

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4832765号
(P4832765)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月30日(2011.9.30)

(51) Int.Cl.	F 1				
C09K 3/16 (2006.01)	C09K 3/16	103A			
C08K 3/00 (2006.01)	C09K 3/16	102E			
C08K 5/103 (2006.01)	C08K 3/00				
C08K 5/17 (2006.01)	C08K 5/103				
C08K 5/29 (2006.01)	C08K 5/17				

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-19245 (P2005-19245)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成17年1月27日(2005.1.27)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2006-206705 (P2006-206705A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成18年8月10日(2006.8.10)		〇号
審査請求日	平成19年12月7日(2007.12.7)	(74) 代理人	100087642
			弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845
			弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408
			弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	後藤 伸也
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
			社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂用帯電防止剤

(57) 【特許請求の範囲】

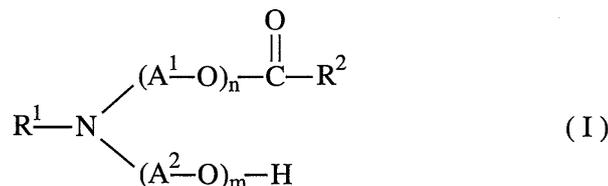
【請求項1】

下記(a)成分及び(b)成分を含有するポリオレフィン系樹脂用帯電防止剤。

(a) 分子内に2個以上のヒドロキシ基を持つ化合物と脂肪酸とのエステル化物であり、鹼化価40~300、重量平均分子量280~2,000の、一般式(I)又は(II)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物

(b) 式 $-N=C=N-$ で表されるカルボジイミド基を分子内に1個以上有するカルボジイミド化合物又はポリカルボジイミド化合物

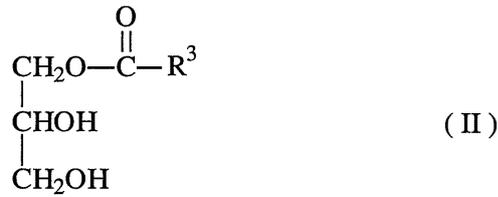
【化1】



(式中、R¹は炭素数12~18のアルキル基を示し、R²は炭素数11~21のアルキル基を示し、A¹及びA²は同一又は異なって炭素数2~3のアルキレン基を示し、n個のA¹、m個のA²は同一でも異なっていてもよい。n、mはオキシアルキレン基の平均付加モ

ル数を示し、それぞれ 1 以上で、 $n + m$ が 2 ~ 4 の数である。)

【化 2】



10

(式中、 R^3 は炭素数 14 ~ 21 のアルキル基を示す。)

【請求項 2】

(a) 成分 / (b) 成分 (重量比) が、2.3 ~ 1.9 である、請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂用帯電防止剤。

【請求項 3】

ポリオレフィン系樹脂と、請求項 1 又は 2 記載の帯電防止剤とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 4】

(a) 成分の含有量が、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して、0.05 ~ 5 重量部である、請求項 3 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

20

【請求項 5】

更に無機フィラーを含有する請求項 3 又は 4 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン系樹脂用帯電防止剤及びポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー (EVA) などにおいて、汚れ付着防止、印刷不良など静電気障害を防止する目的で広く帯電防止処理が施されている。帯電防止処理の方法は内部練り込み型帯電防止剤を添加する方法が最も多く用いられており、帯電防止剤の種類としてはステアリン酸モノグリセライドに代表されるエステル系の帯電防止剤が広く利用されている。

30

【0003】

しかし、ほとんどのエステル型帯電防止剤は、成形時など高温に曝された場合、飛散物 (発煙物) が多く、環境を汚染するばかりか、ブロー成形、射出成形ではガス抜き穴を塞いでしまいトラブルとなる。また、これらの問題は加工時以外でも起こり、成形品が高温に曝される、例えば自動車車内などで長時間使用されると帯電防止剤から派生するガスによってガラスが曇ってしまうなどの問題が多い。

40

【0004】

従来、高温時の飛散物を減らすためには、一般的には帯電防止剤の分子量を大きくする手段が用いられているが、分子量が大きくなると帯電防止効果が得られ難くなり、低飛散型でかつ帯電防止効果に優れた帯電防止性樹脂組成物が熱望されている。

【0005】

低飛散型でかつ帯電防止効果に優れた帯電防止性樹脂組成物として、特許文献 1 には、特定のエステル型帯電防止剤とエポキシ化合物を含有する組成物が開示されている。しかしながらまだ十分に満足できるものではない。

【特許文献 1】特開平 10 - 324781 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、高温時の飛散物が少なく、ガラス曇りなどのトラブルがなく、かつ帯電防止効果に優れたポリオレフィン系樹脂用帯電防止剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記(a)成分及び(b)成分を含有するポリオレフィン系樹脂用帯電防止剤、並びにポリオレフィン系樹脂と、この帯電防止剤を含有するポリオレフィン系樹脂組成物を提供する。

(a)分子内に2個以上のヒドロキシル基を持つ化合物と脂肪酸とのエステル化物であり、
10 酸化価40～300、重量平均分子量280～2,000の化合物

(b)式 $-N=C=N-$ で表されるカルボジイミド基を分子内に1個以上有するカルボジイミド化合物又はポリカルボジイミド化合物

【発明の効果】

【0008】

本発明の帯電防止剤は、高温時の飛散物が少なく、ガラス曇りなどのトラブルがなく、かつ帯電防止効果に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

〔帯電防止剤〕

本発明の帯電防止剤は、(a)成分及び(b)成分を含有する。(a)成分は分子内に2個以上のヒドロキシル基を持つ化合物と脂肪酸とのエステル化物であり、エステル化物の原料となる、分子内に2個以上のヒドロキシル基を持つ化合物としては、多価アルコール、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、アルキルアミンのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。具体的には、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、
20 ペンタエリスリトール、ソルビタン、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリン、ポリオキシエチレンソルビタン、N,N-ジヒドロキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2～3)アルキルアミン等が挙げられ、グリセリン、
30 ポリオキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2～3)アルキルアミンが好ましい。

【0010】

一方、エステル化物の原料となる脂肪酸としては、炭素数6～30の直鎖又は分岐鎖脂肪酸が挙げられ、好ましくは炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖脂肪酸、更に好ましくは炭素数12～22の直鎖又は分岐鎖脂肪酸であり、直鎖脂肪酸が特に好ましい。

【0011】

分子内に2個以上のヒドロキシル基を持つ化合物と脂肪酸とのエステル化物の製造法は特に限定されず、例えば多価アルコールと、多価アルコール1モルに対し任意のモル数にて仕込んだ脂肪酸とを、190～230の温度で脱水反応することにより得ることができる。

【0012】

また、分子内に2個以上のヒドロキシル基を持つ化合物と脂肪酸とのエステル化物は、部分エステル化物でも完全エステル化物でもよく、特に限定されるものではないが、ヒドロキシル基の残存する部分エステル化物が好ましい。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば未反応原料が残存していても構わない。分子内に2個以上のヒドロキシル基を持つ化合物及び脂肪酸については、それぞれ単独でも数種を混合して用いてもよく、特に化学構造を限定するものではない。

【0013】

(a)成分のエステル化物は、揮発化抑制効果の観点から、酸化価が40～300であり、60～180が好ましい。尚、酸化価はJIS K 0070に従って測定される。

【0014】

10

20

30

40

50

また、(a)成分のエステル化物は、帯電防止効果及び揮発化抑制効果の観点から、重量平均分子量が280~2,000であり、300~900が好ましい。尚、重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、下記条件で測定した値である。

カラム：TSK PWXL + G4000PWXL + G2500PWXL(いずれも東ソー(株)製)

カラム温度：40

検出器：RI

溶離液：クロロホルム

流速：1.0 mL/min

注入量：0.1 mL

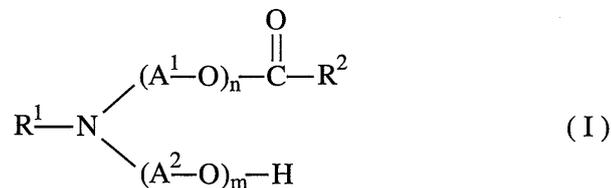
標準：ポリエチレングリコール。

【0015】

本発明の(a)成分のエステル化物として好ましいものは、分子内に1個以上のヒドロキシル基を持つ化合物であり、更に好ましくは下記一般式(I)又は(II)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であり、特に一般式(I)で表される化合物と一般式(II)で表される化合物を併用することが好ましい。

【0016】

【化3】

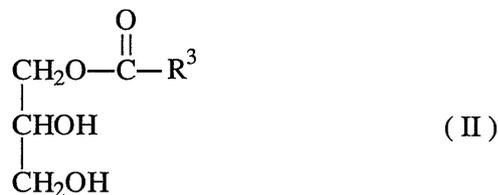


【0017】

(式中、R¹は炭素数8~22のアルキル基を示し、R²は炭素数5~29のアルキル基を示し、A¹及びA²は同一又は異なって炭素数2~3のアルキレン基を示し、n個のA¹、m個のA²は同一でも異なってもよい。n、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示し、それぞれ1以上で、n+mが2~10の数である。)

【0018】

【化4】



【0019】

(式中、R³は炭素数11~21のアルキル基である。)

一般式(I)において、R¹は炭素数12~18のアルキル基が好ましい。R²は炭素数7~21のアルキル基が好ましく、炭素数11~21のアルキル基が更に好ましい。A¹及びA²はエチレン基が好ましい。n、mはそれぞれ1以上で、n+mが2~4の数が好ましい。一般式(I)で表される化合物の製造法は特に限定されず、例えばアルキルアミンに対して、エチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加し、次いで脂肪酸と反応させることによって得られる。また、一般式(II)において、R³は炭素数14~22のアルキル基が好ましい。

【0020】

本発明の (b) 成分は、式 $-N=C=N-$ で表されるカルボジイミド基を分子内に 1 個以上有するカルボジイミド化合物又はポリカルボジイミド化合物であり、公知の方法で合成されたものを使用することができる。例えば、触媒として有機リン系化合物又は有機金属化合物を用い、各種ポリイソシアネートを約 70 以上の温度で、無溶媒又は不活性溶媒中で、脱炭酸縮合反応により合成することができる。

【0021】

本発明の (b) 成分のうち、カルボジイミド化合物としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、ジ-*n*-ナフチルカルボジイミド等が挙げられる。これらの中では、特に工業的に入手し易さの観点から、ジシクロヘキシルカルボジイミド或いはジイソプロピルカルボジイミドが好ましい。

10

【0022】

本発明の (b) 成分のうち、ポリカルボジイミド化合物としては、公知のポリカルボジイミドの製造方法、例えば、米国特許第 2941956 号明細書、特公昭 47-33279 号公報等に記載の方法により製造したものを用いることができる。

【0023】

ポリカルボジイミド化合物の製造における合成原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート等が挙げられ、具体的には、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと 2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,6-ジイソプロピルフェニルイソシアネート、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート等が例示される。

20

【0024】

また、ポリカルボジイミド化合物の場合は、モノイソシアネート、活性水素化合物等の、ポリカルボジイミド化合物の末端イソシアネートと反応する化合物を用いて、適当な重合度に制御することもできる。

30

【0025】

上記有機ジイソシアネートの脱炭酸縮合反応は、適当なカルボジイミド化触媒の存在下で行うことができ、使用し得るカルボジイミド化触媒としては、有機リン系化合物、式 $M-(OR)_4$ [Mはチタン (Ti)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、バナジウム (V)、タングステン (W)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、鉛 (Pb)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) 等を示し、Rは炭素数 1~20 のアルキル基又はアリール基を示す。] で表される有機金属化合物が好ましく、特に活性の面から、有機リン系化合物ではホスホレンオキシド類が、有機金属化合物ではチタン、ハフニウム、ジルコニウムのアルコキシド類が好ましい。

40

【0026】

上記ホスホレンオキシド類としては、具体的には、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1,3-ジメチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド及びこれらの二重結合異性体が挙げられるが、中でも工業的に入手の容易な 3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドが特に好ましい。

【0027】

50

本発明の帯電防止剤中の (a) 成分の含有量は、良好な帯電防止性を発現させ、また高温に曝された場合の飛散ガスの発生量を抑える観点から、70 ~ 95 重量%が好ましく、85 ~ 95 重量%が更に好ましい。また、(b) 成分の含有量は、飛散ガス低減効果及び帯電防止効果の観点から、5 ~ 30 重量%が好ましく、5 ~ 15 重量%が更に好ましい。本発明の帯電防止剤中の (a) 成分と (b) 成分の配合割合は、本発明の効果を発現する観点から、(a) 成分 / (b) 成分 (重量比) で、2 . 3 ~ 1 9 が好ましく、5 . 7 ~ 1 9 がより好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の帯電防止剤は、(a) 成分及び (b) 成分以外に、これらの製造原料等を含有していても良い。

【 0 0 2 9 】**[ポリオレフィン系樹脂]**

本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン及びポリプロピレンユニット含有樹脂、ポリエチレン及びポリエチレンユニット含有樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブチレン等の熱可塑性樹脂等を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】**[ポリオレフィン系樹脂組成物]**

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂と、本発明に係わる帯電防止剤を含有する。

【 0 0 3 1 】

本発明の組成物中の (a) 成分の含有量は、良好な帯電防止効果を発現させ、高温に曝された場合の飛散ガスの発生量を抑える観点から、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して、0 . 0 5 ~ 5 重量部が好ましく、0 . 1 ~ 3 重量部が更に好ましい。また (b) 成分の含有量は、飛散ガス低減効果及び帯電防止効果の観点から、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 重量部が好ましく、0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 重量部が更に好ましく、0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 重量部が特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明の樹脂組成物は、更に無機フィラーを含有することが好ましく、特に自動車部品に用いる場合には、下記の組成のものが好ましい。

(A) ポリプロピレン 45 ~ 95 重量%と、(B) 無機フィラー 5 ~ 30 重量%と、(C) ラバー 0 ~ 25 重量%とからなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(a) 成分を 0 . 0 5 ~ 5 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 3 重量部、(b) 成分を 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 2 重量部配合してなる樹脂組成物。

【 0 0 3 3 】

ここで (A) ポリプロピレンは、結晶性のプロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチル - ペンテン - 1 などのランダムもしくはブロック共重合体が挙げられ、メルトインデックスは特に限定されないが、好ましくは 0 . 1 ~ 30 であり、これらの結晶化度は、50 % 以上が好ましく、70 % 以上が更に好ましい。結晶化度は、ピクノメーター法 (J I S K 7 1 1 2) に従って測定される。

【 0 0 3 4 】

また (B) 無機フィラーとは、一般にポリプロピレンに使用されているもので、タルク、マイカ、ワラストナイト、クレー、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、二酸化珪素、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、硫酸アルミニウム繊維、硫酸マグネシウム繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維などが挙げられ、特にタルクは好適である。また、これらフィラーは単独又は併用することもできる。無機フィラーの添加量は、剛性が大きく、外観の良好な成形品を得る観点から、上記 (A) 100 重量部に対して、5 ~ 30 重量部が好ましく、5 ~ 20 重量部が更に好ましい。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

ポリプロピレン成形品の耐衝撃性を向上させるために(C)ラバーが添加できる。具体的には、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、エチレン-ブテンラバー、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及び水素添加物、エチレン-オクテンラバー等が挙げられる。(C)ラバーの添加量は、外観の良好な成形品を得る観点から、上記(A)と(B)と(C)の合計量に対して0~25重量%が好ましく、0~15重量%が更に好ましい。

【0036】

本発明の樹脂組成物中には上記必須成分や、フィラー、ラバー以外に、本発明の性能を阻害しなければ通常用いられている他の添加剤、例えばポリオキシエチレン脂肪族アルコール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ジヒドロキシエチルアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アルキルスルホン酸塩類などの界面活性剤、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ポリエチレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、高級アルコールなどの滑剤類、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、トリスノニルフェニルホスファイト等の酸化防止剤、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、[コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン]縮合物などの光安定剤、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ジベンジリデンソルビトールなどの造核剤や可塑剤、光安定剤、防曇剤等の添加剤を配合しても本発明の効果に影響はなく、差し支えない。また、他の帯電防止剤等を併用してもよい。

【0037】

本発明において、上記(a)成分及び(b)成分とポリオレフィン系樹脂、更に他の成分との混合方法としては特に制限はなく、通常、工業的に行われている混合方法を任意に用いることができる。また、本発明の樹脂組成物は、フィルム、シート、ボトル、フィラメントなど、あらゆる成形体に成形することもできる。

【実施例】

【0038】

以下、実施例を示すが、例中の部及び%は特記しない限り重量基準である。

【0039】

実施例1~2及び比較例1~2

(a)成分として、下記(a-1)及び(a-2)、及び(b)成分として下記(b-1)を用い、市販のポリプロピレン樹脂((株)グランドポリマー製J640P、ブロックタイプポリプロピレン)80部、タルク(林化成工業(株)製ミクロンホワイト5000S)20部に、(a)成分及び(b)成分を表1に示す量配合し、210に加熱した二軸押出機を用いてペレタイズの後、230で射出成形を行い、テストピースを得た。得られたテストピースを用い、以下の方法により帯電圧半減期及びフォギング値を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0040】

<配合成分>

(a-1): N, N - ビスヒドロキシエチルステアリルアミンモノステアリン酸エステル(重量平均分子量620、鹼化価90)

(a-2): グリセリンモノステアリン酸エステル(重量平均分子量350、鹼化価160)

(b-1): LA-1(日清紡(株)製ポリカルボジイミド化合物)

<帯電圧半減期の測定>

成形したテストピースを、25、湿度50%に7日間保管後、S-5109型スタチ

10

20

30

40

50

ックオネストメータ（シシド静電気社製）を用い、帯電圧半減期を測定した。

【0041】

<フォギング値の測定>

テストピースを5cm×5cm（厚み2mm）で切り出し、120℃で20時間加熱後のガラス曇りテストを行った。ガラスはヘイズメータにて曇り度の測定を行い、フォギング値として示した。

【0042】

【表1】

No.		帯電防止剤（部）			帯電圧半減期 （秒）	フォギング値 Haze-%
		(a-1)	(a-2)	(b-1)		
実施例	1	0.31	0.24	0.05	<0.5	6.6
	2	0.62	0.48	0.10	<0.5	10.1
比較例	1	0.36	0.24	0	2.1	20.0
	2	—	—	0.6	>30	0.8

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 23/00 (2006.01) C 0 8 K 5/29
C 0 8 L 23/00

(72)発明者 宗和 利樹
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 服部 芙美

(56)参考文献 特開平10-324781(JP,A)
特開平06-128422(JP,A)
特公昭51-006181(JP,B1)
特公昭45-013705(JP,B1)
特開2003-201439(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 3 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 8 K 5 / 1 0 3
C 0 8 K 5 / 1 7
C 0 8 K 5 / 2 9
C 0 8 L 2 3 / 0 0
CA/REGISTRY(STN)