $2,500 \sim 10,000$ である。

(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 $4 \sim 280 \text{ mg KOH/g}$ であり、更に好ましくは $4 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、特に好ましくは $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 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 P I 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。

P I 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 P I 、炭素数 2 ~ 18 の脂肪族 P I 、炭素数 4 ~ 15 の脂環式 P I 、炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族 P I 、これらの P I の変性体及びこれらの2種以上の混合物が含まれる。

【0041】

芳香族 P I 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 P I 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 - ディイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0043】

脂環式P Iとしては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシリメタン-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。

【0044】

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(XDI)及び¹⁰, , , , -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMADI)等が挙げられる。

【0045】

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、TDI、MDI及びHDIであり、更に好ましいのはHDIである。

【0046】

P Iと(a2-2)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(a2-2)との当量比(NCO/OH)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。²⁰

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[ジブチルチニ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、ジアザビシクロアルケン[1,8-ジアザビシクロ[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-ビペリジニル)-2-ヘキシリルアミン等]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。³⁰

触媒の使用量は、P I及び(a2-2)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0.001~2重量%である。

【0047】

(a2-4)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。

【0048】

ポリアミドイミド(a3)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。⁴⁰

【0049】

()としては、3価カルボン酸[单環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[单環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']⁵⁰

- テトラカルボン酸等)、及びこれらの無水物]が挙げられる。

【0050】

ポリアミドイミド(a3)の製造法としては、ポリアミド(a1)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。

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】

[親水性ポリマー(b)]

本発明における親水性ポリマー(b)とは、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^3$ の体積固有抵抗値を有するポリマーのことを意味する。

(b)の体積固有抵抗値は、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \text{ cm}^3$ であり、更に好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \text{ cm}^3$ である。体積固有抵抗値が $1 \times 10^5 \text{ cm}^3$ 未満のものは実質的に入手が困難であり、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^3$ を超えると後述する成形品の帯電防止性が低下する。

【0053】

親水性ポリマー(b)としては、特許第3488163号に記載の親水性ポリマーが挙げられ、具体的には、ポリエーテル(b1)、ポリエーテル含有親水性ポリマー(b2)、カチオン性ポリマー(b3)及びアニオン性ポリマー(b4)等が挙げられる。

【0054】

ポリエーテル(b1)としては、ポリエーテルジオール(b1-1)、ポリエーテルジアミン(b1-2)及びこれらの変性物(b1-3)が挙げられる。

ポリエーテルジオール(b1-1)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。

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-ヘキサンジオール(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。

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、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン及びウルシオール等)及び多環芳香族2価アルコール(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、ジヒドロキシビフェニ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

10

20

30

40

50

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、ヘキシリアルアミン、シクロヘキシリアルアミン、ヘプチルアミン、ノニルアミン、デシリアルアミン、ウンデシリアルアミン及びドデシリアルアミン等)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、ビスヒドロキシアルキル化物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EG及びビスフェノールAである。

【0055】

一般式(1)におけるR¹及びR²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m及びn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m、nがそれぞれ2以上の場合のR¹、R²は、同一でも異なっていてもよく、(OR¹)_m、(R²O)_n部分はランダム結合でもブロック結合でもよい。

【0056】

ポリエーテルジオール(b1-1)は、ジオール(b0)にAOを付加反応させることにより製造することができる。

AOとしては、炭素数2~4のAO[エチレンオキサイド(以下EOと略記する。)、1,2-又は1,3-プロピレンオキサイド(以下POと略記する。)、1,2-、1,3-、1,4-又は2,3-ブチレンオキサイド(以下BO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AO[炭素数5~12の-オレフィンオキサイド、ステレンオキサイド及びエピハロヒドリン(エピクロルヒドリン等)等]を少しの割合(AO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AO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。AOとして好ましいのは、EO単独及びEOと他のAOとの併用である。

【0057】

AO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(b1-1)の重量に基づく、(OR¹)_m及び(R²O)_nの含有率は、好ましくは5~99.8重量%であり、更に好ましくは8~99.6重量%、特に好ましくは10~98重量%である。

一般式(1)における(OR¹)_m及び(R²O)_n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5~100重量%であり、更に好ましくは10~100重量%、特に好ましくは50~100重量%、最も好ましくは60~100重量%である。

【0058】

ポリエーテルジアミン(b1-2)としては、一般式(2)で表されるものが挙げられる。



一般式(2)におけるE²は、ジオール(b0)からすべての水酸基を除いた残基である。ジオール(b0)としては、前記のものと同様のものが挙げられる。

一般式(2)におけるR³、R⁴、R⁵及びR⁶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、一般式(1)におけるR¹及びR²として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

一般式(2)におけるp及びq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(2)におけるp、qがそれぞれ2以上の場合のR⁴、R⁵は、同一でも異なっていてもよく、(OR⁴)_p、(R⁵O)_q部分はランダム結合でもブロック結合でもよい。

【0059】

10

20

30

40

50

ポリエーテルジアミン(b 1 - 2)は、ポリエーテルジオール(b 1 - 1)が有するすべての水酸基を、アルキルアミノ基に変換することにより得ることができる。例えば(b 1 - 1)とアクリロニトリルとを反応させ、得られたシアノエチル化物を水素添加することにより製造することができる。

【 0 0 6 0 】

変性物(b 1 - 3)としては、(b 1 - 1)又は(b 1 - 2)のアミノカルボン酸変性物(末端アミノ基)、イソシアネート変性物(末端イソシアネート基)及びエポキシ変性物(末端エポキシ基)等が挙げられる。

アミノカルボン酸変性物は、(b 1 - 1)又は(b 1 - 2)と、アミノカルボン酸又はラクタムとを反応させることにより得ることができる。

イソシアネート変性物は、(b 1 - 1)又は(b 1 - 2)と、ポリイソシアネートとを反応させるか、(b 1 - 2)とホスゲンとを反応させることにより得ることができる。

エポキシ変性物は、(b 1 - 1)又は(b 1 - 2)と、ジエポキシド(ジグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル及び脂環式ジエポキシド等のエポキシ樹脂：エポキシ当量 85 ~ 600)とを反応させるか、(b 1 - 1)とエピハロヒドリン(エピクロロヒドリン等)とを反応させることにより得ることができる。

【 0 0 6 1 】

ポリエーテル(b 1)の Mn は、耐熱性及び疎水性ポリマー(a)との反応性の観点から、好ましくは 150 ~ 200,000 であり、更に好ましくは 300 ~ 18,000 、特に好ましくは 1,000 ~ 15,000 、最も好ましくは 1,200 ~ 8,000 である。

【 0 0 6 2 】

ポリエーテル含有親水性ポリマー(b 2)としては、ポリエーテルジオール(b 1 - 1)のセグメントを有するポリエーテルエステルアミド(b 2 - 1)、(b 1 - 1)のセグメントを有するポリエーテルアミドイミド(b 2 - 2)、(b 1 - 1)のセグメントを有するポリエーテルエステル(b 2 - 3)、ポリエーテルジアミン(b 1 - 2)のセグメントを有するポリエーテルアミド(b 2 - 4)及び(b 1 - 1)又は(b 1 - 2)のセグメントを有するポリエーテルウレタン(b 2 - 5)が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

ポリエーテルエステルアミド(b 2 - 1)は、ポリアミド(a 1)のうち、両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a 1')とポリエーテルジオール(b 1 - 1)とから構成される。

(a 1')としては、前記ラクタム(1 - 1)の開環重合体、前記アミノカルボン酸(1 - 2)の重縮合体、及び前記ジアミン()とジカルボン酸()とのポリアミド等が挙げられる。

(a 1')のうち、帯電防止性の観点から好ましいのは、カプロラクタムの開環重合体、1,2-アミノドデカン酸の重縮合体、及びアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとのポリアミドであり、更に好ましいのはカプロラクタムの開環重合体である。

【 0 0 6 4 】

ポリエーテルアミドイミド(b 2 - 2)としては、少なくとも 1 個のイミド環を有するポリアミドイミド(a 3)とポリエーテルジオール(b 1 - 1)とから構成される。

(a 3)としては、ラクタム(1 - 1)と、前記の少なくとも 1 個のイミド環を形成し得る 3 倍又は 4 倍の芳香族ポリカルボン酸()とからなる重合体、アミノカルボン酸(1 - 2)と()とからなる重合体、ポリアミド(a 1')と()とからなる重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

ポリエーテルエステル(b 2 - 3)としては、ポリエステル(Q)とポリエーテルジオール(b 1 - 1)とから構成されるものが挙げられる。

(Q)としては、ジカルボン酸()とジオール(b 0)とのポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルアミド(b 2 - 4)としては、ポリアミド(a 1)とポリエーテルジアミン(a 2 1 2)とから構成されるものが挙げられる。

ポリエーテルウレタン(b 2 - 5)としては、前記 P I のうちのジイソシアネートと、ポリエーテルジオール(b 1 - 1)又はポリエーテルジアミン(b 1 - 2)及び必要により鎖伸長剤[前記ジオール(b 0)及びジアミン()等]とから構成される。

【 0 0 6 6 】

ポリエーテル含有親水性ポリマー(b 2)におけるポリエーテル(b 1)セグメントの含有率は、成形性の観点から、(b 2)の重量に基づいて好ましくは 30 ~ 80 重量%であり、更に好ましくは 40 ~ 70 重量%である。

(b 2)におけるオキシエチレン基の含有率は、帯電防止性及び成形性の観点から、(b 2)の重量に基づいて好ましくは 30 ~ 80 重量%であり、更に好ましくは 40 ~ 70 重量%である。

(b 2)の M n の下限は、耐熱性の観点から好ましくは 800 であり、更に好ましくは 1,000 である。(b 2)の M n の上限は、疎水性ポリマー(a)との反応性の観点から、好ましくは 50,000 であり、更に好ましくは 30,000 である。

【 0 0 6 7 】

カチオン性ポリマー(b 3)としては、分子内に非イオン性分子鎖で隔てられたカチオン性基を有するポリマーが挙げられる。

非イオン性分子鎖としては、2価の炭化水素基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合及びシロキシ結合からなる群から選ばれる1種以上の基を有する2価の炭化水素基、並びに窒素原子又は酸素原子を有する複素環構造を有する炭化水素基等が挙げられる。

非イオン性分子鎖のうち好ましいのは、2価の炭化水素基及びエーテル結合を有する2価の炭化水素基である。

カチオン性基としては、4級アンモニウム塩又はホスホニウム塩を有する基が挙げられる。4級アンモニウム塩又はホスホニウム塩を形成する対アニオンとしては、超強酸アニオン及びその他のアニオン等が挙げられる。

超強酸アニオンとしては、プロトン酸とルイス酸との組み合わせから誘導される超強酸(四フッ化ホウ酸及び六フッ化リン酸等)のアニオン及びトリフルオロメタンスルホン酸等のアニオンが挙げられる。

その他のアニオンとしては、ハロゲンイオン(F - 、 Cl - 、 Br - 及び I - 等)、 OH - 、 PO₃⁻ 、 CH₃OSO₄⁻ 、 C₂H₅OSO₄⁻ 、及び ClO₄⁻ 等が挙げられる。

超強酸を誘導する上記プロトン酸としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素及びヨウ化水素等が挙げられる。

ルイス酸としては、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素及び五フッ化タンタル等が挙げられる。

(b 3) 1 分子中のカチオン性基の数は、好ましくは 2 ~ 80 個であり、更に好ましくは 3 ~ 60 個である。

【 0 0 6 8 】

(b 3) の具体例としては、特開 2001 - 278985 号公報記載のカチオン性ポリマーが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

(b 3) の M n は、帯電防止性及び疎水性ポリマー(a)との反応性の観点から、好ましくは 500 ~ 20,000 であり、更に好ましくは 1,000 ~ 15,000 、特に好ましくは 1,200 ~ 8,000 である。

【 0 0 7 0 】

アニオン性ポリマー(b 4)は、スルホニル基を有するジカルボン酸(')と、ジオール(b 0)又はポリエーテル(b 1)とを必須構成単位とし、かつ分子内に 2 ~ 80 個、好ましくは 3 ~ 60 個のスルホニル基を有するポリマーである。

10

20

30

40

50

() としては、前記ジカルボン酸()にスルホニル基を導入したものが挙げられ、スルホニル基を有する芳香族ジカルボン酸、スルホニル基を有する脂肪族ジカルボン酸、及びスルホニル基のみが塩となったスルホニル基を有する芳香族ジカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0071】

スルホニル基を有する芳香族ジカルボン酸としては、5 - スルホイソフタル酸、2 - スルホイソフタル酸、4 - スルホイソフタル酸、4 - スルホ - 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、及びこれらのエステル形成性誘導体 [アルキル(炭素数1 ~ 4)エステル(メチルエステル及びエチルエステル等)及び酸無水物等] が挙げられる。

スルホニル基を有する脂肪族ジカルボン酸としては、スルホコハク酸、及びそのエステル形成性誘導体 [アルキル(炭素数1 ~ 4)エステル(メチルエステル及びエチルエステル等)及び酸無水物等] が挙げられる。

スルホニル基のみが塩となったスルホニル基を有する芳香族ジカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸を形成する塩としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム及びカリウム等)塩、アルカリ土類金属(マグネシウム及びカルシウム等)塩、アンモニウム塩、アルキル(炭素数2 ~ 4)基又はヒドロキシアルキル(炭素数2 ~ 4)基を有するアミン(モノ、ジ又はトリエチルアミン、モノ、ジ又はトリエタノールアミン及びジエチルエタノールアミン等)のアミン塩及び前記アミンの4級アンモニウム塩等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、スルホニル基を有する芳香族ジカルボン酸であり、更に好ましいのは5 - スルホイソフタル酸塩、特に好ましいのは5 - スルホイソフタル酸ナトリウム塩及び5 - スルホイソフタル酸カリウム塩である。

【0072】

(b4) を構成する(b0) 又は(b1) のうち好ましいのは、炭素数2 ~ 10のアルカンジオール、EG、ポリエチレングリコール(以下PEGと略記する。)(重合度2 ~ 20)、ビスフェノール(ビスフェノールA等)のEO付加物(付加モル数: 2 ~ 60モル)及びこれらの2種以上の混合物である。

(b4) の製法としては、通常のポリエステルの製法がそのまま適用できる。ポリエステル化反応は、減圧下150 ~ 240 の温度範囲で行われ、反応時間は好ましくは0.5 ~ 20時間である。また、必要により通常のエステル化反応に用いられる触媒を用いてもよい。エステル化触媒としては、アンチモン触媒(三酸化アンチモン等)、錫触媒(モノブチル錫オキサイド及びジブチル錫オキサイド等)、チタン触媒(テトラブチルチタネット等)、ジルコニウム触媒(テトラブチルジルコネート等)及び酢酸金属塩触媒(酢酸亜鉛等)等が挙げられる。

【0073】

(b4) のMnは、帯電防止性及び疎水性ポリマー(a)との反応性の観点から、好ましくは500 ~ 20,000であり、更に好ましくは1,000 ~ 15,000、特に好ましくは1,200 ~ 8,000である。

【0074】

[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、親水性ポリマー(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(A1)及び/又は(A2)である。

(A1) : (a) がポリアミド(a1)であり、(b) がポリエーテル(b1)又はポリエーテル含有親水性ポリマー(b2)であって、(a1)と、(b1)及び/又は(b2)を反応させて得られるポリエーテルエステルアミド。

(A2) : (a) がポリオレフィン(a2)であって、(a2)のブロックと、親水性ポリマー(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。

10

20

30

40

50

【0075】

(A)を構成する(a)のブロックと、(b)のブロックの重量比は、帯電防止性及び耐水性の観点から、好ましくは10/90~80/20であり、更に好ましくは20/80~75/25である。

【0076】

(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。
10

[(a)-(b)]ⁿ型の構造におけるnは、導電性及び成形品の機械特性の観点から、好ましくは2~50であり、更に好ましくは2.3~30、特に好ましくは2.7~20、最も好ましくは3~10である。nは、ブロックポリマー(A)のMⁿ及び¹H-NMR分析により求めることができる。

【0077】

(A)のMⁿ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2,000~1,000,000であり、更に好ましくは4,000~500,000、特に好ましくは6,000~100,000である。

【0078】

(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。
20

(a)と(b)を反応容器に投入し、攪拌下、反応温度100~250、圧力0.003~0.1MPa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(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、10/90~80/20であり、更に好ましくは20/80~75/25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(ジブチルチノキサイド、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。
30

(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。
40

(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。

【0079】

(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に加温した後(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、10/90~80/20であり、更に好ましくは20/80~75/25である。
。

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
50

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)、ジアザビシクロアルケン類[1,8-ジアザビシクロ[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。

【0080】

[無機イオン交換体(B)]

本発明における無機イオン交換体(B)としては、アルミニケイ酸塩(天然ゼオライト及び合成ゼオライト等)、金属酸化物(酸化アルミニウム及び酸化マグネシウム等)、含水酸化物(含水酸化チタン、含水酸化ビスマス及び含水酸化アンチモン等)、酸性塩(リン酸ジルコニウム及びリン酸チタン等)、複合含水酸化物(ハイドロタルサイト等)、ヘテロポリリン酸(モリブドリン酸アンモニウム等)、シアノ化合物[ヘキサシアノ鉄(II)塩及びヘキサシアノ亜鉛等]及び特開平2-294354号広報に開示されているオキシ酸ビスマス系化合物等が挙げられる。なお、(B)は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。

(B)のうち、成形品から溶出するイオン量を抑制できるという観点から好ましいのは、アルミニケイ酸塩、金属酸化物、含水酸化物、複合含水酸化物及びオキシ酸ビスマス系化合物であり、更に好ましいのは金属酸化物、含水酸化物、複合含水酸化物及びオキシ酸ビスマス系化合物である。

【0081】

(B)としては、Naイオン換算で0.1mEq/g以上のカチオン交換能力及び/又はClイオン換算で0.1mEq/g以上のアニオン交換能力を有するものが成形品から溶出するイオン量が抑制できるため好ましい。

【0082】

(B)は粒状であるものが好ましく、(B)の平均粒径は、後述する帯電防止性樹脂組成物への分散性の観点から、好ましくは0.1~10μmであり、更に好ましくは0.2~5μmである。

【0083】

[帯電防止剤(Z)]

本発明の帯電防止剤(Z)は、プロックポリマー(A)と、無機イオン交換体(B)を含有してなる。

(A)と(B)の重量比は、成形品の機械物性及び成形品から溶出するイオンの量の観点から、好ましくは99.999/0.001~95/5であり、更に好ましくは99.99/0.01~99/1である。

帯電防止剤(Z)は、(A)と(B)を公知の方法で混合することにより製造することができるが、均一混合の観点から、(A)の製造前に、(B)を、(A)の原料、後述する帯電防止向上剤(D)、その他の添加剤(E)等にあらかじめ混合又は分散させておく方法が好ましい。

(B)を、(A)の原料、帯電防止向上剤(D)、その他の添加剤(E)等にあらかじめ混合又は分散させる時期については特に制限はなく、重合前、重合時又は重合直後のいずれでもよい。

【0084】

[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(PPE)(C1)；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

10

20

30

40

50

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、ポリシクロヘキサン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(PCA/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。

これらのうち、後述する成形品の機械特性及び(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。

【0085】

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特性の観点から、(C)の重量に基づいて好ましくは1~50重量%であり、更に好ましくは2~40重量%である。

【0086】

帯電防止性樹脂組成物には、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(D)を含有させることができる。

帯電防止性向上剤(D)としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩(D1)、4級アンモニウム塩(D2)、界面活性剤(D3)及びイオン性液体(D4)等が挙げられる。(D1)~(D4)は2種以上を併用してもよい。

【0087】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩(D1)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(メタンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸等)及びチオシアノ酸]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。

【0088】

4級アンモニウム塩(D2)としては、アミニジニウム(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。

【0089】

界面活性剤(D3)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。

【0090】

イオン性液体(D4)としては、前記(D1)~(D3)を除く化合物であって、融点が25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。

【0091】

熱可塑性樹脂(C)の重量に基づく(D1)~(D4)それぞれの含有率は、帯電防止性及び樹脂表面に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5重量%以下であり、更に好ましくは0.001~3重量%であり、特に好ましくは0.01~2.5重量%である。

(D1)~(D4)の2種以上を併用した場合の(D)の総含有率は、帯電防止性及び成形品から溶出するイオンの量の観点から、好ましくは5重量%以下であり、更に好まし

10

20

30

40

50

くは 0.001 ~ 3 重量%、特に好ましくは 0.01 ~ 2.5 重量%である。

【0092】

本発明の帯電防止性樹脂組成物に (D) を含有させる方法としては、後述する成形品の外観を損なわないために、帯電防止剤 (Z) 中にあらかじめ分散させておく方法が好ましく、ブロックポリマー (A) の製造時に (D) を含有させておく方法が更に好ましい。

(D) 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。

【0093】

本発明の帯電防止性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、(D) に加え、その他の添加剤 (E) を含有させることができる。(E) としては、着色剤 (E1)、離型剤 (E2)、酸化防止剤 (E3)、難燃剤 (E4)、紫外線吸収剤 (E5)、抗菌剤 (E6)、相溶化剤 (E7)、及び充填剤 (E8)、及び安定剤 (E9) 等が挙げられる。 (E) は 2 種以上を併用してもよい。

【0094】

着色剤 (E1) 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。

【0095】

離型剤 (E2) 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。

【0096】

酸化防止剤 (E3) としては、フェノール化合物〔单環フェノール（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。

【0097】

難燃剤 (E4) 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。

【0098】

紫外線吸収剤 (E5) 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。

【0099】

抗菌剤 (E6) 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)、チオシアネート (メチレンビスチオシアネート等)、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。

【0100】

相溶化剤 (E7) 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

10

20

30

40

50

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。

【0101】

充填剤（E8）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。

【0102】

安定剤（E9）としては、ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物、ビタミン系化合物、トリアゾール系化合物、多価アミン系化合物、ヒドラジン誘導体系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。

10

【0103】

熱可塑性樹脂（C）の重量に基づく（E）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0.001~40重量%、特に好ましくは0.01~35重量%である。

熱可塑性樹脂（C）の重量に基づく（E1）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（E2）、（E3）、（E5）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（E4）、（E6）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0.5~20重量%であり、更に好ましくは1~10重量%である。

20

熱可塑性樹脂（C）の重量に基づく（E7）、（E8）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0.5~10重量%であり、更に好ましくは1~5重量%である。

【0104】

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）、（E）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、

30

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

[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）、（E）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。

40

[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。

40

【0105】

[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。

【0106】

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

50

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。

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。

【0107】

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】

【0108】

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。以下において部は重量部を示す。

【0109】

< 製造例 1 > [ポリアミド (a 1 - 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 部、テレフタル酸 33.2 部、酸化防止剤 [「イルガノックス 1010」、チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製] 0.4 部及び水 10 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 (a 1 - 1) を得た。 (a 1 - 1) の酸価は 111 、 Mn は 1,000 であった。

【0110】

< 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 (a 2 - 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 部、無水マレイン酸 10 部及びキシレン 30 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 (a 2 - 1 - 1) 95 部を得た。 (a 2 - 1 - 1) の酸価は 27.5 、 Mn は 3,600 であった。

【0111】

< 製造例 3 > [(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) の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、 (a 2 - 1 - 1) 88 部及び 12- アミノドデカン酸 12 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、 (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) 96 部を得た。 (a 2 - 1 - 2) の酸価は 24.8 、 Mn は 4,000 であった。

10

20

30

40

50

【0112】

< 製造例 4 > [水酸基を両末端に有するポリオレフィン (a 2 - 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 部及び無水マレイン酸 10 部を、熱減成法で得られた低分子量エチレン / プロピレンランダム共重合体 94 部及び無水マレイン酸 6 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 (a 2 - 1 - 1) 98 部を得た。 (a 2 - 1 - 1) の酸価は 9.9 、 Mn は 10,200 であった。なお、前記の熱減成法で得られた低分子量エチレン / プロピレンランダム共重合体 (Mn : 10,000 、炭素数 1,000 個当たりの二重結合数 : 2.5 、 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 %) は、エチレン / プロピレンランダム共重合体 (エチレン含有率 : 2 重量 % 、 MFR : 10 g / 10 min) を 410 ± 0.1 、窒素通気下 (80 mL / 分) 、 14 分間熱減成して得られたものである。
10

次いで、製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、 (a 2 - 1 - 1) 97 部及びエタノールアミン 5 部を投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 180 に昇温し、同温度で 2 時間反応させた。過剰のエタノールアミンを減圧下 (0.013 MPa 以下) 、 180 で 2 時間かけて留去し、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) を得た。 (a 2 - 2) の水酸基価は 9.9 、アミン価は 0.01 、 Mn は 10,200 であった。

【0113】

< 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 - 4) 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 部及び無水マレイン酸 10 部を、熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン 80 部及び無水マレイン酸 20 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 (a 2 - 1 - 1) 92 部を得た。 (a 2 - 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。
20

次いで、製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、 (a 2 - 1 - 1) 90 部及びビス (2 - アミノエチル) エーテル 10 部を投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 200 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 (0.013 MPa 以下) 、 200 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 - 4) を得た。 (a 2 - 4) のアミン価は 64.0 、 Mn は 1,700 であった。
30

【0114】

< 製造例 6 > [カチオン性ポリマー (b 3) の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、 N - メチルジエタノールアミン 41 部、アジピン酸 49 部及び酢酸ジルコニル 0.3 部を投入し、窒素置換後、 2 時間かけて 220 まで昇温し、 1 時間かけて 0.013 MPa まで減圧してポリエステル化反応させた。反応終了後、 50 まで冷却し、メタノール 100 部を加えて溶解した。攪拌しながら反応容器中の温度を 120 に保ち、炭酸ジメチル 31 部を 3 時間かけて滴下し、同温度で 6 時間熟成させた。室温まで冷却後、 60 重量 % ヘキサフルオロリン酸水溶液 100 部を加え、室温で 1 時間攪拌した。次いでメタノールを減圧留去し、 4 級アンモニウム基を平均 12 個有するカチオン性ポリマー (b 3) (水酸基価 : 30.1 、酸価 : 0.5 、体積固有抵抗値 : $1 \times 10^5 \text{ cm}$) を得た。
40

【0115】

< 製造例 7 > [アニオン性ポリマー (b 4) の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、ジエチレングリコール 114 部、 5 - スルホイソフタル酸ジメチルエステルのナトリウム塩 268 部及びジブチル錫オキサイド 0.2 部を投
50

入し、0.067 MPaの減圧下で190まで昇温し、メタノールを留去しながら同温度で6時間エステル交換反応させ、1分子内にスルホン酸ナトリウム塩基を平均6個有するアニオン性ポリマー(b4)(水酸基価は4.9、酸価は0.6、体積固有抵抗値は $3 \times 10^8 \cdot \text{cm}$)を得た。

【0116】

< 製造例 8 > [アニオン性ポリマー (b 4) の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、PEG (Mn : 300) 67 部、5-スルホイソタル酸ジメチルエステルのナトリウム塩 49 部及びジブチルスズオキシド 0.2 部を投入し、0.067 MPa の減圧下で 190 まで昇温し、メタノールを留去しながら同温度で6時間エステル交換反応させ、1分子内にスルホン酸ナトリウム塩基を平均5個有するアニオン性ポリマー(b4)(水酸基価: 29.6、酸価: 0.4、体積固有抵抗値: $2 \times 10^6 \cdot \text{cm}$)を得た。

10

【0117】

< 製造例 9 > [ブロックポリマー (A 1 - 1) の製造]

攪拌機、温度計及び加熱冷却装置を備えた反応容器に、(a1-1) 199 部及びビスフェノールAのEO付加物 (Mn : 4,000、体積固有抵抗値: $2 \times 10^7 \cdot \text{cm}$) 780 部及び酢酸ジルコニル 0.6 部を投入し、攪拌しながら 240 に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 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 (A1-1)を得た。(A1-1)のMnは24,000であった。

20

【0118】

< 製造例 10 > [ブロックポリマー (A 1 - 2) の製造]

製造例 9 と同様の耐圧反応容器に、(a1-1) 143 部、(b4) 320 部及び酸化防止剤「イルガノックス 1010」0.3 部を投入し、攪拌しながら 240 に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 以下) 同温度で5時間重合させて、粘稠なブロックポリマー (A1-2)を得た。(A1-2)のMnは21,000であった。

【0119】

< 製造例 11 > [ブロックポリマー (A 2 - 1) の製造]

製造例 9 と同様の耐圧反応容器に、(a2-1-1) 67.1 部、ポリエーテルジアミン (b1-2) [, -ジアミノPEG (Mn : 2,000、体積固有抵抗値: $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$] 32.9 部、酸化防止剤「イルガノックス 1010」0.3 部及び酢酸ジルコニル 0.5 部を投入し、攪拌しながら 220 に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 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 (A2-1)を得た。(A2-1)のMnは50,000であった。

30

【0120】

< 製造例 12 > [ブロックポリマー (A 2 - 2) の製造]

製造例 11 において、(a2-1-1) 67.1 部及び (b1-2) 32.9 部を、(a2-1-2) 60.1 部及びポリエーテルジオール (b1-1) [PEG (Mn : 3,000、体積固有抵抗値: $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$] 39.9 部に変更した以外は、製造例 11 と同様にして、ブロックポリマー (A2-2)を得た。(A2-2)のMnは30,000であった。

40

【0121】

< 製造例 13 > [ブロックポリマー (A 2 - 3) の製造]

製造例 11 において、(a2-1-1) 67.1 部及び (b1-2) 32.9 部を、(a2-2) 48.0 部、(b3) 48.0 部及びドデカン二酸 4 部に変更した以外は製造例 11 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であった。

【0122】

< 製造例 14 > [ブロックポリマー (A 2 - 4) の製造]

製造例 11 において、(a2-1-1) 67.1 部及び (b1-2) 32.9 部を、(a2-4) 31.6 部、(b4) 68.4 部及びドデカン二酸 8 部に変更した以外は

50

製造例 1 1 と同様にして、ブロックポリマー（A 2 - 4）を得た。（A 2 - 4）のMnは10,000であった。

【0123】

< 製造例 1 5 > [ブロックポリマー（A 2 - 5）の製造]

製造例 1 1 において、（a 2 - 1 - 1）67.1部及び（b 1 - 2）32.9部を、（a 2 - 1 - 2）71.5部及びポリエーテルジオール（b 1 - 1）[ポリテトラメチレングリコール（Mn：1,800、体積固有抵抗値： 1×10^{11} cm) 28.5部に変更した以外は製造例 1 1 と同様にして、ブロックポリマー（A 2 - 5）を得た。（A 2 - 5）のMnは40,000であった。

【0124】

< 製造例 1 6 > [ブロックポリマー（A 2 - 6）の製造]

製造例 1 1 において、（a 2 - 1 - 1）67.1部及び（b 1 - 2）32.9部を、（a 2 - 2）48.0部、（b 3）48.0部及びヘキサメチレンジイソシアネート（HD I）3部に変更した以外は製造例 1 1 と同様にして、ブロックポリマー（A 2 - 6）を得た。（A 2 - 6）のMnは100,000であった。

【0125】

< 実施例 1 ~ 8、比較例 1、2 >

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、ペント付き 2 軸押出機にて、100 rpm、200、滞留時間 5 分の条件で溶融混練して、実施例 1 ~ 8、比較例 1、2 の帯電防止剤（Z - 1）～（Z - 8）、（Z' - 1）、（Z' - 2）を得た。

【0126】

表 1 中の記号の内容は以下の通りである。

(B - 1) : 酸化マグネシウム・酸化アルミニウム混合物「キヨーワード 1000」[共和化学工業(株)製]

(B - 2) : 含水酸化ビスマス「IXE - 530」[東亜合成(株)製]

(B - 3) : 含水酸化アンチモン・含水酸化ビスマス混合物「IXE - 600」[東亜合成(株)製]

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

(D 2 - 2) : 2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウムドデシルベンゼンスルホン酸塩

【0127】

10

20

30

【表1】

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
帯電防止剤(Z)	(Z-1)	99.999	-	-	-	-	-	-	-	(Z'-1)	(Z'-2)
	(A1-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	(A1-2)	-	95	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A2-1)	-	99.99	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A2-2)	-	-	99	-	-	-	-	-	100	-
	(A2-3)	-	-	-	99.99	-	-	-	-	-	-
	(A2-4)	-	-	-	-	99.99	-	-	-	-	-
	(A2-5)	-	-	-	-	-	99.99	-	-	-	-
	(A2-6)	-	-	-	-	-	-	99.99	-	-	-
	(B-1)	0.001	-	-	1	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-
無機イオン 交換体(B)											
(B-2)											
(B-3)											
帯電防止性 向上剤(D)											
(D2-1)											
(D2-2)											

【0128】

<実施例9～26、比較例3～8>

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、ペント付き2軸押出機にて、100 rpm、220、滞留時間5分の条件下溶融混練して実施例9～26、比較例3～8の帯電防止性樹脂組成物を得た。

【0129】

10

20

30

40

50

表2、3中の記号の内容は以下の通りである。

- (C-1) : 耐衝撃性PS樹脂「HIPS 433」[PSジャパン(株)製]
 - (C-2) : ABS樹脂[「セビアン 680SF」、ダイセルポリマー(株)製]
 - (C-3) : PC / ABS樹脂「サイコロイ C6600」[SABICイノベーティブプラスチックスジャパン合同会社製]
 - (C-4) : 変性PPE樹脂「ノリル V-095」[SABICイノベーティブプラスチックスジャパン合同会社製]
 - (C-5) : PP樹脂「PM771M」[サンアロマー(株)製]
 - (C-6) : PC樹脂「パンライト L-1250Y」[帝人化成(株)製]
 - (C-7) : シクロヘキサンジメタノール / エチレングリコール / テレフタル酸共重合物「EASTER PETG6763」[イーストマンケミカルジャパン(株)製] 10
 - (E3-1) : 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-t-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・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製]
 - (E7-1) : 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]
 - (E9-1) : 安定剤「アデカスタブAX-71」(有機リン酸エステル) [(株)ADEKA製]
- 【0130】
- 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220 [(C-1)使用の場合] 又は230 [(C-2) ~ (C-5) 使用の場合] 又は270 [(C-6) 使用の場合] 又は240 [(C-7) 使用の場合]、金型温度50 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。 20
- 【0131】
- <性能試験>
- (1) 表面固有抵抗値(単位:)
- 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(株)製]を用いて23 、湿度50%RH の雰囲気下で測定した。 30
- (2) 水洗後の表面固有抵抗値(単位:)
- 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) 溶出イオン量
- 100mlのポリエチレン製容器に96mlの超純水を入れ、80mm×60mm×2mmの試験片を浸漬し、80 ×1時間放置した後、イオンクロマトグラフィーでイオンの濃度を測定した。 40
- 【0132】

【表2】

		実施例											
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
帶電防止剤 (Z)	(Z-1)	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-2)	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-3)	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-4)	-	-	-	7	-	-	-	-	1	2	40	50
	(Z-5)	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-6)	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-
	(Z-7)	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-
	(Z-8)	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-
配合 組成	(Z'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-1)	93	93	93	93	93	93	93	93	99	99	60	50
	(C-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱可塑性 樹脂(C)	(C-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	相溶化剤 (E7-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤 (E3-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	安定剤 (E9-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	表面固有抵抗値(Ω)	5× 10^{10}	8× 10^9	5× 10^{10}	2× 10^{10}	5× 10^{12}	1× 10^{12}	5× 10^{11}	5× 10^{11}	8× 10^{12}	5× 10^{12}	7× 10^8	1× 10^8
	水洗後の 表面固有抵抗値(Ω)	5× 10^{10}	8× 10^9	5× 10^{10}	2× 10^{10}	5× 10^{12}	1× 10^{12}	5× 10^{11}	5× 10^{11}	8× 10^{12}	5× 10^{12}	7× 10^8	1× 10^8
	溶出イオン 量(ppb)	Na ⁺	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下
	K ⁺	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下
	SO ₄ ²⁻	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下

【0 1 3 3】

【表3】

		実施例								比較例			
		21	22	23	24	25	26	3	4	5	6	7	8
帯電防止剤 (Z)	(Z-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-4)	7	7	7	7	7	7	-	-	-	-	-	-
	(Z-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
配合 組成	(Z'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7
	(C-1)	-	-	-	-	-	-	93	-	-	-	-	-
	(C-2)	93	-	-	-	-	-	93	-	-	-	-	-
	(C-3)	-	93	-	-	-	-	-	-	93	-	-	-
	(C-4)	-	-	93	-	-	-	-	-	-	93	-	-
	(C-5)	-	-	-	93	-	-	-	-	-	-	93	93
	(C-6)	-	-	-	-	93	-	-	-	-	-	-	-
熱可塑性 樹脂(C)	(C-7)	-	-	-	-	-	93	-	-	-	-	-	-
	(E7-1)	-	0.5	-	-	0.5	0.5	-	-	0.5	-	-	-
	(E3-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	安定剤 (E9-1)	-	-	-	-	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
	表面固有抵抗値(Ω)	2×10^{12}	1×10^{11}	1×10^{11}	5×10^{10}	2×10^{12}	2×10^{10}	2×10^{12}	1×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{10}	5×10^{10}	10^{10}
	水洗後の 表面固有抵抗値(Ω)	2×10^{12}	1×10^{11}	1×10^{11}	5×10^{10}	2×10^{12}	2×10^{10}	2×10^{12}	1×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{10}	5×10^{10}	10^{10}
	溶出イオン 量(ppb)	Na ⁺	100以下	100以下									
	K ⁺	100以下	100以下										
成形品 評価	SO ₄ ²⁻	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	205	210	200	210	200	200

【0134】

表2、3から明らかなように、本発明の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、更に溶出イオン量が少ないため成形品の表面を汚染しにくい。

【産業上の利用可能性】

【0135】

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

10

20

30

40

50

[射出成形、圧縮成形、カレンダ成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、プロー成形、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ー（ICトレー等）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、特に、溶出イオン量が少ないことが望まれる半導体関係分野の容器等に好適である。