

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-157340  
(P2023-157340A)

(43)公開日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(51)国際特許分類

C 09 K 3/16 (2006.01)  
C 08 G 63/672 (2006.01)

F I

C 09 K 3/16  
C 08 G 63/672

1 0 2 L

テマコード(参考)

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全13頁)

(21)出願番号	特願2022-67189(P2022-67189)	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 10号
(22)出願日	令和4年4月14日(2022.4.14)	(74)代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(74)代理人	100187850 弁理士 細田 芳弘
		(72)発明者	水畠 浩司 和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内
		F ターム(参考)	4J029 AA03 AB02 AC03 AD02 AD10 AE18 BB00 BB08A BB11A BB13A BD00 BD 02
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 帯電防止剤

## (57)【要約】

【課題】抵抗が低く、帯電防止能の高い帯電防止剤に関すること。

【解決手段】芳香族ジオール及び/又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキレンジリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であり、カルボキシ基に対して金属塩化処理してなるポリエステル樹脂を含有する、帯電防止剤、並びに芳香族ジオール及び/又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキレンジリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸の金属塩を含むカルボン酸成分との重縮合物である、金属塩化ポリエステル樹脂を含有する、帯電防止剤。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であり、カルボキシ基に対して金属塩化処理してなるポリエステル樹脂を含有する、帯電防止剤。

## 【請求項 2】

ポリエステル樹脂のカルボキシ基の金属塩化度が30モル%以上100モル%以下である、請求項1記載の帯電防止剤。

## 【請求項 3】

カルボキシ基が金属塩化処理される前のポリエステル樹脂の酸価が、15mgKOH/g以上70mgKOH/g以下である、請求項1又は2記載の帯電防止剤。 10

## 【請求項 4】

芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸の金属塩を含むカルボン酸成分との重縮合物である、金属塩化ポリエステル樹脂を含有する、帯電防止剤。

## 【請求項 5】

カルボン酸成分が、芳香族カルボン酸系化合物を70モル%以上100モル%以下含有する、請求項1～4いずれか記載の帯電防止剤。

## 【請求項 6】

ポリアルキレングリコールの数平均分子量が100以上10,000以下である、請求項1～5いずれか記載の帯電防止剤。 20

## 【請求項 7】

ポリアルキレングリコールの含有量が、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中、15質量%以上70質量%以下である、請求項1～6いずれか記載の帯電防止剤。

## 【請求項 8】

金属塩化が、リチウム、カリウム、及びナトリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ金属によるものである、請求項1～7いずれか記載の帯電防止剤。

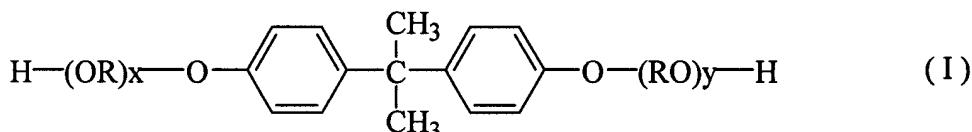
## 【請求項 9】

芳香族ジオールもしくは脂環式ジオールの含有量、又は両者が含まれている場合には、芳香族ジオール及び脂環式ジオールの合計含有量が、アルコール成分中、50モル%以上99モル%以下である、請求項1～8いずれか記載の帯電防止剤。 30

## 【請求項 10】

芳香族ジオールが、式(I)：

## 【化1】



40

(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及び／又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上16以下である)

で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物である、請求項1～9いずれか記載の帯電防止剤。

## 【請求項 11】

脂環式ジオールが、水添ビスフェノールA及び／又は1,4-シクロヘキサンジメタノールである、請求項1～10いずれか記載の帯電防止剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

**【 0 0 0 1 】**

本発明は、エレクトロニクス産業等の分野において、樹脂成形品等に用いられる樹脂組成物に配合する帯電防止剤に関する。

**【 背景技術 】****【 0 0 0 2 】**

近年、エレクトロニクス産業の発展は著しく、この分野で用いられる樹脂成形品に求められる性能が高まっている。電気絶縁性に優れることから各種の樹脂が各種電子機器の外装や筐体、基板等に用いられているが、その絶縁性の高さのため、摩擦等により帯電しやすいという課題がある。外装や筐体が帯電してしまうと埃等を引き付けやすくなり、また電子基板が帯電した際には機器の誤作動の原因になるなど、多数の影響を及ぼすため、電子機器に用いられる樹脂には帯電防止剤が含有されており、帯電を抑制するような設計がなされている。10

**【 0 0 0 3 】**

特許文献 1 には、数平均分子量 200 ~ 20,000 のポリ(アルキレンオキシド)グリコールと、炭素原子数 2 ~ 8 のグリコールと、炭素原子数 4 ~ 20 の多価カルボン酸及び / 又は多価カルボン酸エステル体とを縮合して得られるポリエーテルエステル 1 ~ 30 重量部に對して、任意の熱可塑性樹脂 99 ~ 70 重量部を混合した制電性樹脂組成物に関する発明が開示されている。

**【 0 0 0 4 】**

特許文献 2 には、芳香族多価カルボン酸又はそのアルキルエステル、ポリアルキレンジオール、アルキレンジオール、及び 2 官能性フェノール化合物とを必須の原料成分とするポリエーテルエステル (A) であって、かつ、該ポリエーテルエステル (A) 中の前記アルキレンジオールに起因するアルキレン基の数と、2 官能性フェノール化合物に起因する芳香核の数との比率が = 2 ~ 3,000 の範囲にあることを特徴とする帯電防止剤に関する発明が開示されている。20

**【 0 0 0 5 】**

特許文献 3 には、ジオール、ジカルボン酸、エチレンオキシド鎖を有し両末端に水酸基を有する化合物、及び、ポリカルボン酸化合物が、エステル結合を介して結合した構造を有する高分子化合物からなることを特徴とする帯電防止剤に関する発明が開示されている。30

**【 先行技術文献 】****【 特許文献 】****【 0 0 0 6 】**

【 特許文献 1 】特開平 6 - 57153 号公報

【 特許文献 2 】特開 2000 - 192018 号公報

【 特許文献 3 】特開 2016 - 44225 号公報

**【 発明の概要 】****【 発明が解決しようとする課題 】****【 0 0 0 7 】**

しかしながら、従来の帯電防止剤では、多量に配合しなければ、樹脂組成物の帯電防止能を十分に高めることができない。40

**【 0 0 0 8 】**

本発明は、抵抗が低く、帯電防止能の高い帯電防止剤に関する。

**【 課題を解決するための手段 】****【 0 0 0 9 】**

本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するために、帯電防止剤として、界面活性剤のような低分子量の帯電防止性能を有する化合物ではなく、高分子量の化合物、つまり樹脂に着目して検討を行った。その結果、極性の高い構造を有する樹脂を用い、さらに樹脂を構成する高分子鎖の末端構造を制御することが帯電防止効果に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。50

## 【0010】

本発明は、

[1] 芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキ

レンゲリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であり、カルボ

キシ基に対して金属塩化処理してなるポリエステル樹脂を含有する、帯電防止剤、並びに

[2] 芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキ

レンゲリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸の金属塩を含むカルボン酸成分と

の重縮合物である、金属塩化ポリエステル樹脂を含有する、帯電防止剤

に関する。

## 【発明の効果】

10

## 【0011】

本発明の帯電防止剤は、抵抗が低く、高い帯電防止能を有するという効果を奏するものである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本発明の帯電防止剤は、アルコール成分として、極性の高い芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールと、両末端に水酸基を有するポリエチレンゲリコールとを用いて得られた重縮合物であり、カルボキシ基に対して金属塩化処理したポリエステル樹脂（ポリエステル樹脂P）を含有している点に大きな特徴を有する。

## 【0013】

20

本発明の帯電防止剤が優れた帯電防止性能を示す詳細な理由は定かではないが、次のように考えられる。ポリエステル樹脂はその主鎖構造中に多数のエステル結合を有する高分子化合物であり高極性である。さらに高分子鎖の末端にはカルボキシ基又は水酸基を有することも高極性であることに寄与している。このため、従来からこの極性の高さに着目し、ポリエステル樹脂は様々な樹脂成形品への帯電防止剤成分として用いられてきた。より高い帯電防止性能を得るためにには、ポリエステル樹脂を構成するモノマーとして極性の高いモノマーを用いることが有効であることが知られているが、本発明者らはポリエステル樹脂の末端基に着目した。末端基部分は主鎖の中央部分に比べて自由度が高いため、電荷の移動に対して効果的に作用することが可能と考えられるためである。そこで、ポリエステル樹脂に存在する末端基のうちカルボキシ基を、通常の酸型からアルカリ金属等を導入した金属塩とすることで、自由度が高い末端基部分をさらに導電性の高い状態にすることができる、より高い帯電防止効果をもたらすものと推察される。

30

## 【0014】

ポリエステル樹脂Pは、前記のように、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、かかる重縮合物におけるカルボキシ基に対して金属塩化処理したポリエステル樹脂である。

## 【0015】

40

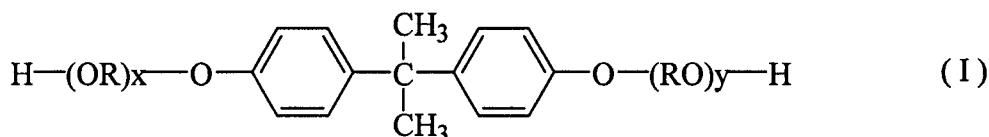
アルコール成分は、帯電防止効果及び本発明の帯電防止剤を配合する樹脂成形品の樹脂特性を維持する観点から、芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールを含有する。

## 【0016】

芳香族ジオールとしては、式(I)：

## 【0017】

## 【化1】



## 【0018】

50

(式中、 $O$  及び  $R$  はオキシアルキレン基であり、 $R$  はエチレン基及び / 又はプロピレン基であり、 $x$  及び  $y$  はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、 $x$  と  $y$  の和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下である)  
で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が好ましい。

## 【0019】

脂環式ジオールとしては、水添ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール等が挙げられ、これらの中では、水添ビスフェノールA又は1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましく、2種以上が併用されていてもよい。

10

## 【0020】

芳香族ジオールもしくは脂環式ジオールの含有量、又は両者が含まれている場合には、芳香族ジオール及び脂環式ジオールの合計含有量は、アルコール成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上であり、そして、好ましくは99モル%以下、より好ましくは98モル%以下、さらに好ましくは97モル%以下である。

## 【0021】

アルコール成分は、さらに、両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを含有する。

## 【0022】

両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、これらの中では、ポリエチレングリコールが好ましい。

20

## 【0023】

両末端に水酸基を有するポarialキレングリコールの数平均分子量は、帯電防止効果及び本発明の帯電防止剤を配合する樹脂成型品の樹脂特性を維持する観点から、好ましくは100以上、より好ましくは500以上、さらに好ましくは800以上であり、そして、帯電防止効果の観点から、好ましくは10,000以下、より好ましくは7,000以下、さらに好ましくは4,000以下である。

## 【0024】

両末端に水酸基を有するポarialキレングリコールの含有量は、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中、好ましくは15質量%以上、より好ましくは25質量%以上、さらに好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

30

## 【0025】

芳香族ジオール、脂環式ジオール、及びポarialキレングリコール以外のアルコール成分としては、炭素数が2以上20以下の直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、3価以上のアルコール等が挙げられる。

## 【0026】

カルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸系化合物、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸系化合物、脂環式ジカルボン酸系化合物、3価以上の芳香族カルボン酸系化合物、3価以上の脂肪族又は脂環式カルボン酸系化合物等が挙げられ、カルボン酸系化合物には、カルボン酸のみならず、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び炭素数が1以上3以下のアルキルエステルも含まれる。

40

## 【0027】

芳香族ジカルボン酸系化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

## 【0028】

3価以上の芳香族カルボン酸系化合物としては、トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以

50

下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0029】

芳香族ジカルボン酸系化合物及び3価以上の芳香族カルボン酸系化合物を含む芳香族カルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上であり、100モル%以下である。

【0030】

アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、適宜含有されていてもよい。

【0031】

カルボン酸成分のカルボキシ基のアルコール成分の水酸基に対する当量比(COOH基/OH基)は、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.15以下である。

【0032】

ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分を不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは120以上250以下の温度で重縮合させて製造することができる。

【0033】

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤としては、4-tert-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

【0034】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステル樹脂が挙げられる。

【0035】

カルボキシ基が金属塩化処理される前のポリエステル樹脂の軟化点は、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、さらに好ましくは90以上であり、そして、好ましくは200以下、より好ましくは185以下、さらに好ましくは170以下である。

【0036】

カルボキシ基が金属塩化処理される前のポリエステル樹脂の酸価は、好ましくは10mgKOH/g以上、より好ましくは15mgKOH/g以上、さらに好ましくは20mgKOH/g以上であり、そして、好ましくは70mgKOH/g以下、より好ましくは50mgKOH/g以下、さらに好ましくは40mgKOH/g以下、さらに好ましくは35mgKOH/g以下である。

【0037】

ポリエステル樹脂の軟化点及び酸価は、原料モノマーの種類及びその使用量、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。ポリエステル樹脂は、1種を単独で又は2種以上を用いてもよく、ポリエステル樹脂を2種以上組み

10

20

30

40

50

合わせて使用する場合は、それらの混合物の物性が前記の範囲内であることが好ましい。

#### 【0038】

ポリエステル樹脂Pは、帯電防止効果の観点から、非晶質ポリエステル樹脂であることが好ましい。

なお、樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計による吸熱の最大ピーク温度との比、即ち [ 軟化点 / 吸熱の最大ピーク温度 ] の値で定義される結晶性指数によって表わされる。結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下の樹脂である。

一方、非晶質樹脂は、吸熱ピークが観測されないか、観測される場合は、結晶性指数が1.4を超える、好ましくは1.5を超える、より好ましくは1.6以上の樹脂であるか、または、0.6未満、好ましくは0.5以下の樹脂である。10

樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件（例えば、反応温度、反応時間、冷却速度）等により調整することができる。なお、吸熱の最大ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を指す。

#### 【0039】

カルボキシ基の金属塩化処理とは、ポリエステル樹脂Pにおけるカルボキシ基が金属塩を形成するように、処理することをいう。

#### 【0040】

ポリエステル樹脂Pにおけるカルボキシ基が形成する金属塩としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属塩等が挙げられ、アルカリ金属塩がより好ましい。これらのうち、2種以上の金属塩を用いて処理してもよい。従って、ポリエステル樹脂Pにおけるカルボキシ基の金属塩化処理は、リチウム、カリウム、及びナトリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ金属による処理であることが好ましい。20

#### 【0041】

カルボキシ基の金属塩化処理には、公知の方法のいずれを用いてもよい。例えば、合成して得られたポリエステル樹脂を高温下で溶融状態としたところに金属の水酸化物を添加する方法、有機溶剤へ溶解させたポリエステル樹脂に対して金属の水酸化物の水溶液を添加する方法等の金属の水酸化物を用いる方法等が挙げられる。これらのうち、効率的に末端カルボキシ基が金属塩化されたポリエステル樹脂を得る観点から、有機溶剤へ溶解させたポリエステル樹脂に対して金属の水酸化物の水溶液を添加する方法が好ましい。ポリエステル樹脂を溶解させるために用いる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数が1以上3以下のアルキル基を有するジアルキルケトン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶媒等が挙げられ、これらの中では、アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数が1以上3以下のアルキル基を有するジアルキルケトンが好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。30

#### 【0042】

金属塩化処理は、ポリエステル樹脂Pのカルボキシ基の金属塩化度が30モル%以上10モル%以下となるように行なうことが好ましい。金属塩化度は帯電防止性能の観点から、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。40

ここで、金属塩化度とはポリエステル樹脂Pが有するカルボキシ基のうち、金属塩化処理したカルボキシ基の割合で表され、例えば、金属の水酸化物を用いて金属塩化処理する場合は、下記式より金属塩化度を算出する。

#### 【0043】

#### 【数1】

### 金属塩化度[モル%]

$$= \frac{\text{金属の水酸化物の使用量[モル]}\times\text{金属の水酸化物の価数}}{\text{ポリエスチル樹脂Pの酸価[mgKOH/g]}\times\text{ポリエスチル樹脂Pの使用量[g]} / (56.1\times 1000)} \times 100$$

### 【0044】

なお、本発明において、ポリエスチル樹脂Pは、ポリエスチル樹脂を合成する際に用いるカルボン酸成分としてテレフタル酸ナトリウム等のカルボキシ基が金属塩となっているモノマーを用いて得られた金属塩化ポリエスチル樹脂、即ち、芳香族ジオール及び/又は脂環式ジオールと両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールとを含むアルコール成分と、カルボン酸の金属塩を含むカルボン酸成分との重縮合物である金属塩化ポリエスチル樹脂であってもよい。10

### 【0045】

ポリエスチル樹脂Pの軟化点は、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、さらに好ましくは65以上であり、そして、好ましくは200以下、より好ましくは160以下、さらに好ましくは125以下である。

### 【0046】

ポリエスチル樹脂Pの含有量は、本発明の帯電防止剤中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%である。20

### 【0047】

本発明の帯電防止剤には、ポリエスチル樹脂P以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で他の添加剤を配合することができる。具体的には、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性の界面活性剤等の各種活性剤、エチレンプロピレンゴム等のオレフィン系ゴム、タルク等の無機フィラーや顔料、酸化防止剤、抗菌剤等が挙げられる。

### 【0048】

本発明の帯電防止剤を配合する樹脂組成物は、樹脂成型品の材料特性の観点から、A B S樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂を含むものが好ましい。30

### 【0049】

本発明の帯電防止剤を樹脂組成物に対して帯電防止剤として配合する際の方法に制限はなく、練り込みや塗布等公知の方法が使用可能であるが、本発明の帯電防止剤の帯電防止性能を十分に発現させる観点から、練り込みにて用いることが好ましい。例えば、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物に練り込む場合、粉体の樹脂組成物に対して本発明の帯電防止剤を添加した後、ヘンシェルミキサー等で混合した後、必要に応じて混練押出機を用いてペレット化、得られた混合物を射出成型機により成形することで、練り込みにて帯電防止剤を添加した樹脂組成物を得ることができる。40

### 【0050】

本発明の帯電防止剤を配合する量は特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物中、1質量%以上20質量%以下が好ましく、本発明の帯電防止剤は帯電防止能が高いため、従来の帯電防止剤に比べて少量でも高い帯電防止効果が得られる。

### 【実施例】

### 【0051】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定することができる。

### 【0052】

10

20

30

40

50

## 〔ポリアルキレングリコールの数平均分子量〕

JIS K 1557に基づいて測定した水酸基価から算出する。

## 【0053】

## 〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500EX」((株)島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱しながら、プランジャーにより $1.96\text{ MPa}$ の荷重を与え、直径 $1\text{ mm}$ 、長さ $1\text{ mm}$ のノズルから押し出す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

## 【0054】

## 〔樹脂の吸熱の最大ピーク温度〕

示差走査熱量計「Q-20」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製)を用いて、試料 $0.01\sim0.02\text{ g}$ をアルミパンに計量し、室温( $20^{\circ}\text{C}$ )から降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $0^{\circ}\text{C}$ まで冷却した試料をそのままの温度で1分間維持する。その後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $180^{\circ}\text{C}$ まで昇温しながら吸熱ピークを測定する。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とする。

## 【0055】

## 〔樹脂の酸価〕

JIS K0070:1992の方法に基づき測定する。ただし、測定溶媒のみJIS K0070:1992の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、テトラヒドロフランに変更する。

## 【0056】

## ポリエステル樹脂の製造例 1

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、表1に示すアルコール成分、トリメリット酸無水物以外のカルボン酸成分、エステル化触媒、及びエステル化助触媒を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、 $235^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $235^{\circ}\text{C}$ で3時間保持した後、さらにフラスコ内の圧力を下げ、 $8.3\text{ kPa}$ にて1時間保持した。その後、大気圧に戻し、 $220^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、トリメリット酸無水物を入れ、 $220^{\circ}\text{C}$ で1時間保持した。次にフラスコ内の圧力を下げ、 $8.3\text{ kPa}$ にて所望の軟化点となるまで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂(樹脂A1、A2、A4~A6)を得た。なお、樹脂A1は、後述の試験例で比較例2の帯電防止剤として用いる。

## 【0057】

## ポリエステル樹脂の製造例 2

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、表1に示すアルコール成分、フマル酸以外のカルボン酸成分、エステル化触媒、及びエステル化助触媒を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、 $235^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $235^{\circ}\text{C}$ で3時間保持した後、さらにフラスコ内の圧力を下げ、 $8.3\text{ kPa}$ にて1時間保持した。その後、大気圧に戻し $190^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、フマル酸及び重合禁止剤を加え2時間かけて $210^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $210^{\circ}\text{C}$ で1時間保持した後に、さらにフラスコ内の圧力を下げ、 $8.3\text{ kPa}$ にて所望の軟化点となるまで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂(樹脂A3)を得た。

## 【0058】

## ポリエステル樹脂の製造例 3

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、表1に示すアルコール成分、トリメリット酸無水物以外のカルボン酸成分、エステル化触媒、及びエステル化助触媒を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、 $235^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $235^{\circ}\text{C}$ で3時間保持した後、さらにフラスコ内の圧力を下げ、 $8.3\text{ kPa}$ にて1時間保持した。その後、大気圧に戻し、 $215^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、トリメリット酸無水物 $184\text{ g}$ を入れ、 $215^{\circ}\text{C}$ で1時間保持した。次にフラスコ内の圧力を下げ、 $8.3\text{ kPa}$ にて所望の軟化点となるまで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂(樹脂A7)を得た。

## 【0059】

得られた樹脂の物性を表1に示す。なお、吸熱の最大ピーク温度の測定も試みたが、いずれの樹脂も吸熱ピークは観測されなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

【表 1】

	樹脂A1 モル比 g	樹脂A2 モル比 g	樹脂A3 モル比 g	樹脂A4 モル比 g	樹脂A5 モル比 g	樹脂A6 モル比 g	樹脂A7 モル比 g
アルコール成分	BPA-E0 <sup>1)</sup>	—	—	30	653	—	—
	水添ビスフェノールA	95	1679	65	1029	95	1684
	ポリエチレンジリコールA <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—	—
	ポリエチレンジリコールB <sup>3)</sup>	5	1141	5	1245	5	1145
カルボン酸成分	ポリエチレンジリコールC <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—	—
	イソフタル酸	85	1039	—	—	85	1042
	テレフタル酸	—	—	85	945	—	—
	フマル酸	—	—	—	15	129	—
トリメット酸無水物	トリメット酸無水物	10	141	10	129	—	—
	2-エチルヘキサゴン酸錫(II)	20g	20g	20g	20g	20g	20g
	エステル化助触媒	没食子酸	0.4g	0.4g	0.4g	0.4g	0.4g
	重合禁止剤	4-tert-ブチルカーボネート	—	—	2	—	—
樹脂の物性	アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中の ポリエチレンジリコールの含有量(質量%)	29	31	29	38	39	39
	軟化点(℃)	125	115	109	60	64	102
	酸価(mgKOH/g)	27	30	25	28	23	24
							42

注) モル比はアルコール成分を100モルとしたときのモル比を示す。

1) BPA-E0 : ポリエチレンジリコール(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエニル)プロパン

2) ポリエチレンジリコールA : 数平均分子量 1,000

3) ポリエチレンジリコールB : 数平均分子量 3,100

4) ポリエチレンジリコールC : 数平均分子量 8,800

表 1

【 0 0 6 1 】

## 実施例 1

還流冷却管、攪拌器（「スリーワンモーターBL300」（新東科学（株）製））及び熱電対を装備した四つ口フラスコに、樹脂A 1 100gを入れ、30 ℃でメチルエチルケトン100gと混合して樹脂を溶解させた。次いで、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を樹脂A 1 の全カルボキシ基を金属塩化できる量として38.5gを添加して60分攪拌した。その後、65 ℃に昇温してから80kPa～30kPaに段階的に減圧していくながらメチルエチルケトンを留去した。留去したメチルエチルケトンが50gを超えたところで、減圧下でさら

に昇温を行い、最終的に150℃まで昇温し、樹脂組成物が溶融状態のまま減圧することでメチルエチルケトンを取り除いた。室温まで冷却後、さらに12時間真空乾燥を行うことで金属塩化ポリエステル樹脂を得た。

#### 【0062】

##### 実施例2～9及び比較例1

非晶質ポリエステル樹脂の種類及び金属水酸化物水溶液の種類と使用量を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、金属塩化ポリエステル樹脂を得た。

#### 【0063】

##### 試験例

実施例及び比較例で得られた金属塩化ポリエステル樹脂を帯電防止剤として用い、帯電防止剤13質量部とABS樹脂（トヨラック100、東レ（株）製）87質量部を混合し、230℃で加熱した射出成型機（日本製鋼所J-75E型）により射出成型して、帯電防止剤を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる100mm×100mm×3mmの試験片を作製した。10

#### 【0064】

さらに、比較例2として、樹脂A1を帯電防止剤として用い、同様に試験片を作製した。また、参考例1として、ABS樹脂（トヨラック100、東レ（株）製）をそのまま、230℃で加熱した射出成型機（日本製鋼所J-75E型）により射出成型して、100mm×100mm×3mmの試験片を作製した。

#### 【0065】

作製した試験片をイオン交換水中に浸漬させることにより表面洗浄した。水分を拭き取った試験片の表面固有抵抗率を以下の方法により測定して、帯電防止剤の帯電防止性能を評価した。結果を表2に示す。表面固有抵抗率が小さいほど帯電防止性能が優れることを示す。20

#### 【0066】

##### 〔表面固有抵抗率の測定〕

試験片を、室温下、24時間真空乾燥後に、温度23℃、湿度50%の恒温恒湿部屋に24時間静置し、調湿した。次に、恒温恒湿部屋内にて、ハイレジスタンスマーター4329A（アジレント・テクノロジー社製）を用い、500V印加した際の試験片の表面固有抵抗率（Ω）を測定する。

#### 【0067】

30

40

50

【表2】

表2

	金属塩化ポリエスチル樹脂					帯電防止剤を ABS樹脂に配合した 樹脂組成物の 表面固有抵抗率 (Ω/□)	
	非晶質 ポリエスチル樹脂		金属水酸化物水溶液	金属 塩化度 (モル%)	軟化点 (℃)		
	種類	使用量 (g)	種類				
実施例1	樹脂A1	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	38.5	100	144	7×10 <sup>11</sup>
実施例2	樹脂A2	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	42.8	100	135	6×10 <sup>11</sup>
実施例3	樹脂A3	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	36.6	100	128	9×10 <sup>11</sup>
実施例4	樹脂A4	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	39.9	100	71	8×10 <sup>10</sup>
実施例5	樹脂A5	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	32.8	100	76	3×10 <sup>10</sup>
実施例6	樹脂A6	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	34.2	100	122	6×10 <sup>10</sup>
実施例7	樹脂A6	100	5%水酸化カリウム 水溶液	48.0	100	124	7×10 <sup>10</sup>
実施例8	樹脂A6	100	5%水酸化リチウム 水溶液	20.5	100	117	6×10 <sup>10</sup>
実施例9	樹脂A6	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	24.0	70	117	8×10 <sup>10</sup>
比較例1	樹脂A7	100	5%水酸化ナトリウム 水溶液	59.9	100	170	9×10 <sup>14</sup>
比較例2	樹脂A1						2×10 <sup>13</sup>
参考例1	なし						1×10 <sup>15</sup> 以上

## 【0068】

以上の結果より、ポリアルキレンジリコールが用いられていない金属塩化ポリエスチル樹脂を添加した比較例1及びカルボキシ基が金属塩化されていない非晶質ポリエスチル樹脂を添加した比較例2と対比して、実施例1～9では、帯電防止剤として金属塩化ポリエスチル樹脂を添加した樹脂組成物の抵抗が低く、高い帯電防止能が発揮されていることが分かる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0069】

本発明の帯電防止剤は、エレクトロニクス産業等の分野において、樹脂成型品等に用いられる樹脂組成物に好適に用いられるものである。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

F ターム (参考)

BD10 BF25 BF26 CA00 CB00 CB05A CB06A FC36 GA14 HA01  
HB01 JA093 JE182 JF032 KH01