

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4888680号
(P4888680)

(45) 発行日 平成24年2月29日(2012.2.29)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl. F I
CO9K 3/16 (2006.01) CO9K 3/16 I O 4 C
 CO8K 5/19 (2006.01) CO8K 5/19
 CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00

請求項の数 2 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-330041 (P2004-330041) (22) 出願日 平成16年11月15日(2004.11.15) (65) 公開番号 特開2006-137885 (P2006-137885A) (43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1) 審査請求日 平成19年5月24日(2007.5.24)</p> <p>特許権者において、実施許諾の用意がある。</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 597054253 パイオトレック株式会社 滋賀県大津市長等二丁目7番26-805号</p> <p>(72) 発明者 松浦 孝伯 神奈川県横浜市港北区新吉田東2-2-1 イトーピア網島505</p> <p>(72) 発明者 佐田 真紀子 滋賀県大津市青山5丁目2番1号</p> <p>(72) 発明者 佐田 勉 滋賀県大津市青山5丁目2番1号</p> <p>審査官 中野 孝一</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止剤およびその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 重合性官能基が導入された4級アンモニウムカチオンとフッ素含有アニオンとの塩よりなるイオン性液体モノマーおよび(b) 重合開始剤を含み、かつ前記重合性官能基が導入されたイオン性液体モノマーは、1 - ビニル - 3 - アルキルイミダゾリウムカチオン、4 - ビニル - 1 - アルキルピリジニウムカチオン、1 - (4 - ビニルベンジル) - 3 - アルキルイミダゾリウムカチオン、1 - (2 - ビニルオキシエチル) - 3 - アルキルイミダゾリウムカチオン、1 - ビニルイミダゾリウムカチオン、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウムカチオン、およびN - (メタ) アクリロイルオキシアルキル - N, N, N - トリアルキルアンモニウムカチオンからなる群から選ばれるカチオンと、ビス〔(トリフルオロメチル)スルフォニル〕アミドアニオン、2, 2, 2 - トリフルオロ - N - (トリフルオロメチルスルフォニル)アセトアミドアニオン、ビス〔(ペンタフルオロエチル)スルフォニル〕アミドアニオン、ビス(フルオロスルフォニル)アミドアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、およびトリフルオロメタンスルフォネートアニオンからなる群から選ばれるアニオンとの塩である、帯電防止組成物。

【請求項2】

請求項1記載の組成物を、プラスチック材料へ添加するか、またはプラスチック成形物の表面にコーティングした後、熱重合または光重合により、重合性基を有するイオン性液体モノマーと前記プラスチックとを架橋反応させる工程を含むプラスチック成形物の帯電防止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチックおよび化学繊維の帯電防止剤およびそれを使用する帯電防止方法に関する。詳しくは、重合性のイオン性液体のモノマーまたはポリマーよりなる帯電防止剤およびその使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に化学繊維やプラスチックは電気絶縁性であり、摩擦によってその上に電荷が蓄積すると使用上および製造工程中に厄介な問題を引き起こし、時には火災や爆発の引金ともなり得る。

10

【0003】

物体上の帯電量はその発生速度と消失速度のバランスである。そのため帯電量を減らすには発生速度を減らすか、または消失速度を速めれば良い。しかしながら静電気発生の原因である摩擦は製造時または使用時に必然的に伴うので、これを減らすのは限度がある。そのため実用的な対策は電荷の分散または漏洩速度を速めることに基づいている。

【0004】

静電気消失速度を増加させる方法の一つとして帯電防止剤を使用する方法がある。帯電防止剤は、イオンあるいは電気伝導率を上げることによって静電気消失速度を高めることを原理としている。

20

【0005】

一般に帯電防止に効果があることが知られる有機化合物は、長鎖脂肪族アミンおよびアミド、4級アンモニウム塩、脂肪酸のエステルとその誘導体、アルキル化芳香族スルホン酸のようなスルホン酸塩、ポリエーテルポリオールおよびその誘導体、多価アルコールおよびその誘導体、リン酸誘導体などに属する。これらの共通の欠点として、素材のポリマーとの相溶性または親和性に乏しいため、耐洗濯性を含む耐久性に乏しいこと、原料に練り込んだ場合表面へブリードすること、成形品物性、例えば色相、透明性、機械的強度、耐熱性などに悪影響すること、その効果を発揮するためには比較的多量の添加を必要とすること、原料ポリマーの熔融温度で分解することなどである。従ってこれらの欠点が改善されたプラスチック用帯電防止剤に対する需要が依然として存在する。

30

【発明の開示】

【0006】

本発明は、重合性4級アンモニウム常温熔融塩モノマーをベースとする化学繊維およびプラスチック用帯電防止剤を提供する。4級アンモニウム常温熔融塩は、イオン性液体として知られ、溶液と比較して格段にイオン密度が高く、当然イオンおよび電気伝導度も高い。このため例えばリチウムイオン電池の電解質媒体として注目されている。しかしながらその名のとおりのイオン性液体は常温で液体であるためポリマーへの相溶性および親和性に乏しく、他の4級アンモニウム塩と同様の欠点を持っている。

【0007】

イオン性液体に似た電気化学的性質を有する固体の4級アンモニウム塩高分子も知られている。このものはイオン性液体のアンモニウムカチオンへ重合性官能基が導入されたモノマーを単独または他のモノマーと重合することによって得られる。以下このポリマーを「イオン性液体ポリマー」と呼ぶ。あらかじめ重合したイオン性液体ポリマーも本発明に含まれる。もしポリマーの形で適用が困難な場合は、重合前のイオン性液体モノマーと重合開始剤を含む組成物を原料ポリマーへ適用し、その場で重合してイオン性液体ポリマーを生成させる。

40

【0008】

ここで「重合性イオン性液体モノマー」とは、重合性官能基（例えばビニル基、アリル基および（メタ）アクリロイル基）を有するアンモニウムカチオン（ピリジニウムおよびイミダゾリウムを含む）と、フッ素を含むアニオンとの塩を意味する。

50

【0009】

「フッ素を含むアニオン」とは、共有結合したフッ素を有する原子団より誘導されるアニオンを意味し、フッ素イオン F^- は含まれない。

【0010】

「成形物」には、押出成形、射出成形、注型、圧縮成形などによって成形された物体のほか、合成または半合成繊維の織物も含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

4級アンモニウム塩モノマーは、エチレン性不飽和基（ビニルおよびアリル基を含む）を有するアンモニウムカチオンと、フッ素原子含有アニオンとの塩である。

10

【0012】

アンモニウムカチオン種の典型例は、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムカチオン、1-アルキル-3-アリルイミダゾリウムカチオン、1-(4-ビニルベンジル)-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、1-(2-ビニルオキシエチル)-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、1-ビニルイミダゾリウムカチオン、1-アリルイミダゾリウムカチオン、N-アリルベンゾイミダゾリウムカチオン、N,N-ジアリルアルキルアンモニウムカチオン、N-アルキルピペリジニウムカチオン、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウムカチオン、およびN-(メタ)アクリロイルオキシアルキル-N,N,N-トリアルキルアンモニウムカチオンを含む。

20

【0013】

フッ素含有アニオン種の典型例は、ビス[(トリフルオロメチル)スルフォニル]アミドアニオン、2,2,2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルフォニル)アセトアミドアニオン、ビス[(ペンタフルオロエチル)スルフォニル]アミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、およびトリフルオロメタンスルフォネートアニオンを含む。

【0014】

イオン性液体モノマーはモノマーの形で、またはその重合体の形で化学繊維およびプラスチックの帯電防止に使用することができる。

【0015】

モノマーの形で使用する場合、所要量の重合開始剤を加えた組成物を成形前のプラスチック材料、例えばペレット、成形コンパウンドなどへ添加し、押出し、成形、射出成形、圧縮成形、カレンダー加工などの成形時の熱によってその場でイオン性液体ポリマーを重合することができる。この場合の重合開始剤はパーオキサイド系またはアゾ系の熱重合開始剤である。

30

【0016】

イオン性液体モノマーおよび重合開始剤を含む組成物は、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレンのような透明な硬質プラスチック成形物の上に透明な薄い帯電防止ハードコートを形成するために特に有用である。この場合は組成物を必要な場合適当な有機溶媒で希釈した後、成形物の表面へスプレー、浸漬または他の方法で塗布し、乾燥熱によってイオン性液体モノマーをプラスチック成形物の表面で重合し、薄い帯電防止層を成形物と一体に形成することができる。重合がプラスチック成形物との接触状態で行われるので、素材プラスチックとイオン性液体ポリマーの間に架橋が起こるものと考えられ、形成された帯電防止膜は容易に脱落しない。もし基材のプラスチック成形物の加熱が好ましくない場合には、光重合開始剤を含む組成物を紫外線のような光の照射によって重合することができる。

40

【0017】

イオン性液体モノマーおよび重合開始剤を含む組成物は、一般に後加工によってプラスチック成形物へ上の方法によってイオン性液体ポリマーの帯電防止層を形成するために使用することができる。例えばプラスチックの溶融またはキュアのための温度がイオン性液

50

体モノマーまたはポリマーの分解温度に接近もしくは高い場合、成形前のプラスチック材料へ添加するのに適当でないが、成形後のプラスチック製品へ上の方法に従って後加工によってイオン性液体ポリマーの帯電防止膜を形成することが好ましい。

【0018】

これまでの説明から、イオン性液体モノマーをあらかじめ重合し、生成したポリマーを成形前のプラスチック材料へ添加して成形するか、または成形後のプラスチック製品をイオン性液体ポリマーの溶液でコーティングすることにより、プラスチック製品の帯電防止ができることは容易に理解し得るであろう。

【0019】

本発明による帯電防止の対象である熱可塑性プラスチックの例は、ポリエチレンおよびポリプロピレンのようなポリオレフィン；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；ポリメチルメタクリレートのようなポリアクリレート；ポリエチレンテレフタレート；ポリブチレンテレフタレートおよびポリオキシベンゾエートのようなポリエステル；脂肪族および芳香族ポリアミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリカーボネート；ポリエーテルエーテルケトン；ポリイミド；PTFEのようなフッ素樹脂；ポリウレタン；およびこれらのポリマーブレンドおよびポリマーアロイを含むがこれに限らない。熱硬化性プラスチックの例は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂を含むがこれに限らない。

【0020】

上で述べたプラスチック製品の帯電防止は化学繊維へ適用することができる。この場合は原料ポリマーの熔融液または溶媒溶液へイオン性液体モノマーと重合開始剤、またはイオン性液体ポリマーを添加し、熔融紡糸または乾式紡糸することができる。不織布も本発明の帯電防止組成物を添加した原料からスパンボンド法によって製造することができる。フィラメント、ステーブル、加工糸、織物などの一次および二次製品の後加工による帯電防止も上と同様な方法によって可能である。

【0021】

対象となる化学繊維の例は、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリウレタン繊維、フッ素系繊維、アセテート繊維などを含む。

【0022】

一般にプラスチック内部へ添加される帯電防止剤の量は、特定の帯電防止剤の帯電防止能、相対湿度、温度などにもよるが、一般に0.1%程度が適当とされる。本発明の場合、帯電防止したプラスチックの表面抵抗率を 10^{10} 未満のオーダに低下させる量である。本発明の場合、0.1%の内部添加量で目標とする表面抵抗率へ十分に低下させることができる。勿論0.1%より多く添加しても良い。プラスチック成形品の表面に薄い帯電防止層を形成する場合は、表面抵抗率はイオン性液体ポリマー自体の抵抗値に依存するから、形成されたイオン性液体ポリマーが連続フィルムを形成するのに十分なコーティング量でよい。

【実施例1】

【0023】

N-メタアクリロイルオキシエチル-N,N,N-トリメチルアンモニウム・ビス〔(トリフルオロメチル)スルフォニル〕アミド(MOETMA-TFSI)の合成：

N-メタクリロイルオキシエチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド103.9g(0.5mol)を水100gに熔融し、室温で攪拌しながらビス〔(トリフルオロメチル)スルフォニル〕イミド酸(HTFSI)の70%水溶液200.7g(0.5mol)を滴下し、滴下終了後室温で1時間攪拌を継続した。生成した油層を分離し、50mlの水で数回洗浄し、40℃で2時間真空乾燥し、無色透明な液体としてMOETMA-TFSI208g(92.5%)を得た。生成物の構造の確認は、FT-IRおよび¹H-NMRによって行った。MOETMA-TFSIは大気中、10℃/分の昇温速度で熱重量分析したところ、熱分解温度は354.6℃であった。

10

20

30

40

50

【実施例 2】

【0024】

実施例 1 で合成した MOETMA - TFSI のエタノール中 10% 溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを MOETMA - TFSI に対して重量比 0.5% 添加した。この液を厚さ 3 mm の透明アクリル樹脂プレートの表面に固形分として塗布量が 0.6 mg/cm^2 になるようにスプレーコーティングし、90 で減圧乾燥した。肉眼では塗布前のプレートと見分けがつかない無色透明の薄膜が表面に形成された。塗布したプレートの表面抵抗率 (JIS K 6900) を 25 および異なる相対湿度において測定し、次の結果を得た。

10

【0025】

RH	塗布前のプレート	塗布後のプレート
10%	9.9×10^{11} 以上	2.3×10^9
20%	9.9×10^{11} 以上	5.3×10^9
30%	9.9×10^{11} 以上	5.2×10^9
40%	9.9×10^{11} 以上	4.3×10^9
50%	9.9×10^{11} 以上	5.5×10^9
60%	9.9×10^{11} 以上	3.2×10^9

表面抵抗測定装置としてメガレスタ (シシド静電気社製) SSD-Rプローブを使用して、印加電圧: 100V × 10secにて測定した結果である。

20

【0026】

実施例 1 で合成した MOETMA - TFSI に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを MOETMA - TFSI に対して重量比 0.5% 添加した。これを 90 で加熱すると無色透明の固形物が得られた。この固形物をアセトンに重量比 5% になるように溶解させベットフィルムまたは透明アクリル樹脂プレートの表面に固形分として塗布量が 0.6 mg/cm^2 になるようにスプレーコーティングし、90 で乾燥させた。肉眼では塗布前のプレートと見分けがつかない無色透明の皮膜が表面に形成された。塗布したプレートの表面抵抗率を JIS K 6900 に従って 25 および異なる相対湿度において測定し、次の結果を得た。

30

RH	塗布前のプレート	塗布後のプレート
10%	9.9×10^{11} 以上	4.3×10^9
20%	9.9×10^{11} 以上	3.1×10^9
30%	9.9×10^{11} 以上	2.2×10^9
40%	9.9×10^{11} 以上	4.3×10^9
50%	9.9×10^{11} 以上	5.3×10^9
60%	9.9×10^{11} 以上	3.1×10^9

表面抵抗測定装置としてメガレスタ (シシド静電気社製) SSD-Rプローブを使用して、印加電圧: 100V × 10secにて測定した結果である。

40

【実施例 3】

【0027】

N - (4 - ビニルベンジル) - N, N, N - トリメチルアンモニウム・ビス〔(トリフルオロメチル)スルフォニル〕アミド (VBTMA - TFSI) の合成:

N - (4 - ビニルベンジル) - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライド 100 g (0.53 mol) を水 100 g に溶解し、これにビス〔(トリフルオロメチル)スルホニル〕イミド酸 (HTFSI) の 70% 水溶液 203.2 g (0.503 mol) を 30 分を要して滴下した。滴下終了後 45 で 1 時間攪拌し、生成した油相を分離し、水 50 ml で洗浄し、洗浄が中性になるまで洗浄を繰り返した。洗浄した油層を 40 で 2 時間乾燥し、無色透明な液体として VBTMA - TFSI 200 g (90.1%) を得た。

50

FT - IRおよび¹H - NMRによりその構造を確認した。

【実施例4】

【0028】

実施例3で合成したVBTMA - TFSIの10%ジメチルアセタミド溶液に、VBTMA - TFSIに対し重量比0.5%のアゾビスイソブチロニトリルを加え、この液を厚さ3mmのポリスチレンプレートの表面に固形分として塗布量が0.6mg/cm²になるようにスプレーコーティングし、90℃で減圧乾燥した。肉眼では塗布前のプレートと見分けがつかない無色透明の薄膜がプレートの表面に形成された。塗布したパネルの表面抵抗率を25℃および異なる相対湿度において測定し、次の結果を得た。

【0029】

RH	塗布前のプレート	塗布後のプレート
10%	9.9 × 10 ¹¹ 以上	8.5 × 10 ⁸
20%	9.9 × 10 ¹¹ 以上	7.7 × 10 ⁸
30%	9.9 × 10 ¹¹ 以上	6.6 × 10 ⁸
40%	9.9 × 10 ¹¹ 以上	7.8 × 10 ⁸
50%	9.9 × 10 ¹¹ 以上	7.0 × 10 ⁸
60%	9.9 × 10 ¹¹ 以上	8.5 × 10 ⁸

10

【実施例5】

【0030】

実施例1で合成したMOTEMA - TFSIに重量比0.5%のラジカル重合開始剤を添加し、90℃で5時間加熱した。これにより無色の固形物が得られた。得られたバルク重合体をポリエチレンテレフタレートチップに対し重量で3%添加し、280℃で溶融してシリンジから押し出し、フィラメントを得た。別にこの溶融液をガラスプレート上に流延してフィルムを作成し、その表面抵抗率を測定したところ5.8 × 10⁹であった。

【0031】

実施例1で合成したMOTEMA - TFSIに重量比0.5%のラジカル重合開始剤を添加し、90℃で5時間加熱した。これにより無色の固形物が得られた。得られたバルク重合体をポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液に、ポリアクリロニトリルに対し重量で3%の割合で加え、この溶液をシリンジから吐出させ、乾燥してフィラメントを得た。別にこの紡糸液をガラスプレート上に流延、脱溶剤することによってフィルムを作成し、その表面抵抗率を測定したところ、7.3 × 10⁸であった。フィルムを室温で水に1週間浸漬し、引き上げた後完全に乾燥し、再び表面抵抗率を測定したところ、浸漬前と変わらなかった。

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2003-511505(JP,A)
特開2005-350579(JP,A)
大野弘幸, イオン性液体から得られるポリマーフィルム, コンバーテック, 2002年 8月,
pp.48-53
Electrochimica Acta, 46(2001), 1723-1728
Polym. Adv. Technol., 11(2000), 534-538

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K3/16