

明 細 書

発明の名称：帯電防止剤

技術分野

[0001] 本発明は、帯電防止剤、帯電防止性樹脂組成物及び成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、絶縁性の高い熱可塑性樹脂に帯電防止性を付与する方法として帯電防止剤を用いることが一般的である。帯電防止剤を用いて帯電防止性を付与する方法としては、高分子型帯電防止剤であるポリエーテルエステルアミド（例えば、特許文献1参照）を樹脂中に少量練り込む方法が知られている。

しかしながら、上記の高分子型帯電防止剤を練り込む方法においても、帯電防止性について十分に満足できるとは言えなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平08-12755号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、熱可塑性樹脂に優れた帯電防止性を付与する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

[0005] 本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、疎水性ポリマー（a）のブロックと親水性ポリマー（b）のブロックとを構成単位として有するブロックポリマー（A）と、スルホン酸塩（S）とを含有してなる帯電防止剤（Z）であって、上記スルホン酸塩（S）は、アルキル（アルキルの炭素数6～18）ベンゼンスルホン酸アニオンから構成される塩であり、アニオンが有するアルキル基の炭素数が異なる少なくとも2種のアルキルベンゼンスルホン酸塩を含有し、下記式：

$$0.40 \leq W(n) / [W(n-1) + W(n) + W(n+1)] \leq 0.90$$

(式中、 n は、スルホン酸塩(S)において最も重量割合が高いアルキルベンゼンスルホン酸塩を構成するアニオンが有するアルキル基の炭素数であり、 $W(n)$ は、該アルキルベンゼンスルホン酸塩の重量である。 $W(n-1)$ 及び $W(n+1)$ は、炭素数が $n-1$ 及び $n+1$ のアルキル基をそれぞれ有するアニオンから構成されるアルキルベンゼンスルホン酸塩の重量である。)を満足する、帯電防止剤(Z)；当該帯電防止剤(Z)と、熱可塑性樹脂(E)とを含有してなる帯電防止性樹脂組成物(Y)；当該帯電防止性樹脂組成物(Y)を成形してなる成形品である。

発明の効果

[0006] 本発明の帯電防止剤(Z)は、以下の効果を奏する。

- (1) 優れた帯電防止性を付与する。
- (2) 熱可塑性樹脂に、優れた低温での帯電防止性を付与する。
- (3) 成形時の冷却ロールの非汚染性に優れる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の帯電防止剤(Z)は、疎水性ポリマー(a)のブロックと親水性ポリマー(b)のブロックとを構成単位として有するブロックポリマー(A)と、スルホン酸塩(S)とを含有してなり、上記スルホン酸塩(S)は、アルキル(アルキルの炭素数6~18)ベンゼンスルホン酸アニオンから構成される塩であり、アニオンが有するアルキル基の炭素数が異なる少なくとも2種のアルキルベンゼンスルホン酸塩を含有し、下記式：

$$0.40 \leq W(n) / [W(n-1) + W(n) + W(n+1)] \leq 0.90$$

(式中、 n は、スルホン酸塩(S)において最も重量割合が高いアルキルベンゼンスルホン酸塩を構成するアニオンが有するアルキル基の炭素数であり、 $W(n)$ は、該アルキルベンゼンスルホン酸塩の重量である。 $W(n-1)$ 及び $W(n+1)$ は、炭素数が $n-1$ 及び $n+1$ のアルキル基をそれぞれ

有するアニオンから構成されるアルキルベンゼンスルホン酸塩の重量である。
。)を満足する。

[0008] <疎水性ポリマー (a)>

本発明における疎水性ポリマー (a) としては、ポリアミド (a1)、ポリオレフィン (a2) 及びポリエステル (a3) からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

上記疎水性ポリマー (a) のうち、帯電防止性の観点から、より好ましいのはポリアミド (a1) 及びポリオレフィン (a2) であり、特に好ましいのはポリオレフィン (a2) である。

本発明における疎水性ポリマー (a) は、好ましくは $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える体積固有抵抗値を有するポリマーである。

なお、本発明における体積固有抵抗値は、ASTM D257 (1984年) に準拠し、23℃、50%RHの雰囲気下で測定して得られた数値のことである。

上記疎水性ポリマー (a) は、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0009] <ポリアミド (a1)>

本発明におけるポリアミド (a1) は、アミド形成性モノマー (a10) を開環重合又は重縮合したものが挙げられる。

アミド形成性モノマー (a10) としては、ラクタム (a101) 及びアミノカルボン酸 (a102) が挙げられる。また、ジアミン (a103) とジカルボン酸 (a104) の組み合わせをアミド形成性モノマー (a10) としてもよい。

具体的には、ポリアミド (a1) としては、ラクタム (a101) やアミノカルボン酸 (a102) を開環重合又は重縮合したもの、及びジアミン (a103) とジカルボン酸 (a104) との重縮合物等が挙げられる。

[0010] ラクタム (a101) としては、炭素数 [以下、Cと略記することがある]
] 4~20のラクタム (γ-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム

、エナントラクタム、カプリルラクタム、 ω -ラウロラクタム及びウンデカノラクタム等）等が挙げられる。

ラクタム（a 1 0 1）の開環重合体としては、例えばナイロン4、ナイロン5、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン11及びナイロン12が挙げられる。

[0011] アミノカルボン酸（a 1 0 2）としては、C 6～12のアミノカルボン酸（例えば ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペラルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸及びこれらの混合物等）等が挙げられる。

[0012] ジアミン（a 1 0 3）としては、C 2～40のジアミン、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン及び芳香脂肪族ジアミン、並びにこれらの混合物が挙げられる。

脂肪族ジアミンとしてはC 2～40の脂肪族ジアミン（例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 18-オクタデカンジアミン及び1, 20-エイコサンジアミン等）等が挙げられる。

脂環式ジアミンとしては、C 5～40の脂環式ジアミン（例えば1, 3-又は1, 4-シクロヘキサレンジアミン、イソホロレンジアミン、4, 4'-ジアミノシクロヘキシルメタン及び2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン等）等が挙げられる。

芳香族ジアミンとしては、C 6～40の芳香族ジアミン（例えばp-フェニレンジアミン、2, 4-又は2, 6-トルイレンジアミン及び2, 2-ビス（4, 4'-ジアミノフェニル）プロパン等）等が挙げられる。

芳香脂肪族ジアミンとしては、C 7～20の芳香脂肪族ジアミン（例えばキシリレンジアミン、ビス（アミノエチル）ベンゼン、ビス（アミノプロピル）ベンゼン及びビス（アミノブチル）ベンゼン等）等が挙げられる。

[0013] ジカルボン酸（a 1 0 4）としては、C 2～40のジカルボン酸、例えば

脂肪族ジカルボン酸、芳香環含有ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、これらのジカルボン酸の誘導体〔例えば酸無水物、低級（C 1～4）アルキルエステル及びジカルボン酸塩〔例えば、アルカリ金属塩（例えばリチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩）〕〕及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

[0014] 脂肪族ジカルボン酸としては、C 2～40（帯電防止性の観点から好ましくはC 4～20、さらに好ましくはC 6～12）の脂肪族ジカルボン酸（例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸等）等が挙げられる。

芳香環含有ジカルボン酸としてはC 8～40（帯電防止性の観点から好ましくはC 8～16、さらに好ましくはC 8～14）の芳香環含有ジカルボン酸（例えばオルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2，6－又は2，7－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル－4，4’－ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、トリレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸及び5－スルホイソフタル酸等）等が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸としては、C 5～40（帯電防止性の観点から好ましくはC 6～18、さらに好ましくはC 8～14）の脂環式ジカルボン酸（例えばシクロプロパンジカルボン酸、1，4－シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ジシクロヘキシル－4，4’－ジカルボン酸及びショウノウ酸等）等が挙げられる。

[0015] 上記アミド形成性モノマー（a 10）のうち、帯電防止性の観点から好ましいのはε－カプロラクタムと12－アミノドデカン酸であり、また、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを組み合わせるアミド形成性モノマー（a 10）とすることも好ましい。

[0016] ポリアミド（a 1）の製造法としては、分子量調整剤の存在下に上記アミド形成性モノマー（a 10）を開環重合あるいは重縮合させる方法等が挙げられる。

分子量調整剤としては、ジアミン又はジカルボン酸のいずれかを用いることができる。ジアミン、ジカルボン酸としては、それぞれ上記ジアミン（a 1 0 3）（C 2～4 0、好ましくはC 4～2 0）、上記ジカルボン酸（a 1 0 4）（C 2～4 0、好ましくはC 4～2 0）として挙げた化合物を、1種以上用いることができる。

上記分子量調整剤の使用量は、アミド形成性モノマー（a 1 0）と分子量調整剤との合計重量に基づいて、帯電防止性の観点から、好ましくは2～8 0重量%、さらに好ましくは4～7 5重量%である。

[0017] ポリアミド（a 1）の数平均分子量は、帯電防止性及び成形性の観点から、好ましくは2 0 0～5, 0 0 0、さらに好ましくは5 0 0～4, 0 0 0、特に好ましくは8 0 0～3, 0 0 0である。

[0018] 本明細書におけるポリマーの数平均分子量（以下、M_nと略記）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定した値である。

- ・装置：「HLC-8120」[東ソー（株）製]
- ・カラム：「TSK gel GMHXL」[東ソー（株）製]（2本）、及び、「TSK gel Multipore HXL-M」[東ソー（株）製]（1本）
- ・試料溶液：0. 3重量%のオルトジクロロベンゼン溶液
- ・溶液注入量：1 0 0 μl
- ・流量：1 ml / 分
- ・測定温度：1 3 5℃
- ・検出装置：屈折率検出器
- ・基準物質：標準ポリスチレン（TSK standard POLYSTYRENE）12点（分子量：5 0 0、1, 0 5 0、2, 8 0 0、5, 9 7 0、9, 1 0 0、1 8, 1 0 0、3 7, 9 0 0、9 6, 4 0 0、1 9 0, 0 0 0、3 5 5, 0 0 0、1, 0 9 0, 0 0 0、2, 8 9 0, 0 0 0）[東ソー（株）製]

[0019] <ポリオレフィン (a 2) >

本発明におけるポリオレフィン (a 2) は、反応性基を有するポリオレフィンであることが好ましく、例えば、反応性基を両末端に有するポリオレフィン (a 2 1) 及び反応性基を片末端に有するポリオレフィン (a 2 2) が挙げられる。

なお、反応性基とは、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基及びイソシアネート基を指す。

[0020] <反応性基を両末端に有するポリオレフィン (a 2 1) >

ポリオレフィン (a 2 1) としては、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a 2 1-1)、水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a 2 1-2)、アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a 2 1-3) 及びイソシアネート基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a 2 1-4) 等が挙げられる。これらの内で、変性の容易さ及び成形時の耐熱性の観点から好ましいのはカルボキシル基又はカルボン酸無水物基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a 2 1-1) である。

なお、本明細書における「末端」とは、ポリマーを構成するモノマー単位の繰り返し構造が途切れる終端部を意味する。また、「両末端」とは、ポリマーの主鎖における両方の末端を意味する。

[0021] ポリオレフィン (a 2 1) は、例えば、両末端が変性可能なポリオレフィンを主成分とするポリオレフィン (a 2 1-0) の両末端に、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基を導入することによって得ることができる。

なお、ここでの「主成分」とは、ポリオレフィン全体の重量に占める両末端が変性可能なポリオレフィンの重量が、ポリオレフィン全体の重量の50重量%以上であることを意味する。

ただし、両末端が変性可能なポリオレフィンの重量がポリオレフィン全体の重量の50重量%未満であっても、両末端が変性可能なポリオレフィンの

重量と、後述する片末端が変性可能なポリオレフィンの重量の合計がポリオレフィン全体の重量の50重量%以上であり、両末端が変性可能なポリオレフィンの重量が、片末端が変性可能なポリオレフィンの重量以上である場合には、両末端が変性可能なポリオレフィンを主成分とするポリオレフィン（a21-0）であるとする。

[0022] ポリオレフィン（a21-0）には、炭素数2～30（好ましくは2～12、さらに好ましくは2～10）のオレフィンの1種又は2種以上の混合物の（共）重合によって得られ、プロピレンに由来する構成単位をポリオレフィン中に30モル%以上含有するポリオレフィン及び減成されたポリオレフィン〔高分子量〔好ましくは M_n 10,000～150,000〕のポリオレフィンを機械的、熱的又は化学的に減成してなるもの〕が含まれる。なお、「（共）重合」は、重合又は共重合を意味する。

[0023] これらの内、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基を導入する際の変性のし易さ及び入手のし易さの観点から、好ましいのは、減成されたポリオレフィンであり、さらに好ましいのは熱減成されたポリオレフィンである。熱減成によれば、後述の通り1分子当たりの末端二重結合数が1～2個の低分子量ポリオレフィンが容易に得られ、上記低分子量ポリオレフィンはカルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基等を導入して変性することが容易である。

[0024] 熱減成されたポリオレフィンとしては、例えば、高分子量ポリオレフィンを、不活性ガス中で加熱して得られたもの（例えば特開平3-62804号公報に記載の方法で、300～450℃で0.5～10時間加熱して得られたもの）及び空気中で加熱することにより熱減成されたもの等が挙げられる。

[0025] 熱減成法に用いられる高分子量ポリオレフィンとしては、炭素数2～30（好ましくは2～12、さらに好ましくは2～10）のオレフィンの1種又は2種以上の混合物の（共）重合体〔 M_n は好ましくは10,000～150,000〕である。

0, 000、さらに好ましくは15, 000～70, 000：メルトフローレート（以下MFRと略記：単位はg／10min）は好ましくは0.5～150、さらに好ましくは1～100]であって、プロピレンに由来する構成単位をポリオレフィン中に30モル%以上有するもの等が挙げられる。ここでMFRとは、樹脂の溶融粘度を表す数値であり、数値が大きいほど溶融粘度が低いことを表す。MFRの測定は、JIS K7210-1（2014）で規定した方法に準拠する。例えばポリプロピレンの場合は、230℃、荷重2,16kgfの条件で測定される。

[0026] 炭素数2～30のオレフィンとしては、炭素数2～30の α -オレフィン及び炭素数4～30のジエンが挙げられる。

炭素数2～30の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-イコセン及び1-テトラコセン等が挙げられる。

炭素数4～30のジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン及び1,11-ドデカジエン等が挙げられる。

炭素数2～30のオレフィンの内、分子量制御の観点から好ましいのは、炭素数2～12の α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン及びこれらの混合物であり、さらに好ましいのは、炭素数2～10の α -オレフィン、ブタジエン及びこれらの混合物であり、特に好ましいのは、炭素数2～3の α -オレフィンであるエチレン及びプロピレン並びにこれらの混合物である。

[0027] <反応性基を片末端に有するポリオレフィン(a22)>

ポリオレフィン(a22)としては、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a22-1)、水酸基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a22-2)、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a22-3)、イソシアネート基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a22-4)及びカルボキシル基及び水酸基の両方をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a22-5)等が挙げられる。

これらの内で、変性の容易さ及び成形時の耐熱性の観点から好ましいのは、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン（a 2 2 - 1）である。

なお、「片末端」とは、ポリマーの主鎖におけるいずれか一方の末端を意味する。

[0028] ポリオレフィン（a 2 2）は、例えば、片末端が変性可能なポリオレフィンを主成分とするポリオレフィン（a 2 2 - 0）に、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基又はイソシアネート基を導入することによって得ることができる。

なお、ここでの「主成分」とは、ポリオレフィン全体の重量に占める片末端が変性可能なポリオレフィンの重量が、ポリオレフィン全体の重量の50重量%以上であることを意味する。

ただし、片末端が変性可能なポリオレフィンの重量がポリオレフィン全体の重量の50重量%未満であっても、片末端が変性可能なポリオレフィンの重量と、上述した両末端が変性可能なポリオレフィンの重量の合計がポリオレフィン全体の重量の50重量%以上であり、片末端が変性可能なポリオレフィンの重量が、両末端が変性可能なポリオレフィンの重量よりも多い場合には、片末端が変性可能なポリオレフィンを主成分とするポリオレフィン（a 2 2 - 0）であるとする。

[0029] ポリオレフィン（a 2 2 - 0）は、ポリオレフィン（a 2 1 - 0）と同様にして得ることができる。

[0030] ポリオレフィン（a 2 1 - 0）及びポリオレフィン（a 2 2 - 0）は、一般的にこれらの混合物として得られるが、混合物をそのまま使用してもよく、精製分離してから使用してもよい。これらの内、製造コスト等の観点から好ましいのは、混合物である。

[0031] 以下、ポリマーの両末端にカルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基及びイソシアネート基のいずれかの反応性基を有する上記各ポリオレフィン（a 2 1 - 1）～（a 2 1 - 4）について説明するが、ポリマー

の片末端にこれらの基を有する上記各ポリオレフィン (a 2 2-1) ~ (a 2 2-4) については、ポリオレフィン (a 2 1-0) をポリオレフィン (a 2 2-0) に置き換えて、上記各ポリオレフィン (a 2 1-1) ~ (a 2 1-4) と同様にして得ることができる。また、好ましいものについても、ポリオレフィン (a 2 1) とポリオレフィン (a 2 2) とは、同様である。

[0032] ポリオレフィン (a 2 1-1) としては、ポリオレフィン (a 2 1-0) の末端を α , β -不飽和カルボン酸（無水物）で変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 1-1-1)、該ポリオレフィン (a 2 1-1-1) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 1-1-2)、ポリオレフィン (a 2 1-0) を酸化又はヒドロホルミル化により変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 1-1-3)、該ポリオレフィン (a 2 1-1-3) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン (a 2 1-1-4) 及びこれらの2種以上の混合物等が使用できる。

なお、「 α , β -不飽和カルボン酸（無水物）」は、 α , β -不飽和カルボン酸又はその無水物を意味する。

[0033] ポリオレフィン (a 2 1-1-1) は、ポリオレフィン (a 2 1-0) を α , β -不飽和カルボン酸（無水物）で変性することにより得ることができる。

変性に用いられる α , β -不飽和カルボン酸（無水物）としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸又はこれらの無水物が挙げられ、具体的には（メタ）アクリル酸、マレイン酸（又はその無水物）、フマル酸、イタコン酸（又はその無水物）及びシトラコン酸（又はその無水物）等が挙げられる。

これらの内、変性の容易さの観点から、好ましいのはモノ若しくはジカルボン酸の無水物並びにジカルボン酸であり、さらに好ましいのはマレイン酸（又はその無水物）及びフマル酸であり、特に好ましいのはマレイン酸（又はその無水物）である。

なお、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する

。

[0034] ポリオレフィン (a 2 1 - 1 - 2) は、ポリオレフィン (a 2 1 - 1 - 1) を上記ラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性することにより得ることができる。

[0035] ポリオレフィン (a 2 1 - 1 - 3) は、ポリオレフィン (a 2 1 - 0) に対し、酸素及び／又はオゾンにより酸化する方法（酸化法）やオキシ法によるヒドロホルミル化により、カルボキシル基を導入することにより得ることができる。

酸化法によるカルボキシル基の導入は、公知の方法、例えば米国特許第 3, 6 9 2, 8 7 7 号明細書記載の方法で行うことができる。ヒドロホルミル化によるカルボキシル基の導入は、公知の方法を含む種々の方法、例えば、*Macromolecules*, Vol. 31, 5 9 4 3 頁記載の方法で行うことができる。

ポリオレフィン (a 2 1 - 1 - 4) は、ポリオレフィン (a 2 1 - 1 - 3) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性することにより得ることができる。

[0036] ポリオレフィン (a 2 1 - 1) の酸価は、親水性ポリマー (b) との反応性の観点から、好ましくは 4 ~ 1 0 0 m g K O H / g、さらに好ましくは 4 ~ 5 0 m g K O H / g、特に好ましくは 5 ~ 3 0 m g K O H / g である。

[0037] ポリオレフィン (a 2 1 - 2) としては、ポリオレフィン (a 2 1 - 1) を、水酸基を有するアミンで変性したヒドロキシル基を有するポリオレフィン及びこれらの 2 種以上の混合物が使用できる。

変性に使用できる水酸基を有するアミンとしては、炭素数 2 ~ 1 0 の水酸基を有するアミンが挙げられ、具体的には 2 - アミノエタノール、3 - アミノプロパノール、1 - アミノ - 2 - プロパノール、4 - アミノブタノール、5 - アミノペンタノール、6 - アミノヘキサノール及び 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

[0038] ポリオレフィン (a 2 1 - 2) の水酸基価は、親水性ポリマー (b) との

反応性の観点から、好ましくは4～100mg KOH/gであり、さらに好ましくは4～50mg KOH/g、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。

[0039] ポリオレフィン(a21-3)としては、ポリオレフィン(a21-1)を、ジアミンで変性したアミノ基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。

ジアミンとしては、炭素数2～12のジアミン等が使用でき、具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン及びデカメチレンジアミン等が挙げられる。

これらの内、変性の容易さの観点から好ましいのは、炭素数2～8のジアミン(エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン及びオクタメチレンジアミン等)であり、さらに好ましいのはエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン、特に好ましいのはエチレンジアミンである。

[0040] ポリオレフィン(a21-3)のアミン価は、親水性ポリマー(b)との反応性の観点から、好ましくは4～100mg KOH/gであり、さらに好ましくは4～50mg KOH/g、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。

[0041] ポリオレフィン(a21-4)としては、ポリオレフィン(a21-2)をポリイソシアネート(イソシアネート基を2個以上有するもの)で変性したイソシアネート基を有するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

ポリイソシアネートとしては、炭素数(イソシアネート基中の炭素原子を除く。以下同様。)6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性体及びこれらの2種以上の混合物が含まれる。

[0042] ポリオレフィン(a22-5)としては、ポリオレフィン(a22-0)

の片末端を α 、 β -不飽和カルボン酸無水物で変性した構造を有するポリオレフィン、さらにジオールアミンで二次変性した構造を有するポリオレフィン(a22-5-1)が使用できる。

二次変性に用いるジオールアミンとしては、例えば、ジエタノールアミンが挙げられる。

[0043] ポリオレフィン(a21)及び(a22)のMnは、帯電防止性の観点から、それぞれ、好ましくは1,000~25,000であり、さらに好ましくは1,500~12,000、特に好ましくは2,000~7,000である。

[0044] <ポリエステル(a3)>

本発明におけるポリエステル(a3)は、例えば、ジオール(a31)とジカルボン酸(a32)とを構成単量体とするポリマーである。

[0045] 上記ジオール(a31)としては、脂肪族ジオール(a311)、芳香族基含有ジオール(a312)が挙げられる。

上記ジカルボン酸(a32)としては、脂肪族ジカルボン酸(a321)、芳香族ジカルボン酸(a322)が挙げられる。

なお、ジオール(a31)は、1種単独でも、2種以上の混合物でもよい。

[0046] 脂肪族ジオール(a311)としては、例えば、1,2-エタンジオール(エチレングリコール)、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジ

オール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1, 2-、1, 3-又は1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロドデカンジオール、ダイマージオール、水添ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールが挙げられる。

[0047] 芳香族基含有ジオール (a 3 1 2) としては、例えば、ビスフェノールA、1, 2-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ヒドロキシベンゼン、1, 4-ヒドロキシベンゼン、1, 4-ベンゼンジメタノールが挙げられる。

[0048] 脂肪族ジカルボン酸 (a 3 2 1) としては、例えば、炭素数2~20 (好ましくは4~16) のもの、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。

なお、脂肪族ジカルボン酸 (a 3 2 1) は、上記のアルキルエステル、酸ハライドを使用してもよい。

[0049] 芳香族ジカルボン酸 (a 3 2 2) としては、例えば、炭素原子数8~20のもの、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フェニルマロン酸、ホモフタル酸、フェニルコハク酸、 β -フェニルグルタル酸、 α -フェニルアジピン酸、 β -フェニルアジピン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。

なお、芳香族ジカルボン酸 (a 3 2 2) は、上記のアルキルエステル、酸ハライドを使用してもよい。

[0050] ポリエステル (a 3) のMnは、帯電防止性及び成形性の観点から、好ましくは800~8, 000、さらに好ましくは1, 000~6, 000、特に好ましくは2, 000~4, 000である。

[0051] <親水性ポリマー (b) >

本発明における親水性ポリマー（b）としては、特許第3488163号公報に記載の親水性ポリマーが挙げられ、具体的には、ポリエーテル（b1）、ポリエーテル含有親水性ポリマー（b2）等が挙げられる。帯電防止性及び樹脂物性の観点から望ましいのはポリエーテル（b1）である。

なお、本発明における親水性ポリマー（b）は、好ましくは $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗値を有するポリマーである。

[0052] ポリエーテル（b1）としては、ポリエーテルジオール（b1-1）、ポリエーテルジアミン（b1-2）及びこれらの変性物（b1-3）が挙げられる。

ポリエーテルジオール（b1-1）としては、ジオール（b0）にアルキレンオキサイド（以下AOと略記する。）を付加反応させることにより得られるものが挙げられ、具体的には一般式（1）で表されるものが挙げられる。

[0053]
$$\text{H} - (\text{OR}^1)_a - \text{O} - \text{E}^1 - \text{O} - (\text{R}^2\text{O})_b - \text{H} \quad (1)$$

一般式（1）における E^1 は、ジオール（b0）からすべての水酸基を除いた残基である。

一般式（1）における R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数2～12のアルキレン基、スチレン基及びクロロメチル基である。これらの中では、炭素数2～4のアルキレン基が好ましい。炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン基、1, 2-若しくは1, 3-プロピレン基並びに1, 2-, 1, 3-, 1, 4-若しくは2, 3-ブチレン基等が挙げられる。

一般式（1）におけるa及びbは、 (OR^1) 及び (R^2O) の平均付加モル数であり、それぞれ独立に1～300であり、好ましくは2～250、さらに好ましくは10～100である。

一般式（1）におけるa、bがそれぞれ2以上の場合の R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよく、 $(\text{OR}^1)_a$ 、 $(\text{R}^2\text{O})_b$ 部分はランダム結合でもブロック結合でもよい。

[0054] ジオール（b0）としては、炭素数2～12の脂肪族2価アルコール、炭

炭素数 5 ～ 12 の脂環式 2 価アルコール、炭素数 6 ～ 18 の芳香族 2 価アルコール、及び、3 級アミノ基含有ジオール等が挙げられる。

[0055] 炭素数 2 ～ 12 の脂肪族 2 価アルコールとしては、エチレングリコール（以下 E G と略記する。）、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール及び 1, 12-ドデカンジオールが挙げられる。

炭素数 5 ～ 12 の脂環式 2 価アルコールとしては、1, 4-ジ（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン及び 1, 5-ジ（ヒドロキシメチル）シクロヘプタン等が挙げられる。

炭素数 6 ～ 18 の芳香族 2 価アルコールとしては、単環芳香族 2 価アルコール（キシリレンジオール、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン及びウルシオール等）及び多環芳香族 2 価アルコール（ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシナフタレン及びビナフトール等）等が挙げられる。

[0056] 3 級アミノ基含有ジオールとしては、炭素数 1 ～ 12 の脂肪族又は脂環式 1 級アミン（メチルアミン、エチルアミン、シクロプロピルアミン、1-プロピルアミン、2-プロピルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン及びドデシルアミン等）のビスヒドロキシアルキル化物及び炭素数 6 ～ 12 の芳香族 1 級アミン（アニリン及びベンジルアミン等）のビスヒドロキシアルキル化物が挙げられる。

これらのうち、ビスヒドロキシアルキル化物との反応性の観点からジオール（b 0）として好ましいのは、炭素数 2 ～ 12 の脂肪族 2 価アルコール及び炭素数 6 ～ 18 の芳香族 2 価アルコールであり、さらに好ましいのは E G 及びビスフェノール A である。

[0057] ポリエーテルジオール（b 1-1）は、ジオール（b 0）に A O を付加反

応させることにより製造することができる。

A Oとしては、炭素数2～4のA O [エチレンオキサイド（以下E Oと略記する。）、1, 2-又は1, 3-プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-又は2, 3-ブチレンオキサイド、及びこれらの2種以上の併用系] が用いられるが、必要により他のA O [炭素数5～12の α -オレフィンオキサイド、スチレンオキサイド及びエピハロヒドリン（エピクロロヒドリン等）等] を少しの割合（A Oの全重量に基づいて30重量%以下）で併用することもできる。

2種以上のA Oを併用するときの結合形式は、ランダム結合、ブロック結合のいずれでもよい。A Oとして好ましいのは、E O単独及びE Oと他のA Oとの併用である。

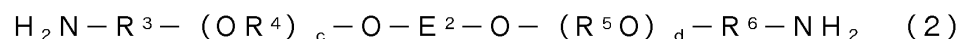
[0058] A Oの付加反応は、公知の方法、例えばアルカリ触媒の存在下、100～200℃の温度で行うことができる。

一般式(1)で表されるポリエーテルジオール(b1-1)の重量に基づく、(OR¹)_a及び(R²O)_bの含有率は、好ましくは5～99.8重量%であり、さらに好ましくは8～99.6重量%、特に好ましくは10～98重量%である。

一般式(1)における(OR¹)_a及び(R²O)_bの重量に基づくオキシエチレン基の含有率は、好ましくは5～100重量%であり、さらに好ましくは10～100重量%、特に好ましくは50～100重量%、最も好ましくは60～100重量%である。

ポリエーテルジオール(b1-1)としては、ビスフェノールAのE O付加物、及び、ポリエチレングリコールが好ましい。

[0059] ポリエーテルジアミン(b1-2)としては、一般式(2)で表されるものが挙げられる。



[0060] 一般式(2)におけるE²は、ジオール(b0)からすべての水酸基を除いた残基である。

ジオール (b 0) としては、上記ポリエーテルジオール (b 1-1) について例示したものと同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

一般式 (2) における R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素数 2～4 のアルキレン基、炭素数 5～12 のアルキレン基、スチレン基及びクロロメチル基である。炭素数 2～4 のアルキレン基としては、一般式 (1) における R^1 及び R^2 として例示したものと同様のものが挙げられる。

一般式 (2) における c 及び d は、 (OR^4) 及び (R^5O) の平均付加モル数であり、それぞれ独立に 1～300 であり、好ましくは 2～250、さらに好ましくは 10～100 である。

一般式 (2) における c、d がそれぞれ 2 以上の場合の R^4 、 R^5 は、同一でも異なってもよく、 $(OR^4)_c$ 、 $(R^5O)_d$ 部分はランダム結合でもブロック結合でもよい。

[0061] ポリエーテルジアミン (b 1-2) は、ポリエーテルジオール (b 1-1) が有するすべての水酸基を、アルキルアミノ基に変換することにより得ることができる。例えばポリエーテルジオール (b 1-1) とアクリロニトリルとを反応させ、得られたシアノエチル化物を水素添加することにより製造することができる。

[0062] 変性物 (b 1-3) としては、ポリエーテルジオール (b 1-1) 又はポリエーテルジアミン (b 1-2) のアミノカルボン酸変性物 (末端アミノ基)、イソシアネート変性物 (末端イソシアネート基) 及びエポキシ変性物 (末端エポキシ基) 等が挙げられる。

アミノカルボン酸変性物は、ポリエーテルジオール (b 1-1) 又はポリエーテルジアミン (b 1-2) と、アミノカルボン酸又はラクタムとを反応させることにより得ることができる。

イソシアネート変性物は、ポリエーテルジオール (b 1-1) 又はポリエーテルジアミン (b 1-2) と、ポリイソシアネートとを反応させるか、ポリエーテルジアミン (b 1-2) とホスゲンとを反応させることにより得ることができる。

エポキシ変性物は、ポリエーテルジオール（b 1 - 1）又はポリエーテルジアミン（b 1 - 2）と、ジエポキシド（ジグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル及び脂環式ジエポキシド等のエポキシ樹脂：エポキシ当量 85 ～ 600）とを反応させるか、ポリエーテルジオール（b 1 - 1）とエピハロヒドリン（エピクロロヒドリン等）とを反応させることにより得ることができる。

[0063] 親水性ポリマー（b）のMnは、耐熱性及び疎水性ポリマー（a）との反応性の観点から、好ましくは150～20,000であり、さらに好ましくは300～18,000、特に好ましくは1,000～15,000、最も好ましくは1,200～8,000である。

[0064] <ブロックポリマー（A）>

本発明の帯電防止剤（Z）におけるブロックポリマー（A）は、上記疎水性ポリマー（a）のブロックと親水性ポリマー（b）のブロックとを構成単位として有する。ブロックポリマー（A）を構成する疎水性ポリマー（a）及び親水性ポリマー（b）は、それぞれ1種でも2種以上でもよい。

[0065] ブロックポリマー（A）を構成する疎水性ポリマー（a）のブロックと、親水性ポリマー（b）のブロックの重量比〔疎水性ポリマー（a）のブロックの重量／親水性ポリマー（b）のブロックの重量〕は、帯電防止性及び耐水性の観点から、好ましくは10／90～80／20であり、さらに好ましくは20／80～75／25である。

[0066] ブロックポリマー（A）を構成する疎水性ポリマー（a）のブロックと、親水性ポリマー（b）のブロックとが結合した構造には、（a）－（b）型、（a）－（b）－（a）型、（b）－（a）－（b）型及び〔（a）－（b）〕_n型（nは平均繰り返し数を表す。）が含まれる。

ブロックポリマー（A）の構造としては、導電性の観点から疎水性ポリマー（a）と親水性ポリマー（b）とが繰り返し交互に結合した〔（a）－（b）〕_n型のものが好ましい。

〔（a）－（b）〕_n型の構造におけるnは、帯電防止性及び機械的強度

(機械物性)の観点から、好ましくは2～50であり、さらに好ましくは2.3～30、特に好ましくは2.7～20、最も好ましくは3～10である。nは、ブロックポリマー(A)のM_n及び¹H-NMR分析により求めることができる。

[0067] ブロックポリマー(A)のM_nは、後述する成形品の機械的強度(機械物性)及び帯電防止性の観点から、好ましくは2,000～100,000、さらに好ましくは5,000～60,000、特に好ましくは10,000～40,000である。

[0068] ブロックポリマー(A)が、疎水性ポリマー(a)のブロックと親水性ポリマー(b)のブロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合又はイミド結合を介して結合した構造を有するものである場合、下記の方法で製造することができる。

上記結合のうち、工業的な観点から、好ましいのは、エステル結合、アミド結合である。

[0069] 疎水性ポリマー(a)と親水性ポリマー(b)を反応容器に投入し、撹拌下、反応温度100～250℃、圧力0.003～0.1MPaで、アミド化反応、エステル化反応、エーテル化反応又はイミド化反応で生成する水(以下生成水と略記する。)を反応系外に除去しながら、1～50時間反応させる方法が挙げられる。反応に用いる疎水性ポリマー(a)と親水性ポリマー(b)の重量比[疎水性ポリマー(a)の重量/親水性ポリマー(b)の重量]は、帯電防止性及び耐水性の観点から、10/90～80/20であり、さらに好ましくは20/80～75/25である。

[0070] エステル化反応の場合、反応を促進させるために、疎水性ポリマー(a)及び親水性ポリマー(b)の合計重量に基づいて、0.05～0.5重量%の触媒を使用することが好ましい。触媒としては、無機酸(硫酸及び塩酸等)、有機スルホン酸(メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びナフタレンスルホン酸等)、アンチモン触媒(三酸化アンチモン等)、錫触媒(モノブチル錫オキシサイド及びジブチル錫オキシサイド等

）、チタン触媒（テトラブチルチタネート、ビストリエタノールアミンチタネート及びシュウ酸チタン酸カリウム等）、ジルコニウム触媒（テトラブチルジルコネート、オキシ酢酸ジルコニウム等）及び亜鉛触媒（酢酸亜鉛等）等が挙げられる。触媒を使用した場合は、エステル化反応終了後必要により触媒を中和し、吸着剤で処理して触媒を除去・精製することができる。

[0071] 生成水を反応系外に除去する方法としては、以下の方法が挙げられる。

（１）水と相溶しない有機溶媒（例えばトルエン、キシレン及びシクロヘキサン等）を使用して、還流下、有機溶媒と生成水とを共沸させて、生成水のみを反応系外に除去する方法。

（２）反応系内にキャリアガス（例えば空気、窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素等）を吹き込み、キャリアガスと共に生成水を反応系外に除去する方法。

（３）反応系内を減圧にして生成水を反応系外に除去する方法。

[0072] <スルホン酸塩（Ｓ）>

本発明におけるスルホン酸塩（Ｓ）は、アルキル（アルキルの炭素数６～１８、好ましくは炭素数７～１７、さらに好ましくは炭素数９～１５）ベンゼンスルホン酸アニオンにより構成され、アニオンが有するアルキル基の炭素数が異なる少なくとも２種のスルホン酸塩を含有する。つまり、スルホン酸塩（Ｓ）は、少なくとも２種のアリールベンゼンスルホン酸塩の混合物であり、これらの塩は、塩を構成するアリールベンゼンスルホン酸アニオンが有するベンゼン環の置換基であるアルキル基の炭素数（６～１８、好ましくは７～１７、さらに好ましくは９～１５）が互いに異なるものである。なお、アニオンが同じでカチオンが異なる２種以上のスルホン酸塩は、１種類とみなす。また、炭素数は同じであるが構造が異なるアルキル基（直鎖アルキル基と分岐鎖アルキル基など）をそれぞれ有するアリールベンゼンスルホン酸アニオンにより構成される２種以上のスルホン酸塩も、１種類とみなす。アリールベンゼンスルホン酸アニオンが有するアルキル基の個数は１個であることが好ましい。

[0073] また、スルホン酸塩（S）は、最大重量のアルキル基（アルキル基の炭素数 n ）を有するスルホン酸塩の重量を $W(n)$ とした時、次式を満たす：

$$0.40 \leq W(n) / [W(n-1) + W(n) + W(n+1)] \leq 0.90$$

「最大重量のアルキル基（アルキル基の炭素数 n ）を有するスルホン酸塩」とは、スルホン酸塩（S）中、最も重量割合が高いアルキル（炭素数 n ）ベンゼンスルホン酸塩を意味する。上記 $W(n-1)$ 及び $W(n+1)$ は、アルキル（炭素数 $n-1$ ）ベンゼンスルホン酸塩及びアルキル（炭素数 $n+1$ ）ベンゼンスルホン酸塩の重量をそれぞれ意味する。例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩が、スルホン酸塩（S）において最大重量のスルホン酸塩であった時、 $W(n-1)$ はアルキル（炭素数 11）ベンゼンスルホン酸塩（ウンデシルベンゼンスルホン酸塩等）の重量、 $W(n)$ はドデシルベンゼンスルホン酸塩の重量、 $W(n+1)$ はアルキル（炭素数 13）ベンゼンスルホン酸塩（トリデシルベンゼンスルホン酸塩等）の重量を、それぞれ意味する。

$W(n) / [W(n-1) + W(n) + W(n+1)]$ が 0.40 未満では、帯電防止性、特に低温での帯電防止性に劣り、0.90 を超えると、成形時の冷却ロールの非汚染性に劣る。 $W(n) / [W(n-1) + W(n) + W(n+1)]$ は、0.50 以上 0.85 以下が好ましく、0.60 以上 0.80 以下がより好ましい。

上記 $W(n-1)$ 、 $W(n)$ 、 $W(n+1)$ は、GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析法）と $^1\text{H-NMR}$ とから算出できる。

また、スルホン酸塩（S）の重量に基づいて、 $W(n-1)$ と $W(n)$ と $W(n+1)$ との合計重量は、好ましくは 70 重量% 以上である。

また、帯電防止性の観点から、 n は好ましくは 7～17、さらに好ましくは 9～14、特に好ましくは 11～13、最も好ましくは 12 である。

[0074] アルキル基としては、C6 のアルキル基（ n -ヘキシル基等）、C7 のアルキル基（ n -ヘプチル基等）、C8 のアルキル基（ n -オクチル基等）、

C 9 のアルキル基（*n*－ノニル基等）、C 10 のアルキル基（*n*－デシル基等）、C 11 のアルキル基（*n*－ウンデシル基、2－メチルデシル基等）、C 12 のアルキル基（*n*－ドデシル基、2－メチルウンデシル基等）、C 13 のアルキル基（*n*－トリデシル基、2，2－ジメチルウンデシル基等）、C 14 のアルキル基（*n*－テトラデシル基等）、C 15 のアルキル基（*n*－ペンタデシル基等）、C 16 のアルキル基（*n*－ヘキサデシル基等）、C 17 のアルキル基（*n*－ヘプタデシル基等）及びC 18 のアルキル基（*n*－オクタデシル基等）が挙げられる。中でも、C 9～C 15 のアルキル基が好ましい。

[0075] なお、アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、環状アルキル基のいずれでもよいが、帯電防止性の観点から、好ましいのは分岐鎖アルキル基（2－メチルウンデシル基等）である。アルキルベンゼンスルホン酸アニオンが有するアルキル基の少なくとも1種が分岐鎖アルキル基であることが好ましい。

[0076] スルホン酸塩（S）を構成するカチオンとしては、アルカリ金属（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム）カチオン及びイミダゾリウムカチオンが挙げられる。

[0077] 上記イミダゾリウムカチオンとしては、C 5～15 のイミダゾリウムカチオン、例えば、1，3－ジメチルイミダゾリウムカチオン、1，3－ジエチルイミダゾリウムカチオン、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムカチオン、1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムカチオン、1，2，3－トリメチルイミダゾリウムカチオン、1，2，3，4－テトラメチルイミダゾリウムカチオン、1－エチル－2，3－ジメチルイミダゾリウムカチオン、1，3－ジメチル－2－エチルイミダゾリウムカチオン、1，2－ジメチル－3－エチルイミダゾリウムカチオン、1，2，3－トリエチルイミダゾリウムカチオン、1，2，3，4－テトラエチルイミダゾリウムカチオン、1，3－ジメチル－2－フェニルイミダゾリウムカチオン、1，3－ジメチル－2－ベンジルイミダゾリウムカチオン、1－ベンジル－2，3－ジメチル－

イミダゾリウムカチオン、4-シアノー1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウムカチオン、2-シアノメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウムカチオン、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、3-メチルカルボキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウムカチオン、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウムカチオン、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウムカチオン、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウムカチオン、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン等が挙げられる。

[0078] スルホン酸塩（S）を構成するカチオンのうち、帯電防止性の観点から、好ましいのは、ナトリウムカチオン及びイミダゾリウムカチオンであり、さらに好ましいのはナトリウムカチオン及び1-アルキル（アルキルの炭素数1～3）-3-アルキル（アルキルの炭素数1～3）イミダゾリウムカチオンであり、特に好ましいのは1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンである。

[0079] なお、各アルキルベンゼンスルホン酸塩を構成するアニオンとカチオンは、上述した少なくとも2種のスルホン酸塩が構成される限り、それぞれ同種であっても異種であってもよい。帯電防止性の観点から、カチオンが同種（例えばイミダゾリウムカチオン。特に好ましくは1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン。）であることが好ましい。

[0080] スルホン酸塩（S）を構成するアルキルベンゼンスルホン酸アニオンは、帯電防止性の観点から、アニオンが有するアルキル基の炭素数がいずれも9～15の範囲内であり、上記式におけるnが12であるものが好ましい。中で

も、少なくとも1種のアルキルベンゼンスルホン酸アニオンが、分岐鎖アルキル基を有することがより好ましい。

[0081] スルホン酸塩（S）を構成するアルキルベンゼンスルホン酸アニオンは、帯電防止性の観点から、アルキル基の炭素数がそれぞれ11～13である3種のアニオンを少なくとも含み、上記式におけるnが12であるものが好ましい。中でも、少なくとも1種のアルキルベンゼンスルホン酸アニオンが、分岐鎖アルキル基を有することがより好ましい。

[0082] <帯電防止剤（Z）>

本発明の帯電防止剤（Z）は、上記ブロックポリマー（A）と、上記スルホン酸塩（S）とを含有してなる。帯電防止剤（Z）は、種々の用途の帯電防止剤として使用できるが、とりわけ熱可塑性樹脂用帯電防止剤として好適である。

上記ブロックポリマー（A）とスルホン酸塩（S）の重量比〔ブロックポリマー（A）の重量／スルホン酸塩（S）の重量〕は、好ましくは90／10～99／1、さらに好ましくは92／8～98／2、さらに好ましくは94／6～97／3である。

[0083] 帯電防止剤（Z）は、例えば、以下の（1）又は（2）の方法により、製造できる。

（1）ブロックポリマー（A）とスルホン酸塩（S）とを混合する。

（2）疎水性ブロック（a）のポリマーと親水性ブロック（b）のポリマーを、公知の方法で反応させて、ブロックポリマー（A）を得る際に、反応前又は反応途中で、スルホン酸塩（S）を加える。

[0084] <帯電防止性樹脂組成物（Y）>

本発明の帯電防止性樹脂組成物（Y）は、上記帯電防止剤（Z）と、後述の熱可塑性樹脂（E）とを含有してなる。

帯電防止剤（Z）と熱可塑性樹脂（E）との重量比〔帯電防止剤（Z）の重量／熱可塑性樹脂（E）の重量〕は、帯電防止性及び機械的強度（機械物性）の観点から、好ましくは3／97～20／80、さらに好ましくは4／

96～15／85である。

[0085] 熱可塑性樹脂（E）としては、ポリフェニレンエーテル樹脂（E1）；ビニル樹脂〔ポリオレフィン樹脂（E2）〔例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）、エチレン－エチルアクリレート共重合樹脂〕、ポリ（メタ）アクリル樹脂（E3）〔例えばポリメタクリル酸メチル〕、ポリスチレン樹脂（E4）〔ビニル基含有芳香族炭化水素単独、又は、ビニル基含有芳香族炭化水素と、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル及びブタジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種とを構成単位とする共重合体、例えばポリスチレン（PS）、スチレン／アクリロニトリル共重合体（AN樹脂）、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS樹脂）、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体（MBS樹脂）、スチレン／メタクリル酸メチル共重合体（MS樹脂）〕等〕；ポリエステル樹脂（E5）〔例えば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、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート〕；ポリアミド樹脂（E6）〔例えばナイロン66、ナイロン69、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン6／66、ナイロン6／12〕；ポリカーボネート樹脂（E7）〔例えばポリカーボネート（PC）、ポリカーボネート／ABSアロイ樹脂〕；ポリアセタール樹脂（E8）、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0086] これらのうち、後述する成形品の機械的強度（機械物性）及び帯電防止性の観点から、好ましいのはポリオレフィン樹脂（E2）、ポリスチレン樹脂（E4）及びポリカーボネート樹脂（E7）であり、さらに好ましいのはポリスチレン樹脂（E4）である。

[0087] 本発明の帯電防止性樹脂組成物（Y）には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要により、さらに公知の樹脂用添加剤（G）を含有してもよい。

樹脂用添加剤（G）としては、相溶化剤（カルボン酸変性ポリプロピレン等）、難燃剤（グアナミン等）、顔料（酸化チタン等）、染料（アゾ系染料

等)、核剤(タルク等)、滑剤(カルバナロウワックス等)、可塑剤(ジオクチルフタレート等)、酸化防止剤(トリフェニルホスファイト等)、紫外線吸収剤[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等]が挙げられる。

樹脂用添加剤(G)の含有量は、用途によって異なるが、帯電防止剤(Z)と熱可塑性樹脂(E)との合計重量に基づいて、例えば45重量%以下、添加効果の観点から、好ましくは0.01~30重量%、さらに好ましくは0.1~10重量%である。

[0088] 本発明の帯電防止性樹脂組成物(Y)は、上記帯電防止剤(Z)、熱可塑性樹脂(E)及び必要により樹脂用添加剤(G)を溶融混合することにより得られる。

溶融混合する方法としては、一般的にはペレット状又は粉体状の成分を適切な混合機、例えばヘンシェルミキサー等で混合した後、押出機で溶融混合してペレット化する方法が適用できる。

溶融混合時の各成分の添加順序には特に限定はないが、例えば、

(1) 帯電防止剤(Z)、熱可塑性樹脂(E)及び必要により樹脂用添加剤(G)を一括して溶融混合する方法、

(2) 帯電防止剤(Z)、及び熱可塑性樹脂(E)の一部を予め溶融混合して帯電防止剤(Z)の高濃度樹脂組成物(マスターバッチ樹脂組成物)を作製し、その後、残りの熱可塑性樹脂(E)並びに必要により樹脂用添加剤(G)を溶融混合する方法、が挙げられる。

[0089] <成形品>

本発明の成形品は、上記帯電防止性樹脂組成物(Y)を成形して得られる。該成形方法としては、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形、フィルム成形(キャスト法、テンター法、インフレーション法等)等が挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。

[0090] 本発明の帯電防止剤(Z)は、帯電防止性に優れ、特に低温での帯電防止

性に優れる。また、熱可塑性樹脂を含有する成形品に優れた帯電防止性を付与する。さらに、成形時の連続成形性を向上させる（金型汚染性を低減する）。

このため、各種成形法〔射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形及びフィルム成形（例えばキャスト法、テンター法及びインフレーション法）等〕で成形されるハウジング製品〔家電・OA機器、ゲーム機器及び事務機器用等〕、プラスチック容器材〔クリーンルームで使用されるトレイ（ICトレイ等）、その他容器等〕、各種緩衝材、被覆材（包材用フィルム、保護フィルム等）、床材用シート、人工芝、マット、テープ基材（半導体製造プロセス用等）、並びに各種成形品（自動車部品等）用材料とし幅広く用いることができ、極めて有用である。

実施例

[0091] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、部は重量部を示す。

[0092] <製造例1>

[ポリアミド（a-1）の製造]

攪拌機、温度計、加熱冷却装置、窒素導入管及び減圧装置を備えたステンレス製耐圧反応容器に、ε-カプロラクタム79.4部、テレフタル酸11.5部、酸化防止剤〔「イルガノックス1010」、BASFジャパン（株）製〕0.3部及び水6部を投入し、窒素置換後、密閉下、攪拌しながら220℃まで昇温し、同温度（圧力：0.2～0.3MPa）で4時間攪拌し、両末端にカルボキシル基を有するポリアミド（a-1）を得た。

なお、ポリアミド（a-1）の酸価は78、Mnは1,400であった。

[0093] <製造例2>

[カルボキシル基を両末端に有するポリオレフィン（a2-1-1α）の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン [ポリプロピレン (MFR : 10 g / 10 min) を 410 ± 0.1 °C、窒素通気下 (80 mL / 分) に 16 分間熱減成して得られたもの。Mn : 3,400、炭素数 1,000 個当たりの二重結合数 : 7.0、1 分子当たりの二重結合の平均数 : 1.8、両末端変性可能なポリオレフィンの含有率 : 90 重量%] 90 部、無水マレイン酸 10 部及びキシレン 30 部を投入し、均一に混合した後、窒素置換し、密閉下、攪拌しながら 200 °C まで昇温して熔融させ、同温度で 10 時間反応させた。

次いで、過剰の無水マレイン酸とキシレンを、減圧下 (0.013 MPa 以下)、200 °C で 3 時間かけて留去して、カルボキシル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン ($a2-1-1\alpha$) 95 部を得た。

なお、ポリオレフィン ($a2-1-1\alpha$) の酸価は 27.5、Mn は 3,600 であった。

[0094] <製造例 3>

[ポリオレフィン ($a2-1-1\alpha$) を二次変性して得られたポリオレフィン ($a2-1-2$) の製造]

製造例 1 と同様の耐圧反応容器に、ポリオレフィン ($a2-1-1\alpha$) 88 部及び 12-アミノドデカン酸 12 部を投入し、均一に混合後、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 200 °C まで昇温し、同温度で減圧下 (0.013 MPa 以下) 3 時間反応させ、ポリオレフィン ($a2-1-1\alpha$) を二次変性して得られたポリオレフィン ($a2-1-2$) 96 部を得た。

なお、ポリオレフィン ($a2-1-2$) の酸価は 24.8、Mn は 4,000 であった。

[0095] <製造例 4>

[ポリエステル ($a-3$) の製造]

攪拌機、温度計、加熱冷却装置、窒素導入管及び減圧装置を備えたステンレス製耐圧反応容器に、ドデカン二酸 68.4 部、1,6-ヘキサンジオール 31.6 部、酸化防止剤 [「イルガノックス 1010」、BASF ジャパ

ン（株）製] 0.3部を投入し、160℃から210℃まで徐々に昇温しながら常圧で4時間、その後210℃、減圧下で3時間重合して、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル（a-3）を得た。

なお、ポリエステル（a-3）の酸価は37、Mnは3,000であった。

[0096] <製造例5>

[ポリアミド（a-1-2）の製造]

製造例1と同様の耐圧反応容器に、ω-ラウロラクタム82.5部、テレフタル酸16.3部、酸化防止剤[「イルガノックス1010」、BASFジャパン（株）製] 0.3部及び水10部を投入し、窒素置換後、密閉下、撹拌しながら220℃まで昇温し、同温度（圧力：0.2~0.3MPa）で4時間撹拌し、両末端にカルボキシル基を有するポリアミド（a-1-2）を得た。

ポリアミド（a-1-2）の酸価は109、Mnは1,000であった。

[0097] <製造例6>

[水酸基をポリマー両末端に有する変性ポリオレフィン（a2-1-3）の製造]

製造例1と同様の耐圧反応容器に、ポリオレフィン（a2-1-1α）95部と2-アミノエタノール5部を窒素ガス雰囲気下、180℃で熔融し、180℃、2時間反応させた。その後、過剰の2-アミノエタノールを減圧下、180℃、2時間で留去して、水酸基をポリマー両末端に有する変性ポリオレフィン（a2-1-3）を得た。変性ポリオレフィン（a2-1-3）の水酸基価は26.0、アミン価は0.01、Mnは3,900であった。

[0098] <製造例7>

[ポリエステル（a-3-2）の製造]

撹拌機、温度計、加熱冷却装置、窒素導入管及び減圧装置を備えたステンレス製耐圧反応容器に、テレフタル酸69.7部、1,4-ブタンジオール

30.3部、酸化防止剤〔「イルガノックス1010」、BASFジャパン(株)製〕0.3部を投入し、160℃から210℃まで徐々に昇温しながら常圧で4時間、その後210℃、減圧下で3時間重合して、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル(a-3-2)を得た。ポリエステル(a-3-2)の酸価は107、Mnは1,000であった。

[0099] <製造例8>

〔ブロックポリマー(A-1)〕

攪拌機、温度計及び加熱冷却装置を備えた反応容器に、疎水性ポリマー(a)としてポリアミド(a-1)223部、親水性ポリマー(b)としてビスフェノールAのEO付加物(Mn:1,800)279部、及びオキシ酢酸ジルコニウム7部を投入し、攪拌しながら240℃に昇温し、減圧下(0.013MPa以下)同温度で6時間重合させて、ブロックポリマー(A-1)を得た。

なお、ブロックポリマー(A-1)のMnは22,000、重量比〔疎水性ポリマー(a)の重量/親水性ポリマー(b)の重量〕は44/56であった。

[0100] <製造例9>

〔ブロックポリマー(A-2)〕

製造例8と同様の耐圧反応容器に、疎水性ポリマー(a)としてポリオレフィン(a2-1-2)60.1部、親水性ポリマー(b)としてポリエーテルジオール(b1-1α)〔PEG(Mn:3,000、体積固有抵抗値:1×10×7Ω・cm)〕39.9部、酸化防止剤「イルガノックス1010」0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を投入し、攪拌しながら220℃に昇温し、減圧下(0.013MPa以下)同温度で3時間重合させて、粘稠なブロックポリマー(A-2)を得た。

なお、ブロックポリマー(A-2)のMnは30,000、重量比〔疎水性ポリマー(a)の重量/親水性ポリマー(b)の重量〕は60/40であった。

[0101] <製造例 10>

[ブロックポリマー (A-3)]

製造例 8 と同様の耐圧反応容器に、疎水性ポリマー (a) としてポリエステル (a-3) 50 部、親水性ポリマー (b) としてポリエーテルジオール (b1-1α) [PEG (Mn: 3,000、体積固有抵抗値: $1 \times 10 \times 7 \Omega \cdot \text{cm}$)] 50 部、酸化防止剤「イルガノックス 1010」0.3 部及び酢酸ジルコニル 0.5 部を投入し、攪拌しながら 220℃ に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 以下) 同温度で 3 時間重合させて、粘稠なブロックポリマー (A-3) を得た。ブロックポリマー (A-3) の Mn は 24,000、重量比 [疎水性ポリマー (a) の重量 / 親水性ポリマー (b) の重量] は 50 / 50 であった。

[0102] <製造例 11>

[ブロックポリマー (A-4)]

攪拌機、温度計及び加熱冷却装置を備えた反応容器に、疎水性ポリマー (a) としてポリアミド (a-1-2) 253 部、親水性ポリマー (b) としてポリエチレングリコール (Mn: 1,000) 253 部、及びオキシ酢酸ジルコニウム 7 部を投入し、攪拌しながら 240℃ に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 以下) 同温度で 6 時間重合させて、ブロックポリマー (A-4) を得た。

なお、ブロックポリマー (A-4) の Mn は 30,000、重量比 [疎水性ポリマー (a) の重量 / 親水性ポリマー (b) の重量] は 50 / 50 であった。

[0103] <製造例 12>

[ブロックポリマー (A-5)]

製造例 8 と同様の耐圧反応容器に、疎水性ポリマー (a) として変性ポリオレフィン (a2-1-3) 59.0 部、親水性ポリマー (b) としてビスフェノール A の EO 付加物 (Mn: 2,900) 41.0 部、ドデカン二酸 6.0 部、酸化防止剤「イルガノックス 1010」0.3 部及びオキシ酢酸

ジルコニウム 0.5 部を投入し、攪拌しながら 220℃ に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 以下) 同温度で 3 時間重合させて、粘稠なブロックポリマー (A-5) を得た。ブロックポリマー (A-5) の Mn は 25,000、重量比 [疎水性ポリマー (a) の重量 / 親水性ポリマー (b) の重量] は 59 / 41 であった。

[0104] <製造例 13>

[ブロックポリマー (A-6)]

製造例 8 と同様の耐圧反応容器に、疎水性ポリマー (a) としてポリエステル (a-3-2) 35.7 部、親水性ポリマー (b) としてビスフェノール A の EO 付加物 (Mn : 1,800) 64.3 部、酸化防止剤「イルガノックス 1010」0.3 部及びオキシ酢酸ジルコニウム 0.5 部を投入し、攪拌しながら 220℃ に昇温し、減圧下 (0.013 MPa 以下) 同温度で 3 時間重合させて、粘稠なブロックポリマー (A-6) を得た。ブロックポリマー (A-6) の Mn は 28,000、重量比 [疎水性ポリマー (a) の重量 / 親水性ポリマー (b) の重量] は 36 / 64 であった。

[0105] <実施例 1>

攪拌機、温度計及び加熱冷却装置を備えた反応容器に、ブロックポリマー (A-1) 95 部、n-ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [アルキル基の炭素数 : 11] (S-4) 1 部、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [アルキル基の炭素数 : 12] (S-5) 3 部、n-トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [アルキル基の炭素数 : 13] (S-6) 1 部を仕込み、220℃ で 1 時間混合、攪拌した後、ベルト上にストランド状で取出し、ペレット化し、帯電防止剤 (Z-1) を得た。

[0106] <実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 2>

表 1 の配合組成 (部) にしたがった以外は、実施例 1 と同様にして、各帯電防止剤 (Z) を得た。結果を表 1 に示す。

[0107]

[表1]

		実施例														比較例	
帯電防止剤		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2		
		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	比Z-1	比Z-2		
配合組成 (部)	ブロックポリマー (A)	(A-1)	95	95	96.5	95	95	-	-	-	-	95	93	95	95		
		(A-2)	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-	-	-	-	
		(A-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-	-	
		(A-4)	-	-	-	-	-	92.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
		(A-5)	-	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-	-	-	
		(A-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-	
	スルホン酸塩 (S)	(S-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	
		(S-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	0.5	-	-	
		(S-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.5	-	-	
		(S-4)	1	1	1	0.3	-	-	1	-	1	-	-	1	-	1.6	
		(S-5)	3	2	1.5	4.3	-	-	3	-	3	0.7	-	3	5	1.7	
		(S-6)	1	1	1	0.4	-	-	1	-	1	3.8	-	-	-	1.6	
		(S-7)	-	1	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-	
		(S-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	
アルキル基	(S-9)	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-		
	(S-10)	-	-	-	-	3	-	-	3	-	-	-	-	-	-		
	(S-11)	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-		
	(S-12)	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-		
	(S-13)	-	-	-	-	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-		
	(S-14)	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	1	-	-		
W(n)/[W(n-1)+W(n)+W(n+1)]		0.60	0.50	0.43	0.86	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.76	0.60	0.60	1.0	0.35		
アルキル基の炭素数n		12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	9	12	12	12		
＜使用原料＞																	
(S-1)	n-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-8)												n-ペンタデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			
(S-2)	n-ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-9)												n-ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			
(S-3)	n-デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-10)												n-トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			
(S-4)	n-ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-11)												n-トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			
(S-5)	n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-12)												2-メチルウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			
(S-6)	n-トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-13)												2-メチルウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			
(S-7)	n-テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(S-14)												2, 2-ジメチルウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム			

[0108] ＜実施例 1 3～2 6、比較例 3～4＞

表 2 に示す配合組成に従って、帯電防止剤（Z）と熱可塑性樹脂（E）を
ヘンシェルミキサーで 3 分間ブレンドした後、ベント付き 2 軸押出機にて、
回転速度 1 0 0 r p m、滞留時間 3 分間の条件で、2 3 0℃で溶融混練して
、各帯電防止性樹脂組成物（Y）を得た。

得られた各帯電防止性樹脂組成物（Y）について、後述の＜評価方法＞に

従って評価した。結果を表2に示す。

[0109] <評価方法>

(1) 冷却ロール非汚染性

各帯電防止性樹脂組成物(Y)についてT型ダイを備えた押出機[ラボプラストミル2D20C、(株)東洋精機製作所製]を用い、シリンダー温度230℃で熔融押し、引き取り速度2m/minで引き取りながら、20℃の冷却ロールで急冷することにより厚さ500μmの押出シートを2時間成形した後、下記の<評価基準>により冷却ロール非汚染性の評価を行った。

[0110] <評価基準>

◎: 冷却ロール表面に変化がみられない。

○: 冷却ロール表面に汚れがわずかに認められる。

△: 冷却ロール表面に汚れが認められる。

×: 冷却ロール表面が極めて汚れ、成形品の外観が悪い。

[0111] (2) 表面固有抵抗値(単位: Ω/sq)

上記(1)で成形した押出シートについて、超絶縁計「DSM-8103」[東亜ディーケーケー(株)製]を用いて23℃、湿度40%RHの雰囲気下で測定した。

[0112] (3) 低温での帯電防止性

上記(1)で成形した押出シートについて、超絶縁計「DSM-8103」[東亜ディーケーケー(株)製]を用いて10℃、湿度40%RHの雰囲気下で測定し、表面固有抵抗値(単位: Ω/sq)を測定した。得られた抵抗値を(R10)とした。

上記(2)で得られた抵抗値を(R23)とし、(R10)/(R23)の値を下記<評価基準>で評価した。

[0113] <評価基準>

◎: 1.5未満

○: 1.5以上、2.0未満

△ : 2. 0 以上、2. 5 未満

× : 2. 5 以上

[0114]

[表2]

		実施例														比較例	
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	3	4
帯電防止性樹脂組成物(Y)	種類	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	比Y-1	比Y-2
	帯電防止剤	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-1	Z-5	比Z-1	比Z-2
	(部)	10	10	10	10	10	5	10	5	10	5	10	10	5	4	10	10
配合組成物(部)	帯電防止剤	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-2	E-3	E-3	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	熱可塑性樹脂	90	90	90	90	90	95	90	95	90	90	90	90	95	96	90	90
	(部)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○
評価	冷却ロール非汚染性																
	表面固有抵抗値	3.5×10^{11}	4.0×10^{11}	9.0×10^{11}	8.5×10^{11}	9.0×10^{10}	3.5×10^{11}	3.0×10^{11}	6.5×10^{11}	4.0×10^{11}	7.0×10^{11}	4.0×10^{11}	6.0×10^{11}	7.5×10^{11}	4.5×10^{11}	7.5×10^{11}	8.0×10^{11}
	低温での帯電防止性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×

[0115] 熱可塑性樹脂（E）

（E－1）：

PC／ABS樹脂〔商品名「サイコロイ C6600」、SABICインベティブプラスチックスジャパン合同会社製〕

（E－2）：

ポリプロピレン樹脂〔商品名「サンアロマーPM771M」、サンアロマー（株）製〕

（E－3）：

耐衝撃性PS樹脂〔商品名「HIP S 433」、PSジャパン（株）製〕

[0116] 表1、2の結果から、本発明の帯電防止剤（Z）は、比較のものと比べて、熱可塑性樹脂に優れた帯電防止性を付与し、特に低温での帯電防止性に優れる。さらに成形時の冷却ロール非汚染性に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の帯電防止剤（Z）は、帯電防止性に優れ、特に低温での帯電防止性に優れる。また、熱可塑性樹脂を含有する成形品に優れた帯電防止性を付与する。さらに、成形時の連続成形性を向上させる（金型汚染性を低減する）。

このため、各種成形法〔射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形及びフィルム成形（例えばキャスト法、テンター法及びインフレーション法）等〕で成形されるハウジング製品〔家電・OA機器、ゲーム機器及び事務機器用等〕、プラスチック容器材〔クリーンルームで使用するトレイ（ICトレイ等）、その他容器等〕、各種緩衝材、被覆材（包材用フィルム、保護フィルム等）、床材用シート、人工芝、マット、テープ基材（半導体製造プロセス用等）、並びに各種成形品（自動車部品等）用材料とし幅広く用いることができ、極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 疎水性ポリマー（a）のブロックと親水性ポリマー（b）のブロックとを構成単位として有するブロックポリマー（A）と、スルホン酸塩（S）とを含有してなる帯電防止剤（Z）であって、
前記スルホン酸塩（S）は、
アルキル（アルキルの炭素数6～18）ベンゼンスルホン酸アニオンから構成される塩であり、
アニオンが有するアルキル基の炭素数が異なる少なくとも2種のアルキルベンゼンスルホン酸塩を含有し、
下記式：
$$0.40 \leq W(n) / [W(n-1) + W(n) + W(n+1)] \leq 0.90$$

（式中、nは、スルホン酸塩（S）において最も重量割合が高いアルキルベンゼンスルホン酸塩を構成するアニオンが有するアルキル基の炭素数であり、W（n）は、該アルキルベンゼンスルホン酸塩の重量である。W（n-1）及びW（n+1）は、炭素数がn-1及びn+1のアルキル基をそれぞれ有するアニオンから構成されるアルキルベンゼンスルホン酸塩の重量である。）
を満足する、
帯電防止剤（Z）。
- [請求項2] 前記疎水性ポリマー（a）が、ポリアミド（a1）、ポリオレフィン（a2）、及びポリエステル（a3）からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の帯電防止剤。
- [請求項3] 前記親水性ポリマー（b）が、ポリエーテル（b1）である請求項1又は2記載の帯電防止剤。
- [請求項4] 前記式において、nが9～14の整数である請求項1～3のいずれか記載の帯電防止剤。
- [請求項5] 前記スルホン酸塩（S）において、アニオンが有するアルキル基の炭

素数がいずれも 9 ～ 15 の範囲内であり、前記式における n が 12 である請求項 1 ～ 4 のいずれか記載の帯電防止剤。

[請求項6] 前記スルホン酸塩 (S) を構成するカチオンが、イミダゾリウムカチオン又はナトリウムカチオンである請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の帯電防止剤。

[請求項7] 前記ブロックポリマー (A) とスルホン酸塩 (S) との重量比 [ブロックポリマー (A) の重量 / スルホン酸塩 (S) の重量] が $90 / 10 \sim 99 / 1$ である請求項 1 ～ 6 のいずれか記載の帯電防止剤。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか記載の帯電防止剤 (Z) と、熱可塑性樹脂 (E) とを含有してなる帯電防止性樹脂組成物 (Y) 。

[請求項9] 前記帯電防止剤 (Z) と熱可塑性樹脂 (E) との重量比 [帯電防止剤 (Z) の重量 / 熱可塑性樹脂 (E) の重量] が $3 / 97 \sim 20 / 80$ である請求項 8 記載の帯電防止性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 8 又は 9 に記載の帯電防止性樹脂組成物 (Y) を成形してなる成形品。