(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C07D 233/14
C07D 233/10
C07D 233/22

(45) 공고일자 1992년09월07일
(11) 공고번호 92-007556

(21) 출원번호	특1990-0701506	(65) 공개번호	특1990-7001757
(22) 출원일자	1990년07월13일	(43) 공개일자	1990년12월04일
(86) 국제출원번호	PCT/US 89/004836	(87) 국제공개번호	WO 90/05724
(86) 국제출원일자	1989년10월27일	(87) 국제공개일자	1990년05월31일

(30) 우선권주장 270,709 1988년11월14일 미국(US)
(71) 출원인 피피지 인더스트리즈, 인코포레이티드 헬렌 에이. 파블릭크
미합중국 펜실바니아 15272 피츠버그 원 피피지 플레이스

(72) 발명자 체루더 고빈단
미합중국 오하이오 44281 와쯔워드 리디 드라이브 996
(74) 대리인 김창세, 김영, 장성구

심사관 : 송재욱 (책자공보 제2932호)

(54) 2-알킬 이미다졸린의 톨루엔 설포네이트염

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

2-알킬 이미다졸린의 톨루엔 설포네이트염

[도면의 간단한 설명]

도면은 본 발명의 2개의 이미다졸리늄 파라-톨루엔 설포네이트 화합물 및 2-알킬 이미다졸리늄 에틸 설페이트 화합물의 온도 기록 그래프로서, 상기 화합물들의 열안정성을 비교예시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 개시]

본 발명은 2-알킬 이미다졸린의 특정의 신규한 p-톨루엔 설포네이트염에 관한 것이며, 보다 특히, 섬유 및 플라스틱과 같은 통상적인 비전도성 유기물질에 대한 내부 및 외부 정전기 방지제로서의 상기 화합물의 용도에 관한 것이다. 또한 보다 특히, 본 발명은 통상 전기의 정전하를 축적하는 성향을 갖지 않는 합성 및 천연 유기 중합체로 이루어진 성형 제품에 관한 것이다.

유기물질, 예를 들면, 합성 중합체는 필수적으로 전기 절연체, 즉, 전기 비전도체이다. 상기의 물질로부터 제조한 제품은 건조상태에 있을 때 및 상기 제품을 제조 및 마무리하는 중이나 취급 및 사용중에 마찰될 때 상기 제품의 표면에서 정전기를 발생하기 쉽다. 이러한 정전기는 여러 가지 이유로 바람직하지 못하다. 예를 들면, 표면의 정전기는 먼지 및 다른 오염 물질을 쉽게 끌어 당겨, 이는 외관상 좋지 않으며 세척하기에도 어렵다. 종종 상기 오염 물질 또는 정전기 자체가 가공 또는 취급상의 문제를 야기시킨다. 몇몇 경우에 있어서는, 상기 제품의 취급시 불쾌한 전기 충격을 경험하게 되는 정도로 정전기가 축적될 수 있다. 또한, 민감한 전자 기구를 덮고 있는 성형부품상에서 고도의 정전기가 그러한 기구를 손상시킬수 있다.

통상 비-전도성 유기 물질, 예를 들어 플라스틱과 같은 합성중합체로부터 제조한 제품을 정전기 방지제를 함유하는 마감제로 표면처리할 수 있다; 그러나, 표면처리느 적용된 마감제의 마모로 인해 정전기 방지제를 내부에 배합하는 것 보다 바람직하지 못하다. 예를 들어 상기 제품을 성형하기 전에 합성 중합체와 정전기 방지제를 블렌딩함으로써 제품내에 혼입한 정진기 방지제는 예를 들어 성형 및 압출에 의해 상기 제품을 제조하기 위해 고온을 사용하기 때문에 분해되기 쉽다. 따라서, 합성 및 천연물질과 함께 사용할 수 있는 열에 대해 보다 안정한 정전기 방지제에 대한 필요성이 끊임없이 요구 되어왔다.

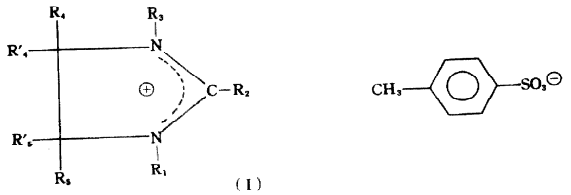
본 발명의 목적은 제조된 통상의 비전도성 유기물질(예 : 합성 중합체)과 기타 제품과 함께 상기 물

질의 표면상의 정전기 축적을 감소시키기 위해 내부적으로 또는 외부적으로 사용하는 신규한 정전기 방지제를 제공하는 것이다.

본 발명에 의해, 건조상태에서 정전기를 축적하는 경향이 있는 통상적인 비전도성 물질, 예를 들어 섬유 및 플라스틱에 우수한 정전기 방지 특성을 부여하는 특정의 알킬 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트염이 제공된다. 상기 염을 마감제 조성물의 일부로서 비전도성 물질에 국부적으로 적용하거나, 상기 비전도성 물질내에 혼입하여, 예를 들면 유기 합성 중합체 물질과 배합한 후 성형 제품으로 성형할 수도 있다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명에 이르러 특정 2-알킬 이미다졸린의 p-톨루엔 설포네이트염이 현저하게 개선된 열안정성 및 정전기 방지특성, 즉 정전기 형성 및 소실 특성을 모두 갖는다는 것이 밝혀졌다. 그러한 특성은 연방표준시험 101℃, 방법 4046(Federal Test Standard 101C, Method 4046)에 의해 측정할 수 있으며, 상기 방법으로 5,000볼트로 적용된 전압에 대한 소실시간을 측정한다. 보다 특히, 상기 염은 하기 일반식(I)로 나타낼 수 있다 :



(I)

상기식에서, R_1 및 R_3는 각각 수소, C_1 내지 C_2 알킬(예 : 메틸 및 에틸), 및 하이드록시 (C_2 내지 C_4)알킬 (예 : 하이드록시에틸, 하이드록시프로필 및 하이드록시부틸)로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R_2는 C_6 내지 C_{22}알킬(예 : C_8 내지 C_{18}알킬)이고, R_4,R'_4,R'_5 및 R'_5는 각각 수소, C_1 내지 C_2 알킬(예 : 메틸 및 에틸), 하이드록시 (C_1 내지 C_2)알킬 (예 : 하이드록시메틸, 하이드록시에틸), 및 페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

R_2에 관하여, 알킬이란 용어는 C_6 내지 C_{22}를 포함하는 일가의, 필수적으로 포화된 측쇄 또는 직쇄 알킬그룹을 말한다. 상기 알킬 그룹의 비제한적 실례는 헥실, 이소헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실 소야, 코코일등이다. 천연물질로부터 유도된 경우, R_2는 소량의 불포화 그룹을 함유할 수 있으며 알킬 그룹의 혼합 그룹일 수 있다.

일반식(I)로 나타낸 화합물의 비제한적 실례는 R_1 내지 R_5가 표1에 기재된 치환체중에서 선택된 p-톨루엔 설포네이트 염을 포함한다.

[표 1]

치 환 체

화 합 물	R_1	R_2	R_3	R_4	R'_4	R_5	R'_5
1	H	운데실	H	Me	Me	Me	Me
2	Me	운데실	H	Me	Me	Me	Me
3	Me	운데실	Me	Me	Me	Me	Me
4	HOEt	운데실	H	H	H	H	H
5	HOEt	운데실	Me	H	H	H	H
6	HOEt	헵타데실	Me	H	H	H	H
7	HOEt	헵타데실	Me	H	H	H	H
8	Me	운데실	Me	Me	Me	H	H
9	HOEt	운데실	Me	Me	Me	H	H
10	HOEt	운데실	HOEt	H	H	H	H

Me=메틸

HOEt=하이드록시에틸

표1의 화합물 1의 p-톨루엔 설포네이트 염은 2-운데실-4,4,5,5-테트라메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트라 명명할수 있다. 화합물 3은 2-운데실-1,3,4,4,5,5-헥사메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트라 명명할 수 있다. 화합물 5은 2-운데실-1-하이드록시에틸-3-메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트라 명명할 수 있다. 표 1에 나타낸 화합물의 기타 p-톨루엔 설포네이트 염은 명시된 치환체에 적당한 IUPAC 라디칼명을 이용하여 유사하게 명명할 수도 있다.

일반식(I)의 정전기 방지 화합물 적어도 하나를 효과적인 정전기 방지량으로 비전도성 제품, 예를 들면, 합성 중합체로부터 제조된 제품의 표면에 도포하거나 또는 내부에 혼입시킴으로써 상기 제품에 의한 정진기의 축적을 최소화 하기 위해 상기 화합물을 사용할 수 있다. 일반적으로 일반식(I) 화합물은 처리되지 않은 제품의 건조 중량을 기준으로, 약 0.5 내지 약 20중량%, 바람직하게는 2 내지 약 6중량 %의 양으로 상기 제품 내부에 혼입시킬 수 있다. 마감제 조성물과 배합할 경우, 일반식 (I)의 화합물은 일반적으로 약 0.1 내지 약 2, 예를 들면, 0.5 내지 1중량 %의 양으로 존재한

다.

정전기 방지 화합물이 합성 중합체의 성형 제품내에 배합된 경우, 상기 화합물은 상기 제품의 표면으로 이동하거나 표면에 석출되어 상기 제품상에 정전기 방지 코팅막을 제공한다(볼룸 : bloom). 이러한 코팅막은 외부에 적용(국소 적용)된 코팅막이 마모, 문지름, 세척, 취급, 수송중의 이동 등에 의해 제거될 수 있으므로 이 외부 적용된 코팅막 보다 영구적이다. 대조적으로, 내부에 배합된 정전기 방지제의 이동층이 조작 또는 가공중에 제거되는 경우, 세로운 정전기 방지층이 표면에 블룸될 것이다.

정전기 방지 화합물을 제품의 표면에 국소 적용하기 위해서, 상기 정전기 방지 화합물을 물, 저급 알칸올(예 : C_1 내지 C_4 알콜올), 윤활유, 중합체성 코팅막, 기타의 유기용매 등에 용해시키거나 분산시키고, 필요량의 정전기 방지 화합물을 함유하는 생성된 "마감제"를 통상의 코팅 기법(예 : 분무, 침지, 문지름등)을 사용하여 상기 표면에 적용시킴으로써 상기 제품의 표면상에 효과량의 정전기 방지제를 침착시킨다.

일반적으로, 일반식(I)의 정전기 방지 화합물은 200℃ 초과의 온도에서 열에 대해 안정하다. 더욱이 상기 화합물은 우수한 정전기 방지 특성을 갖는다. 즉 짧은 소실시간을 나타낸다. 대조적으로, 이미다졸린 타입의 에틸 설페이트 염은 약 180℃에서 분해되기 시작할 수 있다. 일반식 (I)로 나타낸 이미다졸리늄 염은 300℃이하에서 거의 분해되지 않는다.

또한 240℃에서 4시간동안 가열한 후에도, 상기 화합물은 본래 중량의 약 90 내지 98%를 유지하는 반면에 다른 4급 암모늄 화합물, 예를 들면 4급 암모늄 p-톨루엔 설포네이트 염은 상기 조건하에서 그의 중량이 약 30 내지 40% 감소한다.

하기 3개의 화합물의 온도 기록 그래프인 도면을 참고로 한다.

I 2-운데실-1-하이드록시에틸-3-에틸 이미다졸리늄 에틸설페이트,

II 2-운데실-1-하이드록시에틸-3-메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트, 및

III 2-운데실-1,3,4,4,5,5-헥사메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트.

온도 기록 그래프에 나타난 바와 같이, 화합물 I은 약 180℃에서 분해되기 시작하며, 화합물 II 및 III는 각각 약 300℃ 및 약350℃에서 분해되기 시작한다.

일반식(I)의 화합물은 R_2 알킬 치환체의 길이에 따라 실온에서 고형, 액상 또는 저용융 왁스일 수도 있다. 또한 일반식(I)의 화합물은 가열시간을 연장한 후에도 단단한 잔사를 형성하지 않는다. 가열후 잔류하는 잔사는 수용성이다. 따라서, 이들 잔사는 외부에 정전기 방지 마감제를 도포하는데 사용한, 롤과 같은 장치로부터 쉽게 제거할 수 있다. 가열후 수용성 잔사만을 제거하는 정전기 방지제 사용의 기화는, 조작중에 통상적으로 뜨거운 금속 롤러를 사용하여 정전기 방지 마감제를 섬유에 적용하는 합성 섬유 산업에서 중요하다. 금속 롤러상에 잔류하는 본 발명의 화합물의 잔사는 물로 세척하여 쉽게 제거할 수 있으며, 따라서 상기 잔사의 제거에 필요한 세정 및 부대설비 정지시간이 감소된다. 본 발명의 화합물의 우수한 정전기 방지 특성은 이들을 효과적인 비용으로 사용할 수 있게 하며, 정전기 방지 효과를 얻기 위해 처리되는 물질내로 단지 소량을 혼입시킬 필요가 있으므로 이 양이 화합물과 혼합되는 상기 물질의 특성에 나쁜 영향을 미칠 것이라고 기대되지 않는다.

정전기 방지 화합물을 제품 내부에 혼입시킬 때, 이 화합물을 정전기 방지량으로, 합성 중합체 또는 제품을 형성하는데 사용된 기타 물질과 통상적인 블랜딩 또는 혼합장치(예 : 벤버리(Banbury)혼합기)다른 고무 및 플라스틱 가공장치에 의해 혼합할 수 있으며, 상기 혼합물을 예를 들면 압출 또는 기타의 성형방법에 의해 제품으로 성형시킨다. 한편, 상기 중합체 및 정전기 방지 화합물의 매스터 배치(master batch)를 제조하여, 그 매스터 배치를 제품으로 성형시킬 합성 중합체에 정전기 방지량으로 가함으로써 상기 제품내에 원하는 정전기 방지량의 정전기 방지 화합물을 제공할 수 있다. 매스터 배치는 약 10 내지 약 25중량%의 정전기 방지 화합물을 함유할 수 있다.

일반식(I)의 화합물을 성형 제품 제조에 사용한 통상의 합성 중합체와 함께 사용할 수 있다. 특정의 합성 중합체와 상기 정전기 방지 화합물의 상용성은 본 분야의 숙련가들에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 일반식(I)의 정전기 방지 및 화합물을 섬유(직물 또는 부직포), 시이트, 필름 및 성형 또는 압출 제품과 같은 광범위한 형태의 기재에 사용할 수 있다. 상기 제품들은 열가소성 또는 열경화성 중합체 또는 공중합체(삼원공중합체 포함)로부터 제조할 수 있다.

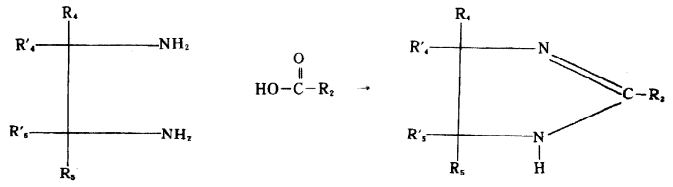
성형 제품을 제조할 수 있는 합성 중합체의 비-제한적 예들은 폴리올레핀(예 : 폴리에틸렌,폴리프로필렌 및 폴리이소부틸렌), 스티렌 수지(예 : 폴리스티렌, 폴리(클로로스티렌), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체,폴리(스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔)삼원공중합체(ABS 수지) 및 고충격 폴리스티렌(HIPS)), 폴리에스테르(예 : 폴리(메틸아크릴레이트),폴리(메틸메타크릴레이트) 및 폴리(비닐아세테이트)), 에틸렌 글리콜-테레프탈산 중합체, 폴리카보네이트 폴리아미드(예 : 나일론 및 케블라(Kevlar®)타입 폴리아미드),폴리아세탈(예 : 폴리(비닐부티랄)), 페놀-포름알데하이드 수지, 폴리우레탄, 비닐 수지(예 : 폴리(비닐클로라이드)), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리트리플루오로클로로에틸렌, 비닐클로라이드와 비닐 아세테이트, 비닐리덴 클로라이드, 또는 아크릴로니트릴의 공중합체) 및 폴리(페닐렌 에테르)수지를 포함한다. 또한 상술한 중합체의 혼합물, 예를 들면, 중합체 배합물을 사용할 수도 있다.

또한, 일반식(I)의 화합물을 천연물질 또는 천연 및 합성 물질의 혼합물, 예를 들면, 레이온, 아세테이트, 레이온-셀룰로오스 물질(예 : 셀룰로오스 아세테이트-프로피오네이트, 셀룰로오스-부티레이트), 면, 린넨, 황마, 모시, 모, 모헤어 및 유리(예 : 유리섬유 및 단열 유리섬유)와 함께 사용할 수 있다. 직물재는 개별적인 섬유를 포함하여 직물, 천, 카페트, 융단 및 가구용 직물과 같은 직조

물과 펠트, 배트 및 매트와 같은 부직물의 어떠한 형태도 취할 수 있다. 유리섬유 가닥 또는 유리섬유 단열재의 경우에, 일반식(I)의 화합물을 마감제로 또는 사이징 조성물의 일부로서 국소 적용할 수 있다.

일반식(I)의 화합물은 용매, 예를 들면, 물, 저급 알칸올(예 : C_1 내지 C_4 알칸올), 아세토니트릴, 및 아세톤의 존재하에, 약 25℃ 내지 약 150℃의 온도에서 대략 동몰량의 상응하는 이미다졸린 및 파라-톨루엔 설포네이트 에스테르(예 : 메틸 p-톨루엔 설포네이트)를 반응시킴으로써 쉽게 제조할 수 있다. 구체적인 반응 온도는 사용한 용매의 비점에 의해 결정될 것이다. 반응은 쉽게 진행되어 실질적으로 화학양론적인 수율을 낳는다. 질소원자상에 치환체를 갖지 않는 이미다졸린 반응물을 사용하는 경우, 2몰의 파라-톨루엔 설포네이트 에스테르(예 : 메틸 p-톨루엔 설포네이트)를 1몰의 염기(예 : 탄산 칼륨)와 함께 사용한다.

이미다졸린은 본 분야에 공지된 방법, 예를 들어 약 150℃ 내지 약 250℃의 온도에서 모노카복실산(III) 또는 모노카복실산 에스테르와 함께 상응하는 디아민(II)을 가열함으로써 제조할 수 있다. 상기 반응으로 이미다졸린이 우수한 수율로 제공된다. 이미다졸린-형성 축합 반응은 다음과 같이 도시할 수도 있다.



(II) (III)

상기식에서, R_1,R_2,R_3,R_4,R'_4,R_5 및 R'_5는 일반식(I)에 대해 상기 정의한 바와 같다.

본 발명을 하기 실시예에서 보다 상세히 설명하며, 이들 실시예는 달리 변형 및 변화시킬 수 있음이 본분야의 숙련가들에게 명백할 것이므로, 이는 단지 예시하기 위한 것에 불과하다.

[실시예 1]

자석 교반기, 질소 유입관, 온도계 및 10개의 플레이트의 증류 컬럼이 장착된 1ℓ들이 3목 플라스크에 메틸 라우레이트 140.0g(0.65몰) 및 2,3-디메틸 -2,3-디아미노부탄 95.0g(0.82몰)을 공급한다. 혼합물을 질소로 충분히 퍼어즈(purge)시키고, 175℃로 가열하여 환류하에 유지시킨다. 반응 온도는 78시간동안 175℃ 내지 225℃로 유지시킨다. 상기 반응 과정의 후반에, 반응 혼합물의 샘플을 가스 크로마토그라피 분석한 결과, 1% 미만의 메틸 라우레이트가 반응하지 않고 잔류하는 것으로 나타났다. 반응하는 동안 약 20g의 증류액을 수거한다. 미반응 아민 및 미반응 메틸라우레이트가 제거될때까지 반응 혼합물을 30㎜Hg(4.0KPa)가 되게 배기하고 200℃에서 유지시킨다. 반응 플라스크내에 잔류하는 잔사(175.0g)를 가스 크로마토그라피 및 질량 분광 분석법에 의해 분석하였더니, 2-운데실-3,4,4,5,5-펜타메틸이미다졸린 대략 60중량% 및 2-운데실-4,4,5,5-테트라메틸 이미다졸린 40중량%로 이루어진 것으로 나타났다.

[실시예 2]

실시예 1에 기재된 방법으로 제조한 2-운데실-테트라- 및 펜타메틸 이미다졸린의 혼합물 205.0g을 아세톤 250ml중에 용해시키고 45℃까지 가열한다. 이 생성용액에 분말의 탄산칼륨 41.0g을 가한다. 이어서, 아세톤 60ml중의 메틸-p-톨루엔 설포네이트 192.0g의 용액을 45분동안 교반하면서 혼합물에 적가한다. 발열반응이 일어나며, 메틸-p-톨루엔 설포네이트를 전부 가한후 혼합물을 30분동안 환류하에 유지시킨다. 반응 혼합물을 질소압하에서 여과하고, 진공하에서 여액을 스트립핑하여 조점성액 생성물 320.0g을 수득한다. 조 생성물을 디에틸 에테르 250ml와 아세톤 30ml의 혼합물중에 용해시키고, 냉동기에서 밤새 냉각 시킨다. 용액으로부터 분리된 결정체를 여과하고 디에틸 에테르로 세척한 후 건조시켜 융점 43 내지 45℃를 갖는 흰색 결정체 265.0g을 수득한다. 생성물 2-운데실-1,3,4,4,5,5-헥사메틸 이미다졸리늄 -p-톨루엔 설포네이트를 핵자기공명(NMR) 및 이온화 2급 이온 방출 질량 분광측정법(DISI MS)에 의해 확인했다. 상기 회수한 생성물의 열중량 분석을 수행했다. 그 결과를 도면에 나타내었다.

[실시예 3]

온도계, 자석 교반기 및 가열 맨틀이 장착된 1ℓ들이 3목 플라스크에 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올 230.0g을 공급한다. 이 플라스크를 질소로 충분히 플러쉬하고 70℃까지 가열시킨다. 라우린산 400.0g을 격렬하게 교반하면서 플라스크에 서서히 가한다. 라우린산을 가한후, 플라스크를 200㎜Hg가 되게 배기하고 140℃까지 가열한다. 1시간 후에, 온도를 220℃까지 상승시키고, 1시간동안 100내지 200㎜Hg로 유지시킨다. 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올 23.0g을 반응 플라스크에 가하고, 반응 혼합물을 질소하에서 16시간동안 190℃에서 교반한다. 반응 혼합물중의 과량의 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올을 감압하에서 증류에 의해 제거한다. 잔사를 약 60℃까지 냉각시키고, 아세톤 800ml중에 용해시키며, 생성된 용액을 얼음으로 냉각시킨다. 이 용액으로부터 분리된 결정체를 여과하고, 냉 아세톤으로 세척한후 건조시켜 2-운데실-1-(2-하이드록시에틸)이미다졸린 325.0g을 수득한다. 이미다졸린 생성물 265.0g을 따뜻한 아세톤 500ml중에 용해시키고, 목탄 및 스쿱(scoop)을 이 용액에 가한다. 혼합물을 15분동안 교반하고 여과한다. 고형물을 아세톤 100ml로 세척한다. 여액을 배합하고 빙욕에서 교반하면서 10℃까지 냉각시킨다. 분리된 결정체를 여과에 의해 회수하고, 냉 아세톤으로 세척하여 건조시킨다. 정제된 생성물 213.0g을 수득한다.

[실시예 4]

실시예 3에서 수득한 2-운데실-1-(2-하이드록시에틸)이미다졸린 생성물 213.0g을 따뜻한 아세톤 250ml 중에 용해시킨다. 아세톤 50ml 중의 메틸 -p-톨루엔 설포네이트 147.10g 용액을 반응온도 50 내지 60℃로 유지하면서 1시간에 걸쳐 이미다졸린 용액에 가한다. 생성된 혼합물을 50℃에서 밤새 교반한다. 이어서 용액을 목탄으로 탄색시키고, 여과하여 진공하에서 농축시켜 황색 점성의 액상 생성물-1-H-이미다졸리늄, 4,5-디하이드로-1-(2-하이드록시에틸)-3-메틸-2-운데실 p-톨루엔 설포네이트 355.0g을 수득한다.

생성물의 구조를 DISIMS에 의해 확인하였다. 생성물의 열중량 분석을 수행하였다. 그결과를 도면에 나타나 있다.

[실시예 5]

1-하이드록시에틸-2-올레일 이미다졸린인 마졸린(Mazoline) ® OA 계면활성제 87.5g을 아세톤 100ml 중에 용해시키고, 메틸 p-톨루엔 설포네이트 46.3g을 교반하면서 즉시 용액에 가한다. 혼합물의 온도를 60℃까지 상승시키고, 아세톤을 환류시키기 시작한다. 약 5분후에 혼합물의 온도는 떨어지기 시작한다. 실온에서 반응 혼합물을 밤새 계속 교반한다. 용매를 진공하에서 스트립핑하여 제거하여 생성물 1-메틸-2-올레일-3-하이드록시에틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트 130.0g 수득한다.

[실시예 6]

실시예 3에 기재된 방법을 사용하여 스테아르산과 아미노에틸아미노 에탄올의 반응에 의해 제조된 2-헵타데실-1-하이드로에틸 이미다졸린 50.0g을 아세톤 100ml중에서 교반하고, 아세톤 50ml중에 메틴-p-톨루엔 설포네이트 26.5g의 용액을 이미다졸린 용액에 가한다. 반응 혼합물을 16시간동안 45℃에서 교반한다. 이어서, 반응매질을 빙욕에서 5℃까지 냉각시키고, 분리된 미반응 이미다졸린 반응물의 결정체를 여과에 의해 제거한다. 여액을 진공중에서 스트립핑하여 농후한 페이스트 생성물, 즉 2-헵타데실-1-하이드록시에틸-3-메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트 75.0g을 수득한다.

[실시예 7]

실시예 2,4, 및 5에 상승하는 각각의 화합물 0.09중량%을 함유하는 수용액을 제조한다. 테스트 패브릭스 인코포레이티드(Testfabrics Inc.)로부터 수득한 아크릴 직물 3.5인치(8.9cm)×5인치 (12.7cm) 견본을 시험할 수용액 100g중에 침지시킨다. 아틀라스(Atlas) 레보라토리 링거(wringer)을 사용하여 견본으로부터 과량의 용액을 짜낸다. 견본을 공기 건조시키고 이어서 15%의 상대습도로 유지된 습도 조절 방에서 24시간동안 조절한다. 각각의 시험용액에 대해 상기 과정을 반복한다. 상기 견본의 정전기적 특성은 연방표준시험 101C, 방법 4046에 따라 각각의 아크릴 직물 견본에 5,000볼트의 전압을 걸고, 일렉트로테크 시스템즈(Eletrotech systems)에 의해 제조된 정전 소실 측정기로 전압을 0볼트로 소실시키기 위해 요구되는 시간 (초)을 측정함으로써 측정한다. 결과가 표 2에 작성되어 있다.

[표 2]

아크릴 직물

화합물, 실시예	2	4	5
소실시간, 초	0.6	0.2	0.5

표 2의 자료는 실시예 2,4 및 5의 화합물들이 아크릴직물 견본에 탁월한 정전기 방지 특성을 부여하는 우수한 정전기 방지 화합물임을 나타낸다.

[실시예 8]

노릴(Noryl®) N-190개질 폴리(페닐렌 옥사이드)수지와 실시예 2에 상응하는 다양한 양의 정전기 방지 화합물을 210℃에서 브라벤더(Brabender) 믹서 (100rpm)내에서 5분동안 불렌딩한다. 각각의 생성된 혼합물을 440° F(227℃)에서 약 55밀 두께의 평평한 플라크로 압축 성형한다. 각각의 플라크로부터 도려낸 5in^2(12.7㎠) 디스크를 15%의 상대습도로 유지된 습도 조절 방에서 24시간동안 조절한다. 각각의 디스크의 표면 저항률과 정전기 특성(소실시간)을 실시예 7에 개시된 시 험 방법을 사용하여 측정한다. 결과가 표 3에 나와 있다.

고충격 폴리스티렌(HIPS-Mobil 폴리스티렌 4226)과 실시예 2에 상응하는 다양한 양의 정전기 방지 화합물을 210℃에서 3분동안 브라벤더 믹서(100rpm)내에서 블렌딩한다. 각각의 생성된 혼합물을 약 5밀 두께의 평평한 플라크로 420° F(216℃)에서 압축 성형한다. 각각의 플라크로부터 도려낸 5in^2(12.7㎠) 디스크를 15% 상대습도로 유지된 습도조절 방에서 24시간동안 조절한다. 각각의 디스크의 표면 저항률과 정전기 특성 (소실시간)은 실시예7에 개시된 시험방법을 사용하여 측정한다. 결과가 표 3에 나와 있다.

[표 3]

정전기방지제	노 릴 수 지		HIPS 수지	
중량%	소실 시간	저 항 률	소실 시간	저 항 률
0.0	a.	3.5×10^{14}	a.	5.6×10^{13}
0.5	1.6	3.4×10^{11}	2.7	7.3×10^{11}
1	0.42	8.6×10^{10}	1.6	1.5×10^{11}
2	–	–	3.3	4.7×10^{11}
3	1.3	1.9×10^{11}	–	
5	–	–	0.2	1.5×10^{12}
6	0.3	5.8×10^{10}		

소실시간은 초로 기록한다.

저항률은 ohm/sq로 기록한다.

a. 수지는 전하를 수용하지 않는다.

[실시예 9]

실시예 8의 고정에 따라, 실시예 4에 상응하는 정전기 방지 화합물 5중량%를 고충격 폴리스티렌 및 노릴 Ⓡ N-190 폴리(페닐렌 옥사이드)수재내로 배합시킨다. 이 혼합물로부터 제조한 디스크의 정전기 방지 특성을 측정한다. 측정한 소실시간은 고충격 폴리스티렌의 경우 약 0.6초이고, 노릴 Ⓡ N-190 수지의 경우 약 0.3초이다.

[실시예 10]

(비교용)

실시예 8의 공정에 따라, 다양한 양의 헥셀(Hexcel) Ⓡ 106G 정전기 방지제(4급 암모늄 화합물 옥틸 메틸디(하이드록시에틸) 암모늄-p-톨루엔 설포네이트로 보고되어 있음)를 실시예 8에 기재된 노릴 Ⓡ N-190 및 HIPS 수지내에 혼입시킨다. 상기 혼합물로부터 제조한 디스크의 소실시간 및 표면 저항률 측정치는 표 4에 나와 있다.

[표 4]

정전기방지제	노 릴 수 지		HIPS 수지	
헥셀 106G 중량%	소실 시간	저 항 률	소실 시간	저 항 률
0.5	a.	3.5×10^{13}	a.	7.5×10^{13}
1	a.	2.2×10^{5}	a.	2.7×10^{13}
2	–	–	a.	1×10^{13}
3	12.0	4.2×10^{12}	–	–
6	0.90	3.4×10^{11}	–	–

소실시간은 초로 기록한다.

저항률은 ohm/sq로 기록한다.

a. 수지는 전하를 수용하지 않는다.

표 4의 자료는 낮은 농도에서 헥셀 Ⓡ 106G가 노릴-타입수지에 정전기 방지 특성을 부여하지 않고, 측정된 농도에서 HIPS-타입 수지에 정전기 방지 특성을 부여하지 않는다는 것을 나타낸다.

[실시예 11]

질소 유입관, 10개의 플레이트의 올더쇼어(oldershaw) 컬럼, 증류 헤드 응측기 및 온도계가 장착된 500ml들이 3목 반응 플라스크에 메틸 라우레이트 214.0g 및 2-메틸-1,2-프로판 디아민 132.0g을 공급한다. 혼합물을 130℃까지 가열하고, 18시간동안 130℃ 내지 140℃에서 유지시킨다. 이 기간동안 약간의 질소 스트림을 혼합물의 표면 밑에 도입시키고, 반응 혼합물을 자석 교반기로 교반한다. 반응 혼합물을 분석하면 약 30%의 에스테르가 반응하지 않고 잔류하는 것으로 나타난다. 결과적으로, 반응 혼합물을 140℃ 내지 150℃에서 8시간동안 더 환류시키고, 이어서 150℃ 내지 160℃에서 밤새 환류시킨다. 이어서 온도를 4시간에 걸쳐 220℃까지 증가시키고, 이 온도에서 4시간동안 유지시킨다. 반응 혼합물을 밤새 냉각시킨후 100℃까지 가온하고, 0.5시간동안 1mmHg(0.13kPa)에서 상기 온도로 유지시킨다. 2-운데실-5,5-디메틸 이미다졸린 총 248.0g을 회수한다.

2-운데실-5,5-디메틸 이미다졸린 25.2g을 아세톤 100ml 중에 용해시키고, 이 용액에 무수 분말의 탄산칼륨 13.8g을 가한다. 메틸-p-톨루엔 설포네이트 37.3g을 상기 반응 혼합물에 가하고, 실욘에서 주말에 걸쳐 교반한다. 생성된 혼합물을 여과하고, 결정체를 아세톤으로 세척한다. 여액을 스트립핑하여 밝은 갈색의 액상 생성물 32.7g을 수득한다.

상기 갈색의 액상 생성물을 아세토니트릴 60ml 및 메틸-p-톨루엔 설포네이트 15.8g과 혼합하고, 이 혼합물을 4시간 동안 실온에서 교반한다. 용매를 진공중에서 스트립핑하여 조생성물 47.9g을 수득한다. 상기 조 생성물을 아세톤 50ml 및 디에틸 에테르 25ml중에 용해시키고, 이 용액을 냉동기에서

냉각시킨다. 분리된 결정체를 여과에 의해 제거하고 버린다. 모액을 스트립핑하여 점성의 시럽으로서 1,3,5,5-테트라메틸-2-운데실-p-톨루엔 설포네이트 35.0g을 수득한다.

[실시예 12]

(비교용)

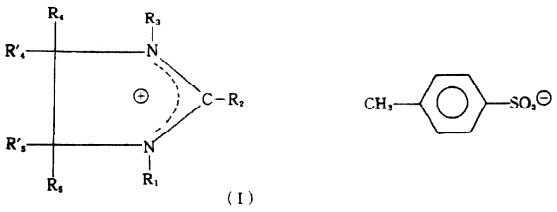
2-운데실-3-하이드록시에틸 이미다졸린 7.8g을 아세톤 50ml 중에서 교반하고, 생성 용액에 디에틸 설페이트 4.4g을 가한다. 반응 혼합물을 주말에 실온에서 교반한다. 이어서 반응 혼합물을 로토벱(rotovap)상에서 스트립핑하여 아세톤 용매를 제거한다. 잔사를 진공중에서 더 스트립핑하여 용매가 조금도 남지 않도록 제거한다. 생성물 2-운데실-1-하이드록시에틸-3-에틸-이미다졸리늄 에틸 설페이트를 회수한다. 생성물을 열중량 분석한다. 결과는 도면에 나타나 있다.

비록 본 발명의 방법을 특정 실시태양의 특별한 세부 사항과 관련하여 개시하였지만, 그러한 세부사항이, 첨부한 청구범위에 포함된 것들을 제외하고 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(I)의 화합물 :



(I)

상기식에서, R_1 및 R_3는 각각 수소, C_1-C_2 알킬 및 하이드록시 (C_2-C_4) 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R_2는 C_6-C_{22} 알킬이고, R_4,R'_4, R_5 및 R'_5는 각각 수소, C_1-C_2 알킬, 하이드록시 (C_1-C_2)알킬 및 페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, R_2가 C_8-C_{18} 알킬이고, R_4,R'_4,R_5 및 R'_5가 각각 수소, C_1-C_2 알킬 및 하이드록시 (C_1-C_2)알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_1 및 R_3가 각각 수소, 메틸 및 하이드록시에틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R_2가 C_8-C_{18} 알킬이고, R_4,R'_4,R_5 및 R'_5가 각각 수소 및 메틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 2-운데실-4,4,5,5-테트라메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트인 화합물.

청구항 5

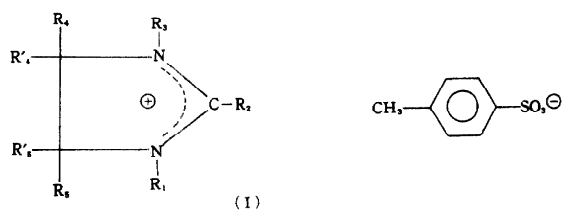
제1항에 있어서, 2-운데실-1,3,4,4,5,5-헥사메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 2-운데실-1-(2-하이드록시에틸)-3-메틸 이미다졸리늄 p-톨루엔 설포네이트인 화합물.

청구항 7

건조 상태에서 표면상에 정전기를 축적하기 쉬운 물질로 성형된 제품의 표면에, 정전기 방지 효과량의 하기 일반식(I)의 설포네이트 화합물을 함유하는 마감제 조성물을 도포하는 것을 포함하는 상기 제품의 처리방법 :



(I)

상기식에서, R_1 및 R_3는 각각 수소, C_1-C_2 알킬 및 하이드록시 (C_2-C_4) 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R_2는 C_6-C_{22} 알킬이고, R_4,R'_4, R_5 및 R'_5는 각각 수소, C_1-C_2 알킬, 하이드록시 (C_1-C_2)알킬 및 페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

청구항 8

제7항에 있어서, R_2가 C_8-C_{18} 알킬이고, R_4,R'_4,R_5 및 R'_5가 각각 수소, C_1-C_2 알킬 및 하이드록시 (C_1-C_2)알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, R_1 및 R_3가 각각 수소, 메틸 및 하이드록시에틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R_2가 C_8-C_{18} 알킬이고, R_4,R'_4,R_5 및 R'_5가 각각 수소 및 메틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 제품이 폴리올레핀, 스티렌 수지, 폴리에스테르, 에틸렌 글리콜-테레프탈산 중합체, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아세탈, 비닐 수지, 폴리(페닐렌 에테르)수지, 및 상기 중합체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 합성 중합체인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 설포네이트 화합물이 약 0.1 내지 약 2중량%의 양으로 상기 제품에 배합되는 방법.