

# 新開発のドナー・アクセプター系 分子化合物型帯電防止剤の応用展開

浜中博義\*

## はじめに

プラスチック製品用の帯電防止剤としては、性能の持続を重視する上から内部練り込み型商品の需要が圧倒的に多い。少量を添加して効率よくプラスチックマトリックスの内部から表面へ移行させて性能発現させるように仕向ける界面活性剤タイプ<sup>1)</sup>と、プラスチックマトリックスを全面的に改質する量まで投入してポリマーアロイ化物とする高分子タイプ<sup>2)</sup>の2系統の商品群が主として使用されている。

筆者も以前に構造安定性に優れる半極性有機ホウ素化合物の低分子ならびに高分子構造物をいくつかのプラスチックマトリックスに複合させた成形物を作製して、それぞれの帯電防止効果の程度を表面抵抗率低下度の比較測定により判断してきた<sup>3), 4)</sup>。

そのような研究開発の過程を経て商品化された既知の内部練り込み型帯電防止剤類は、各種産業の発展に伴って多用化されるようになったプラスチック製品が不潔な塵埃を吸着するのを防いだり、また、人への不快な電撃をなくすことなどで生産現場や使用現場でそれぞれ大いに役立ってきた。

しかし、特に21世紀に入り、電子工学の進歩を通して電子機器が各所に

配置され、日常生活の多くや産業活動での必需製品の生産、運輸、通信等やそれらの保安全管理をする重要な機能手段になっている今、その誤作動、破壊を引き起こす原因となる静電気の発生と滞留をなくすための方法を正しく講じておく必要が更に増大している。

そのためには、電子機器の組み付け部材や包装材として使用されるプラスチック材料はもとより、周辺に位置する種々のプラスチック製品についても、再現性のある高性能な内部練り込み型帯電防止剤を添加することが必然的に求められてくる。

筆者は、この課題に向き合うに当たり、新構造物による新機構に基づく内部練り込み型帯電防止剤をつくり出すことを当面の目標として研究を進めてきた。その結果、特定のホウ素化合物と窒素化合物とを注意深く接触させて合成したドナー・アクセプター系分子化合物が多くのプラスチックマトリックスと相溶し、安定な複合化状態で電気特性改質を行うことを確認した。それに基づき新系統の内部練り込み型帯電防止剤として発表した<sup>5)</sup>。

そして、このドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤がプラスチック製品中にあるとき、表面に静電気が発生した瞬間に電荷移動遷移してイオン対型になってこれを消滅させると同時に、構造体内に残った反対電荷をホール輸送もしくは電子拡散させるという新規な帯電防止メカニズムにつ

いても、分析試験によって裏づけられたので報告した<sup>6)</sup>。

今回は、ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の応用展開として、商品の具体的な工業生産方式を確立した上で、より多くのプラスチック製品の製造現場で練り込み実験を行い、実際の使用要求に応えられるものを見出すための研究を続けた。

その結果、商品化した「ビオミセルBN-105」が1種類で、それぞれに化学構造の異なるプラスチック製品の電気特性改質を支障なく、適切に行うという有益な性能確認が次々に得られたので、紹介する。

## 1. 「ビオミセルBN-105」開発の元になった分子化合物の概念

分子化合物とは、単独で安定に存在できる化合物AとBの分子が直接結合してつくられる構造体のことであり、例えば、無機化合物では、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のような結晶水を伴った固体物質が該当する。そして、分類上は化学反応による生成物ではなく、ゆるやかなエネルギーで選択的に引き合っている付加化合物であると見なしている。

ホウ素化学の分野では、ボラン分子が水素結合によって連なった図1のようなジボランやテトラボラン、ペンタボランなどが知られている。

筆者はこれまで、B-O結合からなるホウ素化合物の構造安定性を調べる研

\* Hiroyoshi Hamanaka  
㈱ボロン研究所 所長  
Tel. 03-3806-3898  
Fax. 03-3806-9563

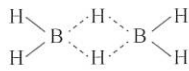


図1 ジボランの結合状態

究をしてきたが、その時に、1価アルコール残基を結合させたホウ酸トリエステルが熱や水との接触で容易に分解するのに対して<sup>7)</sup>、隣接ヒドロキシル基を有する多価アルコールを原料にしてつくる2:1型ポリオール=ポレートでは、構造内の残存OH基との間で半極性結合を形成させた状態の安定なトリエステル化物になるということに注視していた<sup>8)</sup>。

これらの知見のもとに、特定の半極性有機ホウ素化合物 (B成分) と特定の塩基性窒素化合物 (N成分) とを付加結合させて、ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤商品としたのが「ビオミセルBN-105」である。

そして、図2に示すように定常状態では非イオン物質同士の結合体であるが、近傍に (+) もしくは (-) の帯電荷が発生した時に、結合部が電荷移動遷移してイオン対型の化合物に転換するという独特の性質を備えている。

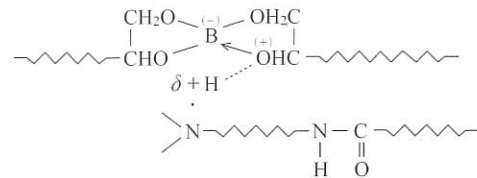
また、「ビオミセルBN-105」の全体構造に関する特徴として、分子化合物として合計3個の長鎖炭化水素基を有しているということがある。

これにより、主鎖にメチレン基を連結させている様々なプラスチック製品のマトリックス中で多重的にファンデルワールス力を働かせて相溶し、首尾よく帯電防止性能を付与するので、汎用商品として幅広い利用ができる。

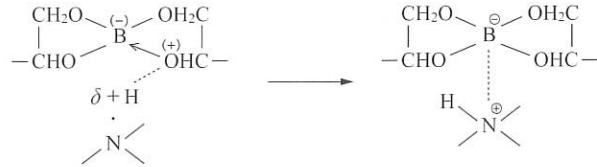
図3に、「ビオミセルBN-105」が現す新規な電荷漏洩機構を示した。

## 2. 「ビオミセルBN-105」が帯電荷を完全消滅させる実例

帯電防止剤を練り込んだプラスチック製品の静電気防止性能の優劣を判断



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N化合物へH<sup>+</sup> (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「ビオミセルBN-105」の結合構造と電荷移動遷移反応式

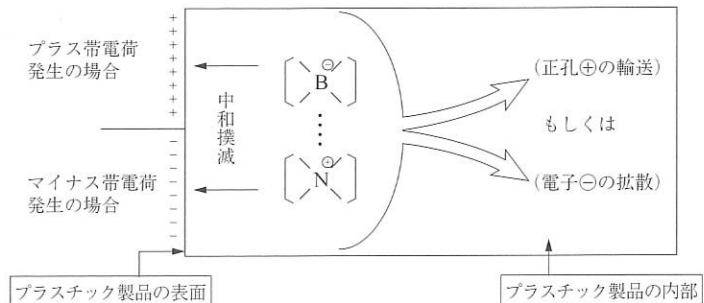


図3 「ビオミセルBN-105」が現す帯電荷消滅及び漏洩機構

する手段としては、性質面から表面抵抗率の低下度を測定する方法があり、一方、現象面からより直接的に調べるものとしては、連続摩擦を繰り返した後の最大摩擦帯電量の測定や高電圧を印加して帯電状態をつくった後の強制帯電荷減衰特性の観察などがある。

今回の応用研究では、まず帯電防止剤の添加率と性能の関係を見るために表面抵抗率の測定を行い、次いで、目的とする無帯電状態構築の可否を判断するための帯電荷減衰特性の観察をそれぞれのプラスチック製品に対する「ビオミセルBN-105」の複合物について行った。

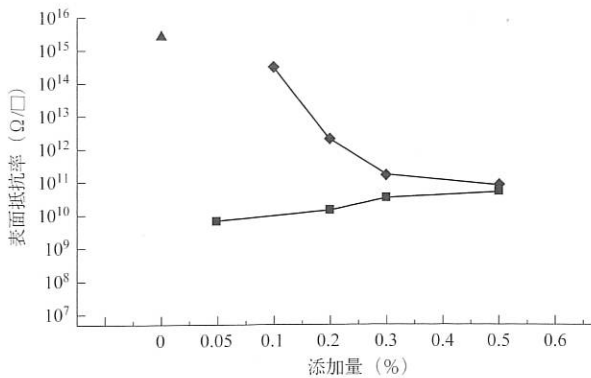
### 2.1 表面抵抗率の比較測定結果

界面活性剤タイプの帯電防止剤が練り込まれているLDPEフィルム製品と

「ビオミセルBN-105」をLDPE材料に添加して製造したフィルム製品について、23℃、50% RH条件で表面抵抗率を測定した結果を図4に示した。

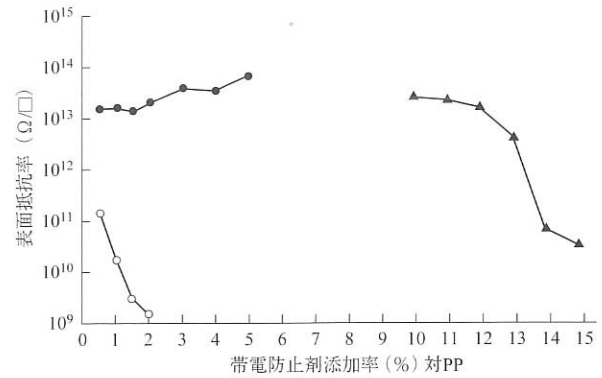
低結晶性のLDPEフィルムでは、界面活性剤タイプの帯電防止剤が添加量の少ないところで表面抵抗率の低下性能を著しく減退させているのに対し、LDPEのマトリックスの内部と表面で均質分散する「ビオミセルBN-105」では低濃度の添加条件で一層微細化して多くの電荷移動遷移拠点を構築することが可能になり、添加量が少ない場合でも適正に電気特性改質を行い得るという特徴が見られる。

一方、帯電防止剤を少量添加しても高性能な静電気対策製品をつくるのが難しかった結晶性のPP材料に対して「ビオミセルBN-105」を添加し、製



◆ 脂肪酸エステル型界面活性剤系帯電防止剤配合LDPEフィルム  
 ■ バイオミセルBN-105配合LDPEフィルム  
 ▲ 帯電防止剤無添加LDPEフィルム

図4 LDPEフィルムの表面抵抗率測定結果 (23℃, 50%RH条件)



○ バイオミセルBN-105  
 ● 界面活性剤系帯電防止剤 (脂肪酸エステル型)  
 ▲ 高分子系帯電防止剤 (ポリオキシアルキレンアルキルエステル型)

図5 PPに使用される内部練り込み型帯電防止剤の添加率と表面抵抗率の関係 (23℃, 30%RH条件)

造した射出成形物を、界面活性剤タイプ及び高分子タイプがそれぞれの添加率で練り込まれているPP射出成形物と対比させて、23℃, 30% RHの条件下で表面抵抗率を測定した結果を図5に示した。

PPの射出成形物では、界面活性剤タイプの帯電防止剤はマトリックスの内部から表面へ移行して有効な吸着膜を形成しにくいので、添加率を増やしても表面抵抗率を低下させることができず、高分子タイプを多量に混合させたポリマーアロイ化物にしてマトリックス全体を改質させ、表面抵抗率を低下させる方法が主として行われてきた。

これらの現在の技術状況に対して、図5には「バイオミセルBN-105」を少量PP材料に複合させて成形するだけで、有効、確実に表面抵抗率を低下させることができるという新規で、好ましい結果が明確に示されている。

## 2.2 帯電荷減衰特性の絶対評価

帯電防止剤商品が練り込まれているプラスチック製品で、表面抵抗率の測定値が半導体域の10<sup>10</sup> Ω/□を呈するものでも、マトリックス自体が絶縁体であると、帯電荷減衰特性を観察した時に短時間で強制帯電荷を完全漏洩させる静電気対策製品にはなりにくい。

そこで、日本ではJIS L1094により、10kVを試験体に印加して生じさせた強制帯電荷減衰の半減時間が2s以内であれば帯電防止性能良好と見なし、また米国ではFederal Test Method 101C (4046)により、5kVを印加して強制帯電させた電荷が90%減衰するまでの時間が2s以内であれば極めて性能良好であると一般的に判断している。

しかし、それらの基準の中で帯電防止剤の研究、開発を行っている限りでは、電子機器の近傍に安心してプラスチック製品を配置させることはできない。

筆者は、ドナー・アクセプター系分子化合物を内部練り込み型帯電防止剤として用いる場合、プラスチック材料に有力な電荷漏洩機構を組み入れた無帯電製品をつくり出すことをはじめからの目標としてきた。

ここでは「バイオミセルBN-105」を多種類のプラスチック材料やその成形物に複合させた製品類の帯電荷減衰特性を最後まで記録した結果を示した。

そのすべての試験例において、強制帯電荷が短時間のうちに完全消滅するという絶対評価が得られている。

### A. プラスチック材料別試験観察例

図6～14を見て明らかのように、

付加重合系高分子と重縮合系高分子の差異に関係なく、「バイオミセルBN-105」の電荷漏洩機構が有効に働いていることが分かる。

### B. 気泡を含む成形物の試験観察例

軽くて堅牢なPP発泡製品の需要は多岐にわたっているが、マトリックス中の独立気泡が絶縁障壁として加わるので、これまで内部練り込み型帯電防止剤を使用しても十分な静電気防止対策は難しいと考えられていた。

しかし、図15で示されるように、連続相のプラスチックマトリックス内を電荷漏洩させる「バイオミセルBN-105」では支障なく、帯電荷を0Vまで完全消滅させる。

一方、混練り操作によって成形するSBR弾性体は、それぞれに物性の異なる成分を共重合させた複雑な主鎖構造の三次元体の中に一部、連続気泡が含まれているゴムであるが、この製品についても「バイオミセルBN-105」の電荷漏洩作用が有効に働いている様子を図16で見ることができる。

### C. 無機物共存成形物の試験観察例

可塑剤を含有させる配合で成形する軟質PVC製品は柔軟性があり、無機物を共存させてもその性質が保持され

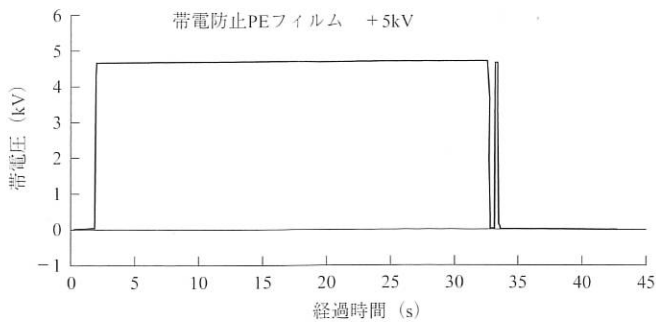


図6 ビオミセルBN-105を0.3%均質複合させているPEフィルムに+5kV印加させた時の帯電荷減衰特性 (米国Federal Test Method 101Cによる)

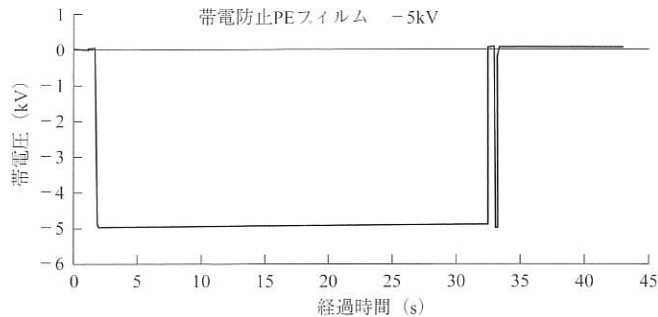


図7 ビオミセルBN-105を0.3%均質複合させているPEフィルムに-5kV印加させた時の帯電荷減衰特性 (米国Federal Test Method 101Cによる)

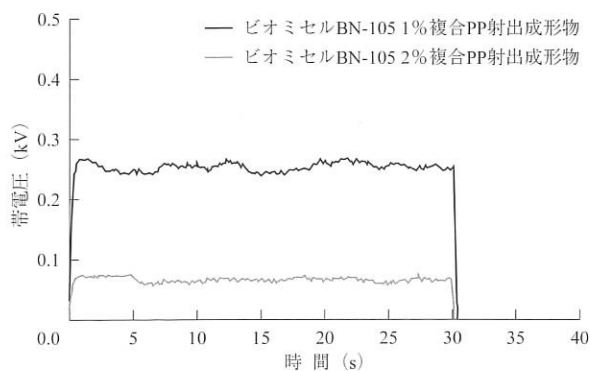


図8 ビオミセルBN-105によって電荷漏洩機能を付与されたPP射出成形物の強制帯電荷減衰特性

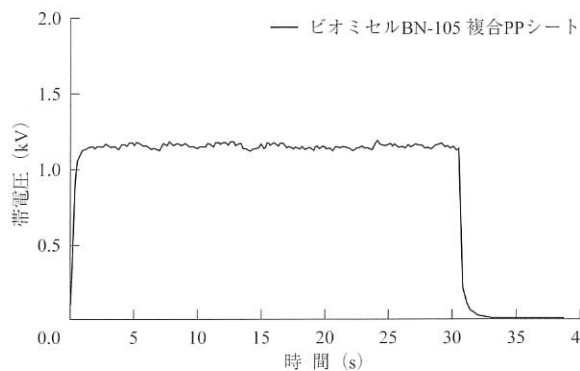


図9 ビオミセルBN-105でマトリックス改質したPP透明シートの強制帯電荷減衰特性

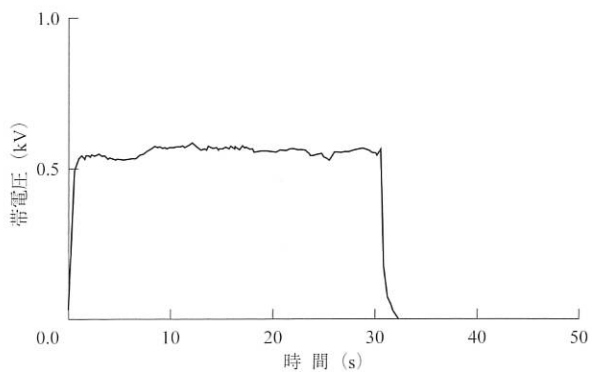


図10 ビオミセルBN-105を2%複合させているPMP製品の強制帯電荷減衰特性

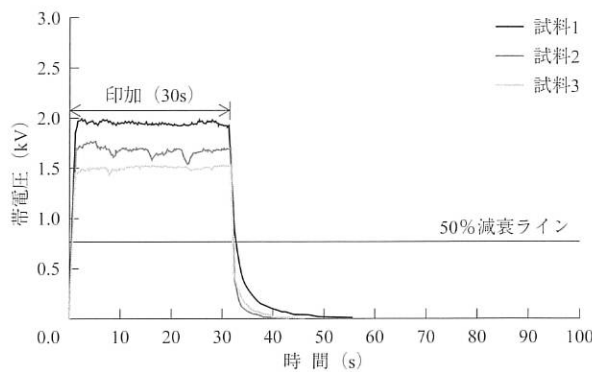


図11 ビオミセルBN-105を2%複合させているCOP製品の強制帯電荷減衰特性

るので、従来から広く使われてきた。

しかし、必要に応じその配合系に対して帯電防止剤を添加しても目標とする静電気防止対策製品を製造することが難しく、現在は導電性可塑剤を多量に用いる処方に頼っている。

筆者は新たな帯電防止軟質PVC製品を追求するにあたり、通常の絶縁性可塑剤と無機物を含む配合処方の中に

「バイオミセルBN-105」を複合させることを検討した。

その一つの軟質PVC製品について帯電荷減衰特性を観察した結果を図17に示したが、試験手順として最初に測定する強制帯電荷も全く記録されない真の無帯電化製品になっていることが確認された。

### 3. 「バイオミセルBN-105」の持つ有益な付随性能

新商品の「バイオミセルBN-105」が一つの構造体でありながら、多くのプラスチック製品のマトリックスに親和、複合して固有の電荷漏洩機構を働かせることで、それぞれを無帯電状態にするという電気特性改質性能の確か

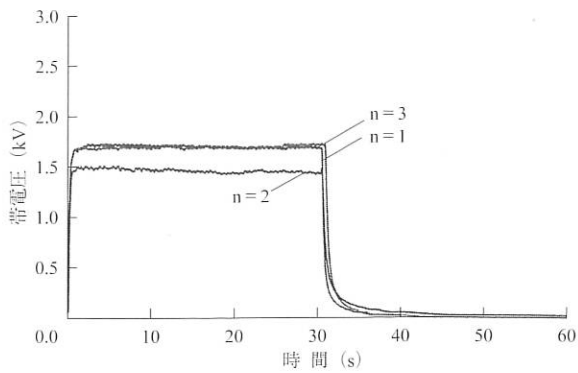


図12 ビオミセルBN-105を2.5%複合させているCOC製品の強制帯電荷減衰特性

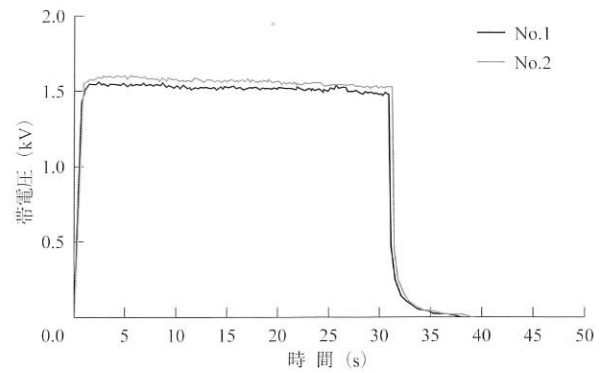


図13 ビオミセルBN-105を2.5%複合させているPET製品の強制帯電荷減衰特性

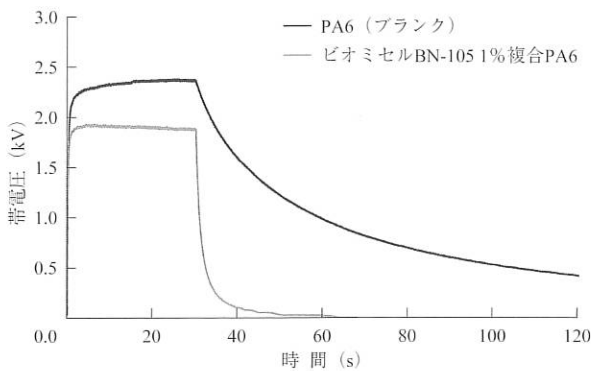


図14 ビオミセルBN-105を1%複合させているPA6製品の強制帯電荷減衰特性

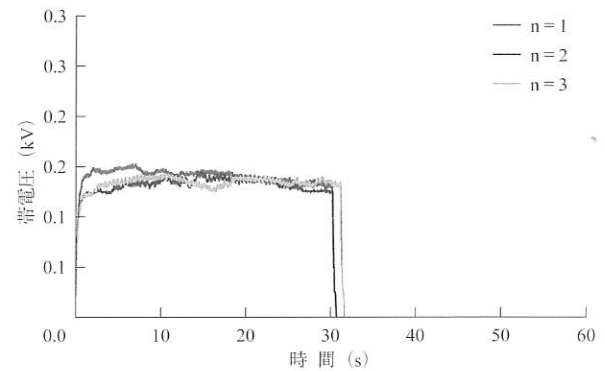


図15 ビオミセルBN-105を3%複合させているPP発泡製品の強制帯電荷減衰特性

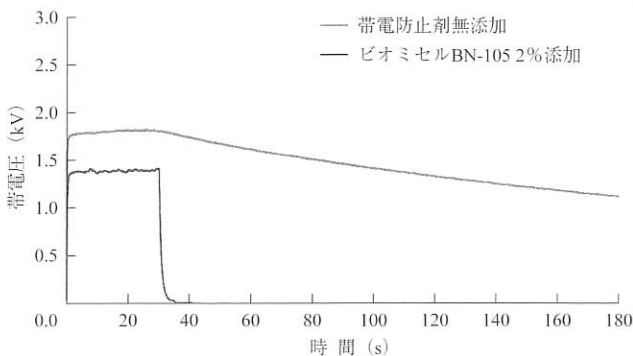


図16 ビオミセルBN-105を2%複合させているSBRシート製品の強制帯電荷減衰特性

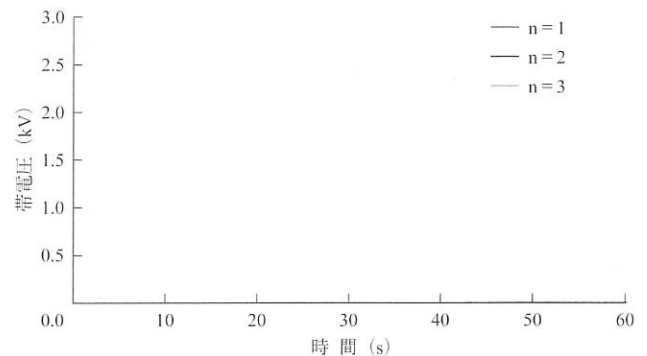


図17 ビオミセルBN-105によって完全無帯電状態を構築した炭酸カルシウム配合軟質PVC製品

さと汎用性が高いことの長所についてこれまで説明してきた。

ここでは、本商品が実際の使用の場でドナー・アクセプター系分子化合物として現す固有の特徴が付随性能として役立つ事例について述べる。

### 3.1 優れた熱安定性

「Bio-miscel BN-105」は半極性有機

ホウ素化合物とアミド連結基をもつ塩基性窒素化合物との1:1型結合体であるが、その組合せの中でN成分がB成分の炭化水素基のラジカル分解を抑制すると同時に、B成分がN成分の酸化劣化を防止する作用を行う。

そのために、300℃以上の高温でもプラスチック材料への練り込み加工が可能になる。

### 3.2 高安全性物質同士の結合体

B成分に対して15匹のマウスを使用してLD<sub>50</sub>値を求める試験を実施した結果、摂取限界の1.25g/kgにおいても死亡例が0であり、急性毒性は認められなかった。また、その同族物質を用いて3匹のウサギの目と耳に塗布した試験でも、異常が認められないとい



う結果を得ている。

一方、N成分についても急性毒性が低く、皮膚刺激性もほとんどないことが調べられており、現在、口中清浄剤用原料として用いられている。

従って、両成分がそれぞれの化学構造を保持して付加結合している分子化合物の「ビオミセルBN-105」もまた、安全性の高い内部練り込み型帯電防止剤として位置付けられる。

### 3.3 有害物を全く含まない商品

内部練り込み型帯電防止剤を検討する場合、特に電子機器に内蔵される機能物を保護する包装材料や輸送用品及び機器組立て用部品等に用いられるプラスチック製品類に対しては、機器の正常作動を害する恐れのある金属や好ましくない元素からなる有機物及び無機物を一切含有させない商品を選択して、複合化実験を行うということが必須条件である。

今回、一商品で多くのプラスチック製品類に対して優れた帯電荷漏洩性能を付与する実例を示した「ビオミセルBN-105」には、B成分の製造が中間生成物の呈する自触媒作用により首尾よく行われ、またN成分の製造も、末端アミノ基の塩基性雰囲気のもとに順調に行われるという反応の利点が双方にある。それにより、二つの成分を付加結合させて製造する「ビオミセルBN-105」も有害物質を全く含まない商品になるので、使用面での汎用性も大いに増してくる。

なお、本商品を上述の用途で実際に採用しているプラスチック製造業者側の分析でも有害物質が検出されないことが確認されており、更に、成形加工時のアウトガスの発生量も心配ないという結果も伝えられている。

### 3.4 抽出試験に合格する複合物

本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤が、プラスチック製品のマトリックス中で安定存在し

ている状態が維持されるかどうかを調べるために、「ビオミセルBN-105」を0.3%複合させているPEフィルムを試験体にして、食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）に則って、器具及び容器包装規格試験（合成樹脂）を実施した。

その結果、一般規格材質試験のカドミウム及び鉛、溶出試験の重金属、過マンガン酸カリウム消費量が限度内であり、しかも、個別規格である溶出試験でも、ヘプタン、20%エタノール、水、4%酢酸とともに蒸発残留物が限度内（5  $\mu$ g/ml以下）であった。

これにより、「ビオミセルBN-105」は溶媒の抽出力によって取り出すことが困難なほどポリエチレンマトリックスと強く複合した状態にあるということが認められる。

## おわりに

便利さとスピード感が必要度を定める大きな指標になっている今の人間社会では、これからも電子工学の進歩とそれに基づいた産業の発展に頼ることが多く、次々とまた、新製品や改良製品が登場してくることに異論がない。

一方、これまで豊富に存在していた天然資源の石油を精製して、必要な原料を選び出した後、計画生産によって重合させるか、又は一次加工した後に他の材料と重縮合もしくは重付加させて誘導したプラスチック成形物や合成繊維、合成ゴムなどの加工製品類を比較的安価に供給してきた高分子産業もまた、需要動向に従って製品構成を吟味しつつ新たな研究開発と製造を続けていくことは必定である。

そのような時、人間生活の停滞や産業活動の一時的な麻痺を起こさせる心配なく電子機器を正常稼働させるためには、まず、その近傍にあるプラスチック製品の方に高性能で信頼性のある静電気防止対策を施しておく必要があ

る。筆者はこの目的を果たすために、新開発のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤を多種類のプラスチックに複合させた試験体を製造した後、高電圧を印加して強制帯電させた電荷が再現性よく0Vまで減衰するかどうかを慎重に調べてきた。

なお、本報告では、主鎖中にメチレン基を有しないポリ四フッ化エチレン（PTFE）やシリコーン樹脂に対する試験例は示さなかったが、PTFEについては「ビオミセルBN-105」を複合させたPVDFを付帯させたり、シロキサン結合からなるシリコーン樹脂に対しては、「ビオミセルBN-105」で表面処理したシリカを複合させることなどでよい結果が得られている。

これらの試験例についても、機会があれば紹介したいと思っている。

## 参考文献

- 1) 後藤伸也, 細川泰徳, CMCテクニカルライブラリー 294 - 帯電防止材料の応用と評価, p.9 (シーエムシー出版, 2003).
- 2) 相根 弘, CMCテクニカルライブラリー 294 - 帯電防止材料の応用と評価, p.40 (シーエムシー出版, 2003).
- 3) 浜中博義, 新界面活性剤の総合技術資料集, “帯電防止剤,” p.700 (経営開発センター, 1980).
- 4) 浜中博義, “電荷移動型ポロニウム,” プラスチックスエージ, **33** (5), 170 (1987).
- 5) 浜中博義, “ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の製造と性能の確認 (上),” プラスチックスエージ, **61** (9), 91 (2015).
- 6) 浜中博義, “ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の製造と性能の確認 (下),” プラスチックスエージ, **61** (10), 85 (2015).
- 7) H.Steinberg, D.L.Hunter, “Preparation and Rate of Hydrolysis of Boric Acid Esters,” *Industrial and Engineering Chemistry*, **49** (2), 174 (1957).
- 8) 浜中博義, “半極性有機ホウ素界面活性剤の研究,” 油化学, **29** (12), 893 (1980).