



株式会社ボロン研究所は、

固有の「ドナー・アクセプター系帯電防止剤」の基本技術からの機能を生かした成分を均一溶融させて、かつ共重合反応を促し、**PMMAに対して永久帯電防止性を持たせる技術を完成させた。**



付加重合性モノマー製品名 : 「**RBN-4610E**」(仮称)

(特許申請中)

## 《 特 性 》

- 1、 PMMA製品に、再現性良く期待の永久帯防性の付与が可能な機能性モノマーです。
- 2、 添加量が少量で良く、製品物性への影響や着色や透明性へも問題は見られない。
- 3、 機能性モノマーの基本物質やその重合体が、既存化学物質のカテゴリー内に属している。
- 4、 製品コスト面への影響も十分に許容範囲である。
- 5、 帯防メカニズムが、公的にも承認されたものであり、理解される根拠を持つ技術である。
- 6、 下記で実験性能が証明されている。
  - A, メタクリル酸メチルの実験性能  
表面抵抗率測定結果 :  $3 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{10}$
  - B, アクリル酸エチルの実験性能  
表面抵抗率測定結果 :  $5 \times 10^{10} \sim 9 \times 10^{10}$

2019-10, 株式会社ボロン研究所

Email : [info@boron-labo.co.jp](mailto:info@boron-labo.co.jp)



## メタクリル酸メチル樹脂(PMMA)に帯電荷完全減衰性能を

### 永久的に付与する新技法とその機構の概要説明

2019年11月6日

株式会社ポロン研究所

所長 浜中 博義

#### 1). これまでの技術的背景

ガラス転移点( $T_g$ )が $82\sim 102^\circ\text{C}$ の非結晶性合成樹脂であるPMMAは透明性や耐油性に優れており、また、紫外線による劣化も少なく、耐候性も良好なことから、装飾品、看板、ディスプレイ器具や透明ケース、航空機の風防ガラス等の用途でこれまで役立ってきました。

しかし、主鎖と側鎖で極性が異なるためか、静電気対策の目的で界面活性剤型帯電防止剤や高分子型帯電防止剤を練り込んでも、電気特性を大きく変化できず、また、多量に投入した場合には着色が生じたり、透明性が劣ってくるというような不具合が出ており、さらなる改良技術が求められました。

一方、出来上がったPMMA製品の表面を塗布型帯電防止剤で処理する方法は以前から実施されてきましたが、不安定な吸着で性能劣化があるため、主として一時的に静電気処理を必要とする場合等で使われております。

これについては、当研究所が10年程前に作成した強電解質と水溶性半極性有機ホウ素化合物とのハイブリッド溶液型商品の“アンチスタH”が、アクリル材料や製品の無帯電化処理に好評で、論文発表と同時にテレビでも性能公開され、現在、各所でいろいろな用途で役立つ物になっています。

#### 2). ポロン研究所がプラスチック用内部練り込み帯電防止剤の研究、開発にこれまで携わってきた経緯

当研究所の関係者らは20世紀後半から、分子内で特異なエネルギー状態を呈する半極性有機ホウ素化合物の構造と物性の関係を基礎的に調べる研究を一貫して続けてきましたが<sup>1)</sup>、一方で、工業製品として次々に世に出てくる種々のプラスチック類に対して、それぞれの構造に適する帯電防止剤を見いだす応用研究を、その都度行ってきました。<sup>2)</sup>

そして、直近の研究では、特定の半極性有機ホウ素化合物と塩基性有機窒素化合物との非イオン性1:1型ドナー・アクセプター系分子化合物が+帯電荷も-帯電荷も関係なく発生と同時に中和するように構造変位し、しかも、反対電荷を連続的にホール輸送させるか、電子拡散させるという新機構によって、帯電荷を素早くOVまで漏洩する、卓越した内部練り込み型帯電防止剤の「ピオミセルB N-105」を完成しました。<sup>3)</sup>

世界7ヶ国の特許を取得している「ピオミセルBN-105」は、対象とするプラスチックの主鎖構造中にメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)があれば、微小状態で均質分散、溶融して首尾良く有効な導電回路を形成するので、

一つの製品で多種類のプラスチック材料の静電気対策を再現性良く果たすという他に見られない長所を現すため、今、業界で大いに注目されております。

しかしながら、本題のPMMAの有効な静電気対策については、ポリマーマトリックスへの内部練り込み操作とは異なる新理論と新技法を別途探査しつつ、研究を進めなければならないということを痛感しました。

### 3). PMMA用として真に満足できる帯電防止剤を開発するために、ポロン研究所が絞り上げた必要条件と目標

当研究所では、研究者らが、以前から基礎的に調べていたカルボン酸エステルを連結基として主鎖と側鎖とを結合させているアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルモノマーやビニルエステルモノマーに対する長鎖アルキル基の導入並びに共重合を含めた重合反応の研究結果に基づき、安定性の良好なアクリル酸及びメタクリル酸系の新規な機能性モノマーを特に作り出すことを念頭に置いて合成検討を行ってきました。

その実験例等を参考にして、ここ数年間、要求度が高まってきたPMMAへの斬新、かつ本格的な静電気対策方法を確立することに専念しました。

このテーマを進める際して、当研究所が定めた**必要条件と目標**は次の通りです。

- (1) PMMA製品における帯電防止性能が勝れており、かつ、再現性も良好で、それが永久的に保持できる技術内容のものであること。
- (2) 少量の機能物質をPMMA中に含有させた系で、確実に性能発現する機能を持ち、PMMA製品の機械的強度低下や着色及び透明性の劣化を生じさせないこと。
- (3) 可能な限り、性能発現を担う使用物質及びその共重合体が既存化学物質のカテゴリー内に属していること。
- (4) コストパフォーマンスの上で許容範囲の物質及び方法であること。
- (5) 帯電防止もしくは帯電荷漏洩メカニズムが公的に承認されているか、若しくは理解できる根拠を有するものであること。

### 4). 主原料のメタクリル酸メチルモノマーの中に特定のドナー・アクセプター系の付加重合性モノマーを均一溶解させて共重合反応を行い、永久帯電防止性PMMA材料を誘導する技術の新開発

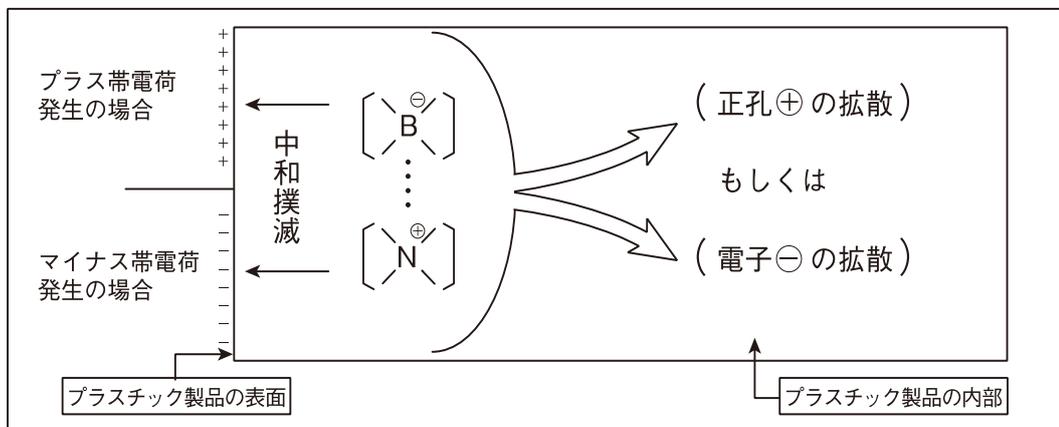
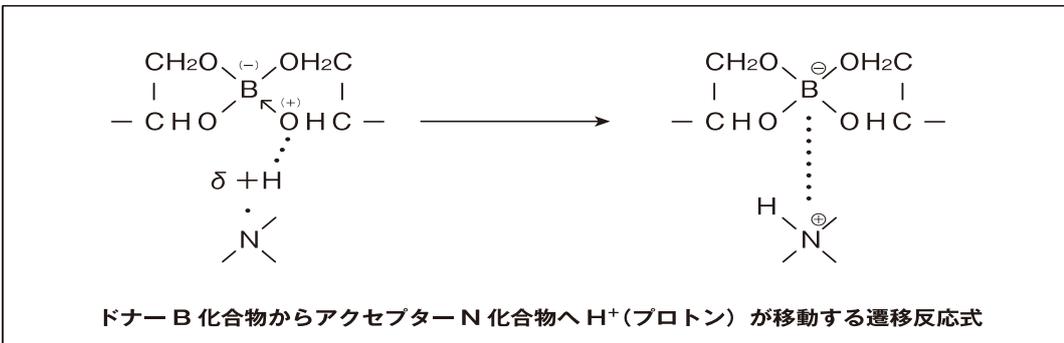
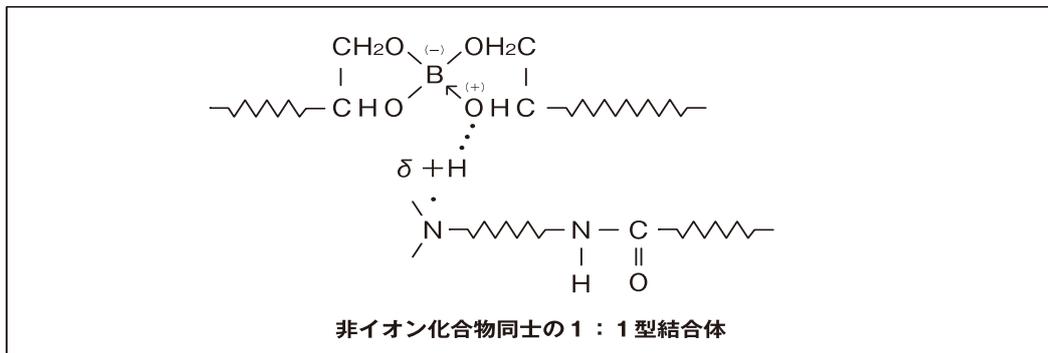
本テーマを行うに際し、永久帯電防止性を確保するために当研究所が定めていた実験指針とその実施状況の概略を説明します。

**4. 1 反応機能性と共に、内部に安定存在して帯電防止効果を発現させる特性を有する共重合成分を考案して、正しく製造すること。**

この課題のうち、先ず、内部に存在した状態で帯電防止効果を発現させる特性については、当研究所が新規な帯電荷漏洩機構を有することをプラスチック業界に発表して、既に活用してもらっている次頁のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の挙動を利用することにし、一方の付加重合性の導入に関しては、塩基性基と不飽和二重結合を有するメタクリル酸もしくはアクリル酸エステルの中の適正な構造の物を選定し、第1段階としてモノマー型の固有の反応性帯電防止剤を創り出しました。

その反応性帯電防止剤の一つに「ピオミセルRBN-4610E」がありますが、M. P 56. 0~58. 0°Cの固体製品として常温で安定に存在する非イオン同士の1:1型分子化合物です。

(化学式での説明)



**4.2** メタクリル酸もしくはアクリル酸エステルモノマーに均質に溶解して支障なく共重合し、目標通りの帯電減衰特性を付与させること。

当研究所の関係者が、前述した反応性帯電防止剤の「ピオミセルRBN-4610E」を添加して、主原料と共重合させた実験例の一部を示します。

#### ＜実験例1＞

メタクリル酸メチル100部に対して「ピオミセルRBN-4610E」を3部添加して加温し、内温が60°Cに達して完全熔融液体となったところでアゾジイソブチロニトリルを投入し、80±10°Cで3時間モノマーキャスト成形させた後、実験物を取り出した。製品は通常市販のPMMA板と同等の均一無色透明体になっており、切断面の着色も全く無い。

この製品を23°C、50%RH恒温恒湿条件下に24h静置させた後、5部位の表面抵抗率を測定した結果、 $3 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{10} \Omega / \square$ の数値を示しており、また、綿布を用いての摩擦試験でも、試験紙片の吸着は見られない状態であった。

#### ＜実験例2＞

アクリル酸エチル100部に対して「ピオミセルRBN-4610E」を2部添加して加温し、内温が70°Cに達して完全熔融液体となったところでABS樹脂板の表面に展着させ、70～80°CでUV照射を20分行った後、23°C、50%RH恒温恒湿条件下に24h静置させた。

しかる後、均質固定された製品の5部位の表面抵抗率を測定した結果、 $5 \times 10^{10} \sim 9 \times 10^{10} \Omega / \square$ の数値を示しており、また、実験例1と同様の紙片吸着試験でも摩擦帯電による紙片吸着現象は見られないという結果が得られた。

### 5). PMMA用の永久帯電防止付与剤として使用する際のドナー・アクセプター系付加重合性モノマーである「ピオミセルRBN-4610E」の化審法での解釈について

昭和49年度に制定された化審法では、電荷移動型結合体を含めて分子化合物は、それぞれの構成物質が既存化学物質として登録済みであれば、分子化合物も既存化学物質のカテゴリーに含まれると記されておりますので、B成分、N成分共に既存化学物質である当研究所新開発の「ピオミセルRBN-4610E」も、既存化学物質製品として支障無く利用することが出来ます。

さらに、この「ピオミセルRBN-4610E」と例えばメタクリル酸メチルモノマーとを共重合させて、永久帯電防止性PMMA製品を誘導した場合でも、PMMAのセグメント中で「ピオミセルRBN-4610E」のN成分が共重合している状態のポリマーが既存化学物質登録されておりますので、それに対して、同じく既存化学物質登録されている「ピオミセルRBN-4610E」のB成分が分子化合物となる結合状態にあることから、同様の解釈で既存化学物質である共重合高分子物質であると看做されます。

PMMA材料自体を永久帯電防止性にするという今回の当研究所の基礎的な新企画につきまして、重合検討専門の技術担当の方々に少しでも関心を持って戴ければ幸いです。

以上

- ( 参考資料 )
- 1) 浜中博義 , 油化学, 29, 893(1980)
  - 2) 浜中博義 , 新界面活性剤の総合技術資料集, “帯電防止剤” 1980、
  - 3) 浜中博義 , プラスチックスエージ, 64(4), 47(2018)