

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090112号
(P5090112)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.		F I
CO9K 3/16 (2006.01)		CO9K 3/16 102L
CO8L 71/02 (2006.01)		CO8L 71/02
CO8L 101/00 (2006.01)		CO8L 101/00
		CO9K 3/16 108E
		CO9K 3/16 106B

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-234894 (P2007-234894)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成19年9月11日(2007.9.11)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開2009-24151 (P2009-24151A)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成21年2月5日(2009.2.5)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
審査請求日	平成22年1月25日(2010.1.25)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
(31) 優先権主張番号	特願2006-249815 (P2006-249815)	(72) 発明者	中塚 史朗 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成18年9月14日(2006.9.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-163614 (P2007-163614)		
(32) 優先日	平成19年6月21日(2007.6.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

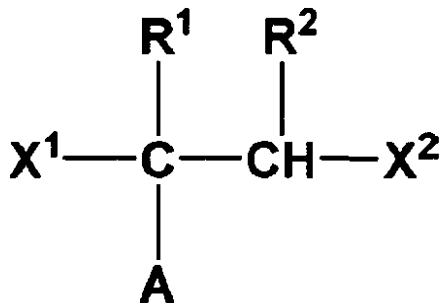
(54) 【発明の名称】 帯電防止剤及びそれを含有してなる樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



10

(式中、Aは炭素数2～20のオレフィンの重合した数平均分子量が400～1500の基、R¹及びR²は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子であり、X¹およびX²は、同一または相異なり、数平均分子量がそれぞれ50～1800の下記一般式(2)または一般式(4)で表される基を表す。)

で表される数平均分子量が2300以下の末端分岐型共重合体を含んでなる帯電防止剤。

20

一般式(2) :

【化2】



(式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 X^3 はポリアルキレングリコール基、または下記一般式(3)で表される基を示す。)

【化3】



10

(式中、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表し、Gは同一または相異なり、 $-\text{O}X^4$ 、 $-\text{N}X^5X^6$ ($X^4 \sim X^6$ はポリアルキレングリコール基を表す。)で表される基を表し、 m はGの結合数であり1~10の整数を表す。)

一般式(4) :

【化4】



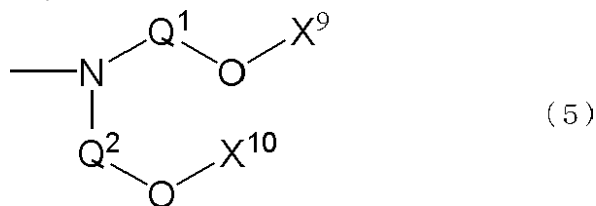
20

(式中、 X^7 、 X^8 は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基または前記一般式(3)で表される基を表す。)

【請求項2】

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体において、 X^1 または X^2 のどちらか一方が下記一般式(5)

【化5】



30

(式中、 X^9 、 X^{10} は同一または相異なり、それぞれポリアルキレングリコール基を表し、 Q^1 、 Q^2 は同一または相異なり、それぞれ2価のアルキレン基を表す。)

である請求項1記載の帯電防止剤。

【請求項3】

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体において、 X^1 、 X^2 の少なくともいずれか一方が、一般式(6)

40

【化6】



(式中、 X^{11} はポリアルキレングリコール基を表す。)

である請求項1記載の帯電防止剤。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか一項に記載の帯電防止剤と請求項1~3のいずれか一項に記載の帯電防止剤に含まれる末端分岐型共重合体以外の熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物。

【請求項5】

50

前記帯電防止剤 0.1 ~ 20 重量%と前記熱可塑性樹脂 80 ~ 99.9 重量%とを含む請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

さらにアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、相溶化剤及び前記帯電防止剤以外的高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含有してなる請求項 4 または 5 に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン用ブロックポリマー型帯電防止剤に関する。さらに詳しくは、ポリオレフィンに練り込み使用することで帯電防止効果を発現する帯電防止剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィンに練りこんで帯電防止効果をもたらす帯電防止剤としては、大別して低分子型のもの、高分子型のものに分けられる。このうち、低分子型は、効果の安定性に問題があり、好ましくない場合がある。

【0003】

これに対し、高分子型のポリオレフィン用帯電防止剤としては、特許文献 1 に記載されたブロックポリマーなどが知られているが、必要添加量が多く、樹脂物性等に与える影響が好ましいものではなかった。

【0004】

本発明に用いた共重合体は、特許文献 2 に記載のビシナル置換型官能基含有重合体に該当するものである。特許文献 2 には、帯電防止剤としての有用性も開示されているが、その中で帯電防止剤としての添加量は十分低いものではなかった。

【特許文献 1】特開 2001 - 278985 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 131870 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、ポリオレフィンに少量添加することで、帯電防止効果を発現する、高分子型の帯電防止剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

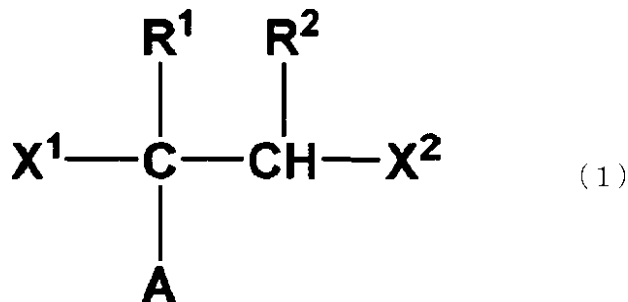
本発明は、以下の発明を包含する。

【0007】

(i) 下記一般式(1)

【0008】

【化 1】



【0009】

(式中、Aは炭素数2～20のオレフィンの重合した数平均分子量が400～1500の基、R¹及びR²は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子であり、X¹およびX²は、同一または相異なり、数平均分子量がそれぞれ50～1800の下記一般式(2)または一般式(4)で表される基を表す。)で表される数平均分子量が2300以下の末端分岐型共重合体を含んでなる帯電防止剤。

一般式(2)：

【0011】

【化2】



10

【0012】

(式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、X³はポリアルキレングリコール基、または下記一般式(3)

【0013】

【化3】



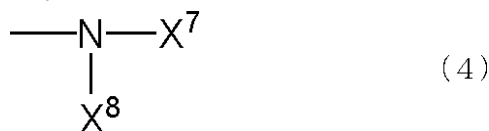
【0014】

(式中、R³はm+1価の炭化水素基を表し、Gは同一または相異なり、-OX⁴、-NX⁵X⁶(X⁴～X⁶はポリアルキレングリコール基を表す)で表される基を表し、mはGの結合数であり1～10の整数を表す)で表される基を表す)

または、一般式(4)

【0015】

【化4】



20

30

【0016】

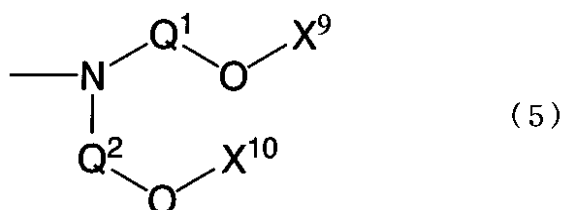
(式中、X⁷、X⁸は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基または上記一般式(3)で表される基を表す)である(i)記載の帯電防止剤。

【0017】

(ii)一般式(1)で表される末端分岐型共重合体において、X¹またはX²のどちらか一方が下記一般式(5)

【0018】

【化5】



40

【0019】

(式中、X⁹、X¹⁰は同一または相異なり、それぞれポリアルキレングリコール基を表し、Q¹、Q²は同一または相異なり、それぞれ2価のアルキレン基を表す)である(i)記載の帯電防止剤。

【0020】

50

(iii) 一般式(1)で表される末端分岐型共重合体において、 X^1 、 X^2 がともに一般式(6)



【0022】
(式中、 X^{11} はポリアルキレングリコール基を表す)で表される基である(i)記載の帯電防止剤。

【0023】
(iv) (i) ~ (iii) のいずれか一つに記載の帯電防止剤と(i) ~ (iii) のいずれか一つに記載の帯電防止剤に含まれる末端分岐型共重合体以外の熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物。

【0024】
(v) 前記帯電防止剤 0.1 ~ 20 重量%と前記熱可塑性樹脂 80 ~ 99.9 重量%とを含む(iv)に記載の樹脂組成物。

【0025】
(vi) さらにアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、相溶化剤及び前記の帯電防止剤以外的高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有してなる(iv)または(v)に記載の樹脂組成物。

【発明の効果】

【0026】

本発明により、ポリオレフィンに少量添加することで、帯電防止効果を付与する帯電防止剤およびそれを含有してなる帯電防止性樹脂組成物を提供する。

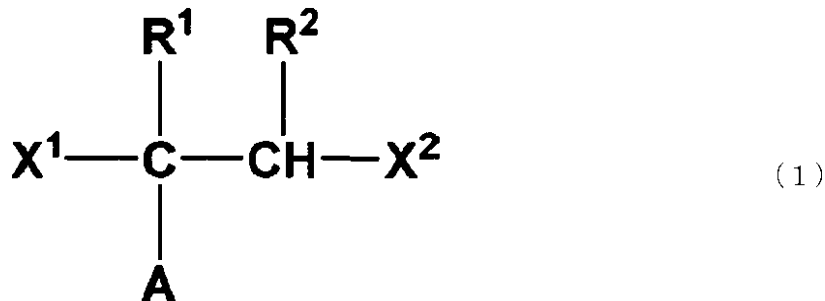
【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明について説明する。

【0028】

【化1】



【0029】

(式中、Aは炭素数2~20のオレフィンの重合した数平均分子量が400~1500の基、 R^1 及び R^2 は、水素原子あるいは炭素数1~18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子であり、 X^1 および X^2 は、同一または相異なり、数平均分子量がそれぞれ50~1800の前記一般式(2)または一般式(4)で表される基を表す。)

10

20

30

40

50

【0030】

一般式(1)のAを構成する炭素数2~20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィンが挙げられ、重合体としては、これらのオレフィンの単独重合体又は共重合体あるいは、特性を損なわない範囲で他の重合性の不飽和化合物と共重合したものであっても良い。これらのオレフィンの中でも特にエチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましい。

【0031】

Aで表される基の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)により測定された数平均分子量(M_n)は、400~1500であり、好ましくは500~1300である。ここで数平均分子量(M_n)はポリスチレン換算の値である。

10

【0032】

一般式(1)においてAで表される基の、GPCにより測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比、すなわち分子量分布(M_w/M_n)は、特に制限はなく、1.0~数十のものがあるが、物性の均一性などの点で4.0以下のもの、特に3.0以下のものが好ましい。

【0033】

GPCによる、Aで表される基の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、例えば、ミリポア社製GPC-150を用い以下の条件の下で測定できる。

分離カラム: TSK GNH HT (カラムサイズ: 直径7.5mm, 長さ: 300mm)

20

カラム温度: 140

移動相: オルトジクロルベンゼン(和光純薬社製)

酸化防止剤: ブチルヒドロキシトルエン(武田薬品工業社製) 0.025重量%

移動速度: 1.0ml/分

試料濃度: 0.1重量%

試料注入量: 500マイクロリットル

検出器: 示差屈折計。

【0034】

なお、Aで表される基の分子量は、後述の、一方の末端に不飽和基を有するポリオレフィンの分子量を測定し、末端の分子量相当を差し引くことで測定できる。

30

【0035】

R^1 , R^2 としては、Aを構成するオレフィンの2重結合に結合した置換基である水素または炭素数1~18の炭化水素基であり、好ましくは水素、メチル基、エチル基、プロピル基などである。

【0036】

一般式(1)において、 X^1 , X^2 は同一または相異なり、数平均分子量がそれぞれ50~1800の前記一般式(2)または一般式(4)で表される基を表す。

【0037】

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体の数平均分子量は2300以下、好ましくは550~2300、より好ましくは800~2300であり、より好ましくは800~2200、より好ましくは800~2100、更に好ましくは800~2000である。その数平均分子量は、Aで表される基と X^1 および X^2 の数平均分子量と R^1 , R^2 および C_2H_4 分の分子量の和で表される。

40

【0038】

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体において、 X^1 および X^2 は、それぞれ同一または相異なり、一般式(2)

【0039】

50

【化2】



【0040】

(式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 X^3 はポリアルキレングリコール基、または下記一般式(3))

【0041】

【化3】



10

【0042】

(式中、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表し、Gは同一または相異なり、 $-OX^4$ 、 $-NX^5X^6$ ($X^4 \sim X^6$ はポリアルキレングリコール基を表す)で表される基を表し、mはGの結合数であり1~10の整数を表す)で表される基を表す)

または、一般式(4)

【0043】

【化4】



20

【0044】

(式中、 X^7 、 X^8 は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基または上記一般式(3)で表される基を表す)で表される基である。

【0045】

一般式(3)において、 R^3 で表される基としては、炭素数1~20の $m+1$ 価の炭化水素基であり、mは1~10であるが、1~6が好ましく、1~2が特に好ましい。

【0046】

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体の好ましい例としては、一般式(1)中、 X^1 、 X^2 のどちらか一方が、一般式(4)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。さらに好ましい例としては、 X^1 、 X^2 のどちらか一方が一般式(4)で表され、他方が、一般式(2)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。

30

【0047】

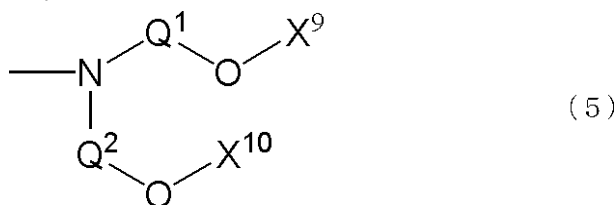
一般式(1)で表される末端分岐型共重合体の別の好ましい例としては、一般式(1)中、 X^1 および X^2 の一方が、一般式(2)で表される基であり、更に好ましくは X^1 および X^2 の両方が一般式(2)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。

【0048】

一般式(4)で表される X^1 および X^2 のさらに好ましい構造としては、一般式(5)

【0049】

【化5】



40

【0050】

(式中、 X^9 、 X^{10} は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基を表し、 Q^1

50

、 Q^2 は同一または相異なり、それぞれ 2 価の炭化水素基を表す) で表される基である。

【0051】

一般式(5)において Q^1 、 Q^2 で表される 2 価の炭化水素基は、炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基であり、置換基を有していてもいなくてもよく、例えば、エチレン基、メチルエチレン基、エチルエチレン基、ジメチルエチレン基、フェニルエチレン基、クロロメチルエチレン基、ブromoメチルエチレン基、メトキシメチルエチレン基、アリーロキシメチルエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。好ましいアルキレン基としては、炭化水素系のアルキレン基であり、特に好ましくは、エチレン基、メチルエチレン基であり、さらに好ましくは、エチレン基である。 Q^1 、 Q^2 は 1 種類のアルキレン基でもよく 2 種以上のアルキレン基が混在していてもよい。

10

【0052】

一般式(2)で表される X^1 および X^2 のさらに好ましい構造としては、一般式(6)

【0053】

【化6】



【0054】

(式中、 X^{11} はポリアルキレングリコール基を表す) で表される基である。

【0055】

$X^3 \sim X^{11}$ で表されるポリアルキレングリコール基とは、アルキレンオキシドを付加重合することによって得られる基である。 $X^3 \sim X^{11}$ で表されるポリアルキレングリコール基を構成するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中で、好ましくは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。より好ましくはプロピレンオキシド、及びエチレンオキシドであり、特に好ましくは、エチレンオキシドである。 $X^3 \sim X^{11}$ で表されるポリアルキレングリコール基としては、これらのアルキレンオキシドの単独重合により得られる基でもよいし、もしくは 2 種以上の共重合により得られる基でもよい。好ましいポリアルキレングリコール基の例としては、ポリエチレングリコール基、ポリプロピレングリコール基、またはポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの共重合により得られる基であり、特に好ましい基としては、ポリエチレングリコール基である。

20

30

【0056】

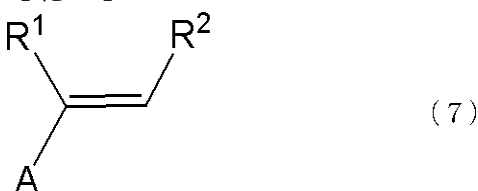
本発明の重合体は、次の方法によって製造することができる。

【0057】

最初に、目的とする重合体中、一般式(1)で示されるAの構造に対応するポリマーとして、一般式(7)

【0058】

【化7】



40

【0059】

(式中、Aは、炭素数 2 ~ 20 のオレフィンの重合した数平均分子量が 400 ~ 1500 の基、 R^1 及び R^2 は、水素原子あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子を表す。) で示される、片末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造する。

50

【 0 0 6 0 】

このポリオレフィン、以下の方法によって製造することができる。

(1) 特開 2 0 0 0 - 2 3 9 3 1 2 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 7 3 1 号公報、特開 2 0 0 3 - 7 3 4 1 2 号公報などに示されているようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を重合触媒として用いる重合方法。

(2) チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒を用いる重合方法。

(3) バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いる重合方法。

(4) ジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物 (アルミノキサン) とからなるチーグラ型触媒を用いる重合方法。

10

【 0 0 6 1 】

上記 (1) ~ (4) の方法の中でも、特に (1) の方法によれば、上記ポリオレフィンを収率よく製造することができる。(1) の方法では、上記サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物の存在下で、前述したオレフィンを重合または共重合することで上記片方の末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造することができる。

【 0 0 6 2 】

(1) の方法によるオレフィンの重合は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれによっても実施できる。詳細な条件などは既に公知であり上記特許文献を参照することができる。

20

【 0 0 6 3 】

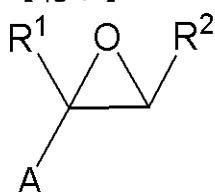
(1) の方法によって得られるポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、重合温度を変化させるか、または使用する触媒の種類を変えることによって調節することができる。

【 0 0 6 4 】

次に、上記ポリオレフィンをエポキシ化して、すなわち上記ポリオレフィンの末端の二重結合を酸化して、一般式 (8) で示される末端にエポキシ基を含有する重合体を得る。

【 0 0 6 5 】

【 化 8 】



(8)

30

【 0 0 6 6 】

(式中、A、R¹ 及び R² は前述の通り。)

【 0 0 6 7 】

かかるエポキシ化方法は特に限定されるものではないが、以下の方法を例示することができる。

(1) 過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化

40

(2) チタノシリケートおよび過酸化水素による酸化

(3) メチルトリオキサレニウム等のレニウム酸化物触媒と過酸化水素による酸化

(4) マンガンポルフィリンまたは鉄ポルフィリン等のポルフィリン錯体触媒と過酸化水素または次亜塩素酸塩による酸化

(5) マンガン S a l e n 等の S a l e n 錯体と過酸化水素または次亜塩素酸塩による酸化

(6) マンガン - トリアザシクロノナン (T A C N) 錯体等の T A C N 錯体と過酸化水素による酸化

(7) タングステン化合物などの V I 族遷移金属触媒と相間移動触媒存在下、過酸化水素による酸化

50

上記(1)～(7)の方法の中でも、活性面で特に(1)および(7)の方法が好ましい。

【0068】

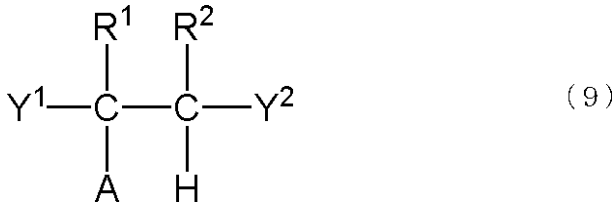
また、例えばMw400～600程度の低分子量の末端エポキシ基含有重合体はV I K O L O X T M (登録商標、Arkema社製)を用いることができる。

【0069】

上記方法で得られた一般式(8)で表される末端エポキシ基含有重合体に種々の反応試剤を反応させることにより、一般式(9)で表されるようにポリマー末端の、 α 位に様々な置換基Y¹、Y²が導入された重合体(重合体(I))を得ることが出来る。

【0070】

【化9】



【0071】

(式中、A、R¹、R²は前述の通り。Y¹、Y²は同一または相異なり水酸基、アミノ基、または下記一般式(10a)～(10c)を表す)

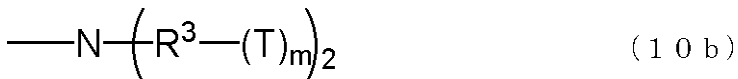
【0072】

【化10】



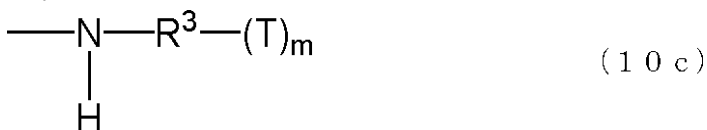
【0073】

【化11】



【0074】

【化12】



【0075】

(式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、R³はm+1価の炭化水素基を表し、Tは同一または相異なり水酸基、アミノ基を表し、mはTの結合数を表し、1～10の整数を表す)

【0076】

例えば、一般式(8)で表される末端エポキシ基含有重合体を加水分解することにより、一般式(9)においてY¹、Y²が両方とも水酸基である重合体を得られ、アンモニアを反応させることによりY¹、Y²の一方がアミノ基、他方が水酸基の重合体を得られる。

【0077】

また、末端エポキシ基含有重合体と一般式(11a)で示される反応試剤Aを反応させることにより、一般式(9)においてY¹、Y²の一方が一般式(10a)に示される基で他方が水酸基の重合体を得られる。

【0078】

10

20

30

40

【化13】



【0079】

(式中、E、R³、T、mは前述の通りである。)

【0080】

また、末端エポキシ基含有重合体と一般式(11b)、(11c)で示される反応試剤Bを反応させることにより、一般式(9)においてY¹、Y²の一方が一般式(10b)または(10c)に示される基で他方が水酸基の重合体を得られる。

【0081】

【化14】



【0082】

【化15】



【0083】

(式中、R³、T、mは前述の通りである。)

【0084】

一般式(11a)で示される反応試剤Aとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ブタントリオール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。

【0085】

一般式(11b)、(11c)で示される反応試剤Bとしては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノフェノール、ヘキサメチレンイミン、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジエチレントリアミン、N-(アミノエチル)プロパンジアミン、イミノビスプロピルアミン、スペルミジン、スペルミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン等を挙げることができる。

【0086】

エポキシ体とアルコール類、アミン類との付加反応は周知であり、通常の方法により容易に反応が可能である。

【0087】

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体は一般式(9)で示される重合体(I)を原料として、アルキレンオキシドを付加重合することにより製造することができる。アルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらの中で、好ましくは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。より好ましくはプロピレンオキシド、及びエチレンオキシドである。

【0088】

触媒、重合条件などについては、公知のアルキレンオキシドの開環重合方法を利用することができる。例えば、大津隆行著、「改訂高分子合成の化学」、株式会社化学同人、1971年1月、p.172-180には、種々の単量体を重合してポリオールを得る例が開示されている。開環重合に用いられる触媒としては、上記文献に開示されたように、カチオン重合向けにAlCl₃、SbCl₅、BF₃、FeCl₃のようなルイス酸、アニオン重合向けにアルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、アミン類、フォスファゼン触媒、配位アニオン重合向けにアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、アルコキシドあるいは、Al、Zn、Feなどのアルコキシドを用いることができる。ここで、フォスファゼン触媒としては、例えば、特

10

20

30

40

50

開平10-77289号公報に開示された化合物、具体的には市販のテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)フォスフォラニリデンアミノ]フォスフォニウムクロリドのアニオンをアルカリ金属のアルコキシドを用いてアルコキシアニオンとしたものなどが利用できる。

【0089】

反応溶媒を使用する場合は、重合体(I)、アルキレンオキシドに対して不活性なものが使用でき、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0090】

触媒の使用量はホスファゼン触媒以外については原料の重合体(I)の1モルに対して、0.05~5モルが好ましく、より好ましくは0.1~3モルの範囲である。ホスファゼン触媒の使用量は、重合速度、経済性等の点から、重合体(I)の1モルに対して1×10⁻⁴~5×10⁻¹モルが好ましく、より好ましくは5×10⁻⁴~1×10⁻¹モルである。

【0091】

反応温度は通常25~180、好ましくは50~150とし、反応時間は使用する触媒の量、反応温度、オレフィン類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分~50時間である。

【0092】

一般式(1)で表される化合物の末端分岐型共重合体の数平均分子量は、一般式(9)で示される重合体(I)の数平均分子量と、重合に用いる重合体(I)の重量、重合させるアルキレンオキシドの重量から計算することができる。

【0093】

本発明の末端分岐型共重合体(重合体とも称す)、当該重合体を含有する樹脂組成物、当該重合体及び当該重合体以外の他の熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物は、優れた帯電防止作用を有し、帯電防止剤として有用である。

【0094】

他の熱可塑性樹脂に配合する末端分岐型共重合体の量は、要求される性能に応じて変えることができるが、十分な帯電防止性および機械的強度を持たせるために、末端分岐型共重合体と熱可塑性樹脂の合計重量に基づいて、0.1~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは0.2~5.0重量%、更に好ましくは0.2~2.5重量%である。

【0095】

配合に際しては、末端分岐型共重合体を高濃度に含有する樹脂組成物(マスターバッチ)を予め形成しておいてもよい。その際、樹脂組成物中の末端分岐型共重合体濃度は、末端分岐型共重合体と他の熱可塑性樹脂の合計重量に基づいて、10~80重量%程度が望ましい。

【0096】

上記樹脂組成物における他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)等のポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のゴム状(共)重合体、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等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂等またはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。

【0097】

上記樹脂組成物には、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、及び他の高分子帯電防止剤(本発明の重合体による帯電防止剤以外の高分子帯電防止剤)からなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれてもよい。これらの成分によれば、上記樹脂組成物の帯電防止性をさらに向上させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩としては炭素数 1 ~ 20 のモノカルボン酸またはジカルボン酸（例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸等）、炭素数 1 ~ 20 のスルホン酸（例えばメタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等）、チオシアン酸などの有機酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属と塩、ハロゲン化水素酸（例えば塩酸、臭化水素酸等）、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、リン酸などの無機酸の塩が好ましく例示できる。これらの中でも好ましいのは、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のハライド、酢酸カリウム等の酢酸塩、及び過塩素酸カリウム等の過塩素酸塩である。

【 0 0 9 9 】

上記樹脂組成物中におけるアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩の含有量は、重合体又は樹脂全量に対して通常 0 . 0 0 1 ~ 3 重量%、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 重量%である。

【 0 1 0 0 】

界面活性剤としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性の界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤；ポリエチレンオキシド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビット若しくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミンの脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などが挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第 4 級アンモニウム塩などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上組み合わせ使用することができる。上記界面活性剤の中でも、アニオン性界面活性剤が好ましく、特に、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩が好ましい。

【 0 1 0 1 】

上記樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、重合体又は樹脂全量に対して通常 0 . 0 0 1 ~ 5 重量%、好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 重量%である。

【 0 1 0 2 】

他の高分子帯電防止剤としては、例えば、公知のポリエーテルエステルアミド等の高分子型帯電防止剤を使用することができ、公知のポリエーテルエステルアミドとしては、例えば特開平 7 - 1 0 9 8 9 号公報に記載のビスフェノール A のポリオキシアルキレン付加物からなるポリエーテルエステルアミドが挙げられる。

【 0 1 0 3 】

他の高分子帯電防止剤としては、ポリオレフィンブロックと親水性ポリマーブロックの結合単位が 2 から 5 0 の繰り返し構造を有するブロックポリマーを使用することができ、例えば US 6 5 5 2 1 3 1 公報記載のブロックポリマーを挙げることができる。

【 0 1 0 4 】

上記樹脂組成物中における他の高分子帯電防止剤の含有量は、重合体又は樹脂全量に対して通常 0 ~ 4 0 重量%、好ましくは 5 ~ 2 0 重量%である。

【 0 1 0 5 】

また、上記樹脂組成物中には、相溶化剤が含まれてもよい。相溶化剤によれば、本発明

10

20

30

40

50

の重合体と他の熱可塑性樹脂との相溶性を向上させることができる。かかる相溶化剤としては、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基及びポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基(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や、特開平6-345927号に記載のスルホニル基を有する変性ビニル重合体、あるいは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などが挙げられる。

【0106】

上記樹脂組成物中における相溶化剤の含有量は、重合体と他の熱可塑性樹脂の合計量に対して通常0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0107】

上記樹脂組成物には、その用途に応じて、本発明の重合体による効果を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。かかる樹脂用添加剤としては、例えば、顔料、染料、充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤等が挙げられる。

また、本発明の末端分岐型共重合体を含んでなる帯電防止剤は、上記樹脂組成物の添加物である、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、及び他の高分子帯電防止剤(本発明の重合体による帯電防止剤以外の高分子帯電防止剤)、相溶化剤、その他樹脂用添加剤等からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0108】

上記樹脂組成物を成形してなる成形体は、優れた帯電防止性を有するとともに、良好な塗装性及び印刷性を有する。樹脂組成物の成形方法としては、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、インフレーション法等)などが挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。

【0109】

上記成形体を塗装する方法としては、例えばエアスプレー塗装、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、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、例えば、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、アクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料を使用することができる。塗装膜厚は、目的に応じて適宜選択することができるが、通常10~50 μ m(乾燥膜厚)である。

【0110】

また、上記成形体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ている印刷法であれば、いずれであってもよく、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等が挙げられる。これらの印刷におけるインキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが使用できる。

【実施例】

【0111】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【0112】

なお、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)および分子量分布(M_w/M_n)はGPCを用い、本文中に記載した方法で測定した。また、融点(T_m)はDSCを用い、測定して得られたピークトップ温度を採用した。

¹H-NMRについては、測定サンプル管中で重合体を、ロック溶媒と溶媒を兼ねた重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンに完全に溶解させた後、120 $^{\circ}$ Cにおいて測定した。ケミカルシフトは、重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンのピークを5.92ppmとして、他のピークのケミカルシフト値を決定した。

【0113】

帯電防止性樹脂組成物のベースポリマーとしてLLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン、（Linear Low Density Polyethylene））は、（株）プライムポリマー製品のエポリュースP2320を用いた。

【0114】

ラボプラストミルによる混練には、セル容量60mlのラボプラストミルを用いた。混練温度は外部金型温度が180、混練時間は10分間、スクリーの回転速度は100rpmとした。

【0115】

表面固有抵抗測定は、 23 ± 2 、 $50 \pm 5\%RH$ に状態調節後、JIS-K6911に準じて行った。

【0116】

（合成例1）

特開2006-131870号公報の合成例2に従って、 $M_w = 2058$ 、 $M_n = 1118$ 、 $M_w/M_n = 1.84$ （GPC）の末端エポキシ基含有エチレン重合体（E-1）を合成し、原料として用いた。

【0117】

¹H-NMR：（C2D2Cl4）0.88（t, 3H, J = 6.92 Hz），1.18 - 1.66（m），2.38（dd, 1H, J = 2.64, 5.28 Hz），2.66（dd, 1H, J = 4.29, 5.28 Hz）2.80-2.87（m, 1H）
融点(Tm) 121

【0118】

1000mLフラスコに、末端エポキシ基含有エチレン重合体（E-1）84g（ $M_n = 1118$ として75mmol）、ジエタノールアミン39.4g（375mmol）、トルエン150gを仕込み、150にて4時間攪拌した。その後、冷却しながらアセトンを加え、反応生成物を析出させ、固体をろ取した。得られた固体をアセトン水溶液で1回、更にアセトンで3回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。その後、室温にて減圧下乾燥させることにより、重合体（I-1）（ $M_n = 1223$ 、一般式（9）においてA：エチレンの重合により形成される基（ $M_n = 1075$ ）、 $R_1 = R_2 =$ 水素原子、Y1、Y2の一方が水酸基、他方がビス（2-ヒドロキシエチル）アミノ基）を得た。

【0119】

¹H-NMR：（C2D2Cl4）0.88（t, 3H, J = 6.6 Hz），0.95-1.92（m），2.38-2.85（m, 6H），3.54-3.71（m, 5H）
融点（Tm）121

【0120】

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた500mLフラスコに、重合体（I-1）20.0g、トルエン100gを仕込み、攪拌しながら125のオイルバスで加熱し、固体を完全に溶解した。90まで冷却後、予め5.0gの水に溶解した323mgの85%KOHをフラスコに加え、還流条件で2時間混合した。その後、フラスコ内温度を120まで徐々に上げながら、水及びトルエンを留去した。さらに、フラスコ内にわずかな窒素を供給しながらフラスコ内を減圧とし、さらに内温を150まで昇温後、4時間保ち、フラスコ内の水及びトルエンをさらに留去した。室温まで冷却後、フラスコ内で凝固した固体を砕き、取り出した。

【0121】

加熱装置、攪拌装置、温度計、圧力計、安全弁を備えたステンレス製1.5L加圧反応器に、得られた固体のうち18.0g及び脱水トルエン200gを仕込み、気相を窒素に置換した後、攪拌しながら130まで昇温した。30分後、エチレンオキシド9.0gを加え、さらに5時間、130で保った後、室温まで冷却し、反応物を得た。得られた反応物より溶媒を乾燥して除き、末端分岐型共重合体（T-1）（ $M_n = 1835$ 、一般式（1）においてA：エチレンの重合により形成される基（ $M_n = 1075$ ）、 $R_1 = R_2 =$ 水素原子、 X^1 、 X^2 の一方が一般式（6）で示される基（ $X^{11} =$ ポリエチレングリコール基）、他方が一般式（5）で示される基（ $Q^1 = Q^2 =$ エチレン基、 $X^9 = X^1$

10

20

30

40

50

⁰ = ポリエチレングリコール基)) を得た。

【 0 1 2 2 】

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz), 1.06 - 1.50 (m), 2.80 - 3.20 (m), 3.33 - 3.72 (m)

融点(Tm) 116

【 0 1 2 3 】

(合成例 2)

合成例 1 において、用いるエチレンオキシドの量を 18.0 g に変える他は同様にして、末端分岐型共重合体 (T - 2) (Mn = 2446) を得た。

【 0 1 2 4 】

(合成例 3)

特開 2006 - 131870 号公報の合成例 8 に準じて、Mw = 1576、Mn = 843、Mw/Mn = 1.87 (GPC) の末端エポキシ基含有エチレン - プロピレン共重合体 (E - 2) を合成し、原料として用いた。

【 0 1 2 5 】

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.80-0.88(m), 0.9-1.6 (m), 2.37-2.40 (1H, dd, J = 2.97, 5.28 Hz), 2.50(m), 2.66 (1H, dd, J = 3.96, 5.28 Hz) 2.80 - 2.86 (1H, m), 2.95(m)

Mw = 1576 Mw/Mn = 1.87(GPC)

融点(Tm)107

【 0 1 2 6 】

合成例 1 において、末端エポキシ基含有重合体 (E - 1) の代わりに末端エポキシ基含有エチレン - プロピレン共重合体 (E - 2) 63.2 g (Mn = 843 として 75 mmol) を用いるほかは同様にして、重合体 (I - 2) (Mn = 948、一般式 (9) において A : エチレンとプロピレンの共重合により形成される基 (Mn = 800)、R¹、R² : 一方が水素原子で他方が水素原子またはメチル基、Y¹、Y² の一方が水酸基、他方がビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノ基) を得た。

【 0 1 2 7 】

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.80-0.90 (m), 0.90-1.56 (m), 2.46 (dd, 1H, J = 9.2, 13.5 Hz), 2.61 (dd, 1H, J = 3.3, 13.5 Hz), 2.61-2.84 (m, 4H), 3.58 - 3.68 (m, 5H)

融点(Tm) 106

【 0 1 2 8 】

合成例 1 において、重合体 (I - 1) に変えて (I - 2) を用い、85% KOH の使用量を 418 mg とする他は同様にして、末端分岐型共重合体 (T - 3) (Mn = 1422、一般式 (1) において A : エチレンとプロピレンの共重合により形成される基 (Mn = 800)、R¹、R² : 一方が水素原子で他方が水素原子またはメチル基、X¹、X² の一方が一般式 (6) で示される基 (X¹¹ = ポリエチレングリコール基)、他方が一般式 (5) で示される基 (Q¹ = Q² = エチレン基、X⁹ = X¹⁰ = ポリエチレングリコール基) を得た。

【 0 1 2 9 】

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.83-0.92 (m), 1.08 - 1.50 (m), 2.70 - 3.00 (m), 3.55 - 3.69 (m)

融点(Tm) 105

【 0 1 3 0 】

(合成例 4)

合成例 1 において、重合体 (I - 1) に変えて (I - 2) を用い、85% KOH の使用量を 418 mg とし、用いるエチレンオキシドの量を 18.0 g に変える他は同様にして、末端分岐型共重合体 (T - 4) (Mn = 1896) を得た。

【 0 1 3 1 】

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.83-0.92 (m), 1.08 - 1.50 (m), 2.70 - 3.00 (m), 3.55

10

20

30

40

50

3.69 (m)

融点(Tm) 102

【0132】

(合成例5)

合成例1において、重合体(I-1)に変えて(I-2)を用い、85% KOHの使用量を418mgとし、用いるエチレンオキシドの量を36.0gに変える他は同様にして、末端分岐型共重合体(T-5) (Mn = 2844)を得た。

【0133】

(合成例6)

特開2006-131870号公報の実施例20に従って、重合体(I-3) (Mn = 1136、一般式(9)において、A:エチレンの重合により形成される基(Mn = 1075)、R¹ = R² = 水素原子、Y¹、Y²の両方が水酸基)を合成し、原料として用いた。

10

【0134】

¹H-NMR (C2D2Cl4) 0.89 (3H, t, J = 6.92 Hz), 1.05 - 1.84 (m), 3.41 (2H, dd, J = 5.94, 9.89 Hz), 3.57 - 3.63 (1H, m)

【0135】

合成例1において、重合体(I-1)に変えて(I-3)を用い、85% KOHの使用量を308.1mgとする以外は同様にして、末端分岐型共重合体(T-6) (Mn = 1704、一般式(1)においてA:エチレンの重合により形成される基(Mn = 1075)、R¹、R²:両方が水素原子、X¹、X²の両方が一般式(6)で示される基(X¹¹ = ポリエチレングリコール基))を得た。

20

【0136】

¹H-NMR (C2D2Cl4) 0.88 (3H, t, J = 6.6 Hz), 1.04 - 1.47 (m), 3.32 - 3.69 (m)

融点(Tm) 119

【0137】

(合成例7)

合成例1において、用いるエチレンオキシドの量を12.0gに変える他は同様にして、末端分岐型共重合体(T-7) (Mn = 2038)を得た。

【0138】

(合成例8)

合成例1において、用いるエチレンオキシドの量を14.1gに変える他は同様にして、末端分岐型共重合体(T-8) (Mn = 2181)を得た。

30

【0139】

(合成例9)

合成例3と同様にして末端エポキシ基含有エチレン-プロピレン共重合体(E-2)を合成し、原料として用いた。

【0140】

1000mLフラスコに、末端エポキシ基含有エチレン-プロピレン共重合体(E-2) 75.0g (Mn = 843として89mmol)、トルエン270gを仕込み、トルエン還流下で加熱溶解後、90℃にてギ酸30g (1mol)をゆっくり添加し、8時間攪拌して温水100gを投入、水層を分離した。その後、90℃で5% KOH/n-BuOH 75g (KOH 66.8mmol)をゆっくり添加し、115℃で2時間攪拌の後、80℃に冷却、アセトニトリルを加えて、反応生成物を析出させ、固体をろ取した。得られた固体をメタノール水溶液で1回、メタノールで3回攪拌洗浄した後、固体をろ取し、60℃にて減圧下乾燥させることにより、重合体(I-4) (Mn = 861、一般式(9)においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基(Mn = 800)、R¹、R²:一方が水素原子で他方が水素原子またはメチル基、Y¹、Y²の両方が水酸基)を得た。

40

【0141】

50

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.80-0.90 (m), 0.90-1.62 (m), 3.40 (dd, 1H, J = 6.9, 10.2 Hz), 3.50 - 3.68 (m, 2H)

融点(Tm) 108

【0142】

合成例1において、重合体(I-1)に変えて(I-4)を用い、85% KOHの使用量を406.5 mgとする以外は同様にして、末端分岐型共重合体(T-9) (Mn = 1292、一般式(1)においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基(Mn = 800)、R¹、R²:一方が水素原子で他方が水素原子またはメチル基、X¹、X²の両方が一般式(6)で示される基(X¹はポリエチレングリコール基))を得た。

【0143】

¹H-NMR : (C2D2Cl4) 0.84 - 0.91 (m), 1.01 - 1.61 (m), 3.30 - 3.74 (m)

融点(Tm) 102

【0144】

[実施例1]

LLDPE 40.5 g、末端分岐型共重合体(T-1) 4.5 g、酢酸カリウム 90 mgを混合し、ラボプラストミルを用いて180 で10分間混練して、マスターバッチ(MT-1)を得た。さらに、LLDPE 40.5 gとマスターバッチ(MT-1) 4.5 gとをラボプラストミルを用いて180 で10分間混練し、LLDPEに対し(T-1)を1 wt%添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物7.0 gを、真空プレス装置を用いて170、3分間真空状態で予熱後、170 で2分間プレスして、厚さ500 μmの円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 5.8×10^{12} であった。

【0145】

[比較例1]

LLDPE 40.5 gに対して、末端分岐型共重合体(T-2) 4.5 g、酢酸カリウム 135 mgを混合し、ラボプラストミルを用いて180 で10分間混練して、マスターバッチ(MT-2)を得た。さらに、LLDPE 40.5 gとマスターバッチ(MT-2) 4.5 gとをラボプラストミルを用いて180 で10分間混練し、LLDPEに対し(T-2)を1 wt%添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物7.0 gを真空プレス装置を用いて170 3分間真空状態で予熱後、170 2分間真空プレスして、厚さ500 μmの円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 1.7×10^{15} であった。

【0146】

[実施例2]

LLDPE 40.5 gに対して、末端分岐型共重合体(T-3) 4.5 g、酢酸カリウム 90 mgを混合し、ラボプラストミルを用いて180 で10分間混練して、マスターバッチ(MT-3)を得た。さらに、LLDPE 40.5 gとマスターバッチ(MT-3) 4.5 gとをラボプラストミルを用いて180 で10分間混練し、LLDPEに対し(T-3)を1 wt%添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物7.0 gを、真空プレス装置を用いて170、3分間真空状態で予熱後、170 で2分間プレスして、厚さ500 μmの円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 9.2×10^{11} であった。

【0147】

[実施例3]

LLDPE 40.5 gに対して、末端分岐型共重合体(T-4) 4.5 g、酢酸カリウム 135 mgを混合し、ラボプラストミルを用いて180 で10分間混練して、マスターバッチ(MT-4)を得た。さらに、LLDPE 40.5 gとマスターバッチ(MT-4

10

20

30

40

50

) 4.5 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-4) を 1 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を、真空プレス装置を用いて 170 で 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μm の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 8.3×10^{12} であった。

【0148】

[実施例 4]

実施例 3 で得た (MT-4) 2.25 g と LLDPE 42.75 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-4) を 0.5 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を、真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μm の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 3.5×10^{12} であった。

10

【0149】

[比較例 2]

LLDPE 40.5 g に対して、末端分岐型共重合体 (T-5) 4.5 g、酢酸カリウム 180 mg を混合し、ラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練して、マスターバッチ (MT-5) を得た。さらに、LLDPE 40.5 g とマスターバッチ (MT-5) 4.5 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-5) を 1 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μm の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 1.1×10^{16} であった。

20

【0150】

[比較例 3]

比較例 2 で得た (MT-5) 2.25 g と LLDPE 42.75 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-5) を 0.5 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μm の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 6.3×10^{15} であった。

30

【0151】

[実施例 5]

LLDPE 40.5 g に対して、末端分岐型共重合体 (T-6) 4.5 g、酢酸カリウム 90 mg を混合し、ラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練して、マスターバッチ (MT-6) を得た。さらに、LLDPE 40.5 g とマスターバッチ (MT-6) 4.5 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-6) を 1 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を、真空プレス装置を用いて 170 で 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μm の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 6.1×10^{11} であった。

40

【0152】

[実施例 6]

実施例 5 で得た (MT-6) 2.25 g と LLDPE 42.75 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-6) を 0.5 wt % 添加し

50

た樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を真空プレス装置を用いて 170 で 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μ m の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 2.6×10^{12} であった。

【0153】

[実施例 7]

実施例 5 で得た (MT-6) 1.125 g と LLDPE 43.875 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-6) を 0.25 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 2 分間プレスして、厚さ 500 μ m の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 1.0×10^{13} であった。

10

【0154】

[実施例 8]

LLDPE 40.5 g に対して、末端分岐型共重合体 (T-7) 4.5 g、酢酸カリウム 108 mg を混合し、ラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練して、マスターバッチ (MT-7) を得た。

さらに、LLDPE 40.5 g とマスターバッチ (MT-7) 4.5 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-7) を 1 wt % 添加した樹脂組成物を得た。

20

得られた樹脂組成物 7.0 g を、真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μ m の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 1.5×10^{11} であった。

【0155】

[実施例 9]

実施例 8 で得た (MT-7) 2.25 g と LLDPE 42.75 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-7) を 0.5 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 2 分間プレスして、厚さ 500 μ m の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 3.2×10^{11} であった。

30

【0156】

[実施例 10]

LLDPE 40.5 g に対して、末端分岐型共重合体 (T-8) 4.5 g、酢酸カリウム 118 mg を混合し、ラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練して、マスターバッチ (MT-8) を得た。

さらに、LLDPE 40.5 g とマスターバッチ (MT-8) 4.5 g とをラボプラストミルを用いて 180 で 10 分間混練し、LLDPE に対し (T-8) を 1 wt % 添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 7.0 g を、真空プレス装置を用いて 170 3 分間真空状態で予熱後、170 で 2 分間プレスして、厚さ 500 μ m の円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 3.1×10^{11} であった。

40

【0157】

[実施例 11]

50

実施例10で得た(MT-8)2.25gとLLDPE42.75gとをラボプラストミルを用いて180で10分間混練し、LLDPEに対し(T-8)を0.5wt%添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物7.0gを真空プレス装置を用いて1703分間真空状態で予熱後、1702分間プレスして、厚さ500 μ mの円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 7.2×10^{11} であった。

【0158】

[実施例12]

LLDPE40.5gに対して、末端分岐型共重合体(T-9)4.5g、酢酸カリウム90mgを混合し、ラボプラストミルを用いて180で10分間混練して、マスターバッチ(MT-9)を得た。さらに、LLDPE40.5gとマスターバッチ(MT-9)4.5gとをラボプラストミルを用いて180で10分間混練し、LLDPEに対し(T-9)を1wt%添加した樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物7.0gを、真空プレス装置を用いて170で3分間真空状態で予熱後、170で2分間プレスして、厚さ500 μ mの円形シートサンプルを得た。得られた円形シートサンプルの表面固有抵抗値を測定したところ、 1.3×10^{12} であった。

【0159】

【表1】

	末端分岐型共重合体		樹脂組成物 組成 (重量部)			表面固有抵抗 (Ω)
	番号	数平均分子量	末端分岐型共重合体	LLDPE	酢酸カリウム	
実施例1	T-1	1835	1.0	99	0.02	5.8×10^{12}
実施例2	T-3	1422	1.0	99	0.02	9.2×10^{11}
実施例3	T-4	1896	1.0	99	0.03	8.3×10^{12}
実施例4	T-4	1896	0.5	99.5	0.015	3.5×10^{12}
実施例5	T-6	1704	1.0	99	0.02	6.1×10^{11}
実施例6	T-6	1704	0.5	99.5	0.01	2.6×10^{12}
実施例7	T-6	1704	0.25	99.75	0.005	1.0×10^{13}
実施例8	T-7	2038	1.0	99	0.024	1.5×10^{11}
実施例9	T-7	2038	0.5	99.5	0.012	3.2×10^{11}
実施例10	T-8	2181	1.0	99	0.026	3.1×10^{11}
実施例11	T-8	2181	0.5	99.5	0.013	7.2×10^{11}
実施例12	T-9	1292	1.0	99.0	0.02	1.3×10^{12}
比較例1	T-2	2446	1.0	99	0.03	1.7×10^{15}
比較例2	T-5	2844	1.0	99	0.04	1.1×10^{16}
比較例3	T-5	2844	0.5	99.5	0.02	6.3×10^{15}

【産業上の利用可能性】

【0160】

本発明の末端分岐型共重合体を含んでなる帯電防止剤は、従来よりも低添加量でポリオレフィンに十分な帯電防止能を付与する帯電防止剤として有用である。帯電防止されたポリオレフィンは、加工性、取り扱い性が向上し、その製造時・使用時に有利となる。また、成型品として用いるとき、静電気による埃付着等を抑制することが出来る。

フロントページの続き

- (72)発明者 永井 直
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 大塚 健悟
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 特開2001-278985(JP,A)
特開2006-131870(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/16
C08L 71/02
C08L 101/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)