

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4367805号
(P4367805)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int.Cl. F I
C09K 3/16 (2006.01) C09K 3/16 I03A
C08J 7/04 (2006.01) C09K 3/16 I02E
C08L 101/00 (2006.01) C08J 7/04 CETD
C08L 101/00

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-296939	(73) 特許権者	000114318
(22) 出願日	平成11年10月19日(1999.10.19)		ミヨシ油脂株式会社
(65) 公開番号	特開2001-115149(P2001-115149A)		東京都葛飾区堀切4丁目6番1号
(43) 公開日	平成13年4月24日(2001.4.24)	(74) 代理人	100077573
審査請求日	平成18年9月12日(2006.9.12)		弁理士 細井 勇
		(72) 発明者	角藤 淳
			愛知県岩倉市野寄町西出1番地の1 ミヨシ油脂株式会社名古屋工場内
		(72) 発明者	荒井 英彦
			愛知県岩倉市野寄町西出1番地の1 ミヨシ油脂株式会社名古屋工場内
		審査官	天野 宏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック表面塗布用帯電防止剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) アルキル基の炭素数 12 ~ 14 のドデシルアミン、テトラデシルアミンより選ばれたアルキルアミンにアルキレンオキシドが 1 . 5 ~ 4 モル付加したアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体と、(B) クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、フマル酸よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種とが水に溶解してなる帯電防止剤であって、上記(A)と(B)とを重量比で、(A) : (B) = 90 : 10 ~ 50 : 50 の割合で含有することを特徴とする プラスチック表面塗布用帯電防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は帯電防止剤に関し、より詳しくはプラスチック成型品、フィルム、シート、発泡用プラスチック粒子等の表面に塗布することで、プラスチック製品表面への静電気の帯電や、プラスチック製品の製造工程において発生する静電気を防止することのできる プラスチック表面塗布用帯電防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック製品は静電気が発生して帯電し易く、プラスチック製品表面に静電気が帯電すると表面にゴミが付着して製品価値を著しく低下させるという問題がある。また、プラスチック製品の製造工程等において発生する静電気によるスパークは、火災や爆発の原因

となるという問題がある。

【 0 0 0 3 】

このような問題を解決するために、プラスチック成型品、プラスチックフィルムやシート、発泡用プラスチック粒子等の表面に、帯電防止剤を塗布して表面固有抵抗を低下させ、静電気の発生や帯電を防止する方法が採用されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従来、プラスチック表面に塗布して用いられる帯電防止剤としては、主としてモノアルキル第4級アンモニウム塩の水溶液が用いられていた。しかしながら従来の水溶性第4級アンモニウム塩水溶液からなる帯電防止剤は耐水性が乏しく、水洗したり高湿度中に長時間置かれると、帯電防止効果が消失するという問題があった。

10

【 0 0 0 5 】

このような問題を解決するために、水に難溶性のジアルキルジメチルアンモニウムとジメチルポリシロキサンとを、水又は水-アルコールに分散させて使用する帯電防止剤（特開昭52-139680号公報）、ジメチルアンモニウムクロリド及びモノアルキル第4級アンモニウム塩と、アルキルアミド第4級アンモニウム塩とのいずれか少なくとも一方を、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコールに溶解させて使用する耐電防止剤（特開昭52-96651号公報）等が提案されている。

【 0 0 0 6 】

20

しかしながら、特開昭52-139680号公報に記載されている帯電防止剤の場合、水に難溶性のジアルキルジメチルアンモニウムとジメチルポリシロキサンは、ホモキサー等を用いて強制的に水や水-アルコールに分散させているためエマルジョンの安定性に問題があり、製造直後のエマルジョン粒子の状態を保ったままでの長期保存が困難であるとともに、製造直後にプラスチック表面の処理を行っても、エマルジョン粒子の分離が生じてプラスチック表面への均一な付着が望めないという問題がある。また特開昭52-96651号公報に記載されているような、アルコール系溶媒に溶解させて用いる帯電防止剤の場合、プラスチック製品の表面にクラックが生じたり、アルコール系溶媒によってプラスチック製品の表面が膨潤し、プラスチック製品を重ね合わせた時に製品が相互に癒着してしまうという問題があった。

30

【 0 0 0 7 】

一方、長鎖脂肪族アミン及びアミド、燐酸エステル、第4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエステル、エトキシ長鎖脂肪族アミンの1種または2種以上を、ノルマルヘキサンを主溶剤として溶解させた帯電防止剤組成物も提案されている（特開昭58-38730号公報）。しかしながら、ノルマルヘキサンを主溶剤として用いると、アルコール系溶媒を用いる場合以上に安全面、環境面での対策が必要となるという問題があった。また、従来の帯電防止剤は、帯電防止性能においても必ずしも満足行くものではなかった。

【 0 0 0 8 】

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、アルコールやノルマルヘキサン等の有機溶媒を使用せずに、耐水性、帯電防止性能に優れたプラスチック表面塗布用帯電防止剤を提供することを目的とする。

40

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明のプラスチック表面塗布用帯電防止剤は、（A）アルキル基の炭素数12～14のドデシルアミン、テトラデシルアミンより選ばれたアルキルアミンにアルキレンオキシドが1.5～4モル付加したアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体と、（B）クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、フマル酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種とが水に溶解してなる帯電防止剤であって、上記（A）と（B）とを重量比で、（A）：（B）＝90：10～50：50の割合で含有することを特徴とする。

50

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の帯電防止剤の成分（Ａ）成分として用いるアルキル基の炭素数が 1 2 ~ 1 4 のアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体は、炭素数 1 2 ~ 1 4 のアルキルアミンに、無触媒又はアルカリの存在下で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドの 1 種又は 2 種以上を、ランダム又はブロック状に付加させる等により得ることができる。アルキル基の炭素数 1 2 ~ 1 4 のアルキルアミンとしては、ドデシルアミン、テトラデシルアミンが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、通常、エチレンオキシド、プロピレンオキシドが用いられる。

【 0 0 1 1 】

上記アルキルアミンに対するアルキレンオキシドの付加モル数が 1 モル未満のものの場合、耐熱性低下や処理した製品が着色する虞れがあり、また、1 0 モルを超えるもの場合には、帯電防止性能が低下する虞れがある。これらのアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体は、一般にアルキレンオキシド付加モル数の分布を持つ化合物として得られるため、上記アルキレンオキシドの付加モル数は、アルキルアミン 1 モル当たりに対する平均付加モル数である。上記成分（Ａ）としては、アルキル基の炭素数 1 2 ~ 1 4 のドデシルアミン、テトラデシルアミンにアルキレンオキシドが 1 . 5 ~ 4 モル付加した化合物が用いられる。尚、本発明の所期の目的を阻害しない範囲において、アルキル基の炭素数が 1 2 ~ 1 4 の範囲から外れるアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体を含んでいても差し支えない

【 0 0 1 2 】

本発明の帯電防止剤は、上記（Ａ）アルキルアミンのアルキレンオキシド付加体とともに、成分（Ｂ）としてクエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、フマル酸を含有するが、成分（Ｂ）成分は 1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。成分（Ｂ）としては、特にクエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸が好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の帯電防止剤は、上記成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重量比で、（Ａ）：（Ｂ）＝ 9 0 : 1 0 ~ 5 0 : 5 0 の割合で含有されていることが必要である。成分（Ａ）の成分（Ｂ）に対する割合が、（Ａ）：（Ｂ）＝ 9 0 : 1 0 よりも多い場合、耐水性は優れているが水難溶性となり、プラスチック製品表面への均一な付着性が望めなくなり、また成分（Ａ）の成分（Ｂ）に対する割合が（Ａ）：（Ｂ）＝ 5 0 : 5 0 よりも少ない場合、十分な帯電防止性が発揮されず、また耐水性が低下して粘着性となり、本発明の所期の効果が得られなくなる。

【 0 0 1 4 】

本発明の帯電防止剤は、上記成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが水に溶解しているが、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の水に対する割合は、水 1 0 0 重量部当たり、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との合計で 5 ~ 4 0 重量部が好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明の帯電防止剤は、ポリスチレン、スチレン - 無水マレイン酸共重合体等のスチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のエステル系樹脂、ナイロン等のアミド系樹脂、カーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂等のプラスチックからなる成型品、シート、フィルム、発泡用プラスチック粒子等の表面に塗布して用いられる。

【 0 0 1 6 】

本発明帯電防止剤をプラスチック表面へ塗布する方法は、特に限定されないが例えば本発明帯電防止剤をそのまま、或いは必要に応じて適宜希釈した処理液をプラスチック製品表面に噴霧したり、ロール、ワイヤーバー等により塗布したり、或いは処理液中にプラスチック製品を浸漬したりする方法が挙げられる。本発明の帯電防止剤が性能を十分に発揮す

るためには、一般に有効成分（成分（A）及び（B））がプラスチック表面 1 m^2 当たり 10 mg 程度以上付着するように処理することが好ましいが、プラスチックの種類、目標とする帯電防止性能のレベルに応じて最適な付着量を選定することが好ましい。

【0017】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、以下の実施例、比較例において用いた成分（A）のアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体（ポリオキシアルキレンアルキルアミン）は、以下のものである。

【0018】

（1）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（1）：ドデシルアミンのエチレンオキシド（平均付加モル数2モル）付加体。 10

（2）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（2）：テトラデシルアミンのエチレンオキシド（平均付加モル数4モル）付加体。

（3）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（3）：ドデシルアミンのエチレンオキシド（平均付加モル数16モル）付加体。

（4）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（4）：ドデシルアミンのプロピレンオキシド（平均付加モル数2モル）付加体。

（5）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（5）：テトラデシルアミンのエチレンオキシド（平均付加モル数2モル）・プロピレンオキシド（平均付加モル数2モル）ブロック付加体。 20

（6）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（6）：テトラデシルアミンのエチレンオキシド（平均付加モル数1モル）・プロピレンオキシド（平均付加モル数3モル）ランダム付加体。

（7）ポリオキシアルキレンアルキルアミン（7）：ドデシルアミンのプロピレンオキシド（平均付加モル数10モル）・エチレンオキシド（平均付加モル数6モル）ブロック付加体。

【0019】

実施例1～7、比較例1～3

表1に示す成分（B）を水に溶解させて水溶液を調製し、この水溶液に同表に示す成分（A）を添加して溶解させ帯電防止剤とした。この帯電防止剤を、ポリスチレン製のプレート（縦80mm×横50mm×厚さ3mm）の表面に、有効成分の付着量が0.05重量%となるように浸漬処理して乾燥後、プレートの表面抵抗値を測定した。このプレートを、25のイオン交換水に1時間浸漬した後、取出して乾燥後、再度、表面抵抗値を測定した。また、プレート表面の状態を評価した。これらの結果を表2に示す。 30

【0020】

【表1】

	実 施 例							比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
成 分 (A)	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (1)	10.5	24.0	8.5				10.0		
	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (2)				12.3					
	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (3)								12.4	
	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (4)				10.5					
	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (5)					12.3				
	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (6)						12.3			
	ポリオキシアルキレンアルキルアミン (7)									12.4
成 分 (B)	クエン酸	4.5			4.5			15.1		
	乳酸		6.0	1.5		2.7				
	リンゴ酸						2.7		2.6	2.6
	グルコン酸									
水		85.0	70.0	90.0	85.0	85.0	85.0	75.0	85.0	85.0

※：各成分の配合割合は重量部

【 0 0 2 1 】

【表 2】

	表面固有抵抗値 (Ω / cm^2)		※ 1 プレート表面の 状態
	処理直後	水洗後	
実施例 1	4.8×10^{11}	5.8×10^{12}	○
実施例 2	1.8×10^{11}	7.8×10^{13}	○
実施例 3	3.8×10^{11}	5.2×10^{12}	○
実施例 4	4.8×10^{11}	9.8×10^{12}	○
実施例 5	3.8×10^{12}	9.9×10^{12}	○
実施例 6	5.8×10^{11}	6.8×10^{12}	○
実施例 7	1.9×10^{12}	1.5×10^{13}	○
比較例 1	1.8×10^{12}	10^{16} 以上	△
比較例 2	2.0×10^{14}	10^{16} 以上	△～×
比較例 3	5.0×10^{14}	10^{16} 以上	△～×
比較例 4	1.0×10^{11}	10^{16} 以上	○
未処理	10^{18} 以上	10^{16} 以上	○

【 0 0 2 2 】

1 : プレート表面の状態は、帯電防止剤を塗布乾燥後のプレート同士を重ね合わせた場合の付着性を観察し、

○ : プレート相互の癒着が認められない。

△ : プレート相互の癒着がやや認められる。

× : プレート相互の癒着が認められる。

として評価した。

【 0 0 2 3 】

比較例 4

帯電防止剤としてイソプロピルアルコール 2 重量部、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド 8 重量部、水 90 重量部を含む水溶液を用い、実施例と同様にしてポリスチレン製プレート表面への付着量が 0.05 重量%となるように浸漬処理して乾燥させた後、プレート表面の表面抵抗値を測定した。また帯電防止剤を塗布乾燥後のプレートを同様にして水洗して乾燥させた後、再度その表面抵抗値を測定した。表面抵抗値の測定結果及

びプレート表面の状態を評価した結果を表 2 にあわせて示す。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

本発明のプラスチック表面塗布用帯電防止剤は、(A)アルキル基の炭素数が 1 2 ~ 1 4 のドデシルアミン、テトラデシルアミンより選ばれたアルキルアミンにアルキレンオキシドが 1 . 5 ~ 4 モル付加したアルキルアミンのアルキレンオキシド付加体と、(B)クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、フマル酸よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種とが、特定の割合で水に溶解した構成を有することにより、水溶液の形態で使用されるにもかかわらず、水溶液の形態で用いられていた従来の帯電防止剤のように、水洗された場合や高湿度下に置かれた場合に帯電防止性能が低下する虞れがなく、帯電防止効果の持続性に優れている。また、有機溶媒を用いないため、プラスチックを侵したりする虞れがないとともに、安全面や環境面においても優れており、しかも従来の帯電防止剤に比べ、帯電防止性能も優れる等の種々の利点を有する。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 4 0 2 4 3 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 1 3 0 1 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 3 3 3 6 5 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 0 6 1 7 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09K3/16
CA/REGISTRY(STN)