



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월07일

(11) 등록번호 10-0755813

(24) 등록일자 2007년08월30일

(51) Int. Cl.

C09K 3/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7004360

(22) 출원일자 2002년04월04일

심사청구일자 2005년03월11일

번역문제출일자 2002년04월04일

(65) 공개번호 10-2002-0042857

공개일자 2002년06월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2000/006597

국제출원일자 2000년03월14일

(87) 국제공개번호 WO 2001/25326

국제공개일자 2001년04월12일

(30) 우선권주장

09/412,850 1999년10월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO 84 02798 A

EP 0363094 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 오세주

(54) 대전방지 조성물

(57) 요 약

본 발명은 (a) 비중합체성 질소 오늄(onium) 양이온 및 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온(상기 음이온의 짹산은 초강산임)으로 구성된 1종 이상의 이온성 염; 및 (b) 1종 이상의 열가소성 중합체를 포함하는 대전방지 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 광범위한 습도 레벨에 대하여 우수한 대전방지 성능을 나타낸다.

(72) 발명자

하체이카쓰린에이

미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

판타일란디

미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 캐나다, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 인도네시아

AP ARIPO특허 : 캐나다, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니비사우

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 비중합체성 질소 오늄(onium) 양이온 및 배위결합하는 플루오로유기(fluoroorganic) 음이온(상기 플루오로유기 음이온의 짹산은 초강산임)으로 구성된 1종 이상의 이온성 염; 및

(b) 1종 이상의 열가소성 중합체

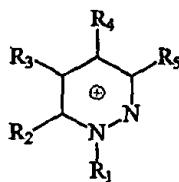
의 용융 혼합물을 포함하는 대전방지(antistatic) 조성물.

청구항 2

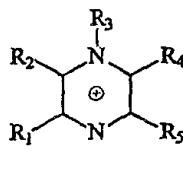
(a) (i) 비중합체성 비고리형, 포화 고리형 또는 방향족 질소 오늄 양이온 및 (ii) 배위결합하는 플루오로유기 음이온(상기 플루오로유기 음이온의 짹산은 초강산임)으로 구성된 1종 이상의 이온성 염; 및

(b) 1종 이상의 열가소성 중합체

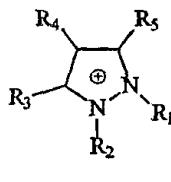
의 용융 혼합물을 포함하는 대전방지 조성물로서, 상기 방향족 질소 오늄 양이온은 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 대전방지 조성물:



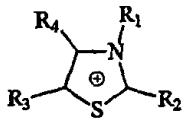
피리다지늄



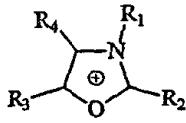
피라지늄



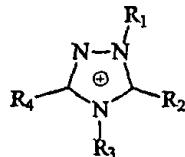
피라졸륨



티아졸륨



옥사졸륨

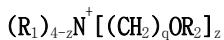


트리아졸륨

[상기 식 중에서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 H, F, 탄소수 1~4개의 알킬기, N 상에서 수렴하는 고리 구조를 형성하는 탄소수 2~4개의 단일 알킬렌 라디칼을 형성하도록 함께 연결된 2개의 상기 알킬기, 및 페닐기로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 알킬기, 상기 알킬렌 라디칼 및 상기 페닐기는 1개 이상의 전자 끄는기로 치환될 수 있음].

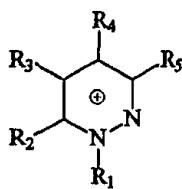
청구항 3

(a) (i) (1) 하기 화학식의 화합물 군으로부터 선택되는 비중합체성 질소 오늄 양이온:

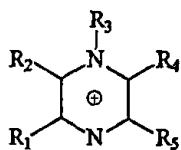


[상기 식 중에서, R₁은 각각 독립적으로, 1개 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있는, 알킬, 지방족고리(alicyclic), 아릴, 알킬지방족고리(alkalicyclic), 알크아릴(alkaryl), 지방족고리알킬(alicyclicalkyl), 아르알킬(aralkyl), 아릴지방족고리(aralicyclic) 및 지방족고리아릴(alicyclicaryl) 부분으로 구성된 군으로부터 선택되고; R₂는 각각 독립적으로 수소, 및 상기 R₁에 대하여 기술된 부분으로 구성된 군으로부터 선택되며; z는 1 내지 4의 정수이고; q는 1 내지 4의 정수임]; 또는

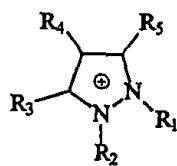
(2) 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 비중합체성 질소 오늄 양이온:



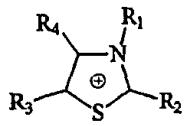
피리다지늄



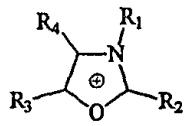
피라지늄



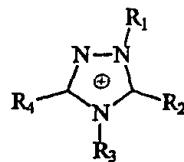
피라졸륨



티아졸륨



옥사졸륨



트리아졸륨

[상기 식 중에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, F, 탄소수 1~4개의 알킬기, N 상에서 수렴하는 고리 구조를 형성하는 탄소수 2~4개의 단일 알킬렌 라디칼을 형성하도록 함께 연결된 2개의 상기 알킬기, 및 페닐기로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 알킬기, 상기 알킬렌 라디칼 및 상기 페닐기는 1개 이상의 전자 끄는 기로 치환될 수 있음]; 및

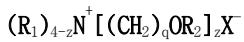
(ii) 비스(페플루오로알칸설포닐)이미드 및 트리스(페플루오로알칸설포닐)메티드로 구성된 군으로부터 선택된 배위결합하는 플루오로유기 음이온으로 구성된 1종 이상의 이온성 염; 및

(b) 1종 이상의 열가소성 중합체

의 용융 혼합물을 포함하는 대전방지 조성물.

청구항 4

하기 화학식의 화합물 군으로부터 선택되는 화합물:



[상기 식 중에서, R₁은 각각 독립적으로, 1개 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있는, 알킬, 지방족 고리, 아릴, 알킬 지방족 고리, 알크아릴, 지방족 고리 알킬, 아르알킬, 아릴 지방족 고리 및 지방족 고리 아릴 부분으로 구성된 군으로부터 선택되고; R₂는 각각 독립적으로 수소, 및 상기 R₁에 대하여 기술된 부분으로 구성된 군으로부터 선택되며; z는 1 내지 4의 정수이고; q는 1 내지 4의 정수이며; X⁻는 비스(페플루오로알칸설포닐)이미드 및 트리스(페플루오로알칸설포닐)메티드로 구성된 군으로부터 선택된 배위결합하는 플루오로유기 음이온임]

청구항 5

제4항의 화합물을 포함하는 대전방지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 하나의 항의 대전방지 조성물을 포함하는 섬유.

청구항 7

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 하나의 항의 대전방지 조성물을 포함하는 필름 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 하나의 항의 대전방지 조성물을 포함하는 성형품(molded article) 또는 블로우 성형품(blown article) 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 하나의 항의 대전방지 조성물을 포함하는 국소 처리용 조성물.

청구항 10

(a) (i) 비중합체성 질소 오늄 양이온, 비중합체성 비고리형, 포화 고리형 양이온, 또는 방향족 질소 오늄 양이온 및 배위결합하는 플루오로유기 음이온(상기 플루오로유기 음이온의 짹산은 초강산임)으로 구성된 1종 이상의 이온성 염; 및 (ii) 1종 이상의 열가소성 중합체를 배합하는 단계; 및

(b) 생성된 배합물을 용융 처리하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항의 대전방지 조성물을 제조하는 방법.

청구항 11

1종 이상의 절연 재료의 하나 이상의 표면 중 적어도 일부에 국소 처리 조성물을 도포하는 단계를 포함하는 국소 처리 방법으로서,

상기 국소 처리 조성물은 비중합체성 질소 오늄 양이온 및 배위결합하는 플루오로유기 음이온(상기 플루오로유기 음이온의 짹산은 초강산임)으로 구성된 1종 이상의 이온성 염(상기 이온성 염은 도포 온도에서 액체임)을 주성분으로 하는 것인 방법.

청구항 12

트리메틸-3-퍼플루오로옥틸설폰아미도프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서**기술분야**

<1>

본 발명은 1종 이상의 중합체 및 1종 이상의 대전방지제를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 섬유, 필름, 직물, 코팅물, 및 성형품(molded article) 또는 블로우 성형품(blown article)에 관한 것이다. 다른 실시양태에 있어서, 본 발명은 또한 대전방지제로 유용한 신규 화합물 및 기재에 대전방지 특성을 부여하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 정전기 전하의 형성 내지 증강은 다수의 산업 제품 및 재료의 가공 및 사용에 있어서 각종 문제를 야기시키는 원인이 된다. 정전기 전하의 충전(charging)은 재료들이 서로 달라붙거나 서로 반발하게 할 수 있다. 이는 섬유 및 텍스타일 (textile)의 가공에 있어서 특히 문제가 된다. 또한, 정전기 전하의 형성 내지 증강은 물체 (object)가 제작상의 문제 또는 오염(soiling) 문제를 야기시킬 수 있거나 제품 성능에 손상을 줄 수 있는 오물 (dirt) 및 먼지(dust)를 끌어당기도록 할 수 있다.
- <3> 또한, 절연성 물체로부터의 돌발적인 정전기 방전은 심각한 문제일 수 있다. 사진 필름의 경우, 상기 방전은 가공품(artifact)의 외관을 흐리게 할 수 있다. 인화성 물질이 존재하는 경우, 정전기 방전은 점화원(ignition source)으로서 역할을 함으로써 화재 및/또는 폭발을 야기시킬 수 있다.
- <4> 정전기는 전자 산업에 있어서 특히 문제인데, 이는 현대식 전자 장치가 정전기 방전에 의한 영구 손상에 극도로 감수성이 있기 때문이다. 절연성 물체 상의 정전 전하의 형성 내지 증강은 매우 통상적인 것이고, 낮은 습도하에서 그리고 액체 또는 고체가 서로 접촉하여 이동할 때[마찰대전(tribocharging)] 문제가 된다.
- <5> 정전 전하의 형성 내지 증강은 물질의 전기 전도도를 증가시킴으로써 조절할 수 있다. 이는 이온 또는 전자 전도도를 증가시킴으로써 달성할 수 있다. 오늘날, 정전 축적을 조절하는 가장 통상적인 수단은 수분(moisture) 흡착을 통해 전기 전도도를 증가시키는 것이다. 통상, 이것은 주위 공기의 수분을 첨가함으로써(가습에 의해), 또는 그 효율이 대기 중의 수분의 흡착에 따라 다르기 때문에 일반적으로 습윤제(humectant)라 칭하는 흡습성(hygroscopic) 대전방지제의 사용에 의해 달성한다. 대부분의 대전방지제는 정전 전하가 형성 내지 증강할 때 정전 전하를 소산시킴으로써 작동하고; 따라서, 정전 감쇠율 및 표면 전도도는 대전방지제의 효율에 대하여 통상적으로 측정하는 것이다.
- <6> 대전방지제는 표면에 도포하거나(외부 대전방지제) 또는 다른 절연성 물질의 대부분 내에 혼입시킬 수 있다(내부 대전방지제). 통상, 내부 대전방지제는 중합체(예: 플라스틱)에 이용한다. 일반적으로, 내부 대전방지제는 용융 처리 공정 중에 용융된 중합체 내에 직접 혼합된다[전형적인 중합체 용융 처리 기법으로는 성형, 용융 블로우, 용융 방사(紡絲) 및 용융 압출을 들 수 있다]. 비교적 소수의 대전방지제는 250°C 내지 400°C 또는 그 이상일 수 있는 중합체 용융 처리 온도에 견디는데 필요한 열 안정성을 보유한다. 일반적으로 정전(靜電) 형성 내지 증강이 표면 현상이기 때문에, 재료의 표면으로 이동하여 재료의 표면을 농후(濃厚)하게 할 수 있는 내부 대전방지제는 일반적으로 가장 효율적이다.
- <7> 공지의 대전방지제는 유기 아민 및 아미드, 지방산의 에스테르, 유기산, 폴리옥시에틸렌 유도체, 다가 알콜, 금속류, 카본 블랙(carbon black), 반도체 및 각종 유기 및 무기 염류를 비롯한 광범위한 유형의 화학약품(chemical)을 포함한다. 또한, 그 중 다수는 계면활성제이고 천연 상태에서 중성이거나 이온일 수 있다.
- <8> 수많은 저분자량의 중성 대전방지제는 중합체 용융 처리 공정에 있어서와 같이 높은 온도에서 사용하기에 부적당한 높은 증기압을 보유하는데, 이는 증발에 의해 일어나는 물질의 손실에 기인한다. 다수의 다른 중성 대전방지제는 중합체 용융 처리 또는 기타 높은 온도의 처리 조건에 견디기에 불충분한 열 안정성을 보유한다.
- <9> 대부분의 비금속 대전방지제는 전하의 소산을 위한 물의 전도도 및 흡착에 따라 달라지는 습윤제이다. 따라서, 상기 대부분의 비금속 대전방지제의 효율은 낮은 대기 습도에서 일반적으로 감소한다. 다수의 상기 대전방지제가 또한 수용성이기 때문에, 상기 대전방지제는 물에 재료를 노출시킴으로써(세척할 때처럼) 용이하게 제거되고, 따라서 내구성이 그다지 크지 않다. 흡습성 대전방지제와 연관된 물은 중합체 용융 처리 공정 중에 특히 문제일 수 있는데, 이는 물이 용융 처리 온도에서 신속하게 증발되는 경향이 있기 때문이다. 이는 중합체 내의 바람직하지 않은 기포(bubble) 형성을 야기시키고, 압출 장비 내에서의 스크류(screw)의 미끄러짐(slippage)을 야기시킬 수 있다.
- <10> 4급 암모늄 염은 유용한 대전방지제라고 당업계에 주지되어 있다. 상기 4급 암모늄 염은 고체이거나 액체일 수 있으며, 가장 흔한 것은 할라이드 또는 메탄설포네이트 염이다. 상기 염은 우수한 대전방지 성능을 제공하지만, 열 안정성이 제한되어 있고 일반적으로 흡습성이다. 따라서, 상기 염은 다수의 고성능 열가소성 수지에 필요한 높은 온도의 처리 조건에 견딜 수 없다.
- <11> 또한, 무기, 유기 및 플루오로유기(fluoroorganic) 음이온의 금속 염은 특정 중합체 조성물에 있어서의 대전방지제로서 유용하다는 것이 입증되었다. 비용 및 독성, 물에 대한 알칼리 금속 양이온(특히 리튬)의 높은 친화성을 고려할 때, 알칼리 금속 염이 가장 일반적으로 이용되는 것이다. 그러나, 대부분의 금속 염은 높은 온도의 처리 조건 하에서 불충분한 열 안정성을 제공하며, 낮은 극성에 적당한 중합체(예: 폴리프로필렌, 폴리에스테르 및 폴리카르보네이트)와의 상용성이 없다. 이러한 비상용성(incompatibility)은 완성된(finished) 중합체 물품

에 있어서의 투명도 또는 물리적 특성의 용납하기 어려운 감소 및/또는 불충분한 대전방지 성능을 초래할 수 있다. 따라서, 내부 대전방지제로서의 금속 염의 유용성은 상대적으로 낮은 온도에서 수용액 또는 유기 용액 유래의 높은 극성 및/또는 친수성 중합체 매트릭스 주물(鑄物; cast)로 제한된다.

<12> 더욱이, 다수의 금속 염은 금속 및 전자 부품(electronic component)에 대해 부식성이 있기 때문에 이러한 물품의 표면에 접촉될 수 있는 용도에 부적당하다. 일반적으로, 공지의 친수성 금속 염 및 4급 암모늄 염은 다른 습윤성 대전방지제의 모든 단점이 있다(상기 참조).

<13> 따라서, 높은 열 안정성, 소수성, 낮은 휘발성, 금속 및 전자 부품에 대한 낮은 부식성, 내구성, 및 중합체 상용성의 우수한 균형을 나타내고, 광범위한 습도 레벨의 각종 절연성 재료에 우수한 대전방지 성능을 부여할 수 있는 대전방지제가 당업계에 요구된다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

<14> 일 실시양태에 있어서, 본 발명은 (a) 비중합체성 질소 오늄(onium) 양이온(예: 4급 암모늄 이온) 및 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온[상기 음이온의 짹산은 초강산(예: 비스(페플루오로알칸설포닐)이미드 이온임)이다]으로 구성된 1종 이상의 이온성 염; 및 (b) 1종 이상의 열가소성 중합체의 용융 혼합물을 포함하거나 주성분으로 하는 대전방지 조성물을 제공한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "용융 혼합물(melt blend)"은 용융 처리 기법(들)에 의해 제조된 혼합물을 의미하고, 용어 "오늄(onium)"은 하나 이상의 질소 원자 상에 편재된 적어도 일부의 전하를 보유하는 양으로 하전된 이온을 의미한다. 음이온의 짹산의 하메트 산도 함수(Hammett acidity function), H_0 는 약 -10 이하임이 바람직하다.

<15> 전술한 이온성 염은 중합체 또는 기타 절연성 재료에 대전방지 특성을 부여하는 첨가제(내부 대전방지제) 또는 국소 처리제(외부 대전방지제)로서 사용할 수 있다는 것을 밝혀냈다. 이러한 이온성 염은 다른 절연성 기재(예: 중합체 필름 또는 직물) 내에 축적될 수 있는 정전 전하를 소산시키는데 놀라운 효과가 있다. 예를 들어, 특정의 바람직한 염은 폴리프로필렌 용융-블로우 부직포 내에 중합체 용융 첨가제로서 혼입될 때 동일한 정전 감쇠 시험 조건 하에서 임의의 공지된 대전방지제의 정전 소산율만큼 우수하거나 이보다 더 우수한 정전 소산율을 부여한다. 본 발명의 조성물에 사용되는 이온성 염은 심지어 전도도 증강 첨가제(예: 리튬 염 또는 극성 유기 용매)의 부재 하에서도 효과적이고, 따라서 염 및 절연성 재료를 주성분으로 하는 조성물은 놀랍게도 우수한 대전방지 특성을 나타낸다.

<16> 또한, 본 발명의 조성물에 사용되는 이온성 염은 놀랍게도 높은 열 안정성을 나타낸다. 염은(놀랍게도, 4급 암모늄 염조차도) 최대 300~500°C의 온도에서(종종, 그리고 바람직하게는 350°C 이상의 온도에서) 안정하고, 따라서 중합체 용융 첨가제(높은 온도의 용융 처리를 통해 호스트(host) 중합체 내에 혼입되는)로서의 용도 및 사용 온도가 매우 높은 용도에 특히 매우 적합하다. 또한, 염은 비휘발성(실질적으로 증기압이 없음) 및 비인화성이고; 정상적인 처리 및 사용 조건 하에서 잠재적으로 유해한 증기의 방산없이, 그리고 증발 손실에 기인하는 대전방지 성능의 점진적인 감소없이 이용될 수 있다.

<17> 본 발명의 조성물에 사용되는 이온성 염은 각종 중합체와 상용성이다. 또한, 다수의 염은 소수성이고(물과 비호화성임), 따라서 그 대전방지 성능은 대기의 습도 레벨에 비교적 무관하며, 심지어 수성 환경에의 노출 하에서도 내구성이 있다. 바람직한 이온성 염은 실온(예: 약 25°C) 및 그 이상의 온도에서 액체이다.

<18> 따라서, 본 발명의 조성물에 사용되는 이온성 염은 높은 열 안정성, 소수성, 낮은 휘발성, 내구성, 및 중합체 상용성의 우수한 균형을 나타내고, 광범위한 습도 레벨의 각종 절연성 재료에 우수한 대전방지 성능을 부여하는 대전방지제에 대한 당업계의 요구를 충족시킨다.

<19> 다른 실시양태에 있어서, 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 포함하는 섬유, 직물, 필름, 코팅물, 및 성형품 또는 블로우 성형품; 대전방지제로서 유용한 신규 화합물; 및 예컨대 대량(bulk) 첨가 또는 국소 처리에 의해 기재에 대전방지 특성을 부여하는 방법을 제공한다.

상세한 설명

<20> 본 발명의 대전방지제 조성물에 사용하기에 적당한 이온성 염은 비중합체성 질소 오늄 양이온, 및 약하게 배위 결합하는 플루오로유기(완전히 불화되거나, 즉 과불화되거나 또는 부분적으로 불화됨) 음이온으로 구성된 이온성 염이다. 질소 오늄 양이온은 고리형이거나(즉, 양이온의 질소 원자(들)이 고리 원자임) 또는 비고리형일

(즉, 양이온의 질소 원자(들)이 고리형 치환기를 보유할 수 있는 고리 원자가 아님) 수 있다. 고리형 양이온은 방향족의 불포화 양이온일 수 있지만 비방향족 양이온이거나 포화 양이온일 수 없으며, 비고리형 양이온은 포화 양이온이거나 불포화 양이온일 수 있다.

<23> 고리형 양이온은 질소 이외의 1종 이상의 고리 헤테로원자(예: 산소 또는 황)를 함유할 수 있고, 고리 원자는 치환기 [예컨대, 수소, 할로겐 또는 유기 기(예: 알킬, 지방족 고리, 아릴, 알킬 지방족 고리, 알코아릴, 지방족 고리 알킬, 아르알킬, 아릴 지방족 고리(aralicyclic) 및 지방족 고리 아릴 기)]를 보유할 수 있다.

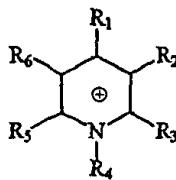
<24> 질소 상에서 수렴하는 고리 구조를 형성하는 2개 내지 4개의 탄소 원자의 단일(unitary) 알킬렌 라디칼을 구성하도록 개별 알킬 치환기가 함께 연결될 수 있다. 유기 치환기는 1개 이상의 헤테로 원자[예컨대, 질소, 산소, 황, 인 또는 할로겐(따라서, 천연 상태에서 플루오로유기일 수 있음)]를 함유할 수 있다.

<25> 비고리형 양이온은 1개 이상(바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 가장 바람직하게는 4개 이상)의 질소-결합된 유기 치환기 또는 R 기를 보유할 수 있으며, 이 경우 잔여 치환기는 수소이다. R 기는 고리형 또는 비고리형, 치환 또는 비치환, 방향족 또는 비방향족일 수 있고, 1개 이상의 헤테로 원자[예컨대, 질소, 산소, 황, 인 또는 할로겐(따라서, 천연 상태에서 플루오로유기일 수 있음)]를 함유할 수 있다.

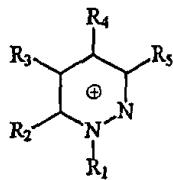
<26> 질소 오늄 양이온은 비고리형, 포화 고리형 또는 방향족임이 바람직하다. 상기 양이온은 비고리형 또는 방향족임이 보다 바람직하다. 상기 양이온은 안정성 때문에 방향족임이 가장 바람직하다.

<27> 바람직한 비고리형 질소 오늄 양이온은 4급 또는 3급(가장 바람직하게는 4급) 암모늄 이온이다. 4급 및 3급 암모늄 이온은 절대청성(상기 정의한 바와 같이 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 상이한 질소-결합 유기 치환기 또는 R 기를 보유함)임이 바람직하고, 1개 이상의 질소-결합 유기 치환기 내에 1개 이상의 히드록실기를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 가장 바람직한 비고리형 질소 오늄 양이온은 하기 일반식 I의 이온성 염이다.

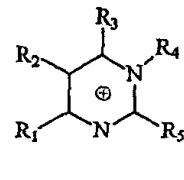
<28> 바람직한 방향족 질소 오늄 양이온은 다음과 같은 것들로 구성된 군으로부터 선택되는 것이다:



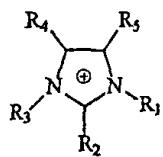
피리디늄



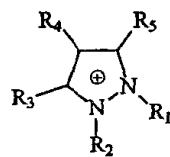
피리미디늄



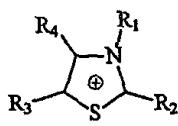
피라지늄



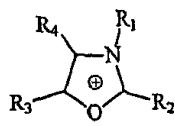
이미다졸륨



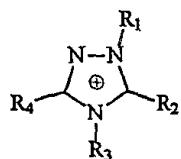
피라졸륨



티아졸륨



옥사졸륨



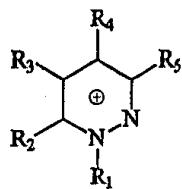
트리아졸륨

<29>

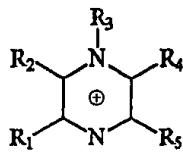
<30> 여기서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, F, C₁-C₄ 알킬기, N 상에서 수렴하는 고리 구조를 형성하는 단일 C₂-C₄ 알킬렌 라디칼을 형성하도록 함께 연결된 2개의 상기 알킬기, 및 페닐기로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 알킬기, 알킬렌 라디칼 또는 페닐기는 1개 이상의 전자 끄는기[F⁻, Cl⁻, CF₃⁻, SF₅⁻, CF₃S⁻, (CF₃)₂CHS⁻ 및 (CF₃)₃CS⁻로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직함]로 치환될 수 있다.

<31>

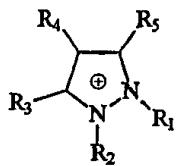
보다 바람직한 방향족 양이온은 다음과 같은 것들로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 포함한다:



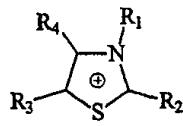
피라다지늄



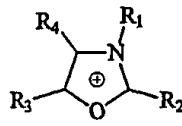
피라지늄



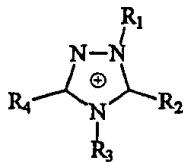
피라졸륨



티아졸륨



옥사졸륨



트리아졸륨

<32>

여기서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 상기 정의된 바와 같다.

<33>

약하게 배위 결합하는 음이온은 플루오로유기 음이온인데, 이 플루오로유기 음이온의 짹산은 초강산(즉, 100 퍼센트 황산보다 더 산성인 산)이다. 상기 음이온의 짹산의 하메트 산도 함수, H_0 는 약 -10 이하(보다 바람직하게는 약 -12 이하)임이 바람직하다. 상기 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온은 1종 이상의 고도로 불화된 알칸설포닐기, 즉 퍼플루오로알칸설포닐기 또는 부분적으로 불화된 알칸설포닐기[여기서, 모든 비불소 탄소-결합된 치환기는 설포닐기에 직접 결합된 탄소 원자 이외의 탄소 원자에 결합함(모든 비불소 탄소-결합된 치환기는 설포닐기로부터 떨어진 2개 이상의 탄소 원자인 탄소 원자들에 결합하는 것이 바람직함)]를 포함하는 것을 포함한다.

<35>

음이온은 약 80% 이상 불화되는 것이 바람직하다(즉, 음이온의 탄소-결합된 치환기의 약 80% 이상은 불소 원자임). 음이온은 퍼플루오로화되는 것이 보다 바람직하다[즉, 완전히 불화되는 것이 보다 바람직하다(여기서, 탄소-결합된 치환기 모두가 불소 원자임)]. 음이온(바람직한 과불화 음이온을 포함)은 1개 이상의 연쇄(catenary)(즉, 사슬로 연결된) 헤테로 원자(예: 질소, 산소 또는 황)를 함유할 수 있다.

<36>

약하게 배위 결합하는 음이온으로 적당한 것은 퍼플루오로알칸설포네이트, 시아노퍼플루오로알칸설포닐아미드, 비스(시아노)퍼플루오로알칸설포닐메티드, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드로 구성된 군으로부터 선택되는 음이온을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

<37>

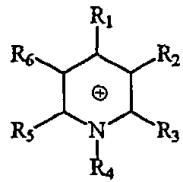
바람직한 음이온으로는 퍼플루오로알칸설포네이트, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드를 들 수 있다. 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드가 보다 바람직한 음이온이고, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드가 가장 바람직한 음이온이다.

<38>

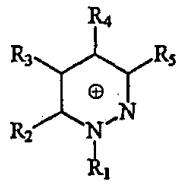
이온성 염은 사용 조건 하에서 고체 또는 액체일 수 있으나, 바람직하게는 용점이 약 150°C이다(보다 바람직하게는 약 50°C 이하, 가장 바람직하게는 약 25°C 이하임). 액체 이온성 염이 바람직한데, 이는 일반적으로 보다 우수한 정전 소산 성능 때문이다. 이온성 염은 약 325°C 및 그 이상의 온도(보다 바람직하게는 약 350°C 및 그 이상의 온도)에서 안정한 것이 바람직하다(다시 말해서, 염의 분해는 상기 온도 이상에서 개시됨). 또한, 염은 소수성임이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 대전방지 조성물에 사용하기에 바람직한 유형의 이온성 염은 하기 (a) 및 (b)로 구성된 것을 포함한다:

<39>

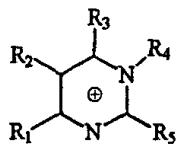
(a) 다음과 같은 것들로 구성된 군으로부터 선택되는 방향족 질소 오늄 양이온



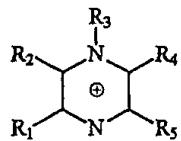
피리디늄



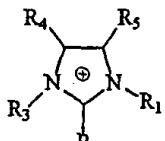
피라디지늄



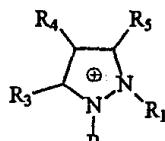
피라미디늄



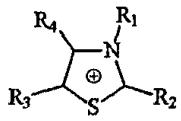
피리자늄



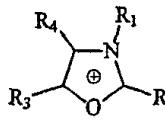
이미디졸륨



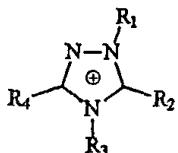
피리졸륨



티아졸륨



옥사졸륨



트리아졸륨

<40>

<41> [여기서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, F, C₁-C₄ 알킬기, N 상에서 수렴하는 고리 구조를 형성하는 단일의 C₂-C₄ 알킬렌 라디칼을 형성하도록 함께 연결된 2개의 상기 알킬기, 및 페닐기로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 알킬기, 알킬렌 라디칼 또는 페닐기는 1종 이상의 전자 끄는기[F⁻, Cl⁻, CF₃⁻, SF₅⁻, CF₃S⁻, (CF₃)₂CHS⁻ 및 (CF₃)₃CS⁻로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직함]로 치환될 수 있음]; 및

<42>

(b) 전술한 바에 따른 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온, 또는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻ 및 SbF₆⁻로 구성된 군으로부터 선택되는 약하게 배위 결합하는 음이온.

<43>

이러한 바람직한 클래스(class)는 미국 특허 제5,827,602호(Koch 등)에 기재되어 있는 소수성의 이온성 액체의 서브클래스(subclass)를 포함한다.

<44>

본 발명의 대전방지 조성물의 제조에 유용한 이온성 염의 바람직한 클래스는 하기 화학식 I로 표시되는 신규 화합물의 클래스이다:

<45>



<46>

상기 화학식 중, R₁은 각각 독립적으로 1개 이상의 헤테로 원자[예컨대, 질소, 산소, 황, 인 또는 할로겐(따라서, 천연 상태에서 플루오로유기일 수 있음)]를 함유할 수 있는, 알킬, 지방족 고리, 아릴, 알킬 지방족 고리, 알크아릴, 지방족 고리 알킬, 아르알킬, 아릴 지방족 고리 및 방향족 고리 아릴 부분으로 구성된 군으로부터 선택되고; R₂는 각각 독립적으로 수소, 및 상기 R₁에 대하여 기술된 부분으로 구성된 군으로부터 선택되며; z는 1 내지 4의 정수이고; q는 1 내지 4의 정수이며; X⁻는 전술한 바와 같은 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온이다. R₁은 알킬임이 바람직하고, R₂는 수소, 알킬 및 아실로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다(수소 또는 아실이 보다 바람직하고; 수소가 가장 바람직하다).

<47>

본 발명의 대전방지 조성물에 유용한 상기 이온성 염은 당업계에 주지된 이온 교환 또는 복분해(metathesis) 반응에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 전구체 오늄 염(예: 오늄 할라이드, 오늄 알칸설포네이트, 오늄 알칸카르복실레이트 또는 오늄 히드록시드 염)은 전구체 금속 염 또는 수용액 중의 약하게 배위 결합하는 음이온의 짹

산과 배합할 수 있다. 배합시, 소정의 생성물(약하게 배위 결합하는 음이온의 오늄 염)은 침전되거나(액체 또는 고체로서) 또는 유기 용매(예: 염화메틸렌) 내에 양호하게 추출될 수 있다. 상기 생성물은 여과에 의하거나 또는 액체/액체 상 분리에 의해 분리시킬 수 있고, 물로 세척하여 부산물인 금속 할라이드 염 또는 할로겐화수소를 완전히 제거할 수 있고, 그 후 진공 하에서 완전히 건조시켜 모든 휘발성 물질(존재한다면, 물 및 유기 용매를 포함함)을 제거할 수 있다. 수중에서 보다는 유기 용매(예: 아세토니트릴) 중에서 유사한 복분해 반응을 수행할 수 있고, 이 경우 염 부산물은 양호하게 침전되는 반면에 소정의 생성 염은 유기 용매 중에 용해된 상태로 남아 있다(표준 실험 기법을 사용하여 상기 유기 용매로부터 상기 생성 염을 분리시킬 수 있음). 소수의 이온성 염(예: 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma Aldrich에서 시판되는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트)이 시판된다.

<48> 전구체 염 또는 산(이온성 염 제조에 사용되는)은 당업계에 공지된 표준 방법에 의해 제조할 수 있고, 시판되는 것이 다수 있다. 상기 방법은 하기 참고 문헌에 기재되어 있는 음이온 전구체의 제조 방법을 포함한다: 이미드 전구체[미국 특허 제5,874,616호(Howells 등), 제5,723,664호(Sakaguchi 등), 제5,072,040호(Armand), 제4,387,222호(Koshar)]; 메티드 전구체[미국 특허 제5,554,664호(Lamanna 등) 및 제5,273,840호(Dominey); 설포네이트 전구체[미국 특허 제5,176,943호(Wou), 제4,582,781호(Chen 등), 제3,476,753호(Hanson) 및 제2,732,398호(Brice 등); 불소계 화학(fluorochemical) 작용기 내에 연쇄(caternary) 산소 또는 질소를 보유하는 메티드 전구체[미국 특허 제5,514,493호(Wadde11 등)]; 디설폰 전구체(R.J. Koshar 및 R.A. Mitsch의 문헌 [J. Org. Chem., 38, 3358 (1973)] 및 미국 특허 제5,136,097호(Armend)).

<49> 일반적으로, 시아노 함유 메티드 및 아미드 함유 플루오로알칸설포닐 기는 비친핵성 염기의 존재 하에 각각 플루오로알칸설포닐 플루오리드, R_fSO_2F 의 무수 말로노니트릴 또는 시아나미드와의 반응에 의해 제조할 수 있다. 이 합성법은 비스(플루오로알칸설포닐)이미드의 합성에 관한 미국 특허 제5,874,616호의 도식(Scheme) 1에 기재되어 있고, 플루오로알칸설폰아미드의 말로노니트릴 또는 시아나미드로의 치환을 포함한다. 그 결과로 생성되는 중간체 비친핵성 염기 양이온-함유 메티드 또는 아미드 염은 당업계에 공지된 표준 복분해 반응에 의해 소정의 양이온성 염(일반적으로 리튬)으로 전환시킬 수 있다.

<50> 유용한 이온성 염의 대표적인 예로는 다음과 같은 것들을 들 수 있다:

<51> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[(CH_3)_2CH_2CH_2OH \overset{+}{N}(SO_2CF_3)_2]$;

<52> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 퍼플루오로부탄설포네이트 $[(CH_3)_2CH_2CH_2OH \overset{+}{N}OSO_2C_4F_9]$;

<53> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트 $[(CH_3)_2CH_2CH_2OH \overset{+}{N}OSO_2CF_3]$;

<54> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 $[(CH_3)_2CH_2CH_2OH \overset{+}{N}(SO_2CF_3)_3]$;

<55> 트리메틸-2-아세톡시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 $[(CH_3)_2CH_2CH_2OC(O)CH_3 \overset{+}{N}(SO_2CF_3)_2]$;

<56> 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(퍼플루오로부탄설포닐)이미드 $[(CH_3)_2CH_2CH_2OH \overset{+}{N}(SO_2C_4F_9)_2]$;

<57> 트리에틸암모늄 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 $[(CH_3)_3N \overset{+}{H} \overset{-}{N}(SO_2C_2F_5)_2]$;

<58> 테트라에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트 $[(CH_3)_4N \overset{+}{H} \overset{-}{N}(SO_2CF_3)_4]$;

<59> 테트라에틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[(CH_3)_4N \overset{+}{H} \overset{-}{N}(SO_2CF_3)_2]$;

<60> 테트라메틸암모늄 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 $[(CH_3)_4N \overset{+}{H} \overset{-}{N}(SO_2CF_3)_3]$;

<61> 테트라부틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[(CH_3)_4N \overset{+}{H} \overset{-}{N}(SO_2CF_3)_2]$;

<62> 트리메틸-3-퍼플루오로옥틸설폰아미도프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[(C_8H_{17}SO_2NH(CH_2)_3N \overset{+}{H} \overset{-}{N}(SO_2CF_3)_2]$

$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$;

<63> 1-헥사데실파리디늄 비스(페플루오로에탄설포닐)이미드 [$\text{N}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{cyc}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$];

<64> 1-헥사데실파리디늄 페플루오로부탄설포네이트 [$\text{N}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{cyc}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$];

<65> 1-헥사데실파리디늄 페플루오로옥탄설포네이트 [$\text{N}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{cyc}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$];

<66> n-부틸파리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$\text{N}-\text{C}_9-\text{cyc}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$];

<67> n-부틸파리디늄 페플루오로부탄설포네이트 [$\text{N}-\text{C}_9-\text{cyc}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$];

<68> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$\text{CH}-\text{cyc}-(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$];

<69> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트 [$\text{CH}-\text{cyc}-(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$];

<70> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트 [$\text{CH}-\text{cyc}-(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{OSO}_2\text{CF}_3$];

<71> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 [$\text{CH}-\text{cyc}-(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{PF}_6^-$];

<72> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 [$\text{CH}-\text{cyc}-(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{BF}_4^-$];

<73> 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드;

<74> 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드;

<75> 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 트리플루오로메탄설포닐 페플루오로부탄설포닐이미드;

<76> 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 시아노트리플루오로메탄설포닐아미드;

<77> 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(시아노)트리플루오로메탄설포닐메티드;

<78> 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포닐페플루오로부탄설포닐이미드;

<79> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리플루오로메틸설포닐페플루오로부탄설포닐이미드;

<80> 2-히드록시에틸트리메틸 트리플루오로메틸설포닐페플루오로부탄설포닐이미드;

<81> 2-메톡시에틸트리메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드;

<82> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(시아노)트리플루오로메탄설포닐메티드;

<83> 트리메틸-2-아세톡시에틸암모늄 트리플루오로메틸설포닐페플루오로부탄설포닐이미드;

<84> 1-부틸파리디늄 트리플루오로메틸설포닐페플루오로부탄설포닐이미드;

<85> 2-에톡시에틸트리메틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트;

<86> 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 페플루오로부탄설포네이트;

<87> 페플루오로-1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드;

<88> 1-에틸-2-메틸파라졸륨 페플루오로부탄설포네이트;

<89> 1-부틸-2-에틸파라졸륨 트리플루오로메탄설포네이트;

<90> N-에틸티아졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드;

<91> N-에틸옥사졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드;

<92> 1-부틸파리미디늄 페플루오로부탄설포닐비스(트리플루오로메탄설포닐)메티드;

- <93> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 혼합화물로포스페이트;
- <94> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트; 및
- <95> 이들의 혼합물.
- <96> 바람직한 이온성 염으로는 다음과 같은 것들을 들 수 있다:
- <97> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [$\text{CH}_{17}^+ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_2$];
- <98> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 퍼플루오로부탄설포네이트 [$\text{CH}_{17}^+ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}^- \text{OSO}_2 \text{C}_4 \text{F}_9$];
- <99> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트 [$\text{CH}_{17}^+ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}^- \text{OSO}_2 \text{CF}_3$];
- <100> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 [$\text{CH}_{17}^+ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}^- \text{C}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_3$];
- <101> 트리메틸-2-아세톡시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [$(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OC}(\text{O}) \text{CH}_3^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_2$];
- <102> 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(퍼플루오로부탄설포닐)이미드 [$(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{C}_4 \text{F}_9)_2$];
- <103> 트리에틸암모늄 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 [$\text{CH}_3^+ \text{N}^+ \text{H}^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{F}_5)_2$];
- <104> 테트라에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트 [$\text{C}_8\text{SO}_3^- \text{NEt}_4^+$];
- <105> 테트라에틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{C}_8\text{SO}_3^- \text{NEt}_4^+$];
- <106> 테트라메틸암모늄 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 [$(\text{CH}_3)_4 \text{N}^+ \text{C}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_3$];
- <107> 테트라부틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$(\text{CH}_3)_4 \text{N}^+ \text{N}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_2$];
- <108> 트리메틸-3-퍼플루오로옥틸설플론아미도프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$\text{C}_8\text{H}_{17} \text{SO}_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_2$];
- <109> 1-헥사데실피리디늄 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 [$n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{cyc}-\text{N}^+ \text{C}_5 \text{H}_5^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{F}_5)_2$];
- <110> 1-헥사데실피리디늄 퍼플루오로부탄설포네이트 [$n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{cyc}-\text{N}^+ \text{C}_5 \text{H}_5^- \text{OSO}_2 \text{C}_4 \text{F}_9$];
- <111> 1-헥사데실피리디늄 퍼플루오로옥탄설포네이트 [$n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{cyc}-\text{N}^+ \text{C}_5 \text{H}_5^- \text{OSO}_2 \text{C}_8 \text{F}_{17}$];
- <112> n-부틸피리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$n-\text{CH}_9-\text{cyc}-\text{N}^+ \text{C}_5 \text{H}_5^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_2$];
- <113> n-부틸피리디늄 퍼플루오로부탄설포네이트 [$n-\text{CH}_9-\text{cyc}-\text{N}^+ \text{C}_5 \text{H}_5^- \text{OSO}_2 \text{C}_4 \text{F}_9$];
- <114> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$\text{CH}^+ \text{cyc}-(\text{N}^+ \text{C}_2 \text{H}_2 \text{NCH}) \text{CH}_2 \text{CH}_3^- \text{N}(\text{SO}_2 \text{CF}_3)_2$];
- <115> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트 [$\text{CH}^+ \text{cyc}-(\text{N}^+ \text{C}_2 \text{H}_2 \text{NCH}) \text{CH}_2 \text{CH}_3^- \text{OSO}_2 \text{C}_4 \text{F}_9$];
- <116> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트 [$\text{CH}^+ \text{cyc}-(\text{N}^+ \text{C}_2 \text{H}_2 \text{NCH}) \text{CH}_2 \text{CH}_3^- \text{OSO}_2 \text{CF}_3$];
- <117> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트; 및

- <118> 이들의 혼합물.
- <119> 보다 바람직한 이온성 염으로는 2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 퍼플루오로부탄설포네이트, 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리에틸암모늄 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드, 테트라에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리메틸-3-퍼플루오로옥틸설포아미도프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트, 1,3-에틸메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1,3-에틸메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- <120> 가장 바람직한 이온성 염으로는 2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리에틸암모늄 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드, 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트, 1,3-에틸메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1,3-에틸메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있으며, 일반적인 양이온 및 전술한 바람직한 음이온에 따른 이온성 염이 더욱 바람직하다.
- <121> 국소 처리에 적당한 절연성 재료는 상대적으로 낮은 표면 및 체적(bulk) 전도도를 가지며 정전 전하 형성 내지 증강의 경향이 있는 재료를 포함한다. 상기 재료는 천연 상태에서 유기 또는 무기일 수 있는 합성 및 천연 중합체[또는 이들의 반응성 전구체(예: 일작용성 또는 다작용성 단량체 또는 올리고머)]뿐만 아니라 세라믹, 유리 및 세라머(ceramer)(또는 이들의 반응성 전구체)를 포함한다.
- <122> 적당한 합성 중합체(열가소성이거나 열경화성이거나 수 있음)는 일용품(commodity) 플라스틱[예컨대, 폴리(염화비닐), 폴리에틸렌(고밀도, 저밀도, 초저밀도), 폴리프로필렌, 및 폴리스티렌]; 엔지니어링 플라스틱[예컨대, 폴리에스테르(예: 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 포함), 폴리아미드(지방족, 무정형, 방향족), 폴리카르보네이트(예: 비스페놀 A로부터 유도된 폴리카르보네이트와 같은 방향족 폴리카르보네이트), 폴리옥시메틸렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트(예: 폴리(메틸 메타크릴레이트)), 일부 개량된 폴리스티렌(예: 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체), 고충격(high-impact) 폴리스티렌(SB), 불화플라스틱 및 이들의 혼합물(예: 폴리(페닐렌 옥시드)-폴리스티렌 및 폴리카르보네이트-ABS); 고성능 플라스틱[예컨대, 액정 중합체(LCPs), 폴리에테르케톤(PEEK), 폴리설휠, 폴리아미드 및 폴리에테리미드]; 열경화성 수지[예컨대, 알카드 수지, 폐놀 수지, 아미노 수지(예: 멜라민 및 요소수지), 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르(소위 비닐 에스테르를 포함함), 폴리우레탄, 알릴 수지류(allylics)(예: 알릴디글리콜카르보네이트로부터 유도된 중합체), 불화 탄성 중합체(fluoroelastomer) 및 폴리아크릴레이트] 등; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 적당한 천연 중합체로는 단백성 재료[예: 실크(silk), 울(wool) 및 가죽]; 및 셀룰로오스성 재료[예: 면(cotton), 목재]를 들 수 있다.
- <123> 특히 유용한 절연성 재료는 전술한 절연성 재료를 비롯한 열가소성 중합체인데, 상기 중합체는 본 발명의 대전방지 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 열가소성 중합체는 상승된 온도에서, 예컨대, 약 150°C 이상에서(보다 바람직하게는 약 250°C 이상에서, 보다 더욱 바람직하게는 약 280°C에서, 가장 바람직하게는 약 320°C에서) 용융 처리가능하다. 바람직한 열가소성 중합체의 예로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 공중합체[예: 폴리(에틸렌-부텐) 및 폴리(에틸렌-옥텐)], 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리에테르아미드, 폴리아미드, 폴리에테르케톤, 폴리설휠, 폴리스티렌, ABS 공중합체, 폴리아미드, 불화 탄성 중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 보다 바람직한 열가소성 중합체는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트 및 이들의 혼합물이고, 가장 바람직한 열가소성 중합체는 폴리프로필렌, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 이들의 혼합물이다.
- <124> 일반적으로, 본 발명의 대전방지 조성물은, 1종 이상의 이온성 염(단독으로 또는 다른 첨가제와 함께)과 1종 이상의 열가소성 중합체를 배합한 후, 생성되는 배합물을 용융 처리함으로써 제조할 수 있다. 대전방지 조성물을 제조하는 대안의 방법은 예를 들어 (a) 1종 이상의 이온성 염(단독으로 또는 다른 첨가제와 함께)과 1종 이상의 열경화성 중합체 또는 세라머(또는 이들의 반응성 전구체)를 배합한 후, 임의로 열 또는 화학선(actinic radiation)을 가하면서 생성되는 배합물을 경화시키는 단계; (b) 1종 이상의 절연성 재료의 1 이상의 표면 중 적어도 일부에 1종 이상의 이온성 염을 포함하는 처리 조성물을 도포하는 단계; (c) 1종 이상의 용매 중에 1종 이상의 이온성 염 및 1종 이상의 절연성 재료를 용해시킨 후, 생성되는 용액을 주조하거나 코팅하고, 임의로 열을 가하면서 용매를 증발시키는 단계; 및 (d) 1종 이상의 이온성 염(단독으로 또는 다른 첨가제와 함께)과 1종 이상의 단량체를 배합한 후, 임의로 1종 이상의 용매의 존재 하에 임의로 열 또는 화학선을 가하면서 단량체를 중합시키는 단계를 포함한다.

- <125> 용융 처리에 의해 용융 혼합물을 형성시키기 위해, 예를 들어 펠렛성(pelletized) 또는 분말성(powdered) 중합체와 이온성 염(들)을 즉시 혼합한 후 공지의 방법(예: 성형, 용융 블로우, 용융 방사 또는 용융 압출)에 의해 용융 처리할 수 있다. 상기 염(들)은 중합체와 직접 혼합하거나, 또는 중합체 중의 염(들)의 "마스터 배치(master batch)"(농축물)의 형태로 중합체와 혼합할 수 있다. 경우에 따라, 염(들)의 유기 용액을 분말성 또는 펠렛성 중합체와 혼합한 후, 건조시키고(용매를 제거하고) 용융 처리할 수 있다. 대안으로, 용융된 염(들)은 용융된 중합체 스트림 내에 주입됨으로써, 예컨대 섬유 또는 필름으로의 압출 또는 물품으로의 성형 이전에 즉시 혼합물을 형성할 수 있다.
- <126> 용융 처리 후, 어닐링(annealing) 단계를 수행함으로써 대전방지 특성의 발전을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 어닐링 단계 이외에 또는 상기 어닐링 단계 대신에 2개의 가열된 룰(roll) 사이에 용융 처리된 배합물(예컨대, 필름 또는 섬유의 형태로)을 엠보싱할 수 있는데, 상기 룰 중 어느 하나 또는 모두가 패턴화될 수 있다. 일반적으로, 어닐링 단계는 중합체의 용융 온도 이하에서(예컨대, 폴리아미드의 경우, 약 30초 내지 약 5분 동안 약 150-220°C에서) 수행한다. 몇몇 경우에, 비록 수분의 존재가 대전방지 특성을 얻는데 불필요하더라도, 수분의 존재는 이온성 염(들)의 효율을 향상시킬 수 있다.
- <127> 이온성 염(들)은 특정 용도를 위한 소정의 대전방지 특성을 달성하기에 충분한 양으로 열가소성 중합체(또는 대안으로 다른 절연성 재료)에 첨가할 수 있다. 이 양은 실험적으로 측정할 수 있고, 중합체(또는 다른 절연성 재료)의 특성을 손상시킬 수 없이 대전방지 특성에 필요하거나 바람직한 만큼 조절할 수 있다. 일반적으로, 이온성 염(들)은 중합체(또는 다른 절연성 재료)의 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%(바람직하게는, 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.75 중량% 내지 약 1.5 중량%) 범위의 양으로 첨가할 수 있다.
- <128> 절연성 재료의 국소 처리에 있어서, 이온성 염(들)은 단독으로, 수성 혼탁액, 유제(emulsion) 또는 용액의 형태로, 또는 유기 용매 용액으로서 이용할 수 있다. 유용한 유기 용매로는 염소화 탄화수소, 알콜(예: 이소프로필 알콜), 에스테르, 케톤(예: 메틸 이소부틸 케톤) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 일반적으로, 용매 용액은 (구성 성분들의 총 중량을 기준으로) 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량% 또는 최대 약 90 중량%의 비휘발성 고체를 함유할 수 있다. 수성 혼탁액, 유제 또는 용액이 일반적으로 바람직하고, 일반적으로 (구성 성분들의 총 중량을 기준으로) 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 비휘발성 고체 함량을 함유할 수 있다. 그러나, 사용 또는 처리 온도에서 액체인 1종 이상의 이온성 염을 주성분으로 하는 국소 처리 조성물을 (1종 이상의 절연성 재료의 1 이상의 표면 중 적어도 일부에) 도포함으로써 국소 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 상기 국소 처리 방법은 첨가된 용매없이 순수한(neat) 액체 이온성 염의 사용을 포함하고, 따라서 이온성 염(들)의 유기 용매 용액의 사용에 관해 환경적 측면에서 접근할 때 바람직하다.
- <129> 액체 이온성 염(들)(또는 혼탁액, 유제, 또는 액체 또는 고체 이온성 염(들)의 용액)은 표준 방법[예컨대, 분무, 패딩(padding), 침지, 룰 코팅(roll coating), 브러싱(brushing) 또는 배기(exhaustion)]에 의해 절연성 재료에 도포할 수 있다(임의로 그 후 처리된 재료를 건조시켜 임의의 잔류 물 또는 용매를 제거함). 상기 재료는 성형품 또는 블로우 성형품, 시트, 섬유[그 자체, 접합된 형태(예: 얀, 토우, 웨브 또는 로빙), 또는 합성 가공 텍스타일 형태(예: 카펫트)], 직포 및 부직포, 필름 등의 형태일 수 있다. 경우에 따라, 상기 염(들)은 종래의 섬유 처리제 [예: 스판 피니쉬(spin finish) 또는 섬유 윤활제]와 함께 공동 도포할 수 있다.
- <130> 액체 이온성 염(들)(또는 혼탁액, 유제, 또는 액체 또는 이온성 염(들)의 용액)은 특정 용도를 위한 소정의 대전방지 특성을 달성하기에 충분한 양으로 도포할 수 있다. 이 양은 실험적으로 측정할 수 있고, 절연성 재료의 특성을 손상시킬 수 없이 대전방지 특성을 달성하는데 필요하거나 바람직한 만큼 조절할 수 있다.
- <131> 임의의 각종 구조물은 본 발명의 대전방지 조성물로 제조할 수 있고, 상기 구조물은 약간의 레벨의 대전방지 특성이 요구되는 임의의 용도에 유용성이 있음이 밝혀질 것이다. 예를 들어, 본 발명의 대전방지 조성물은 필름 및 성형되거나 블로우 성형품뿐만 아니라 직포 및 부직포를 제조하는데 사용될 수 있는 섬유(예: 미세섬유를 비롯한 용융 블로우 또는 용융 방사 섬유)를 제조하는데 사용할 수 있다. 상기 필름, 성형품 또는 블로우 성형품, 섬유 및 직물은 각종 환경 조건 하에서 대전방지 특성을 나타내고, 각종 용도에 사용될 수 있다.
- <132> 예를 들어, 본 발명의 대전방지 조성물을 포함하는 성형된 물품은 표준 방법(예: 고온 사출 성형)에 의해 제조할 수 있고, 예컨대 자동차용 헤드램프 커버(headlamp cover), 렌즈(안경 렌즈를 포함함), 전자 장치(예: 컴퓨터)용 케이싱(casing) 또는 회로 기판(circuit board), 디스플레이 장치용 스크린, 윈도우(예: 항공기용 윈도우) 등으로서 특히 유용하다. 본 발명의 대전방지 조성물을 포함하는 필름은 당업계에서 통상적으로 이용되는 임의의 필름 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 상기 필름은 무공성 또는 다공성(후자는 기계적으로 천공된

필름을 포함함)일 수 있고, 소정의 성능 특성에 따라 다공성의 존재 및 정도가 선택된다. 필름은 예컨대 사진 필름, 오버헤드 프로젝터(overhead projector; OHP)용 투명 필름, 테이프 백킹(backing), 코팅용 기재 등으로서 사용할 수 있다.

<133> 본 발명의 조성물을 포함하는 섬유들은, 예컨대 의료용 직물, 의료용 및 산업용 어페럴(apparel), 의류 제조용 직물, 가정용 퍼어너싱(furnishing)(예: 용단 또는 카펫트) 및 여과재(filter media)[예: 화학 공정용 필터 또는 방독면(respirator)]의 제조에 사용될 수 있는 직포 또는 부직포를 제조하는데 사용가능하다. 부직 웨브(web) 또는 직물은 용융 블로우 또는 스펀본드(spunbonded) 웨브의 제조에 사용되는 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 문헌["Superfine Thermoplastic Fibers," Indus. Eng'g Chem. 48, 1342 (1956)] 또는 Wente 등의 문헌["Manufacture of Superfine Organic Fibers," Naval Research Laboratories Report No. 4364(1954)]에 기재되어 있는 방법과 유사한 방법을 사용할 수 있다. 부직포로 제조된 다층 구조물은 광범위한 산업 및 상업에 유용하다(예컨대, 의료용 직물로서). 상기 다층 구조물의 구성 층의 구조는 소정의 최종 사용 특성에 따라 변화될 수 있고, 구조물은 미국 특허 제5,145,727호(Potts 등) 및 제5,149,576호(Potts 등)에 기재되어 있는 것과 같은 다수의 유용한 배합물 내에 2층 이상의 용융 블로우 및 스펀본드 웨브을 포함할 수 있다.

<134> 또한, 본 발명의 대전방지 조성물에 사용되는 이온성 염은 코팅물(예: 중합체 또는 세라며 코팅물)에의 첨가제로서 유용함이 밝혀질 수 있다. 상기 코팅물은 대전방지성 및 표면 마모 저항성(scratch-resistant)을 가질 수 있고, 사진 산업에 사용되거나, 또는 광학 또는 자기 기록 매체용 보호 코팅물로서 사용될 수 있다.

<135> 경우에 따라, 본 발명의 대전방지 조성물은 당업계에 통상적으로 사용되는 1종 이상의 종래의 첨가제[예컨대, 염료, 안료, 산화 방지제, 자외선 안정화제, 방염제, 계면활성제, 가소제(예: 폴리부틸렌과 같은 중합체), 점착부여제, 충전제 및 이들의 혼합물]을 추가로 함유할 수 있다.

<136> 본 발명의 목적 및 장점은 하기 실시예에 의해 추가로 예시되겠지만, 하기 실시예에 상술되는 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 세부 사항이 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.

용어의 정의

<138> HTS 905A - 미국 일리노이주 구르니 소재 BASF에서 시판되는 Larostat TM HTS 905A, $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2CH_3$.

<139> HQ-115 - 미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M에서 시판되는 LiN(SiCF₃)₂.

<140> PBSF - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판되는 퍼플루오로부탄설포닐 플루오리드.

<141> 리튬 트리플레이트 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판되는 리튬 트리플루오로메탄설포네이트.

<142> FC-24 - 미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M에서 시판되는 트리플루오로메탄설플론산.

<143> FC-754 - 미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M에서 시판되는 트리메틸-3-퍼플루오로옥틸설플론아미도프로필암모늄 클로리드.

<144> Aliquat TM 336 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich 또는 미국 웬실베니아주 앰블러 소재 Henkel Corp.에서 시판되는 메틸트리옥틸암모늄 클로리드.

<145> FC-94 - 미국 미네소타주 세인트 폴 소재 3M에서 시판되는 리튬 퍼플루오로옥탄설포네이트.

<146> 세틸피리디늄 클로리드 1수화물 - 미국 오하이오주 클리블랜드 소재 Research Organics에서 시판되는 1-헥사데실피리디늄 클로리드.

<147> 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로리드 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판함.

<148> 실버 트리플레이트 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판되는 은 트리플루오로메탄설포네이트.

<149> AgBF₄ - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판되는 은 테트라플루오로보레이트.

- <150> NH4PF6 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판되는 암모늄 헥사플루오로포스페이트.
- <151> 아세틸콜린 클로리드 - 미국 오하이오주 클리블랜드 소재 Research Organics에서 시판되는 CH3CO2CH2CH2N(CH3)3Cl.
- <152> 콜린 클로리드 - 미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich에서 시판되는 HOCH2CH2N(CH3)3Cl.
- <153> PP3505 - 미국 텍사스주 베이타운 소재 Exxon Chemical Co.에서 시판되는 400 용융 지수(melt index)의 유속을 갖는 ESCORENETM PP3505 폴리프로필렌.
- <154> PE6806 - 미국 미시간주 미드랜드 소재 Dow Chemical Co.에서 시판되는, 105 g/10 분의 용융 흐름 지수(melt flow index)(시험 방법 ASTM D-1238로 측정) 및 124.8°C의 최고 융점을 가지는 ASPUTM 6806 폴리에틸렌.
- <155> PS440-200 - 미국 일리노이주 시카고 소재 Morton Thiokol Corp.에서 시판되는 MORTHANLTM PS440-200 우레탄.
- <156> PET 65-1000 - 미국 알라바마주 테카투르 소재 3M company에서 시판되는 폴리에틸렌 테레프탈레이트.
- <157> LQ-3147 - 미국 펜실베니아주 피츠버그 소재 Bayer Corp.에서 시판되는 Makrolol[®] LQ-3147 폴리카르보네이트.
- <158> Mellinex 617 - 미국 베지니아주 호프웰 소재 DuPont에서 시판되는 멜라민이 장전된(primed) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(0.177 mm의 두께).
- <159> 시험 방법
- <160> 시험 방법 I - 융점 측정
- <161> 20°C/분의 온도 램프(ramp)를 사용하여 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 염의 융점을 측정하였다. 용융 전이의 피크 극대점을 융점(T_m)으로 간주하였다. 다중 용융 전이가 관찰되는 곳에서, 최대 면적의 용융 전이와 연관된 피크를 융점으로 간주하였다.
- <162> 시험 방법 II - 열 분해의 개시 측정
- <163> 10°C/분의 온도 램프를 사용하여 비활성 질소 대기 하에서 열 중량 분석(TGA)에 의해 각각의 염의 열 분해의 개시를 측정하였다. 기준선(baseline) 선행 개시점에서의 외접선과 샘플 중량의 단계별 변화와 연관된 반곡점에서의 외접선의 교차점을 확인함으로써 개시 온도의 값을 측정하였다.
- <164> 시험 방법 III - 정전 전하 소산 시험
- <165> 부직포, 필름 및 성형 시트의 정전 전하 소산 특성은 이 방법을 사용하여 측정하였다. 시험 대상 재료를 9 cm × 12 cm의 샘플로 절단하고, 적어도 12 시간 이상 동안 약 10 퍼센트, 25 퍼센트 및 50 퍼센트의 상대 습도(RH)로 조절하였다. 22-25°C 범위의 온도에서 재료를 시험하였다. ETS 모델 406C 정전 감쇠 시험 유니트(미국 펜실베니아주 글렌시드 소재 Electro-Tech Systems, Inc.에서 제조함)를 사용하여, Federal Test Method Standard 10113, Method 4046, "재료의 대전방지 특성"에 따라 정전 전하 소산 시간을 측정하였다. 이 장치는 고전압(5000 볼트)을 사용함으로써 편평한 시험 대상 재료의 표면 상에 초기 정전 전하(평균 유도 정전기 전하)를 유도하고, 장 측정기(fieldmeter)는 5000 볼트(또는 유도 정전기 전하가 얼마이든 불문)로부터 초기 유도 전하의 10 퍼센트로의 표면 전압의 감쇠 시간의 관찰을 허용한다. 이는 정전 전하 소산 시간이다. 정전 전하 소산 시간이 작을 수록, 시험 대상 재료의 대전방지 특성은 우수하다. 본 발명에 있어서의 정전 전하 소산 시간의 모든 기록(reported) 값은 3회 이상의 개별 측정에 대한 평균(평균 정전 감쇠율)이다. 60 초 초과(> 60 초)로 기록된 값은 시험된 재료가 표면 전도에 의해 제거될 수 없는 초기 정전 전하를 가지며, 대전방지 특성이 없다는 것을 나타낸다.
- <166> 시험 방법 IV - 표면 저항성 시험
- <167> 이 시험은 ASTM Standard D-257, "D.C. Resistance or Conductance of Insulating Materials" 공정에 따라 수행하였다. 모델 803B 탐침이 장착된 ETS 모델 872 광범위 저항성 측정기(미국 펜실베니아주 글렌시드 소재 Electro-Tech Systems, Inc.)를 사용하여 이 시험 방법의 조건 하에서 표면 저항성을 측정하였다. 이 장치는 편평한 시험 대상 재료를 접촉시키는 2개의 동심원 고리 전극을 가로질러 100 볼트의 외부 전압을 인가하며, 옴/스퀘어 단위로 표면 저항성 시도(示度; readings)를 제공한다.

<168> 하기 중량 퍼센트 또는 중량부로 나타내는 것은 특별한 언급이 없는 한 전체 조성물의 중량을 기준으로 한 것이다.

<169> **화합물의 제조**

<170> **화합물 1**

<171> **트리에틸암모늄 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 $[\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ 의 합성**

<172> 표제 화합물은, 염화메틸렌이 증발되자마자 공정을 종결하였다는 것을 제외하고는 미국 특허 제5,874,616호의 실시예 3에 기재되어 있는 방법에 따라 제조하였다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

<173> **화합물 2**

<174> **테트라에틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트 $[\text{CBO}_3^- \text{NEt}_4^+]$ 의 합성**

<175> 2 L의 플라스크 내에 300 g의 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (FC-24)를 넣었다. pH가 약 6에 달할 때까지 약 800 g의 Et_4NOH 수용액(35 %)을 시서히 첨가함으로써 산을 중화시켰다. 회전 증발에 의해 건조시킨 후 고 진공 하에 방치함으로써 백색 고체(560 g)을 수득하였다. 클로로포름-헵탄으로부터 상기 고체를 재결정하여 520 g의 순수한 생성물을 수득하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

<176> **화합물 3**

<177> 물- CH_2CH_2 혼합 용매 중의 테트라에틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[(\text{SO}_2)_2\text{N}^+ \text{NEt}_4^+]$ 의 합성

<178> 1 L의 플라스크 내의 50 g의 탈이온수 중에 50 g의 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^+ \text{Li}^+$ (HQ-115)를 용해시켰다. N_2 하에서 89 g의 35 % Et_4NOH 수용액(35 %)과 상기 용액을 배합하였다. 첨가 기간 중에 고체를 침전시키고 이를 50 g의 CH_2Cl_2 의 첨가에 의해 용해시켰다. 다른 50 g의 CH_2Cl_2 로 수용액을 추출하였다. 배합된 유기 용액을 물($2 \times 25 \text{ ml}$)로 세척하고, 회전 증발에 의해 회발성 물질을 제거하였다. $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 로부터 조생성을 재결정하여 완전히 진공 건조시킨 후 70 g의 백색 고체를 수득하였다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

<179> **화합물 4**

<180> **테트라메틸암모늄 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ 의 합성**

<181> 표제 화합물은, 라인(line) 55 후에 공정을 종결하였다는 것을 제외하고는 미국 특허 제5,554,664호의 실시예 18에 기재되어 있는 방법에 따라 제조하였다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

<182> **화합물 5**

<183> **테트라부틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 의 합성**

<184> 실시예 18에 기재되어 있는 공정에 따라 약 10 % 몰의 과잉 $\text{Li}^+ \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HQ-115)와 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \text{Br}^-$ (미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich)를 반응시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

<185> **화합물 6**

<186> 1-헥사데실피리디늄 비스(페플루오로에탄설포닐)이미드 [$n\text{-CH}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{-N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$]의 합성

<187> 음이온 전구체로서 85.1 g의 $\text{Li}^+\text{-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HQ-115)를 이용한 것을 제외하고는 실시예 14의 방법에 따라 표제 화합물을 제조하였다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

화합물 7

<189> 1-헥사데실피리디늄 페플루오로부탄설포네이트 [$n\text{-CH}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{-OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$]의 합성

<190> 완화한 가열 및 자석 교반을 수행하면서 800 ml의 수(水)중에 세틸피리디늄 클로리드 1수화물(75 g)을 용해시켰다. 교반하면서 600 ml의 수중에 용해된 67.3 g의 $\text{Li}^+\text{-OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (LiOH 와 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ [PBSF]의 가수분해에 의해 제조됨)를 이 용액에 첨가하였다. 생성물을 즉시 침전시키고, 감압 여과에 의해 분리하였다. 풍부한 양의 물로 생성물을 세척한 후, 먼저 감압에 의해 건조시키고, 이어서 10^{-2} Torr, 40°C의 진공에서 방치시켰다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

화합물 8

<192> 1-헥사데실피리디늄 페플루오로옥탄설포네이트 [$n\text{-CH}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{-OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$]의 합성

<193> 음이온 전구체로서 111.3 g의 $\text{Li}^+\text{-OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (FC-94)를 이용한 것을 제외하고는 실시예 14의 방법에 따라 표제 화합물을 제조하였다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

화합물 9

<195> n-부틸피리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [$n\text{-CH}_9\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$]의 합성

<196> 50 g $\text{Li}^+\text{-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HQ-115)(287 g/몰, 0.174 몰)과 100 ml 탈이온수의 용액을 제조하였다. 30 g 부틸피리디늄 클로리드(171.6 g/몰, 0.174 몰)와 100 ml 탈이온수의 다른 용액을 제조하였다. 분별 깔때기에 200 ml의 염화메틸렌과 함께 상기 2가지 용액을 첨가하였다. 혼합물을 완전히 진탕하고, 상(相)이 분리되도록 하였다. 유기 상을 분리시키고, 3×200 ml의 탈이온수로 세척하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 감압 증류를 수행함으로써 유기층을 농축시켰다. 그 결과로 생성되는 황색 오일을 120°C에서 밤새도록 진공 건조시켜, 70 g의 생성물을 수득하였다(97%의 수득율). 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

화합물 10

<198> n-부틸피리디늄 페플루오로부탄설포네이트 [$n\text{-CH}_9\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{-OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$]의 합성

<199> 20 g 부틸피리디늄 클로리드(171.6 g/몰, 0.116 몰)와 100 ml 탈이온수의 용액을 제조하였다. 35.7 g $\text{Li}^+\text{-OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (LiOH 와 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ [PBSF]의 가수분해에 의해 제조됨)(306 g/몰, 0.116 몰)과 100 ml 탈이온수를 사용하여 유사한 용액을 제조하였다. 분별 깔때기에 200 ml의 염화메틸렌과 함께 상기 2가지 용액을 첨가하였다. 혼합물을 완전히 진탕하고, 상(相)이 분리되도록 하였다. 유기 상을 분리시키고, 200 ml의 탈이온수로 세척하였다. 혼합물을 서서히 분리시킨 후, 추가의 세척을 수행하지 않았다. 회전 증발기 상에서 감압 증류를 수행함으로써 유기층을 농축시켰다. 이어서, 130°C에서 밤새도록 진공 하에 건조시켰다. 분리된 황색 오일의 무게는 44 g(87% 수득율)이었다. 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

<200>

화합물 11**1,3-에틸메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드** [$\text{CHcyc-(N}^{\dagger}\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$]의 합성

자석 교반을 수행하면서, 500 ml의 수중에서 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로리드(50.0 g)과 LiN(SO₂CF₃)₂(HQ-115)(102.8 g)을 배합하였다. 저점도의 비혼화성 담황색 오일을 하층 액체 상으로서 분리하였다. 분별 깔때기에 혼합물을 옮기고, 500 ml의 CH₂Cl₂와 배합하고, 실시에 1에 기재되어 있는 바와 거의 같게 반응 마무리(workup)하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 스트리핑(stripping)한 후, 총 112.2 g(84% 수득율)의 고순도의 담황색 오일을 수득하였는데, 상기 담황색 오일은 ¹H 및 ¹⁹F NMR에 의해 표제 화합물로서 동정하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 4에 나타나 있다.

<203>

화합물 12**1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트** [$\text{CHcyc-(N}^{\dagger}\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$]의 합성

자석 교반을 수행하면서, 500 ml의 수중에서 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로리드(49.1 g)과 LiOSO₂C₄F₉(107.6 g), LiOH와 C₄F₉SO₂F의 가수분해에 의해 제조됨)을 배합하였다. 균질 수용액을 형성시키고, 이를 분별 깔때기에 옮기고, 500 ml의 CH₂Cl₂와 배합하고, 실시에 1에 기재되어 있는 바와 같이 반응 마무리하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 스트리핑(stripping)한 후, 총 65.0 g(47% 수득율)의 고순도의 담황색 오일을 수득하였는데, 상기 담황색 오일은 ¹H 및 ¹⁹F NMR에 의해 표제 화합물로서 동정하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 4에 나타나 있다.

<206>

화합물 13**1,3-에틸메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트** [$\text{CHcyc-(N}^{\dagger}\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$]의 합성

100 ml의 수중에 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로리드(29 g, 0.199 몰)를 용해시키고, 교반하면서 200 g의 수중의 트리플레이트(0.195 몰) 용액에 첨가하였다. 여과에 의해 염화은 침전물을 제거하고, 100 ml의 탈이온수로 고체를 세척하였다. 회전 증발기 상에서 여과물을 농축시키고, 또한 75°C에서 밤새도록 건조시켜 ¹H 및 ¹⁹F NMR에 의해 특징지워지는 47.5 g의 담녹색 오일을 수득하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 4에 나타나 있다.

<209>

화합물 14**1,3-에틸메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트** [$\text{CHcyc-(N}^{\dagger}\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3\text{BF}_4$]의 합성

200 ml 중류수 중 49.6 g의 AgBF₄(194.68 g/몰, 0.255 몰) 및 200 ml 중류수 중 37.35 g의 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로리드(146.62 g/몰, 0.255 몰)의 개별 용액을 제조하였다. 2가지 용액을 함께 혼합하여, 즉시 백색 침전을 형성시켰다. 용액을 침하시킨 후, D-프럿을 통해 여과시켰다. 침전물을 농축시키되 건조되지 않도록 하고, 실온에서 밤새도록 방치시켰다. 다음날 아침에 흑색 침전을 관찰하여 용액에서 제거하였다. 여과지를 통해 상기 용액을 통과시켜, 소량의 고체를 제거하였다. 회전 증발기 상에서의 감압 중류에 의해 남아있는 물을 제거하였다. 200 ml의 아세토니트릴 중에 잔류 오일을 용해시켰다. 보다 불용성인 흑색 침전을 형성시키고, 용액에서 여과시켰다. 회전 증발기 상에서 황색 침전물을 농축시키고, 생성되는 오일을 75°C에서 진공 하에 밤새도록 건조시켰다. 분리된 생성물의 중량은 40 g(79% 수득율)이었다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 4에 나타나 있다.

<212>

화합물 15**1,3-에틸메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트** [$\text{CHcyc-(N}^{\dagger}\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3\text{PF}_6$]의 합성

<214> 1 L 플라스크 내에 500 ml의 아세토니트릴과 73.1 g의 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로리드(146.6 g/몰, 0.498 몰)의 용액을 제조하였다. 마찬가지로 250 ml의 아세토니트릴과 81.1 g의 NH_4PF_6 (163 g/몰, 0.498 몰)의 다른 용액을 제조하고, 상기 용액에 첨가하였다. 2가지 용액을 혼합하였을 때, 백색 침전이 즉시 형성되었다. 플라스크를 1 시간 동안 거의 0°C로 냉각시킨 후, D-프럿을 사용하는 고순도의 셀라이트(Celite)를 통해 여과하였다. 회전 증발기 상에서 감압 증류에 의해 용매를 제거하였다. 75°C 진공 하에서 밤새도록 이온성 염을 건조시켰다. 분리된 생성물의 중량은 114 g(89% 수득율)이었다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 4에 나타나 있다.

실시 예

<215> 실시예 1

<216> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드[$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$]의 합성

<217> 120 ml의 수중에서 15.7 g의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HQ-115)와 19.2 g의 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (HTS 905A) 샘플을 배합하였다. 혼합물을 교반한 후, 맑은 비혼화성 오일을 하층 액체 상으로서 분리하였다. 분별 깔때기에 혼합물을 끓기고, 125 ml의 염화메틸렌을 첨가하였다. 혼합물을 격렬하게 진탕하고, 상 분리가 가능하도록 하였다. 하층 유기 상을 분리시키고, 125 ml의 물로 2회 세척하였다. 세척된 염화메틸렌 상을 분리시키고, 무수 산화알루미늄 옥시드 비드 위에서 건조시키고, 감압 여과하고, 30-100°C, $20-10^{-3}$ Torr에서 진공 스트리핑하여 모든 회발성 물질을 제거하였다. 고순도의 무색 오일(22.6 g, 85% 수득율)을 수득하였는데, 상기 고순도의 무색 오일은 ^1H , ^{13}C 및 ^{19}F NMR에 의해 표제 화합물로서 동정하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<218> 실시예 2

<219> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 폐플루오로부탄설포네이트 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]$ 의 합성

<220> 약 250 ml의 수중에 118.5 g(0.399 몰)의 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (HTS 905A) 샘플을 용해시키고, 약 100 ml의 수중에 123.9 g(0.399 몰)의 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (LiOH 로 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{F}$ [PBSF]를 가수분해에 함으로써 제조됨)를 용해시켰다. 분별 깔때기에 2가지 용액을 첨가하고, 혼합물을 격렬하게 진탕하였다. 그 후, 깔때기에 200 ml의 염화메틸렌을 첨가하고, 내용물을 진탕하고, 상이 분리되도록 하였다. 하층인 염화메틸렌층을 약 200 ml의 물로 2회 세척하고, 약 85°C에서 약 45분 동안 회전 증발기 상에서 농축시켜 회백색(off-white) 고체를 수득하였는데, 상기 회백색 고체는 ^1H 및 ^{13}C 핵자기 공명 분광법(NMR)에 의해 특징지워졌다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<221> 실시예 3

<222> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄트리플루오로메탄설포네이트 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ 의 합성

<223> 125 ml 삼각 플라스크 내의 30 g의 아세토니트릴에 가열하면서 29.7 g(0.1 몰)의 HTS-905A($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CH}_3$)를 용해시킨 후, 빙조(冰槽) 내에서 10분 동안 냉각시켰다. 다른 125 ml 삼각 플라스크 내의 30 ml의 아세토니트릴에 가열하면서 15.6 g(0.1 몰)의 리튬 트리플레이트를 용해시켰다. 그 후, 교반되고 냉각된 HTS-905A 용액에 약 1분을 상회하는 기간 동안 리튬 트리플레이트를 첨가하여 백색 침전을 생성시켰다. 약 2 ml의 아세토니트릴은 리튬 트리플레이트 용액이 들어 있는 삼각 플라스크를 행구는데 사용되고, 이것은 또한 HTS-905A 용액에 첨가되었다. 약 10분 동안 반응 혼합물을 교반한 후, C 다공성 프럿이 있는 125 ml 뷔흐너(Buchner) 깔때기 상의 셀라이트 패드를 통해 진공 여과하였다. 추가의 30 g의 빙냉 아세토니트릴로 반응 플라스크 및 셀라이트 패드를 세척하였다. 약 85°C의 온도에서 약 45분 동안 중탕하면서 50 mm Hg의 회전 증발기 상

에서 여과물을 농축시켜, 24.5 g의 맑은 고체를 수득하였는데, 상기 고체는 ^1H 및 ^{13}C NMR에 의해 특징지워졌다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<224> 실시예 4

<225> 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^- \text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ 의 합성

<226> 250 ml의 수중의 29.6 g의 $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ (미국 특허 제5,554,664호의 실시예 1에 기재되어 있는 바와 같이 제조함)와 20.0 g의 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^- \text{OSO}_2\text{CH}_3$ (HTS 905A)를 배합하였다. 혼합물을 교반한 후, 맑고 점성이 있는 담황색의 비혼화성 오일을 하층 액체 상으로서 분리시켰다. 분별 깔때기에 혼합물을 옮기고, 300 ml의 염화메틸렌과 배합하고, 실시예 1의 공정에 따라 반응 마무리를 하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 스트리핑한 후, 총 29.0 g(79% 수득율)의 담황색 오일을 수득하였는데, 상기 당황색 오일은 ^1H 및 ^{19}F NMR에 의해 표제 화합물로서 동정하였다. NMR 분석으로부터 검측된 순도는 90 중량% 이상이었고, 대부분의 불순물은 상응하는 $^1\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{F})$ 염이었다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<227> 실시예 5

<228> 트리메틸-2-아세톡시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3^- \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 의 합성

<229> 자석 교반을 수행하면서, 600 ml의 수중에서 아세틸콜린 클로리드(98 g, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재 Research Organics)와 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HQ-115)(165.8 g)을 배합하였다. 점성이 있는 비혼화성 오일을 하층 액체 상으로서 분리시켰다. 이온성 액체 생성물이 염화메틸렌과 완전히 혼화될 수 없다는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재되어 있는 바와 거의 같은 반응 혼합물의 반응 마무리를 하고, 물의 존재 하에 3개의 개별 분리 상을 형성시켰다. 하층의 이온성 액체 상 및 중간층의 CH_2Cl_2 상 모두를 반응 마무리하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 스트리핑한 후, 총 179.1 g(77% 수득율)의 고순도의 무색 오일을 수득하였는데, 상기 고순도의 무색 오일은 ^1H , ^{13}C 및 ^{19}F NMR에 의해 표제 화합물로서 동정하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<230> 실시예 6

<231> 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(페플루오로부탄설포닐)이미드 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^- \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]$ 의 합성

<232> 자석 교반을 수행하면서, 400 ml의 수중에서 콜린 클로리드(37.34 g, Aldrich)와 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ (142.7 g, 미국 특허 제5,874,616호의 실시예 4에 따라 제조함)을 배합하였다. 점성이 있는 비혼화성 오일을 하층 액체 상으로서 분리시켰다. 분별 깔때기에 혼합물을 옮기고, 110 ml의 디에틸 에테르를 첨가하였다. 혼합물을 격렬하게 진탕하고, 상이 분리되도록 하였다. 하층의 유기 상을 분리시키고, 400 ml의 물로 2회 세척하였다. 세척된 에테르 상을 분리시키고, $30\text{--}100^\circ\text{C}$, $20\text{--}10^{-3}$ Torr에서 진공 스트리핑하여 모든 휘발성 물질을 제거하였다. 고순도의 무색 오일(155.3 g, 93% 수득율)을 수득하였는데, 상기 고순도의 무색 오일은 ^1H , ^{13}C 및 ^{19}F NMR에 의해 표제 화합물로서 동정하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<233> 비교예 C1

<234> 또한, Larostat TM HTS 905A, 옥틸디메틸히드록시에틸암모늄 메탄설포네이트 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^- \text{OSO}_2\text{CH}_3$)는 시

험 방법 I에 따른 용점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

<235> [표 1] 실시예 1-6에서 합성된 화합물에 대해 밝혀진 용점(T_m) 및 열 분해 개시점(T_d)의 값.

실시예 번호	화합물	T_m (°C)	T_d (°C)
1	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH \quad N(SO_2CF_3)_2$	검출되지 않음	409
2	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH \quad OSO_2C_4F_9$	147	374
3	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH \quad OSO_2CF_3$	-26	370
4	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH \quad C(SO_2CF_3)_3$	검출되지 않음	387
5	$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OC(O)CH_3 \quad N(SO_2CF_3)_2$	24	361
6	$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH \quad N(SO_2C_4F_9)_2$	32	402
C1	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2C_2H_4OH \quad OSO_2CH_3$	약 30	289

<236> 표 1의 결과는, 동일한 양이온을 보유하는 대전방지 화합물 중에서 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온을 함유하는 화합물들(실시예 1-4)이 보다 강하게 배위 결합하는 음이온을 함유하는 비교예 C1의 화합물보다 매우 증가된 열 안정성을 나타낸다는 것을 보여 준다. 본 발명의 모든 실시예들은 우수한 열 안정성을 나타낸다.

<238> 실시예 7

<239> 트리메틸-3-페플루오로옥틸설폰아미도프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 $[C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 \quad N(SO_2CF_3)_2]$ 의 합성

<240> 4.0 L 분별 깔때기 내에서, 800 mL의 물, 400 g의 50% FC-754 ($C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 \quad Cl^-$), 90.4 g의 $Li^+ \quad N(SO_2CF_3)_2$ (HQ-115) 및 700 mL의 메틸-t-부틸 에테르(MTBE)를 배합하였다. 혼합물을 교반하고, 상층 및 하층 액체 상을 밤새도록 분리시켰다. 2개의 액체 상을 분리시키고, 수상(水相)을 500 mL의 새로운 MTBE로 추출하였다. 에테르 상을 배합하고, 700 mL의 새로운 물로 추출하였다. 분리된 에테르 상을 분자체(molecular sieves) 위에서 건조시키고, 여과지를 통해 여과시키고, 95°C, 300-400 Torr의 진공 오븐 내에서 건조시켜 용매를 증발시킴으로써, 267.3 g의 표제 화합물(96% 수득율)을 수득하였다. 고체 생성물은 시험 방법 I에 따른 용점(T_m) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

<241> 비교예 C2

<242> Aliquat TM 336, 메틸트리옥틸암모늄 클로리드($(C_8H_{17})_3N^+(CH_3) \quad Cl^-$)는 실온에서 액체이었고, 또한 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다. 이 화합물은 낮은 열 분해온도 때문에 용융 블로우 성형된 섬유 내에 혼입될 수 없었다.

<243>

[표 2] 비교예 C2 및 화합물 1-6에 대해 밝혀진 융점(T_f) 및 열 분해 개시점(T_d)의 값.

실시예 또는 화합물 번호	화합물	T_f (°C)	T_d (°C)
화합물 1	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{H}^- \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	-10	351
화합물 2	$\text{CF}_3\text{SO}_3^- \text{NEt}_4^+$	133	371
화합물 3	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^+ \text{NEt}_4^-$	8	426
화합물 4	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$	148	422
화합물 5	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	93	401
7	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	121	365
C2	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	<28	177

<244>

표 2의 데이터는, 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온을 보유하는 본 발명에 유용한 화합물들 및 실시예 7이 보다 강하게 배위 결합하는 클로리드 음이온을 보유하는 비교예 C2보다 더 우수한 열 안정성을 나타낸다는 것을 보여 준다.

<246>

비교예 C3

<247>

1-헥사데실파리디늄 p-톨루엔설포네이트 [$n\text{-CH}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3$]의 합성

<248>

100 g의 세틸파리디늄 클로리드 1수화물을 55 g의 $\text{Na}^+\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3$ (미국 위스콘신주 밀워키 소재 Sigma-Aldrich)와 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 14의 방법에 따라 표제 화합물을 제조하였다. 또한, 생성물은 시험 방법 I에 따른 융점(T_f) 및 시험 방법 II에 따른 열 분해의 개시점(T_d)에 대해 특징지워졌다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

<249>

[표 3] 비교예 C3 및 화합물 7-11에 대해 밝혀진 융점(T_f) 및 열 분해 개시점(T_d)의 값.

실시예 또는 화합물 번호	화합물	T_f (°C)	T_d (°C)
화합물 6	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	34	396
화합물 7	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	95	357
화합물 8	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$	93	364
화합물 9	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	33	430
화합물 10	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	63	391
C3	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5^- \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3$	138	310

<250>

표 3은, 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온을 보유하는 본 발명에 유용한 파리디늄 화합물들이 보다 강하게 배위 결합하는 음이온을 보유하는 비교예 C3보다 더 우수한 열 안정성을 갖는다는 것을 나타낸다.

<252>

[표 4] 화합물 11-15에 대해 밝혀진 융점(T_g) 및 열 분해 개시점(T_d)의 값.

화합물 번호	화합물	T_g (°C)	T_d (°C)
11	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{-N(SO}_2\text{CF}_3)_2$	-18	450
12	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{-OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	18	410
13	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{-OSO}_2\text{CF}_3$	-16	429
14	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{-BF}_4^-$	7	420
15	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{-PF}_6^-$	70	490

<253>

<254>

표 4의 데이터는, 약하게 배위 결합하는 플루오로유기 음이온을 보유하는 본 발명에 유용한 이미다졸륨 화합물들 모두가 우수한 열 안정성을 갖는다(T_g 가 400°C 이상임)는 것을 나타낸다.

<255>

실시예 23-46 및 비교예 C4-C7

<256>

미국 특허 제5,300,357호 칼럼 10에 기재되어 있는 용융 블로우 압출 공정에 따라, 처리되어 부직포 내로 들어가는 폴리프로필렌 용융 블로우 섬유 내에 실시예 1-7의 화합물, 화합물 1-15 및 비교예 C1-C3의 화합물을 혼입시켰다. 또한, 비교를 위해, 상기 화합물이 없는 프로필렌 용융 블로우 섬유를 부직포 내로 처리하였다. 사용된 압출기는 Brabender 42 mm 원추형 트윈 스크류 압출기[최대 압출 온도가 270-280°C이고, 콜렉터와의 거리가 12 인치(30 cm)임]이었다.

<257>

가시적으로 균질한 혼합물이 수득될 때까지 약 1분 동안 수동 드릴(hand drill)에 부착된 혼합기 헤드(mixer head)를 사용하여 판지 용기(paperboard container) 내에서 혼합함으로써, 상기 화합물 및 EscoreneTM PP3505 폴리프로필렌을 혼합하였다. 용융 블로우 직전에 용융 압출 장치 내에서 혼합함으로써, 용융된 폴리프로필렌 내에 화합물을 분산시켰다. 특별히 언급하는 것을 제외하고는, 폴리프로필렌 중의 화합물의 중량%는 약 1중량%이다.

<258>

미세 섬유 웨브를 블로우 성형시키는데 사용되는 용융 블로우 다이 구조물, 웨브의 기준 중량($50 \pm 5 \text{ g/m}^2$) 및 미세 섬유의 직경(5-18 마이크로미터)를 비롯한, 각 혼합물에 대한 공정 조건은 동일하다. 특별히 언급하지 않는 한, 압출 온도는 270-280°C이고, 일차 공기 온도는 270°C이며, 압력은 124 kPa(18 psi)이고, 공기 틈(air gap)의 나비는 0.076 cm이며, 중합체의 처리율(throughput rate)은 약 180 g/시간/cm²이다.

<259>

시험 방법 III(정전 전하 소산 시험)을 사용하여, 실시예 1-7의 화합물, 화합물 1-15 및 비교예 C1-C3의 화합물을 보유하는 용융 블로우 프로필렌 및 상기 화합물을 보유하지 않는 용융 블로우 프로필렌의 대전방지 성능에 대해 검증하였다. 그 결과는 표 5에 나타나 있다.

<260>

[표 5] 10%, 25% 및 50%의 상대 습도(RH)에서 이온성 대전방지 화합물을 보유하는 EscoreneTM PP3505 폴리프로필렌 및 이온성 대전방지 화합물을 보유하지 않는 EscoreneTM PP3505 폴리프로필렌의 정전 전하 소산.

실험 번호	대전 방지 화합물	평균 유효 정전기 전하 (볼트)					평균 정전 감쇠율 (%)
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	
C4	없음	4270	5000+	5000+	60+	60	60
			1750	1750	>10	>10	>10
			5000	5000	>10	>10	>10
C5	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2C_2H_4OH^-$ OSO_2CH_3	5000+	3393	5000+	0.86	0.14	0.03
23	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2C_2H_4OH^-$ $N(SO_2CF_3)_2$	5000+	5000+	5000+	0.14	0.19	0.63
24	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2C_2H_4OH^-$ $N(SO_2CF_3)_2$ (0.5% by wt.)	시험하지 않음	5000	5000	시험하지 않음	>10	0.95
25	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2C_2H_4OH^-$ OSO_2CF_3	5000	5000	5000	0.90	0.02	0.02
26	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_3OH^-$ OSO_2CF_3	5000	5000	5000	4.17	0.09	0.03
27	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_3OH$ $C(SO_2CF_3)_2$	시험하지 않음	시험하지 않음	5000	시험하지 않음	시험하지 않음	>10
28	$CH_3COOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3^-$ $N(SO_2CF_3)_2$	시험하지 않음	5000+	5000+	시험하지 않음	>60	>60
29	$HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3^-$ $(NO_2SCF_3)_2$	시험하지 않음	4850	5000+	시험하지 않음	56	>60
C6	$(C_8H_{17})_2N^+(CH_3)_3^-Cl^-$	NR*	NR*	NR*	NR*	NR*	NR*
30	$Et_3NH^+-NSO_2CF_3)_2$	5000	5000	5000	0.03	0.03	0.02

실험 번호	대전 방지 화합물	평균 유도 정전기 전하 (볼트)	평균 정전 감쇠율 (%)
31	CF ₃ SO ₃ ⁻ NEt ₄ ⁺	10% RH Not run	25% RH Not run
32	CF ₃ SO ₃ ⁻ NEt ₄ ⁺ (2% by wt.)	5000 5000	0.13 0.38
33	(CF ₃ SO ₃) ₂ N ⁺ NEt ₄ ⁻	시험하지 않음 시험하지 않음	5000 5000
34	(CH ₃) ₂ N ⁺ -C(SO ₂ CF ₃) ₃	시험하지 않음	3350 60
35	Bu ₄ N ⁺ -N(SO ₂ CF ₃) ₂	시험하지 않음	3700 60
36	C ₈ H ₁₇ SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ -N(SO ₂ CF ₃) ₂	시험하지 않음	2200 1600 0.01 0.01
C7	n-C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ C ₅ H ₅ -OSO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃	시험하지 않음 4900	4900 시험하지 않음 52 52
37	n-C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ C ₅ H ₅ -N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	4800	4700 5000+ 34 8.9 45
38	n-C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ C ₅ H ₅ -OSO ₂ C ₄ F ₉	시험하지 않음 5000+	5000+ 시험하지 않음 56 1.01
39	n-C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ C ₅ H ₅ -OSO ₂ C ₈ F ₁₇	시험하지 않음 3600	5000+ 시험하지 않음 >60 3.98
40	n-C ₄ H ₉ N ⁺ C ₅ H ₅ -N(OSO ₂ CF ₃) ₂	시험하지 않음 5000+	4300 시험하지 않음 49 0.06
41	n-C ₄ H ₉ N ⁺ C ₅ H ₅ -O ₂ SC ₄ F ₉	시험하지 않음 5000+	5000+ 시험하지 않음 >60 0.46
42	CH ₃ -cyclo-(N ₂ C ₂ H ₂ NCH ₂)CH ₂ CH ₃ -N(SO ₂ CF ₃) ₂	4125	3900 3350 60+ 0.01 53
43	CH ₃ -cyclo-(N ₂ C ₂ H ₂ NCH ₂)CH ₂ CH ₃	5000+	5000+ 0.02 20 0.03

실시예 번호	대전 방지 화합물	평균 유도 정전기 전하 (볼트)			평균 정전 감쇠율 (초)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
	$-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$						
44	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)}\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\cdot\text{OSO}_2\text{CF}_3$	시험하지 않음	2500	2500	시험하지 않음	>10	0.01
45	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)}\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\cdot\text{BF}_4^-$	4500	4950	4250	>60	>60	>60
46	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)}\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\cdot\text{PF}_6^-$	시험하지 않음	3800	4450	시험하지 않음	>60	>60

*열에 불안정하기 때문에 직물 내에 흔입될 수 없었음

<264> 표 5의 데이터는 예외적인 정전 전하 소산 성능, 즉 전(全) 5000 볼트의 전하를 수용하고, 25% 또는 심지어 10%의 상대 습도에서 조차도 1초 이내의 소산 시간을 갖는 직물을 나타내는 몇몇 실시예를 보여 준다. 이들 실시예로는 실시예 23, 25, 26, 30, 32, 36, 42 및 43을 들 수 있다. 370°C 또는 그 이상의 열 분해 온도를 갖는 대전방지 화합물을 사용하여 이들 실시예의 화합물 모두를 제조하였다. 비교예 C5는 예외적인 정전 전하 소산 성능을 나타냈지만, 열 분해 온도가 289°C이었다. 열 분해 온도가 177°C인 비교예 C6은 용융 블로우 압출 공정에 대한 안정성이 불충분하였다. 실시예 23 및 24뿐만 아니라 실시예 31 및 32도 정전 전하 소산 성능에 대한 대전방지 화합물의 농축물의 효과를 나타내는데, 고농축물일수록(실시예 23 및 32) 저농축물(실시예 24 및 31)보다 우수한 성능을 나타낸다. 25% 및 10%의 상대 습도 레벨에서 우수한 정전 전하 소산 성능을 나타내지 않은 표 5의 실시예 중 다수는 50%의 상대 습도에서 5초 이하의 정전 소산 시간을 나타내었다(실시예 38-41 및 44). 1% 농축물 및 임의의 상대 습도에서 우수한 정전 전하 소산 성능을 나타내지 않은 표 5의 실시예들은 보다 높은 레벨에서, 및/또는 다른 중합체에서, 및/또는 어닐링할 때 그러한 성능이 있음을 입증할 수 있다.

실시예 47 및 비교예 C8

<265> 미국 특허 제5,300,357호의 칼럼 10에 기재되어 있는 용융 블로우 압출 공정에 따라, 처리되어 부직포 내로 들어 가는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 65-1000 용융 블로우 섬유 내에 실시예 1의 화합물을 혼입시켰다. 또한, 비교를 위해, 상기 화합물이 없는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 65-1000 용융 블로우 섬유를 처리하여 부직포 내로 들어 보냈다. 사용된 압출기는 Brabender 42 mm 원추형 트윈 스크류 압출기[최대 압출 온도가 280°C이고, 콜렉

터와의 거리가 12 인치(30 cm)임]이었다.

<267> 가시적으로 균질한 혼합물이 수득될 때까지 약 1분 동안 수동 드릴(hand drill)에 부착된 혼합기 헤드(mixer head)를 사용하여 판지 용기(paperboard container) 내에서 혼합함으로써, 상기 화합물 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 65-1000을 혼합하였다. 용융 블로우 직전에 용융 압출 장치 내에서 혼합함으로써 용융 폴리에틸렌 테레프탈레이트 내에서 화합물을 분산시켰다. 우레탄 중의 화합물의 중량%는 2 중량%이었다.

<268> 미세 섬유 웨브를 블로우 성형시키는데 사용되는 용융 블로우 다이 구조물, 웨브의 기준 중량($50 \pm 5 \text{ g/m}^2$) 및 미세 섬유의 직경(5-18 마이크로미터)를 비롯한, 각 혼합물에 대한 공정 조건은 동일하다. 압출 온도는 270-280 °C이고, 일차 공기 온도는 270°C이며, 압력은 124 kPa(18 psi)이고, 공기 틈(air gap)의 나비는 0.076 cm이며, 중합체의 처리율(throughput rate)은 약 180 g/시간/cm이었다.

<269> 시험 방법 III(정전 전하 소산 시험)을 사용하여, 실시예 23의 화합물을 보유하는 용융 블로우 프로필렌 및 상기 화합물을 보유하지 않는 용융 블로우 프로필렌의 대전방지 성능에 대해 검증하였다. 그 결과는 표 6에 나타나 있다.

<270> [표 6] 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하는 용융 블로우 폴리에틸렌 테레프탈레이트 65-1000 직물 및 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하지 않은 용융 블로우 폴리에틸렌 테레프탈레이트 65-1000 직물에 있어서의 정전 전하 소산.

실시예 번호	대전 방지 화합물	평균 유도 정전기 전하 (볼트)			평균 정전 감쇠율 (%)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
C8	없음	시험하지 않음 3000	3100	시험하지 않음 >60	시험하지 않음 >60	시험하지 않음 0.86	시험하지 않음 3.6
47	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\text{-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2%)	시험하지 않음 5000	5000	시험하지 않음 0.86	시험하지 않음 3.6		

<271>

<272> 표 6의 데이터는 대조군 폴리에스테르 직물(비교예 C8)에 비하여 실시예 47의 정전 전하 소산 성능이 우수하다는 것을 나타낸다.

<273> 실시예 48 및 비교예 C9

실시예 47에 기재되어 있는 바와 같이(단, 압출 온도가 230°C라는 것을 제외함), 처리되어 부직포 내로 들어 가는 MORTHANETM PS440-200 우레탄 용융 블로우 섬유 내에 실시예 1의 화합물을 혼입시켰다. 또한, 비교를 위해, 상기 화합물이 없는 MORTHANETM PS440-200 우레탄 용융 블로우 섬유를 처리하여 부직포 내로 들어 보냈다. 그 결과는 표 7에 나타나 있다.

<275> [표 7] 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하는 용융 블로우 MORTHANETM PS440-200 우레탄 직물 및 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하지 않은 용융 블로우 MORTHANETM PS440-200 우레탄 직물에 있어서의 정전 전하 소산.

실시예 번호	대전 방지 화합물	평균 유도 정전기 전하 (볼트)			평균 정전 감쇠율 (%)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
C9	없음	시험하지 않음	5000+	5000+	시험하지 않음	>10	>10
48	C ₈ H ₁₇ N ⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH -N(SO ₂ CF ₃) ₂ (2%)	시험하지 않음	5000	5000	시험하지 않음	0.03	0.06

<276>

표 7의 데이터는 대조군 폴리우레탄 직물(비교예 C9)에 비하여 실시예 48의 정전 전하 소산 성능이 우수하다는 것을 나타낸다.

<278> 실시예 49 및 비교예 C10

실시예 47에 기재되어 있는 바와 같이(단, 1 중량%의 실시예 1 화합물을 사용하였고, 압출 온도가 240°C이었음), 처리되어 부직포 내로 들어 가는 ASPUNTM 6806 폴리에틸렌 용융 블로우 섬유 내에 실시예 1의 화합물을 혼입시켰다. 또한, 비교를 위해, 상기 화합물이 없는 ASPUNTM 6806 폴리에틸렌 용융 블로우 섬유를 처리하여

부직포 내로 들여 보냈다. 시험 방법 III을 사용하여 상기 직물의 대전방지 성능에 대해 시험하였다. 그 결과는 표 8에 나타나 있다.

<280> [표 8] 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하는 ASPUNTM 6806 폴리에틸렌 용융 블로우 직물 및 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하지 않은 ASPUNTM 6806 폴리에틸렌 용융 블로우 직물에 있어서의 정전 전하 소산.

번호	실시예	대전 방지 화합물			평균 유도 정전기 전하 (플트)			평균 정전 감소율 (%)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH	시험하지 않음	>60	>60
49	C10 -N(SO ₂ CF ₃) ₂ (1%)	없음	2800	3400	시험하지 않음	>60	>60	시험하지 않음	>60	>60

<281>

표 8의 데이터는 대조군 폴리에틸렌 직물(비교예 C10)에 비하여 실시예 49의 정전 전하 소산 성능이 우수하다는 것을 나타낸다.

<282>

실시예 50 및 비교예 C11

<283>

이 실시예는 사출 성형된 폴리카르보네이트 내의 이온성 액체 대전방지 화합물의 용도를 예시한다. Morgan industries Inc.(미국 캘리포니아주 롱 비치 소재)에 의해 제조된 Morgan-pressTM 수직형 클램프 램(clamp ram) 사출 성형 기계를 사용하여, Mobay MakrolonTM LQ-3147 폴리카르보네이트 펠렛을 사출 성형하였다. 288°C의 배럴 및 노즐 온도에서 상기 성형 기계를 작동시켰다. 압력 하에, 성형된 부분의 면적이 7.62 cm × 7.62 cm이고 두께가 0.254 cm인 평면(flat)을 생성시키도록 설계되고 예열된 알루미늄 주형 내에 용융 폴리카르보네이트(이온성 액체 대전방지 화합물을 보유하는 것 및 이온성 액체 대전방지 화합물을 보유하지 않는 것)를 주입하였다. 2가지 시리즈의 폴리카르보네이트 부분을 생성시켰는데, 각각의 시리즈는 동일한 조건 하에 제조된 3개의 부분을 포함하였다. 첨가제가 없는 천연 폴리카르보네이트 수지를 사용하여 제1 시리즈 부분을 제조하였다. 램

사출 성형 기계의 배럴에 펠렛을 공급하기 이전에, 1.0 중량%의 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트(화합물 12) 이온성 액체 대전방지 재료와 폴리카르보네이트 펠렛을 미리 혼합함으로써 제2 시리즈 부분을 제조하였다. 시험 방법 IV(표면 저항성 시험)에 있어서의 ETS 광범위 저항 측정기를 사용하여, 22°C의 온도 및 32% 상대 습도에서 전면 또는 후면 상에서 각 시리즈로부터 성형된 부분 모두의 표면 저항성 측정을 하였다. 각 시리즈 부분의 표면 저항성의 평균값은 표 9에 요약되어 있다.

<285> [표 9] 1 중량%의 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트 이온성 액체 대전방지 화합물을 보유하는 성형 폴리카르보네이트 시트, 및 1 중량%의 1,3-에틸메틸이미다졸륨 노나플루오로부탄설포네이트 이온성 액체 대전방지 화합물을 보유하지 않은 성형 폴리카르보네이트 시트의 표면 저항성.

실시예 번호	표면 (앞면 또는 뒷면)	표면 저항 (옴/스퀘어)
C11	앞면	$>10 \times 12$
	뒷면	$>10 \times 12$
50	앞면	$2.1 \times 10 \times 8$
	뒷면	$6.7 \times 10 \times 7$

<286> 표 9의 데이터로부터, 성형 폴리카르보네이트 수지에 1.0 중량%의 이온성 액체 대전방지 화합물을 첨가하면 최종 성형 부분의 표면 저항성이 극적으로 감소된다는 것이 명백하다. 일반적으로, 상기 표면 저항성의 감소는 향상된 대전방지 성능과 상호 관련되어 있다. 더욱이, 폴리카르보네이트에의 이온성 대전방지 화합물의 첨가는 용융된 폴리카르보네이트 수지의 처리성(processability) 또는 최종 성형된 물품의 질(質)에 주목할 만한 영향을 미치지 않았다는 것을 나타내었다.

<288> 실시예 51 및 비교예 C12

<289> 대전방지 화합물인 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(실시예 1)를 함유하는 폴리프로필렌 필름을 제조하고, 이 필름의 대전방지 성능에 대해 검증하였다. 비교를 위해, 상기 화합물을 함유하지 않는 폴리프로필렌 필름을 동일하게 제조하고, 이 필름의 대전방지 성능을 검증하였다. 실시예 23 및 비교예 C4의 용융 블로우 성형된 부직포를 다음과 같이 필름 내에 압축시켰다. 약 3.4 g의 중첩된 용융 블로우 직물을 0.177 mm 두께의 쇄기(shim)가 있는 강판(둘레가 11.2 cm × 17.1 cm 이내임) 상에 배치시키고, 다른 강판으로 피복하였다. 이어서, 200°C로 가열된 플래튼 프레스(platen press) 상에 상기 조립품(assembly)을 배치시켰는데, 상기 플래튼(platen)은 약 30초 동안 가까이 접촉되어 직물을 미리 용융시키고, 압축 전에 공기의 배출을 가능하게 하였다. 그 후, 약 1분 동안 0.91 미터톤(metric ton)의 압력 하에 구조물을 배치시켰다. 프레스로부터 상기 조립품을 제거하고, 2개의 미가열 플래튼 사이에서 30초 동안 냉각시켰다. 이어서, 형성된 필름을 쇄기 및 강판으로부터 제거하였다.

<290> 이러한 방법으로 제조된 필름은 시험 방법 III(정전 전하 소산 시험)에 따라 시험하였다. 그 결과는 표 10에 나타나 있다.

<291> [표 10] 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하는 EscoreneTM 및 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 보유하지 않은 EscoreneTM에 있어서의 정전 전하 소산.

실시예 번호	대전 방지 화합물	평균 유도 정전기 전하 (볼트)			평균 정전 감소율 (%)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
C12	없음	시험하지 않음	시험하지 않음	4000	시험하지 않음	시험하지 않음	>10
51	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-N(SO_2CF_3)_2$ (%)	1750	1750	1400	0.003	0.007	0

<292>

<293>

표 10의 데이터는 대조군 폴리프로필렌 필름(비교예 C2)에 비하여 실시예 51의 정전 전하 소산 성능이 우수하다는 것을 나타낸다.

<294>

실시예 52 및 비교예 C13

<295>

대전방지 화합물의 국소 처리 재료를 보유하는 폴리에스테르 필름 및 대전방지 화합물의 국소 처리 재료를 보유하지 않는 폴리에스테르 필름을 제조하고, 이들의 표면 저항성에 대해 검증하였다. 이소프로판을 중의 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 $[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-N(SO_2CF_3)_2]$ 의 5중량 % 고형물 용액(실시예 1)을 제조하였다. $25.5\text{ cm} \times 15.5\text{ cm} \times 0.177\text{ mm}$ 의 두꺼운 Melinex 617 필름의 상부에서 약 2 ml의 용액을 피펫으로 계량하였다. 이어서, No. 12 권선 바(wire wound bar)를 사용하여 필름 위로 상기 용액을 송출시켰다. 그 결과로 생성되는 코팅물은 2.5분 동안 65°C 의 강제 공기 오븐 내에서 건조시켰다. 상기 코팅된 필름 및 코팅되지 않은 필름의 표면 저항성을 시험 방법 IV(표면 저항성 시험)에 따라 측정하였다. 그 결과는 표 11에 나타나 있다.

<296>

실시예 53

<297>

용매를 사용하지 않았다는 점, 및 화합물을 코팅하는데 No.3 권선 바를 사용하였다는 점, 및 생성되는 코팅물을 오븐 내에서 건조시키지 않았다는 점을 제외하고는 실시예 52에서와 마찬가지로, 대전방지 화합물인 옥틸디메틸-2-히드록시에틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 $[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-N(SO_2CF_3)_2]$ 로 Melinex 617 필름을 코팅하였다. 실시예 52에서와 마찬가지로 상기 코팅된 필름의 표면 저항성을 측정하고, 그 결과를 표 11에 나타내었다.

<298>

본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않는 한, 본 발명의 다양한 변형 실시는 당업자에게 자명할 것이다.