

申請日期	89. 12. 26
案 號	89127881
類 別	C08K 5/40 5/34 5/42

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	防水及防油之抗靜電組合物
	英 文	WATER-AND OIL-REPELLENT, ANTISTATIC COMPOSITION
二、發明 創 作 人	姓 名	1.達爾頓 瑞特吉爾 湯普生 二世 DELTON REITZEL THOMPSON JR.
	國 籍	2.湯瑪斯 保羅 克朗 THOMAS PAUL KLUN
	住、居所	3.威廉 馬利歐 拉曼納 WILLIAM MARIO LAMANNA 均美國 均美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
	代 表 人 姓 名	吉拉德 F. 柴爾尼維 GERALD F. CHERNIVEC

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

1999年12月29日 09/474,711

☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝
訂
線

五、發明說明 (¹)

發明之領域

本發明係關於呈現抗排斥性與抗靜電特徵之組合物。本發明更關於包含此組合物之纖維、膜、織物、塗層、及模塑或吹製物件。在其他之狀態中，本發明亦關於一種局部處理組合物及賦予基材排斥性及抗靜電特徵之方法。

發明之背景

各種氟化學物已用於賦予基材(例如，織物、紙板、皮革、紙、及非織物)防水與防油性，及抗污性。這些氟化學物最常局部地(例如，藉噴灑、填塞或修整液浸漬)，但是一些氟化學物亦已作為聚合物熔化添加劑以製備防水及防油聚合纖維、膜、織物等。已發現生成之排斥性基材在許多其中防水及/或防油性(即抗污性)特徵有價值之應用之用途。

然而，對於一些應用，抗靜電性質亦為必要的或希望的。

靜電荷累積是許多工業產品與材料之處理與用途之許多問題的原因。靜電荷可造成材料黏在一起或彼此排斥。其在纖維及織物處理為特別之問題。此外，靜電荷可造成物件吸引塵土與灰塵，因而降低氟化學排斥性之效果。

自絕緣物件迅速靜電放電亦為嚴重之問題。在照相底片，此種放電可造成霧化及假象出現。在可燃材料存在(例如，在手術環境中)時，靜電放電可成為火源，造成燃燒及/或爆炸。靜電在電子工業為特別之問題，因為現代電子裝置極易被靜電放電永久損壞。

五、發明說明 (2)

然而，習知抗靜電劑(其中許多為依靠水之吸附與導電性以電荷散逸之保濕劑)通常組合氟化學排斥劑並非非常有效。此種組合之結果經常為抗靜電或排斥性特徵(或兩者)相對於使用其中任一添加劑單獨之大量退化(或甚至排除)。

此外，其特別地難以在聚合物熔化處理應用中組合習知抗靜電劑與氟化學排斥劑，例如，在結合保濕助劑之水在熔化處理溫度快速地蒸發時。如此在聚合物中造成不欲之氣泡形成，並且造成擠壓裝置之螺絲滑動。許多抗靜電劑亦缺乏必要之熱安定性，造成令人厭惡之味道(例如，在涉及高擠壓溫度之熔吹應用中)。

因此，在此技藝中仍持續可有效地組合以賦予基材良好抗靜電特徵與良好排斥性特徵，及特別是可作為熔化添加劑而不造成處理問題或熔化物缺陷之抗靜電劑與排斥劑之需求。

發明之概要

簡言之，在一種狀態中，本發明提供一種防水及防油之抗靜電組合物，其包括(a)至少一種非聚合離子鹽，其包括(i)至少一種單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、或有機鎔陽離子(例如，四級銨離子)，及(ii)至少一種弱配位陰離子，此陰離子之共軛酸具有大於或等於烚磺酸(例如，貳(全氟烷屬烚磺鹽基)鹽亞胺離子)之酸性，及其條件為在陽離子為金屬時，陰離子為有機性或氟有機性；(b)至少一種賦予氟化學排斥性之添加劑或排斥劑；及(c)至少一種絕緣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

材料。在此使用之名詞"有機鎔陽離子"表示使其至少部份之電荷位於至少一個離原子(例如，氮、磷、硫、碘、或氧)上之正電荷有機離子。較佳為，絕緣材料為熱塑性或熱固性聚合物(更佳為，熱塑性)，及組合物藉由形成成分之摻合物(更佳為，熔化摻合物)而製備。

已發現上述種類之離子鹽抗靜電劑可有效地組合氟化學排斥劑而賦予各種絕緣材料良好抗靜電特徵及良好排斥性特徵。抗靜電劑與排斥劑不僅可在局部處理組合(外部添加劑)，亦可(而且較佳為)作為熔化添加劑而不造成處理問題或熔化物缺陷。用於本發明組合物之抗靜電劑/排斥劑組合物在散逸累積於如聚合物膜或織物之絕緣材料之電荷時令人驚奇地有效，同時亦賦予持久之防水及防油性(及抗污性)。甚至更令人驚奇地，在用於聚丙烯熔吹非織織物之局部處理或作為聚合物熔化添加劑時，特定之較佳抗靜電劑在組合排斥劑時呈現協同行為，因為得到比在使用抗靜電劑單獨時較佳之靜電散逸率。

用於本發明組合物之離子鹽抗靜電劑及氟化學排斥劑之組合與各種聚合物相容。由於許多抗靜電劑為疏水性(不與水互溶)，組合之抗靜電性能經常與大氣濕度程度相當無關而且持久，即使是在暴露於水性環境下。此外，由於許多抗靜電劑在達300-500℃之溫度為安定的，此種抗靜電劑與熱安定氟化學排斥劑之組合特別適合用於高溫聚合物熔化添加劑應用，及使用溫度非常高之應用。

用於本發明組合物之離子鹽抗靜電劑及氟化學排斥劑之

五、發明說明(4)

組合因此符合此技藝抗靜電劑與排斥劑之需求，其可有效地組合以賦予基材良好抗靜電特徵及良好排斥性特徵，特別地，其可作為熔化添加劑而不造成處理問題或熔化物缺陷。

在其他狀態中，本發明亦提供包含本發明組合物之纖維、織物、膜、塗層、及模塑或吹製物件；賦予基材(例如，藉整體添加或藉局部處理)排斥性與抗靜電特徵之方法；及一種局部處理組合物，其包含(a)至少一種非聚合離子鹽，其包括(i)至少一種單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、或有機鎔陽離子，及(ii)至少一種弱配位陰離子，此陰離子之共軛酸具有大於或等於煙磺酸之酸性，及其條件為在陽離子為金屬時，陰離子為有機性或氟有機性；及(b)至少一種賦予氟化學排斥性之添加劑或排斥劑。

發明之詳細說明

抗靜電劑

適合在本發明之組合物中作為抗靜電劑之離子鹽為包括單價或多價金屬陽離子(較佳為，單價)或有機鎔陽離子(較佳為，有機鎔陽離子)及弱配位陰離子者。適合之陽離子包括，例如，鋰、鈣、鈉、鉀、鎂、鋅、鐵、鎳、與銅，以鈉與鋰較佳。有機鎔陽離子可包含雜原子(例如，氮、磷、硫、碘、或氧；較佳為，氮或磷；更佳為，氮)在電荷非定域鏈或環結構中作為電荷中心或作為成分原素。有機鎔陽離子可為環形(即，其中陽離子之電荷心為環原子)或非環形(即，其中陽離子之電荷中心不為環原子但是可具有環形

五、發明說明()

取代基)。環形陽離子可為芳族、不飽和但非芳族、或不飽和，而且非環形陽離子可為飽和或不飽和。

環形陽離子可含一或更多個環雜原子(例如，氮、氧、或硫)，及環原子可載取代基(例如，氫、鹵素、或有機基，如烷基、脂環基、芳基、烷脂環基、烷芳基、脂環烷基、芳烷基、芳脂環基、及脂環芳基)。分離之烷基取代基可結合在一起組成2至4個碳原子之單一伸烷基而形成環結構。有機取代基可含一或更多個雜原子，例如，氮、氧、硫、磷、或鹵素(因此本性可為氟有機性)。

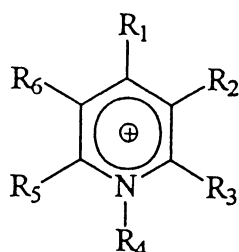
非環形陽離子可具有至少一個(較佳為，至少兩個；更佳為，至少三個；最佳為，四個)結合電荷中心之有機取代基或R基，其餘之取代基為氫。R基可為環形或非環形，飽和或不飽和，芳族或非芳族，而且可含一或更多個雜原子，例如，氮、氧、硫、磷、或鹵素(因此本性可為氟有機性)。

較佳為，有機鎗陽離子為非環形或不飽和環形。更佳為，其為非環形或芳族，最佳為非環形。

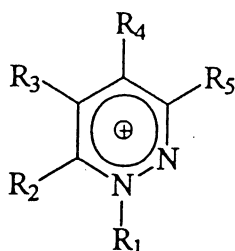
較佳之非環形有機鎗陽離子為氮鎗(銨)及磷鎗(磷)陽離子，其為四級或三級(最佳為，四級)陽離子。四級及三級陽離子較佳為具有低對稱性(具有至少2個，較佳為至少3個不同之如以上定義之結合電荷心之有機取代基或R基)，而且更佳為在至少一個結合電荷中心之有機取代基含至少一個羥基。最佳之非環形有機鎗陽離子為以下式I之離子鹽抗靜電劑所述之氮鎗陽離子。

五、發明說明 (⁶)

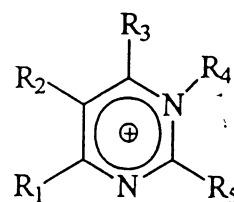
較佳之芳族有機鎗陽離子為選自包括以下之氮鎗陽離子



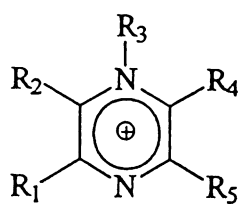
吡啶



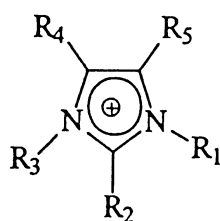
噻唑



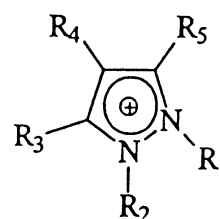
咪唑



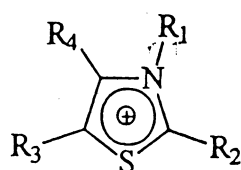
吡唑



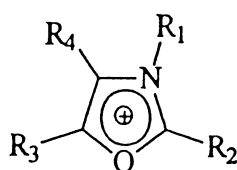
咪唑



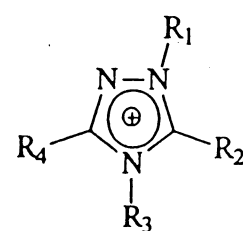
噻唑



噻唑



噻唑



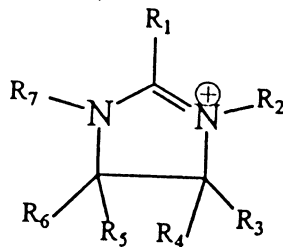
三唑

其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、與 R₆ 獨立地選自包括 H、F、1 至約 18 個碳原子 (較佳為, 1 至約 11 個碳原子) 之烷基, 兩個該烷基結合在一起形成 2 至 4 個碳原子之單一伸烷

五、發明說明 (7)

基而形成環結構，及苯基；及其中該烷基、伸烷基、或苯環包含一或更多個取代基(較佳為，可氫鍵之基，例如，胺基、羥基、乙醯基、或乙醯胺基，或拉電子基，例如， F^- 、 Cl^- 、 CF_3^- 、 SF_5^- 、 CF_3S^- 、 $(CF_3)_2CHS^-$ 、與 $(CF_3)_3CS^-$)。

較佳之不飽和環形、非芳族有機鎔陽離子包括下式表示之氮鎔陽離子



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 與 R_7 如以上較佳芳族有機鎔陽離子定義之其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、與 R_6 。

適合之弱配位陰離子具有共軛酸，其為至少如煙磺酸(較佳為，具有1至約20個碳原子之煙磺酸；更佳為，具有1至約8個碳原子之烷屬煙、芳基、或烷芳基磺酸；甚至更佳為，甲烷或對-甲苯磺酸；最佳為，對-甲苯磺酸)之酸性。較佳為，此共軛酸為強酸。更佳為，陰離子之純共軛酸之Hammett酸性函數 H_0 小於約-7(最佳為，小於約-10)。

適合之弱配位陰離子之代表性實例包括 BF_4^- ； PF_6^- ； SbF_6^- ； AsF_6^- ； ClO_4^- ； NO_3^- ； Cl^- ； Br^- ； F^- ； HSO_4^- ； $H_2PO_4^-$ ；有機陰離子，如烷屬煙、芳基、與烷芳基磺酸

五、發明說明 (8)

基；氟化與未氟化四芳基硼酸酯；碳硼烷與經鹵素-、烷基-、或鹵烷基取代陰離子，包括金屬碳硼烷陰離子；碲氟酸基(例如， $^-\text{OTeF}_5$ 、 $^-\text{B}(\text{OTeF}_5)_4$ 、與 $^-\text{Pd}(\text{OTeF}_5)_4$ ；及氟有機陰離子，如全氟烷屬烴磺酸基、氟基全氟烷屬烴磺醯胺、貳(氟基)全氟烷屬烴磺醯基甲基金屬化合物、貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺、貳(全氟烷屬烴磺醯基)甲基金屬化合物、與參(全氟烷屬烴磺醯基)甲基金屬化合物等。較佳之陰離子包括有機與氟有機陰離子(更佳為，烷屬烴、芳基、與烷芳基磺酸基，及全氟烷屬烴磺酸基、貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺、與參(全氟烷屬烴磺醯基)甲基金屬化合物；最佳為，烷屬烴磺酸基、全氟烷屬烴磺酸基、及貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺)。

氟有機陰離子可被完全氟化，即，全氟化，或部份氟化(在其有機部份內)。較佳之氟有機陰離子包括包含至少一個高氟化烷屬烴磺醯基者，即，全氟烷屬烴磺醯基，或部份氟化烷屬烴磺醯基，其中所有之非氟碳鍵結取代基鍵結至直接鍵結至磺醯基之碳原子以外之碳原子(較佳為，所有之非氟碳鍵結取代基鍵結至離開磺醯基超過2個碳原子之碳原子)。

較佳為，氟有機陰離子為至少80%氟化(即，陰離子之碳鍵結取代基之至少約80%為氟原子)。更佳為，陰離子為全氟化(即，完全氟化，其中全部之碳鍵結取代基為氟原子)。陰離子，包括較佳之全氟化陰離子，可含一或更多個成鍵(即，鍵上)雜原子，例如，氮、氧、或硫。

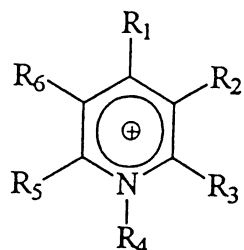
五、發明說明 (9)

較佳為，氟有機陰離子包括全氟烷屬烴磺酸基、貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺、及參(全氟烷屬烴磺醯基)甲基金屬化合物。全氟烷屬烴磺酸基與貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺為更佳之陰離子，以全氟烷屬烴磺酸基最佳。

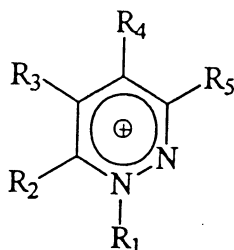
離子鹽抗靜電劑在使用條件下可為固體或液體，但是較佳為具有低於約150℃之熔點(更佳為，低於約50℃；最佳為，低於約25℃)。液態離子鹽由於其通常較佳之靜電散逸性能而較佳。對於作為聚合物熔化添加劑之用途，離子鹽抗靜電劑較佳為在約250℃及以上之溫度(更佳為約300℃及以上)為安定的，而且較佳為在熔化處理溫度與絕緣材料互溶。(換言之，抗靜電劑之開始分解高於此溫度。)用於聚合物熔化添加劑應用之較佳離子鹽抗靜電劑包括具有選自包括烷基鎂陽離子、芳族氮鎂陽離子(較佳為，上述之較佳芳族有機鎂陽離子)、及非環形氮鎂陽離子(較佳為，以下式I所示之陽離子)之陽離子；並且具有有機或氟有機陰離子(較佳為，選自包括烷屬烴酸基、芳基磺酸基、烷芳基磺酸基、全氟烷屬烴磺酸基、貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺、與參(全氟烷屬烴磺醯基)甲基金屬化合物之陰離子；更佳為，烷屬烴磺酸基、全氟烷屬烴磺酸基、與貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺)者；最佳為，全氟烷屬烴磺酸基與貳(全氟烷屬烴磺醯基)醯亞胺。

抗靜電劑亦較佳為疏水性。因此，用於本發明組合物之較佳種類之離子鹽抗靜電劑包括(a)選自包括以下之芳族氮鎂陽離子者

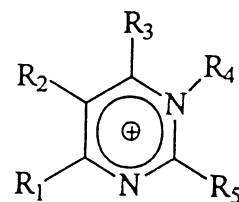
五、發明說明 (¹⁰)



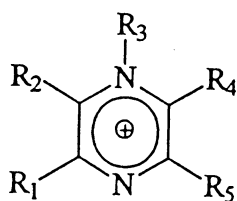
吡啶



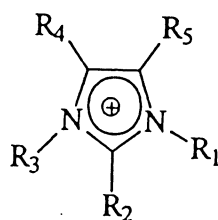
嗒吡



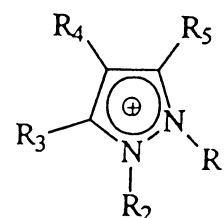
嘧啶



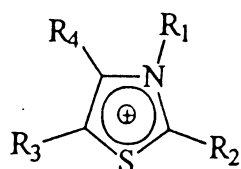
吡唑



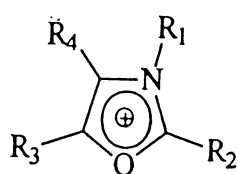
咪唑



吡唑

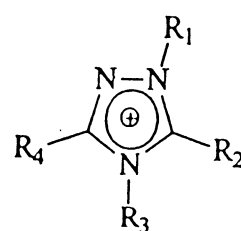


噻唑



噁唑

, 及



三唑

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、與 R_6 獨立地選自包括 H、F、1 至約 18 個碳原子 (較佳為, 1 至約 11 個碳原子) 之烷基, 兩個該烷基結合在一起形成 2 至 4 個碳原子之單一伸烷基而形成環結構, 及苯基; 及其中該烷基、伸烷基、或苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

環包含一或更多個取代基(較佳為，拉電子基，例如，F-、Cl-、CF₃-、SF₅-、CF₃S-、(CF₃)₂CHS-、與(CF₃)₃CS-)；及(b)依照上述之弱配位氟有機陰離子，或選自包括BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、與SbF₆⁻之弱配位陰離子。此較佳種類包含敘述於美國專利5,827,602(Koch等人)之最佳次類之疏水性離子性液體。

用於製備本發明組合物之另一種較佳種類之離子鹽抗靜電劑為以下式I所示之化合物種類



其中各R₁獨立地選自包括烷基、脂環形基、芳基、烷脂環基、烷芳基、脂環烷基、芳烷基、芳脂環基、及脂環芳基部份，其可含一或更多個雜原子，例如，氮、氧、硫、磷、或鹵素(因此本性可為氟有機性)；各R₂獨立地選自包括氫及上述R₁之部份；z為1至4之整數；q為1至4之整數；及X⁻為弱配位烷屬烴磺酸基、芳基磺酸基、烷芳基磺酸基、或上述之氟有機陰離子(較佳為，氟有機陰離子)。R₁較佳為烷基，而且R₂較佳為選自包括氫、烷基、與鹼基(更佳為，氫或鹼基；最佳為，氫)。最佳為，z為1，q為2，R₁為烷基，及R₂為氫。

許多上述之離子鹽抗靜電劑(例如，金屬貳(全氟烷屬烴磺鹼基)鹼亞胺、金屬全氟烷屬烴磺酸鹽、鎢鹵鹽、鎢烷屬烴磺酸鹽、鎢芳基磺酸鹽、鎢四氟硼酸鹽、及鎢六氟磷酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (¹²)

鹽)為商業可得的，而且亦可藉此技藝已知之標準方法製備。包含有機鎔陽離子之其他離子鹽抗靜電劑可藉離子交換或置換反應製備，其亦在此技藝為已知的。例如，先質鎔鹽可在水溶液中組合弱配位陰離子之先質金屬鹽或對應酸。在組合時，所需產物(弱配位陰離子之鎔鹽)沉澱(成為液體或固體)，或較佳為萃取至有機溶劑(例如，二氯甲烷)中。產物可藉過濾或藉液/液相分離隔離，可以水清洗以完全去除副產物金屬鹽或酸(如果存在)，然後可在真空下完全乾燥以去除所有之揮發物(包括水與有機溶劑，如果存在)。類似之置換反應可在有機溶劑(例如，乙腈)而非水中進行，而且在此情形，通常較佳為鹽副產物沉澱，而所需產物鹽保持溶於有機溶劑中(可使用標準實驗技術由其隔離)。

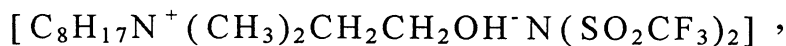
弱配位氟有機陰離子(用於製備此種離子鹽)可藉此技藝已知之標準方法製備，而且許多金屬鹽為商業可得的。此種方法包括敘述以下參考資料之陰離子先質製備法-美國專利 5,874,616(Howells 等人)、5,723,664(Sakaguchi 等人)、5,072,044(Armand)、與 4,387,222(Koshar)；甲基金屬化合物先質-美國專利 5,554,664(Lamanna 等人)與 5,273,840(Dominey)；磺酸鹽先質-美國專利 5,176,943(Wou)、4,582,781(Chen 等人)、3,476,753(Hanson)與 2,732,398(Brice 等人)；在氟化學基具有成鏈氧或氮之磺酸鹽、鹽亞胺、與甲基金屬化合物先質-美國專利 5,514,493(Waddell 等人)；磺酸氫鹽先質-R.J. Koshar 與 R.A. Mitsch 之 J. Org.

五、發明說明 (13)

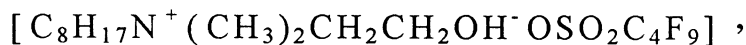
Chem., 38, 3358 (1973) 及美國專利 5,136,097 (Armand)。

通常，含氟基之甲基金屬化合物與含磺胺之氟烷屬烴磺基可藉由氟烷屬烴磺基， R_fSO_2F ，在非親核性鹼之存在下，各與無水丙二腈或氟磺胺之反應製備。此合成步驟敘述於美國專利 5,874,616 (Howells 等人) 用於製備貳(氟烷屬烴磺基)磺亞胺之略圖 1，並且涉及丙二腈或氟磺胺對氟烷屬烴磺基之取代。生成之中間物，含非親核性鹼陽離子之甲基金屬化合物或磺胺鹽，可經此技藝已知之標準置換反應轉化成所需之陽離子鹽(一般為鋰鹽)。

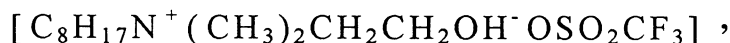
可用離子鹽抗靜電劑之代表性實例包括貳(三氟甲基磺基)磺亞胺辛基二甲基-2-羥基乙銨：



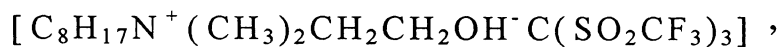
全氟丁烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙銨：



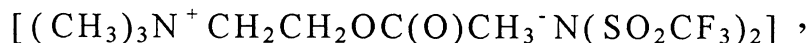
三氟甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙銨：



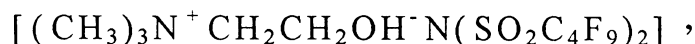
參(三氟甲烷磺基)甲基辛基二甲基-2-羥基乙銨：



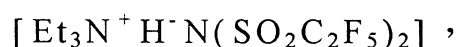
貳(三氟甲烷磺基)磺亞胺三甲基-2-乙磺氧基乙銨：



貳(全氟乙烷磺基)磺亞胺三甲基-2-羥基乙銨：



貳(全氟乙烷磺基)磺亞胺三乙銨：



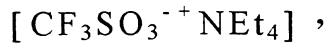
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

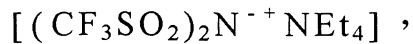
訂

五、發明說明 (14)

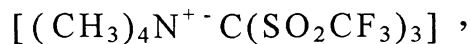
三氟甲烷磺酸四乙銨：



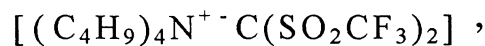
貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺四乙銨：



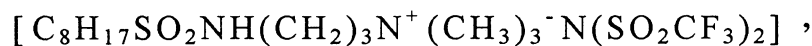
參(三氟甲烷磺醯基)甲基四甲銨：



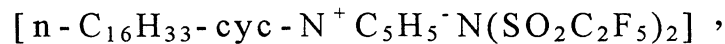
參(三氟甲烷磺醯基)甲基四丁銨：



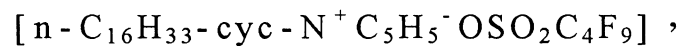
貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺三甲基-3-全氟辛基磺醯胺基丙銨：



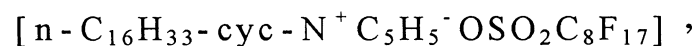
貳(全氟乙烷磺醯基)醯亞胺1-十六基吡啶鹽：



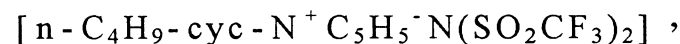
全氟丁烷磺酸1-十六基吡啶鹽：



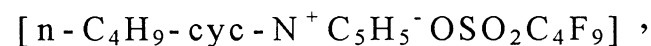
全氟辛烷磺酸1-十六基吡啶鹽：



貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺正丁基吡啶鹽：



全氟丁烷磺酸正丁基吡啶鹽：



貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺1,3-乙基甲基咪唑鹽：



九氟丁烷磺酸1,3-乙基甲基咪唑鹽：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

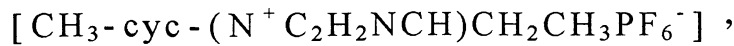
五、發明說明 ()



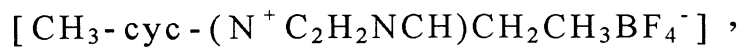
三氟甲烷磺酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽：



六氟磷酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽：



四氟硼酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽：



全氟丁烷磺酸鋰：



三氟甲烷磺酸鋰：



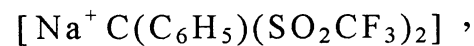
貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰：



參(三氟甲烷磺醯基)甲基鋰：



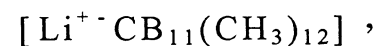
苯基貳(三氟甲烷磺醯基)甲基鈉：



碲氟酸辛基二甲基-2-羥基乙銨：



全甲基單碳-閉合-十二硼酸鋰：



單碳-閉合-十二硼酸鈉：



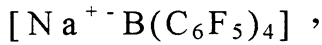
肆(五氟苯基)硼酸鈉：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

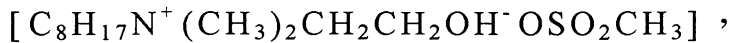
裝

訂

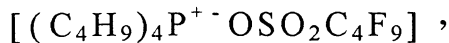
五、發明說明 (16)



甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙銨：



全氟丁烷磺酸四丁鎂：



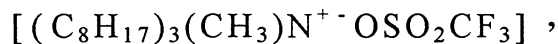
貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺四苯鎂：



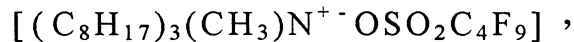
三辛基甲銨氟鹽：



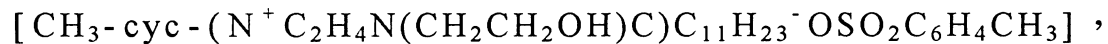
三氟甲烷磺酸三辛基甲銨：



全氟丁烷磺酸三辛基甲銨：



對-甲苯磺酸3-(2-羥基乙基)-1-甲基-2-十一基咪唑鹽：



對-甲苯磺酸1-十二基-2-乙基-3-(2-羥基乙基)咪唑鹽：



貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺1,2-二甲基-3-丙基咪唑鹽，

參(三氟甲烷磺醯基)甲基1,2-二甲基-3-丙基咪唑鹽，

三氟甲烷磺醯基全氟丁烷磺醯基醯亞胺1,2-二甲基-3-丙基咪唑鹽，

氟基三氟甲烷磺醯基醯胺1-乙基-3-甲基咪唑鹽，

貳(氟基)三氟甲烷磺醯基甲基1-乙基-3-甲基咪唑鹽，

三氟甲烷磺醯基全氟丁烷磺醯基醯亞胺1-乙基-3-甲基咪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

唑鹽，

三氟甲烷磺鹽基全氟丁烷磺鹽基鹽亞胺辛基二甲基-2-羥基乙胺，

三氟甲烷磺鹽基全氟丁烷磺鹽基鹽亞胺2-羥基乙基三甲胺，

貳(三氟甲烷磺鹽基)鹽亞胺2-甲氧基乙基三甲胺，

貳(氰基)三氟甲烷磺鹽基甲基辛基二甲基-2-羥基乙胺，

三氟甲烷磺鹽基全氟丁烷磺鹽基鹽亞胺三甲基-2-乙基氧基乙胺，

三氟甲烷磺鹽基全氟丁烷磺鹽基鹽亞胺1-丁基吡啶鹽，

三氟甲烷磺酸2-乙氧基乙基三甲胺，

全氟丁烷磺酸1-丁基-3-甲基咪唑鹽，

貳(三氟甲烷磺鹽基)鹽亞胺全氟1-乙基-3-甲基咪唑鹽，

全氟丁烷磺酸1-乙基-2-甲基吡啶鹽，

三氟丁烷磺酸1-丁基-2-乙基吡啶鹽，

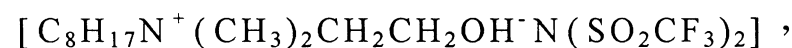
貳(三氟甲烷磺鹽基)鹽亞胺N-乙基噻唑鹽，

貳(三氟甲烷磺鹽基)鹽亞胺N-乙基噁唑鹽，及

全氟丁烷磺鹽基貳(三氟甲烷磺鹽基)甲基1-丁基噻啶鹽、

六氟磷酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、四氟硼酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、及其混合物。

較佳之離子鹽抗靜電劑包括貳(三氟甲基磺鹽基)鹽亞胺辛基二甲基-2-羥基乙胺：



全氟丁烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙胺：

五、發明說明 (18)

$[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2C_4F_9]$ ，

三氟甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙銨：

$[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2CF_3]$ ，

參(三氟甲烷磺醯基)甲基辛基二甲基-2-羥基乙銨：

$[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-C(SO_2CF_3)_3]$ ，

貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺三甲基-2-乙醯氧基乙銨：

$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OC(O)CH_3^-N(SO_2CF_3)_2]$ ，

貳(全氟丁烷磺醯基)醯亞胺三甲基-2-羥基乙銨：

$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH^-N(SO_2C_4F_9)_2]$ ，

貳(全氟乙烷磺醯基)醯亞胺三乙銨：

$[Et_3N^+H^-N(SO_2C_2F_5)_2]$ ，

三氟甲烷磺酸四乙銨：

$[CF_3SO_3^-NEt_4]$ ，

貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺四乙銨：

$[(CF_3SO_2)N^+NEt_4]$ ，

參(三氟甲烷磺醯基)甲基四甲銨：

$[(CH_3)_4N^+C(SO_2CF_3)_3]$ ，

參(三氟甲烷磺醯基)甲基四丁銨：

$[(C_4H_9)_4N^+C(SO_2CF_3)_2]$ ，

貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺三甲基-3-全氟辛基磺醯胺基丙銨：

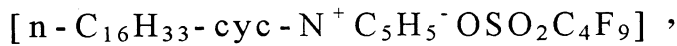
$[C_8H_{17}SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3^-N(SO_2CF_3)_2]$ ，

貳(全氟乙烷磺醯基)醯亞胺1-十六基吡啶鹽：

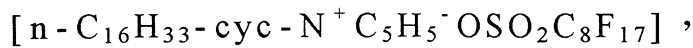
$[n-C_{16}H_{33}-cyc-N^+C_5H_5^-N(SO_2C_2F_5)_2]$ ，

五、發明說明 (19)

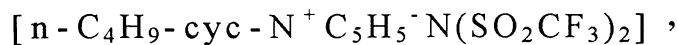
全氟丁烷磺酸 1-十六基吡啶鹽：



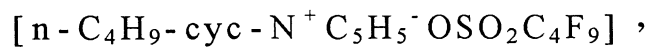
全氟辛烷磺酸 1-十六基吡啶鹽：



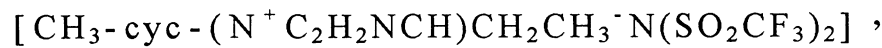
貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺正丁基吡啶鹽：



全氟丁烷磺酸正丁基吡啶鹽：



貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 1,3-乙基甲基咪唑鹽：



九氟丁烷磺酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽：



三氟甲烷磺酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽：



全氟丁烷磺酸鋰：



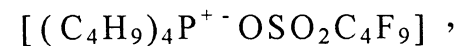
三氟甲烷磺酸鋰：



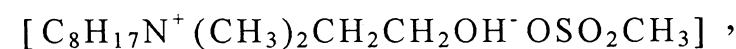
貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰：



全氟丁烷磺酸四丁鎂：



甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙胺：



五、發明說明 (20)

對-甲苯磺酸1-十二基-2-乙基-3-(2-羥基乙基)咪唑啉鹽：
 $[C_{12}H_{25}-cyc-(N^+C_2H_4N(CH_2CH_2OH)C)C_2H_5^-OSO_2C_6H_4CH_3]$ ，
 四氟硼酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、及其混合物。

更佳之離子鹽抗靜電劑包括貳(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺辛基二甲基-2-羥基乙胺、全氟丁烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙胺、三氟甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙胺、貳(全氟乙烷磺醯基)鹽亞胺三乙胺、三氟甲烷磺酸四乙胺、貳(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺三甲基-3-全氟辛基磺醯胺基丙胺、九氟丁烷磺酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、貳(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺1,3-乙基甲基咪唑鹽、三氟甲烷磺酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、全氟丁烷磺酸四丁鎂、及其混合物。

最佳之離子鹽抗靜電劑包括貳(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺辛基二甲基-2-羥基乙胺、三氟甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙胺、九氟丁烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙胺、貳(全氟乙烷磺醯基)鹽亞胺三乙胺、九氟丁烷磺酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、三氟甲烷磺酸1,3-乙基甲基咪唑鹽、全氟丁烷磺酸四丁鎂、及其混合物，更佳為依照上述之一般陽離子與陰離子偏好。

氟化學排斥劑

用於本發明組合物之適合賦予氟化學排斥性之添加劑或排斥劑為包含至少一個氟化學基者，較佳為，至少一個氟脂族或氟脂環基。此種氟化學物包括此技藝已知賦予基材防水及防油性之任何含氟化學基聚合及寡聚氟化學物。這些聚合及寡聚化合物一般包含一或更多個含具有3至約20

五、發明說明 (²¹)

個碳原子，更佳為約4至約12個碳原子之全氟化碳鏈之氟化學基。這些氟化學基可含直鏈、分支鏈、或環形氟化伸烷基或其任何組合。氟化學基可視情況地含成鏈(即，鏈上)雜原子，如氧、二價或六價硫、或氮。完全氟化基較佳，但是亦可存在氫或氟原子作為取代基，其條件為每兩個碳原子存在不超過一個其中一個原子。另外，較佳為任何氟化學基含至少約40重量%之氟，更佳為至少約50重量%之氟。基之終端部份通常完全氟化，較佳為含至少7個氟原子，例如， $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ 、 SF_5CF_2- 。全氟化脂族基(即，式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ 者)為最佳之氟化學基。

適合之氟化學物之代表性實例包括氟化學胺甲酸酯、脲與經取代脲、酯、醚、醇、環氧化物、脲甲酸酯、鹽胺、胺(及其鹽)、酸(及其鹽)、羰二鹽亞胺、胍啶、嘔唑啶酮、異氰酸酯、六氫吡啶、胺基醇、砒、鹽亞胺、縮二脲、丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯均聚物與共聚物、矽氧烷、烷氧基矽烷、氟矽烷、及其混合物。

用於本發明之代表性含氟化學基聚合物包括氟化學丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯均聚物或共聚物，其含與單體交聚之氟化學丙烯酸酯單體，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十八酯、氧化伸烷基與聚氧化伸烷基多元醇寡聚物之丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯(例如，氧化乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧化乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸甲氧酯、及聚丙烯酸氧化伸乙酯)、甲基丙烯酸縮水甘油酯、乙烯、丁二烯、苯乙烯、異戊二烯、氯平、乙酸乙烯酯、氯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

乙烯、氯亞乙烯、氟亞乙烯、丙烯腈、氯乙酸乙烯酯、乙烯基吡啶、乙烯基烷醚、乙烯基烷酮、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸2-羥基乙酯、N-羥甲基丙烯酸醯胺、丙烯酸2-(N,N,N-三甲胺)乙酯、及2-丙烯酸醯胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)。使用之各種共單體之相對量通常可實驗地選擇，其視被處理之基材、所需之性質、及對基材之應用模式而定。可用之氟化學物亦包括以上各種氟化學物之摻合物。

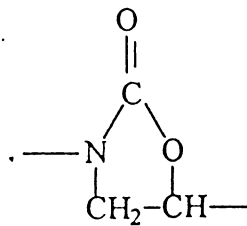
亦可用於本發明為氟化學物與無氟摻和劑化合物之摻合物，如矽氧烷、(甲基)丙烯酸酯與經取代丙烯酸酯聚合物與共聚物、含N-羥甲基丙烯酸醯胺丙烯酸酯聚合物、胺甲酸酯、含嵌段異氰酸酯聚合物與寡聚物、脲或三聚氰胺與甲醛之縮合物或預縮合物、乙二醛樹脂、脂肪酸與三聚氰胺或脲衍生物之縮合物、脂肪酸與聚醯胺之縮合物、及其表氟醇加成物蠟、聚乙烯、氯化聚乙烯、烷基烯酮二聚物、酯與醯胺。亦可使用這些無氟摻和劑化合物之摻合物。摻合劑化合物對氟化學物之相對量並不嚴格。然而，相對於存在於系統之固體，氟化處理之全部組合物通常含至少約3重量%，較佳為至少約5重量%之該氟化學基形式之碳鍵結氟。

許多氟化學物，其包括以上無氟摻和劑分子之摻合物，如已製成調製品而商業可得的。此種產物為固體，例如，ScotchgardTM商標紙板保護劑(明尼蘇達州 Saint Paul 之 3M 公司製造)及 ZonylTM商標紙板處理(德拉瓦州 Wilmington 之 E.I. du Pont de Nemours and Company 製造)。

五、發明說明 ()

可用之氟化學物敘述於歐洲專利 0 613 462 (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 及美國專利 3,728,151 (Sherman 等人)、3,816,229 (Bierbrauer)、3,896,035 (Schultz 等人)、3,901,727 (Loudas)、3,916,053 (Sherman 等人)、4,043,923 (Loudas)、4,043,964 (Sherman 等人)、4,264,484 (Patel)、4,624,889 (Bries)、5,274,159 (Pellerite 等人)、5,380,778 (Buckanin)、及 5,451,622 (Boardman 等人)。

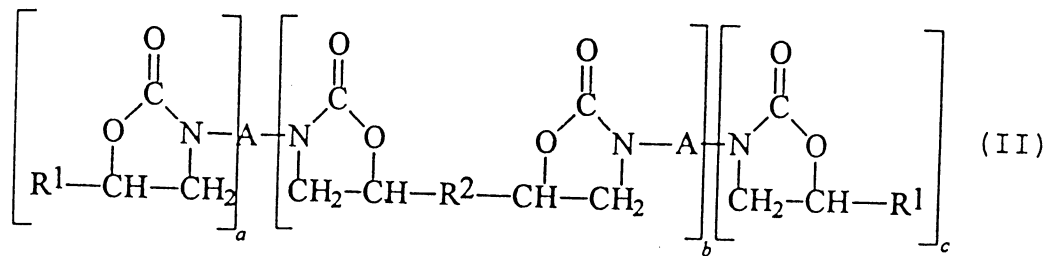
適合作為聚合物熔化添加劑之氟化學排斥劑較佳為在 250 °C 及以上之溫度 (更佳為, 300 °C 及以上) 為安定的, 較佳為在熔化處理溫度與絕緣材料互溶, 而且較佳為可移動至絕緣材料之表面。因此, 用於局部處理及作為聚合物熔化物 (或其他整體聚合物) 添加劑之較佳種類之氟化學排斥劑均包括通常包含固態、不溶於水、含氟脂族基團之 2-噁唑啉酮化合物之氟化學噁唑啉酮組合物或氟化學噁唑啉酮, 此化合物包含一或更多個 2-噁唑啉酮部份,



其中至少一個具有藉有機鍵聯基鍵結至其 5-位置碳原子之單價氟脂族基團 R_f 。

五、發明說明 (24)

較佳次種類之此種含氟脂族基團之2-噁唑啉酮化合物為以下式II表示者：



其中 R^1 獨立地為氫或有機基團，此有機基團可含 $-Q-R_f$ ，其中 Q 為鍵聯基，及 R_f 為氟脂族基團，其可視情況地含一或更多個成鏈(鏈上)雜原子，如氧；各 R^2 獨立地為有機基團，此有機基團可含 $-Q-R_f$ ，其中 Q 與 R_f 如以上所定義；各 A 獨立地為有機基團； a 為零或1； b 為0至約6之數目； c 為0、1、或2；及 $a+b+c$ 之和為至少1。較佳為， R_1 為含 $-QR_f$ 之有機基團，其中 R_f 為具有約3至約20個碳原子(較佳為，約4至約12個碳原子)之全氟烷基，及 Q 包含含雜原子基、有機基、或其組合(較佳為， Q 為 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}')(\text{CH}_2)_k-$ 、或 $(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')(\text{CH}_2)_k-$ ，其中 R' 為氫、苯基、或短鏈(至多約6個碳原子)烷基(較佳為，甲基或乙基)，及各 k 獨立地為1至約20之整數)； a 為1； b 為0；及 A 為具有約12至約22個碳原子之烷基。式II表示個別化合物或化合物之混合物，例如，其如用於其製備之反應產物而得到。

此種氟化學噁唑啉酮組合物可使用已知之有機反應製

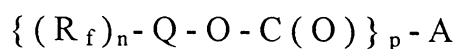
五、發明說明()

備，例如，藉由環氧化物或鹵醇(例如，氯醇或溴醇)與有機異氰酸酯之反應，在各反應中，至少一種反應物含 R_f 基團。反應可藉由在胺甲酸酯鍵形成條件下，例如， 20°C 至 100°C 約1至24小時，以異氰酸酯反應鹵醇以形成胺甲酸酯中間物，繼而加入鹼而且反應在 20°C 至 100°C 約1至24小時以形成嘮唑啉酮組合物而逐步進行。或者，可在觸媒存在下，如二乙鋅，以異氰酸酯反應環氧化物而直接形成嘮唑啉酮。

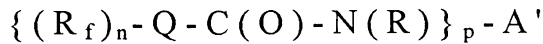
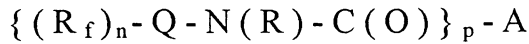
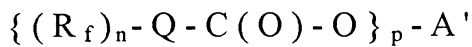
適合之氟化學嘮唑啉酮及其製法進一步敘述於美國專利5,025,052及5,099,026(Crater等人)。

可用於局部處理及作為聚合物溶化物(或其他整體聚合物)添加劑之其他較佳之氟化學排斥劑，包括敘述於美國專利3,899,563(Oxenrider等人)、4,219,625(Mares等人)、5,560,992(Sargent等人)、與5,681,963(Liss)；國際專利公告WO 97/22576、WO 97/22659、與WO 97/22660(E.I. du Pont de Nemours and Company)；日本專利公告3-041160(花王公司)與9-323956(Wako Junyaku Kogyo公司)；及國際專利公告WO 99/05345(Minnesota Mining and Manufacturing公司)。

其中，特佳為長鏈(較佳為，具有至少30個碳原子；更佳為，二聚物與三聚物，如以上所定義)酸、醇、與胺之含氟化學基衍生物。較佳種類之此種衍生物包括下式表示之化合物或化合物混合物：



五、發明說明 (26)



其中 R_f 為經碳鍵結之氟化烷基(其可視情況地含一或更多個成鏈(鏈上)雜原子，如氧)； n 為 1 或 2； Q 為二價或三價鍵聯基或共價鍵； p 為 2 或更大，至多為 A 或 A' 之價數； R 為氫原子或為經取代或未取代烷基； A 為二聚物或三聚物酸之殘基；及 A' 為二聚物二醇、二聚物二胺、三聚物三醇、或三聚物三胺。較佳為， R_f 為具有約 3 至約 20 個碳原子(較佳為，約 4 至約 12 個碳原子)之全氟烷基； R 為具有 1 至 6 個碳原子之烷基； Q 為 $-SO_2N(R')(CH_2)_k-$ 、 $-(CH_2)_k-$ 、 $-CON(R')(CH_2)_k-$ 、或 $(CH_2)_kSO_2N(R')(CH_2)_k-$ ，其中 R' 為氫、苯基、或短鏈(至多約 6 個碳原子)烷基(較佳為，甲基或乙基)，及各 k 獨立地為 1 至約 20 之整數； A 為二聚物酸之殘基；及 A' 為二聚物二醇或二聚物二胺。酯與"反"酯比醯胺與"反"醯胺佳。

此種含氟化學基二聚物與三聚物酸酯可藉由標準酸觸媒存在下，將氟化學醇與二聚物與三聚物酸加熱，或藉由首先製造二聚物/三聚物之酸氯，然後在酸清除劑存在下，在稍高溫(例如， $50-60^\circ C$)以氟化學醇反應酸氯而製備。含氟化學基"反"酯可藉由使用如製備酯所述之相同合成步驟，以二聚物二醇反應氟化學羧酸而製備。含氟化學基醯胺可藉由在高溫(至少約 $220^\circ C$)將純成分一起加熱，而以二聚物或三聚物酸反應氟化學胺而製備，或藉由首先製造二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

聚物/三聚物酸之酸氯，然後在稍高溫以氟化學胺反應酸氯。含氟化學基"反"醯胺可藉由使用如製備酯所述之相同合成步驟，以二聚物胺反應氟化學羧酸而製備。

名詞"二聚物酸"及"三聚物酸"指相當高分子量之寡聚不飽和脂肪酸產物。產物為包含各種比例之大或相當高分子量經取代環己烯羧酸之混合物，主要為36-碳二元酸(二聚物酸)及54-碳二元酸(三聚物酸)，無足以將其各特徵化之單一結構。成分結構可為非環形、環形(單環或雙環)、或芳族。

二聚物與三聚物酸(用於製備上述氟化學排斥劑)可藉由在觸媒存在下，如酸性黏土，將不飽和單官能基羧酸，如油酸、亞麻油酸、大豆、或松油酸，經其烯烴不飽和基縮合而製備。二聚物/三聚物酸為商業得各自銷售者，其包括Henkel公司/Emery集團(如Empol™ 1008、1061、1040與1043)，及Unichema北美公司(如Pripol™ 1004與1009)。二聚物二醇可藉此技藝已知之方法由對應二聚物酸製造。二聚物二醇為商業得自Henkel公司/Emery集團，如Empol™ 1070與1075二醇。二聚物胺為商業得自Witco公司，例如，Kemamine™ DP-3695胺。

絕緣材料

適合局部處理之絕緣材料包括具有相當低之表面與整體導電度且趨於累積靜電荷之材料。此種材料包括本性可為有機或無機之合成及天然發生聚合物(或其反應性先質，例如，單-或多官能基單體或寡聚物)，及陶瓷、玻璃、與陶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (²⁸)

瓷/聚合物複合物或陶瓷體(或其反應性先質)。

適合之合成聚合物(其可為熱塑性或熱固性)包括商業塑膠,例如,聚(氯乙烯)、聚乙烯(高密度、低密度、非常低密度)、聚丙烯、與聚苯乙烯;工程塑膠,例如,聚酯(例如,包括聚(對酞酸伸乙酯)與聚(對酞酸伸丁酯))、聚醯胺(脂族、非晶、芳族)、聚碳酸酯(例如,芳族聚碳酸酯,如衍生自聯酚A者)、聚氧化亞甲基、聚丙烯酸酯與聚甲基丙烯酸酯(例如,聚(甲基丙烯酸甲酯))、一些修改之聚苯乙烯(例如,苯乙烯-丙烯腈(SAN)與丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物)、高衝擊聚苯乙烯(SB)、氟塑膠、及如聚(環氧苯烷)-聚苯乙烯與聚碳酸酯-ABS之摻合物;高性能塑膠,例如,液晶聚合物(LCPs)、聚醚酮(PEEK)、聚砜、聚醯亞胺、與聚醚醯亞胺;熱固物,例如,醇酸樹脂、酚系樹脂、胺基樹脂(例如,三聚氰胺與脲樹脂)、環氧樹脂、不飽和聚酯(包括所謂之乙烯酯)、聚胺甲酸酯、烯丙基(例如,衍生自烯丙基二甘醇碳酸酯之聚合物)、氟彈性體、與聚丙烯酸酯;及其摻合物。適合之天然發生聚合物包括蛋白質材料,如絲、羊毛、與皮革;及纖維質材料。

熱塑性與熱固性聚合物,包括上述者,為較佳之絕緣材料,因為此種聚合物可以抗靜電劑/排斥劑組合局部處理,或可組合(整體)以形成摻合物。由其熔化處理力之觀點,熱塑性聚合物更佳。較佳為,熱塑性聚合物在高溫為可熔化處理的,例如,高於約150°C(更佳為,高於約250°C;甚至更佳為,高於約280°C;最佳為,高於約320°C)。較

五、發明說明()

佳之熱固性聚合物包括聚胺甲酸酯、環氧樹脂、及不飽和聚酯。較佳之熱塑性聚合物包括，例如，聚丙烯、聚乙烯、乙烯與一或更多種 α -烯烴之共聚物(例如，聚(乙烯-丁烯)與聚(乙烯-辛烯))、聚酯、聚胺甲酸酯、聚碳酸酯、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚醚酮、聚砜、聚苯乙烯、ABS共聚物、聚醯胺、氟彈性體、及其摻合物。更佳為聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚(乙烯-辛烯)、聚胺甲酸酯、聚碳酸酯、及其摻合物，以聚丙烯、聚乙烯、聚(乙烯-辛烯)、聚胺甲酸酯、及其摻合物最佳。

組合物之製備及用途

較佳為，本發明之組合物可藉由(a)組合至少一種離子鹽抗靜電劑、至少一種氟化學排斥劑、與至少一種熱塑性聚合物(視情況地，與其他添加劑)，然後將生成之組合熔化處理；或(b)組合至少一種離子鹽抗靜電劑、至少一種氟化學排斥劑、與至少一種熱固性聚合物或陶瓷體或其反應性先質(視情況地，與其他添加劑)，然後使生成之組合硬化，視情況地應用熱或光似輻射。製備組合物之替代方法包括，例如，(c)將包含至少一種離子鹽抗靜電劑與至少一種氟化學排斥劑之處理組合物應用於至少一種絕緣材料之至少一個表面之至少一部份；(d)將至少一種離子鹽抗靜電劑、至少一種氟化學排斥劑、與至少一種絕緣材料溶於至少一種溶劑，然後將生成之溶液鑄製或塗覆且使溶劑蒸發，視情況地應用熱；及(e)組合至少一種離子鹽抗靜電劑、至少一種氟化學排斥劑、與至少一種單體(視情況地，

五、發明說明 (30)

與其他添加劑)，然後視情況地在至少一種溶劑存在下及視情況地應用熱或光似輻射，使單體發生聚合。如果需要，可分別地使用抗靜電劑與排斥劑，例如，一種可在熔化處理之前加入，另一種然後局部地應用於生成之熔化處理組合。分別之局部處理等亦為可能的。

為了藉熔化處理形成熔化摻合物，例如，離子鹽抗靜電劑與氟化學排斥劑可緊密地混合粒化或粉化聚合物，然後藉已知方法熔化處理，例如，模塑、熔吹、熔旋、或熔擠。抗靜電劑與排斥劑添加劑可直接混合聚合物，或者其可混合添加劑於聚合物中之"主批"(濃縮物)形式之聚合物。如果需要，添加劑之有機溶液可混合粉化或粒化聚合物，繼而乾燥(以去除溶劑)然後熔化處理。或者，添加劑可恰在，例如，擠製成纖維或膜或模塑成物件之前，注射至熔化聚物流以形成摻合物。

在熔化處理後，可進行退火步驟以增強抗靜電與排斥性特徵之發生。此外，熔化處理組合(例如，膜或纖維之形式)亦可在兩個加熱輥之間壓花，或替代此退火步驟，而將其一或兩者圖案化。退化步驟一般在低於聚合物之熔化溫度進行(例如，在聚醯胺之情形，在約150-220°C約30秒至約5分鐘之時間)。在某些情形，水份之存在可改良離子鹽抗靜電劑之效果，雖然為了得到抗靜電之特徵，水份之存在不為必要的。

可將離子鹽抗靜電劑與氟化學排斥劑以足以得到特定應用所需之抗靜電與排斥性性質之量，加入熱塑性或熱固性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

聚合物(或者,其他之絕緣材料)。此量可實驗地決定,而且可如得到抗靜電與排斥性性質而不損及聚合物(或其他絕緣材料)之性質所需或所希望而調整。通常,離子鹽抗靜電劑與氟化學排斥劑可基於聚合物(或其他絕緣材料)重量各以範圍為約0.1至約10重量%之量加入(較佳為,約0.5至約2%;更佳為,約0.75至約1.5%)。

在絕緣材料之局部處理中,可單獨使用離子鹽抗靜電劑與氟化學排斥劑之組合,或以水性懸浮液、乳液、或溶液之形式,或如有機溶劑(或有機溶劑/水)溶液、懸浮液、或乳液而使用。可用之有機溶劑包括氯化烴、醇(例如,異丙醇)、酯、酮(例如,甲基異丁基酮)、及其混合物。通常,溶劑溶液可含約0.1至約50%,或甚至達約90%重量比之非揮發固體(基於成分之總重量)。水性懸浮液、乳液、或溶液通常較佳,及通常可含約0.1至約50%,較佳為約1至約10%重量比之非揮發固體含量(基於成分之總重量)。然而,或者,局部處理可藉由應用(於至少一種絕緣材料之至少一個表面之至少一部份)局部處理組合物而進行,其包含至少一種在使用或處理溫度為液體之離子鹽抗靜電劑。此種局部處理方法涉及使用純液態離子鹽抗靜電劑,不加入溶劑,因此由環境保護之觀點比使用抗靜電劑/排斥劑組合之有機溶劑溶液較佳。

包含抗靜電劑/排斥劑組合之局部處理組合物可藉標準方法應用於絕緣材料,例如,藉噴灑、填塞、浸漬、輥塗、塗刷、或噴氣(視情況地繼而乾燥處理之材料以去除任何殘

五、發明說明()

留之水或溶劑)。材料可為模塑或吹製物件、片、纖維(如此或為凝集形式，例如，紗、包實、網、或紡條，或為組合纖維之形式，如地毯)、紡織與非紡織物、膜等。如果需要，抗靜電劑/排斥劑組合可與習知纖維處理劑共同應用，例如，紡紗清漆或纖維潤滑劑。

局部處理組合物可以足以得到特定應用所需之抗靜電與排斥性性質之量應用。此量可實驗地決定，而且可如得到抗靜電與排斥性性質而不損及聚合物之性質所需或所希望而調整。

由本發明之組合物可製造廣泛種類之構造，而且此種構造可在任何需要某些程度之抗靜電與排斥性特徵之應用中發現用途。例如，本發明之組合物可用以製備膜及模塑或吹製物件，及可用以製造紡織與非紡織物之纖維(例如，熔吹或熔紡纖維，包括微纖維)。此種膜、模塑或吹製物件、纖維、與織物在各種環境條件下呈現抗靜電及防水及防油性(及抗污性)特徵，而且可用於各種應用。

例如，包含本發明組合物之模塑物件可藉標準方法製備(例如，藉高溫注射模塑)，而且作為，例如，汽車之頭燈蓋、鏡片(包括眼鏡鏡片)、電子裝置(例如，電腦)之外殼或電路板、顯示裝置之螢幕等，特別地有用。包含本發明組合物之膜可藉此技藝常用之任何製膜方法製造。此種膜可為非多孔性或多孔性(後者包括機械地穿孔之膜)，可依照所需性能特徵選擇多孔度之存在及程度。此膜亦可作為，例如，照相底片、抬頭式投影機之投影片、膠帶襯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

墊、塗層之基材等。

包含本發明組合物之纖維可用以製造紡織與非紡織物，其可用於，例如，製造醫學織物、醫學與工業衣服、用於製造衣服之織物、如毛毯或地毯之居家陳設品、及如化學製程濾器或防毒罩之過濾介質。非紡織網或織物可藉用於製造熔吹或紡黏網之方法製備。例如，可使用類似Wente敘述之"Superfine Thermoplastic Fibers", Indus. Eng'g Chem. 48, 1342 (1956)或Wente等人之"Manufacture of Superfine Organic Fibers", Naval Research Laboratories Report 4364號(1954)之方法。由非紡織物製造之多層構造享有廣泛之工業及商業用途，例如，醫學織物。此種多層構造之組分之組成可依照所需之最終用途特徵而改變，而且在許多有用之組合中，構造可包含二或更多層之熔吹與紡黏網，如美國專利5,145,727(Potts等人)與5,149,576(Potts等人)所述。在多層構造中，離子鹽抗靜電劑與氟化學排斥劑可組合用於一或更多層，或者各可獨立地分離至一或更多層。例如，在紡黏/熔吹/紡黏("SMS")三層構造中，離子鹽抗靜電劑可用於一或兩個紡黏層，及氟化學排斥劑可用於熔吹層，以賦予全部結構抗靜電與排斥性特徵。

用於本發明組合物之離子鹽抗靜電劑與氟化學排斥劑亦可發現作為塗層(例如，聚合物或陶瓷體塗層)添加劑之用途。此種塗層為抗靜電性、防水及防油性、及抗刮性(及抗污性)，而且可用於照相工業或作為光學或磁性記錄介質之保護塗層。

五、發明說明 ()

如果需要，本發明之組合物更可含一或更多種此技藝常用之習知添加劑，例如，染料、顏料、抗氧化劑、紫外線安定劑、阻燃劑、界面活性劑、塑性劑、膠黏劑、填料、及其混合物。特別地，可使用性能增強劑(例如，如聚丁烯之聚合物)以在，例如，熔化添加劑聚烯烴應用中，改良抗靜電及/或排斥性特徵。

本發明之目的及優點可藉以下之實例進一步描述，但是這些實例中所列之特定材料及其量，及其他之條件與細節，不應視為不當地限制本發明。在實例中，在顯示重量百分比及重量份之處，其乃基於全部組合物之重量，除非另有指示。

實例字彙抗靜電劑

HTS 905 與 905A-LarostatTM HTS 905 與 905 A(無水)， $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2CH_3$ ，得自伊利諾州 Gurnee 之 BASF 公司。

HTS-904-對-甲苯磺酸 3-(2-羥基乙基)-1-甲基-2-十一基咪唑鹽，得自伊利諾州 Gurnee 之 BASF 公司。

全氟丁烷磺酸鋰，得自明尼蘇達州 St. Paul 之 3M 公司。

AnstexTM SA-300-抗靜電熔化添加劑，十八酸 2-[(2-羥基乙基)十八胺基]乙酯，得自日本之 TOHO 化學工業公司。

硬脂酸鋁-得自南卡州 Mt. Pleasant 之 All Chemie 有限公

五、發明說明 (35)

司。

硬脂酸鋰 - 得自賓州Pittsburg之ACROS Organics USA公司。

甘油單硬脂酸酯 - 得自威斯康辛州Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

AliquatTM 336-甲基三辛銨氯鹽，威斯康辛州Milwaukee之Sigma-Aldrich公司，或賓州Ambler之Henkel公司。

抗靜電劑之起始材料

HQ-115-LiN(SO₂CF₃)₂，得自明尼蘇達州St. Paul之3M公司。

PBSF-三氟甲烷磺醯氯鋰，得自威斯康辛州Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

Lithium triflate-三氟甲烷磺酸鋰，得自威斯康辛州Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

FC-24-三氟甲烷磺酸，得自明尼蘇達州St. Paul之3M公司。

FC-754-三甲基-3-全氟辛基磺醯胺基丙銨氯，得自明尼蘇達州St. Paul之3M公司。

FC-94-全氟辛烷磺酸鋰，得自明尼蘇達州St. Paul之3M公司。

鯨蠟基吡啶氯單水合物-1-十六基吡啶氯，得自俄亥俄州Cleveland之Research Organics公司。

1,3-乙基甲基咪唑氯 - 得自威斯康辛州Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

五、發明說明 (36)

Silver triflate-三氟甲烷磺酸根，得自威斯康辛州 Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

AgBF₄-四氟硼酸銀，得自威斯康辛州 Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

NH₄PF₆-六氟磷酸銨，得自威斯康辛州 Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

乙醯基膽鹼氯-CH₃CO₂CH₂CH₂N(CH₃)₃Cl，得自俄亥俄州 Cleveland之Research Organics公司。

膽鹼氯-HOCH₂CH₂N(CH₃)₃Cl，得自威斯康辛州 Milwaukee之Sigma-Aldrich公司。

氟化學排斥劑

FC-808-防流體之聚合氟脂族酯之氟化學乳液(在水中之80重量%)，得自明尼蘇達州 St. Paul之3M公司。

氟化學排斥劑之起始材料

MeFOSE-醇-C₈F₁₇SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH，具有540之當量，藉由使用類似美國專利2,803,656(Ahlbrecht等人)之實例1所述之步驟，以甲胺與仲乙氯醇反應POSF全氟辛烷磺醯氯而在二個階段製造。

EmpolTM 1008酸-基於油酸之蒸餾及氫化二聚物酸，具有305之當量，如滴定所測定，商業得自俄亥俄州 Cincinnati之Henkel公司/Emery集團。

PripolTM 1048酸-基於油酸之氫化蒸餾二聚物/三聚物酸，商業得自伊利諾州芝加哥之Unichema北美公司。

熱塑性聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

PP3505-ESCORENE™ PP3505 聚丙烯，具有400熔化指數流速，得自德州Baytown之Exxon化學公司。

Montell H422PP-粒狀聚丙烯聚合物(具有過氧化物)，具有850熔化指數流速，得自德拉瓦州Wilmington之Montell北美公司。

PB0200-聚丁烯，得自德州休士頓之Shell化學公司。

PB8340-1-丁烯與乙烯之共聚物，得自德州休士頓之Shell化學公司。

PE6806-ASPUN™ 6806 聚乙烯，具有105克/10分鐘之熔化流動指數(如試驗方法ASTMD-1238所測量)且具有124.8℃之最高熔點，得自密西根州Midland之Dow化學公司。

PS440-200-MORTHANE™ PS440-200 胺甲酸酯，得自伊利諾州芝加哥之Morton Thiokol公司。

試驗方法

試驗方法I-熔點測定

鹽之熔點藉差式掃描熱度計(DSC)使用每分鐘溫度上升20℃而測定。取熔化轉移之最高最大值為熔點(T_m)。在觀察到多熔化轉移之處，取伴隨最大面積熔化轉移之最高值為熔點。

試驗方法II-熱分解開始測定

各鹽之熱分解開始藉熱重量分析(TGA)在惰性氮氣氛下使用每分鐘溫度上升10℃而測定。開始溫度之值藉由發現開始前之基線之外插正切與伴隨樣品重量階段變化之反射點之外插正切之交叉點而測定。

五、發明說明 (38)

試驗方法III-靜電荷散逸試驗

使用此方法測定非織織物、膜、與模塑片之靜電荷散逸試驗。將試驗材料切成9公分乘12公分樣品，並且在約10%、25%、及50%之相對濕度(RH)調節至少12小時。在範圍為22-25°C之溫度試驗材料。依照聯邦試驗方法標準10113，方法4046，"材料之抗靜電性質"，使用ETS 406C型靜電衰退試驗單位(賓州Glenside之Electro-Tech Systems公司製造)測量靜電荷散逸時間。此裝置藉由使用高電壓(5000伏特)在平坦試驗材料之表面上誘發起初靜電荷(平均誘發靜電荷)，及電場計可觀察表面電壓由5000伏特(或不論誘發靜電荷為何)至起初靜電荷之10%之衰退時間。其為靜電荷散逸時間。靜電荷散逸時間越短，試驗材料之抗靜電性質越佳。本發明中靜電荷散逸時間之所有報告值為至少3次分離測定之平均(平均靜電荷衰退率)。報告為>10、>60、或>100秒之值表示試驗之材料具有無法藉表面傳導去除之起初靜電荷且非抗靜電性。在試驗之材料不接受約3000伏特或更高之電荷時，其不視為已充分地充電而抗靜電。

試驗方法IV-表面電阻率試驗

此試驗依照ASTM標準D-257，"絕緣材料之交流電阻或傳導率"之步驟進行。表面電阻率在此試驗方法之條件下使用裝有803B型探針之ETS 872型寬範圍電阻計(賓州Glenside之Electro-Tech Systems公司製造)測量。此裝置在兩個接觸平坦試驗材料之同心圓之間施加100伏特之外部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (39)

電壓，並且提供歐姆/平方單位之表面電阻率讀數。

試驗方法 V - 防水試驗

使用得自 3 M 公司之 3 M 地板覆蓋物防水性試驗 V (1994 年 2 月) 評估非織網樣品之防水性。在此試驗中，檢查樣品被去離子水與異丙醇 (IPA) 之摻合物之滲透。各摻合物指定以下所示之評比數字：

<u>防水性評比數字</u>	<u>水/IPA 摻合物(體積%)</u>
0	100% 水
1	90/10 水/IPA
2	80/20 水/IPA
3	70/30 水/IPA
4	60/40 水/IPA
5	50/50 水/IPA
6	40/60 水/IPA
7	30/70 水/IPA
8	20/80 水/IPA
9	10/90 水/IPA
10	100% IPA

在進行防水性試驗時，將非織網或膜樣品置於平坦、水平表面。在樣品上將 5 小滴水或水/IPA 混合物溫和地置於相距至少 2 英吋之處。在以 45° 角觀察 10 秒之後，如果 5 滴中之 4 滴可見到球形或半球形，則此非織網或膜樣品視為通過試驗。報告之防水性評比對應非織樣品通過所述試

五、發明說明 (40)

驗之最高數字之水或水/IPA 混合物。
希望具有至少4，較佳為至少6之防水性評比。

試驗方法 VI- 防油 試驗

使用得自明尼蘇達州 St. Paul 之 3 M 公司之 3 M 地板覆蓋物防油性試驗 III (1994 年 2 月) 評估非織網樣品之防油性。在此試驗中，檢查樣品被不同表面張力之油或油混合物之滲透或滴散佈。油與油混合物以對應以下之評比表示：

<u>防油性評比數字</u>	<u>油組合物</u>
0	(Kaydol™ 礦物油失敗)
1	Kaydol™ 礦物油
2	65/35(體積)礦物油/正十六烷
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

防油性試驗以如防水性試驗之相同方法進行，報告之防油性評比對應非織樣品通過試驗之最高油或油混合物。

希望具有至少1，較佳為至少3之防油性評比。
抗靜電劑之製備及熔點與熱分解之特徵

抗靜電劑 1

貳(全氟乙烷磺基)磺亞胺三乙銨 $\text{Et}_3\text{N}^+ \text{H}^- \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 之合

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (41)

成

此化合物本質上依照美國專利5,874,616(Howells等人)，實例3所述之方法製備，除了一但二氯甲烷溶劑蒸發，則終止步驟。將生成之產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表1。

抗靜電劑2

三氟甲烷磺酸四乙銨 $CF_3SO_3^-NEt_4^+$ 之合成

將300克之 CF_3SO_3H (FC-24)裝至2公升燒瓶。此酸藉約800克之 Et_4NOH 水溶液(35%)之緩慢加成，直到pH達到約6而中和。在藉轉動蒸發然後在高真空下乾燥後得到白色固體(560克)。固體由氯仿-庚烷再結晶產生520克之產物。亦將此產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表1。

抗靜電劑3

貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺四乙銨 $(CF_3SO_2)_2N^-NEt_4^+$ 在水- CH_2Cl_2 混合溶劑中之合成

在1公升燒瓶中，50克之 $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ (HQ-115)溶於50克之去離子水。溶液在 N_2 下組合89克之35%之 Et_4NOH 水溶液。在加成時固體沉澱，其藉50克之 CH_2Cl_2 加成而溶解。隔離底部有機層。水溶液以另外50克之 CH_2Cl_2 萃取。組合之有機溶液以水(2x25毫升)清洗，及藉轉動蒸發去除揮發物。粗產物由 CH_3OH-H_2O 再結晶，在完全真空乾燥後產生70克之白色固體。將此產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示

五、發明說明 (42)

於表 1。

抗靜電劑 4

貳(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺四丁銨(C₄H₉)₄N⁺·N(SO₂CF₃)₂之合成

此化合物本質上依照美國專利 5,554,664 (Lamanna 等人) 之實例 18 所述之步驟，藉由以約 10% 莫耳過量之 Li⁺·N(SO₂CF₃)₂ (HQ-115) 反應 (C₄H₉)₄N⁺Br⁻ (威斯康辛州 Milwaukee 之 Sigma-Aldrich 公司) 而製備。將生成產物依照試驗方法 I 之熔點 (T_m) 及依照試驗方法 II 之熱分解開始 (T_d) 特徵化。結果示於表 1。

表 1. 熔點 (T_m) 及熱分解開始 (T_d) 之值

抗靜電劑	式	T _m (°C)	T _d (°C)
1	Et ₃ N ⁺ HN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	-10	351
2	CF ₃ SO ₃ ⁻ NEt ₄	133	371
3	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺ NEt ₄	8	426
4	(C ₄ H ₉)N ⁺ N(SO ₂ CF ₃) ₂	93	401
23	(C ₈ H ₁₇) ₃ N ⁺ (CH ₃)Cl ⁻	<28	177

表 1 之數據顯示，包含弱配位氟有機陰離子之抗靜電劑 1-4 呈現遠比具有較強配位氯陰離子之抗靜電劑 23 大之熱安定性。

抗靜電劑 5

貳(全氟乙烷磺醯基)鹽亞胺 1-十六基吡啶鹽 n-C₁₆H₃₃-cyc-

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (⁴³)

$N^+C_5H_5^-N(SO_2C_2F_5)_2$ 之合成

此化合物本質上依照抗靜電劑6之方法製備，除了使用85.1克之 $Li^+-N(SO_2C_2F_5)_2$ (HQ-115)代替 $Li^+-OSO_2C_4F_9$ 作為陰離子先質。將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表2。

抗靜電劑6

全氟丁烷磺酸1-十六基吡啶鹽 $n-C_{16}H_{33}-cyc-N^+C_5H_5^-OSO_2C_4F_9$ 之合成

鯨蠟基吡啶氣單水合物(75克)以溫和加熱及磁性攪拌溶於800毫升之水。在此溶液攪拌加入67.3克之溶於600毫升之水之 $Li^+-OSO_2C_4F_9$ (藉由以LiOH將 $C_4F_9SO_2F$ [PBSF]水解而製備)。生成之產物立即沉澱且藉吸濾隔離。產物以大量之水清洗，然後起初藉吸濾然後在 10^{-2} 托耳， $40^\circ C$ 之真空而乾燥。將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表2。

抗靜電劑7

全氟辛烷磺酸1-十六基吡啶鹽 $n-C_{16}H_{33}-cyc-N^+C_5H_5^-OSO_2C_8F_{17}$ 之合成

此化合物本質上依照抗靜電劑6之方法製備，除了使用111.3克之 $Li^+-OSO_2C_8F_{17}$ (FC-94)作為陰離子先質。將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表2。

抗靜電劑8

貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺正丁基吡啶鹽 $n-C_4H_9-cyc-$

五、發明說明 (⁴⁴)

$N^+C_5H_5^-N(SO_2CF_3)_2$ 之合成

製備 50 克之 $Li^+N(SO_2CF_3)_2$ (HQ-115) (287 克 / 莫耳，0.174 莫耳) 與 100 毫升之 DI 水之溶液。製備另一個 30 克之丁基吡啶氯 (171.6 克 / 莫耳，0.174 莫耳) 與 100 毫升之 DI 水之溶液。將兩種溶液與 200 毫升之二氯甲烷加入分液漏斗。將混合物完全地搖動及相分離。有機相隔離且以 3 x 200 毫升之去離子水清洗。有機層然後在轉動蒸發器上藉低壓蒸餾濃縮。生成之黃色油在 120°C 真空乾燥過夜，提供 70 克之產物 (產率 97%)。將產物依照試驗方法 I 之熔點 (T_m) 及依照試驗方法 II 之熱分解開始 (T_d) 特徵化。結果示於表 2。

抗靜電劑 9

全氟丁烷磺酸正丁基吡啶鹽 $n-C_4H_9-cyc-N^+C_5H_5^-OSO_2C_4F_9$ 之合成

以 100 毫升之去離子水製備 20 克之丁基吡啶氯 (171.6 克 / 莫耳，0.116 莫耳)。使用 35.7 克之 $Li^+OSO_2C_4F_9$ (藉由以 LiOH 將 $C_4F_9SO_2F$ [PBSF] 水解而製備) (306 克 / 莫耳，0.116 莫耳) 與 100 毫升之製備類似之溶液。將兩種溶液與 200 毫升之二氯甲烷加入分液漏斗。將混合物完全地搖動及相分離。有機相隔離且以 200 毫升之 DI 水清洗。混合物緩慢地分離，結果未進行進一步之清洗。有機層在轉動蒸發器上藉低壓蒸餾濃縮，然後在 130°C 在真空下乾燥。生成之黃色油重 44 克 (產率 87%)，而且依照試驗方法 I 之熔點 (T_m) 及依照試驗方法 II 之熱分解開始 (T_d) 特徵化。結果示於表

五、發明說明 (45)

2。

表2. 熔點 (T_m) 及熱分解開始 (T_d) 之值

抗靜電劑	式	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$
5	$\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	34	396
6	$\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	95	357
7	$\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$	93	364
8	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	33	430
9	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-cyc-N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	63	391

表2顯示包含弱配位氟有機陰離子之含吡啶陽離子之抗靜電劑5-9呈現非常良好之熱安定性。

抗靜電劑10

貳(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺1,3-乙基甲基咪唑鹽 $\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 之合成

在500毫升之水中以磁性攪拌組合1,3-乙基甲基咪唑氯(50.0克)與 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (HQ-115)(102.8克)。低黏度之不互溶淺黃色油分離成下液相。將混合物轉移至分液漏斗，及加入500毫升之二氯甲烷。將混合物劇烈地搖動及相分離。下有機相隔離且以兩份另外500毫升部份之水清洗。清洗之二氯甲烷相隔離，以無水氧化鋁顆粒乾燥，藉吸濾過濾，及在30-100 $^{\circ}\text{C}$ ，20-10 $^{-3}$ 托耳真空汽提以去除所有之揮發物。得到總共112.2克(產率84%)之高純度淺黃色油，其以 ^1H 與 ^{19}F NMR證實為標題化合物。亦將產物依照

五、發明說明 ()

試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表3。

抗靜電劑11

九氟丁烷磺酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽 $\text{CH}_3\text{-cyc-}(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3^-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 之合成

在500毫升之水中以磁性攪拌組合1,3-乙基甲基咪唑氯(49.1克)與 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (107.6克,藉由以 LiOH 將 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ 水解而製備)。形成均質水溶液,將其轉移至分液漏斗,組合500毫升之二氯甲烷及本質上依照抗靜電劑10之步驟加工。在真空汽提所有之揮發物之後,得到總共65.0克(產率47%)之高純度淺黃色油,其以 ^1H 與 ^{19}F NMR證實為標題化合物。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表3。

抗靜電劑12

三氟甲烷磺酸 1,3-乙基甲基咪唑鹽 $\text{CH}_3\text{-cyc-}(\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH})\text{CH}_2\text{CH}_3^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 之合成

1,3-乙基甲基咪唑氯(29克,0.199莫耳)溶於100毫升之水中,並且攪拌加入50克之triflate銀鹽(0.195莫耳)在200克之水中之溶液。生成之氯化銀沉澱藉過濾去除,及固體以100毫升之去離子水清洗。濾液在轉動蒸發器上濃縮且更在 75°C 乾燥過夜而提供47.5克之淺綠色油,其以 ^1H 與 ^{19}F NMR特徵化。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表3。

抗靜電劑13

五、發明說明()

四 氟 硼 酸 1,3- 乙 基 甲 基 咪 唑 鹽 $\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)}\text{CH}_2\text{CH}_3\text{BF}_4^-$ 之 合 成

製備 49.6 克之 AgBF_4 (194.68 克 / 莫耳, 0.255 莫耳) 於 200 毫升之去離子水, 及 37.35 克之 1,3- 乙基甲基咪唑氯 (146.62 克 / 莫耳, 0.255 莫耳) 於 200 毫升之去離子水之分別溶液。將兩個溶液混合在一起, 立即形成白色沉澱。使沉澱沉降, 繼而經 D- 玻料過濾。將濾液濃縮但未至乾, 及使之在室溫靜置過夜。次日早上觀察到黑色沉澱自溶液落下。溶液通過濾紙以去除少量之固體。在轉動蒸發器上藉低壓蒸餾去除其餘之水。其餘之油溶於 200 毫升之乙腈。形成更多之不溶性黑色沉澱且自溶液過濾。生成之黃色濾液在轉動蒸發器上濃縮, 及生成之油在 75°C 在真空下乾燥過夜。隔離之產物重量為 40 克 (產率 79%)。將產物依照試驗方法 I 之熔點 (T_m) 及依照試驗方法 II 之熱分解開始 (T_d) 特徵化。結果示於表 3。

抗靜電劑 14

六 氟 磷 酸 1,3- 乙 基 甲 基 咪 唑 鹽 $\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)}\text{CH}_2\text{CH}_3\text{PF}_6^-$ 之 合 成

在 1 公升燒瓶中製備 500 毫升之乙腈與 73.1 克之 1,3- 乙基甲基咪唑氯 (146.6 克 / 莫耳, 0.498 莫耳) 之溶液。類似地製備另一個 250 毫升之乙腈與 81.1 克之 NH_4PF_6 (163 克 / 莫耳, 0.498 莫耳) 之溶液且加入前溶液。在兩種溶液混合時立即形成白色沉澱。將燒瓶急冷至接近 0°C 1 小時, 繼而使用 D- 玻料經高純度 CeliteTM 過濾劑過濾。在轉動蒸發器上藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (48)

低壓蒸餾自濾液去除溶劑。生成之離子鹽在75°C在真空下乾燥過夜。隔離之離子鹽產物重量為114克(產率89%)。將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表3。

表3. 熔點(T_m)及熱分解開始(T_d)之值

抗靜電劑	式	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$
10	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{N(SO}_2\text{CF}_3)_2$	-18	450
11	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	18	410
12	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$	-16	429
13	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{BF}_4^-$	7	420
14	$\text{CH}_3\text{-cyc-(N}^+\text{C}_2\text{H}_2\text{NCH)CH}_2\text{CH}_3\text{PF}_6^-$	70	490

表3之數據顯示，包含弱配位氟有機陰離子之含咪唑陽離子之抗靜電劑均呈現優良之熱安定性，所有之 T_d 均大於400°C。

抗靜電劑15

甲苯磺酸1-十二基-2-乙基-3-[2-羥基乙基]咪唑啉鹽
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-cyc-[N}^+\text{C}_2\text{H}_4\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)C]C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 之合成

2-乙基-3-[2-羥基乙基]咪唑啉(本質上如美國專利4,014,880所述而製備)之142.2克樣品在1公升三頸燒瓶中組合340克之甲苯磺酸1-十二酯(本質上如Organic Synthesis, 專集第3卷, 第336頁(1955)所述而製備), 並

五、發明說明 ()

且在75℃之溫度攪拌加熱4小時。將生成之咪唑啉鹽轉移至容器儲存。

抗靜電劑16

貳(三氟甲基磺基)鹽亞胺辛基二甲基-2-羥基乙銨 $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-N(SO_2CF_3)_2$ 之合成

$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2CH_3$ (HTS 905A)之19.2克樣品在120毫升之水中組合15.7克之 $LiN(SO_2CF_3)_2$ (HQ-115)。在攪拌混合物之後，透明、不互溶油分離成下液相。將混合物轉移至分液漏斗，及加入125毫升之二氯甲烷。將混合物劇烈地搖動及相分離。下有機相隔離且以兩份另外125毫升部份之水清洗。清洗之二氯甲烷相隔離，以無水氧化鋁顆粒乾燥，藉吸濾過濾，及在30-100℃， $20 \cdot 10^{-3}$ 托耳真空汽提以去除所有之揮發物。得到高純度無色油(22.6克，產率85%)。其以 1H 、 ^{13}C 與 ^{19}F NMR證實為標題化合物。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表4。

抗靜電劑17

全氟丁烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙銨 $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2C_4F_9$ 之合成

118.5克(0.399莫耳)之 $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2CH_3$ 溶於約250毫升之水中，而且123.9克(0.399莫耳)之 $LiOSO_2C_4F_9$ (藉由以 $LiOH$ 將 $C_4F_9SO_2F$ [PBSF]水解而製備)溶於約100毫升之水中。將兩個溶液加入分液漏斗且將混合物劇烈地搖動。其次，將200毫升之二氯甲烷加入漏

五、發明說明 (50)

斗，及將內容物搖動且相分離。下二氯甲烷相以約200毫升之水清洗2次，及在轉動蒸發器上在約85°C濃縮約45分鐘，產生雜白色固體產物，其以 ^1H 與 ^{13}C 核磁共振光譜術(NMR)特徵化。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表4。

抗靜電劑18

三氯甲烷磺酸辛基二甲基-2-羥基乙銨
 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 之合成

在125毫升錐形瓶中，將29.7克(0.1莫耳)之HTS-905A ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{O}_3\text{SCH}_3$)加熱溶於30克之乙腈中，然後在冰浴中冷卻10分鐘。在另外之125毫升錐形瓶中，將15.6克(0.1莫耳)之triflate鋰鹽加熱溶於30克之乙腈中。其次，將triflate鋰鹽溶液經約1分鐘之時間加入攪拌、冷卻之HTS-905A溶液，產生白色沉澱。使用約2毫升之乙腈清洗保持triflate鋰鹽溶液之錐形瓶，其亦加入HTS-905A溶液。生成之溶液混合物攪拌約10分鐘，然後在具有C多孔性玻料之125毫升Buchner漏斗上經CeliteTM過濾劑之填料真空過濾。反應燒瓶及CeliteTM填料以另外30克之冰冷乙腈清洗。濾液在轉動蒸發器上在約50毫米汞以約85°C之浴溫濃縮約45分鐘，產生24.5克之透明固體產物，其以 ^1H 與 ^{13}C NMR特徵化。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表4。

抗靜電劑19

五、發明說明 ()

參(三氟甲烷磺醯基)甲基辛基二甲基-2-羥基乙銨
 $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-C(SO_2CF_3)_3$ 之合成

20.0 克之 $C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH^-OSO_2CH_3$ (HTS 905) 在 250 毫升之水中組合 29.6 克之 $HC(SO_2CF_3)_3$ (如美國專利 5,554,664 (Lamanna 等人) 之實例 1 所述而製備)。在攪拌生成混合物之後，透明、黏性、淺黃色、不互溶油分離成下液相。將混合物轉移至分液漏斗，組合 300 毫升之二氯甲烷，及本質上依照抗靜電劑 16 之步驟加工。在真空汽提所有之揮發物之後，得到總共 29.0 克 (產率 79%) 之淺黃色油，其以 1H 與 ^{19}F NMR 證實為標題化合物。得自 NMR 分析之估計純度大於 90 重量%，主要的不純物為對應的 $^-C(SO_2CF_3)_2(SO_2F)$ 鹽。亦將產物依照試驗方法 I 之熔點 (T_m) 及依照試驗方法 II 之熱分解開始 (T_d) 特徵化。結果示於表 4。

抗靜電劑 20

貳(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺三甲基-2-乙醯氧基乙銨
 $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OC(O)CH_3^-N(SO_2CF_3)_2$ 之合成

在 600 毫升之水中以磁性攪拌組合乙醯基膽鹼氯 (98 克，俄亥俄州 Cleveland 之 Research Organics 公司) 與 $LiN(SO_2CF_3)_2$ (HQ-115) (165.8 克)。黏性、不互溶油分離成下液相。生成混合物本質上依照抗靜電劑 16 之步驟加工，除了離子性液體產物不與二氯甲烷完全互溶，在水存在下形成 3 個分離液相。下離子性液相與中間 CH_2Cl_2 相均經加工帶走。在真空汽提所有之揮發物之後，得到總共 179.1

五、發明說明 (52)

克(產率77%)之高純度無色油產物，其以 ^1H 、 ^{13}C 與 ^{19}F NMR證實為標題化合物。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表4。

抗靜電劑21

貳(全氟乙烷磺醯基)醯亞胺三甲基-2-羥基乙銨 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ 之合成

在400毫升之水中以磁性攪拌組合膽鹼(37.34克)與 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ (142.7克，本質上依照美國專利5,874,616(Howells等人)而製備)。黏性、不互溶油分離成下液相。將混合物轉移至分液漏斗，並且加入110毫升之二乙醚。將混合物劇烈地搖動及相分離。下有機相隔離且以兩份另外400毫升部份之水清洗。清洗之醚相隔離，及在30-100 $^\circ\text{C}$ ， $20\cdot 10^{-3}$ 托耳真空汽提以去除所有之揮發物。得到高純度之生成無色油(155.3克，93%產率)，其以 ^1H 、 ^{13}C 與 ^{19}F NMR證實為標題化合物。亦將產物依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表4。

抗靜電劑22

亦將LarostatTM HTS 905A，甲烷磺酸辛基二甲基羥基乙銨 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ 依照試驗方法I之熔點(T_m)及依照試驗方法II之熱分解開始(T_d)特徵化。結果示於表4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

53

五、發明說明 ()

表 4. 熔點 (T_m) 及熱分解開始 (T_d) 之值

抗靜電劑	式	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$
16	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	未偵測	409
17	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	147	374
18	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$	-26	370
19	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$	未偵測	387
20	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	24	361
21	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$	32	402
22	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-\text{OSO}_2\text{CH}_3$	約30	289

表 4 之結果顯示，具有相同陽離子之抗靜電劑中，含弱配位氟有機陰離子者 (抗靜電劑 16-21) 相對於具有較強配位陰離子之抗靜電劑 22 呈現大為增加之熱安定性。

抗靜電劑 23

AliquatTM 336，甲基三辛銨氯鹽 ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$)，在室溫為液體，將其依照試驗方法 II 之熱分解開始 (T_d) 特徵化。結果示於表 1。

抗靜電劑 24

全氟丁烷磺酸四丁鎂 ($\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 之合成

此化合物可如下製備：全氟丁烷磺酸鉀本質上如美國專利 2,732,398 (Brice 等人) 之實例 3 製備，除了以 PBSF 取代 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ 。使用離子交換管柱 (AmberjetTM 1200H，得自威斯康辛州 Milwaukee 之 Sigma-Aldrich 公司) 交換一部份之鉀離子。生成之全氟辛烷磺酸在酸-鹼反應中組合等莫

五、發明說明 (54)

耳量之四丁磷氫氧化物(得自威斯康辛州 Milwaukee 之 Sigma-Aldrich 公司)，生成高產率及高純度之全氟丁烷磺酸四丁磷。

排斥劑添加劑之製備

氟化學排斥劑 FR-1

藉由以表氯醇反應 N-甲基全氟辛基磺醯胺以形成氟化學氯醇 $C_8F_{17}SO_2N(Me)CH(OH)CH_2Cl$ ，其進一步以異氰酸十八酯以 1 : 1 莫耳比例反應，繼而使用如美國專利 5,025,052 (Crater 等人)之略圖 1 所述之相同步驟封環，而製備氟化學排斥劑 FR-1 (氟化學噁唑啉酮)。

氟化學排斥劑 FR-2

使用以下之步驟，藉由以 EmpolTM 1008 二聚物酸以 2 : 1 之莫耳比例將 MeFOSE 醇酯化，而製備氟化學排斥劑 FR-2 (氟化學酯)。裝有抬頭冷凝器、溫度計與纏繞熱膠帶之 Dean-Stark 阱之 500 毫升 2 頸圓底燒瓶裝有 57.8 克 (0.190 當量) 之 EmpolTM 1008 二聚物酸、100 克 (0.185 當量) 之 MeFOSE 醇、1 克之對-甲苯磺酸、與 50 克之甲苯。將生成之混合物置於加熱至 150°C 之油浴中。藉由測量在 Dean-Stark 阱中收集之水量，而且亦藉由使用氣相層析術測定未反應氟化學醇之量，而監測酯化程度。在反應 18 小時後，收集約 2.8 毫升之水且殘留可忽略量之氟化學醇，顯示反應完成。反應混合物然後冷卻至 100°C 且以 120 等份量之去離子水清洗 2 次，最終水洗液具有 3 之 pH。藉吸濾自燒瓶去除最終洗液，而且反應混合物在約 90 托耳之絕對壓力加熱至 120°C

五、發明說明 (55)

以去除揮發物。生成之產物，泛棕色固體，以 ^1H 與 ^{13}C NMR及熱重量分析特徵化為含所需之氟化學酯。

氟化學排斥劑FR-3

使用如用於製備氟化學排斥劑FR-2之本質上相同之步驟，藉由以PripolTM 1048二聚物/三聚物酸以2：1之莫耳比例將MeFOSE醇酯化，而製備氟化學排斥劑FR-3(氟化學酯)。

氟化學排斥劑FR-4

使用如用於製備氟化學排斥劑FR-2之本質上相同之步驟，藉由以十二碳二酸以2：1之莫耳比例將MeFOSE醇酯化，而製備氟化學排斥劑FR-4(氟化學酯)。

實例1

將氟化學排斥劑FR-1與HTS-905(抗靜電劑22)以各為0.85及1重量%之聚丙烯樹脂乾燥摻合聚丁烯PB0200與聚丙烯PP3505 400融化流動樹脂之混合物(1份PB0200對10份PP3505之重量比例)。在具有25.4公分模之1.9公分Brabender擠製器上，將混合物擠壓成具有小於約10微米直徑之吹製微纖維(Wente, Van A.之Superfine Thermoplastic Fibers", Industrial and Eng. Chemistry, 第48卷, 第8期, 1956, 第1342-1345頁, 及Naval Research Laboratory Report 111437, 1954年4月15日)。第一擠壓器區設為265℃, 及所有其他區設為275℃。模空氣溫度設為277℃, 及融化溫度記錄為279℃。計量齒輪泵速度設為70 rpm。模組態為具有0.763毫米之空氣隙及0.69毫米之後縮。使用30.5

五、發明說明 ()

公分之收集器距離，設定取用速度以輸送由微纖維形成之具有50克/平方米之基本重量之熔吹非織物。生成之非織物樣品在93.3℃之5%結合面積壓花輥上以30.5公分/公鐘及以35.7公斤/線性公分壓延。依照試驗方法V與VI試驗非織物樣品之防油及防水性。非織物樣品亦依照試驗方法III在50%相對濕度(23℃)調節及試驗靜電荷散逸。結果示於表5。

比較例C1

本質上如實例1製造及試驗非織物樣品，除了不使用HTS-905。結果示於表5。

比較例C2

本質上如實例1製造及試驗非織物樣品，除了不使用排斥劑，及HTS-905之含量為聚丙烯樹脂之0.5重量%。結果示於表5。

表5. 聚丙烯熔吹非織物之排斥性及靜電荷散逸性質

實例號碼	排斥劑(Wt%)	抗靜電劑(Wt%)	排斥性		靜電衰退(sec)
			O	W	
1	FR-1 (0.85%)	抗靜電劑22(1%)	6	10	0.07
C1	FR-1 (0.85%)	無	6	10	>100.0
C2	無	抗靜電劑22(1%)	0	3	0.01

O = 油

W = 水

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

57
五、發明說明 ()

表5之結果顯示，排斥劑及離子性抗靜電化合物在熱塑性聚合物中之組合提供優良之靜電荷散逸及優良之排斥性性質。

實例2-6及比較例C3

將氟化學排斥劑FR-1與抗靜電劑15(C₁₂H₂₅-cyc-[N⁺C₂H₄N(CH₂CH₂OH)C]C₂H₅⁻OSO₂C₆H₄CH₃)乾燥摻合PP3505。以基於PP3505之重量為1重量%使用FR-1，及以亦基於PP3505之重量為0.5、0.6、0.7、0.8、與1重量%使用抗靜電劑15。本質上如實例1製造及試驗非織物樣品。為了比較之目的，本質上如實例1但無排斥劑或抗靜電劑而製造及試驗非織物樣品(比較例C3)。結果示於表6。

實例7

將氟化學排斥劑FR-1(1重量%)與抗靜電劑15(1重量%)乾燥摻合PP3505(80重量%)與PB8340(20重量%)之混合物。本質上如實例1製造及試驗非織物樣品，及結果示於表6。

表6. 聚丙烯熔吹非織物之排斥性及靜電荷散逸性質

實例 號碼	排斥劑FR-1 (重量%)	抗靜電劑15 (重量%)	排斥性		靜電衰退 (sec)
			油	水	
C3	0	0	0	2	WNC ¹
2	1.0	0.5	3	8	0.15
3	1.0	0.6	3	8	0.11
4	1.0	0.7	2	8	0.06

58
五、發明說明 ()

5	1.0	0.8	2	8	0.09
6	1.0	1.0	2	8	0.04
7	1.0	1.0	4	9	0.05

¹ 不接受電荷，因此非抗靜電性

表6之結果顯示，氟化學噁唑啉酮及抗靜電劑15(甲苯磺酸咪唑啉鹽離子性抗靜電劑)之組合在聚丙烯中提供良好之排斥性及靜電荷散逸性質，而且這些性質更以加入聚丁烯而增強。

實例8

將氟化學排斥劑FR-1(0.85重量%)與抗靜電劑HTS-904(1重量%)乾燥摻合PP3505。本質上如實例1由此摻合物製造及試驗非織物樣品，及結果示於表7。

實例9

將氟化學排斥劑FR-1(0.85重量%)與抗靜電劑HTS-904(1重量%)乾燥摻合PP3503(85重量%)與PB8340(15重量%)之混合物。本質上如實例1由此摻合物製造及試驗非織物樣品，及結果示於表7。

表7. 聚丙烯熔吹非織物之排斥性及靜電荷散逸性質

實例 號碼	PB8340 (Wt%)	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		靜電衰退 (sec)
				O	W	
8	0	FR-1 (0.85%)	HTS-904 (1%)	2	9	0.01
9	15	FR-1 (0.85%)	HTS-904 (1%)	6	10	0.05

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 裝

五、發明說明 (59)

O = 油

W = 水

表7之結果顯示，聚丁烯之加成大為增加含氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合之聚丙烯非織物之排斥性，而不損失優良之抗靜電性質。

比較例C4-C6

本質上如實例1製造及試驗含0或1.0重量%之氟化學排斥劑FR-1與0、1.0、或1.25重量%之AnstexTM SA-300非離子性非織物樣品。結果示於表8。

表8. 聚丙烯熔吹非織物之排斥性及靜電荷散逸性質

實例 號碼	排斥劑FR-1 (wt.%)	抗靜電劑 SA-300(wt.%)	Repellency		靜電衰退 (sec)
			油	水	
C3	0	1.0	0	2	14.9
C4	1.0	0.0	4	9	WNC ¹
C5	1.0	1.25	4	8	WNC ¹

¹ 不接受電荷，因此非抗靜電性

表8之結果顯示，在使用非離子性抗靜電劑組合排斥劑時得到抗靜電性質之損失。

實例10-19及比較例C7-C17

將抗靜電劑16-19與22及1或1.25重量%之氟化學排斥劑FR-1、FR-2、FR-3、或FR-4加入聚丙烯熔吹纖維中，

五、發明說明(⁶⁰)

依照敘述於美國專利 5,300,357 (Gardiner)，第 10 欄之熔吹擠壓步驟將其處理成爲非織織物。爲了比較，藉由本質上相同之方法製造無排斥劑或抗靜電劑，及有抗靜電劑但無排斥劑之聚丙烯熔吹纖維，而且形成非織織物。爲了另外之比較，藉由本質上相同之方法製造僅具有氟化學排斥劑 FR-1、FR-2、FR-3、或 FR-4 之聚丙烯熔吹纖維，而且形成非織織物。擠製器爲 Brabender 42 毫米錐形雙螺絲擠製器，其具有 270-280°C 之最大擠壓溫度及 12 英吋(30 公分)之至收集器距離。

藉由在紙板容器中使用固定於硬鑽頭之混合器頭摻合約 1 分鐘，直到得到目視均質混合物，而混合抗靜電劑、氟化學排斥劑、及 EscoreneTM PP3505 聚丙烯。藉由恰在熔吹前在熔化擠製裝置中混合，而將抗靜電劑及氟化學排斥劑分散在熔化聚丙烯中。除非如所示，化合物在聚丙烯中之重量%爲約 1%。

各混合物之處理條件相同，其包括用以吹製微纖維網之熔吹模構造、網之基本重量(50 ± 5 克/平方米)、及微纖維之直徑(5-18 微米)。除非另有所述，擠壓溫度爲 270-280 °C，主要空氣溫度爲 270 °C，壓力爲 124 kPa(18 psi)，具有 0.076 公分空氣隙寬度，及聚合物輸出率爲約 180 克/小時/公分。

使用試驗方法 III、V、與 VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表 9 與 10。

五、發明說明 (61)

表9. EscoreneTM PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C6	無	無	0	2	4.3	5+	5+	60+	60	60
						1.7	1.7		>10	>10
						5	5		>10	>10
C7	FR-1 1%	無	1	8	WNC	WNC	WNC	WNC	WNC	WNC
C8	FR-2 1%	無	0	7	NR	NR	NR	NR	NR	NR
C9	FR-3 1.25%	無	0	7	NR	NR	-5	NR	NR	>10
C10	FR-4 1%	無	1	7	NR	NR	-75	NR	NR	>10

RH=相對濕度

WNC=不接受電荷(因此不為抗靜電性)

NR=不進行

O=油

W=水

表9之結果顯示，聚丙烯非支物單獨缺乏防油及防水性與抗靜電性質，及氟化學排斥劑之加成大為增加排斥性，特別是聚丙烯之防水性，但是對抗靜電性質並無貢獻。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (62)

表 10. Escorene™ PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C12	無	抗靜電劑 22(1%)	0	2	5+	3.4	5+	0.86	0.14	0.03
10	FR-1 (1%)	抗靜電劑 22(1%)	2	9	5	5	5	0.6	0.3	0.03
11	FR-2 (1%)	抗靜電劑 22(1%)	1	7	5	5	4	0.7	0.3	0.05
12	FR-4 (1%)	抗靜電劑 22(1%)	1	5	5	5	4	1.3	1.1	0.4
C13	無	抗靜電劑 16(1%)	0	2	5+	5+	5+	0.14	0.19	0.63
13	FR-1 (1%)	抗靜電劑 16(1%)	1.5	9	5	5	5	0.5	0.2	0.2
14	FR-3 (1.25%)	抗靜電劑 16(1%)	1	7	4	4.7	4.5	0.1	0.09	0.1
15	FR-4 (1%)	抗靜電劑 16(1%)	0	5	4	4.5	4.7	0.6	0.2	2.8
C14	無	抗靜電劑 16(0.5%)	0	2	NR	5	5	NR	>10	0.95
16	FR-1 (1%)	抗靜電劑 16(0.5%)	1	7	5	5	5	0.5	0.2	0.2
C15	無	抗靜電劑 17(1%)	0.5	2	5	5	5	0.90	0.02	0.02
17	FR-1 (1%)	抗靜電劑 17(1%)	1	8	4.2	4.6	5	8.8	7.3	1.4
C16	無	抗靜電劑 18(1%)	0	2	5	5	5	4.17	0.09	0.03
18	FR-1 (1%)	抗靜電劑 18(1%)	2	9	5	5	5	0.2	0.1	0.04

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (63)

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C17	無	抗靜電劑 19(1%)	0	2	NR	NR	5	NR	NR	>10
19	FR-1 (1%)	抗靜電劑 19(1%)	2	9	5	5	5	0.3	0.1	0.2

RH=相對濕度

NR=不進行

O=油

W=水

表10與表9之結果一起顯示，氟化學排斥劑與辛基二甲基-2-羥基乙胺抗靜電劑之組合之存在產生優良之抗靜電性質，排斥性性質與在單獨使用排斥劑時本質上相同，而且在某些情形，比在單獨使用抗靜電劑時所發現改良抗靜電性質。

實例20-26及比較例C18-C23

本質上如實例10-19及比較例C12-C17，將抗靜電劑1-4、20、與21單獨及組合1或1.25重量%之氟化學排斥劑FR-1或FR-3加入聚丙烯熔吹纖維中，並且將其處理成為非織織物。使用試驗方法III、V、與VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表11。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (64)

表 11. EscoreneTM PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C18	無	抗靜電劑 20(1%)	0	2	NR	5+	5+	NR	>60	>60
20	FR-1 (1%)	抗靜電劑 20(1%)	1	8	5+	5+	5+	0.01	0.03	0.9
21	FR-3 (1.25%)	抗靜電劑 20(1%)	1	8	NR	5+	4.4	NR	0.02	0.06
C19	無	抗靜電劑 21(1%)	0	2	NR	4.8	5+	NR	56	>60
22	FR-1 (1%)	抗靜電劑 21(1%)	1.5	9	NR	5+	5+	NR	>60	0.9
C20	無	抗靜電劑 1(1%)	0	2	5	5	5	0.03	0.03	0.02
23	FR-1 (1%)	抗靜電劑 1(1%)	1	9	NR	2.5	2.5	NR	>10	0.01
C21	無	抗靜電劑 2(1%)	0	2	NR	NR	5	NR	NR	>10
24	FR-1 (1%)	抗靜電劑 2(1%)	2	9	NR	NR	-1.5	NR	NR	>10
C22	無	抗靜電劑 3(1%)	0	2	NR	NR	5	NR	NR	>10
25	FR-1 (1%)	抗靜電劑 3(1%)	2	9	NR	0.7	1.5	NR	>10	0.01
C23	無	抗靜電劑 4(1%)	0	2	NR	3.7	3.6	NR	60	60
26	FR-1 (1%)	抗靜電劑 4(1%)	1	8	NR	4	4.2	NR	2.8	11

RH = 相對濕度

五、發明說明 (65)

NR = 不進行
O = 油
W = 水

表11與表9之結果一起顯示，氟化學排斥劑與烷基銨抗靜電劑之組合，提供比在單獨使用排斥劑時發現之排斥性本質上相同或較佳之排斥性。此外，氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合經常提供大為改良之抗靜電性質。

實例27-34及比較例C24-C28

本質上如實例10-19及比較例C12-C17，將抗靜電劑5-9單獨及組合1或1.25重量%之氟化學排斥劑FR-1或FR-3加入聚丙烯熔吹纖維中，並且將其處理成為非織織物。使用試驗方法III、V、與VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表12。

表12. Escorene™ PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C24	無	抗靜電劑 5(1%)	0	2	4.8	4.7	5+	34	8.9	45
27	FR-1 (1%)	抗靜電劑 5(1%)	1	6	5+	5+	5+	1.3	0.7	1.1
28	FR-3 (1.25%)	抗靜電劑 5(1%)	0.5	6	5+	5+	5+	0.4	1.3	0.6
C25	無	抗靜電劑 6(1%)	0	2	NR	5+	5+	NR	56	1.01

五、發明說明 (66)

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
29	FR-1 (1%)	抗靜電劑 6(1%)	1	7	NR	2.7	4.7	NR	5	21
30	FR-3 (1.25%)	抗靜電劑 6(1%)	1	6	NR	1.3	4.2	NR	0.01	33
C26	無	抗靜電劑 7(1%)	0	2	NR	3.6	5+	NR	>60	3.98
31	FR-1 (1%)	抗靜電劑 7(1%)	1	7	NR	4.3	5+	NR	>60	9.9
32	FR-3 (1.25%)	抗靜電劑 7(1%)	1	6	NR	4.2	5+	NR	36	9.9
C27	無	抗靜電劑 8(1%)	0	2	NR	5+	4.3	NR	49	0.06
33	FR-1 (1%)	抗靜電劑 8(1%)	1.5	9	NR	5+	5+	NR	>60	1.5
C28	無	抗靜電劑 9(1%)	0	2	NR	5+	5+	NR	>60	0.46
34	FR-1 (1%)	抗靜電劑 9(1%)	2	10	NR	5+	5+	NR	>60	0.5

RH = 相對濕度

NR = 不進行

O = 油

W = 水

表12與表9之結果一起顯示，氟化學排斥劑與烷基銨抗靜電劑之組合，提供比在單獨使用排斥劑時得到之排斥性本質上相同或較佳之排斥性。此外，氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合在某些情形提供大為改良之抗靜電性質。

五、發明說明 (67)

實例 35-38 及比較例 C29-C32

本質上如實例 10-19 及比較例 C12-C17，將抗靜電劑 10-14 單獨及組合 1 重量 % 之氟化學排斥劑 FR-1 加入聚丙烯熔吹纖維中，並且將其處理成為非織織物。使用試驗方法 III、V、與 VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表 13。

表 13. Escorene™ PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C29	無	抗靜電劑 10(1%)	0	2	4.1	3.9	3.4	60+	0.01	53
35	FR-1 (1%)	抗靜電劑 10(1%)	2	8	4.7	5	5+	0.01	0.02	0.03
C30	無	抗靜電劑 11(1%)	0	2	5+	5+	5+	0.02	20	0.03
36	FR-1 (1%)	抗靜電劑 11(1%)	1.5	8	5+	5+	5+	0.7	0.04	0.03
C31	無	抗靜電劑 13(1%)	0	2	4.5	4.9	4.2	>60	>60	>60
37	FR-1 (1%)	抗靜電劑 13(1%)	1	8	4.5	5+	5+	0.10	0.02	0.10
C32	無	抗靜電劑 14(1%)	0	2	NR	3.8	4.4	NR	>60	>60
38	FR-1 (1%)	抗靜電劑 14(1%)	1	8	4	3.7	3.6	1.8	0.02	0.01

O = 油

W = 水

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (68)

RH=相對濕度
NR=不進行

表13與表9之結果一起顯示，排斥劑與咪唑鹽抗靜電劑之組合，提供比在單獨使用排斥劑時發現之排斥性本質上相同或較佳之排斥性。此外，氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合提供大為改良之抗靜電性質。

實例39及比較例C33

本質上如實例10-19及比較例C12-C17，將抗靜電劑24單獨及組合1重量%之氟化學排斥劑FR-1加入聚丙烯熔吹纖維中，並且將其處理成為非織織物。使用試驗方法III、V、與VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表14。

表14. EscoreneTM PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C33	無	抗靜電劑 24(1%)	0	2	NR	5+	5+	NR	25	12
39	FR-1 (1%)	抗靜電劑 24(1%)	3	9	5	4.9	4.3	0.5	0.4	0.6

O = 油
W = 水
RH = 相對濕度
NR = 不進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

69
五、發明說明 ()

表 14 與表 9 之結果一起顯示，排斥劑與磷抗靜電劑之組合，提供比在單獨使用排斥劑時發現之排斥性本質上相同或較佳之排斥性。此外，氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合提供大為改良之抗靜電性質。

實例 40 及比較例 C 3 4

本質上如實例 10-19 及比較例 C12-C17，將全氟丁烷磺酸鋰單獨及組合 1 重量 % 之氟化學排斥劑 FR-1 加入聚丙烯熔吹纖維中，並且將其處理成為非織織物。使用試驗方法 III、V、與 VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表 15。

表 15. Escorene™ PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C34	無	Li+-OSO ₂ C ₄ F ₉	0	2	NR	NR	5	NR	NR	0
40	FR-1 (1%)	Li+-OSO ₂ C ₄ F ₉	1	6	NR	NR	5	NR	NR	0.03

O = 油
W = 水
RH = 相對濕度
NR = 不進行

表 15 與表 9 之結果一起顯示，排斥劑與全氟丁烷磺酸鋰

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (70)

抗靜電劑之組合，提供比在單獨使用排斥劑時發現之排斥性本質上相同或較佳之排斥性。此外，氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合提供如在單獨使用抗靜電劑時所發現本質上相同之抗靜電性質。

比較例 C35-C43

本質上如實例 10-19 及比較例 C12-C17，將硬脂酸鋁、硬脂酸鋰、及單硬脂酸甘油酯組合 1 重量%之氟化學排斥劑 FR-1、FR-2、或 FR-4 加入聚丙烯熔吹纖維中，並且將其處理成為非織織物。使用試驗方法 III、V、與 VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表 16。

表 16. EscoreneTM PP3505 聚丙烯非織物之靜電荷散逸、
防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)		靜電衰退(sec)	
			O	W	25%RH	50%RH	25%RH	50%RH
C35	FR-1 (1%)	AlOCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	0	9	NR	-1	NR	>10
C36	FR-1 (1%)	LiOCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	1	9	NR	2.4	NR	>10
C37	FR-1 (1%)	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	1	9	1.2	0.9	0	>10
C38	FR-2 (1%)	AlOCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	2	8	NR	2	NR	>10
C39	FR-2 (1%)	LiOCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	1	8	NR	-0.5	NR	>10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (71)

C40	FR-2 (1%)	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	0	5	NR	2	NR	>10
C41	FR-4 (1%)	AlOCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	1	9	NR	0.5	NR	>10
C42	FR-4 (1%)	LiOCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	2	6	NR	-0.9	NR	>10
C43	FR-4 (1%)	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ (1%)	2	8	NR	2.2	NR	>10

RH = 相對濕度
NR = 不進行
O = 油
W = 水

表16之結果一起顯示，排斥劑與全氟丁烷磺酸鋰抗靜電劑之組合，提供比在單獨使用排斥劑時發現之排斥性本質上相同或較佳之排斥性。此外，氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合提供如在單獨使用抗靜電劑時所發現本質上相同之抗靜電性質。

實例41及比較例C44-46

將抗靜電劑16 C₈H₁₇N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH⁻N(SO₂CF₃)₂(2重量%)及氟化學排斥劑FR-1(2重量%)加入MORTHANETM PS440-200胺甲酸酯熔吹纖維中，其如實例10-19所述，製造及處理成為非織織物，除了擠壓溫度為230℃。為了比較，本質上如比較例C12-C17所述，製造無抗靜電劑或排斥劑、有抗靜電劑16(2重量%)單獨、及氟化學排斥劑FR-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (72)

1(2重量%)單獨之MORTHANETM PS440-200胺甲酸酯熔吹纖維，而且處理成為非織織物。使用試驗方法III、V、與VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表17。

表17. 熔吹MORTHANETM PS440-200胺甲酸酯非織織物之靜電荷散逸、防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C44	無	無	0	2	NR	5	5	NR	>60	>60
C45	無	抗靜電劑 16(2%)	0	2	5	5	5	0.09	0.08	0.08
C46	FR-1 (2%)	無	6	4	5	5	5	4.20	3.34	2.4
41	FR-1 (2%)	抗靜電劑 16(2%)	6	7	5	5	5	0.08	0.06	0.07

RH=相對濕度
NR=不進行
O=油
W=水

表17之結果顯示，氟化學排斥劑與離子性抗靜電劑之組合在聚胺甲酸酯非織織物中提供非常良好之排斥性及良好之抗靜電性質。

實例42及比較例C47-49

將抗靜電劑16(1重量%)及氟化學排斥劑FR-1(1重量%)

五、發明說明 ()

加入 ASPUNTM 6806 聚(乙烯/辛烯)熔吹纖維中，其如實例 10-19 所述，製造及處理成為非織織物，除了擠壓溫度為 240℃。為了比較，本質上如比較例 C12-C17 所述，製造無任何抗靜電劑或排斥劑、有抗靜電劑 16(1 重量%)單獨、及有氟化學排斥劑 FR-1(1 重量%)單獨之 ASPUNTM 6806 熔吹纖維，而且處理成為非織織物。使用試驗方法 III、V、與 VI，評估生成之熔吹聚丙烯織物之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表 18。

表 18. ASPUNTM 6806 聚(乙烯/辛烯)非織織物之靜電荷散逸、防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C47	無	無	0	2	NR	NR	3	NR	NR	>60
C48	無	抗靜電劑 16(1%)	0	2	5	5	5	0.07	0.08	0.07
C49	FR-1 (1%)	無	3	9	NR	1.7	3	NR	0.00	7.68
42	FR-1 (1%)	抗靜電劑 16(1%)	6	7	5	5	5	0.02	0.01	0.01

RH = 相對濕度

NR = 不進行

O = 油

W = 水

表 18 之結果顯示，氟化學排斥劑與離子性抗靜電劑之組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (⁷⁴)

合在聚(乙烯/辛烯)非織織物中提供非常良好之排斥性及優良之抗靜電性質。

實例 43-45 及比較例 50

製備及評估含全氟磺酸四丁磷(抗靜電劑 24)與氟化學排斥劑 FR-1、FR-3、或 FR-4 之聚丙烯膜之排斥性及抗靜電性能。爲了比較，本質上相同地製備及評估無抗靜電劑或排斥劑之聚丙烯膜。如下將實例 39 及比較例 7 之熔吹非織織物，及如實例 39 本質上相同地製造但以 FR-3 與 FR-4 取代 FR-1 之非織織物壓製成膜：將約 3.4 克之折疊熔吹織物置於周長爲 11.2 公分乘 17.1 公分乘 0.177 毫米厚內填隙片之鋼板上，而且以另一個鋼板覆蓋。然後將此組件置於加熱至 200°C 之平台壓機上約 30 秒，幾乎與平台接觸，以預熔織物及使空氣在壓製前散逸。其次，將構造置於 0.91 公噸之壓力下約 1 分鐘。自壓機去除組件且在兩個未加熱平台之間冷卻約 30 秒。然後自填隙片及鋼板去除形成之膜。

使用試驗方法 III、V、與 VI，評估生成之膜之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表 19。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

75
五、發明說明 ()

表 19. EscoreneTM PP3505 聚丙 烯 膜 之 靜 電 荷 散 逸 、 防 油
性 、 及 防 水 性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C50	無	無	0	4	NR	NR	1.5	NR	NR	>10
43	FR-1 (1%)	抗靜電劑 24(1%)	2	10	NR	5	5	NR	>10	1.3
44	FR-3 (1%)	抗靜電劑 24(1%)	1	8	5	5	4.3	>10	2.1	0.7
45	FR-4 (1%)	抗靜電劑 24(1%)	1	4	5	5	4.2	4.4	1.6	0.02

RH=相對濕度
NR=不進行
O=油
W=水

表 19 之 結 果 顯 示 ， 氟 化 學 排 斥 劑 與 磷 抗 靜 電 劑 之 組 合 在 聚 丙 烯 膜 中 提 供 良 好 之 排 斥 性 及 良 好 之 抗 靜 電 性 質 。

實 例 46-49 及 比 較 例 C51-C56

本 質 上 如 比 較 例 7 製 造 具 有 220 克 / 平 方 米 之 基 本 重 量 之 聚 丙 烯 非 織 織 物 ， 但 是 使 用 MontellTM H442PP (聚 丙 烯) 且 針 對 此 基 本 重 量 而 調 整 之 收 集 器 速 度 。 在 以 排 斥 劑 、 各 種 離 子 性 抗 靜 電 劑 、 及 排 斥 劑 與 抗 靜 電 劑 之 組 合 局 部 處 理 前 後 ， 試 驗 生 成 之 織 物 之 防 油 性 、 防 水 性 、 及 抗 靜 電 性 能 (試 驗 方 法 VVI 、 與 III) 。 製 備 由 80 重 量 % 之 水 及 20 重 量 % 之 異 丙 醇 (IPA) 組 成 且 具 有 0.366 重 量 % 之 排 斥 劑 (以 80/20 水

五、發明說明 ()

/IPA 將 9.15 克之 20 重量 % 之 FC-808 固體稀釋至 500 克)、
0.366 重量 % 之抗靜電劑、及 0.366 重量 % 之排斥劑與 0.366
重量 % 之抗靜電劑之組合之填料浴溶液(500 克)。將非織織
物之稱重片(4-6 克)浸於各填料浴且以 0.41 Mpa 之壓力及
7.6 米/分鐘之速度通過 2 個 12.7 公分橡膠輥。將織物稱重然
後在 149℃ 之壓力空氣烤箱 5 分鐘。應用於織物之排斥劑及
抗靜電劑之目標量為 0.55 重量 %。實際量範圍為 0.51 至 0.64
重量 %。局部處理之非織織物之排斥劑與抗靜電性質示於
表 20。

表 20. 局部處理之聚丙烯非織物之靜電荷散逸、防油性、
及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C51	無	無	0	2	5	4.3	2.2	>10	>10	>10
C52	FC-808 (0.54%)	無	6	10	5	NR	5	>10	NR	2.1
C53	無	抗靜電劑 22(0.56%)	0	1	5	5	5	1.1	1.3	0.15
46	FC-808 (0.51%)	抗靜電劑 22(0.51%)	7	10	5	5	5	.02	.03	.01
C54	無	抗靜電劑 23(0.51%)	0	0	5	5	5	0.01	0.04	0.01
47	FC-808 (0.53- 0.64%)	抗靜電劑 23(0.53- 0.64%)	6	10	5	5	5	0.01	0.07	0.01

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 ()

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C55	無	對-甲苯磺 酸鈉 (0.55%)	0	2	NR	NR	3.5	NR	NR	>10
48	FC-808 (0.51%)	對-甲苯磺 酸鈉 (0.51%)	6	10	5	5	5	1.5	2.0	0.1
C56	無	抗靜電劑 16(0.52%)	0	1	5	5	5	2.1	2.9	1.4
49	FC-808 (0.51- 0.53%)	抗靜電劑 16(0.51- 0.53%)	8	10	5	5	5	0.01	0.01	0.01

RH = 相對濕度

NR = 不進行

O = 油

W = 水

表20之結果顯示，藉由以包含抗靜電劑與氟化學排斥劑之組合物處理非織物，得到令人驚奇及優良之抗靜電與排斥性性質。

實例50及比較例C57-C59

藉由混合5克之A部份(胺部份)與6克之B部份(環氧基部份)之1838-iB/A半透明環氧黏著劑(得自明尼蘇達州St. Paul之3M公司)，製備熱固性環氧塗層。將混合物倒在25.5公分乘15.5公分乘0.102毫米厚底塗聚對酞酸酯膜，然後使用12號捲線棒(Meyer公司)塗在膜上。生成之塗層在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 ()

65℃之壓力空氣烤箱硬化1小時。各使用分別5克量之含0.33克貳(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺1-乙基-3-甲基咪唑鹽(抗靜電劑10)、0.33克氟化學排斥劑FR-3、及0.33克貳(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺1-乙基-3-甲基咪唑鹽(抗靜電劑10)與0.33克氟化學排斥劑FR-3之組合之A部份，重複以上之步驟。使用試驗方法III、V、與VI，試驗硬化塗層之抗靜電性能、防油性、及防水性。結果示於表21。

表21. 熱固性環氧塗層之靜電荷散逸、防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)	靜電衰退(sec)
			O	W	50%RH	50%RH
C57	無	無	1	6	5	>60
C58	無	抗靜電劑 10(2.9%)	1	3	5	24
C59	FR-3 (2.9%)	無	8	10	5	>60
50	FR-3 (2.9%)	抗靜電劑 10(2.9%)	8	10	5	9.6

RH=相對濕度

O=油

W=水

表21之結果顯示，藉由使用氟化學排斥劑與離子性抗靜電劑之組合，在熱固性環氧塗層中提供高防油及防水性，及一些抗靜電性質之改良。

實例51及比較例C60-C62

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 ()

藉由在無水氮沖洗下組合1當量之LHT 28(康乃迪克州Danbury之Union Carbide公司)、1當量之PPG 3025(賓州Newtown之ARCO化學公司)、及4當量之甲苯二異氰酸酯,製備水份可硬化胺甲酸酯樹脂。混合物在80°C攪拌加熱4小時然後冷卻至60°C。將數滴二月桂酸二丁錫加入混合物,及使混合物回到室溫。

如下製備熱固性聚胺甲酸酯塗層:使用加熱鎗將一部份之生成水份可硬化胺甲酸酯樹脂(10克)加熱至約100°C。約2毫升之加熱樹脂以滴管滴至25.5公分乘15.5公分乘0.102毫米厚底塗聚對酞酸酯膜,然後使用12號Meyer棒塗在膜上。生成之塗層在65°C之壓力空氣烤箱硬化1小時,然後在周圍條件靜置10小時。各使用分別10克量之含0.157克貳(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺1-乙基-3-甲基咪唑鹽(抗靜電劑10)、0.153克氟化學排斥劑FR-3、及0.157克貳(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺1-乙基-3-甲基咪唑鹽(抗靜電劑10)與0.151克氟化學排斥劑FR-3之組合之胺甲酸酯樹脂,重複以上之步驟。使用試驗方法III、IV、V、與VI,試驗硬化塗層之抗靜電性能、防油性、防水性、及表面電阻率。結果示於表22與23。

五、發明說明 ()

表 2.2. 熱固性胺甲酸酯塗層之靜電荷散逸、防油性、及防水性

Ex. No.	排斥劑 (Wt%)	抗靜電劑 (Wt%)	排斥性		電荷(仟伏特)			靜電衰退(sec)		
			O	W	10%RH	25%RH	50%RH	10%RH	25%RH	50%RH
C60	無	無	1	3	5	5	5	2.4	2.4	2.9
C61	無	抗靜電劑 10(1.5%)	1	3	5	5	5	0.01	0.01	0.01
C62	FR-3 (1.5%)	無	8	10	5	5	5	5.4	4.1	2.0
51	FR-3 (1.5%)	抗靜電劑 10(1.5%)	8	10	5	5	5	0.05	0.03	0.02

RH = 相對濕度

O = 油

W = 水

表 2.2 之結果顯示，在氟化學排斥劑與離子性抗靜電劑之組合用於熱固性胺甲酸酯塗層時，得到高防油及防水性，及優良之抗靜電性質。

表 2.3. 胺甲酸酯塗層之表面電阻率

實例號碼	排斥劑(Wt%)	抗靜電劑(Wt%)	在26%RH及21.7°C之表面電阻率(歐姆/平方)
C60	無	無	>10E12
C61	無	抗靜電劑10(1.5%)	2.67 x 10E10
C62	FR-3 (1.5%)	無	>10E12
51	FR-3 (1.5%)	抗靜電劑10(1.5%)	1.75 x 10E10

RH = 相對濕度

O = 油

五、發明說明(⁸¹)

W = 水

表23之結果顯示，藉由在熱固性胺甲酸酯塗層使用氟化學排斥劑與抗靜電劑之組合，得到抗靜電性質之改良。

本發明之各種修改及改變對熟悉此技藝者為顯而易見的，而不背離本發明之範圍及精神。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：防水及防油之抗靜電組合物）

一種防水及防油之抗靜電組合物包含(a)至少一種非聚合離子鹽，其包括(i)至少一種選自包括單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、與有機鎗陽離子之陽離子，及(ii)至少一種弱配位陰離子，此陰離子之共軛酸具有大於或等於烴磺酸之酸性，及其條件為在陽離子為金屬時，陰離子為有機性或氟有機性；(b)至少一種賦予氟化學排斥性之添加劑或排斥劑；及(c)至少一種絕緣材料。此種組合物呈現良好之抗靜電及排斥性特徵。

英文發明摘要（發明之名稱：WATER-AND OIL-REPELLENT, ANTISTATIC COMPOSITION）

A water- and oil-repellent, antistatic composition comprises (a) at least one nonpolymeric ionic salt consisting of (i) at least one cation selected from the group consisting of monovalent metal cations, divalent metal cations, and organic onium cations, and (ii) at least one weakly coordinating anion, the conjugate acid of the anion having an acidity greater than or equal to that of a hydrocarbon sulfonic acid, and with the proviso that the anion is organic or fluoroorganic when the cation is a metal; (b) at least one fluorochemical repellency-imparting additive or repellent; and (c) at least one insulating material. The composition exhibits good antistatic and repellency characteristics.

六、申請專利範圍

1. 一種防水及防油之抗靜電組合物，其包含(a)至少一種非聚合離子鹽，其包括(i)至少一種選自由單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、與有機鎔陽離子所組成之群之陽離子，及(ii)至少一種弱配位陰離子，該陰離子之共軛酸具有大於或等於烴磺酸之酸性，及其條件為在該陽離子為金屬時，該陰離子為有機性或氟有機性；(b)至少一種氟化學排斥劑；及(c)至少一種絕緣材料，其係選自由熱塑性聚合物、熱固性聚合物、及其反應性先質所組成之群；其中該組合物係由形成成分(a)、(b)及(c)之摻合物而製備。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該陽離子為有機鎔陽離子及該烴磺酸具有1至約20個碳原子。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該有機鎔陽離子為氮鎔陽離子或磷鎔陽離子，及該共軛酸之Hammett酸性函數 H_0 小於約-7。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該有機鎔陽離子選自由非環形與不飽和環形有機鎔陽離子所組成之群，及該陰離子選自由有機陰離子與氟有機陰離子所組成之群。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該離子鹽由至少一種選自由烷基鎔陽離子、芳族氮鎔陽離子、與非環形氮鎔陽離子所組成之群之陽離子；及至少一種有機或氟有機陰離子所組成。
6. 一種防水及防油之抗靜電組合物，其包含(a)至少一種非

六、申請專利範圍

- 聚合離子鹽，其由(i)至少一種氮鎢或磷鎢陽離子，及(ii)至少一種弱配位陰離子，該陰離子之共軛酸具有大於或等於甲烷磺酸或對-甲苯磺酸之酸性；(b)至少一種適合作為熔化添加劑之氟化學排斥劑；及(c)至少一種熱塑性聚合物所組成；其中該組合物藉由形成成分(a)、(b)、與(c)之熔化摻合物而製備。
7. 一種纖維，其包含根據申請專利範圍第1至6項中任一項之組合物。
 8. 一種織物，其包含根據申請專利範圍第7項之纖維。
 9. 一種膜，其包含根據申請專利範圍第1至6項中任一項之組合物。
 10. 一種模塑或吹製物件，其包含根據申請專利範圍第1至6項中任一項之組合物。
 11. 一種塗層，其包含根據申請專利範圍第1至6項中任一項之組合物。
 12. 一種製備根據申請專利範圍第1項之防水及防油之抗靜電組合物之方法，其包含步驟(a)組合(i)至少一種非聚合離子鹽，其由至少一種陽離子與至少一種陰離子所組成，該陽離子選自由單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、與有機鎢陽離子所組成之群，及該陰離子為弱配位陰離子，該陰離子之共軛酸具有大於或等於烴磺酸之酸性，及其條件為在該陽離子為金屬時，該陰離子為有機性或氟有機性；(ii)至少一種氟化學排斥劑，及(iii)至少一種熱塑性聚合物；及(b)熔化處理生成之組合物。

六、申請專利範圍

13. 一種製備根據申請專利範圍第1項之防水及防油之抗靜電組合物之方法，其包含步驟(a)組合(i)至少一種非聚合離子鹽，其由至少一種陽離子與至少一種陰離子所組成，該陽離子選自由單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、與有機鎔陽離子所組成之群，及該陰離子為弱配位陰離子，該陰離子之共軛酸具有大於或等於煙磺酸之酸性，及其條件為在該陽離子為金屬時，該陰離子為有機性或氟有機性；(ii)至少一種氟化學排斥劑，及(iii)至少一種熱固性聚合物或陶瓷體或該聚合物或陶瓷體之反應性先質；及(b)使生成之組合硬化。
14. 一種製備根據申請專利範圍第1項之防水及防油之抗靜電組合物之方法，其包含步驟(a)將(i)至少一種非聚合離子鹽，其由至少一種陽離子與至少一種陰離子所組成，該陽離子選自由單價金屬陽離子、二價金屬陽離子、與有機鎔陽離子所組成之群，及該陰離子為弱配位陰離子，該陰離子之共軛酸具有大於或等於煙磺酸之酸性，及其條件為在該陽離子為金屬時，該陰離子為有機性或氟有機性；(ii)至少一種氟化學排斥劑，及(iii)至少一種絕緣材料，溶於溶劑中；(b)將生成之溶液鑄製或塗覆於至少一種基材上；及(c)使該溶劑蒸發。
15. 一種製備根據申請專利範圍第1項之防水及防油之抗靜電組合物之方法，其包含步驟(a)組合(i)至少一種非聚合離子鹽，其由至少一種陽離子與至少一種陰離子所組成，該陽離子選自由單價金屬陽離子、二價金屬陽離

六、申請專利範圍

子、與有機鎔陽離子所組成之群，及該陰離子為弱配位陰離子，該陰離子之共軛酸具有大於或等於煙磺酸之酸性，及其條件為在該陽離子為金屬時，該陰離子為有機性或氟有機性；(ii)至少一種氟化學排斥劑，及(iii)至少一種單體；及(b)發生單體之聚合。