

4級アンモニウム塩タイプ帯電防止ポリマー 「1SXシリーズ」



大成ファインケミカル(株)

技術グループ 主任 朝田 泰広

営業グループ 川崎 裕樹*

1. はじめに

近年、プラスチック材料は、家電、OA機器などの電気・電子分野、内装部材やモジュール類を中心とする自動車分野などの最先端産業分野から、建築用部材、生活用部材、レジャー産業に至るまで幅広く用いられており、私達の生活に不可欠な存在となっている。プラスチック材料は電気抵抗が非常に大きく、吸湿性が小さいことから、高湿度条件下での電気絶縁性材料として、多岐にわたり長年使用されてきた。しかしその半面、摩擦や分離（剥離）、人体移動などによって発生する静電気が、粉塵爆発や火災の原因といった深刻な災害問題だけにとどまらず、現代社会の高度な情報・電子・精密分野における電子機器の誤動作等のシステム障害を引き起こす要因となっている。したがって静電気対策は、高度化する社会および電子機器産業に伴って重要視され、その中で帯電防止技術は1つのキーワードとなっている。

プラスチックは、使用目的に応じた表面固有抵抗値を制御する必要があり、特に最近の傾向としては、高度な帯電防止機能を有する素材のニーズが一段と高

まっており、帯電防止レベルと導電性レベルの中間領域の電気抵抗値を安定的に発現させることが強く求められている。表1はプラスチックの表面固有抵抗値と帯電現象および適応例を示した例である。

本稿では、プラスチック表面の帯電防止に使用される一般的な帯電防止剤の種類、および当社の独自技術で開発された「1SXシリーズ」を紹介する。本製品は、光学フィルム用途でのハードコートコーティング向けアクリル系帯電防止ポリマーである。

2. 帯電防止剤の種類

2.1 低分子界面活性剤タイプ

界面活性剤は同一の分子式内に親水基と親油基を有し、2つの性質の異なる物質の境界面である界面に対して作用し、その界面の性質を変える物質である。

図1に示すように界面活性剤の親水基は空気中に向けて外側に、親油基は内側に向けて配向し連続皮膜を形成して存在する。この外側に位置する親水基が空気中の水分を吸収し、帯電防止効果を発現させる機構である¹⁾。

低分子界面活性剤は非イオン性、アニ

オン性、カチオン性のものに分けられる。一般的に帯電防止性の効果は、カチオン>両性>アニオン>非イオン性の順になる。

表2に示すのが、一般的な低分子界面活性剤の分類である²⁾。低分子界面活性剤を利用した帯電防止策は、安価で簡易である利点から、樹脂材料表面への塗布あるいは樹脂材料への練り込み等に広く用いられている。しかしながら、反復摩擦や水洗い等により帯電防止効果が消失する。これは帯電防止剤が表面にブリードアウトすることによって、このような現象が起きる。また、湿度依存性が大きく低湿度時には効果が発現しない場合が多い。このような欠点から、近年高分子型の帯電防止剤の開発が活発に行われている³⁾。

2.2 高分子型帯電防止剤

表3³⁾に示すように、高分子型帯電防止剤についても、前述の界面活性剤帯電防止剤と同様、化学構造によってアニオン、カチオン、および非イオンに分類される。

ポリエチレンオキサイド鎖を導電性ユ

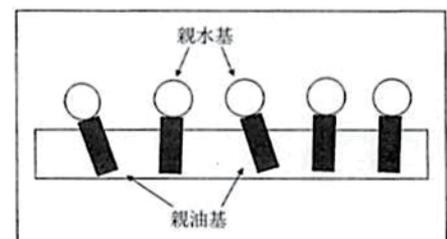


図1 低分子界面活性剤の配列状態

表1 プラスチックの表面固有抵抗値と帯電現象および適応例

表面固有抵抗値 (Ω)	帯電現象	適応例
$10^{13}<$	静電気が蓄積する	絶縁材料
$10^{12}\sim 10^{13}$	帯電するが、比較的早く(数十秒)減衰	ホコリ付着防止
$10^{10}\sim 10^{12}$	帯電するが、すぐ(数十秒)減衰	誤動作防止
$10^8\sim 10^9$	帯電しない	ICパッケージ(回路保護)
$10^7\sim 10^8$	帯電しない	静電記録用導電剤

CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH



表3 高分子帯電防止剤の種類

実用される帯電防止剤の構造	
非イオン	ポリエーテルエステルアミド型 $\left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \left[\text{C} \left(\text{CH}_2 \right)_n \text{NH} \right] \text{C} \left(\text{O} \right) \text{R} \text{C} \left(\text{O} \right) \right]_n$
	エチレンオキシド-エピクロロヒドリン型 $\left[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right]_m \left[\text{CH}_2 \text{CHO} \right]_n$ $\left[\text{CH}_2 \text{Cl} \right]_n$
	ポリエーテルエステル型 $\left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \text{C} \left(\text{O} \right) \text{R} \text{C} \left(\text{O} \right) \right]_n$
アニオン	ポリスチレンスルホン酸型 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^- \text{Na}^+ \right) \right]_n$
カチオン	第4級アンモニウム塩基含有アクリレート重合体型 $\left[\text{CH}_2 - \text{C} \left(\text{R}^1 \right) \left(\text{C} \left(\text{O} \right) \text{OCH}_2 \text{CH}_2 - \text{N}^+ \left(\text{R}^2 \right) \left(\text{R}^3 \right) \text{X}^- \right) \right]_n$

表6 配合例

材料	比率 (%)
帯電防止ポリマー 1SX-3000 or 1055 (固形分比)	1
DPHA	29
希釈溶剤 (PGM)	69.1
光開始剤	0.9
合計	100

DPHA:ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

の4級アンモニウム塩含有のモノマーの親水性が強いため、これらの影響で多官能オリゴマーとの相溶性を著しく低下させ、透明性の低下を生じさせる。従って、帯電防止ポリマーの設計の際には、オリゴマーとの相溶性を考慮して4級アンモニウム塩含有のモノマーと共重合させるメタ (ア) クリル酸エステル系のモノマーの組成等を考慮する必要がある。

3.2 アクリット「1SX-3000」「SX-1055」

表5の帯電防止ポリマー2品種のグレードを開発した。「1SX-3000」および「1SX-1055」とともに導電性ユニットとして4級アンモニウム塩含有モノマーが共重合されている。両者の違いとしては、1SX-3000の方がポリマー中の4級アンモニウム塩モノマーの量が少なく設計され、1SX-1055については4級アンモニウム塩モノマーの他に導電性ユニットとしてポリアルキレングリコール鎖が組み込まれており、さらにアルカリ金属の有機塩が含有されている。

表4 4級アンモニウム塩含有モノマーの種類 (一例)

4級アミンモノマーの種類	構造式
ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド塩	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライド塩	$\text{CH}_2 = (\text{CH}) - \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

表5 1SX-3000、1SX-1055の性状値

品番	測定法	1SX-3000	1SX-1055
NV (%)	150°C、2h	35±2	44±2
VIS (mPa·s)	25°C	200±100	100±50
	BM型No.2/60rpm		
AV	0.1NKOH滴定法	2±1	2±1
溶剤組成	—	PGM/Bセロ/MeOH=51/41/8	PGM/MeOH=90/10
Mw	GPC法	約40,000	約40,000
Tg (°C)	計算値	60	50

PGM:プロピレングリコールモノメチルエーテル
Bセロ:エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル
MeOH:メタノール

エステル系のモノマーと溶剤中でラジカル重合等により共重合することによって4級アンモニウム塩を組み込んだアクリルポリマーが得られる。ポリマーの設計の際には、ポリマーのTg (ガラス転移

温度)、組成、構造等用途に応じて最適な設計が必要である。

特に光学フィルム用UV硬化型ハードコート材用には、多官能オリゴマーとの相溶性が重要な因子となる。ポリマー中

4. 物性値

UVハードコート材 (DPHA) に添加した当社データを表6に配合例、表7に物性値をまとめる。

帯電防止性を発現させるには、図2に示すような状態で帯電防止ポリマーが表面に配向しているのが理想的な状態である。オリゴマーに相溶しすぎると帯電防止ポリマーが配向しなくなるため帯電防



表7 物性値

物性値	測定法	1SX-3000	1SX-1055
表面抵抗値 (Ω/\square)	絶縁抵抗計「SME-8311」	1×10^{10}	7×10^9
26℃、55%RH	印加電圧直流100V (日置電機製)		
鉛筆硬度	JIS K 5600-5-4準拠 (荷重750gf)	3H	3H
耐SW試験	スチールウール#0000 荷重500gf×10往復	傷なし	傷なし
ヘイズ (%)	ヘイズメーター (日本電色工業製「NDH5000」)	0.30	0.30
全光線透過率 (%)	ヘイズメーター (日本電色工業製「NDH5000」)	91	91
耐湿熱性	60℃、90%RH、500H	5×10^{10}	1×10^{10}

【サンプル作製条件】
 使用原反：100 μ m PETフィルム (ユニチカ製ポリエステルフィルム「EMBLEM-100」、ヘイズ2.81%、全光線透過率90.5%)
 塗工条件：バーコーター、膜厚約5 μ m (フライ)
 乾燥条件：80℃-30秒
 硬化条件：高圧水銀ランプ80W/cm、積算光量500mJ/cm²
 塗工面：コロナ処理面

性が発現しなくなる (図3)。

ハードコート材用では、表面に帯電防止ポリマーが配向しすぎると硬度の低下や擦傷性が低下することから添加量はできるだけ少なくする必要があります。今回、開発した1SX-3000および1SX-1055はDPHAに対して3%添加 (全固形分中に1%含有) で使用した場合 (表6に示した条件) どちらも約10乗のオーダーである。これは帯電防止ポリマーの分子設計を最適化することによって、少量の添加でも図2に示すような状態で帯電防止ポ

リマーが表面に配向しているからと思われる。

また全光線透過率、ヘイズ値等の光学特性が良好なことから、評価で使用したDPHAとの相溶性も問題ないことが分かる。

表面抵抗率の湿度依存性に関しては、低分子界面活性剤と同様に親水基 (4級アンモニウム塩) が空気中の水分を吸収し、帯電防止効果を発現させる機構ではあるが、界面活性剤とは違い1分子中に多くの4級アンモニウム塩含有モノマー

がポリマー中に組み込まれているため湿度依存性が比較的小さいものと考えられる (図4)。

5. おわりに

帯電防止剤の市場規模は今後とも拡大傾向であり、より高性能な素材を求めて、各社研究開発が盛んに行われると予測される。今後は、帯電防止特性で特に重要な管理項目である電気抵抗値の厳しい管理幅が要求され、緻密な材料設計、生産管理が伴うだろう。

アクリル系帯電防止ポリマー1SXシリーズを設計基礎とし、より高性能な素材開発を目指しながら、用途やニーズに合わせた樹脂のカスタマイズおよび研究開発に取り組んでいきたい。

<参考文献>

- 1) 船津 実：表面改質，44，164 (1984)
- 2) 吉田和久：プラスチックスエージ，40(4)，110 (1994)
- 3) 千田英一：成型加工，17(12)，805 (2005)

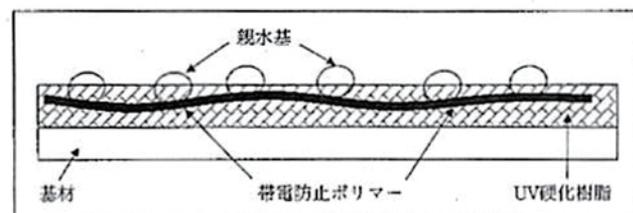


図2 帯電防止ポリマーが表面に配向した状態

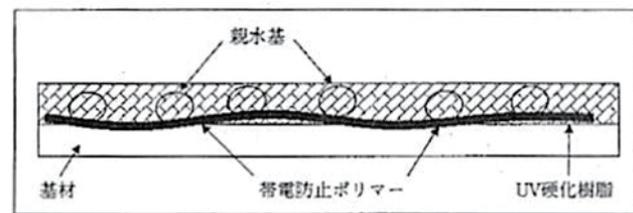


図3 帯電防止ポリマーが表面に配向していない状態

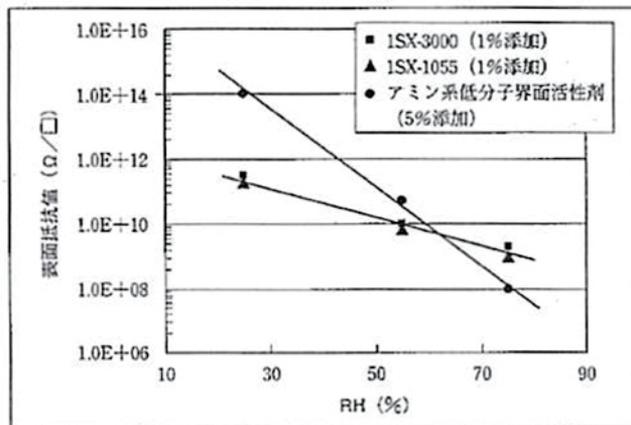


図4 表面抵抗率の湿度依存性

CONVERTTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH