

制電PP製品への新技術紹介

ポリマーマトリックス中で呈する独特の存在状態とホール輸送作用に基づく電荷漏洩システムを利用した安全なドナー・アクセプターハイブリッド系帯電防止剤「ビオミセルBN-77」がPP容器を変身へ！！

平成24年7月吉日

株式会社 ボロン研究所, 所長 浜中 博義

info@boron-labo.co.jp

PPの特性と用途

PPは、PEと並んでポリオレフィンの代表であり、汎用性樹脂として様々な大型射出成型品から、フィルム、シート、袋等の押し出し成型品やボトルなどの中空成型品の元になる産業用、家庭用商品の製造原料として長年使用され、これまでに人間生活の広い範囲で役立つ物をたくさん産み出してきました。

特に小物商品では、PPが対薬品性に勝れていることから、食品、化粧品、医薬品、サプリメント等の包装容器にした時に安心感があり、低コストで加工性も良いので、恰好の材料になっています。

その上、今では普遍的になったチグラ-ナッタ触媒を用いる製造方法が生成物を選択的に立体特異性のアイソタクチックポリプロピレンとすることから、製品としての結晶性を高め、例えば、圧力をかけた条件下でも、100℃以上の温度で長時間使用に耐える強靱性を導き出し、一層、安心、安全感をもたらす有益な石油関連製品としてその利用が増して行きました。

PPを含めて、合成樹脂商品に対して静電気対策を行う必要性

PPは他のポリオレフィンと同じように炭素原子と水素原子とだけの共有結合によって作られている無極性の高分子化合物です。したがって、絶縁性の非常に高い材料になっています。

それ故に、PPを加工して製造する各商品では、通常、剥離や弱い摩擦だけで直ぐに帯電現象を起こし易く、いつも不衛生な塵埃を吸着させ、静電誘導によって、さらにそれを堆積させるということが少なからず繰り返されておりました。

このようにして発生する厄介な静電気は、単にPP商品の外観的価値を損ねるだけでなく、瞬間放電して人に電撃を与えることもあり、近くにある可燃性溶剤などに引火する危険性

を孕んでいるのです。

さらには、静電気が発生し易い条件や環境の中に長時間居続けると、血圧が上昇してくるという好ましくない傾向も以前から指摘されており、産業用商品や家庭用商品として幅広く使われているPP加工物に対しても、早くから静電気対策を講じる必要性が叫ばれておりました。

**PP商品の静電気対策を根本から行うために、
内部練込み型帯電防止剤の新メカニズムを構築する**

基本物性面では前述したように、PPは他の合成樹脂よりも安定性が良好であり、そのために、私達が身近に接している食品、化粧品、医薬品、サプリメント等の包装容器についても丈夫で良いものとして毎日使っているのですが、一つだけ、結晶性の高い状態をつくる主鎖間の引力の強さが原因で、静電気発生を抑制する手段として投入する内部練り込み型帯電防止剤が十分に効力を発揮し得ないという難点が研究開発の面で残っておりました。

そして、現時点では、食品容器については静電吸着した不潔な有機物および無機物系のチリ、ホコリが内容物に混入する懸念があり、化粧品容器では、絶えず不潔感を抱きながら中の品物を使っていました。

また、一層管理の厳しい医薬品、サプリメント容器では、異種物質の混入を気にするのは勿論のこと、品物の充填、包装を円滑、正確に行うためにも、有効性のある静電気対策を施したPP製包装容器の出現を待ち望んでおりました。

私共、ポロン研究所は、過去40年に亘っていろいろな角度から合成樹脂用帯電防止剤の研究、開発を行ってきましたが、ここに新たな使命として高分子合成研究の先人達が完成してくれた高品質なPP材料をターゲットにして、従来の内部練り込み型帯電防止剤の性能発現メカニズムの範疇以外のものを追及して見ようと考えました。

それで、ポリマーマトリックスの中に少量複合させて帯電防止効果を有効、かつ、再現性良く発揮させ、しかも、長期性能安定性を得るような電荷移動型分子化合物を開発することに力を注いでまいりました。

そして、他の合成樹脂商品では有効性が見られることのあった界面活性剤系帯電防止剤やポリマーブレンド系帯電防止剤とは違ったポリマーマトリックスでの存在状態を呈して、かつ、帯電荷を少量のうちから連続的に漏洩させる機能を持つ、新タイプのドナー・アク

セプターハイブリッド系内部練り込み型帯電防止剤の見本をつくり、PP樹脂に複合させて、実験室と現場で数種類の製品を製造して、帯電防止効果を調べました。

その結果、いずれも各個体毎の再現性が良く効果が現れており、また、引き続き行った保管時の長期性能確認試験でも、帯電防止効果を安定に示す信頼できるものが作られていることが判明しました。

以下に参考として対象物とするポリオレフィン等の絶縁性高分子化合物の内部を示したポリマーマトリックスの模式図（図1、）と合わせて、それぞれに異なる構造類別帯電防止剤のポリマーマトリックス中での存在状態を表した模式図（図2、図3、図4、）を示し、それぞれに関する性能発現メカニズムの特徴を概略にまとめました。

★、（別紙、関連参考模式図、図1～図4迄）を参照してください。

実例1、 基礎実験用PP射出成型板（5cm×9cm、厚さ1mm）について

基礎実験として、「バイオミセルBN-77」のPPに対する電気特性改質効果の有無を先ず厳密に確認するために、公立研究機関の協力のもとに、「バイオミセルBN-77」を0.6%、0.8%、および1.0%、PPに複合させたペレットを製造し、射出成型して得た標準試験片の表面抵抗率（ Ω ）を26℃、61%RHの室内温度、湿度条件で測定して、「バイオミセルBN-77」を複合させてないPP原体を射出成型した物（ブランク）と比較しました。

表1、 に抵抗率試験（直流500Vエレクトロメーター法）での測定結果を示しました。

* 基礎実験用バイオミセルBN-77複合PP射出成型板の表面抵抗率

試験品種	表面抵抗率（ Ω ）
PP原体での射出成型板（ブランク）	6.3×10^{16}
バイオミセルBN-77 0.6% 複合PP板	2.2×10^{10}
バイオミセルBN-77 0.8% 複合PP板	1.7×10^{10}
バイオミセルBN-77 1.0% 複合PP板	9.4×10^9

また、この測定に付随して、摩擦帯電性の有無も比較しましたが、ブランクが紙片を吸着して、剥離しない状態なのに対して、「バイオミセルBN-77」を複合させている3種のPP板はいずれも紙片の吸着が見られませんでした。

これにより、「バイオミセルBN-77」が結晶性の高いPPマトリックスの内部では、ほぼ理想的に安定存在しており、その中核のドナー・アクセプターハイブリッド構造部分で適格にホール輸送作用によって帯電させないPP成形物へと変化させている様子を伺うことができます。

実例2、工場生産している着色PP椅子成形品（幅40cm、高さ80cm、）について

「バイオミセルBN-77」を2%複合させたPPペレットを主体にして、顔料含有PPペレットと混ぜ、工場実機で高性能静電対策商品として、常時、生産している着色PP椅子成形品（写真1）について、成型直後から2年間、(株)三菱化学アナリテック社製ハイレスターUP-MCP-HT450型抵抗率計、および、シムコジャパン(株)ST-4型表面抵抗計、2機種にて追跡測定した結果を表2、に示しました。その結果BN-77複合商品は全て再現性良く、しかも長期安定性をもって、PPを絶縁体から半導体へと目標通り移行させています。

表2、「バイオミセルBN-77」、2%複合着色PP椅子の表面固有抵抗値の測定

測定条件 商品試料	表面固有抵抗値 (Ω/口)				
	成形直後 30℃、40%RH	1ヶ月経過 23℃、50%RH	1年経過 23℃、50%RH	2年経過 23℃、50%RH	2年経過 27℃、60%RH
BN-77を 複合しない椅子	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$
BN-77を 複合した緑色の 椅子	2.7×10^{12}	7.9×10^{10}	3.2×10^{10}	3.2×10^{10}	2.0×10^9
BN-77を 複合した青色の 椅子	3.0×10^{12}	1.0×10^{11}	4.0×10^{10}	3.2×10^{10}	2.0×10^9
BN-77を 複合した黄色の 椅子	2.5×10^{12}	7.9×10^{10}	3.2×10^{10}	3.2×10^{10}	2.0×10^9

5)

今まで、PPに15~20%投入してマトリックス全体を変化させることで電気特性を改質するポリマーブレンド系帯電防止剤（前記 図3）を含有させること以外には、静電気対策を行う手段が無く、コストアップでもその方法を用いるIC関連分野は別として、PPの基本物性を維持することが必須の、その他の分野では、依然、帯電現象を制御できない状態の商品を製造、販売しておりました。

丈夫で形状安定性に勝れているために多くの需要が有る着色PP椅子成形品についても同様で、ここで表面固有抵抗値を比較測定した旧来の椅子（BN-77の複合無し）も成形直後から綿ゴミ等が静電吸着し、1ヶ月後には、それがさらに堆積して色調にも影響を与えておりました。

そして、このような静電気対策を施していない椅子の立ち座りの繰り返しによって帯電し、蓄積する静電気が瞬間放電して石油に引火する危険な事実をTVで公開したことから、当ボロン研究所に対して業界からの技術援助依頼があり、PP原料に少量複合させるだけで商品を帯電の心配の無い半導体域の物とさせるドナー・アクセプターハイブリッド系内部練り込み型帯電防止剤の新メカニズムを使うことに決定したのです（写真2）。

この「バイオミセルBN-77」、2%複合着色PP椅子は国内だけでなく広く海外でも役立っています。



(写真1)

カラーPP椅子の数々



製造後 2年経過すると表面固有抵抗値が、 $10^9 \sim 10^{10} \Omega/\text{口}$ 位に推移する。

実例3、 無着色PP食品容器（内径11cm、高さ6cm）について

「バイオミセルBN-77」を10%複合したPPマスターペレットを原料PPと混合させて、「バイオミセルBN-77」の含有率1.5%になるように調整し、射出成型した無着色食品容器（写真2の上）と、従来製造のポリ衛協PL登録界面活性剤系帯電防止剤添加無着色容器とを比較しつつ、23℃、50%RHの標準条件で各商品試料の3部位について表面固有抵抗値を測定した結果を表3、に示しました。

表3、 帯電防止処理した無着色PP食品容器の表面固有抵抗値の測定

測定部位 商品試料	表面固有抵抗値（Ω/口）		
	側面部（その1）	側面部（その2）	底部
バイオミセルBN-77複合 無着色食品容器（試料1）	1.0×10^{11}	5.0×10^{10}	7.9×10^{10}
〃（試料2）	5.0×10^{10}	2.5×10^{10}	1.3×10^{12}
〃（試料3）	1.0×10^{12}	6.3×10^{11}	6.3×10^{11}
〃（試料4）	3.2×10^{11}	1.0×10^{12}	1.6×10^{12}
〃（試料5）	4.0×10^{11}	5.0×10^{11}	1.6×10^{12}

界面活性剤系帯電防止剤添加 無着色食品容器（試料6）	1.6×10^{13}	$> 10^{13}$	2.5×10^{13}
〃（試料7）	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$
〃（試料8）	1.0×10^{13}	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$
〃（試料9）	$> 10^{13}$	1.3×10^{13}	2.0×10^{13}
〃（試料10）	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$

従来の界面活性剤系帯電防止剤添加無着色容器が供試試料の5個ともに電気特性改質効果が弱く、しかも全く機能していない部分も所々有しているのに対して、ポリマーマトリックス中で単分散に近い形で安定して存在するドナー・アクセプターハイブリッド系帯電防止剤の「バイオミセルBN-77」を複合させて製造した無着色食品容器では供試試料は5個とも、全測定部位に亘って正しく、かつ、強力に電気特性を改質させていることがわかります。

なお、安全性に加えて、それ自体で電気伝導性を発揮する待望の機能材料として、「バイオミセルBN-77」がここにポリ衛協でPL確認登録物に認められたことから、今後の食品包装用プラスチック商品の静電気対策の信頼度が増し、同時に、衛生性もさらに高められるものと思われます。

実例 4、 黒色化粧品用容器（内径 6 cm、高さ 4 cm）について

「バイオミセルBN-77」を10%複合したPPマスターペレットを黒色顔料含有原料PPと混ぜ合わせて、「バイオミセルBN-77」を2.5%になるように調整し、射出成型した黒色化粧品容器（写真2の下）と、界面活性剤系帯電防止剤添加黒色化粧品容器、および、ポリマーブレンド系帯電防止剤添加黒色化粧品容器の3種類の商品試料を比較しつつ、成型後3ヶ月間、23℃、50%RHの標準条件に近いところに、各3検体を静置させ、それぞれの側面の2部位について表面固有抵抗値を測定した結果を表4、に示しました。

表 4、 帯電防止処理した黒色PP化粧品容器の表面固有抵抗値を測定

商品試料	表面固有抵抗値 (Ω/口)		
	1週間後	1ヶ月後	3ヶ月後
バイオミセルBN-77複合 黒色化粧品容器	3検体の6か所の部位が 全て改質されています 2.0×10 ¹² 3.2×10 ¹² 3.2×10 ¹² 1.0×10 ¹² 4.0×10 ¹² 3.2×10 ¹²	3検体の6か所の部位が 全て改質されています 6.3×10 ¹¹ 3.2×10 ¹¹ 5.0×10 ¹¹ 6.3×10 ¹¹ 3.2×10 ¹¹ 5.0×10 ¹¹	3検体の6か所の部位が 全て改質されています 2.5×10 ¹¹ 5.0×10 ¹¹ 3.2×10 ¹¹ 3.2×10 ¹¹ 3.2×10 ¹¹ 4.0×10 ¹¹
界面活性剤系帯電 防止剤添加 黒色化粧品容器	1検体の2部位が 5.0×10 ¹² と 4.0×10 ¹¹ を示し、 他の2検体4部位は 全て >10 ¹³	3検体の合計6部位 全て、 >10 ¹³	3検体の合計6部位 全て、 >10 ¹³
ポリマーブレンド 系帯電防止剤混合 黒色化粧品容器	3検体の合計6部位 全て、 >10 ¹³	3検体の合計6部位 全て、 >10 ¹³	3検体の合計6部位 全て、 >10 ¹³

前々から、化粧品製造業者、消費者共々、高級な化粧品容器であるPP商品が直ぐに帯電して空気中から綿ゴミを吸着し、不潔になる状態を気にしており、これまでに、静電気対策用として幾種類の構造もの内部練り込み型帯電防止剤を添加することが行われてきましたが、高結晶性樹脂の特性上、十分な性能を現す物が有りませんでした。

表4、から明らかなように、界面活性剤系帯電防止剤が性能の発現性に不安定さがあり、また、ポリマーブレンド系帯電防止剤がPPの基本物性を変化させない範囲での混合量で

8)

は全く効果を発揮し得ないのに対して当ポロン研究所のドナー・アクセプターハイブリッド系帯電防止剤の「ビオミセルBN-77」を複合して製造した黒色化粧品容器（写真2の下）は、複数の検体で万遍なく全体的に電気特性が改質されております。実際の摩擦帯電実験でも帯電現象が見られず、また、3ヶ月静置後の商品試料で他の2種の系を含む商品の色調が吸着物の影響でくすんでくるのに対して、依然高級品独特の清潔な黒光沢を呈したままになっており、満足感を持たれています。

（写真2、上） BN-77，を1.5%複合PP食品容器



表面固有抵抗値 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega / \square$

（写真2、下） BN-77，を2.5%複合したPP化粧品容器



表面固有抵抗値 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega / \square$

実例 5、 メタリック系PP医薬品・サプリメント容器の試験物（直径5 cm）について
「バイオミセルBN-77」を10%複合したPPマスターペレットをアルミニウム顔料含有原料PPと混合させて、「バイオミセルBN-77」を2,0%になるように調整し、射出成型したメタリック系医薬品・サプリメント容器用試験物8検体を無作為に各2枚を重ね合わせて、測定資料とし、23℃、50%RHの標準条件に24時間静置させた後、表側同士の組み合わせ試料と、裏側同志の組み合わせ試料の表面固有抵抗値を測定しました。測定結果を**表 5、**に示しました。

表 5、 メタリック系PP医薬品・サプリメント容器試験物の表面固有抵抗値の測定

測定部位 試験物	表面固有抵抗値 (Ω/口)	
	表側2枚の重ね合わせ	裏側2枚の重ね合わせ
バイオミセルBN-77複合 メタリックPP容器試験物2検体 (第1組)	5.0×10^{10}	4.0×10^{10}
々 (第2組)	4.0×10^{10}	5.0×10^{10}
々 (第3組)	1.6×10^{10}	2.0×10^{10}
々 (第4組)	1.6×10^{10}	2.5×10^{10}

実例 5、ではより厳密に静電気対策を講じる必要が有るPP医薬品・サプリメント容器に対しても新メカニズムに基づくドナー・アクセプターハイブリッド系内部練り込み型帯電防止剤の「バイオミセルBN-77」の使用を画すべく、電気特性改質実態の各成形物間の再現性の確認と、それぞれの成形物の表部と裏部に差異の無い安定性の確認を行ったのですが、表 5、から測定結果が全て通電の心配も帯電の心配も生じさせない 10^{10} Ω/口の半導体域にあることを認識し、ここに、自信を以って業界の製造業者の人達に推奨したいと思っております。

公 的 資 料 等 に 基 付 く 考 察

—— [バイオミセルBN-77] の利点 ——

現在まで、イオン物質より非イオン物質の方が安全物であるという観点からノニオン界面活性剤の幾つかの物が選ばれて、食品包装用プラスチックの内部練り込み型帯電防止剤として長年使用されてきました。

しかしながら、正直なところ非イオン物質自体には電気伝導性が殆ど無いので、内部機能を用いて対象とするプラスチック商品の帯電現象を制御することができず、従って、静電気対策の面で満足な結果を得るまでには至っておりませんでした。

当ボロン研究所は過去から40年に亘って、合成樹脂用帯電防止剤の合成並びに応用研究に一貫して携わってきたことと、その傍ら、常に目や、皮膚刺激性等安全性確認を注意深く行ってきたことをポリオレフィン等衛生協議会に認めてもらい、食品包装用プラスチックへの複合化を検討していた安全重視型ドナー・アクセプター系内部練り込み型帯電防止剤の新商品「バイオミセルBN-77」がPL確認登録（〔B〕NM-36297）されました。

この「バイオミセルBN-77」は関係業界の期待を担う、それ自体が電気伝導性を発揮する分子化合物で、強い極性基を持つ構造になっているのですが、それにも拘らず、前述したように無極性高分子化合物中に安定に存在し続けるという願っても無い特徴を有しております。

この利点は、食品、添加物等の規格基準（昭和34年度厚生省告示第370号）試験で、PE, PPフィルム共に100℃を超える条件での使用にも問題が無いという成積書によって証明されています。

また、容器として気になる衝撃強度の点についても原体製造会社の専門分析機関で調べておりますが、「バイオミセルBN-77」を複合して成形したPP商品のアイゾット衝撃強度が未複合商品より向上するという好ましい結果を得ております。 以上

以下にそれらの資料を添付しました。

- 1)、PL確認登録証
- 2)、食品包装安全検査報告書
- 3)、破壊試験報告書