

Confidential

★ 有用なポリマーアロイ製品を無帯電性にする新手段の提案 ★

SEBS への帯電防止性能を付与可能製品である
「ビオミセルBN-105」は
PP製品の脆弱性を無くす、物性向上に寄与する

2019年10月24日

株式会社

社 ボロン研究所

所

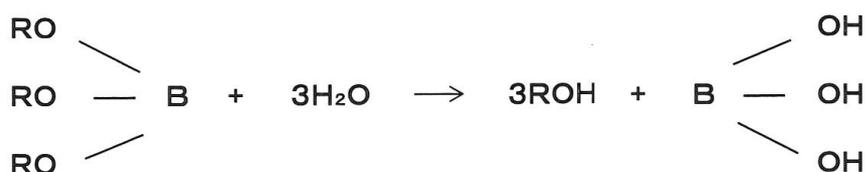
長 浜中 博義

1. 主旨

本提案は、約40年の半極性有機ホウ素化合物の構造と物性の研究を経て、ここに到達したドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤(ビオミセルBN-105)の新規で、有益な作用機構を国内外のプラスチック工業界に伝える意義と将来展望の予測について私見を述べたものです。

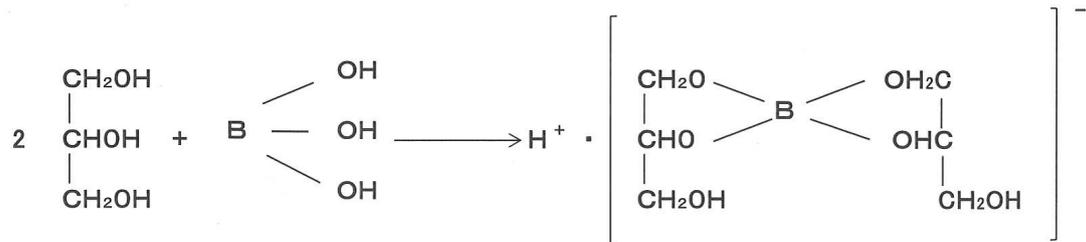
2. 半極性有機ホウ素化合物の構造決定と安定性の確認

はじめに少し基礎的なことから説明させていただきます。これまで、トリメチルボレートやトリエチルボレート等の単価アルコールのホウ酸エステル類は、水と接触した時に下記のように直ちに加水分解する不安定な物質として知られておりました。



一方、エチレングリコールやグリセリン、ソルビトールのように隣接ヒドロキシル基からなる多価アルコール類では水中でホウ酸と混合溶解させた溶液が、ホウ酸単独の水溶液より低いpH値を示すことから、単価アルコールの場合と反対に水溶媒中で次のように反応して酸性ホウ酸エステルが生成するということが推測され、長くホウ素化合物の研究学会の常識になっていました。

例えば、グリセリンとホウ酸を水中で共存させた系では、次のような反応生成物がつくられるというものです。



私達のグループでは、この事例についてより詳細に追及した結果、

i) および ii) のことを調べました。

i) トリエステル化物生成の際に使用した水とエステル化反応における副生水を完全に除去した後の物質を電気分析しても、酸性プロトン(H⁺)の存在を裏付けるイオン導電物質になっていないこと。

ii) もう一つの試験として、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリと接触させると、1モル相当分のアルカリを消費するが、その際に、B-O結合が切断されてアルコール性OH基がつかられるのでは無く、反対にアルコール性OH基の量が減少する。

その検証から、隣接するOH基からなる多価アルコールのホウ酸エステル類では、下図のような半極性結合を分子内に有する特異な非イオン化合物になっており、塩基性物質と接触した時に酸性イオン体に構造変位して中和反応に与るということを20世紀後半に学会報告し、認められました¹⁾。〈 図1参照 〉

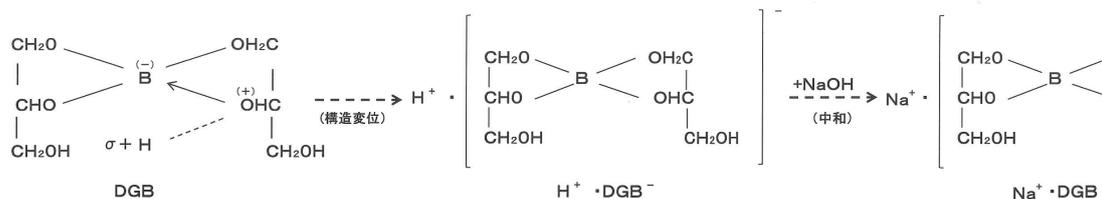


図1. 半極性有機ホウ素化合物の構造と電荷移動遷移による中和式

(この安定な半極性有機ホウ素化合物については、化合物特許が制定されていなかった日本以外の英、米、独、仏で新規物質として判定されて、工業所有権が得られています。)

3. 帯電防止剤以外の用途で特異的に使われた半極性有機ホウ素化合物類

それぞれに異なる3分野での例を示します。

① 石油、自動車分野

エンジン油に添加して性能継続性を向上させるアッシュレスデタージェント成分

② 紙、プラスチック等の接着分野

初期接着性改良と接着力増強に寄与する協力剤成分

③ 土木、建築分野

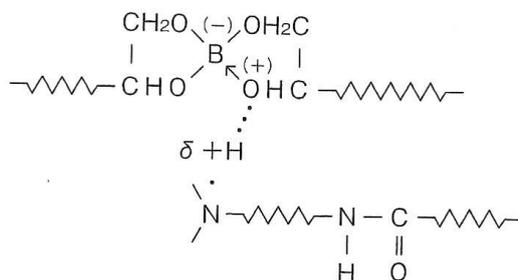
公知の塩基性防錆剤の選択的協力剤として海砂使用を可能にさせる成分

4. 半極性有機ホウ素化合物を出発原料として21世紀に開発した。プラスチック材料および製品に不定期に発生する静電気を瞬時に0Vまで完全減衰させる、世界7ヶ国特許取得ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤商品〈ピオミセルBN-105〉の帯電荷漏洩機構の説明

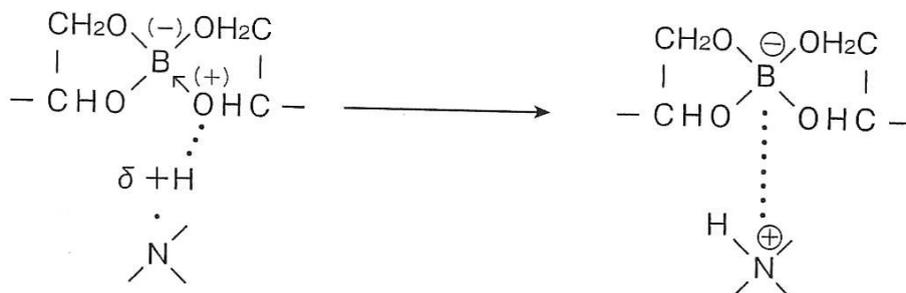
ここに紹介する新開発商品のピオミセルBN-105は、無溶媒、無触媒の条件下で副反応物を生成することなく製造することのできる有益、かつ安定な1:1型非イオン性分子化合物です。

従来公知の帯電防止剤の性能発現メカニズムと異なり、対象とするプラスチックの主鎖構造中にメチレン基が連結していればファンデルワールス力を作用させて少量で均質分散して内部で有効な導電回路を構築し、帯電荷の発生と同時に構造変位して+帯電荷も-帯電荷も区別無く中和、撲滅させると共に、それによって分子化合物内に生じた反対電荷を電子移動またはホール輸送させて、定常状態の無帯電化を保持し続けるという〈図2〉に示した新機構に因っています²⁾。

それは、本商品を均質分散させた複数のプラスチック材料が、試験的に高電圧印加を受けて強制帯電した状態から極めて短い時間内で無帯電状態に復帰することにより、裏付けられます³⁾。



非イオン化合物同士の1:1型結合体



ドナーB化合物からアクセプター化合物へH⁺(プロトン)が移動する遷移反応式

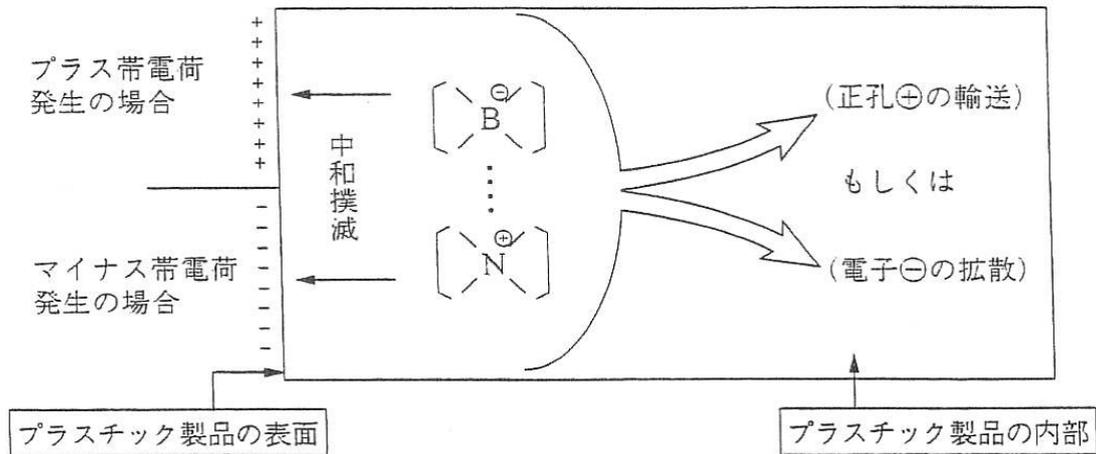


図2 ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の帯電荷漏洩機構

5. プラスチック製品の成熟と進展に合わせてより高性能な帯電防止剤を研究、開発するための手段と

理念

これまで、私達のような帯電防止剤を研究、開発する側では、高分子産業の発展に伴って、次々と新しい絶縁体プラスチック製品が誕生すると共に帯電防止性能の付与が求められたことから、その都度、そのポリマーの電気特性を再現性良く改質出来る帯電防止剤の構造を選び出すことを注意深く行いました。

その帯電防止剤研究開発の第1期は、付加重合型、重縮合型共に、単一セグメントからなるホモポリマーに対して、それぞれに有効な構造の物を見出すことを目的にしましたが、第2期でABSやAS、ヘテロ型ポリエステル、合成ゴム類等の2種類もしくはそれ以上の原料を連ねた複雑なセグメントからなる共重合製品についても再現性のある有効な帯電防止剤が強く求められるに及び、別途、新しい手段や理念を考える必要も生じてきました。

一方、主材料であるプラスチックの世界でも、それぞれの固有の物性と単品としての有益な応用範囲がほぼ確認された今、お互いの長所を保持した上で、さらに新しい有益な機能を生み出すことを目的とするポリマーアロイの研究が世界的に真剣に行われております。

その時にあたり当研究所では、帯電防止剤研究の第3期として、プラスチック製品の表面に多く移行させて流動被膜を形成させる界面活性剤型帯電防止剤やプラスチックマトリックス中に必要量相溶させてセグメントの極性を強める高分子型帯電防止剤と異なり、また、有機イオン物質や導電性無機物を全く共存させない状態で、ポリマーアロイ化製品のそれぞれの原料プラスチック材料の両方に、新機構型帯電防止剤のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤だけを各1～2%ずつ均質分散させた後に、最終材料もしくは製品のポリマーアロイ化合物を製造することを行っています。

そして、現時点では、例えば、これまで電荷漏洩性を付与することが難しかったホモPPに対して、同種の帯電防止剤を1～2%複合させた成形物と、現在特に注目されている、ブロック型四元共重合体のSEBSに対して2%複合させた成形物が、専用の測定

機で10kVの強制帯電荷を印加して誘導した強制帯電荷を5s以内に完全消滅するという好結果を現しています。

6. 今後の具体的な応用テーマへの協力提案

現在のプラスチック材料や製品の利用分野のうち、例えば、自動車産業では、車体の軽量化を目的とするための方策で使用が進んでいる物ではポリプロピレンがプラスチック全体の70%以上を占めておりますが、この完成度の高い材料に対して SEBS のようなスチレン系水添エラストマーを20～30%複合させて、耐衝撃性を向上させることが国内外で真剣に検討されている段階です。

そのような時に、全く帯電しない安全な新材料が製造されるようになれば、自動車部品用として、一層安心感を持って採用されるだけでなく、他分野への応用も広がるものと推定しております。

このことに関しまして、プラスチック化工専門の方々の御意見や御助言をお聞かせ戴きたいと思っている次第です。

以上

(参考資料)

- 1) 浜中 博義 , 油化学, 29, 893(1980)
- 2) 浜中 博義 , 発泡樹脂、多孔性樹脂の高強度化と応用技術
(新規な電荷漏洩機構に基づく発泡樹脂の帯電防止)
152(2018)(技術情報協会)
- 3) 浜中 博義 , プラスチックスエージ, 64(4), 47(2018)

(付録) ブロック型多元共重合体(SEBS)への帯電防止性能付与 2019・10・17
2P