

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5136826号  
(P5136826)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 9 K 3/16 (2006.01) C O 9 K 3/16 1 O 4 E  
 C O 8 L 101/00 (2006.01) C O 8 L 101/00  
 C O 8 K 5/19 (2006.01) C O 8 K 5/19

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-72439 (P2007-72439)  
 (22) 出願日 平成19年3月20日 (2007.3.20)  
 (65) 公開番号 特開2008-231240 (P2008-231240A)  
 (43) 公開日 平成20年10月2日 (2008.10.2)  
 審査請求日 平成22年3月5日 (2010.3.5)

(73) 特許権者 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 太田黒 庸行  
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本  
 インキ化学工業株式会社 千葉工場内  
 (72) 発明者 小磯 彰宏  
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本  
 インキ化学工業株式会社 千葉工場内

審査官 中野 孝一

最終頁に続く

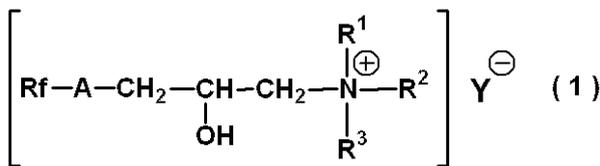
(54) 【発明の名称】 帯電防止剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるパーフルオロアルキル基含有アンモニウム塩を必須成分とする帯電防止剤。

【化1】



(一般式(1)中の、

Y<sup>-</sup>は一価のアニオンを表わし、

Rfは炭素数2-30のエーテル型酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキル基を表わし、

Aは酸素原子、エーテル型酸素原子を有していてもよい炭素数1-20の2価の連結基、または、-SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O-[mは1~4の整数である]を表わし、

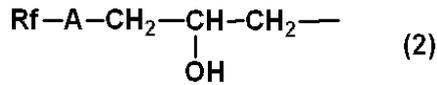
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に下記一般式(2)、下記一般式(3)、炭素数1-10のアルキル基、または、炭素数1-10のヒドロキシアルキル基を表わす。

[下記一般式(2)及び下記一般式(3)中のRf、A、Y<sup>-</sup>は前記一般式(1)中のRf、A、Y<sup>-</sup>と同様である。

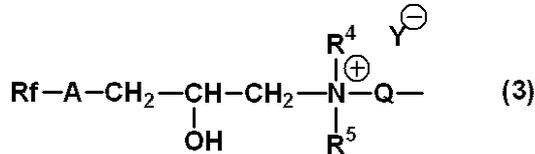
また、下記一般式(3)中の $R^4$ 、 $R^5$ は、それぞれ独立に、炭素数1-10のアルキル基、または、炭素数1-10のヒドロキシルアルキル基を表わし、

Qはエーテル型酸素原子を有してよい炭素数2-20の2価の連結基を表わす。]

【化2】



【化3】



10

【請求項2】

前記一般式(1)において、 $R^1$ が炭素数1-10のヒドロキシルアルキル基である請求項1記載の帯電防止剤。

【請求項3】

前記一般式(1)において、 $Y^-$ がハロゲン化物イオン、 $OH^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CH_3PhSO_3^-$ からなる群選ばれる1種以上一価のアニオン)である請求項1または2記載の帯電防止剤。

20

【請求項4】

請求項1、2または3記載の帯電防止剤を樹脂固形分当たり0.01~5重量%含む樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は帯電防止剤に関し、詳細には、紫外線硬化型樹脂組成物、粘着剤組成物等の樹脂に予め添加して使用する場合など特に好適な、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩化合物を必須成分として含有する帯電防止剤、およびこれを含有してなる樹脂組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

プラスチック成形品は、ガラス、金属などに代わる、軽量且つ成形容易な産業資材として現在幅広く使用され、今後、益々応用範囲が高まることが予想される。さらにプラスチック表面に機能性を付与する目的で、熱硬化型樹脂類或いは紫外線硬化型樹脂類等によりハードコート処理などがなされる。しかしながら、ハードコート処理に使用する前記の素材の多くは、電気抵抗が高い物質であるため、塗膜表面に静電気が発生しやすい。このため、塗膜表面の表面抵抗値を低下させる目的で、これまで様々な帯電防止剤が提案されている。例えば、アンチモン/スズ酸化物(ATO)、インジウム/スズ酸化物(ITO)等金属フィラー、導電性カーボン、また各種界面活性剤が挙げられる。ただし、これら帯電防止剤も一長一短がある。例えば、金属フィラーの場合、その効果を発現するには、樹脂中に多量の金属フィラーを分散する必要がある。

40

【0003】

また、高透明を要求される分野では、金属フィラー固有の着色といった問題がある。導電性カーボンも同様に、基本的に不適である。これに対し、クリアタイプに使用できるものとして低分子型界面活性剤が挙げられるものの、要求する帯電防止能を達成しようとする場合、高濃度添加が必要なため、硬度、耐擦傷性などの塗膜物性を損なうことがある。そこで、高い表面偏析能で少量添加においても優れた帯電防止能が期待できる化合物として、分子内にパーフルオロアルキル基を有する界面活性剤が挙げられる。この化学構造を

50

有する界面活性剤として、特許文献1記載のパーフルオロアルキル基含有カチオン型帯電防止剤が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、上記特許文献1記載のパーフルオロアルキル基含有カチオン型化合物は、スプレー或いはディッピングなどの手法でプラスチック基材表面上に塗布する場合（塗布法）には問題なく使用できるものの、樹脂等に予め添加して使用する場合（練り込み法）など、樹脂或いは溶剤などに対して溶解性が乏しいため、要求する帯電防止能を得ようとした場合、クリアな成形品（例えば、塗膜や成形品）が得られないといった問題があった。

【0004】

【特許文献1】特開昭55-89376

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、樹脂等に対して溶解性が高く、塗布法ばかりでなく、練り込み法であっても、そのプラスチック成形品の透明性が損なわない用途に適し、少量の添加であっても優れた帯電防止能を発現する帯電防止剤およびこれを含有してなる制電性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で表わされるパーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩化合物を必須成分として含有する帯電防止剤が、樹脂或いは溶剤等に対し溶解性に優れ、得られる塗膜、成形品が優れた帯電防止能を発現することを見出し本発明に至った。

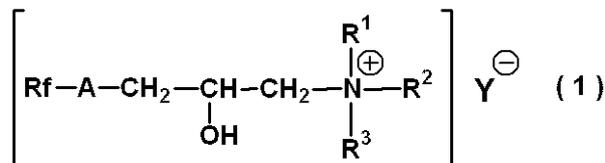
20

【0007】

即ち、本発明は、下記一般式(1)で表されるパーフルオロアルキル基含有アンモニウム塩を必須成分として含有することを特徴とする帯電防止剤を提供する。

【0008】

【化1】



30

【0009】

(一般式(1)中の、

$\text{Y}^-$ は一価のアニオンを表わし、

$\text{Rf}$ は炭素数2-30のエーテル型酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキル基を表わし、

$\text{A}$ は酸素原子、エーテル型酸素原子を有していてもよい炭素数1-20の2価の連結基、または、 $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{O}-$  [ $m$ は1-4の整数である]を表わし、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に下記一般式(2)、下記一般式(3)、炭素数1-10のアルキル基、または、炭素数1-10のヒドロキシアルキル基を表わす。

40

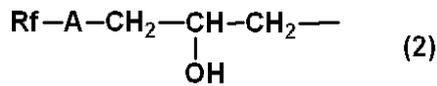
[下記一般式(2)及び下記一般式(3)中の $\text{Rf}$ 、 $\text{A}$ 、 $\text{Y}^-$ は前記一般式(1)中の $\text{Rf}$ 、 $\text{A}$ 、 $\text{Y}^-$ と同様である。

また、下記一般式(3)中の $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に、炭素数1-10のアルキル基、または、炭素数1-10のヒドロキシアルキル基を表わし、

$\text{Q}$ はエーテル型酸素原子を有してよい炭素数2-20の2価の連結基を表わす。]

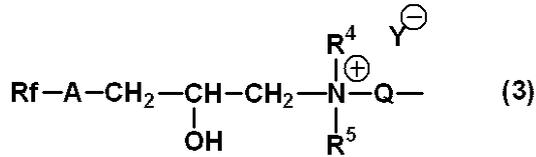
【0010】

【化2】



【0011】

【化3】



10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、樹脂等に対して溶解性が高く、プラスチック成形品に帯電防止能を付与する際に、プラスチック基材表面上に塗布する場合（塗布法）のみならず内添方法（樹脂等に予め添加して使用する練り込み法）による使用にも適し、少量の添加で優れた帯電防止能を発現する帯電防止剤を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

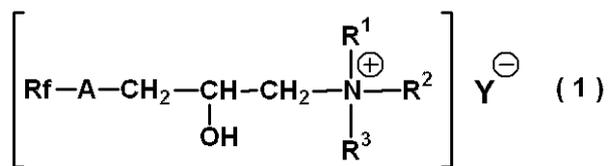
以下に本発明を詳細に説明する。

20

本発明で用いる下記一般式（1）で表されるパーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩化合物について説明する。

【0014】

【化4】



（一般式（1）中の、

30

$\text{Y}^{\ominus}$  は一価のアニオンを表わし、

$\text{Rf}$  は炭素数 2 - 30 のエーテル型酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキル基を表わし、

$\text{A}$  は酸素原子、エーテル型酸素原子を有していてもよい炭素数 1 - 20 の 2 価の連結基、または、 $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{O}-$  [ $m$  は 1 ~ 4 の整数である] を表わし、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に下記一般式（2）、下記一般式（3）、炭素数 1 - 10 のアルキル基、または、炭素数 1 - 10 のヒドロキシアルキル基を表わす。

[ 下記一般式（2）及び下記一般式（3）中の  $\text{Rf}$ 、 $\text{A}$ 、 $\text{Y}^{\ominus}$  は前記一般式（1）中の  $\text{Rf}$ 、 $\text{A}$ 、 $\text{Y}^{\ominus}$  と同様である。

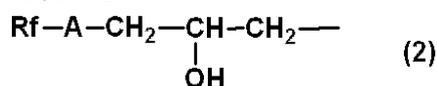
また、下記一般式（3）中の  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 - 10 のアルキル基、または、炭素数 1 - 10 のヒドロキシアルキル基を表わし、

40

$\text{Q}$  はエーテル型酸素原子を有してよい炭素数 2 - 20 の 2 価の連結基を表わす。 ] )

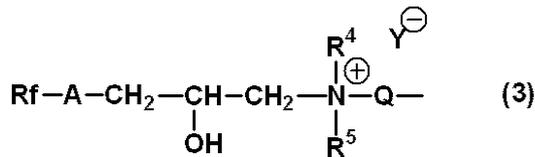
【0015】

【化5】



【0016】

## 【化6】



## 【0017】

更に、より高い帯電防止効果を得ようとする場合、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち、少なくとも一つは炭素数1 - 10のヒドロキシアルキル基、または、一般式(3)(式中、少なくとも $R^4$ が炭素数1 - 10のヒドロキシアルキル基であり、 $Q$ 、 $Y^-$ は前記と同様である。)であることが好ましく、さらに好ましくは、炭素数2 - 4のヒドロキシアルキル基である。

10

## 【0018】

$Y^-$ としては、例えば、ハロゲン化物イオン、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 等の無機アニオン、 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等の有機アニオン等が挙げられ、帯電防止性、溶解性、耐熱性等の観点から、ハロゲン化物イオン、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$ がより好ましい。

## 【0019】

前記パーフルオロポリエーテル含有アンモニウム塩化合物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、パーフルオロポリエーテル含有エポキシドに対する1級または2級アミンの求核付加反応で得られるパーフルオロポリエーテル基含有3級アミンと、アルキル化剤との反応による方法があげられる。前記パーフルオロポリエーテル基含有3級アミンは、パーフルオロポリエーテル含有エポキシドを、例えばアンモニアで処理する等で得られるパーフルオロポリエーテル基含有エタノールアミンとエポキシ基含有化合物とを反応させることで得ることもできる。さらに、カルボン酸などの有機酸をアミンで中和して得られるアンモニウム塩(有機酸のアミン塩)に、パーフルオロアルキル基含有エポキシドを反応させることで製造することも可能である。

20

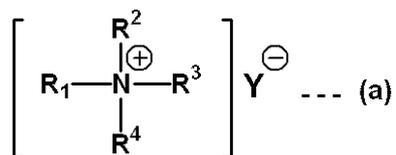
## 【0020】

以下に本発明に帯電防止剤の必須成分であるパーフルオロポリエーテル含有4級アンモニウム塩の具体例を挙げる。該パーフルオロポリエーテル含有4級アンモニウム塩の例は、下記構造式(a)と表1中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y^-$ 、及び下記構造式(b)と表2中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $Y^-$ で表わすことができる。

30

## 【0021】

## 【化7】



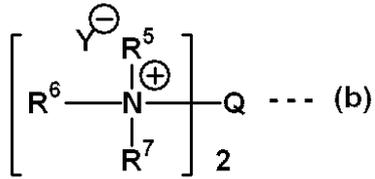
40

## 【0022】

【表 1】

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Y
1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·Ph·SO <sub>3</sub>
2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
3	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
4	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
5	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·Ph·SO <sub>3</sub>
6	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
7	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·Ph·SO <sub>3</sub>
8	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	I
9	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·Ph·SO <sub>3</sub>
10	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
11	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
12	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
13	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
14	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	PF <sub>6</sub>
15	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·Ph·SO <sub>3</sub>
16	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·Ph·SO <sub>3</sub>
17	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
18	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I
19	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	I
20	C <sub>8</sub> F <sub>7</sub> OCF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> OCF(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>
21	C <sub>9</sub> F <sub>9</sub> OCF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> OCF(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
22	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O[CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>

## 【化 8】



## 【 0 0 2 4】

## 【表 2】

表 2			
化合物番号	23	24	25
R <sup>5</sup>	$\text{---CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$	$\text{---CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$	$\text{---CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$
-R <sup>6</sup>	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{---CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$	$\text{---CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OH}$
-R <sup>7</sup>	$\text{---CH}_3$	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{---CH}_3$
-Q-	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	$\begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$
Y	Cl	Cl	CH <sub>3</sub> -Ph-SO <sub>3</sub>

10

20

30

## 【 0 0 2 5】

前記パーフルオロアルキル基含有 4 級アンモニウム塩は、溶剤などに溶解させたものを、プラスチックなどの成形品に対し塗布した後、乾燥して使用する（塗布法）、或いは、予め成形・硬化前に樹脂などに添加・混練して使用する（練り込み法）ことが可能である。

## 【 0 0 2 6】

本発明の帯電防止剤は、通常よく使用されるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（共重合体）、ABS樹脂、AS樹脂などの熱可塑性合成樹脂に練り込み、射出成形、押し出し成形、圧縮成形などの加工法により帯電防止性の成形品やフィルム、シートとして加工する。

## 【 0 0 2 7】

紫外線、電子線で硬化可能な各種（メタ）アクリロイル基含有モノマー、ビニル基含有モノマー或いはエポキシ基含有モノマーなどの光硬化型樹脂に、必要によりラジカル開始剤、光重合開始剤を添加して、この樹脂をコーティングした後、熱重合させたり、紫外線、電子線照射により重合させて帯電防止性のコーティング膜が得られる。また、粘着シー

40

50

トの剥離帯電等の防止として、本発明の帯電防止剤を予め混練した粘着剤組成物を塗工し、乾燥させることで制電制粘着皮膜を得ることができる。

【0028】

本発明の帯電防止剤を予め樹脂等に添加して使用する場合、帯電防止能と他塗膜物性（塗膜硬度、粘着性、透明性等）の両立できる任意の添加量で使用でき、好ましくは、樹脂固形分あたり0.01～5.0重量%の範囲であり、より好ましくは0.01～2.0重量%である。

【実施例】

【0029】

次に本発明をより詳細に説明するために実施例を掲げる。なお、例中の部及び%は特に断りのない限り、すべて重量部、重量%を表す。

【0030】

実施例1

N,N-ビス[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロヘキシル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-3-アンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩（化合物番号7）の合成

1,2-エポキシ-4-オキサ-6-パーフルオロブチルヘキサン32.0gとエタノールアミン3.1gを攪拌下、100℃で30分反応させて、N,N-ビス[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロヘキシル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-2-ヒドロキシエチルアミンを得た。このものにイソプロパノール50gを加え均一溶液とした後、p-トルエンスルホン酸メチルエステル9.3gを投入し、さらに60℃で2時間、加熱攪拌した。反応終了後、イソプロパノールを減圧留去、乾燥させて化合物番号7のアンモニウム塩を得た。

【0031】

実施例2

N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-N-[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロ)オクチルオキシ-2-ヒドロキシプロピル]アンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩（化合物番号15）の合成

1,2-エポキシ-4-オキサ-6-パーフルオロヘキシルヘキサン42.2gとジエタノールアミン10.5gを攪拌下、100℃で30分反応させて、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロオクチル)オキシ-2-ヒドロキシプロピルアミンを得た。このものにイソプロパノール50gを加え均一溶液とした後、p-トルエンスルホン酸メチルエステル18.2gを投入し、さらに60℃で2時間、加熱攪拌した。反応終了後、イソプロパノールを減圧留去、乾燥させることで化合物番号15のアンモニウム塩を得た。

【0032】

実施例3

N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-N-[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロヘキシル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-N-[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロオクチル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]アンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩（化合物番号16）の合成

1,2-エポキシ-4-オキサ-6-パーフルオロヘキシルヘキサン42.0gとエタノールアミン6.1gを攪拌下、80℃で1時間反応させて、次いで1,2-エポキシ-4-オキサ-6-パーフルオロブチルヘキサン32.0gを投入し、さらに80℃で1時間反応させて、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロヘキシル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-N-[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロオクチル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]アミンを得た。このものにイソプロパノールを加え均一溶液とした後、p-トルエンスルホン酸メチルエステル18.6gを投入し、さらに60℃で2時間、加熱攪拌した。反応終了後、イソプロパノールを減圧留去、乾燥させることで化合物番号16のアンモニウム塩を得た。

【0033】

10

20

30

40

50

## 実施例 4

N,N,N-トリス(2-ヒドロキシエチル)-N-[3-(1'H,1'H-パーフルオロポリエーテル\* )イル-オキシ-2-ヒドロキシプロピル]・酢酸塩(化合物番号21の合成)

\* = 1'H,1'H-パーフルオロポリエーテル( $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2$ )

1,2-エポキシ-3-(1'H,1'H-パーフルオロポリエーテル)イル-オキシ-プロパン53.8gとトリエタノールアミン・酢酸塩20.9gを2-メトキシエタノール中で、5時間加熱還流することで化合物番号21のアンモニウム塩を得た。

【0034】

## 実施例 5

N,N'-ジヒドロキシエチル-N,N'-ジメチル-N,N'-ジ[3-(1'H,1'H,2'H,2'H-パーフルオロオクチル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル-4,7,10-トリオキサ-1,13-トリデカンジア

10

ンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩(化合物番号25)の合成  
4,7,10-トリオキサ-1,13-トリデカンジアミン2.2gと1,2-エポキシ-4-オキサ-6-パーフルオロヘキシルヘキサン8.4gを80で1時間反応させて、次いでグリシドール1.5gを投入し、さらに80で1時間反応させた。このものにイソプロパノール5gを加えて均一溶液とした後、p-トルエンスルホン酸メチルエステル3.72gを投入し、さらに60で2時間、加熱攪拌した。反応終了後、イソプロパノールを減圧留去、乾燥させることで化合物番号25のアンモニウム塩を得た。

【0035】

## 試験例 1 ~ 21

20

実施例1~5及びこれらと同様の方法で得られた界面活性剤(化合物番号2~10、13、14、16、18~21、25)を用いて、下記の配合で制電性紫外線硬化性組成物を調製し、これをポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに製膜して、下記の評価を行った。

【0036】

(制電性紫外線硬化性組成物の調製)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(東亜合成社製ルミキュアDPA-620)50部、ウレタンアクリレート(新中村化学社製NKオリゴU-15HA)50部、光開始剤イルガキュア184を4部、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩を表1に記載された添加量に加え、この混合物をメチルエチルケトンで不揮発分が50%となるように希釈した。

30

【0037】

(塗膜外観)

調製した硬化性組成物をパーコーター(#12)で125 $\mu$ mPETフィルム(東洋紡コスモシャインA4300)に塗布し、80で5分乾燥させた。次いで、高圧水銀ランプ、照射強度120W/cm、積算光量500mJ/cm<sup>2</sup>にて紫外線を照射して、硬化後膜厚が10 $\mu$ mの塗膜を得た。この塗膜を目視にて下記の基準で評価を行った。

;透明、 ; 僅かに白濁、 x ; 濁り

【0038】

(表面固有抵抗値)

40

塗膜外観評価と同様な方法により作製した塗膜板を23、50%RH雰囲気下、24時間放置した後、同雰囲気下で東亜ディーケーケー株式会社製絶縁計DSM-8103を用いて測定した(印加電圧1000V)。

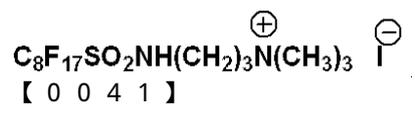
【0039】

(比較例1)

パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩として前記特許文献1記載の下記化合物を使用した以外は試験例1で用いた方法と同様にして、塗膜概観および表面固有抵抗値を測定した。

【0040】

【化9】



【表 3】

表 3	化合物番号	添加量*1	表面固有抵抗値 [log( $\Omega/\square$ )]	塗膜外観
試験例1	2	1	13.5	○
	2	3	12.0	○
試験例2	3	1	13.0	○
	3	3	12.0	○
試験例3	4	1	11.5	○
	4	3	11.0	○
試験例4	5	1	11.0	○
	5	3	10.5	○
試験例5	6	1	11.5	○
	6	3	10.2	○
試験例6	7	1	10.1	○
	7	3	10.0	△—○
試験例7	8	1	9.7	○
	8	3	10.0	△
試験例8	9	1	11.5	○
	9	3	11.0	○
試験例9	10	1	12.3	○
	10	3	12.0	○
試験例10	13	1	11.6	○
	13	3	10.8	○
試験例11	14	1	11.0	○
	14	3	10.8	○
試験例12	16	1	10.1	○
	16	3	9.8	△
試験例13	18	1	13.0	○
	18	3	12.5	△—○
試験例14	19	1	11.1	○
	19	3	10.9	○
試験例15	20	1	10.8	○
	20	3	10.2	○
試験例16	21	1	12.5	○
	21	3	11.5	○
試験例17	25	1	10.5	○
	25	3	10.1	○
比較試験例	比較化合物	1	14.2	△—○
		3	13.0	×

\*1:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート50部とウレタンアクリレート50部の合成100部  
 に対しての添加量(部)

## 【0042】

上述した試験例からも明らかなように、本発明のパーフルオロアルキル基含有4級アンモ

10

20

30

40

50

ニウム塩は、樹脂に対する相溶性が高く、且つ、低添加量で優れた帯電防止能を発現することが可能である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭53-053608(JP,A)  
特開平03-192186(JP,A)  
特開昭60-116654(JP,A)  
特開昭52-127974(JP,A)  
特開昭56-005897(JP,A)  
特開昭55-89376(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K3/16、  
C08K3/00-13/08、  
C08L1/00-101/14、  
C09D1/00-10/00、  
C09D101/00-201/10