

大成ファインケミカル株式会社

技術グループ 朝田泰広

技術グループ 小川隼人

.....

## 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』

.....

### 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。

本技術資料では、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高分子型の帯電防止剤『1SX シリーズ』の最新グレード及びその性能、用途事例について解説する。

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。<sup>1)</sup>

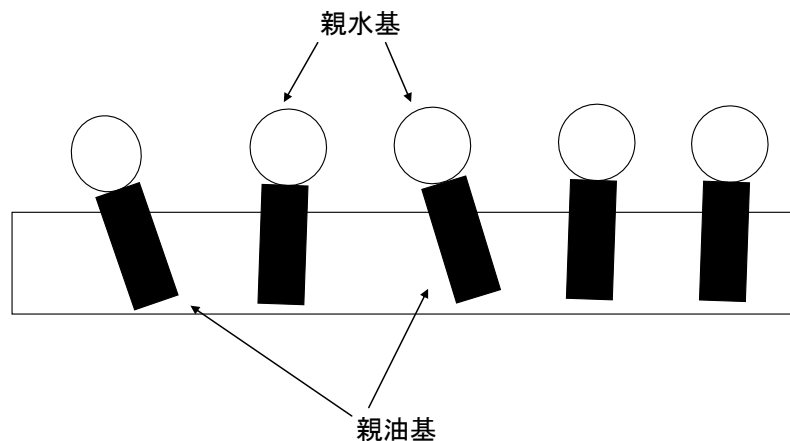


図1. 低分子界面活性剤の配列状態

低分子界面活性剤は非イオン性、アニオン性、カチオン性、両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<sup>2)</sup>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
非イオン	グリセリン脂肪酸エステル
	ポリオキシアルキレンアルキルエーテル
アニオン	アルキルスルホン酸塩
	アルキルベンゼンスルホン酸塩
カチオン	テトラアルキルアンモニウム塩
両性	アルキルペタイン

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。<sup>3)</sup>

## (2) 高分子型帯電防止剤

表 3<sup>3)</sup> 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、化学構造によって非イオン、アニオン、カチオンに分類される。

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<sup>3)</sup> 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

分類	種類
非イオン	ポリエーテルエステルアミド型
	エチレンオキシド-エピクロロヒドリン型
	ポリエーテルエステル型
アニオン	ポリエチレンスルホン酸型
カチオン	第4級アンモニウム塩含有アクリレート重合体

### 3. 4 級アンモニウム塩含有帯電防止ポリマー

弊社では、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(1SX シリーズ)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<sub>g</sub>(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	$\text{CH}_2=(\text{CH})-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

4. 1SX シリーズラインナップについて

(1) 基本グレード

下記表 5 に 1SX シリーズのグレードを示す。

表 5. 1SX シリーズグレード

No	品番	グレード	不揮発分/%	粘度/mPa・S	溶剤組成
1	1SX-1090	S T D	49.0±2.0	2200±1000	MeOH
2	1SX-1055F	フッ素変性	44.0±2.0	110±30	MeOH/PGM
3	1SX-1048I	疎水性	51.0±2.0	50±30	EAc

150°C、2H      25°C、BM型      MeOH; メタノール  
 \*1055F、105°C、2H      PGM; メトキシプロパノール  
 EAc; 酢酸エチル

1SX-1090 を基本グレードとして、フッ素変性された 1SX-1055F、新規に疎水性 4 級アンモニウム塩を共重合した 1048I をラインナップした。1048I については、極性がそれほど高くないことから酢酸エチルに可溶なタイプになっている。またハロゲンフリーであることも特長の一つである。

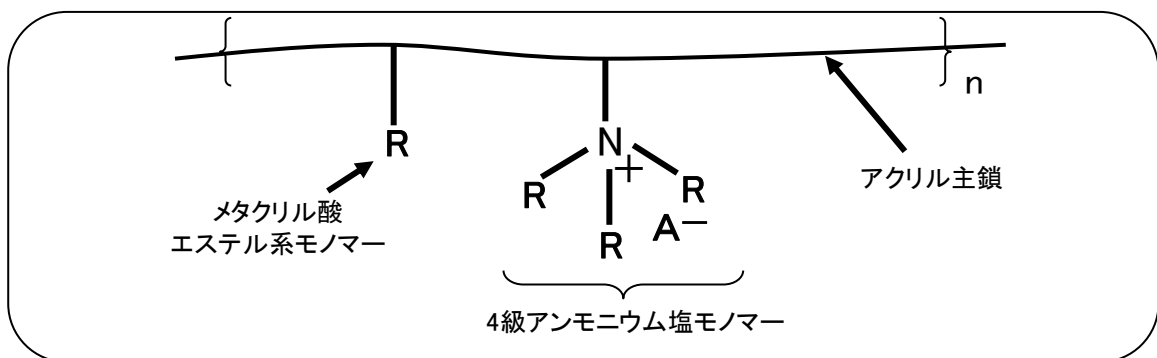


図 2. 1SX シリーズ基本骨格

$A^-$ ; ハロゲンイオン  
 ; エチル硫酸イオン etc

## (2) 1SX シリーズ単独の性能

表 6 に 1SX シリーズを単独で塗工した表面抵抗率を示す。

1SX-1090 及び 1SX-1055F は 7 乗～8 乗の表面抵抗率を示し、優れた帯電防止性を示している。

1048I については表面抵抗率が高くなるが、帯電防止領域の表面抵抗率は示している。

1SX-1090 以外は、低 Tg 値でアクリルの組成を組んでいるので、単独使用だとブロッキングの問題があるのでなんらかのバインダー樹脂との併用で塗膜物性を向上させることができる。

表 6. 1SX シリーズ単独の表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )

1SX-1090	1SX-1055F	1SX-1048I
1.00E+08	1.00E+07	1.00E+11

膜厚：2  $\mu$  基材：PETフィルム (100  $\mu$ ) 乾燥：80°C、1分

印加電圧100V 測定環境：26°C/55～60%RH

抵抗計：Hiresta-UP、MCP-HT450三菱化学アナリティック社製

## 5. 1SX シリーズの用途事例について

### (1) 帯電防止性が求められる用途

- ①光学フィルム用
- ・ 反射防止フィルム製造時の工程間の帯電防止 (ハードコート用)
  - ・ 保護フィルム用及び半導体テープ製造用剥離帯電防止 (粘着剤用)
  - ・ LCD 用剥離フィルム用裏面コーティング用 (熱硬化用)

- ②包装用
- ・ 軟包装用帯電防止 (ほこり付着防止)、(軽量、微粉末付着防止)

### ③その他帯電防止性が必要とされる用途

1SX シリーズは溶剤に溶解した 4 級アンモニウム塩含有ポリマーで主にコーティング用での適用が可能となる。

## (2)用途別（樹脂別）性能評価例

ハードコート用について一般的に UV 硬化樹脂が用いられ UV 照射させることで架橋塗膜を形成し硬度、耐薬品性の優れた塗膜を作製することができる。ハードコート性が求められるため帯電防止ポリマーの添加量は少ない添加量で表面抵抗率を低減させなければならない。

下記にディスプレイ用途で多く使用される反射防止フィルムの構成を示す。近年では、ディスプレイの高精細化による高い透明性を要求されており帯電防止ポリマーと UV 樹脂の相溶性も考慮しなくてはならない。

保護フィルム
反射防止層
ハードコート層
ベース基材
粘着剤層
セパレーター

図 3. 反射防止フィルム構成

1SX-1055F はフッ素変性された帯電防止ポリマーで少量の添加量で DPHA の固形分に対して 3%の添加で 10 乗の抵抗率が得られる。フッ素変性させることにより表面改質の向上、帯電防止ポリマーの組成を変更することにより比較的極性の樹脂にも相溶性が良好になり透明性が良好な塗膜となっている。このタイプは、塗工環境依存性があり優れた帯電防止性を得るには湿度が高い条件の方がより好ましい。

表 7. HC 樹脂に添加した例 (1SX-1055F)

DPHAに対して 3%添加	
表面抵抗率 $\Omega/\square$	1.0E+10
HAZE/%	<0.5
全光線透過率/%	>90

膜厚：5 $\mu$  基材：PETフィルム (100 $\mu$ ) 乾燥：80 $^{\circ}$ C、1分  
UV照射量500m j 印加電圧100V 測定環境：26 $^{\circ}$ C/55%RH  
抵抗計：Hiresta-UP、MCP-HT450三菱化学アナリティック社製

保護フィルム用及び半導体テープ用のメインバインダーは主にアクリル系の粘着剤は使用されている。アクリル系の粘着剤は疎水性のモノマー EAc に溶解している場合が多いため帯電防止ポリマーの種類としては、1SX-1048I を用いることができる。

剥離フィルムに帯電防止性を付与させるケースもあり、図 4 で示した構成が想定される。

剥離剤にブレンドして使用するケースも想定されるが、剥離剤は主にシリコン系のタイプが使用されており、4級アンモニウム塩タイプの帯電防止ポリマーは相溶性の確保が困難であるため基材の裏面に塗布するか、剥離剤のプライマーとして使用することができる。

剥離フィルムに帯電防止処理を施すことによって剥離時に生じる電荷を瞬時に減衰させることが可能となる。

1SX塗布	基材
基材	1SX塗布
剥離剤	剥離剤
粘着剤	粘着剤
被着体	被着体

図 4. 剥離フィルムの使用例

熱硬化用で検討した例を下記に示す。

表 8. 熱硬化樹脂に添加した例

	1SX-1090	1SX-1055F	1SX-1048I
評価項目	STD	フッ素変性	疎水性
液の状態	透明	微濁	透明
表面抵抗率/ $\Omega/\square$	1.0E+10	1.0E+09	1.0E+11 ~ 1.0E+12
ポットライフ	24H、OK	24H、OK	24H、OK
耐溶剤性	良好	良好	良好

膜厚：5 $\mu$  基材：PETフィルム（100 $\mu$ ） 乾燥：80 $^{\circ}$ C、1分  
養生 24H、40 $^{\circ}$ C 印加電圧100V 測定環境：26 $^{\circ}$ C/55%RH  
抵抗計：Hiresta-UP、MCP-HT450三菱化学アナリティック社製

主剤 : 水酸基価=30 分子量=65000 Tg=95.7 $^{\circ}$ C アクリルポリオール

硬化剤 : デュラネート T P A-100 (旭化成(株)製) OH/NC0=1/1

1 S X を主剤の固形分に対して 10% 添加

熱硬化系の樹脂にも適用でき、表面抵抗率は帯電防止性を満足できる抵抗率を示している。  
塗膜の耐溶剤性も十分に得られていることから架橋も十分に進行していると思われる。

## 6. まとめ

1SX シリーズの適用可能な樹脂を表 9 にまとめた。

4 級アンモニウム塩ポリマーの組成（骨格）を変更することにより各種樹脂との相溶性が異なり様々な樹脂系での適用が可能となっている。

表 9. 1SX シリーズ適用樹脂

No	品番	グレード	HC用	粘着剤	アクリルポリオール	単独での使用
1	1SX-1090	STD	-	-	○	○
2	1SX-1055F	フッ素変性	○	-	○	-
3	1SX-1048I	疎水性	-	○	○	-

\* コーティング用を想定した樹脂系である。

\* 1SX-1090 は、ウレタン系、ポリエステル系にも適用可能。

1SX シリーズは、カーボンブラック等や金属酸化物等のフィラー系、導電性ポリマー等と比較して透明性、コスト面で優れており各種用途展開が可能となっている。

## 7. おわりに

大成ファインケミカルは、各種カスタマイズを得意としており顧客ニーズ、要望に応じた樹脂設計を基本としている。帯電防止の基本的な性能を維持し高品質、高機能性の帯電防止ポリマーの開発を今後も注力していく所存である。

## 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)