

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4672600号
(P4672600)

(45) 発行日 平成23年4月20日(2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18 D
C 0 9 K 3/16 (2006.01)	C 0 9 K 3/16 1 0 4 D
C 0 9 D 175/04 (2006.01)	C 0 9 K 3/16 1 0 4 G
C 0 9 D 183/04 (2006.01)	C 0 9 K 3/16 1 0 7 D
請求項の数 11 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-150803 (P2006-150803)	(73) 特許権者	000002820
(22) 出願日	平成18年5月31日(2006.5.31)		大日精化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-320093 (P2007-320093A)		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(43) 公開日	平成19年12月13日(2007.12.13)	(73) 特許権者	000238256
審査請求日	平成20年9月11日(2008.9.11)		浮間合成株式会社
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
		(74) 代理人	100098707
			弁理士 近藤 利英子
		(72) 発明者	佐藤 浩正
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
			大日精化工業株式会社内
		(72) 発明者	小林 裕明
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
			大日精化工業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 帯電防止フィルムおよび帯電防止層形成用塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられた帯電防止層とからなる帯電防止フィルム（ただし、基材フィルムの他の面に粘着層を設けたものを除く）において、上記帯電防止層が、分子内に活性水素基を有する樹脂（A）とポリシロキサン基を含有するポリウレタン樹脂（B）とポリイソシアネート（C）とイオン性導電剤（D）とを被膜形成成分として形成されていることを特徴とする帯電防止フィルム。

【請求項2】

樹脂（A）が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1つの基を主鎖および/または側鎖に有する樹脂である請求項1に記載の帯電防止フィルム。

【請求項3】

樹脂（B）が、分子内に少なくとも1個の活性水素基を有するポリシロキサン化合物とポリイソシアネートとポリオールまたはポリアミンとを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、その重量平均分子量が5,000～300,000である請求項1に記載の帯電防止フィルム。

【請求項4】

イオン性導電剤（D）が、有機カチオン成分と、無機または有機アニオン成分とからなる塩である請求項1に記載の帯電防止フィルム。

【請求項5】

有機カチオン成分が、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオンおよびホスホニウムイオンからなる群から選択されるいずれかであり、かつ、無機または有機アニオン成分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ および CF_3SO_2^- 、 CH_3CO_2^- および NO_3^- からなる群から選択されるいずれかである請求項4に記載の帯電防止フィルム。

【請求項6】

帯電防止層の表面抵抗値が、 $10^5 \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ である請求項1に記載の帯電防止フィルム。

【請求項7】

帯電防止層のヘイズ値が、3.0%以下である請求項1に記載の帯電防止フィルム。

10

【請求項8】

帯電防止層の動摩擦係数が、0.05～0.30である請求項1に記載の帯電防止フィルム。

【請求項9】

ポリイソシアネート(C)とともに用いて、請求項1～8のいずれか1項に記載の帯電防止フィルムの帯電防止層を形成するための塗料であって、

分子内に活性水素基を有する樹脂(A)とポリシロキサン基を含有するポリウレタン樹脂(B)とイオン性導電剤(D)とを有機溶剤に溶解または分散してなることを特徴とする帯電防止層形成用塗料。

【請求項10】

20

樹脂(A)が、樹脂(A)と樹脂(B)とイオン性導電剤(D)の合計量(100質量%)のうちの15～98.9質量%であり、樹脂(B)が55～1質量%であり、イオン性導電剤(D)が30～0.1質量%である請求項9に記載の塗料。

【請求項11】

さらに使用前にポリイソシアネート(C)を添加するか、あるいは安定化ポリイソシアネート(C)を含有している請求項9に記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、帯電防止フィルムおよび帯電防止層形成用塗料(以下単に「塗料」という場合がある)に関し、さらに詳しくは耐久帯電防止機能、透明性、耐溶剤性、耐水性および外部環境(湿度)にも影響され難い性能を具備した帯電防止フィルムおよび該フィルムを形成するための塗料に関する。

30

【背景技術】

【0002】

一般的な二軸延伸ポリエステルフィルムは、機械的強度、寸法安定性、均一性、耐熱性、耐薬品性および透明性などの優れた特性を有することから、包装用フィルム、光学用フィルム、記録媒体フィルム、製版用フィルム、剥離フィルム、農業用フィルム、ウインドフィルムおよびラベルを始め、幅広い用途に使用されている。また、ポリオレフィン系樹脂フィルムは、軽量でガスバリア性や防湿性が良好で、かつ安価であることから、食品、電子部品および精密部品などの幅広い分野の包装材やフィルムなどとして使用されている。その他、ポリカーボネート、ポリアクリレート、トリアセチルセルロースおよびシクロオレフィン系プラスチックなどの素材からなる樹脂フィルムも様々な分野に使用されているが、プラスチックフィルム共通の問題として、静電気が発生して帯電しやすいと云う点が挙げられる。そのためフィルム加工時あるいは加工製品に周囲の埃などが付着するという問題を起こしている。

40

【0003】

このため、従来では、プラスチックフィルムに非イオン系、アニオン系またはカチオン系などの低分子量界面活性剤や導電性の金属粉末をコーティングあるいは練り込むことにより、表面抵抗値を $1.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 以下に下げてフィルムに帯電防止性能を付

50

与することが行われている。

【0004】

しかしながら、このような従来技術では、低分子量の界面活性剤がフィルム作成時に揮散や分解するために、フィルム中の界面活性剤濃度がバラついてフィルム性能が安定しないという問題があった。また、フィルム製膜後には、界面活性剤が経時的にフィルム表面にブリードし、フィルム表面にブリードした界面活性剤が裏移りして経時的に表面抵抗性能が低下したり、透明性、ブロッキング、接着性および印刷適性を損なうといった問題がある。

【0005】

また、帯電防止剤として導電性の金属粉末を使用する場合においては、金属粉末の分散加工が困難であることに加え、フィルム外観が不透明性になるとともに、使用量にもよるが高コストであり、さらに帯電防止フィルムからの導電性金属粉末の脱離などの問題がある。

10

【0006】

両性高分子化合物を含有する塗布液をフィルムに塗布して、フィルムに帯電防止性を付与することを特徴とする方法が提案されている(特許文献1)。前記両性高分子化合物は、アニオン性基としてカルボン酸塩を、そしてカチオン性基として4級アンモニウム塩基とを構成成分として持つ化合物が考案されているが、該化合物を用いた場合には得られるフィルムにおいて、低湿度の場合には安定した表面抵抗値が得られない。

【0007】

また、アニオン界面活性剤およびカチオン界面活性剤の少なくとも一方が少なくとも1個のポリオキシアルキレン基を含む組成からなる帯電防止組成物が提案されている(特許文献2)が、この組成物により処理されたフィルムは、その表面抵抗値が $1.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 程度であり、耐久帯電性能としては弱い。

20

【0008】

最近、帯電防止フィルムには、帯電防止機能、透明性、耐溶剤性、耐水性および外部環境(湿度)にも影響され難い性能が要求され、かつこのような帯電防止層を形成し得る塗料が求められている。

【0009】

【特許文献1】特開2004-175821号公報

30

【特許文献2】特開平7-233365号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、前記の提案技術では、前記した全ての機能を満足している帯電防止フィルムが得られるわけではない。そのうえ、従来よりもさらに高性能である帯電防止フィルムおよびこのような帯電防止フィルムを形成するための塗料が要望されている。

【0011】

従って、本発明の目的は、耐久帯電防止機能、透明性、耐溶剤性(ロールを機掃する際に有機溶剤を使用するため、使用溶剤に対して跡残りしないこと)、耐水性、印刷適性、滑り性(ロール-ロールの場合、適度な滑り性が要求される)、加工適性(複合化フィルム、重ね塗り適性など)、基材フィルムとの密着性および外部環境(湿度)にも影響され難い性能などを有する帯電防止フィルムおよび該フィルムを形成するための塗料を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的は以下の構成の本発明によって達成される。

1. 基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられた帯電防止層とからなる帯電防止フィルム(ただし、基材フィルムの他の面に粘着層を設けたものを除く)において、上記帯電防止層が、分子内に活性水素基を有する樹脂(A)(以下単に「樹脂

50

(A)」と云う場合がある)とポリシロキサン基を含有するポリウレタン樹脂(B)(以下単に「樹脂(B)」と云う場合がある)とポリイソシアネート(C)とイオン性導電剤(D)とを被膜形成成分として形成されていることを特徴とする帯電防止フィルム。

【0013】

2. 樹脂(A)が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1つの基を主鎖および/または側鎖に有する樹脂である前記1に記載の帯電防止フィルム。

【0014】

3. 樹脂(B)が、分子内に少なくとも1個の活性水素基を有するポリシロキサン化合物とポリイソシアネートとポリオールまたはポリアミンとを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、その重量平均分子量が5,000~300,000である前記1に記載の帯電防止フィルム。

【0015】

4. イオン性導電剤(D)が、有機カチオン成分と、無機または有機アニオン成分とからなる塩である前記1に記載の帯電防止フィルム。

4'. 前記有機カチオン成分が、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオンおよびホスホニウムイオンからなる群から選択されるいずれかであり、かつ、前記無機または有機アニオン成分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ および CF_3SO_2^- 、 CH_3CO_2^- および NO_3^- からなる群から選択されるいずれかである前記4に記載の帯電防止フィルム。

【0016】

5. 帯電防止層の表面抵抗値が、 $10^5 \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ である前記1に記載の帯電防止フィルム。

【0017】

6. 帯電防止層のヘイズ値が、3.0%以下である前記1に記載の帯電防止フィルム。

【0018】

7. 帯電防止層の動摩擦係数が、0.05~0.30である前記1に記載の帯電防止フィルム。

8. ポリイソシアネート(C)とともに用いて、上記1~7のいずれかに記載の帯電防止フィルムの帯電防止層を形成するための塗料であって、分子内に活性水素基を有する樹脂(A)とポリシロキサン基を含有するポリウレタン樹脂(B)とイオン性導電剤(D)とを有機溶剤に溶解または分散してなることを特徴とする帯電防止層形成用塗料。

【0019】

9. 樹脂(A)が、樹脂(A)と樹脂(B)とイオン性導電剤(D)の合計量(100質量%)のうちの15~98.9質量%であり、樹脂(B)が55~1質量%であり、イオン性導電剤(D)が30~0.1質量%である前記8に記載の塗料。

【0020】

10. さらに使用前にポリイソシアネート(C)を添加するか、あるいは安定化ポリイソシアネート(C)を含有している前記8に記載の塗料。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、帯電防止層を特定の材料から形成することにより、帯電防止性、透明性、耐溶剤性、耐水性、印刷適性、滑り性、加工適性、基材フィルムとの密着性および外部環境(湿度)にも影響され難い性能などを有する帯電防止フィルムが提供される。

【0022】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、上記帯電防止層を、樹脂(A)と樹脂(B)とポリイソシアネート(C)とイオン性導電剤(D)とを被膜形成成分として形成することで、優れた機能を有する帯電防止フィルムが得られることを見出した。

【0023】

10

20

30

40

50

本発明においては、帯電防止層の形成に際して、樹脂(A)と樹脂(B)とポリイソシアネート(C)とで耐溶剤性、適度な滑り性、基材との密着性、耐水性や外部環境(湿度)が少ないという帯電防止層の表面特性を引き出し、イオン性導電剤(D)を帯電防止剤として用いることで帯電防止特性を発現しているため、本発明の帯電防止フィルムは、帯電防止剤のブリードアウトが少なく、耐久帯電防止性に優れているものである。

【0024】

これに対して、従来帯電防止剤として使用されているイオン伝導性を示す4級カチオンポリマー、リチウムイオンなど、あるいは電子伝導性を示す導電ポリマーを用いて得られる帯電防止フィルムは、その表面を酢酸エチルなどの溶剤で拭き取ると、その部分の帯電防止性能が低下するものがある。また、電子伝導性を示す導電フィラーを用いて形成した帯電防止フィルムは、不透明であり毒性の問題があり、また、ケッチェンブラック(カーボンプラック)などの導電カーボンを用いた帯電防止フィルムは、導電カーボンが脱離して周囲を汚染するという問題があるが、本発明ではこのような問題が解決されている。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に述べる。

本発明の帯電防止フィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられた帯電防止層とからなっている。

【0026】

次に帯電防止層の構成についてさらに詳しく説明する。帯電防止層は樹脂(A)と樹脂(B)とポリイソシアネート(C)とイオン性導電剤(D)とを被膜形成成分として形成されている。該帯電防止層は、上記の各成分を溶剤などに溶解・分散させてあるいは無溶剤で塗料として、該塗料を基材フィルムの上に塗布および乾燥して形成するのが好ましい。この場合の塗料は、樹脂(A)と樹脂(B)とイオン性導電剤(D)とを含んでおり、該塗料の使用に際してはポリイソシアネート(C)を添加するか、あるいは安定化ポリイソシアネート(C)を用いる場合は、該安定化ポリイソシアネート(C)を予め塗料中に添加しておいてもよい。

20

【0027】

樹脂(A)としては、例えば、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、アセタール基変性ポリビニルアルコール、ブチラール基変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ系樹脂、フェノキシ樹脂、変性フェノキシ系樹脂、フェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂、フッ素系樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリエーテル、ポリエステル、セルロース類、キトサンおよびウレタン樹脂などが挙げられる。さらには、これらの中から選ばれた少なくとも1種が好適に使用される。この中で特に好ましいのは、エチレン-ビニルアルコール共重合体、部分けん化ポリビニルアルコールおよびフェノキシ樹脂である。さらに、アクリル系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ブチラール基変性ポリビニルアルコールなどをフッ素変性シリコン基または長鎖アルキル基で変性した樹脂も使用できる。

30

40

【0028】

樹脂(A)中の活性水素基としては、例えば、水酸基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、アミノ基(-NR(R:炭化水素基)H)、-NH₂など)、チオール基(-SH)およびエポキシ基(グリシジル基)などであり、これらの中では水酸基が好ましく使用される。前記樹脂がその分子内に活性水素基を有している場合は、そのまま前記樹脂(A)として使用できるが、前記樹脂がその分子内に活性水素基を有していない場合は変性などの処理を行って活性水素基を付与して使用することができる。

【0029】

以上列記した樹脂(A)は、本発明において使用する好ましい樹脂であるが、本発明は

50

これらの例示の樹脂に限定されるものではない。従って上述の例示の樹脂のみならず、その他現在市販されており、市場から容易に入手し得る樹脂(A)はいずれも本発明において好ましく使用することができる。

【0030】

樹脂(B)について以下に説明する。樹脂(B)中のポリシロキサン基は、樹脂(B)中にポリシロキサンセグメントとして含有されているものであり、ポリウレタン樹脂の主鎖中に含有あるいは分岐した状態で含有されている。すなわち、原料となるポリシロキサンが、両末端反応型であればポリウレタン樹脂の主鎖である幹部分に、原料となるポリシロキサンが、片末端あるいは分岐反応型であればポリウレタン樹脂の主鎖から分岐した状態で含有されることとなる。

10

【0031】

樹脂(B)としては、分子内に少なくとも1個の活性水素基を有するポリシロキサン化合物と、ポリイソシアネートと、ポリオールまたはポリアミンとを反応させて得られる樹脂(B)であり、その好ましい重量平均分子量は5,000~300,000である。

【0032】

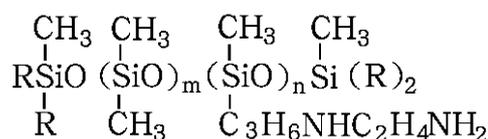
本発明で使用する前記ポリシロキサン基となる原料成分について説明する。

本発明において使用される活性水素基を少なくとも1個有するポリシロキサン化合物としては、例えば、以下のような化合物を用いることが好ましい(この中には活性水素基を利用して変性されたエポキシ変性ポリシロキサン化合物も含んでいるが、イソシアネート基と反応してポリウレタン樹脂中に含有されることとなるので含めている)。

20

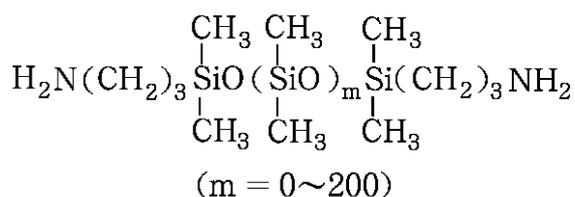
【0033】

(1) アミノ変性ポリシロキサン化合物



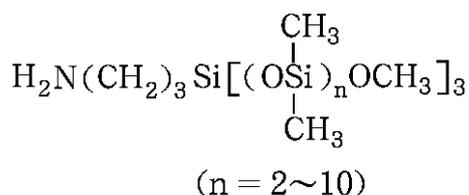
(m = 1~10、n = 2~10、R = CH₃またはOCH₃)

【0034】



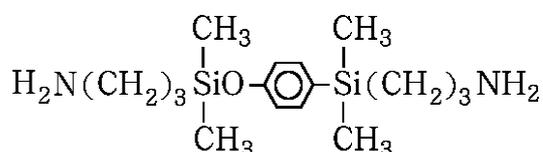
30

【0035】

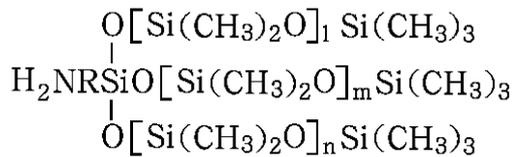


40

【0036】

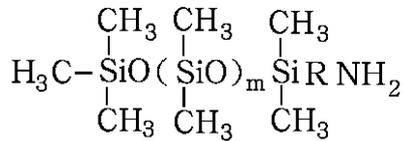


【0037】



(分岐点 = 2~3、R = 低級アルキル基、
1 = 2~200、m = 2~200、n = 2~200)

【 0 0 3 8 】

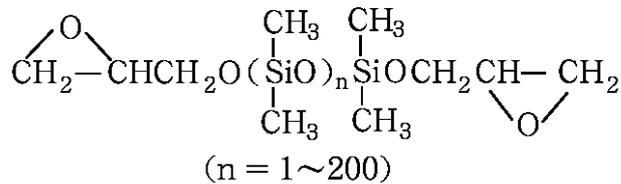


(m = 1~200、R = 低級アルキル基)

10

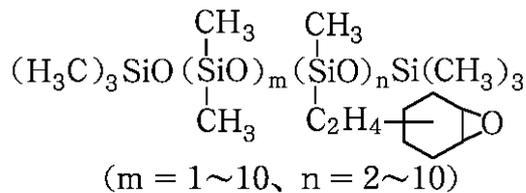
【 0 0 3 9 】

(2) エポキシ変性ポリシロキサン化合物



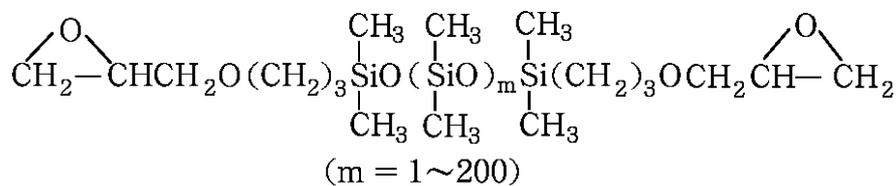
20

【 0 0 4 0 】

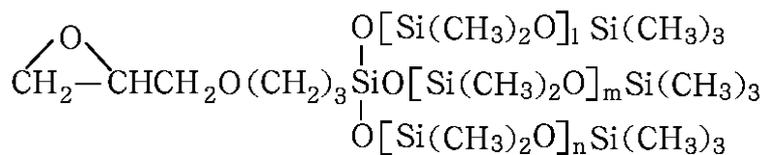


30

【 0 0 4 1 】



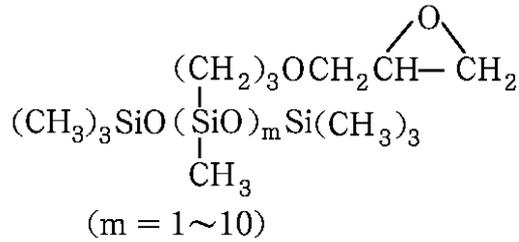
【 0 0 4 2 】



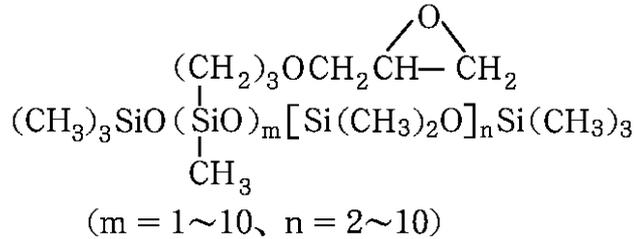
(分岐点 = 2~3、1 = 2~200、m = 2~200、n = 2~200)

40

【 0 0 4 3 】



【 0 0 4 4 】



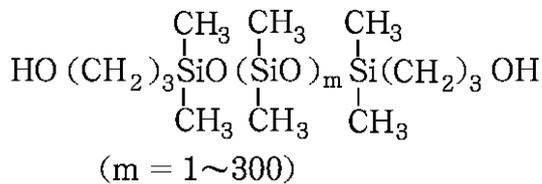
10

上記のエポキシ化合物はポリオール、ポリアミド、ポリカルボン酸などと反応させ末端活性水素を有するようにして使用することができる。

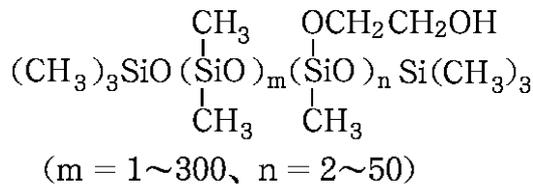
【 0 0 4 5 】

(3) アルコール変性ポリシロキサン化合物

20

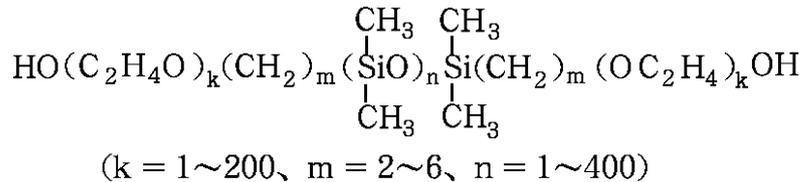


【 0 0 4 6 】



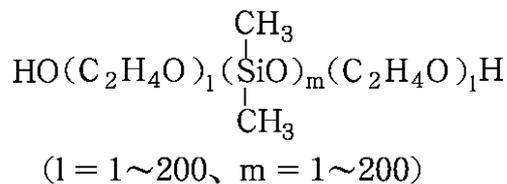
30

【 0 0 4 7 】

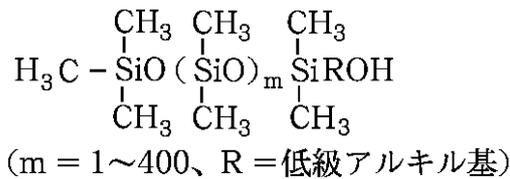


40

【 0 0 4 8 】



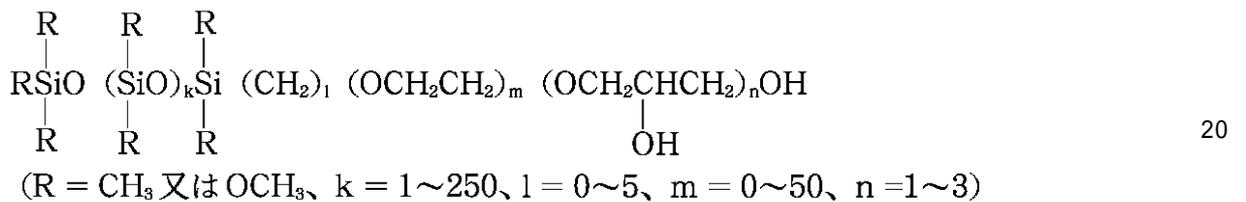
【 0 0 4 9 】



【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】

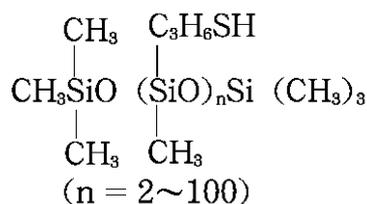


【 0 0 5 2 】

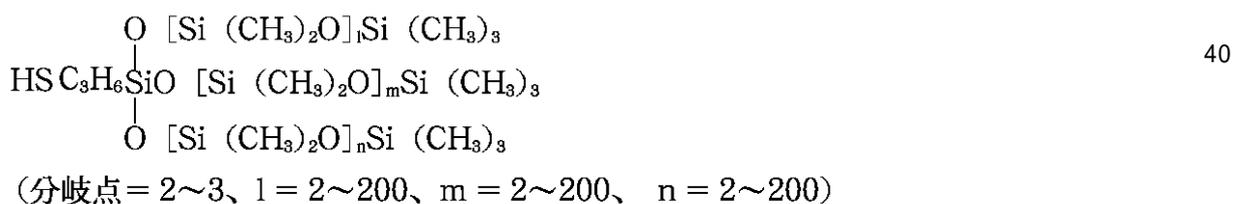
(4)メルカプト変性ポリシロキサン化合物



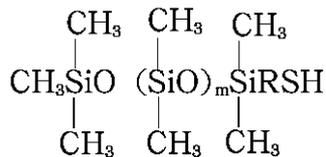
【 0 0 5 3 】



【 0 0 5 4 】



【 0 0 5 5 】



($m = 1 \sim 300$ 、 $R = \text{低級アルキル基}$)

【0056】

以上列記した活性水素基を有するポリシロキサン化合物は本発明において使用する好ましい化合物であるが、本発明はこれらの例示の化合物に限定されるものではない。従って上述の例示の化合物のみならず、その他現在市販されており、市場から容易に入手し得る化合物はいずれも本発明において好ましく使用することができる。本発明において特に好ましい化合物は2個の水酸基またはアミノ基を有するポリシロキサン化合物である。

10

【0057】

これらの他にもポリシロキサン化合物をラクトンで変性したポリラクトン（ポリエステル）-ポリシロキサン化合物およびエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドで変性したポリエチレンオキサイド-ポリシロキサン化合物やポリプロピレンオキサイド-ポリシロキサン化合物なども好ましく使用される。特に好ましくは分子内に1個以上の活性水素基を有するポリシロキサン化合物をラクトンで変性したポリラクトン-ポリシロキサン化合物および分子内に1個以上の活性水素基を有するポリシロキサン化合物をエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどでエーテル変性したポリエーテル-ポリシロキサン化合物である。

20

【0058】

ここで使用する好ましいラクトンは、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、7-ヘプタノリド、8-オクタノリド、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよび γ -カプロラクトンなどである。

【0059】

また、オキシアルキレン重合体の分子鎖を得るためのアルキレンオキサイド類としては、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 γ -ブチレンオキサイド、 δ -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイドなどが挙げられ、種々の触媒の存在下に開環重合させることによって得られる。

30

【0060】

また、本発明において前記ポリラクトン-ポリシロキサン化合物、すなわち、分子内に少なくとも1個の活性水素基を有するポリシロキサン化合物をラクトンで変性したポリラクトン-ポリシロキサン化合物は、分子中に1個または2個以上の活性水素基、例えば、アミノ基、水酸基またはカルボキシル基などを有するシロキサン化合物を、その活性水素原子団によりラクトンを開環重合させた後、減圧処理することによって得られる。

【0061】

樹脂(B)の製造に使用されるポリオールとしては、好ましくはポリウレタンの製造に従来から使用されている短鎖ジオール、多価アルコール系化合物および高分子ポリオールなどの従来公知のものが、また、ポリアミンとしてはポリウレタンの製造に従来から使用されている短鎖ジアミンなどが使用できるが、これらは特に限定されない。以下に使用するそれぞれの化合物について説明する。

40

【0062】

前記短鎖ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコールおよびネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物（数平均分子量500未満）、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンおよび2-メチル-1,1-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式系グリコール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物（数平均分子量500

50

未満)、キシリレングリコールなどの芳香族グリコール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物(数平均分子量500未満)、ビスフェノールA、チオビスフェノールおよびスルホンビスフェノールなどのビスフェノール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物(数平均分子量500未満)、およびC1~C18のアルキルジエタノールアミンなどのアルキルジアルカノールアミン類などの化合物が挙げられる。また、多価アルコール系化合物としては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,1,1-トリメチロールエタンおよび1,1,1-トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらは単独あるいは2種類以上を組み合わせることができる。

【0063】

前記高分子ポリオールとしては、例えば、以下のものが例示される。

(1) ポリエーテルポリオール、例えば、アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)および/または複素環式エーテル(テトラヒドロフランなど)を重合または共重合して得られるものが例示され、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコール(ブロックまたはランダム)、ポリテトラメチレンエーテルグリコールおよびポリヘキサメチレングリコールなど、

【0064】

(2) ポリエステルポリオール、例えば、脂肪族系ジカルボン酸類(例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸およびアゼライン酸など)および/または芳香族系ジカルボン酸(例えば、イソフタル酸およびテレフタル酸など)と低分子量グリコール類(例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよび1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなど)とを縮重合したものが例示され、具体的にはポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン/ブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオールおよびポリブチレンイソフタレートジオールなど、

【0065】

(3) ポリラクトンポリオール、例えば、ポリカプロラクトンジオールまたはポリカプロラクトントリオールおよびポリ-3-メチルバレロラクトンジオールなど、

【0066】

(4) ポリカーボネートジオール、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなど、

【0067】

(5) ポリオレフィンポリオール、例えば、ポリブタジエングリコールおよびポリイソプレングリコール、または、その水素化物など、

【0068】

(6) ポリメタクリレートジオール、例えば、 C_2 -ポリメチルメタクリレートジオールおよび C_3 -ポリブチルメタクリレートジオールなどが挙げられる。

【0069】

これらのポリオールの構造および分子量は特に限定されないが、通常数平均分子量は500~4,000程度でエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドなどのポリエーテル系ポリオールが好ましい。また、これらのポリオールは単独あるいは2種類以上を組み合わせることができる。

【0070】

前記ポリアミンとして好ましいポリアミンは、例えば、短鎖ジアミン、脂肪族系ジアミン、芳香族系ジアミン、長鎖ジアミン類およびヒドラジン類などが挙げられる。短鎖ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア

10

20

30

40

50

ミンおよびオクタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物、フェニレンジアミン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-メチレンビス(フェニルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ジアミン化合物、シクロペンタンジアミン、シクロヘキシルジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサンおよびイソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン化合物などが挙げられる。長鎖ジアミンとしては、アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)を重合または共重合して得られるものが例示され、具体的にはポリエチレンジアミン、ポリプロピレンジアミンなどが挙げられる。また、ヒドラジン、カルボヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドおよびフタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジン類が挙げられる。これらは単独であるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。ポリオールおよびポリアミンとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドなどのポリエーテル系のジオール化合物およびジアミン化合物が好ましい。

10

【0071】

前記樹脂(B)の合成に使用するポリイソシアネート化合物としては、従来公知のポリウレタンの製造に使用されているものがいずれも使用でき特に限定されない。ポリイソシアネート化合物として好ましいものは、例えば、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-クロル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-ブトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジイソシアネートジフェニルエーテル、4, 4'-メチレンビス(フェニレンジイソシアネート)(MDI)、ジュリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、o-ニトロベンジジンジイソシアネートおよび4, 4'-ジイソシアネートジベンジルなどの芳香族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび1, 10-デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加MDIおよび水素添加XDIなどの脂環式ジイソシアネートなど、あるいはこれらのジイソシアネート化合物と低分子量のポリオールやポリアミンを末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマーなども当然使用することができる。

20

30

【0072】

上記の原料を用いた樹脂(B)の製造方法については特に限定されず、従来公知のポリウレタンの製造方法を用いることができる。例えば、分子内に活性水素を含まない有機溶剤の存在下、または不存在下に、少なくとも1個の活性水素基とポリシロキサンセグメントが同一分子内に共存する化合物と、ポリオールおよび/またはポリアミンと、ポリイソシアネートと、必要に応じて低分子ジオールもしくは低分子ジアミンを鎖伸長剤とし、イソシアネート基と活性水素含有官能基との当量比が、通常、1.0となる配合で、ワンショット法、または多段法により、通常、20~150、好ましくは30~110で、イソシアネート基が殆どなくなるまで反応させることで樹脂(B)を得ることができる。

40

【0073】

なお、樹脂(B)については、無溶剤で合成しても、有機溶剤を用いて合成してもよい。有機溶剤として好ましいのは、例えば、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルおよびシクロヘキサノンなどが挙げられる。また、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、メチルセロソル

50

ブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートおよびN - メチル - 2 - ピロリドンなども使用することができる。

【0074】

樹脂(B)を製造する場合には、それぞれ前記の同一分子内に少なくとも1個の活性水素基を含有するポリシロキサン化合物を0.01~90質量%、好ましくは0.1~70質量%、ポリオールおよび/またはポリアミン0~90質量%、好ましくは0~80質量%、鎖伸長剤は40~0質量%、好ましくは30~0質量%(これらの成分の合計は100質量%である。)の割合で使用し、ポリイソシアネートの比は、NCO/OH 1.0で樹脂(B)を合成する。なお、ポリシロキサン化合物が多いと(90質量%を超えると)帯電防止フィルム同士が滑りすぎたり、未反応ポリシロキサン成分により印刷不良(インキをはじく現象)が起きたり、十分な表面抵抗性能が発揮されない。一方、ポリシロキサン化合物が少ないと(0.01質量%未満であると)帯電防止フィルム同士の滑り不足(巻き皺などの不良)、耐溶剤性および外気の湿度制御が不可能となり好ましくない。

10

【0075】

本発明で使用する樹脂(B)の分子量は、重量平均分子量(GPCで測定、標準ポリスチレン換算)で5,000~300,000の範囲が好ましい。

【0076】

本発明において帯電防止層の形成に使用するポリイソシアネート(C)としては、従来から使用されている公知のものが使用でき特に限定されない。例えば、2,4-トルイレンジイソシアネートの二量体、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス-(p-イソシアネートフェニル)チオフォスファイト、多官能芳香族イソシアネート、多官能芳香族脂肪族イソシアネート、多官能脂肪族イソシアネート、脂肪酸変性多官能脂肪族イソシアネート、ブロック化多官能脂肪族イソシアネートなどのブロック型ポリイソシアネートおよびポリイソシアネートプレポリマーなどが挙げられる。

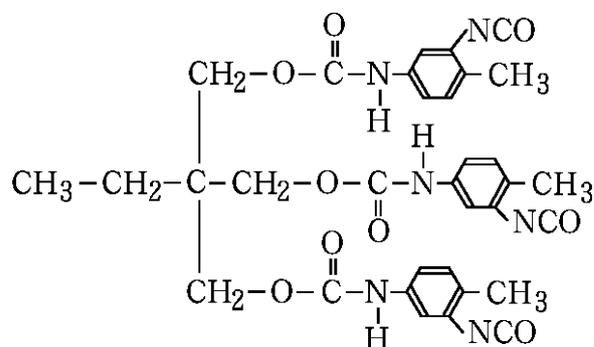
20

【0077】

これらのうち、芳香族系あるいは脂肪族系のどちらでも使用可能であり、好ましくは芳香族系ではジフェニルメタンジイソシアネートおよびトリレンジイソシアネート、脂肪族系ではヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートなどの変性体であり、分子中にイソシアネート基を3個以上含むものが好ましく、前記ポリイソシアネートの多量体や他の化合物との付加体、さらには低分子量のポリオールやポリアミンとを末端イソシアネートになるように反応させたウレタンプレポリマーなども好ましく使用される。それらを下記に構造式を挙げて例示するが、これらに限定されるものではない。

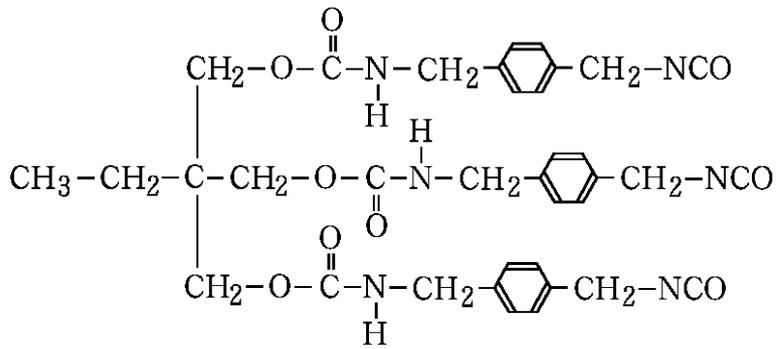
30

【0078】



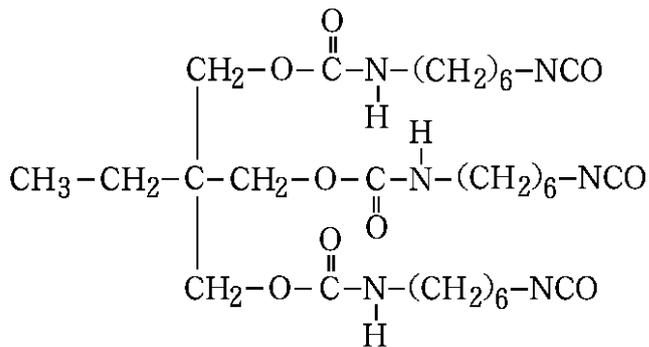
40

【0079】



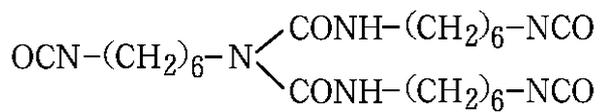
10

【 0 0 8 0 】



20

【 0 0 8 1 】

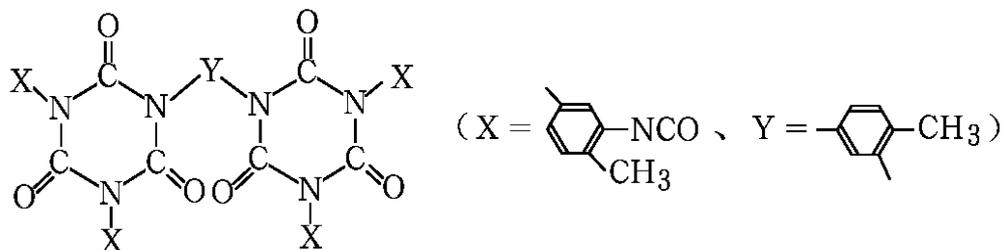


【 0 0 8 2 】



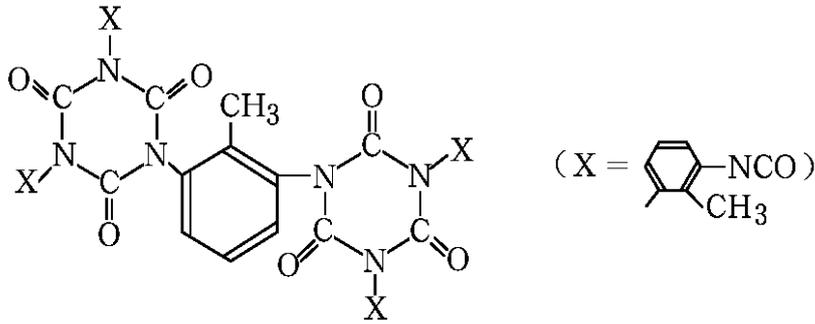
30

【 0 0 8 3 】



40

【 0 0 8 4 】



【 0 0 8 5 】

10

これらのポリイソシアネート (C) の使用量は、前記の樹脂 (A)、樹脂 (B) およびイオン性導電剤 (D) を合わせて 100 質量部に対して 5 ~ 80 質量部、好ましくは 5 ~ 60 質量部である。80 質量部を超えると塗料の可使時間の低下などが起きるので好ましくなく、5 質量部未満では帯電防止層の架橋密度が低下し、帯電防止層の耐溶剤性能が発揮できないので好ましくない。

【 0 0 8 6 】

本発明で使用する好ましいイオン性導電剤 (D) について説明する。イオン性導電剤を構成するカチオン成分としては、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (EMI) に代表されるアルキルイミダゾリウムカチオン、アルキルピリジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン、アルキルホスホニウムカチオン、アルキルスルホニウムカチオンなどの化合物が使用できる。

20

【 0 0 8 7 】

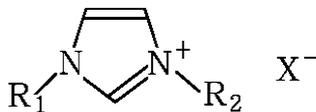
イオン性導電剤を構成するアニオン成分としては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ および CF_3SO_2^- などのフッ素系イオン化合物や CH_3CO_2^- および NO_3^- などの無機または有機アニオン化合物が挙げられ、これらのアニオン化合物を用いてイオン性導電剤を形成する。本発明で使用するイオン性導電剤は特に限定されるものではなく、公知のいかなるイオン性導電剤でもよいが、通常、複雑な合成による不純物の精製が困難なため、アニオン化合物およびカチオン化合物のいずれもが有機性のものを選定することが望ましい。

【 0 0 8 8 】

30

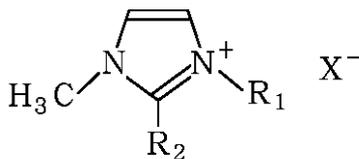
以下に本発明で帯電防止剤として用いるイオン性導電剤の具体例を示す。

(1) <アルキルイミダゾリウムカチオン系化合物>



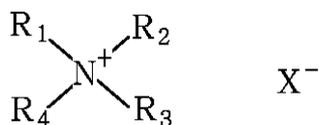
【 0 0 8 9 】

40



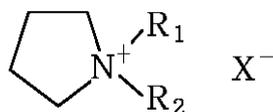
【 0 0 9 0 】

(2) <脂肪族アルキルアンモニウムカチオン系化合物>



【 0 0 9 1 】

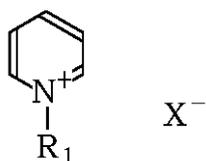
(3) < 脂環族アルキルアンモニウムカチオン系化合物 >



10

【 0 0 9 2 】

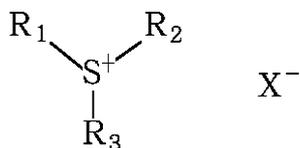
(4) < アルキルピリジニウムカチオン系化合物 >



20

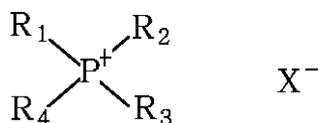
【 0 0 9 3 】

(5) < アルキルスルホニウムカチオン系化合物 >



【 0 0 9 4 】

(6) < アルキルホスホニウムカチオン系化合物 >



30

(式中の $R_1 \sim R_4$ は同一または異なる基であり、水素原子または置換基を有してもよい炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基 (該基中に O、S、または N の原子を有してもよい) である。 X^- はアニオン成分 ; 例えば、 $AlCl_4^-$ アニオン、含フッ素アニオン (例えば、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^-) および硝酸アニオンや酢酸アニオンである。)

【 0 0 9 5 】

40

好ましい有機カチオン成分としては、アルキルイミダゾリウムカチオン、アルキルピリジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン、アルキルホスホニウムカチオンおよびアルキルスルホニウムカチオンなどが挙げられる。

【 0 0 9 6 】

アンモニウムカチオンを具体的に例示すると、トリエチルメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、アンモニウムカチオン、トリメチルアンモニウムカチオン、エチルジメチルアンモニウムカチオン、ジエチルメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオンおよびテトラメチルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

50

アルキルイミダゾリウムカチオンの具体例としては、1 - メチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - エチルイミダゾリウムカチオンおよび1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムカチオンなどが挙げられる。

【0098】

ホスホニウムカチオンとしては、テトラエチルホスホニウムなどの鎖状ホスホニウムカチオン類および環状ホスホニウムカチオン類などが挙げられる。スルホニウムカチオンとしてはトリエチルスルホニウムなどの鎖状スルホニウムカチオン類および環状スルホニウムカチオン類などが挙げられる。

【0099】

上記のカチオン成分と造塩させるアニオン成分としては、例えば、 AlCl_4^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3SO_2^- 、 CF_3SO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ などが挙げられるが、代表的には BF_4^- 、 PF_6^- および $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ が好ましく使用される。本発明は、これらのアニオン成分に限定されるものでなく、その他一般に市販されているアミドアニオン化合物、メチドアニオン化合物、ボレートアニオン化合物、ホスフェートアニオン化合物、スルホネートアニオン化合物およびカルボキシレートアニオン化合物なども使用できる。

【0100】

前記樹脂(A)、前記樹脂(B)および前記イオン性導電剤(D)の使用量は、(A)、(B)および(D)の合計量(100質量%)のうち、(A)が15~98.9質量%、(B)が55~1質量%および(D)が30~0.1質量%である。(A)の使用量が98.9質量%を超えると塗料の可使時間および基材フィルムへの密着性が低下するので好ましくなく、一方、(A)の使用量が15質量%未満では帯電防止層の架橋密度および耐溶剤性が低下するので好ましくない。(B)の使用量が55質量%を超えると帯電防止フィルム同士が滑り過ぎたり、インキ適性不良や耐溶剤性の低下を招くので好ましくなく、1質量%未満では環境湿度の影響を受け易くなるので好ましくない。一方、(D)の使用量が30質量%を超えると帯電防止層の耐溶剤性やスクラッチ性が低下したり、用いる塗料が不安定になるので好ましくなく、0.1質量%未満では帯電性能が低下するので好ましくない。

【0101】

なお、本発明の帯電防止層を形成するには、前記の樹脂(A)と樹脂(B)とイオン性導電剤(D)とを含有している塗料を使用する。この塗料の使用に際してはその使用前に前記のポリイソシアネートを添加するか、あるいは安定化ポリイソシアネートを予め添加しておくことが好ましい。該塗料は、無溶剤で調製したものでよいし、有機溶剤を用いて調製したものでよい。有機溶剤として好ましいのは、例えば、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸ブチルなどが挙げられる。また、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジオキサン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブおよびセロソルブアセテートなどが挙げられる。有機溶剤を用いて調製した塗料の固形分は、特に限定されないが、3~95質量%程度が好ましい。

【0102】

塗料には、必要に応じて、さらに硬化触媒、反応抑制剤やその他の添加剤を適宜使用することができる。硬化触媒としては、例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、スタナスオクトエート、オクチル酸鉛、テトラ-n-ブチルチタネートおよびビスマスなどの金属と有機または無機酸の塩および有機金属誘導体、トリエチルアミンなどの有機アミンおよびジアザピシクロウンデセン系触媒などが挙げられる。反応抑制剤としては、例えば、燐酸、酢酸、酒石酸、フタル酸およびギ酸エステルなどが挙げられる

10

20

30

40

50

。

【0103】

さらに帯電防止フィルムへの滑り性付与や耐水化を目的として、例えば、シリコーンオイルおよび/または変性シリコーンオイル（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサンおよびアラキル変性ポリジメチルシロキサンなど）、各種ワックス、アクリル系ポリマー、長鎖アルキル変性ポリマー、フッ素変性ポリマーおよびシロキサン変性ポリマーなどの添加剤を加えることができる。

【0104】

さらに他の帯電防止剤も併用できる。他の帯電防止剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アルカリ金属塩含有ポリエーテル、アルカリ金属塩含有シロキサン変性ポリエーテル、アルカリ金属塩含有エーテル系ポリウレタン、ポリアミン、4級カチオン塩含有アクリル系樹脂、特殊変性ポリエステル、特殊カチオン系樹脂、セルロース誘導体、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンおよびスルホン化ポリアニリンなどの有機導電性材料、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、酸化スズ、酸化亜鉛および酸化チタンなどの金属酸化物および各種金属アルコキシドおよびITO粉末などの導電性フィラー含有高分子などの添加剤を加えることができる。

【0105】

前記化合物のうち、アルカリ金属塩含有ポリエーテル、アルカリ金属塩含有シロキサン変性ポリエーテルおよびアルカリ金属塩含有エーテル系ポリウレタン中のアルカリ金属塩としては、例えば、過塩素酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド、ホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸リチウム、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホンイミド、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、六フッ化リン酸テトラエチルアンモニウムおよびカリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドなどを挙げることもできる。

【0106】

本発明で用いる基材フィルムとしては、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、シクロオレフィン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを成分とするフィルムが挙げられる。特に好ましいのは、二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムであり、帯電防止フィルムに適合した適性かつ必要な強度を有している。基材フィルムの膜厚は、好ましくは4～300 μm であり、より好ましくは、10～200 μm である。これらの基材フィルムは、必要に応じて、コロナ処理、帯電防止処理あるいは易接着処理などを施してもよい。

【0107】

本発明の帯電防止フィルムは、前記の塗料を用い、従来公知の方法で製造することができる。製造方法自体は特に限定されない。また、基材フィルムなどの帯電防止層形成用材料以外の材料は、いずれも公知の材料が使用でき、特に限定されない。本発明の帯電防止フィルムの帯電防止層の形成に際しては、本発明の塗料を、従来公知の方法によって、基材フィルムの表面（および/または両面）に、乾燥厚さが0.01～1 μm 程度となるよう塗布して被膜を形成させる。

【0108】

このようにして得られた帯電防止層は、樹脂(A)と樹脂(B)中のポリシロキサン基との表面エネルギーの相違により、樹脂(A)の活性水素基は親水性のため基材フィルム表面に配向して帯電防止層の基材フィルムに対する密着性を向上させる。一方、表面エネルギーの低いポリシロキサン基を含有する成分(B)は基材フィルムの反対側(空気側)に配向することで、耐水性および適度な滑り性が付与される。

【0109】

帯電防止層を形成する前記ポリイソシアネート(C)は、被膜形成材料内の成分を架橋

するので、帯電防止層の耐溶剤性および耐スクラッチ性（表面硬度アップ）をさらに向上させることができる。帯電防止機能については、塗料中にイオン性導電剤（D）を含有させることでその機能は保たれている。

【0110】

以上の如き本発明の帯電防止フィルムにおいては、帯電防止層の表面抵抗値が $10^5 \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。表面抵抗値が上記範囲を超えると、帯電防止性が不十分であり、一方、表面抵抗値が上記範囲未満であっても特に利益はない。

【0111】

また、上記帯電防止層のヘイズ値は3.0%以下であることが好ましい。ヘイズ値が3.0%を超えると、本発明の帯電防止フィルムを光学用フィルムの基材として使用した場合に、透明性が不足する場合がある。なお、用途が他の用途であれば、ヘイズ値は3.0%を超えても問題はない。

10

【0112】

また、上記帯電防止層の動摩擦係数は0.05～0.30であることが好ましい。動摩擦係数が0.05未満であると、得られる帯電防止フィルムが滑り過ぎて、該フィルムの加工時に巻き皺が発生したり、経時的にシリコン成分の裏移りや後加工（成形、重ね刷り、複合化など）に不都合があり、一方、動摩擦係数が0.30を超えると、該帯電防止フィルムの塗工処理に際し、塗工スピードが上がらないことに加え、後加工性も悪くなる傾向がある。

【0113】

以上の本発明の帯電防止フィルムは、例えば、光学用保護フィルムの基材フィルム、光拡散フィルム、反射フィルム、反射防止フィルム、導光板（バックライト部材）、キャリアテープやカバーテープ（電子部品搬送用）、バックグラウンドテープ、ダイシングテープ、帯電防止付与リリースフィルム、OHPシート、写真フィルム、フレキシブルプリント配線板などの帯電防止付与保護フィルム、トリアセチルセルロース保護フィルム、タッチパネル、各種包装材・袋、ディスプレイ、ベルト、ロールなどの用途に有用であり、また、本発明の塗料は上記各種物品の製造の他に、例えば、光学レンズや光ディスク基板などの光学材料などの表面処理剤、繊維コーティング剤および汚れ防止（帯電防止）塗料などとしても有用である。

20

【実施例】

【0114】

以下に合成例、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、以下の文中の「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

30

【0115】

[合成例1～3]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管および還流冷却器を具備した反応器に、窒素ガスで置換した後、表1に記載したラクトン化合物およびシロキサン化合物を所定の濃度まで投入し窒素気流下、100にて均一になるまで攪拌した。続いて所定のテトラ-n-ブチルチタネートを投入し、窒素気流下180の温度下で10時間反応させた。反応の進行とともに反応物の粘度が上昇してくる。その後、180で5mmHgの減圧下で1時間反応を続け、反応を完了させるとともに、原料のシロキサン化合物に含まれていた非反応性シロキサン化合物および未反応物を完全に除去した。得られたポリカプロラクトン変性ポリシロキサン化合物の組成および性状を表1に示す。

40

【0116】

表1

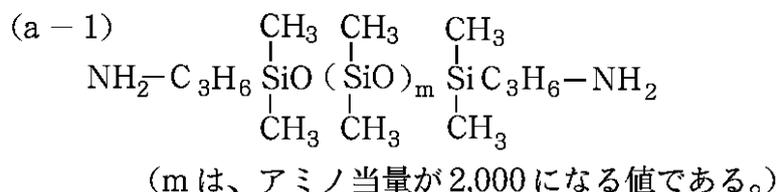
		合成例1	合成例2	合成例3
樹脂組成	シロキサン化合物 (a)	a-1	a-2	a-3
	ラクトン化合物 (b)	ϵ -カプロラクトン	ϵ -カプロラクトン	ϵ -カプロラクトン
	配合比 (質量比) a/b	10/24	7/10	4/5
	触媒	テトラ-n-ブチルチタネート 0.05部	テトラ-n-ブチルチタネート 0.04部	テトラ-n-ブチルチタネート 0.04部
性状	外観	白色固体	白色固体	白色固体
	融点 (°C)	74	70	67
	水酸基価 (OHv)	8	9	11
	シロキサン含有量 (%)	29	41	44

10

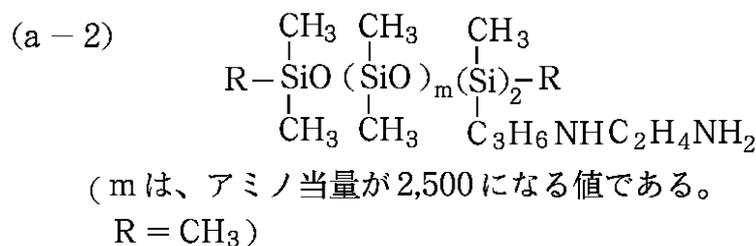
【0117】

表1中のシロキサン化合物(a)は下記の構造を有する。

20

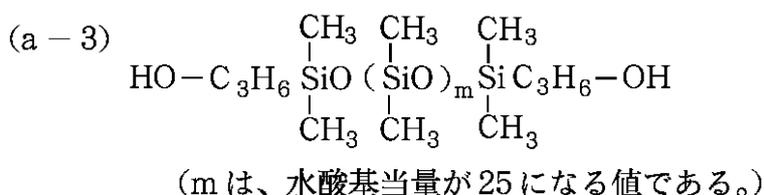


【0118】



30

【0119】



40

【0120】

[合成例4~7]

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管およびマンホールを備えた反応容器を窒素ガスで置換した後、前記合成例で得られた水酸基を有するポリカプロラクトン変性ポリシロキサン化合物(または、ポリエチレンオキシド変性ポリシロキサン化合物:a-4)、ポリオール化合物、鎖伸長剤化合物および溶剤を所定量加え、均一に溶解させ、溶液濃度を30%に調節した。続いてジイソシアネート化合物を所定量(活性水素基1モルに対して等モル)加えて80で反応を行い、赤外吸収スペクトルで2,270cm⁻¹の遊離

50

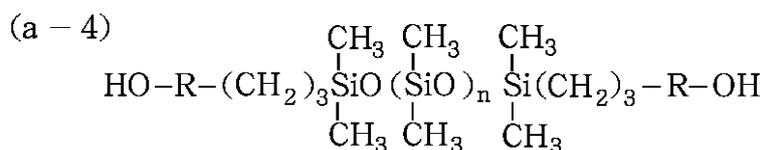
イソシアネート基による吸収が認められなくなるまで反応を行った。得られたシロキサン含有ポリウレタン樹脂の原料組成、性状および物性を表 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

表 2

		合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7
樹脂組成	シロキサン化合物 (a)	合成例 1	合成例 2	合成例 3	a - 4
	ポリオール成分 (c)	PEG	PEG	PEG	PEG
	鎖伸長剤 (d)	1,3 - BD	1,3 - BD	1,3 - BD	1,3 - BD
	配合比 (質量比) a/c/d	8/75/17	9/80/11	9/80/11	4/84/12
	ジイソシアネート化合物	HDI	HDI	HDI	HDI
	NCO/OH	1/1	1/1	1/1	1/1
	有機溶剤	トルエン/MEK =1/1	トルエン/MEK =1/1	トルエン/MEK =1/1	トルエン/MEK =1/1
性状	外観	微白色溶液	微白色溶液	微白色溶液	微白色溶液
	固形分 (%)	30	30	30	30
	粘度 (dPa/s、20℃)	250	180	200	280
	重量平均分子量	40,000	35,000	35,000	40,000
	シロキサン含有量 (%)	1.7	2.9	3.0	2.9
物性	100%モジュラス (MPa/20℃)	1.5	1.0	1.0	1.0
	破断強度 (MPa/20℃)	22.0	15.0	15.0	20.0
	破断伸度 (%)	550	700	700	650

【 0 1 2 2 】



(n = 18、R = EO、水酸基価 48)

- ・ P E G : ポリエチレンオキシドジオール
(東邦化学工業社製、商品名 P E G - 2 0 0 0、平均分子量 2 , 0 0 0)
- ・ 1 , 3 - B D : 1 , 3 - ブタンジオール

- ・ H D I : ヘキサメチレンジイソシアネート
- ・ M E K : メチルエチルケトン

【 0 1 2 3 】

[実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4]

実施例および比較例の塗料（固形分 5 %）を表 3 および表 4 の組成により作製した。

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
樹脂(A)	EVOH	PVA	YP - 50S	BL - S
樹脂(B)	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7
イオン性導電剤(D)	IL	IL	IL	IL
組成比（質量比） A/B/D	50/47/3	60/37.5/2.5	70/28/2	60/37.5/2.5
ポリイソシアネート (C)	PHDI	PHDI	PHDI	PHDI
PHDI (%)	20	20	20	20
希釈溶剤	DMF	DMF	アノン	アノン
乾燥条件	110℃、90秒	110℃、90秒	110℃、90秒	110℃、90秒

（PHDIの使用量は(A)と(B)と(C)合わせた100部中の%）

【 0 1 2 4 】

10

20

30

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂(A)	EVOH	EVOH	EVOH	—
樹脂(B)	合成例4	—	合成例4	合成例4
イオン性導電剤(D)	—	IL	L	IL
組成比(質量比) A/B/D	50/50/0	97/0/3	60/37/3	0/97/3
ポリイソシアネート (C)	PHDI	PHDI	—	PHDI
PHDI (%)	20	20	—	20
希釈溶剤	DMF	DMF	DMF	アノン
乾燥条件	110℃、90秒	110℃、90秒	110℃、90秒	110℃、90秒

(PHDIの使用量は(A)と(B)と(C)合わせた100部中の%)

【0125】

- ・EVOH；エチレンビニルアルコール、商品名：DC4212
(エチレン共重合比率 = 32 mol%、ガラス転移温度 = 61、日本合成化学工業(株)製)
- ・PVA；部分けん化ポリビニルアルコール、商品名：PVA-217
(けん化度 = 87~89、重合度 = 1,700、(株)クラレ製)
- ・YP-50S；フェノキシ樹脂、商品名：フェノトートYP-50S
(重量平均分子量 = 40,000、東都化成工業(株)製)
- ・BL-S；ブチラール基/アセチル基含有ポリビニルアルコール共重合体、商品名：BL-S
(水酸基 = 22 mol%、アセチル基 = 3~5 mol%、ブチラール化度 = 70 mol%以下、積水化学工業(株)製)
- ・PHDI；HDIのビウレット型、商品名：デュラネート24A-100
(旭化成ケミカルズ(株)製)
- ・イオン性導電剤；IL
(カチオン成分；N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メタオキシエチレン)アンモニウム、アニオン成分； $(CF_3SO_2)_2N^-$)
- ・L；過塩素酸リチウム
- ・アノン；シクロヘキサノン

【0126】

本発明の帯電防止フィルムの製造に使用する前記塗料は、樹脂(B)とイオン性導電剤(D)を有機溶剤に溶解または分散した後、樹脂(A)と混合して作製した。各成分の溶解または分散方法としては、公知のいずれの方法を使用してもよく、特に限定されない。

【0127】

各実施例および比較例で得られた各塗料を用い、グラビア印刷により、厚さ38μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製)の表面に、乾燥後の厚みが0.5μmに

10

20

30

40

50

なるように塗布した後、乾燥機中で前記表中に記載の条件で溶剤を乾燥させた。実施例 1 ~ 4 および比較例 1、2、4 の塗料を用いた場合は塗布および乾燥後、40 のオープンにて 48 時間熟成させて帯電防止層を形成させた。比較例 3 は PHDI を使用していないので熟成を行わずに溶剤を乾燥した。これらの帯電防止フィルムについて下記の試験を行った。

【0128】

[試験例]

上記で得られた実施例および比較例の帯電防止層の塗膜および帯電防止フィルムの性能を以下の項目について試験し、表 5 の結果を得た。

<表面抵抗値>

三菱化学(株)製の MCP-HT450 を使用して帯電防止フィルムの帯電防止性の測定を行う。測定条件は、温度 23、湿度 65%RH、印加電圧 100V、30 秒で行った。帯電防止効果を発揮するには、表面抵抗値が $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 以下が望ましい。

【0129】

<透明性>

スガ試験機(株)製直読ヘイズコンピューター HGM-2DP を使用し、帯電防止フィルムのヘイズ値を測定した。

ヘイズ値 = 測定値 - 基材のヘイズ値

ヘイズ値は 1.0% 未満であれば透過性が高く、帯電防止フィルムに適する。

【0130】

<耐溶剤性>

帯電防止フィルム表面に 1g の酢酸エチルを垂らし、荷重 50g/cm² でラビングした際の帯電防止層の塗膜の外観を観察した。

：帯電防止層の塗膜外観の変化がない

：帯電防止層の塗膜外観がやや変化している

x：帯電防止層の塗膜外観が変化している

【0131】

<耐傷付き性>

帯電防止フィルムの帯電防止層の塗膜を約 10g/cm² の荷重にてスコッチブライト(住友スリーエム(株)製)で擦り、表面の傷付きを目視にて確認した。

：確認できる傷が 0 本以上 5 本未満

：確認できる傷が 5 本以上 10 本未満

x：確認できる傷が 10 本以上

【0132】

<密着性>

帯電防止フィルムの帯電防止層の塗膜と基材 PET フィルムとの接着性を基盤目試験(セロハンテープ剥離クロスカット法)にて行った。

【0133】

<滑り性>

新東科学(株)製の HEIDON-14DR を使用して帯電防止フィルムの動摩擦係数の測定を行う。測定条件は、温度 23、湿度 65%RH、測定数 5 回の平均値で行った。動摩擦係数は、0.05 ~ 0.30 の範囲が望ましい。

【0134】

<印刷適性>

寺西化学工業(株)製マジックインキ No. 500 を使用して帯電防止層の塗膜面に記載し、インキの筆記状況を観察した。

：マジックインキの筆記状況が良好である

：ややインキのハジキがあるが問題ないレベルである

x：インキがはじき筆記できない

【0135】

10

20

30

40

50

表5-1

項目	実施例			
	1	2	3	4
表面抵抗値 (Ω/cm^2)	5×10^9	1×10^{10}	3×10^9	9×10^9
透明性 (ヘイズ値) (%)	0.3	0.2	0.1	0.2
耐溶剤性 (酢酸エチル)	○	○	○	○
耐傷付き性	○	○	○	○
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100
滑り性	0.21	0.25	0.25	0.24
印刷適性	○	○	○	○

10

【0136】

表5-2

項目	比較例			
	1	2	3	4
表面抵抗値 (Ω/cm^2)	測定不能	1×10^{13}	9×10^9	5×10^9
透明性 (ヘイズ値) (%)	0.2	0.1	0.3	0.7
耐溶剤性 (酢酸エチル)	○	○	×	×
耐傷付き性	○	△	×	○
密着性	100/100	95/100	90/100	100/100
滑り性	0.25	0.31	0.26	0.15
印刷適性	○	○	○	×

20

30

【産業上の利用可能性】

【0137】

以上のように、本発明によれば、帯電防止機能、透明性、耐溶剤性、耐水性、印刷適性、滑り性、加工適性、基材フィルムとの密着性および外部環境（湿度）にも影響され難い性能などを有する帯電防止フィルムおよび該フィルムの製造に有用な塗料が提供される。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 7/12 (2006.01)		C 0 9 D 175/04
C 0 9 D 5/24 (2006.01)		C 0 9 D 183/04
C 0 8 L 101/02 (2006.01)		C 0 9 D 7/12
C 0 8 L 75/04 (2006.01)		C 0 9 D 5/24
C 0 8 K 5/29 (2006.01)		C 0 8 L 101/02
		C 0 8 L 75/04
		C 0 8 K 5/29

- (72)発明者 渡辺 明弘
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
- (72)発明者 高橋 賢一
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
- (72)発明者 花田 和行
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

審査官 横田 晃一

- (56)参考文献 特開2000-108286(JP,A)
特開2003-002945(JP,A)
特開2003-080639(JP,A)
特開2000-168016(JP,A)
特開平02-138327(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0、1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 9 K 3 / 1 6