



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월12일
 (11) 등록번호 10-0877638
 (24) 등록일자 2008년12월30일

(51) Int. Cl.
C09K 3/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7014591
 (22) 출원일자 2003년11월10일
 심사청구일자 2007년04월23일
 번역문제출일자 2003년11월10일
 (65) 공개번호 10-2004-0002948
 (43) 공개일자 2004년01월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/013002
 국제출원일자 2002년04월22일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/92719
 국제공개일자 2002년11월21일
 (30) 우선권주장
 60/289,964 2001년05월10일 미국(US)
 09/992,879 2001년11월05일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO 01-25326
 EP 0 690 338
 US 5 362 613

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
사부, 패트리시아, 엠.
 미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
 스33427
라만나, 윌리엄, 엠.
 미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
 스33427
클룬, 토마스, 피.
 미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
 스33427
 (74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이영재

(54) 폴리옥시알킬렌 암모늄염 및 그의 정전기 방지제로서의용도

(57) 요약

본 발명은 폴리옥시알킬렌 암모늄 이미드 또는 메티드 염, 및 그의 정전기 방지제로서의 용도를 제공한다. 다른 실시양태에서는 상기 염을 포함하는 용품, 및 상기 염을 제조하고 이용하는 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

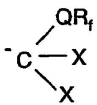
청구항 1

- (a) 하기 화학식 A 및 B 중 어느 하나로 표시되는 음이온; 및
- (b) 양이온성 질소 중심에 결합된 폴리옥시알킬렌 잔기를 갖는 양이온을 포함하는 정전기 방지제.

<화학식 A>



<화학식 B>



(식 중,

R_f는 각각 독립적으로 시클릭 또는 비시클릭의 포화 또는 불포화 플루오르화 알킬 또는 아릴기이고,

Q는 독립적으로 SO₂ 또는 CO 연결기이고,

X는 QR_f, CN, 할로젠, H, 알킬, 아릴, Q-알킬 및 Q-아릴로 구성된 군으로부터 선택되며,

인접한 2개의 R_f기들이 연결되어 고리를 형성할 수 있음)

청구항 2

제1항에 있어서, R_f기가 퍼플루오로알킬기인 정전기 방지제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 양이온이 모노-암모늄, 디-암모늄 또는 트리-암모늄 화합물인 정전기 방지제.

청구항 4

절연 물질 및 제1항에 따른 정전기 방지제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 사진 필름, x-선 필름, x-선 스크린, 직물, 섬유, 전자 부품, 전자 패키징 (electronic packaging), 콤팩트 디스크, 성형 제품 또는 발포 제품으로 이루어진 군으로부터 선택된 정전기 방지 용품.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 절연 물질이 합성 물질, 비단, 양모, 가죽, 셀룰로스 물질 또는 단백질성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 사진 필름, x-선 필름, x-선 스크린, 직물, 섬유, 전자 부품, 전자 패키징, 콤팩트 디스크, 성형 제품 또는 발포 제품으로 이루어진 군으로부터 선택된 정전기 방지 용품.

청구항 7

- (a) 제1항의 정전기 방지제;
- (b) 절연 물질; 및

(c) 친수성 콜로이드 결합체 중에 분산된 은 할라이드 에멀전을 포함하는 감광성 사진 재료.

청구항 8

(a) (i) 제1항의 정전기 방지제와,
 (ii) 절연 물질
을 배합하는 단계; 및
(b) 생성된 배합물을 용융 가공하는 단계를 포함하는, 정전기 방지용 조성물의 제조 방법.

청구항 9

(a) (i) 제1항의 정전기 방지제,
 (ii) 절연 물질, 및
 (iii) 열경화성 중합체, 세라머 (ceramer), 또는 상기 중합체 또는 세라머의 반응성 전구체를 배합하는 단계; 및
(b) 생성된 배합물을 경화시키는 단계를 포함하는, 정전기 방지용 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제1항의 정전기 방지제를 포함하는 국소 처리용 조성물을, 절연 물질의 표면 중 일부 또는 전부에 도포하는 단계를 포함하는, 정전기 방지용 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, R_1 가 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 사슬 내의 또는 말단 헤테로원자를 함유하는 플루오르화 알킬 또는 아릴기인 정전기 방지제.

청구항 12

제7항에 있어서, (d) 상기 에멀전을 위한 하나 이상의 보호층을 더 포함하는 감광성 사진 재료.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 정전기 방지 물질 또는 정전기 방지제에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 폴리옥시알킬렌 암모늄 이미드 및 메티드 염, 및 이들의 정전기 방지제로서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 정전기 방지 물질 또는 정전기 방지제는 정전기 또는 정전하를 소실시키는 데 사용된다. 정전기 대전의 증강은 다수의 산업 용품 및 재료를 가공하고 사용하는 데 있어서의 다양한 문제점과 관련되어 있다. 정전기 대전은 물질들이 서로 붙게하거나 서로 반발하게 할 수 있다. 또한, 정전기 대전의 증강은 물체에 오물 및 먼지가 붙게하여, 제작상의 문제점 및 오염 문제를 유발할 수 있으며, 제품의 성능을 손상시킬 수 있다.

<3> 또한, 절연체로부터의 갑작스런 정전기 방전은 심각한 문제점을 유발할 수도 있다. 사진 필름에 있어서, 이러한 방전은 필름을 흐릿하게 하고 인위적 구조물이 나타나게 할 수 있다. 인화성 물질이 존재하는 경우, 정전기 방전은 또한 점화원으로서 작용하여 화재 및(또는) 폭발을 초래할 수 있다.

<4> 최신 전자 장치는 정전기 방전에 의해 영구적으로 극심한 손상을 입기 때문에, 정전기 대전은 전자 산업에 있어서의 특별한 문제점이다. 절연체에서의 정전기 대전 증강은 매우 통상적인 현상이며, 습도가 낮은 조건 하에서 또는 액체나 고체가 서로 접촉하여 이동하는 경우 (마찰대전; tribocharging)에 문제점을 유발한다.

<5> 정전기 대전 증강은 재료의 전기 전도도를 증가시킴으로써 제어할 수 있다. 이는 이온 전도도 또는 전기 전도도를 증가시킴으로써 달성할 수 있다. 현재, 정전기 축적을 제어하는 가장 통상적인 수단은 수분 흡착을 통해 전기 전도도를 증가시키는 것이다. 이는 통상적으로 주변 공기에 수분을 첨가하거나 (습윤화), 또는 일반적으로 습윤제라 불리는 흡습성 정전기 방지제 (이는 대기의 수분을 흡착시켜 효과를 나타내기 때문임)를 사용함으로써 달성된다. 대부분의 정전기 방지제는 정전기 대전이 증강될 때 정전하를 소실시킴으로써 작동한다. 따라서, 정전기 붕괴율 및 표면 전도도는 정전기 방지제의 효과성을 측정하는 통상적인 수단이다.

<6> 정전기 방지제는 표면에 도포 (외부용 정전기 방지 물질)되거나, 또는 다른 절연 물질의 벌크 내에 혼입 (내부용 정전기 방지 물질)될 수 있다. 내부용 정전기 방지 물질은 통상 플라스틱과 같은 중합체에 사용된다. 일반적으로, 내부용 정전기 방지제는 (1) 용융 가공시 용융된 중합체에 직접 혼합되는 부류; (2) 중합체 용액에 혼합되어 코팅 및 건조되는 부류; 또는 (3) 단량체에 용해 (용매의 존재 또는 부재 하에)된 후 중합되는 부류의 3가지 부류 중 하나에 속한다.

<7> 공지의 정전기 방지제로는 유기 아민 및 아미드, 지방산의 에스테르, 유기산, 폴리옥시에틸렌 유도체, 다가 알콜, 금속, 카본블랙, 반도체, 및 다양한 유기 및 무기 염을 비롯한 광범위한 화합물 부류가 포함된다. 또한, 다수의 계면활성제도 포함되며, 이는 본래 중성 또는 이온성일 수 있다.

<8> 다수의 저분자량 중성 정전기 방지 물질은 충분히 높은 증기압을 갖기 때문에, 고온에서는 증발을 통한 재료 손실이 발생하므로 고온 (예를 들어, 중합체 용융 가공)에서 사용하기에 적합하지 않다. 다수의 다른 중성 정전기 방지 물질은 중합체 용융 가공 및 기타 고온 가공 조건에서 기능을 나타낼만큼 열 안정성이 충분하지 않다.

<9> 다수의 비금속성 정전기 방지 물질은, 전하 소실을 위해 수분의 흡착 및 전도에 의존하는 습윤제이다. 따라서, 대기 중의 습도가 낮은 경우에 이들의 효과성은 통상 저하된다. 또한, 다수의 이들 정전기 방지제가 수용성이

기 때문에, 재료를 수분에 노출 (예를 들어, 세척)시키면 용이하게 제거되므로 내구성이 좋지 않다.

<10> 무기, 유기 및 플루오로유기 음이온의 금속염도 특정 중합체 조성물에서의 정전기 방지제로서 유용하다. 비용 및 독성의 관점에서, 그리고 알칼리 금속 양이온 (특히, 리튬)의 물에 대한 높은 친화도 때문에, 알칼리 금속염이 가장 통상적으로 사용된다. 그러나, 대부분의 금속염은 폴리프로필렌, 폴리에스테르 및 폴리카르보네이트와 같이 극성이 중간 내지 낮은 중합체와 상용성이 없다. 이러한 상용성 부재는 정전기 방지 물질의 성능을 부적절하게 하고(하거나), 물리적 성질을 허용불가능한 정도로 저하시키거나, 또는 마무리 처리된 중합체 용품의 투명도를 허용불가능한 정도로 저하시킬 수 있다. 결국, 내부용 정전기 방지제로서 금속염을 사용하는 것은, 일반적으로 극성이 높고(높거나) 친수성이 높은 중합체 매트릭스로 제한된다.

<11> 대체로 사진 용도에서는 정전기 방지제를 선택함에 있어 부가의 성능 기준이 있다. 예를 들어, 정전기 방지제는 바람직하게는 사진의 품질 (예컨대, 감도, 흐릿함, 콘트라스트), 화상의 품질 (예컨대, 조도 (graininess), 선명도), 화학적 가공성, 및 코팅 품질에 악영향을 주지 않아야 하고, 사진의 보관시 장기간 동안 정전기 방지 능력이 손실되지 않아야 한다.

<12> 미국 특허 제4,975,363호에는 플루오르화 유기 염인 정전기 방지제가 개시되어 있다. 이 염은 폴리옥시아킬렌 아민 화합물과 플루오르화 유기산 화합물의 반응 생성물이다. 플루오르화 유기산 화합물은 퍼플루오로알칸술폰 산이다.

<13> 퍼플루오로옥탄술폰닐 플루오라이드 (POSF)에서 유도된 정전기 방지제는 환경에서 오래 잔존하거나, 또는 궁극적으로 다른 퍼플루오로옥틸-함유 화합물로 분해된다. 특정 퍼플루오로옥틸-함유 화합물은 생물체에서의 생체 제거율이 낮은 경향이 있으며, 또한 환경에서 오래 잔존한다는 것이 보고된 바 있다. 이러한 경향은 몇몇 플루오로 화합물에 대한 잠재적 금심으로 언급되고 있다 (예를 들어, 미국 특허 제5,688,884호 (Baker et al.) 참조). 정전기 방지 물질 및 그의 분해 생성물을 환경에 도입시키는 것은, 정전기 방지 물질 자체의 사용과 관련된 스트림으로부터 발생하거나, 또는 그의 제조시 생겨난 폐 스트림/배출물로부터 발생할 수 있다. 그 결과, 원하는 정전기 방지 특성을 제공하는 데 효과적이며 신속로부터 보다 신속하게 제거되는 불소-함유 조성물에 대한 요구가 존재하는 실정이다.

<14> 따라서, 열 안정성, 소수성, 낮은 휘발성, 금속 및 전자 부품에 대한 낮은 부식성, 내구성, 및 중합체 상용성이 우수한 균형을 나타내고, 넓은 범위의 습도 수준에 걸쳐 다양한 절연 물질에 양호한 정전기 방지 성능을 부여할 수 있으며, 생물체로부터 보다 신속하게 생체제거되는 정전기 방지제에 대한 요구가 남아있는 실정이다.

<15> <발명의 개요>

<16> 본 발명은 이미드 및 메티드 염, 및 이들의 정전기 방지제로서의 용도를 제공한다. 유리하게는, 본 발명의 염 또는 정전기 방지제가 탁월한 표면 활성, 전도도 및 발포성을 갖고, 정전기 방지제로서 사용시 물리적 및 화학적으로 안정한 음이온을 포함한다. 그러나, 본 발명의 염은 환경에서 점진적으로 분해되며, 퍼플루오로옥탄 술포네이트 정전기 방지제보다 더 신속하게 생체제거될 가능성이 높은 것으로 기대된다. 또한 본 발명의 염은, 전기화학적 플루오르화 (ECF)에 의해 비교적 낮은 수율로 제조되는 C₈F₁₇SO₂F (POSF)로부터 유도된 정전기 방지 물질에 비해, CF₃SO₂F 및 C₄F₉SO₂F와 같은 저비용의 중간체로부터 제조될 수 있다.

<17> 본 발명은

<18> (a) 하기 화학식 A 및 B 중 어느 하나로 표시되는 하나 이상의 음이온; 및

<19> (b) 하나 이상의 양이온성 질소 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시아킬렌 잔기를 갖는 하나 이상의 양이온

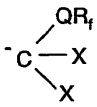
<20> 으로 구성된 염을 포함하는 정전기 방지제를 포함한다.

화학식 A



<21>

화학식 B

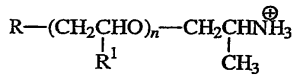


<22>

<23> (식 중, R_f는 각각 독립적으로, N, O 및 S와 같은 사슬 내의 ("사슬 중") 또는 말단 헤테로원자를 함유 (예를 들어, -SF₄-, -SF₅-)할 수 있는 시클릭 또는 비시클릭의 포화 또는 불포화 플루오르화 알킬 또는 아릴기이고; Q는 독립적으로 SO₂ 또는 CO 연결기이고; X는 QR_f, CN, 할로젠, H, 알킬, 아릴, Q-알킬 및 Q-아릴로 구성된 군으로부터 선택되며; 인접한 2개의 임의 R_f기들이 연결되어 고리를 형성할 수 있음).

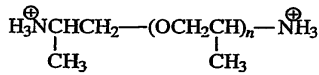
<24> 상기 양이온은, 바람직하게는 하기 화학식 I 내지 VII 중 어느 하나로 표시되는 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물이다:

화학식 I



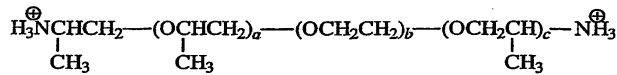
<25>

화학식 II



<26>

화학식 III



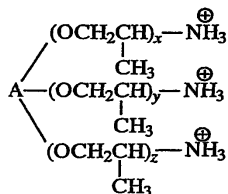
<27>

화학식 IV



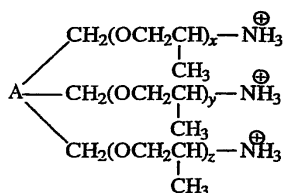
<28>

화학식 V



<29>

화학식 VI



<30>

화학식 VII



<31>

<32>

(상기 식들 중, R은 치환될 수 있는 알콕시기이고; R¹은 수소 원자 또는 알킬 (예를 들어, 메틸, 에틸 또는 프로필)기이고; n은 3 내지 50의 정수이고; b는 5 내지 150의 정수이고; a 및 c는 동일하거나 상이하며 각각 0 내지 5의 정수이되, a+c는 2 내지 5의 정수이고; A는 CH≡, CH₃C≡, CH₃CH₂C≡ 또는 $\begin{matrix} | \\ -CH_2-CH-CH_2- \end{matrix}$ 기이고; x, y 및 z는 동일하거나 상이하며 1 내지 30의 정수이되, x+y+z≥5이고; POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 ((CH₂)_mCH(R⁴)O)로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m과 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)인 R⁴를 갖고; R²는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유할 수 있는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이고; R³은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유할 수 있는 수소, 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이며; d는 1 내지 4의 정수임).

<33>

본 발명의 정전기 방지제는 첨가제로서 (블렌드의 일부 또는 내부용 정전기 방지 물질로서) 또는 코팅으로서 (국소 처리 또는 외부용 정전기 방지 물질로서) 사용되어, 중합체나 기타 절연 물질에 정전기 방지 특성을 부여할 수 있다.

<34>

본 발명의 다른 측면은, 본 발명의 정전기 방지제를 포함하는 섬유, 직물, 필름 (x-선 필름 또는 사진 필름), x-선 스크린, 전자 부품, 전자 패키징 (electronic packaging), 콤팩트 디스크, 성형 제품 또는 발포 제품과 같은 용품에 관한 것이다.

<35>

본 발명의 또다른 측면은 본 발명의 정전기 방지제와 절연 물질의 블렌드 (예를 들어, 용융 블렌드)에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

<38>

본 발명은 이미드 및 메티드 염, 및 이들의 정전기 방지제로서의 용도에 관한 것이다. 정전기 방지제 및 정전기 방지 물질은 본원에서 상호 교환하여 사용할 수 있다. 정전기 방지제는 바람직하게는 높은 이온 전도도, 유기 매질에서의 양호한 전도도, 양호한 안정성, 및 양호한 발포성을 제공한다. 유리하게는, 본 발명의 염이 상기 모든 특성을 나타낸다. 또한, 본 발명의 특정 염은 다른 공지의 퍼플루오르화 정전기 방지 물질에 비해 보다 신속하게 생체제거될 것으로 기대된다. 따라서, 본 발명의 특정 염은 우수한 환경적 특성을 갖는 것으로 기대된다.

<39>

시판되는 통상의 제품은 비교적 짧은 시간에 걸쳐 안정하지만, 본 발명의 이미드 및 메티드 정전기 방지 물질은 환경에서 발견되는 생물학적, 열적, 산화적, 가수분해적 및 광분해적 조건에 장기간 노출시 다양한 분해 생성물로 점진적으로 분해될 것이다. 예를 들어, 비스(퍼플루오로부탄술포닐)이미드 음이온 잔기를 포함하는 조성물은 서서히, 그러나 궁극적으로는 퍼플루오로부탄술포네이트 염 (즉, C₄F₉SO₃⁻의 염)으로 분해될 것으로 기대된다. 놀랍게도 퍼플루오로부탄술포네이트는, 칼륨염의 형태로 시험했을 때 퍼플루오로헥산술포네이트보다 더 신속하게, 그리고 퍼플루오로옥탄술포네이트보다 훨씬 더 신속하게 신체로부터 제거된다는 것이 밝혀졌다.

<40>

"블렌드"는 본원에서 하나 이상의 정전기 방지 물질과 하나 이상의 절연 물질 또는 절연 물질의 반응성 전구체 (예를 들어, 단량체, 경화성 다량체 또는 경화성 중합체)와의 혼합물로서 정의된다.

<41>

"국소 처리"는 본원에서 하나 이상의 정전기 방지 물질이 처리가 수행된 절연 물질 또는 기관의 표면에, 통상적으로는 용매 또는 분산제 중에서 도포되는 것으로서 정의된다.

<42>

본 발명의 염은 하나 이상의 이미드 또는 메티드 음이온, 및 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 암모늄 양이온을 갖는다.

<43> 음이온

<44> 본 발명의 음이온은 플루오르화 이미드 또는 메티드 음이온이다. 바람직하게는 음이온이 카르보닐-술폰일 이미드, 디-술폰일 이미드 또는 트리술폰일 메티드이며, 보다 바람직하게는 음이온이 디-술폰일 이미드이다.

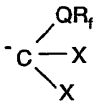
<45> 본 발명의 플루오르화 음이온은 하기 화학식 A 및 B 중 어느 하나로 표시된다:

<46> <화학식 A>



<47>

<48> <화학식 B>



<49>

<50> (식 중, R_f는 각각 독립적으로, N, O 및 S와 같은 사슬 내의 ("사슬 중") 또는 말단 헤테로원자를 함유 (예를 들어, -SF₄⁻, -SF₅⁻)할 수 있는 시클릭 또는 비시클릭의 포화 또는 불포화 플루오르화 알킬 또는 아릴기이고; Q는 독립적으로 SO₂ 또는 CO 연결기이고; X는 QR_f, CN, 할로젠, H, 알킬, 아릴, Q-알킬 및 Q-아릴로 구성된 군으로부터 선택되며; 인접한 2개의 임의 R_f기들이 연결되어 고리를 형성할 수 있음).

<51> R_f가 CO에 부착되는 경우, R_f는 1 내지 7개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖고; R_f가 SO₂에 부착되는 경우, R_f는 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

<52> 바람직한 X기는 QR_f이며, 여기서 Q는 SO₂인 것이 가장 바람직하고 R_f는 퍼플루오로알킬기인 것이 가장 바람직하다.

<53> 블렌드 조성물 및 도포에 바람직한 음이온으로는 비스(퍼플루오로알칸술폰일)이미드 및 트리스(퍼플루오로알칸술폰일)메티드가 있으며, 보다 바람직한 것은 비스(퍼플루오로알칸술폰일)이미드이다. 국소 처리용 조성물 및 도포에 바람직한 음이온은 퍼플루오르화된 것으로, 모든 X가 QR_f이다. 보다 바람직하게는, 모든 Q가 SO₂이다. 가장 바람직하게는, 음이온(들)이 비스(퍼플루오로알칸술폰일)이미드이다.

<54> 음이온은 완전히 플루오르화 (즉, 퍼플루오르화)될 수도, 또는 (그의 유기 부분 내에서) 부분적으로 플루오르화될 수도 있다. 바람직한 플루오르화 유기 음이온으로는 고도로 플루오르화된 알칸술폰닐기 (즉, 퍼플루오로알칸술폰닐기) 또는 부분적으로 플루오르화된 알칸술폰닐기 (여기서, 불소가 결합하지 않은 탄소와 결합된 치환기는 술폰닐기와 직접 결합한 탄소 원자 이외의 탄소 원자에 결합하며, 바람직하게는 불소가 결합하지 않은 탄소와 결합한 모든 치환기가 술폰닐기로부터 탄소 원자 2개를 초과하여 떨어진 탄소 원자에 결합함)를 하나 이상 포함하는 것이 있다.

<55> 바람직하게는, 음이온이 약 80% 이상 플루오르화된 (즉, 음이온의 탄소-결합 치환기 중 약 80% 이상이 불소 원자임). 보다 바람직하게는, 음이온이 퍼플루오르화된 (즉, 완전히 플루오르화되며, 모든 탄소-결합 치환기가 불소 원자임). 바람직한 퍼플루오르화 음이온을 비롯한 음이온은 질소, 산소 또는 황과 같은 사슬화 (즉, 사슬 내) 또는 말단 헤테로원자를 하나 이상 함유할 수 있다 (예를 들어, SF₅ 또는 SF₄).

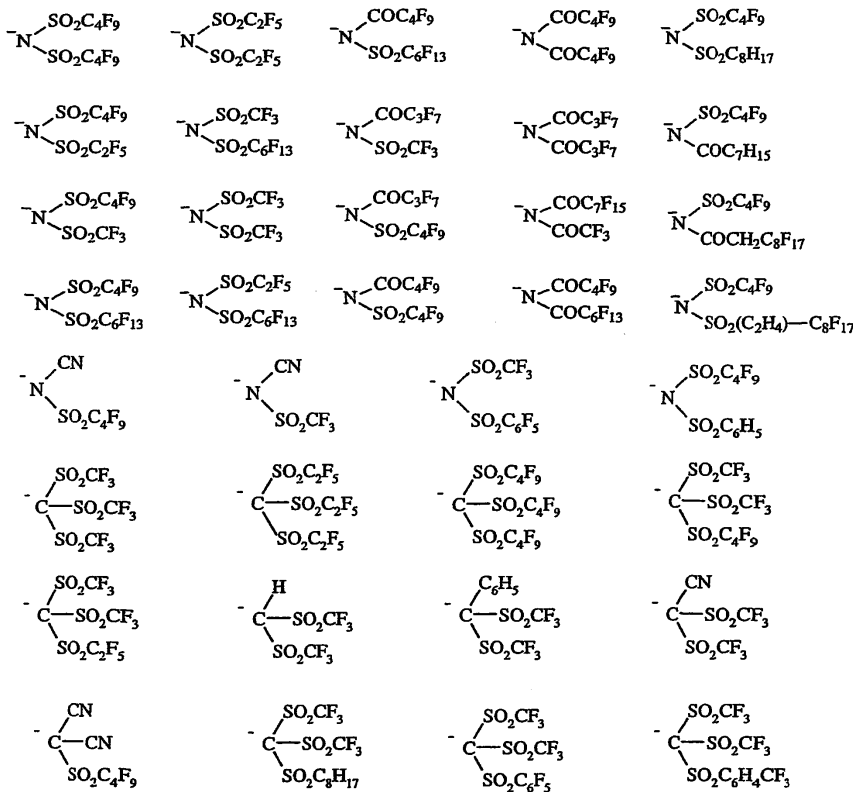
<56> 바람직하게는, 본 발명의 플루오르화 이미드 음이온이 카르보닐-술폰일 이미드 또는 디술폰일 이미드이며, 보다 바람직하게는 플루오르화 이미드 음이온이 디-술폰일 이미드이다. 바람직하게는, 본 발명의 플루오르화 메티드 음이온이 트리술폰일 메티드이다.

<57> 본 발명의 특히 유용한 이미드 및 메티드 음이온은, 모든 X기가 QR_f일 때, 모든 Q가 술폰닐기이며 모든 R_f가 퍼플루오로알킬기 (예를 들어, 비스(퍼플루오로알칸술폰일)이미드 및 트리스(퍼플루오로알칸술폰일)메티드)이다.

<58> 본 발명의 이미드 및 메티드 음이온은 일관능성 또는 이관능성 음이온 (예를 들어, 사슬 1개 당 2개의 음이온

중심)일 수 있지만, 바람직하게는 일관능성이다.

<59> 적합한 음이온으로는 하기의 것들이 있으나, 이것으로 한정되지는 않는다.



<60>

<61> 디-술포닐 이미드는, 당업계에 공지되고 미국 특허 제5,874,616호 및 제5,723,664호, 및 남아프리카 공화국 특허 제ZA 9804155호에 기재된 방법을 이용하여 퍼플루오로알칸술포닐 할라이드로부터 제조할 수 있다. 일반적으로, 이 음이온은 $2\text{R}_f\text{SO}_2\text{X}$ (X는 할로젠임)를 Et_3N (또는 유사한 염기)의 존재하에 NH_3 와 반응시킴으로써, 또는 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{X}$ 를 Et_3N (또는 유사한 염기)의 존재하에 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NH}_2$ 와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<62> 플루오르화된 혼합 술포닐 카르보닐 이미드는, 문헌 [Yu. L. Yagupolskii et al.; Russ. J. Org. Chem., 35, 1, 1999, pp. 22-25]에 기재된 바와 같이 $\text{Na}^+ \text{NH}(\text{SO}_2\text{R}_f)^-$ 와 같은 퍼플루오로알칸술포나미드 염을 트리플루오로아세트산 무수물 및 고급 동족체와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 술포닐카르보닐 이미드를 제조하는 다른 방법은 문헌 [Ye et al., J. Fluorine Chem., 81,2,1997, pp. 193-196], [L. M. Yagupolskii et al., Russ. J. Org. Chem., 35,1,1999, pp. 22-25] 및 [Zh. Org. Khim., 35,1, 1999, pp. 29-32]에 기재되어 있다.

<63> 퍼플루오르화 디카르보닐 이미드는, 미국 특허 제2,701,814호에 기재된 바와 같이 퍼플루오르화된 산 무수물 ($\text{R}_f\text{COOCOR}_f$)을 퍼플루오르화된 카르복스아미드 (R_fCONH_2)와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 이들 디카르보닐 이미드를 제조하는 다른 경로는 미국 특허 제2,701,814호, 및 문헌 [J. A. Young et al., J. Amer. Chem. Soc., 82,1960, pp. 4553-4556], [dePasquale, J. Fluorine Chem., 8,1976, pp. 311, 316, 318, 320] 및 [S. A. Mazalov et al., J. Gen. Chem., USSR (영문 번역), 36,1966, pp. 1344-1350]에도 기재되어 있다.

<64> 하나의 플루오르화 알킬기와 하나의 탄화수소 알킬기를 포함하는 혼성 이미드의 제법은 미국 특허 제5,502,251호에 기재되어 있다.

<65> 시아노-치환된 이미드 및 메티드의 제법은 미국 특허 제6,294,289호 및 제5,446,134호에 기재되어 있다.

<66> 다른 플루오르화 메티드 음이온의 제법은 미국 특허 제5,446,134호, 제5,273,840호, 제5,554,664호, 제5,514,493호, 및 문헌 [Turowsky & Seppelt, Inorg. Chem., 27, 2135-2137 (1988)]에 기재되어 있다.

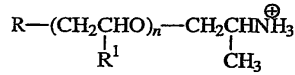
<67> 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물

<68> 본 발명에서, 양이온은 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물이다. 이러한 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물은 일관능성

또는 다관능성 양이온일 수 있다. 이러한 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물은 폴리옥시알킬렌 (POA) 사슬의 말단에 결합된 암모늄기를 함유한다. 폴리옥시알킬렌 사슬은 통상 프로필렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 또는 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 혼합물을 기재로 한다. 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물은 분자량 범위가 약 200 내지 약 10,000인 모노-암모늄, 디-암모늄 및 트리-암모늄 화합물을 포함한다.

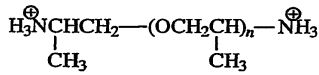
<69> 특히 대표적인 폴리옥시알킬렌 암모늄 양이온은 하기 화학식 I 내지 VII로 표시되는 것들이다:

<70> <화학식 I>



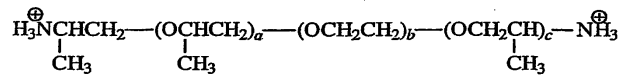
<71>

<72> <화학식 II>



<73>

<74> <화학식 III>



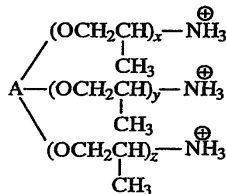
<75>

<76> <화학식 IV>



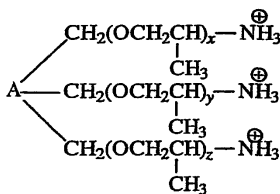
<77>

<78> <화학식 V>



<79>

<80> <화학식 VI>



<81>

<82> <화학식 VII>



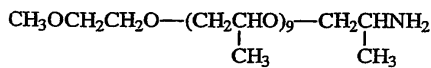
<84> (상기 식들 중, R은 치환될 수 있는 알콕시기이고; R¹은 수소 원자 또는 알킬 (예를 들어, 메틸, 에틸 또는 프로필)기이고; n은 3 내지 50의 정수이고; b는 5 내지 150의 정수이고; a 및 c는 동일하거나 상이하하며 각각 0 내

지 5의 정수이되, a+c는 2 내지 5의 정수이고; A는 CH≡, CH₃C≡, CH₃CH₂C≡ 또는 $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ 기이고; x, y 및 z는 동일하거나 상이하하며 1 내지 30의 정수이되, x+y+z≥5이고; POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록

공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^4)O)$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m 과 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)인 R^4 를 갖고; R^2 는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유할 수 있는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이고; R^3 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유할 수 있는 수소, 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이며; d 는 1 내지 4의 정수임).

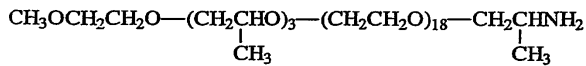
<85> 본 발명의 양이온에 대한 전구체로서 유용한 폴리옥시알킬렌 아민 화합물의 예는 하기 예시된다. 폴리옥시알킬렌 잔기에 대한 반복 단위의 개수는 근사값이다.

화학식 1



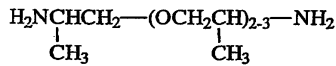
<86>

화학식 2



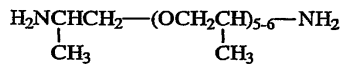
<87>

화학식 3



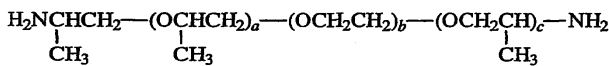
<88>

화학식 4



<89>

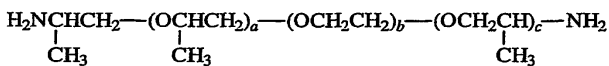
화학식 5



<90>

<91> (식 중, b 는 약 8.5이고, $a+c$ 는 약 2.5임)

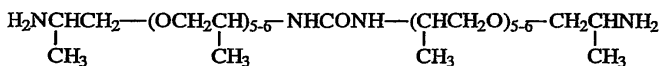
화학식 6



<92>

<93> (식 중, b 는 약 15.5이고, $a+c$ 는 약 2.5임)

화학식 7



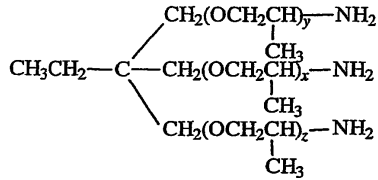
<94>

화학식 8



<95>

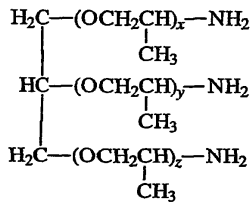
화학식 9



<96>

<97> (식 중, x+y+z는 약 5 내지 6임)

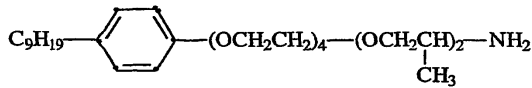
화학식 10



<98>

<99> (식 중, x+y+z는 약 30임)

화학식 11



<100>

<101> 본 발명의 폴리옥시알킬렌 암모늄 화합물은 당업계 공지的方法을 이용하여 제조할 수 있다.

<102> 본 발명의 정전기 방지 물질에 대한 전구체로서 유용한 이관능성 또는 삼관능성 아민 말단 폴리에틸렌 옥사이드의 예로는 제파민 (상표명) 폴리알킬렌 아민 (헌츠만 코퍼레이션 (Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT)에서 시판함)이 있으나, 이것으로 한정되지는 않는다. 제파민 (상표명) 폴리알킬렌 아민은 일반적으로 폴리에테르 주쇄의 말단에 부착된 1급 아미노기를 함유하는 것으로 기재되어 있다. 폴리에테르 주쇄는 폴리프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 또는 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 혼합물을 기재로 한다.

<103> 본 발명의 정전기 방지 물질에 대한 전구체로서 유용한 4급 폴리옥시알킬렌 암모늄염의 예로는 에토쿼드 (상표명, ETHOQUAD) C/25인 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{Cl}^-$ (m+n은 15임), 및 에토쿼드 (상표명) 18/25인 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{Cl}^-$ (m+n은 15임)이 있으며, 이들 둘 다는 약조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨 (Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, IL)에서 시판한다. 또한, 디메틸술페이트와의 반응을 통해 에토넴 (상표명, ETHOMEEM; 약조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨에서 시판함) C/15로부터 유도된 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{OSO}_3\text{CH}_3$ (m+n은 5임)도 본 발명의 정전기 방지 물질에 대한 전구체로서 유용하다.

<104> 정전기 방지제

<105> 본 발명의 특정 정전기 방지제는 양호한 계면활성제 특성을 갖는다. 또한, 이들 정전기 방지 물질은, 특히 R₁가 3개 이상 (바람직하게는 4개 이상)의 탄소 원자를 포함하는 퍼플루오로알킬기인 경우에 양호한 발포 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 특정 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 계면 장력을 최소화시키기 위해서는 염의 플

루오르화 세그먼트가 코팅 표면 또는 공기 계면으로 이동하여 스스로 배향됨으로써, 정전기 방지제가 코팅의 표면에 농축되는 것으로 생각된다. 따라서, 코팅 표면에는 정전기 방지제가 풍부해지게 된다. 정전기 방지 물질의 코팅층 표면에 농축됨으로써, 본 발명의 염은 정전기 방지제로서 매우 효과적으로 작용하여 정전하를 소실시킨다.

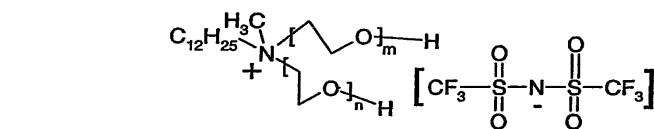
<106> 본 발명의 정전기 방지 물질에는 이관능성, 이관능성 또는 삼관능성 암모늄 말단 폴리에틸렌 옥시드의 이미드 및 메티드 염이 포함된다.

<107> 본 발명의 정전기 방지제를 제조하는 데 이용될 수 있는 2가지의 일반적인 방법이 존재한다. 첫째로, 이미드 또는 메티드 음이온의 공액 산을 사용하여 (바람직하게는, 물, 이소프로필 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 디부틸 에테르 등과 같은 히드록실계 용매 또는 에테르 함유 용매의 존재하에) 폴리옥시알킬렌 아민의 아민기를 양성자화시킨 후, 당업계 공지 기술을 이용하여 정전기 방지제를 단리할 수 있다. 둘째로, 당업계에 공지된 이온교환 또는 복분해 반응을 할라이드, 술페이트, 니트레이트, 메실레이트 또는 에세테이트 등과 같은 단순한 음이온의 폴리옥시알킬렌 암모늄염에 이용할 수 있다.

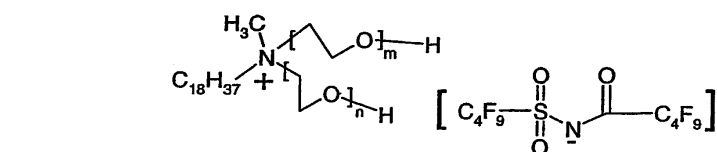
<108> 본 발명의 특히 유용한 정전기 방지 물질로는 이관능성 또는 삼관능성 암모늄 말단 폴리에틸렌 옥시드의 비스(피플루오로알칸술포닐)이미드 (특히 유용한 이미드는 비스(피플루오로부탄술포닐)이미드)임이 있으나, 이것으로 한정되지는 않는다.

<109> 비스(피플루오로부탄술포닐)이미드의 양성자화된 제파민 (상표명) 염 ((DBI)₂ 제파민 (상표명) XJT-500 및 (DBI)₃T-403)은 정전기 방지 물질로서 기능하며 특히 바람직하다. 도 1에서는, 물 중의 비스(피플루오로부탄술포닐)이미드의 제파민 (상표명) 염 2종 및 칼륨염의 농도 프로필에 대한 표면 장력이 도시되어 있으며, 피플루오로알칸술포네이트의 칼륨염과 비교되어 있다. 칼륨 피플루오로부탄술포네이트 (FR-2025)는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니 (Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)에서 시판하고 있으며, 칼륨 피플루오로옥탄술포네이트는 CH₃(CH₂)₇SO₂C1이 CH₃(CH₂)₇SO₂F로 대체된 것을 제외하고는 본질적으로 미국 특허 제2,732,398호에 따라 제조하였다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 정전기 방지제는 양호한 표면 활성 특성을 보유한다. 놀랍게도, 더 짧은 길이의 피플루오로알킬임에도 불구하고, 비스(피플루오로부탄술포닐)이미드의 제파민 (상표명) 염 및 칼륨염은 피플루오로옥탄 술포네이트의 칼륨염과 비교했을 때 필적할만한 표면 활성을 제공하였으며, 피플루오로부탄 술포네이트의 칼륨염보다 더 우수한 표면 활성을 나타낸다.

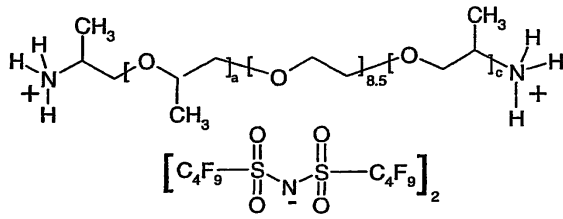
<110> 본 발명의 정전기 방지제의 예로는



<115> (식 중, m+n은 15임);

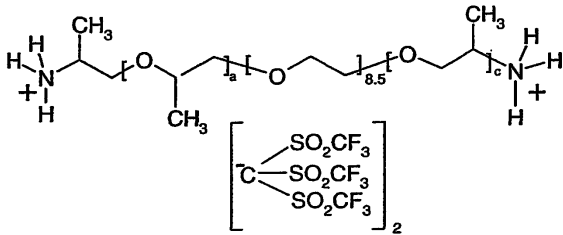


<117> (식 중, m+n은 15임);



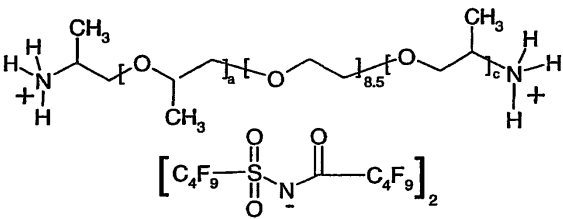
<118>

<119> (식 중, a+c는 약 2.5임);



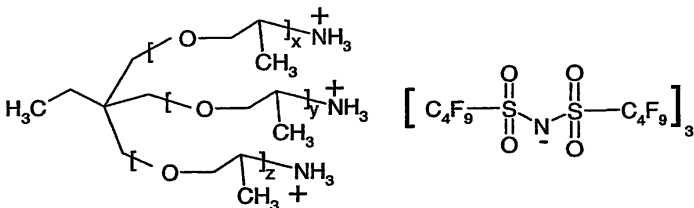
<120>

<121> (식 중, a+c는 약 2.5임);



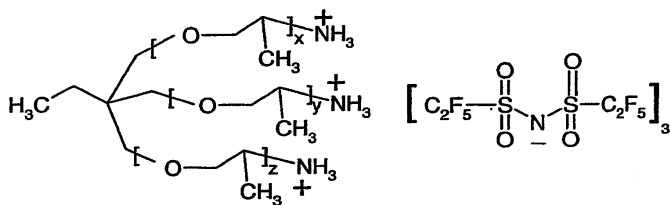
<122>

<123> (식 중, a+c는 약 2.5임);



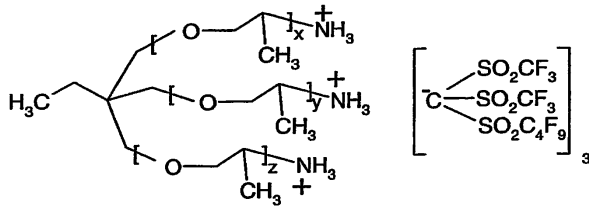
<124>

<125> (식 중, x+y+z는 약 5 내지 6임);



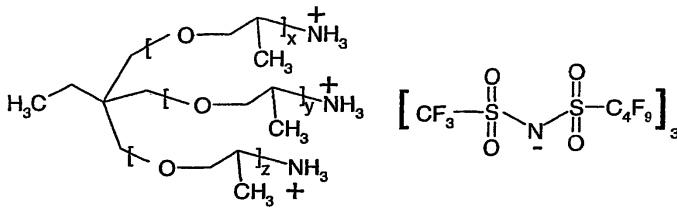
<126>

<127> (식 중, x+y+z는 약 5 내지 6임);



<128>

<129> (식 중, x+y+z는 약 5 내지 6임); 및



<130>

<131> (식 중, x+y+z는 약 5 내지 6임)

<132> 가 있으나, 이것으로 한정되지는 않는다.

<133> 본 발명의 정전기 방지 물질은 주변 조건에서 고체일 수도, 또는 액체일 수도 있다.

<134> 중합체 용융 첨가제로서 사용하기 위해서는, 정전기 방지 물질은 약 240℃ 이상 (보다 바람직하게는 약 280℃ 이상)의 온도에서 안정한 것이 바람직하다. 즉, 정전기 방지 물질의 열 분해 온도 (즉, 시험 방법 I에 기재된 열질량 분석 (TGA; thermal gravimetric analysis)을 이용하여 분석시 5% 이상의 중량 손실이 발생하는 온도)가 상기 온도를 초과하는 것이 바람직하다. 또한, 정전기 방지 물질은 용융 가공 온도에서 절연 물질과 혼화가능한 것이 바람직하다.

<135> 절연 물질

<136> 본 발명의 정전기 방지제는, 이 정전기 방지제가 코팅 및(또는) 절연 물질과 상용성이 있다면, 코팅 조성물 중에 사용되거나 절연 물질과 함께 사용 (즉, 절연 물질에 직접 코팅되거나 절연 물질과 함께 블렌딩됨)될 수 있다. 따라서, 정전기 방지제는 정전기 방지 물질로서 잘 기능하고, 코팅 및(또는) 절연 물질의 다른 성질에 악영향을 주지 않는 것이 바람직하다.

<137> 본 발명의 정전기 방지제는 코팅 물질 중의 고체를 기준으로 통상 약 0.1 내지 약 10 중량%의 정전기 방지용 코팅이다.

<138> 본 발명의 정전기 방지제를 포함하는 정전기 방지용 코팅은 수성 용매 또는 유기 용매 (또는 결합제)로부터 사진 필름, x-선 필름, x-선 스크린, 직물, 섬유, 전자 부품, 전자 패키징, 콤팩트 디스크, 성형 제품 또는 발포 제품 (예를 들어, 외과용 가운) 등을 비롯한 다양한 절연 물질에 (단독으로 또는 조성물의 일부로서) 국소 도포될 수 있다. 용매의 선택은 절연 물질의 종류에 따라 달라진다.

<139> 본 발명의 정전기 방지 물질은, 표면 및 벌크 전도도가 비교적 낮고 정전기 대전 증강의 경향이 있는 절연 물질에 국소 도포될 수 있다. 이러한 물질로는 성질이 유기 또는 무기일 수 있는 합성 중합체 및 천연 중합체 (또는 일관능성 또는 다관능성 단량체, 또는 다량체와 같은 그의 반응성 전구체) 둘 다가 포함되며, 또한 세라믹, 유리, 및 세라믹/중합체 복합체, 세라머 (ceramer), 또는 이들의 반응성 전구체도 포함된다.

<140> 또한, 본 발명의 정전기 방지제는 열가소성 중합체, 열경화성 중합체, 세라머, 또는 이들 절연 물질의 반응성 전구체 중 어느 하나와 블렌딩될 수도 있다. 정전기 방지용 블렌드는 필름, 직물, 섬유, 전자 부품, 전자 패키징, 콤팩트 디스크, 성형 제품 또는 발포 제품 등과 같은 다양한 용도로 사용될 수 있다.

<141> 적합한 합성 중합체 (열가소성 또는 열경화성일 수 있음)로는 폴리(비닐 클로라이드), 폴리에틸렌 (고밀도, 저밀도, 초저밀도), 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리스티렌과 같은 일용품 플라스틱; 폴리에스테르 (폴리(에틸

렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 포함), 폴리아미드 (지방족, 무정형, 방향족), 폴리카르보네이트 (예를 들어, 비스페놀 A로부터 유도된 것과 같은 방향족 폴리카르보네이트), 폴리옥시메틸렌, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 (예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트)), 몇몇 개질된 폴리스티렌 (예를 들어, 스티렌-아크릴로니트릴 (SAN) 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 공중합체), 고-내충격 폴리스티렌 (SB), 플루오로플라스틱, 및 폴리(페닐렌 옥시드)-폴리스티렌 및 폴리카르보네이트-ABS 등의 블렌드와 같은 공학용 플라스틱; 액정 중합체 (LCP), 폴리에테르케톤 (PEK), 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리에테르이미드와 같은 고성능 플라스틱; 알키드 수지, 페놀계 수지, 아미노 수지 (예를 들어, 멜라민 및 우레아 수지), 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 (소위 비닐 에스테르 포함), 폴리우레탄, 알릴 화합물 (예를 들어, 알릴디글리콜카르보네이트로부터 유도된 중합체), 플루오로엘라스토머, 및 폴리아크릴레이트와 같은 열경화성 중합체; 및 이들의 블렌드가 있다. 적합한 천연 중합체로는 비단, 양모 및 가죽과 같은 단백질성 물질, 및 셀룰로스 물질이 있다.

<142> 또한, 본 발명의 정전기 방지제는 단량체, 경화성 다량체 또는 중합체와 배합된 후에 중합 또는 경화되어, 조성물을 함유하는 가교결합된 열경화성 중합체를 형성할 수 있다. 바람직한 열경화성 중합체로는 폴리우레탄, 에폭시 수지 및 불포화 폴리에스테르가 있다.

<143> 또한, 본 발명의 정전기 방지제는 딥 (dip) 코팅, 분무 코팅, 스월 (swirl) 코팅, 스핀 코팅, 압출 깔대기 (extrusion hopper) 코팅, 커튼 (curtain) 코팅, 그라비아 (gravure) 코팅, 에어 나이프 (air knife) 코팅 등과 같은 당업계 공지의 기술을 이용하여 절연 물질에 추가로 도포될 수 있다. 코팅 두께는 절연 물질의 기능에 따라 달라진다.

<144> 본 발명의 정전기 방지제는 감광성은 할라이드 사진 재료에 특히 적합하다. 예를 들어, 본 발명의 정전기 방지제는 사진 필름의 제조, 사용 및 가공시 마찰대전을 제어하고 최소화시키기 위해 정전기 방지용 코팅의 일부로서 도포될 수 있다. 사진 재료는 일반적으로 하나 이상의 절연 물질, 친수성 콜로이드 결합체 중에 분산된 한 층 이상의 은 할라이드 에멀전, 및 임의로는 하나 이상의 에멀전 보호층으로 구성된다. 하나 이상의 보조층 또는 하위 층이 포함될 수도 있다.

<145> 사진 용도의 한 예는 유럽 특허 공개 제0792476호에 개시되어 있다. 이 특허에서, 특별하게 감작된 광열사진용 은 할라이드 요소가 교시되어 있다. 이 요소는, 하나 이상의 표면에 광열사진용 조성물 층을 지닌 투명한 유기 중합체 지지층을 포함하며, 상기 조성물 층은 투광조명에 노출시, 또는 조성물이 감응하는 방사선 과장의 균일한 백열광에 노출시 그 표면에 균일한 화상 밀도를 나타낸다. 조성물 층은 최상층과 광열사진용 에멀전 층을 비롯한 2개 이상의 층을 포함한다. 상기 층은 결합제, 비감광성은 공급원, 은 이온과 감방사선성은 할라이드 과립에 대한 환원제, 및 조성물이 감응하는 과장을 흡수하는 염료를 포함한다. 이러한 경우, 본 발명의 정전기 방지제는 최상층에 첨가된다.

<146> 정전기 방지 물질의 제조 및 용도

<147> 본 발명의 정전기 방지 물질은 (a) 하나 이상의 정전기 방지 물질과 하나 이상의 열가소성 중합체를 (임의로는 다른 첨가제와 함께) 배합한 후, 생성된 배합물을 용융 가공함으로써; 또는 (b) 하나 이상의 정전기 방지 물질과 하나 이상의 열경화성 중합체나 세라머 또는 그의 반응성 전구체를 (임의로는 다른 첨가제와 함께) 배합한 후, 생성된 배합물을 임의로는 가열 또는 화학선 조사와 함께 경화시킴으로써 제조 또는 사용될 수 있다. 조성물을 제조하기 위한 부가의 공정으로는, 예를 들어 (c) 하나 이상의 정전기 방지 물질을 포함하는 국소 처리용 조성물을 하나 이상의 절연 물질의 하나 이상의 표면 중 적어도 일부분에 도포하는 단계; (d) 하나 이상의 용매 중에 하나 이상의 정전기 방지제 및 하나 이상의 절연 물질을 용해시킨 후, 생성된 용액을 캐스팅 또는 코팅하거나, 또는 국소 처리하여 임의로는 가열과 함께 용매를 증발시키는 단계; 및 (e) 하나 이상의 정전기 방지 물질과 하나 이상의 단량체 또는 경화성 다량체를 (임의로는 다른 첨가제와 함께) 배합한 후, 단량체(들) 또는 경화성 다량체를 중합시키고, 임의로는 가열하거나 화학선을 조사하는 단계가 있다.

<148> 용융 가공에 의해 용융 블렌드를 형성하기 위해, 정전기 방지 물질(들)은 펠렛화 또는 분말화 중합체와 친밀하게 혼합된 후, 성형, 멜트블로운 공정, 용융 방사 또는 용융 압출과 같은 공지의 방법에 의해 용융 가공될 수 있다. 정전기 방지 물질은 중합체와 직접 혼합될 수도, 또는 중합체 중에 첨가제의 "마스터 배치 (master batch)" (농축액) 형태로 중합체와 혼합될 수도 있다. 필요한 경우, 첨가제의 유기 용매는 분말 또는 펠렛화 중합체와 혼합된 후, 건조 (용매 제거를 위함)되고 나서 용융 가공될 수 있다. 별법으로, 첨가제는 용융 중합체 스트림에 주입되어, 섬유 또는 필름으로 압출되거나 용품으로 성형되기 직전에 블렌드를 형성할 수 있다.

<149> 용융 가공 후에, 어닐링 (annealing) 단계를 수행하여 정전기 방지 특성을 증진시킬 수 있다. 이 어닐링 단계

에 더하여, 또는 그 대신에, (예를 들어, 필름 또는 섬유 형태) 용융 가공된 배합물은 2개의 가열 롤러 사이에서 (2개 중 하나 또는 둘 다가 패턴 형성될 수 있음) 엠보싱될 수도 있다. 어닐링 단계는 통상 중합체의 용점 미만에서 수행된다 (예를 들어, 폴리아미드의 경우, 약 100 내지 220°C에서 약 30초 내지 약 5분의 기간 동안). 몇몇 경우, 수분의 존재가 수득될 정전기 방지 특성을 위해 필수적인 것은 아니지만, 이는 정전기 방지 물질(들)의 효과성을 향상시킬 수 있다.

<150> 정전기 방지 물질(들)은 특정한 용도에 있어 원하는 정전기 방지 특성을 달성하기에 충분한 양으로 열가소성 또는 열경화성 중합체에 (또는 다른 절연 물질에) 첨가될 수 있다. 이러한 양은 실험적으로 결정될 수 있고, 중합체 (또는 다른 절연 물질)의 특성을 손상시키지 않으면서 정전기 방지 특성을 달성하기 위해 필요에 따라 조정될 수 있다. 일반적으로, 정전기 방지 물질(들)은 중합체 (또는 다른 절연 물질)의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 50 중량% (바람직하게는 약 0.1 내지 약 10%, 보다 바람직하게는 약 0.75 내지 약 1.5%)의 양으로 첨가될 수 있다.

<151> 절연 물질의 국소 처리에 있어서, 정전기 방지 물질(들)은 단독으로 사용될 수도, 또는 수성 현탁액, 수성 에멀전 또는 수용액의 형태로, 또는 유기 용매 (또는 유기 용매/물)의 용액, 현탁액 또는 에멀전으로서 사용될 수도 있다. 유용한 유기 용매로는 염소화 탄화수소, 알콜 (예를 들어, 이소프로필 알콜), 에스테르, 케톤 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤), 및 이들의 혼합물이 있다. 일반적으로 용매는 (성분들의 총 중량을 기준으로) 약 0.1 내지 약 50 중량%, 또는 심지어 약 90 중량%까지의 비휘발성 고체를 함유할 수 있다. 수성 현탁액, 수성 에멀전 또는 수용액이 일반적으로 바람직하며, 일반적으로 (성분들의 총 중량을 기준으로) 약 0.1 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%의 비휘발성 고체를 함유할 수 있다. 그러나 별법으로, 국소 처리는 액체인 정전기 방지 물질을 하나 이상 포함하는 국소 처리용 조성물을 (하나 이상의 절연 물질의 하나 이상의 표면 중 적어도 일부분에) 사용 또는 처리 온도에서 도포함으로써 수행될 수도 있다. 이 국소 처리 공정은 용매의 첨가없이 순수한 액체 정전기 방지 물질(들)의 사용을 수반할 수 있으며, 따라서 정전기 방지 물질(들)의 유기 용매 용액을 사용하는 것보다 환경적 견지에서 바람직하다.

<152> 정전기 방지 물질(들)을 포함하는 국소 처리용 조성물은, 예를 들어 분무, 패딩 (padding), 침지, 롤 코팅, 브러싱 또는 배출 (exhaustion)과 같은 표준 방법에 의해 (임의로는, 그 후에 처리된 물질을 건조시켜 잔여의 물 또는 용매를 제거함) 절연 물질에 도포될 수 있다. 이 물질은 성형 또는 발포 제품, 시이트, 섬유 (그 자체로, 또는 응집된 형태, 예컨대 방사 (yarn), 토우 (tow), 웹 (web) 또는 조방사 (roving)의 형태로, 또는 카펫과 같은 직물의 형태로), 직포 및 부직포, 필름 등과 같은 형태일 수 있다. 필요한 경우, 정전기 방지 물질(들)은 방사 마감재 또는 섬유 윤활제와 같은 종래의 섬유 처리제와 함께 도포될 수도 있다.

<153> 국소 처리용 조성물은 특정한 용도에 있어 원하는 정전기 방지 특성을 달성하기에 충분한 양으로 도포될 수 있다. 이러한 양은 실험적으로 결정될 수 있고, 절연 물질의 특성을 손상시키지 않으면서 정전기 방지 특성을 달성하기 위해 필요에 따라 조정될 수 있다.

<154> 임의의 다양한 구조물이 본 발명의 조성물로부터 제조될 수 있고, 이들 구조물은 다소간의 정전기 방지 특성이 요구되는 용도에 유용하다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 필름 및 성형 또는 발포 제품 뿐만 아니라, 직포 및 부직포를 제조하기 위해 사용될 수 있는 섬유 (예를 들어, 미세섬유를 비롯한 벨트-블로운 또는 벨트-스핀 섬유)를 제조하는 데도 사용될 수 있다. 이들 필름, 성형 또는 발포 제품, 섬유, 및 직물은 다양한 환경 조건 하에서 정전기 방지 특성을 나타내고, 다양한 용도로 사용될 수 있다.

<155> 예를 들어, 본 발명의 조성물을 포함하는 성형 제품은 표준 방법 (예를 들어, 고온 사출 성형)에 의해 제조될 수 있으며, 자동차의 전조등 커버, 렌즈 (안경 렌즈 포함), 전자 장치 (예를 들어, 컴퓨터)의 케이스 또는 회로판, 디스플레이 장치의 스크린, 유리창 (예를 들어, 항공기 유리창) 등으로서 특히 유용하다. 본 발명의 조성물을 포함하는 필름은 당업계에서 통상적으로 채택되는 임의의 필름 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 이러한 필름은 무공성 또는 다공성 (후자의 경우 기계적으로 천공된 필름 포함)일 수 있으며, 다공도의 존재 여부 및 그 정도는 원하는 성능에 따라 선택된다. 상기 필름은, 예를 들어 사진 필름, 오버헤드 프로젝터용 투명 필름, 테이프 이면 (backing), 코팅용 기판 등으로서 사용될 수 있다.

<156> 본 발명의 조성물을 포함하는 섬유는 의학용 직물의 제조 등에 사용될 수 있는 직포 및 부직포, 의학용 및 산업용 의복, 의류 제조에 사용하기 위한 직물, 용단 또는 카펫과 같은 가정용 비품, 및 화학 공정 필터 또는 호흡 장치와 같은 여과 매체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 부직 웹 또는 직물은 벨트-블로운 또는 스펀본드 웹을 제조하는 데 사용되는 공정에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers," Indus. Eng'g Chem. 48,1342 (1956)] 또는 [Wente et al., "Manufacture of Superfine Organic

Fibers, "Naval Research Laboratories Report No. 4364 (1954)]에 기재된 것과 유사한 공정을 이용할 수 있다. 부직포로부터 제조된 다층 구조는, 의학용 직물과 같은 광범위한 산업적 및 상업적 효용을 누리고 있다. 이러한 다층 구조의 구성 층은 최종 용도의 원하는 특성에 따라 다르게 구성될 수 있으며, 이 구조물은 미국 특허 제5,145,727호 (Potts et al.) 및 제5,149,576호 (Potts et al.)에 기재된 바와 같이 멜트-블로운 및 스펀 본드 웹 2층 이상을 다수의 유용한 조합으로 포함할 수 있다.

<157> 또한, 본 발명의 정전기 방지 물질(들)은 코팅 (예를 들어, 중합체 또는 세라믹 코팅)에 대한 첨가제로서 유용할 수 있다. 이러한 코팅은 사진 산업에 사용되거나, 광학 또는 자기 기록 매체용 보호 코팅으로서 사용될 수 있다.

<158> 필요한 경우, 본 발명의 조성물은 당업계에서 통상적으로 사용되는 종래의 첨가제, 예를 들어 염료, 안료, 산화 방지제, 자외선 안정화제, 난연제, 표면활성제, 가소제, 점성 부여제, 충전제 및 이들의 혼합물을 하나 이상 함유할 수 있다. 특히, 성능 증진제 (예를 들어, 폴리부틸렌과 같은 중합체)를 이용하여, 용융 부가 폴리올레핀 사용시의 정전기 방지 특성을 향상시킬 수 있다.

실시예

<159> 본 발명은 하기 비제한적인 실시예 및 시험 방법을 참조로 추가 설명될 것이다. 모든 부, % 및 비율은 달리 특정되지 않는 한 중량 기준이다.

표 1

<160> 성분들의 표

성분	설명	시판 회사/제법
비스(트리플루오로메탄술포닐) 이미드	HN(SO ₂ CF ₃) ₂	정전기 방지 물질 3의 제법 참조
디메틸 술페이트	(CH ₃ O) ₂ SO ₂	시그마-알드리치 (Milwaukee, Wisconsin)
제과민 (상표명) XJT-506	[CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₁₉ (OCH ₂ CHCH ₃) ₂ NH ₂]	헌즈만 (Houston, Texas)
제과민 (상표명) XJT-500	[H ₂ NCH(CH ₃)CH ₂ [OCH(CH ₃)CH ₂] _a [OCH ₂ CH ₂] _{8.5} [OCH ₂ CH(CH ₃)] _c NH ₂] (a+c는 2.5임)	헌즈만
에토쿼드 (상표명) C/25	[C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) _m H(CH ₂ CH ₂ O) _n H ⁻ Cl] (m+n은 15임)	악조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨 (Chicago, Illinois)
에토쿼드 (상표명) 18/25	[C ₁₈ H ₃₇ N ⁺ (CH ₃)(CH ₂ CH ₂ O) _m H(CH ₂ CH ₂ O) _n H ⁻ Cl] (m+n은 15임)	악조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨
HQ-115 (상표명)	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	미네소타 마이닝 앤드 메뉴팩춰링 컴퍼니 (3M; St. Paul, MN)
이소프로필 에테르	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O	시그마-알드리치
MEK	메틸 에틸 케톤; 2-부타논; CH ₃ C(O)C ₂ H ₅	시그마-알드리치
메틸렌 클로라이드	디클로로메탄; CH ₂ Cl ₂	시그마-알드리치
POSF	퍼플루오로옥탄 술포닐 플루오라이드	미국 특허 제2,732,398호에서와 같이 제조
칼륨 POSF	칼륨 퍼플루오로옥탄술포네이트	출발 물질 CH ₃ (CH ₂) ₇ SO ₂ Cl을 CH ₃ (CH ₂) ₇ SO ₂ F로 대체한 것을 제외하고는 미국 특허 제2,732,398호에 따라 제조
PBSF	퍼플루오로부탄술포닐 플루오라이드	3M
C ₄ F ₉ SO ₃ K	칼륨 퍼플루오로부탄 술포네이트	3M

PP3960	용융 흐름 지수가 약 400인 FINA (상표명) 3960 폴리프로필렌	피나 오일 앤드 케미칼 컴퍼니 (FINA Oil & Chemical Co.; LaPorte, Texas)
황산	H ₂ SO ₄	시그마-알드리치

<161> **시험 방법**

<162> **시험 방법 I - 열질량 분석 (TGA)**

<163> 각 염의 열 분해는 퍼킨엘머 인스트러먼트즈 (PerkinElmer Instruments, Norwalk, CT)에서 제조한 퍼킨엘머 열질량 분석기 TGA 7을 이용하여 1분 당 10°C의 온도 경사로 질소 대기 하에서 열질량 분석 (TGA)에 의해 측정하였다.

<164> **시험 방법 II - 정전하 소실 시험**

<165> 부직포, 필름 및 성형 시이트의 정전하 소실 특성은 이 방법을 이용하여 측정하였다. 시험 물질을 9 cm × 12 cm 샘플로 절단하고, 상대 습도 (RH) 약 10%, 25% 및 50%로 12시간 이상 조건화시켰다. 상기 물질을 22 내지 25°C의 온도 범위에서 시험하였다. 정전하 소실 시간은 ETS 모델 406C 정전기 소실 시험 유닛 (ETS Model 406C Static Decay Test Unit; 일렉트로-테크 시스템즈, 인크. (Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, PA)에서 제조)을 이용하여 연방 시험 방법 표준 101C의 방법 4046 ("Antistatic Properties of Materials")에 따라 측정하였다. 이 장치는 고전압 (5000 V)을 이용하여 편평한 시험 물질의 표면에 최초 정전기 대전 (평균 유도 정전기 대전; Average Induced Electrostatic Charge)을 유도하고, 전기장 계량기는 5000 V로부터 (또는 정전기 대전이 유도된 어떤 전압으로부터) 최초 유도된 전하의 10%로 표면 전압이 소실되는 시간을 관찰한다. 이것이 정전하 소실 시간이다. 정전하 소실 시간이 짧을수록, 시험 물질의 정전기 방지 특성은 더 우수한 것이다. 본 발명에서 기록된 모든 정전하 소실 시간의 값은 3회 이상의 개별 측정치에 대한 평균 (평균 정전기 붕괴율; Average Static Decay Rate)이다. 60초를 초과하는 것으로 기록된 값은, 시험된 샘플이 표면 전도에 의해 제거될 수 없는 최초 정전기 대전을 보유하여 정전기 방지 특성이 없음을 의미한다. 시험된 샘플이 약 3000 V 이상의 전하를 수용하지 못하는 경우, 이는 정전기 방지 특성이 있을만큼 충분히 대전된 것으로 간주하지 않았다. 상대 습도가 감소되는 순서로 샘플을 시험하였다. 평균 정전기 붕괴율의 값이 60을 초과하는 것으로 기록되면, 보다 낮은 상대 습도로 조건화된 샘플의 시험은 중단하였다.

<166> **시험 방법 III - 표면 장력 측정**

<167> 모든 표면 장력은 크루스 (Kruss) K12 장력계를 이용하여 측정하였다. 이는 동적 접촉각 (K121)을 위한 소프트웨어 패키지를 이용하는 자동화 선량계 및 컴퓨터와 일체화되어 있었다. 프로그램은 윌헬미 (Wilhelmy) 백금 플레이트 (PL12) 및 유리 샘플 용기 (GL7)를 이용하여 구동하였다. 기구 및 컴퓨터를 비롯하여 상기 언급된 모든 부품은 크루스 USA (Charlotte, NC)로부터 직접 구입하였다.

<168> **시험 방법 IV - 표면 내성 시험**

<169> 표면 내성 시험은 ASTM 표준 D-257 ("D. C. Resistance or Conductance of Insulating Materials")의 절차에 따라 수행하였다. 표면 내성은 모델 803B 프로브가 설치된 ETS 모델 872 광범위 내성 측정기 (일렉트로-테크 시스템즈, 인크. (Glenside, PA))를 이용하여 상기 조건 하에서 측정하였다. 이 장치는 2개의 동심원 고리 전극을 따라 10 V의 외부 전압을 인가하여 Ohm/cm²으로 판독되는 표면 내성을 제공한다. 실온은 72°F (22.2°C)였으며, 상대 습도는 27%였다.

<170> **정전하 소실 시험을 위한 정전기 방지 물질의 제조 및 특성화**

<171> **정전기 방지 물질 1:**

<172> [(+)(H₃NCH(CH₃))CH₂[OCH(CH₃)CH₂]_a[OCH₂CH₂]_{8.5}[OCH₂CH(CH₃)]_cNH₃(+)] [-N(SO₂C₆F₅)₂]₂ (a+c는 2.5임); 제파민 (상표명) XJT-500 DBI 염

<173> 하스탈로이 및 모넬 (Hastalloy and Monel)이 제작하였으며, 마그네론 (상표명, MAGNERON) 교반기, 파르 (Parr) 4843 제어기 (Parr Instrument Company, Moline, IL), NH₃ 가스 첨가용 바늘 밸브, 액체 생성물 제거용

딥 (dip) 튜브, 600 psi (4.1 MPas) 압력 게이지, 열전쌍 프로브 및 가열 맨틀이 구비된, 오븐 건조된 600 ml 의 파르 반응기 (Parr Instrument Company)에 187.2 g의 무수 트리에틸아민 및 362.5 g의 고순도 퍼플루오로부 탄술폴닐플루오라이드를 충전하였다. 그 후, 반응기 몸체를 드라이아이스 욕에서 약 -20℃로 냉각시켰다. 일단 냉각된 후, 반응기에 9.0 g의 무수 암모니아 가스를 반응기 헤드 조립체에 부착된 바늘 밸브를 통해 충전시켜 도입함으로써, 인접한 밸런스에 탑재된 가스 실린더로부터 정확한 가스 계량을 가능하게 하였다. 모든 암모 니아가 첨가된 후, 반응기를 가열 맨틀과 함께 세운 채로 탑재하고, 최고 속도 (700 rpm)로 교반을 시작하고, 반응기 온도를 90℃로 신속하게 승온시켰다. 온도 상승시 대략 20℃에서 100 psi (690 kPa)의 최대 압력에 도달하였다. 반응기 온도를 40℃가 넘게 증가시키자 압력이 신속하게 감소하였으며 암모니아가 신속하게 소비되 었다. 설정 온도인 90℃에 도달한 후, 온도를 상기 값에서 19시간 동안 (밤새) 유지하였다. 가열 주기가 끝날 무렵, 반응기 헤드의 가스구를 통해 90℃, 40 Torr에서 교반하면서 약 1시간 동안 진공 스트리핑하여 잔여 C₄F₉SO₂F 및 트리에틸아민을 제거하였다. 휘발성 물질은 드라이아이스 트랩에 수집하였다. 이어서, 반응기를 거의 실온으로 냉각시키고, 반응기를 약 10 psi (69 kPa)의 질소로 가압하고 액체 내용물을 딥 튜브를 통해 강 제로 배출시킴으로써 조 생성물을 폴리에틸렌 병에 수집하였다. 반응기를 분해하거나 청소하지 않고, 상기 절 차를 그대로 2회째 반복하여 조 생성물의 제2 배치 (batch)를 생성하였다. 합해진 조 생성물을 배치 1 및 2로 부터 수집하여 총 976.9 g이 되었다. 최초에는 조 생성물이 액체였지만, 이를 실온에서 장기간 정치시키자 부 분적으로 고형화되었다.

<174> 총 975 g의 물질을 50℃ 오븐에서 용융시키고, 플라스크 중 44℃에서 1800 g의 물로 세척하였다. 흡인기에 부 착된 검정색 고무 호스의 끝에서 테플론 (상표명, TEFLON) 튜브를 이용하여 상부의 수성상을 제거하고, 하부의 암갈색 플루오로화합물상을 57℃에서 1800 ml의 물로 다시 세척한 후, 17℃로 냉각시키고, 이 온도에서 교반을 중지하였으며, 물질이 고형화되었다. 그 후, 상부 수성층을 흡인기에 부착된 검정색 고무 호스의 끝에서 테플 론 (상표명) 튜브를 이용하여 제거하였다. 갈색 플루오로 화합물상은 상기와 같이 물로 3회 이상 세척하였다. 총 744 g의 액체 (C₂H₅)₃NH⁺N(SO₂C₄F₉)₂를 77℃에서 플라스크 밖으로 부었다.

<175> 물로 세척한 (C₂H₅)₃NH⁺염을 다시 플라스크에 넣고, 이 물질을 10 mm Hg (1.3 kPa) 진공에서 77℃로 1시간 동안 가열하여 용해된 물 (49 g)을 제거하였다. 이 시점에서 진공을 해제하고, 교반하면서 419 g의 94 내지 96% 황 산을 건조된 (C₂H₅)₃NH⁺N(SO₂C₄F₉)₂에 첨가하였다. 온도를 93℃로 승온시켰다. 이미드 산을 황산으로부터 증 류 (4 mm)시켜, 110 내지 125℃에서 증류되는 NH(SO₂C₄F₉)₂ 551 g을 수득하였다. 물 분석 결과, 생성물은 4 중 량%의 물을 함유하였다.

<176> 96%의 활성 물질과 4%의 물로 구성된 총 760 g (MW=581, 1.26 몰)의 HN(SO₂C₄F₉)₂를, 오버헤드 교반기, 열전쌍 및 부가의 깔대기가 설비된 3 리터 플라스크 중에서 HPLC 등급의 물 760 g에 용해시켰다. 교반하면서, 현츠만 코포레이션 (Salt Lake City, UT)에서 시판하는 398 g의 제파민 (상표명) XJT-500 (MW 600, 0.66 몰)을 30분에 걸쳐 70℃에서 상기 배치에 첨가하였다. 이 배치를 추가로 15분 동안 교반하고, pH가 7 내지 8의 범위에 있는 지 측정하였다. 배치의 설정 온도를 70℃로 설정하고, 오버헤드 증류 장치를 설비하였다. 수용기를 통해 배치 에서 서서히 진공을 떨어뜨렸다. 수용기는 미리 -78℃로 냉각되어 있었다. 진공이 13 mm Hg (1.7 kPa)에 도달 할 때까지 물을 수용기로 스트리핑하였다. 배치를 1시간 동안 70℃ 및 13 mm Hg (1.7 kPa)에서 유지시켰다. 호박색의 꿀과 같은 액체를 단지에 부어 중량을 측정하였다. 총 1042 g의 물질이 단리되었다.

<177> **정전기 방지 물질 2:**

<178> **CH₃CH₂C[CH₂(OCH₂CH(CH₃))_xNH₃⁺][CH₂(OCH₂CH(CH₃))_yNH₃⁺][CH₂(OCH₂CH(CH₃))_zNH₃⁺][-(SO₂C₄F₉)₂]₃ (x+y+z는 약 5.3임);**
제파민 (상표명) T-403 DBI 염

<179> 96%의 활성 물질과 4%의 물로 구성된 총 100 g (MW=581, 0.165 몰)의 HN(SO₂C₄F₉)₂를, 오버헤드 교반기, 열전 쌍 및 부가의 깔대기가 설비된 1 리터 플라스크 중에서 메틸 t-부틸 에테르 175 g에 용해시켰다. 교반하면서, 현츠만 코포레이션 (Salt Lake City, UT)에서 시판하는 49 g의 제파민 (상표명) T-403 (MW 440, 0.11 몰)을 30 분에 걸쳐 70℃에서 상기 배치에 첨가하였다. 이 배치를 추가로 15분 동안 교반하고, pH가 7 내지 8의 범위에 있는지 측정하였다. 배치의 설정 온도를 70℃로 설정하고, 오버헤드 증류 장치를 설비하였다. 포트의 온도가 80℃에 도달할 때까지 메틸 t-부틸 에테르를 대기압에서 스트리핑하였다. 진공이 13 mm Hg (1.7 kPa)에 도달할 때까지 용매 및 물을 수용기로 스트리핑하였다. 배치를 1시간 동안 70℃ 및 13 mm Hg (1.7 kPa)에서 유지시켰

다. 호박색의 매우 점성인 액체를 단지에 부어 중량을 측정하였다. 총 116 g의 물질이 단리되었다.

<180> **정전기 방지 물질 3:**

<181> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{NH}_3^+][\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{NH}_3^+][\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{NH}_3^+][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_3$ (x+y+z는 약 5.3임);
제과민 (상표명) T-403 DMI 염

<182> (i) 비스(피플루오로메탄술포닐)이미드의 제조: $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

<183> HQ-115 (상표명)의 50% 수용액을 유리 접시에 넣고, 오븐에서 120°C로 밤새 건조시켰다. 건조된 물질 (2276.6 g)을, 자성 교반 막대 및 증류 헤드 (이를 통해 온수가 흐름)가 구비된 5 리터 용량의 3구 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 황산 (98%, 4482.2 g)을 둥근바닥 플라스크에 서서히 첨가하였다. 둥근바닥 플라스크를 가열시, 증류액이 수용 플라스크에 수집되었다. 약 105°C의 온도 및 약 75 mm Hg (10 kPa)의 압력에서, 첫번째 분획을 수집하였다 (84.4 g). 이어서, 수용 플라스크를 교체하고 동일한 온도 및 압력 하에서 두번째 분획을 수집하였다. 이 분획은 투명한 액체였으며, 실온에서 고형화되었다 ($\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$; 1981 g, 88.9% 수율, 융점 약 40°C).

<184> 물 중에서의 고형분이 50%인 비스(피플루오로메탄술포닐)이미드 ($\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$; 185 g, MW=281, 0.33 몰)를 오버 헤드 교반기, 열전쌍 및 부가의 깔대기가 설비된 1 리터 플라스크에 첨가하였다. 교반하면서, 70°C에서 30분에 걸쳐 제과민 (상표명) T-403 (49 g)을 상기 용액에 첨가하였다. 이 배치를 추가로 15분 동안 교반하고, pH를 측정하자 값이 3이었다. 추가로 20 g의 제과민 (상표명) T-403을 첨가하자 pH가 6 내지 8로 측정되었다. 배치의 설정 온도를 70°C로 설정하고, 오버헤드 증류 장치를 설비하였다. 수용기를 통해 배치에서 서서히 진공을 떨어뜨렸다. 수용기는 미리 -78°C로 냉각되어 있었다. 진공이 13 mm Hg (1.7 kPa)에 도달할 때까지 물을 수용기로 스트리핑하였다. 배치를 1시간 동안 70°C 및 13 mm Hg (1.7 kPa)에서 유지시켰다. 매우 점성인 호박색의 꿀과 같은 액체를 단지에 부어 중량을 측정하였다. 총 151 g의 물질이 단리되었다.

<185> **정전기 방지 물질 4:**

<186> $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ (m+n은 15임)의 제조

<187> 기계 교반기가 구비된 1 리터 플라스크에 28.7 g의 HQ-115 (상표명) 및 125.0 g의 물을 충전하였다. 교반된 상기 용액에, 95.89 g의 에토쿼드 (상표명, ETHOQUAD) C/25를 16분에 걸쳐 적하 깔대기를 통해 첨가하였다. 생성된 혼합물을 분리용 깔대기로 옮기고, 200 g의 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 메틸렌 클로라이드 유기상을 수성상으로부터 분리하여 125 ml의 물로 세척하였다. 세척 후, 유기상을 실리콘 오일 욕에 넣어 150°C에서 증류시켜 108.92 g (94% 수율)을 수득하였다. 결과의 생성물을 ^1H 및 ^{13}C NMR과 열질량 분석에 의해 특성화하였다.

<188> **정전기 방지 물질 5:**

<189> $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ (m+n은 15임)의 제조

<190> 정전기 방지 물질 5는, 1 리터 플라스크에 17.79 g의 HQ-115 (상표명) 및 125.0 g의 물을 충전하고 65 g의 에토쿼드 (상표명) 18/25를 15분에 걸쳐 첨가한 후에 200 g의 메틸렌 클로라이드로 추출하는 것을 제외하고는 정전기 방지 물질 1의 제조와 유사한 방식으로 제조하였다. 유기상은 74.44 g (96.9% 수율)의 수율로 제조되었으며, 이를 ^1H 및 ^{13}C NMR과 열질량 분석에 의해 특성화하였다.

<191> **정전기 방지 물질 6:**

<192> $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{19}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_2\text{NH}_3^+][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 의 제조

<193> 질소 유입구 어댑터 및 자성 교반 막대가 구비된 250 ml 용량의 2구 둥근바닥 플라스크에 제과민 (상표명) XJT-506 (25.5 g)을 충전하였다. 이어서, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (7.03 g)을 적하 깔대기로 첨가하였다. 10분간의 교반 후, 29.96 g (91.7% 수율)의 밝은 갈색 시럽 ($[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{19}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_2\text{NH}_3^+][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$; pH 6)이 단리되었다.

<194> 정전기 방지 물질 7:

<195> $[(+)\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_a[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_{8.5}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_c\text{NH}_3(+)]\text{[-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ (a+c는 2.5임); 제과민 (상표명) XJT-500 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 염

<196> 질소 유입구 어댑터 및 자성 교반 막대가 구비된 250 ml 용량의 2구 둥근바닥 플라스크에 제과민 (상표명) XJT-500 (15.43 g)을 충전하였다. 이어서, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (13.11 g)을 적하 깔대기로 첨가하였다. 10분간의 교반 후, 28.23 g (99.7% 수율)의 누르스름한 시럽 ($[(+)\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_a[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_{8.5}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_c\text{NH}_3(+)]\text{[-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ (a+c는 2.5임))이 단리되었다.

<197> 비교 정전기 방지 물질 1

<198> $[(+)\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_a[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_{8.5}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_c\text{NH}_3(+)]\text{[C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-]_2$ (a+c는 2.5임)의 제조

<199> 교반기 및 적하 깔때기가 설치된 플라스크에 물 (275 g) 및 KOH (117 g)를 첨가하였다. KOH가 용해될 때까지 이 혼합물을 교반하였다. 첨가용 깔때기를 통해 15분에 걸쳐 POSF (210 g)을 상기 용액에 첨가하였다. 첨가 후, 용액의 온도는 60℃였다. 플라스크를 90℃에서 밤새 가열하였다. 아침이 되었을 때, 플라스크를 실온으로 냉각시키고 물 (620 g)을 첨가하였다. 칼륨 POSF 염이 흰색의 원형 고체로서 플라스크 바닥에 침전되었다. 플라스크 중의 액체를 무명천이 부착된 튜브를 이용하여 제거하였다. 플라스크에 남아있는 고체를 물 (700 g)로 세척하고, 매번 상기한 바와 같이 물을 제거하였다. 세척 후, 물 (250 g) 및 이소프로필 에테르 (341 g)을 흰색 고체에 첨가하고, 플라스크를 빙수욕 중에 침시켰다. 농축 황산 (333 g)을 서서히 첨가하면서 혼합물의 온도를 65℃ 미만으로 유지하였다. 대부분의 흰색 고체가 용해되었으며, 혼합물을 60℃에서 2시간 동안 교반하였다. 혼합물이 2개의 분명한 상, 즉 수성층의 상부에 황색 유기층으로 분리되었다. 유기층 (518 g)을 수성층으로부터 분리하여, 제과민 (상표명) XJT 500 (108 g)과 함께 플라스크에 충전하였다. 혼합물의 pH는 1이었다. 제과민 (상표명) XJT 500 (31 g)을 첨가하여 혼합물의 pH를 4로 조정하자 2개의 상이 나타났다. 하부 상을 이소프로필 에테르상으로부터 분리하고, 플라스크에 다시 넣은 후, 용액 온도가 100℃가 될 때까지 대기압 하에서 스트리핑하였다. 플라스크를 95℃로 냉각시키고, 100 mm Hg (1.3 kPa)가 될 때까지 진공을 서서히 적용하고, 50분 동안 85℃의 온도에서 플라스크를 유지시킴으로써, 잔여 용매를 제거하였다. 생성된 염 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+]\text{[C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-]_2$ (305 g)은 평균 수분 함량 0.96%로 제조되었다.

<200> 비교 정전기 방지 물질 2

<201> $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{19}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_2\text{NH}_3^+]\text{[O}_3\text{SCF}_3]^-$ 의 제조

<202> 질소 유입구 어댑터 및 자성 교반 막대가 구비된 250 ml 용량의 2구 둥근바닥 플라스크에 제과민 (상표명) XJT-506 (26.06 g)을 충전하였다. 이어서, 트리플루오로메탄술포닐산 (3.60 g)을 적하 깔대기로 첨가하였다. 10분간의 교반 후, 29.28 g (98.4% 수율)의 연갈색 시럽 ($[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{19}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_2\text{NH}_3^+]\text{[O}_3\text{SCF}_3]^-$)이 단리되었다.

<203> 표 2는 본 발명의 물질 및 비교 퍼플루오로알칸술포네이트 물질의 농도 (ppm)에 대한 표면 에너지 (dyne/cm)의 목록이다.

표 2

	0 ppm	10 ppm	100 ppm	1000ppm
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ (비교예)	72	67.68	54.09	33.17
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ (비교예)	72	70	67.5	53
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NKSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (비교예)	72	61.85	41.61	34.02
정전기 방지 물질 1	72	34.3	33.4	28.6

<204>

<205> 표 3은 본 발명의 정전기 방지 물질 및 비교 정전기 방지 물질에 대한 열질량 분석 데이터를 제공한다.

표 3

정전기 방지 물질	주어진 온도(°C)에서의 잔류 중량 %			
	200°C	240°C	280°C	320°C
4	99.7	99.5	99.3	98.6
5	99.6	99.2	98.9	98.0
에토퀴드(상표명) C/25	97.2	89.4	85.9	81.8
에토퀴드(상표명) 18/25	97.6	90.8	85.5	82.0

<206>

<207>

정전기 방지 물질 4 (에토퀴드 (상표명) C/25 (클로라이드 카운터이온을 지님)와 동일한 암모늄 양이온을 갖지만 플루오로화합물 이미드 카운터이온을 지님)는 200 내지 320°C의 가공 범위에 걸쳐 에토퀴드 (상표명) C/25보다 중량 손실이 낮았다. 이와 유사하게, 정전기 방지 물질 5 (에토퀴드 (상표명) 18/25 (클로라이드 카운터이온을 지님)와 동일한 암모늄 양이온을 갖지만 플루오로화합물 이미드 카운터이온을 지님)도 200 내지 320°C의 가공 범위에 걸쳐 에토퀴드 (상표명) 18/25보다 중량 손실이 낮았다. 본 발명의 조성물이 지닌 훌륭한 열 안정성으로 인해, 가공성이 증진되었고 휘발성 분해 생성물의 방출이 최소화되었다.

<208>

국소 코팅된 폴리에스테르 필름

<209>

메틸 에틸 케톤 (MEK) 중에서 시험될 정전기 방지제의 1% 및 6% 용액을 제조하였다. 치수가 25.5 cm × 17.8 cm인 폴리에스테르 필름의 시이트 상부에 약 2 ml의 용액을 피펫으로 첨가하였다. 그 후, #12 와이어 권취 막대를 사용하여 용액을 필름 위에서 제거하였다. 생성된 코팅을 강제 통기형 오븐에서 65°C로 2.5분 동안 건조시켰다. 코팅되지 않은 폴리에스테르 필름의 표면 내성은 측정 도구의 범위를 벗어났다.

표 4

<210>

정전기 방지 물질	표면 내성 1% MEK 용액 (Ohm/cm ²)	표면 내성 6% MEK (Ohm/cm ²)
비교 정전기 방지 물질 1	1.6 × 10 ¹¹	1.5 × 10 ¹¹
비교 정전기 방지 물질 2	1.5 × 10 ¹²	1.6 × 10 ¹²
정전기 방지 물질 1	8.5 × 10 ⁹	3.1 × 10 ⁹
정전기 방지 물질 2	2.4 × 10 ¹⁰	1.5 × 10 ¹¹
정전기 방지 물질 3	1.7 × 10 ⁹	1.1 × 10 ⁹
정전기 방지 물질 6	1.6 × 10 ⁹	7.8 × 10 ⁹
정전기 방지 물질 7	1.2 × 10 ⁹	3.7 × 10 ⁸

<211>

부직포 샘플의 일반적인 제법

<212>

하기 기재되는 부직포 열가소성 샘플을, 25.4 cm 다이가 구비된 1.9 센티미터 (cm) 브라벤더 (Brabender) 압출기 (C.W. Brabender, Hackensack, NJ) 상에서 직경이 약 20 μm 미만인 멜트블로운 미세섬유로 제조하였다 (문헌 [Wente, Van A., "Superfine Thermoplastic Fibers", Industrial and Eng. chemistry, Vol. 48, No. 8, 1956, pp. 1342-1345] 및 [Naval Research Laboratory Report 111437, Apr. 15, 1954]에 기재됨). PP3960 샘플의 경우, 제1 압출기 대역은 160°C로 설정하였고, 다른 모든 대역은 270°C로 설정하였다. 다이 공기 온도는 275°C로 설정하였고, 용점은 279°C로 기록되었다. 계량 기어 펌프 속도는 70 rpm으로 설정하였다. 다이는 공기 갭 설정 0.763 밀리미터 (mm) 및 셋 백 (set back) 0.69 mm로 배열하였다. 수집기 거리를 30.5 cm로 하여, 감는 속도 (take up speed)는 50 g/m²의 기본 중량을 지닌 미세섬유로부터 형성된 멜트블로운 부직포가 되도록 설정하였다. 부직포 샘플을, 시험 방법 III 및 IV에 따라 물 및 오일 반발성에 대해 시험하였다. 또한, 부직포 샘플을 50°C 상대 습도 (23°C)로 조건화하여, 시험 방법 II에 따라 정전하 소실에 대해 시험하였다.

<213>

유효 섬유 직경 (EFD)은 문헌 [Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles",

Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952]에 기재된 방법에 따라 계산하였다.

<214> 실시예 C1 (비교예)

<215> 첨가제없이 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 오일 및 물 반발성과 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

<216> 실시예 C2 (비교예)

<217> 1% 에토퀴드 (상표명) C/25와 함께 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

<218> 실시예 C3 (비교예)

<219> 1% 에토퀴드 (상표명) 18/25와 함께 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

<220> 실시예 1

<221> 1% 정전기 방지 물질 5와 함께 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

<222> 실시예 2

<223> 1% 정전기 방지 물질 4와 함께 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

표 5

PP 3960 부직포의 정전하 소실

실시예	EFD* (μm)	전하 (KV)			붕괴율 (초)		
		10% RH	25% RH	50%R H	10% RH	25% RH	50% RH
C1	7.9			2.59			>60
C2	10.2			5+			>60
C3	10.7			5+			>60
1	10.4	4.1	5+	5+	1.19	0.93	0.40
2	10.7	4.92	5.00	4.96	8.31	1.75	0.59

* 유효 섬유 직경

<224> 퍼플루오로부탄술포네이트를 사용한 생체제거 연구

<225> 칼륨 퍼플루오로부탄술포네이트 (30 mg/kg 체중/일의 투여량 이용), 칼륨 퍼플루오로헥산술포네이트 (10 mg/kg 체중/일의 투여량 이용) 및 칼륨 퍼플루오로옥탄술포네이트 (3 mg/kg 체중/일의 투여량 이용)를 비교 연구하였다. 수컷 래트 (rat)의 간 조직 샘플에서 발견된 플루오로화합물 술포네이트의 양은 표 6에 기재되어 있다.

표 6

술포네이트	술포네이트의 양(ppm)					
	1 일	1 일 N*	14 일	14 일 N*	28 일	28 일 N*
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	419±86	419	309+34	309	237±25	237
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$	327±52	98	61.9±11.7	19	36.3±7.4	11
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	3.09±1.58	0.31	0.126±0.084	0.0126	0.025±0.015	0.0025

* 1일 당 3mg/kg 체중의 공급량에 대해 표준화됨

<227> 표 6의 결과는, 특히 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$ 및 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 에 대해 극히 소량으로 발견됨으로써 증명된 바와 같이 예기치 않게 신속하고 효과적으로 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 가 제거됨을 보여준다. 공급을 완료한 직후, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$ 는 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 보다 1.3배 정도

더 낮았지만, $C_4F_9SO_3^-$ 는 $C_6F_{13}SO_3^-$ 보다도 100배 정도 더 낮았다.

<229> 공급을 완료한지 28일 후, $C_6F_{13}SO_3^-$ 는 $C_8F_{17}SO_3^-$ 보다 6.5배 정도 더 낮았지만, $C_4F_9SO_3^-$ 는 $C_6F_{13}SO_3^-$ 보다도 1400배가 넘게 더 낮았다. 샘플 공급량을 표준화시킨 후, 공급 완료 후 28일째에 $C_6F_{13}SO_3^-$ 는 $C_8F_{17}SO_3^-$ 보다 21.5배 정도 더 낮았지만, $C_4F_9SO_3^-$ 는 $C_6F_{13}SO_3^-$ 보다도 4400배 정도 더 낮았다.

도면의 간단한 설명

<36> 도 1은 비스(퍼플루오로부탄술포닐)이미드 (DBI)의 2가지 제파민 (상표명, JEFFAMINE) 염, 퍼플루오로알칸술포네이트의 칼륨염, 및 칼륨 비스(퍼플루오로부탄술포닐)이미드의 농도 (ppm)에 대한 표면 장력 (dyne/cm)을 나타낸 그래프이다.

<37> 이 도면은 단지 예시하기 위한 목적이며, 본 발명을 제한하려는 것이 아니다.

도면

도면1

