

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式会社
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、高湿度条件化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。しかしその反面で、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してしまう要因となっている。したがって静電気対策は、高度化する社会及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一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及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、及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。

表 1. プラスチックの表面固有抵抗値と帯電現象及び適応例

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	ほこり付着防止
$10^{10} \sim 10^{12}$	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

2. 帯電防止剤の種類

(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に示す通り、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⁾

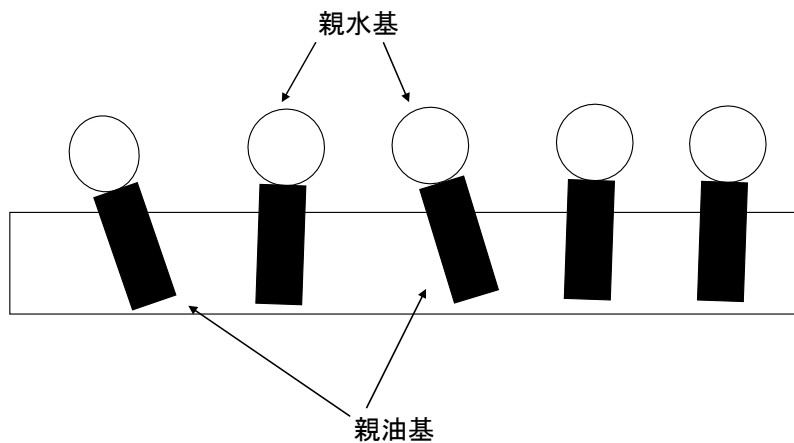


図1. 低分子界面活性剤の配列状態

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 2²⁾に示すのが、一般的な低分子界面活性剤の分類である。

表 2. 低分子界面活性剤の分類

分類	種類	構造式
非イオン	グリセリン脂肪酸エステル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \text{R:アルキル基}$
	ポリオキシアルキレン アルキルエーテル	$\text{RO}-\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_n\text{H}$
	ポリオキシエチレン アルキルフェニルエーテル	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_n\text{H}$
	N,Nビス(2-ヒドロキエチル) アルキルアミン [アルキルジエタールアミン]	$\text{RN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
	N-2-ヒドロキエチル- N-2-ヒドロキアルキルアミン [ヒドロキアルキルモノエタノール アミン]	$\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
	ポリオキシエチレンアルキルアミン	$\text{RN} \begin{array}{l} \diagup \{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_m\text{H} \\ \diagdown \{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_n\text{H} \end{array}$
	ポリオキシエチレンアルキルアミン 脂肪酸エステル	$\text{RN} \begin{array}{l} \diagup \{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_m\text{COR}' \\ \diagdown \{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_n\text{H} \end{array}$
脂肪酸ジエタノールアミド	$\text{RCON} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	
アニオン	アルキルスルホン酸塩	RSO_3Na
	アルキルベンゼンスルホン酸塩	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
	アルキルホスフェート	$\text{RO} \begin{array}{l} \diagup \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \text{ONa} \\ \text{RO} \end{array}$
カチオン	テトラアルキルアンモニウム塩	$\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^-$ X:Cl, Br, ClO
	トリアルキルベンジルアンモニウム塩	$\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \end{array} \text{X}^-$
両性	アルキルベタイン	$\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
	アルキルイミダゾリウムベタイン	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \\ // \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$

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こ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) 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、両性、及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ニットしたタイプが主流³⁾になっているが、低分子界面活性剤と同様に第4級アンモニウム塩含有のカチオン系のタイプのものは最も帯電防止性が良好である。

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 $\left[\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m \left(\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m\text{NH} \right)_n \text{C}(\text{O})-\text{R}-\text{C}(\text{O}) \right]_n$
	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 $\left[\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m \text{C}(\text{O})-\text{R}-\text{C}(\text{O}) \right]_n$
アニオン	ポリスチレンスルホン酸型 $\left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$ $\left[\text{SO}_3^- \text{Na}^+ \right]_n$
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 $\left[\text{CH}_2-\text{C} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{R}^3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{R}^4 \quad \text{X} \end{array} \right]_n$

3. 4級アンモニウム塩含有帯電防止ポリマー

(1) 概要

弊社では、最も帯電防止性が良好な4級アンモニウム塩含有のアクリル系帯電防止ポリマーの開発を行っている。帯電防止の機構としては、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ある。

表 4 に示すような4級アンモニウム塩含有のモノマーを他のメタ(ア)クリル酸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 T_g(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。

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	$\text{CH}_2=(\text{CH})-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

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ヘイズの発生、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。

(2) アクリット<1SX-3000>、アクリット<1SX-1055>、アクリット<1SX-3004>

表 5 の帯電防止ポリマー3 品種のグレードを開発した。

1SX-3000、1SX-1055 及び 1SX-3004 は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。それぞれの違いとしては、1SX-3000 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。1SX-3004 については溶剤に対する溶解の幅を考慮して MEK で希釈できる組成に変更されている。

表 5. 1SX-3000、1SX-1055、1SX-3004 の性状値

品番	測定法	1SX-3000	1SX-1055	1SX-3004
NV/%	150°C、2H	35±2	44±2	40±2
VIS / mPa·S	25°C	200±100	100±50	330±150
	BM型No2/60rpm			
AV	0.1NKOH滴定法	2±1	2±1	2±1
溶剤組成	—	PGM/Bセロ/MeOH=51/41/8	PGM/MeOH=90/10	MEK/EtOH=30/70
Mw	GPC法	約40000	約40000	約40000
Tg/°C	計算値	60	50	55

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

MEK : メチルエチルケトン

EtOH : エタノール

4. 物性値

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

表 6. 配合例

材料	比率/%
帯電防止ポリマー 1SX-3000or1055or3004 (固形分比)	1
DPHA	29
希釈溶剤(PGM)	69.1
光開始剤	0.9
合計	100

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

表 7. 物性値

物性値	測定法	1SX-3000	1SX-1055	1SX-3004
表面抵抗値 Ω/\square	絶縁抵抗計SME-8311	1×10^{10}	7×10^9	7×10^9
26°C、55%RH	(日置電機機製)印加電圧直流100V			
鉛筆硬度	JIS K 5600-5-4準拠(荷重750g)	3H	3H	3H
耐SW試験	スチールウール#0000 荷重500g×10往復	傷無し	傷無し	傷無し
ヘイズ	ヘイズメーター日本電色工業機製NDH5000	0.30%	0.30%	0.30%
全光線透過率	ヘイズメーター日本電色工業機製NDH5000	91%	91%	91%
耐湿熱性	60°C、90%RH、500H	5×10^{10}	1×10^{10}	5×10^9

* サンプル作製条件

使用原反:100 μ PET フィルム(ユニチカポリエステルフィルム EMBLET-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(ドライ)

乾燥条件:80°C-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

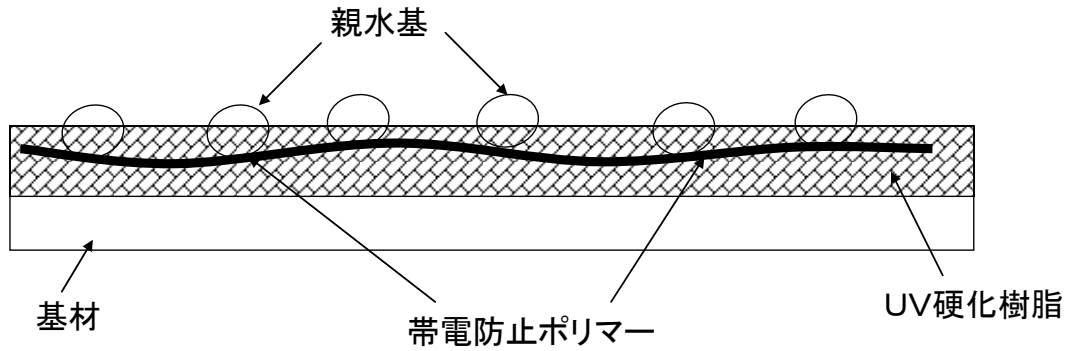


図 2. 帯電防止ポリマーが表面に配向した状態

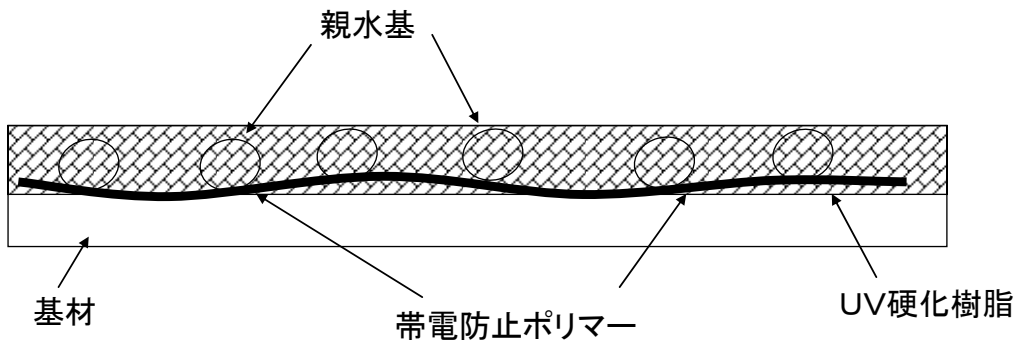


図 3. 帯電防止ポリマーが表面に配向していない状態

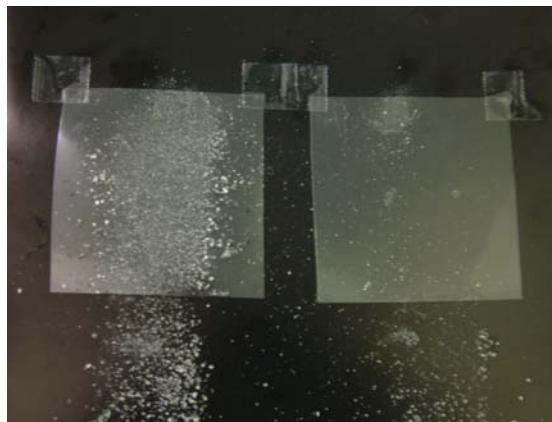


図 4. タバコ灰の付着による導電性能テスト
左図＝未処理 右図＝1SX-3000 塗工済

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止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る。

今回、開発した 1SX-3000、1SX-1055、1SX-3004 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

配向していると思われる。タバコ灰の付着による導電性能テストを図4に示す。

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5)

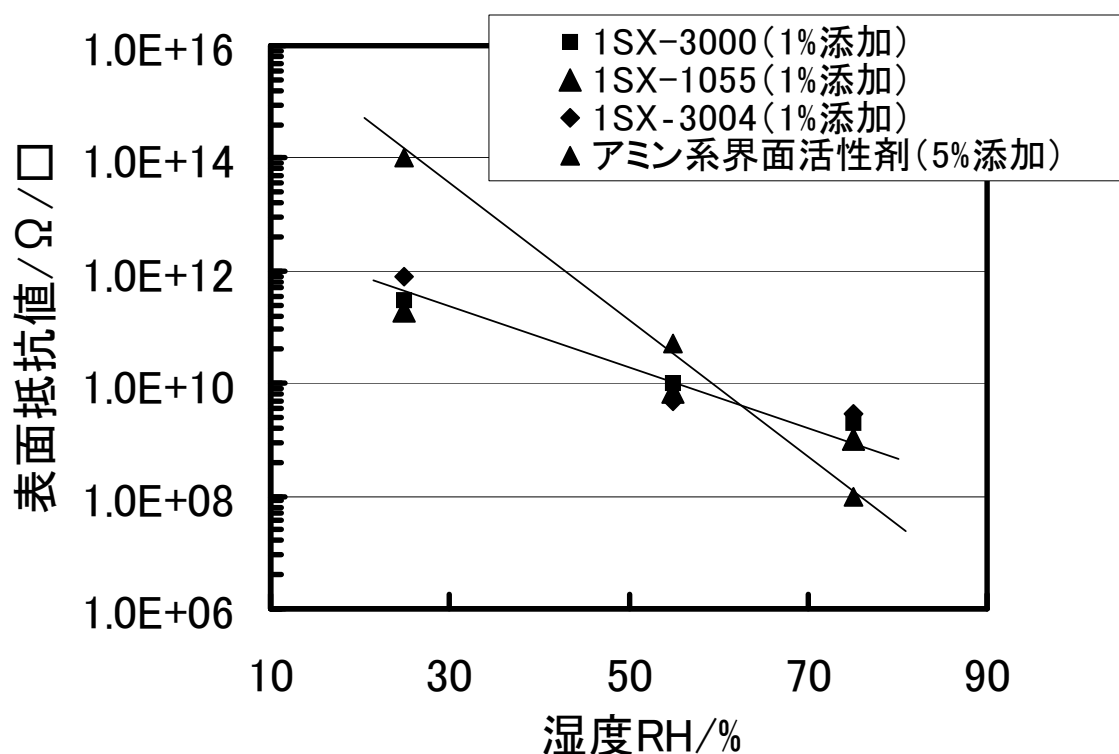


図5. 表面抵抗率の湿度依存性

5. 終わりに

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及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 : プラスチックエージ, 40(4), 110(1994)
- 3) 千田英一 : 成型加工, 17(12), 805(2005)