



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월26일
(11) 등록번호 10-0885338
(24) 등록일자 2009년02월17일

(51) Int. Cl.

C08K 5/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7006822

(22) 출원일자 2004년05월04일

심사청구일자 2007년09월10일

번역문제출일자 2004년05월04일

(65) 공개번호 10-2005-0026911

(43) 공개일자 2005년03월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/028782

국제출원일자 2002년09월10일

(87) 국제공개번호 WO 2003/040228

국제공개일자 2003년05월15일

(30) 우선권주장

09/992,878 2001년11월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성07233268 A

EP0363094 A

US19904975363 A1

US20020137825 A1

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

클론, 토마스피.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

라만나, 윌리엄엠.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

팜, 팻티.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

(74) 대리인

김영, 장수길

심사관 : 김계숙

(54) 정전기 방지 조성물

(57) 요약

본 발명은, (i) 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 암모늄 양이온 및 (ii) 플루오르화 음이온으로 구성된 하나 이상의 중합체 염을 포함하는 정전기 방지 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 하나 이상의 하기 화학식 I의 양이온; 및
(b) 하기 화학식 1 및 2 중 하나의 플루오르화 음이온
으로 구성된 중합체 염을 포함하는 정전기 방지제.

<화학식 I>



상기 식에서,

POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위 (여기서, 각 단위는 독립적으로 m' 과 R^3 을 갖고, m' 은 1 내지 4의 정수이며, R^3 은 독립적으로 수소, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)를 포함하고,

R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이며,

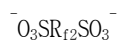
R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이고,

y 는 1 내지 4의 정수이다.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식에서,

R_f 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고,

R_{f2} 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 양이온이 단일 암모늄 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 잔기를 포함하는 것인 정전기 방지제.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 음이온이 퍼플루오로알칸술포네이트, 플루오로아릴술포네이트, 헥테로원자 함유 플루오로알칸술포네이트, 이관능성 플루오로알칸술포네이트, 이관능성 플루오로아릴술포네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 정전기 방지제.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 양이온이

$[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]]$; ($m+n=15$),
 $[(C_6H_5CH_2)N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]]$; ($m+n=15$); 여기서 $C_6H_5CH_2$ = 벤질,
 $[(C_{18}H_{37})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{18}H_{37})N^+(CH_3)[(CH_2CHO)_mH][(CH_2CHCH_3O)_nH]]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]]$; ($m+n=5$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2[(CH_2CHCH_3O)_mH]]$; ($m=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_mH]]$; ($m=15$),
 $[(C_{12}H_{12})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2O)_mH]]$; ($m=15$),
 $[(C_8H_{12})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2O)_mH]]$; ($m=8$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]]$; ($m+n+o=15$), 및
 $[N^+[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][(CH_2CH_2O)_pH][(CH_2CH_2O)_pH]]$; ($m+n+o+p=20$);

로 구성된 군에서 선택되는 정전기 방지제.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 중합체 염이

$(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SCF_3]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$),
 $[(C_6H_5CH_2)N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$), 여기서 $C_6H_5CH_2$ = 벤질,
 $[(C_{18}H_{37})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SCF_3]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{18}H_{37})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{18}H_{37})N^+(CH_3)[(CH_2CHO)_mH][(CH_2CHCH_3O)_nH][O_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SCF_3]$; ($m+n=5$),
 $[(C_8H_{17})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2O)_mH][O_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[(C_8H_{17})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2O)_mH][O_3SC_4F_9]$; ($m=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2[(CH_2CHCH_3O)_mH][O_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_mH][O_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2O)_mH][O_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[(C_8H_{17})N^+(CH_3)_2[(CH_2CH_2O)_mH][O_3SCF_3]$; ($m=8$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][(CH_2CH_2O)_pH][O_3SCF_3]$; ($m+n+o=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SCF_3]$; ($m+n+o=15$),
 $[N^+[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][(CH_2CH_2O)_pH][(CH_2CH_2O)_pH][O_3SCF_3]$; ($m+n+o+p=20$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][(O_2SCF_2CF_2CF_2SO_3)]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SCF_2CF_2N(CF_2CF_2)_2NCF_2CF_2SO_3]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SC_6H_4CF_3]$; ($m+n=15$),
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH][O_3SC_6F_5]$; ($m+n=15$), 및
 $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)[(CH_2CH_2O)_mH][(CH_2CH_2O)_nH]_2[O_3SC_6F_4SO_3]$; ($m+n=15$);

로 구성된 군에서 선택되는 정전기 방지제.

청구항 12

삭제

청구항 13

(a) 하나 이상의 하기 화학식 I의 양이온; 및

(b) 하기 화학식 1 및 2 중 하나의 플루오르화 음이온

으로 구성된 중합체 염을 포함하는 정전기 방지제로 코팅된 절연 물질을 포함하는 물품.

<화학식 I>



상기 식에서,

POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)$ 로 표시되는

2 내지 50개의 단위 (여기서, 각 단위는 독립적으로 m' 과 R^3 을 갖고, m' 은 1 내지 4의 정수이며, R^3 은 독립적으로 수소, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)를 포함하고,

R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이며,

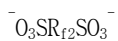
R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이고,

y 는 1 내지 4의 정수이다.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식에서,

R_f 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고,

R_{f2} 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

(a) (i) 하나 이상의 하기 화학식 I의 양이온; 및 (ii) 하기 화학식 1 및 2 중 하나의 플루오르화 음이온으로 구성된 중합체 염을 포함하는 정전기 방지제; 및

(b) 1종 이상의 열가소성 중합체인 절연 물질

을 포함하는 정전기 방지 조성물.

<화학식 1>



상기 식에서,

POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위 (여기서, 각 단위는 독립적으로 m' 과 R^3 을 갖고, m' 은 1 내지 4의 정수이며, R^3 은 독립적으로 수소, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)를 포함하고,

R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이며,

R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이고,

y 는 1 내지 4의 정수이다.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식에서,

R_f 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고,

R_{f2} 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.

청구항 18

삭제

청구항 19

(a) (i) (A) 하나 이상의 하기 화학식 I의 양이온, 및 (B) 하기 화학식 1 및 2 중 하나의 플루오르화 음이온으로 구성된 하나 이상의 중합체 염; 및

(ii) 하나 이상의 열가소성 중합체를 조합하는 단계; 및

(b) 생성된 조합물을 용융 가공하는 단계

를 포함하는 정전기 방지 조성물의 제조 방법.

<화학식 I>



상기 식에서,

POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위 (여기서, 각 단위는 독립적으로 m' 과 R^3 을 갖고, m' 은 1 내지 4의 정수이며, R^3 은 독립적으

로 수소, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임)를 포함하고,

R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이며,

R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이고,

y는 1 내지 4의 정수이다.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식에서,

R_1 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고,

R_2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 정전기 방지 물질 또는 정전기 방지제 및 정전기 방지 특성을 나타내는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 섬유, 필름, 직물, 코팅물 또는 성형품 또는 블로운 물품에 관한 것이다. 다른 측면에서, 본 발명은 절연 물질에 정전기 방지 특성을 부여하기 위한 국소 처리 조성물 및 방법에 관한 것이다.

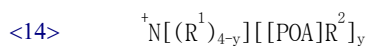
배경기술

- <2> 정전기 방지 물질 또는 정전기 방지제는 정전기 또는 정전하를 소실시키는 데 사용된다. 정전기 전하의 증가는 다수의 산업 용품 및 재료를 가공하고 사용하는 데 있어서의 다양한 문제점과 관련되어 있다. 정전기 대전은 물질들이 서로 붙게하거나 서로 반발하게 할 수 있다. 또한, 정전기 전하의 증가는 물체에 오물 및 먼지가 붙게하여, 제작상의 문제점 또는 오염 문제를 유발할 수 있으며, 제품의 성능을 손상시킬 수 있다.
- <3> 또한, 절연체로부터의 갑작스런 정전기 방전은 심각한 문제점을 유발할 수도 있다. 사진 필름에 있어서, 이러한 방전은 필름을 흐릿하게 하고 인위적 구조물이 나타나게 할 수 있다. 인화성 물질이 존재하는 경우, 정전기 방전은 점화원으로서 작용하여 화재 및(또는) 폭발을 초래할 수 있다.
- <4> 최신 전자 장치는 정전기 방전에 의해 영구적으로 극심한 손상을 입기 쉽기 때문에, 정전기 전하는 전자 산업에 있어서의 특별한 문제점이다. 절연체에서의 정전기 전하 증가는 매우 통상적인 현상이며, 습도가 낮은 조건 하에서 또는 액체나 고체가 서로 접촉하여 이동하는 경우 (마찰대전; tribocharging)에 문제점을 유발한다.
- <5> 정전기 전하 증가는 재료의 전기 전도도를 증가시킴으로써 제어할 수 있다. 이는 이온 전도도 또는 전기 전도도를 증가시킴으로써 달성할 수 있다. 현재, 정전기 축적을 제어하는 가장 통상적인 수단은 수분 흡착을 통해 전기 전도도를 증가시키는 것이다. 이는 통상적으로 주변 공기에 수분을 가하거나 (습윤화), 또는 일반적으로 습윤제라 불리는 흡습성 정전기 방지제를 사용함으로써 달성된다 (그의 효과가 대기의 수분의 흡착에 의존하기 때문임). 대부분의 정전기 방지제는 정전기 전하가 증강될 때 정전하를 소실시킴으로써 작용한다. 따라서, 정전기 봉괴율 및 표면 전도도는 정전기 방지제의 효과에 대한 통상적인 척도이다.
- <6> 정전기 방지제는 표면에 도포 (외부 정전기 방지 물질)되거나, 또는 다른 절연 물질의 벌크 내에 혼입 (내부 정전기 방지 물질)될 수 있다. 내부 정전기 방지 물질은 통상 플라스틱과 같은 중합체에 사용된다. 일반적으로, 내부 정전기 방지제는 (1) 용융 가공시 용융된 중합체에 직접 혼합되는 부류; (2) 중합체 용액에 혼합되어 코팅

및 건조되는 부류; 또는 (3) 단량체에 용해 (용매의 존재 또는 부재 하에)된 후 중합되는 부류의 3가지 부류 중 하나에 속한다.

- <7> 공지의 정전기 방지제로는 유기 아민 및 아마이드, 지방산의 에스테르, 유기산, 폴리옥시에틸렌 유도체, 다가 알콜, 금속, 카본 블랙, 반도체, 및 다양한 유기 및 무기 염을 비롯한 광범위한 화합물 부류가 포함된다. 또한, 대부분 계면활성제이며, 이는 본래 중성 또는 이온성일 수 있다.
- <8> 다수의 저분자량 중성 정전기 방지 물질은 충분히 높은 증기압을 갖기 때문에, 고온에서는 증발을 통한 재료 손실이 발생하므로 고온 (예를 들어, 중합체 용융 가공)에서 사용하기에 적합하지 않다. 다수의 다른 중성 정전기 방지 물질은 중합체 용융 가공 또는 기타 고온 가공 조건에서 기능을 나타낼만큼 열 안정성이 충분하지 않다.
- <9> 다수의 비금속성 정전기 방지 물질은, 전하 소실을 위해 수분의 흡착 및 전도도에 의존하는 습윤제이다. 따라서, 대기 중의 습도가 낮은 경우에 이들의 효과는 통상 저하된다. 또한, 다수의 이들 정전기 방지제가 수용성이기 때문에, 재료를 수분에 노출 (예를 들어, 세척)시키면 용이하게 제거되므로 내구성이 좋지 않다.
- <10> 무기, 유기 및 플루오로유기 음이온의 금속염도 특정 중합체 조성물에서의 정전기 방지제로서 유용하다. 비용 및 독성의 관점에서, 그리고 알칼리 금속 양이온 (특히, 리튬)의 물에 대한 높은 친화도 때문에, 알칼리 금속염이 가장 통상적으로 사용된다. 그러나, 대부분의 금속염은 폴리프로필렌, 폴리에스테르 및 폴리카르보네이트와 같이 극성이 중간 내지 낮은 중합체와 상용성이 없다. 이러한 비상용성은 정전기 방지 물질의 성능을 부적절하게 하고(하거나), 물리적 성질을 허용불가능한 정도로 저하시키거나, 또는 마감 처리된 중합체 물품의 투명도를 허용불가능한 정도로 저하시킬 수 있다. 결국, 내부 정전기 방지제로서 금속염을 사용하는 것은, 일반적으로 극성이 높고(높거나) 친수성이 높은 중합체 매트릭스에 제한된다.
- <11> 따라서, 비용 효율적 방식으로 절연 물질에 양호한 정전기 방지 특성을 부여하며, 특히, 열 분해되거나 또는 가공 문제 또는 용융 결합을 일으키지 않으면서 내부 정전기 방지 용융 첨가제로서 사용할 수 있는 정전기 방지제에 대한 요구가 남아있다.
- <12> <발명의 요약>
- <13> 유리하게는, 본 발명은 양호한 정전기 방지 특성을 나타내고 용융 가공성인 정전기 방지제를 제공한다. 요약하면, 본 발명의 일면은 하나 이상의 중합체 염을 포함하는 정전기 방지제를 제공한다. 상기 염은 단일 암모늄 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 (POA) 잔기를 갖는 하나 이상의 양이온 및 플루오르화 음이온으로 구성된다. 양이온(들)은 하기 화학식 I을 갖는다.

화학식 I



<15> 식 중, POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m 과 R^3 을 갖는다. R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)이다. R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. y 는 1 내지 4의 정수이다.

<16> 플루오르화 음이온은 하기 화학식 1 및 2 중 하나를 갖는다.

화학식 1



화학식 2

- <18> $\text{O}_3\text{SR}_{f2}\text{SO}_3^-$
- <19> 식 중, R_f 는 독립적으로 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고, R_{f2} 는 독립적으로 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.
- <20> 또다른 면에서, 본 발명은 열가소성 중합체 및 열경화성 중합체용 중합체 용융 첨가제로서의 정전기 방지제를 제공한다. 정전기 방지제는 단일 암모늄 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 잔기를 갖는 하나 이상의 양이온 및 플루오르화 음이온으로 구성된 하나 이상의 중합체 염을 포함한다.
- <21> 양이온(들)은 하기 화학식 I을 갖는다.
- <22> <화학식 I>
- <23> $^+\text{N}[(\text{R}^1)_{4-y}][[\text{POA}]\text{R}^2]_y$
- <24> 식 중, POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{R}^3)\text{O})$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m 과 R^3 을 갖는다. R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)이다. R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. y 는 1 내지 4의 정수이다.
- <25> 플루오르화 음이온은 독립적으로 하기 화학식 1 및 2 중 하나를 갖는다.
- <26> <화학식 1>
- <27> R_fSO_3^-
- <28> <화학식 2>
- <29> $\text{O}_3\text{SR}_{f2}\text{SO}_3^-$
- <30> 식 중, R_f 는 독립적으로 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고, R_{f2} 는 독립적으로 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.
- <31> 또다른 면에서, 본 발명은 하나 이상의 중합체 염을 포함하는 정전기 방지제의 국소 적용을 제공한다. 상기 염은 단일 암모늄 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 잔기를 갖는 하나 이상의 양이온 및 플루오르화 음이온으로 구성된다.
- <32> 양이온(들)은 하기 화학식 I을 갖는다.
- <33> <화학식 I>
- <34> $^+\text{N}[(\text{R}^1)_{4-y}][[\text{POA}]\text{R}^2]_y$
- <35> 식 중, POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{R}^3)\text{O})$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m 과 R^3 을 갖는다. R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)이다. R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자 (예를

들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. y 는 1 내지 4의 정수이다.

<36> 플루오르화 음이온은 독립적으로 하기 화학식 1 및 2 중 하나를 갖는다.

<37> <화학식 1>

<38> $R_fSO_3^-$

<39> <화학식 2>

<40> $O_3SR_fSO_3^-$

<41> 식 중, R_f 는 독립적으로 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬 또는 플루오로아릴기이고, R_{f2} 는 독립적으로 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다.

<42> 본 발명의 다른 면은, 본 발명의 조성을 포함하는 섬유, 직물, 필름, 코팅물, 성형품 또는 블로운 물품; 예를 들어, 용융 첨가 또는 국소 처리에 의해 기관 또는 절연 물질에 정전기 방지 특성을 부여하는 방법; 본 발명의 정전기 방지제를 포함하는 국소 처리 조성물; 및 열가소성 중합체 중에 본 발명의 정전기 방지제를 포함하는 용융 블렌드를 제공한다.

발명의 상세한 설명

<43> 본 발명은 술포네이트 염 및 그의 정전기 방지제로서의 용도 및 조성물 중의 이들 정전기 방지제에 관한 것이다. 정전기 방지제 및 정전기 방지 물질은 본원에서 상호교환적으로 사용된다. 바람직하게는, 정전기 방지제는 이온 전도성, 유기 매질 중에서의 양호한 용해도, 양호한 안정성 및 양호한 취출성 (blooming)을 제공한다. 유리하게는, 본 발명의 염은 상기 특성을 모두 나타낸다. 또한, 본 발명의 염은 양호한 열 안정성을 갖고, 용융 첨가제로서 사용할 수 있으며, 낮은 습도에서 양호한 성능을 갖는다.

<44> 본 발명의 정전기 방지제를 첨가제 (내부 첨가제) 또는 코팅 또는 국소 처리제 (외부 정전기 방지 물질)로서 사용하여 중합체 또는 기타 절연 물질에 정전기 방지 특성을 부여할 수 있다. 통상적으로 절연 물질은 열가소성 또는 열경화성 중합체 (바람직하게는 열가소성 중합체)이고, 조성물은 성분의 블렌드 (바람직하게는 용융 블렌드)를 형성함으로써 제조할 수 있다. 특히, 본 발명은 단일 암모늄 중심을 갖는 폴리옥시알킬렌 치환된 4급 암모늄 양이온 및 하나 이상의 플루오르화 음이온을 함유하는 정전기 방지제 및 이들 정전기 방지제를 포함하는 조성물을 제공한다.

<45> 본원에서 "블렌드"는 1종 이상의 정전기 방지 물질과 1종 이상의 절연 물질 또는 절연 물질의 반응성 전구체와의 혼합물로서 정의된다.

<46> 본원에서 "국소 처리"는 1종 이상의 정전기 방지 물질이 처리가 수행된 절연 물질 또는 기관의 표면에, 통상적으로는 용매 또는 분산제 중에서 도포되는 것으로서 정의된다.

<47> 정전기 방지 물질

<48> 본 발명의 정전기 방지 물질로서 사용하기에 적합한 중합체 염은 하나 이상의 유기 중합체 암모늄 양이온 및 플루오르화 음이온으로 구성된다. 이들 염은 단독으로 또는 조합하여 정전기 방지제로서 사용할 수 있다.

<49> 폴리옥시알킬렌 암모늄 양이온

<50> 본 발명의 정전기 방지제는 중합체 염을 포함한다. 이 염은 4급 암모늄 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 (POA) 잔기를 갖는 하나 이상의 양이온, 바람직하게는 4급 암모늄 중심에 결합된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 잔기를 갖는 단일 양이온으로 구성된다.

<51> 양이온(들)은 하기 화학식 I을 갖는다.

<52> <화학식 I>

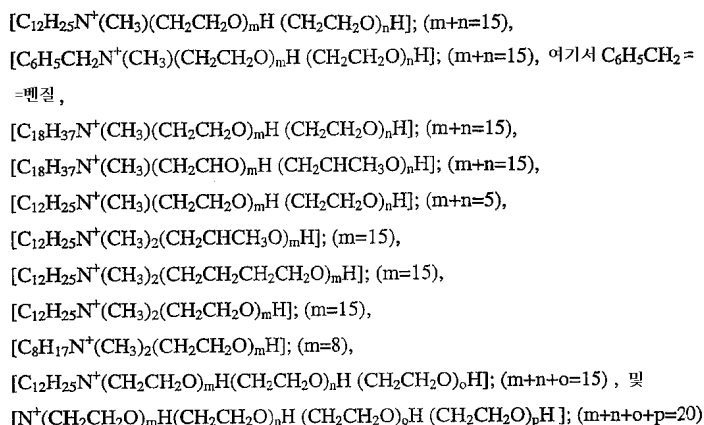
<53> $^+N[(R^1)_{4-y}][[POA]R^2]_y$

<54> 식 중, POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m 과 R^3 을 갖는다. R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)이다. R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. y 는 1 내지 4의 정수이다.

<55> R^1 은 1 내지 약 50개, 바람직하게는 1 내지 약 20개, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는다. R^2 는 수소이거나 또는 1 내지 약 20개, 바람직하게는 1 내지 약 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는다. R^3 은 수소이거나 또는 1 내지 약 10개, 바람직하게는 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는다.

<56> 이들 양이온의 합성법은 당업계에 공지되어 있고, 통상적으로 당업계에 공지된 방법을 사용하여 상응하는 4급 아민을 알킬화시키는 것을 포함한다. 또한, 이들 양이온의 대부분은 비플루오르화 유기 또는 무기 음이온의 염 형태로 상업적으로 입수가능하다.

<57> 양이온의 구체적 예로는,



<58>

<59> 가 포함되나 이에 제한되지는 않는다 (여기서 POA의 반복 단위의 개수는 근사값임).

<60> 플루오르화 음이온

<61> 본 발명의 플루오르화 음이온은 (유기 부분이) 완전히 플루오르화 (즉, 퍼플루오르화)되거나 또는 부분적으로 플루오르화된 알킬 또는 아릴 술포네이트이다. 바람직한 플루오르화 음이온은 고도로 플루오르화된 알칸술포네이트기 (즉, 퍼플루오로알칸술포네이트기) 또는 부분적으로 플루오르화된 알칸술포네이트기 (여기서, 플루오르가 결합하지 않은 탄소와 결합된 모든 치환기는 술포네이트기와 직접 결합한 탄소 원자 이외의 탄소 원자에 결합하며, 바람직하게는 플루오르가 결합하지 않은 탄소와 결합된 모든 치환기는 술포네이트기로부터 탄소 원자 2개를 초과하여 떨어진 탄소 원자에 결합함)를 포함하는 것이 있다.

<62> 바람직하게는, 플루오르화 음이온이 약 80 % 이상 플루오르화된 다 (즉, 음이온의 탄소-결합 치환기 중 약 80 % 이상이 플루오르 원자임). 보다 바람직하게는, 음이온이 퍼플루오르화된 다 (즉, 완전히 플루오르화되며, 모든 탄소-결합 치환기가 플루오르 원자임). 바람직한 퍼플루오르화 음이온을 비롯한 음이온은 하나 이상의 연쇄된 (즉, 사슬 내) 헤테로원자 또는 말단의 헤테로원자, 예를 들어 질소, 산소 또는 황을 함유할 수 있다 (예를 들어, SF_5 또는 SF_4).

<63> 일반적으로, 본 발명의 플루오르화 음이온은 하기 화학식 1 및 2 중 하나를 갖는다.

<64> <화학식 1>

- <65> $R_fSO_3^-$
- <66> <화학식 2>
- <67> $^-O_3SR_f2SO_3^-$
- <68> 식 중, R_f 는 독립적으로 퍼플루오로알킬, 플루오로알킬, 플루오로아릴기이다. R_f 는 시클릭 또는 아시클릭일 수 있다. 통상적으로, R_f 는 1 내지 약 12개, 바람직하게는 1 내지 약 8개, 보다 바람직하게는 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 포함한다. R_{f2} 는 독립적으로 퍼플루오로알킬렌, 플루오로알킬렌 또는 플루오로아릴렌기이다. R_{f2} 는 1 내지 약 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함한다. R_{f2} 도 시클릭 또는 아시클릭일 수 있다. 플루오로아릴은 수소 원자의 일부 또는 전부가 플루오르 원자 또는 퍼플루오로알킬기로 치환된 방향족 고리이다.
- <69> 본 발명의 플루오르화 음이온의 대표적 예로는, 퍼플루오로알칸술포네이트, 예를 들어 $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_6F_{13}SO_3^-$, $C_8F_{17}SO_3^-$ 및 시클로- $C_6F_{11}SO_3^-$; 플루오로아릴술포네이트, 예를 들어 $4-CF_3-C_6H_4SO_3^-$, $3,5-(CF_3)_2C_6H_3SO_3^-$ 및 $C_6F_5SO_3^-$; 헤테로원자 함유 플루오로알칸술포네이트, 예를 들어 $CF_3OCF_2CF_2SO_3^-$, $(CF_3)_2NCF_2CF_2SO_3^-$ 및 $SF_5CF_2CF_2SO_3^-$; 및 이관능성 플루오로알칸술포네이트 또는 플루오로아릴술포네이트, 예를 들어 $^-O_3S(CF_2)_3SO_3^-$, $^-O_3S(CF_2)_4SO_3^-$, $^-O_3S(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_3^-$, $^-O_3SC_6F_4SO_3^-$ 및 $^-O_3SCF_2CF_2N(CF_2CF_2)_2NCF_2CF_2SO_3^-$ 가 포함되나 이에 제한되지는 않는다.
- <70> 플루오르화 음이온은 당업계에 공지된 표준 방법으로 제조할 수 있다. 상기 방법은 본원에 참고로서 인용된 미국 특허 제5,176,943호 (Wou), 동 제4,582,781호 (Chen et al.), 동 제3,476,753호 (Hanson) 및 동 제2,732,398호 (Brice et al.) (술포네이트 전구체); 및 미국 특허 제5,514,493호 (Waddell et al) (플루오로 화합물기 내에 연쇄된 산소 또는 질소를 갖는 술포네이트 전구체)에 기재된 음이온 전구체 제조 방법을 포함한다. 플루오르화 음이온은 일관능성 또는 다관능성, 예를 들어 이관능성 또는 삼관능성 등일 수 있다 (즉, 하나 이상의 술포네이트기를 함유할 수 있음). 플루오르화 음이온은 바람직하게는 일관능성 또는 이관능성이고, 보다 바람직하게는 일관능성이다.
- <71> 정전기 방지제
- <72> 정전기 방지 물질은 주변 조건에서 고체 또는 액체일 수 있다.
- <73> 중합체 용융 첨가제로서 사용하기 위해, 바람직하게는 본 발명의 정전기 방지 물질은 약 240 °C 이상 (보다 바람직하게는 약 280 °C 이상)의 온도에서 안정하다. 또한, 중합체 용융 첨가제 용도를 위해, 바람직하게는 정전기 방지 물질은 용융 가공 온도에서 절연 물질과 혼화성이다. (즉, 정전기 방지 물질의 열 분해 온도 (즉, 시험 방법 I에 기재된 열질량 분석 (TGA; thermal gravimetric analysis)을 이용하여 분석시 5 % 이상의 중량 손실이 발생하는 온도)가 상기 온도를 초과하는 것이 바람직하다.
- <74> 본 발명의 정전기 방지 물질은 하기 화학식 II을 갖는다.
- 화학식 II**
- <75> $[^+N(R^1)_{4-y}][[POA]R^2]_y[X^-]$
- <76> 식 중, POA는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 교호 공중합체이며, 화학식 $((CH_2)_mCH(R^3)O)_n$ 로 표시되는 2 내지 50개의 단위를 포함하되, 각 단위는 독립적으로 1 내지 4의 정수인 m과 R^3 을 갖는다. R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬기 (즉, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)이다. R^1 은 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. R^2 는 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 헤테로원자 (예를

들어, 황, 질소, 산소, 염소, 브롬 또는 불소)를 임의로 함유하는 알킬기, 지환족기, 아릴기, 알크지환족기, 아릴지환족기 또는 지환족아릴기이다. y는 1 내지 4의 정수이고, u는 1 내지 2의 정수이다. X는 상기 화학식 1 또는 2에 나타낸 플루오르화 음이온이다. 플루오르화 음이온이 일관능성인 경우에는 u가 1이고, 플루오르화 음이온이 이관능성인 경우에는 u가 2이다.

<77> 본 발명의 정전기 방지 물질은 당업계에 공지된 이온 교환 또는 복분해 반응에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 전구체 암모늄 염을 수용액 중에서 플루오르화 술포네이트 음이온의 염 또는 산과 조합할 수 있다. 조합시, 목적한 생성물 (플루오르화 술포네이트 음이온의 암모늄 염)을 (액체 또는 고체로서) 분리하거나, 또는 유기 용매 (예를 들어, 메틸렌 클로라이드) 중으로 우세하게 추출할 수 있다. 생성물을 여과 또는 액체/액체상 분리에 의해 분리할 수 있고, 그 후 물로 세척하여 부산물 산 또는 염 (존재하는 경우)을 완전히 제거할 수 있고, 그 후 진공 하에 완전히 건조시켜 모든 휘발 물질 (물 및 유기 용매 (존재하는 경우)를 포함함)을 제거할 수 있다. 물 대신에 유기 용매 (예를 들어, 아세토니트릴) 중에서 유사한 복분해 반응을 수행할 수 있고, 이런 경우 일반적으로 부산물 염이 우세하게 침전되면서, 목적한 생성물 염은 유기 용매 중에 용해되어 남아 있다 (이로부터 표준 실험 기술을 사용하여 분리할 수 있음).

<78> 유용한 정전기 방지 물질의 대표적 예로는,

$[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m+n=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$),
 $[C_6H_5CH_2N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$), 여기서
 $C_6H_5CH_2=$ 벤질,
 $[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m+n=15$),
 $[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$),
 $[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2CHO)_mH(CH_2CHCH_3O)_nH][^-\text{O}_3SC_4F_9]$; ($m+n=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m+n=5$),
 $[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2O)_mH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2O)_mH][^-\text{O}_3SC_4F_9]$; ($m=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2CHCH_3O)_mH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_mH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2O)_mH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m=15$)
 $[C_8H_{17}N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2O)_mH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m=8$)
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_oH][^-\text{O}_3SCF_3]$; ($m+n+o=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_oH][^-\text{O}_3SC_4F_9]$; ($m+n+o=15$),
 $[N^+(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_oH(CH_2CH_2O)_pH][^-\text{O}_3SCF_3]$;
($m+n+o+p=20$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH_2][^-\text{O}_3SCF_2CF_2CF_2SO_3^-]$; ($m+n=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH_2][^-\text{O}_3SCF_2CF_2N(CF_2CF_2)_2NCF_2CF_2SO_3^-]$; ($m+n=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SC_6H_4CF_3]$; ($m+n=15$),
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-\text{O}_3SC_6F_5]$; ($m+n=15$) 및
 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH_2][^-\text{O}_3SC_6F_4SO_3^-]$; ($m+n=15$)

<79>

<80> 가 포함되나 이에 제한되지는 않는다 (여기서 POA의 반복 단위의 개수는 근사값임).

<81> 절연 물질

<82> 본 발명의 정전기 방지제는, 이 정전기 방지제가 코팅 및(또는) 절연 물질과 상용성이 있다면, 코팅 조성물 중에 사용되거나 각종 절연 물질과 함께 사용 (즉, 절연 물질에 직접 코팅됨)될 수 있다. 따라서, 정전기 방지제는 정전기 방지 물질로서 잘 기능하고, 코팅 및(또는) 절연 물질의 다른 성질에 악영향을 주지 않는 것이 바람직하다.

<83> 본 발명의 정전기 방지제는 코팅 중의 고체를 기준으로 통상 약 0.1 내지 약 50 중량%의 정전기 방지용 코팅이다.

<84> 본 발명의 정전기 방지제를 포함하는 정전기 방지용 코팅은 수성 용매 또는 유기 용매 (결합제 용액 포함)로부

터 x-선 필름, x-선 스크린, 직물, 섬유, 전자 부품, 전자 패키징, 콤팩트 디스크, 성형품 또는 블로운 물품 (예를 들어, 외과용 가운) 등을 비롯한 다양한 절연 물질에 도포될 수 있다. 용매의 선택은 절연 물질의 종류에 따라 달라진다.

- <85> 국소 처리에 적합한 절연 물질은 표면 및 벌크 전도도가 비교적 낮고 정전하 증감 경향이 있는 물질을 포함한다. 이러한 물질로는 성질이 유기 또는 무기일 수 있는 합성 중합체 및 천연 중합체 (또는, 그의 반응성 전구체, 예를 들어 일관능성 또는 다관능성 단량체 또는 다량체) 둘 다가 포함되며, 또한 세라믹, 유리, 및 세라믹/중합체 복합체, 세라머 (ceramer), 또는 이들의 반응성 전구체도 포함된다.
- <86> 본 발명의 정전기 방지제와 블렌딩되기에 적합한 절연 물질은 열가소성 중합체, 열경화성 중합체, 세라머, 또는 이들의 반응성 전구체를 포함한다.
- <87> 적합한 합성 중합체 (열가소성 또는 열경화성일 수 있음)로는 폴리(비닐 클로라이드), 폴리에틸렌 (고밀도, 저밀도, 초저밀도), 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리스티렌과 같은 일용품 플라스틱; 폴리에스테르 (폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 포함), 폴리아미드 (지방족, 무정형, 방향족), 폴리카르보네이트 (예를 들어, 비스페놀 A로부터 유도된 것과 같은 방향족 폴리카르보네이트), 폴리옥시메틸렌, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 (예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트)), 일부 개질된 폴리스티렌 (예를 들어, 스티렌-아크릴로니트릴 (SAN) 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 공중합체), 고-내충격 폴리스티렌 (SB), 플루오로플라스틱, 및 폴리(페닐렌 옥시드)-폴리스티렌 및 폴리카르보네이트-ABS 등의 블렌드와 같은 공학용 플라스틱; 액정 중합체 (LCP), 폴리에테르케톤 (PEK), 폴리술폰, 폴리이미드 및 폴리에테르이미드와 같은 고성능 플라스틱; 알키드 수지, 페놀계 수지, 아미노 수지 (예를 들어, 멜라민 및 우레아 수지), 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 (소위 비닐 에스테르 포함), 폴리우레탄, 알릴 화합물 (예를 들어, 알릴디글리콜카르보네이트로부터 유도된 중합체), 플루오로엘라스토머, 및 폴리아크릴레이트와 같은 열경화성 중합체; 및 이들의 블렌드가 있다. 적합한 천연 중합체로는 비단, 양모 및 가죽과 같은 단백질성 물질, 및 셀룰로스 물질이 있다.
- <88> 상기 기재된 것을 포함하는 열가소성 및 열경화성 중합체가 바람직한 절연 물질인데, 이는 이들 중합체가 정전기 방지 물질로 국소 처리될 수 있거나 그와 (벌크로) 조합되어 블렌드를 형성할 수 있기 때문이다. 열가소성 중합체로의 정전기 방지 물질의 용융 가공은 유해한 용매 및 VOC의 사용을 제거하기 때문에 바람직하다. 바람직하게는, 열가소성 중합체는 승온에서, 예를 들어 약 150℃ 초과 (보다 바람직하게는 약 240 ℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 280 ℃ 초과)에서 용융 가공성이다. 바람직한 열가소성 중합체는, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 공중합체 (예를 들어, 폴리(에틸렌-부텐) 및 폴리(에틸렌-옥텐)), 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리술폰, 폴리스티렌, ABS 공중합체, 폴리아미드, 플루오로엘라스토머, 및 이들의 블렌드를 포함한다. 더욱 바람직한 것은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌-옥텐), 폴리우레탄, 폴리카르보네이트 및 이들의 블렌드이고, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리(에틸렌-옥텐), 폴리(에틸렌-부텐), 폴리우레탄 및 이들의 블렌드가 가장 바람직하다.
- <89> 또한, 정전기 방지제는 단량체, 경화성 다량체 또는 경화성 중합체와 블렌딩된 후에 중합 또는 경화되어, 정전기 방지 물질을 함유하는 가교된 열경화성 중합체를 형성할 수 있다. 바람직한 열경화성 중합체로는 폴리우레탄, 에폭시 수지 및 불포화 폴리에스테르가 있다.
- <90> 또한, 본 발명의 정전기 방지제는 딥 (dip) 코팅, 분무 코팅, 스월 (swirl) 코팅, 스핀 코팅, 압출 깔대기 (extrusion hopper) 코팅, 커튼 (curtain) 코팅, 그라비아 (gravure) 코팅, 에어 나이프 (air knife) 코팅 등과 같은 당업계에 공지된 기술을 이용하여 절연 물질에 추가로 도포될 수 있다. 코팅 두께는 절연 물질의 기능에 따라 달라진다.
- <91> 조성물의 제조 및 용도
- <92> 바람직하게는, 본 발명의 정전기 방지 물질은 (a) 1종 이상의 정전기 방지 물질과 1종 이상의 열가소성 중합체를 (임의로는 다른 첨가제와 함께) 조합한 후, 생성된 조합물을 용융 가공함으로써; 또는 (b) 1종 이상의 정전기 방지 물질과 1종 이상의 열경화성 중합체나 세라머 또는 그의 반응성 전구체를 (임의로는 다른 첨가제와 함께) 조합한 후, 생성된 조합물을 임의로는 가열 또는 화학선 조사와 함께 경화시킴으로써 제조할 수 있다. 조성물을 제조하기 위한 다른 공정으로는, 예를 들어 (c) 1종 이상의 정전기 방지 물질을 포함하는 처리 조성물을 1종 이상의 절연 물질의 하나 이상의 표면 중 적어도 일부분에 도포하는 방법; (d) 1종 이상의 용매 중에 1종 이상의 정전기 방지제 및 1종 이상의 절연 물질을 용해시킨 후, 생성된 용액을 캐스팅 또는 코팅하고, 임의로는

가열하며 용매를 증발시키는 방법; 및 (e) 1종 이상의 정전기 방지 물질과 1종 이상의 단량체를 (임의로는 용매를 포함한 다른 첨가제와 함께) 조합한 후, 임의로는 가열하거나 화학선을 조사하며 단량체를 중합시키는 방법 이 있다.

<93> 용융 가공에 의해 용융 블렌드를 형성하기 위해, 정전기 방지 물질(들)은 예를 들어, 펠렛화 또는 분말화 중합체와 친밀하게 혼합된 후, 성형, 펠트블로운 공정, 용융 방사 또는 용융 압출과 같은 공지된 방법에 의해 용융 가공될 수 있다. 정전기 방지 물질(들)은 중합체와 직접 혼합될 수도, 또는 중합체 중 정전기 방지 물질(들)의 "마스터 배치 (master batch)" (농축액) 형태로 중합체와 혼합될 수도 있다. 필요한 경우, 정전기 방지 물질(들)의 유기 용액은 분말 또는 펠렛화 중합체와 혼합된 후, 건조 (용매 제거를 위함)되고나서 용융 가공될 수 있다. 별법으로, 정전기 방지 물질(들)은 용융 중합체 스트림에 주입되어, 섬유 또는 필름으로 압출되거나 물품으로 성형되기 직전에 블렌드를 형성할 수 있다.

<94> 용융 가공 후에, 어닐링 (annealing) 단계를 수행하여 정전기 방지 특성을 증진시킬 수 있다. 이 어닐링 단계에 더하여, 또는 그 대신에, (예를 들어, 필름 또는 섬유의 형태로) 용융 가공된 조합물은 2개의 가열 롤 사이에서 (2개 중 하나 또는 둘 다가 패턴 형성될 수 있음) 엠보싱될 수도 있다. 어닐링 단계는 통상 중합체의 용점 미만에서 (예를 들어, 폴리아미드의 경우, 약 100 내지 220℃에서 약 30 초 내지 약 5 분의 기간 동안) 수행된다. 일부 경우, 수분의 존재가 수득될 정전기 방지 특성을 위해 필수적인 것은 아니지만, 이는 정전기 방지 물질(들)의 효과를 향상시킬 수 있다.

<95> 정전기 방지 물질(들)은 특정한 용도에 있어 원하는 정전기 방지 및 반발 특성을 달성하기에 충분한 양으로 열가소성 또는 열경화성 중합체에 (또는 다른 절연 물질에) 첨가될 수 있다. 이러한 양은 실험적으로 결정될 수 있고, 중합체 (또는 다른 절연 물질)의 특성을 손상시키지 않으면서 정전기 방지 특성을 달성하기 위해 필요에 따라 조정될 수 있다. 일반적으로, 정전기 방지 물질(들)은 중합체 (또는 다른 절연 물질)의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 50 중량% (바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.75 내지 약 2.0 중량%)의 양으로 첨가될 수 있다.

<96> 절연 물질의 국소 처리에 있어서, 정전기 방지 물질(들)은 단독으로 사용될 수도, 또는 수성 현탁액, 수성 에멀전 또는 수용액의 형태로, 또는 유기 용매 (또는 유기 용매/물)의 용액, 현탁액 또는 에멀전으로서 사용될 수도 있다. 유용한 유기 용매로는 염소화 탄화수소, 알콜 (예를 들어, 이소프로필 알콜), 에스테르, 케톤 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤), 및 이들의 혼합물이 있다. 일반적으로 용매는 (성분들의 총 중량을 기준으로) 약 0.1 내지 약 50 중량%, 또는 심지어 약 90 중량%까지의 비휘발성 고체를 함유할 수 있다. 수성 현탁액, 수성 에멀전 또는 수용액이 일반적으로 바람직하며, 일반적으로 (성분들의 총 중량을 기준으로) 약 0.1 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%의 비휘발성 고체를 함유할 수 있다. 그러나 별법으로, 국소 처리는 액체인 정전기 방지 물질을 하나 이상 포함하는 국소 처리 조성물을 (하나 이상의 절연 물질의 하나 이상의 표면 중 적어도 일부분에) 사용 또는 처리 온도에서 도포함으로써 수행될 수도 있다. 이 국소 처리 공정은 용매의 첨가없이 순수한 액체 정전기 방지 물질(들)의 사용을 수반할 수 있으며, 따라서 정전기 방지 물질(들)의 유기 용매 용액을 사용하는 것보다 환경적 견지에서 바람직하다.

<97> 정전기 방지 물질(들)을 포함하는 국소 처리 조성물은, 예를 들어 분무, 패딩 (padding), 침지, 롤 코팅, 브러싱 또는 배출 (exhaustion)과 같은 표준 방법에 의해 (임의로는, 그 후에 처리된 물질을 건조시켜 임의의 잔여물 또는 용매를 제거함) 절연 물질에 도포될 수 있다. 이 물질은 성형품 또는 블로운 물품, 시이트, 섬유 (그 자체로, 또는 응집된 형태, 예컨대 방사 (yarn), 토우 (tow), 웹 (web) 또는 조방사 (roving)의 형태로, 또는 카펫과 같은 직물의 형태로), 직포 및 부직포, 필름 등과 같은 형태일 수 있다.

<98> 국소 처리 조성물은 특정한 용도에 있어 원하는 정전기 방지 특성을 달성하기에 충분한 양으로 도포될 수 있다. 이러한 양은 실험적으로 결정될 수 있고, 절연 물질의 특성을 손상시키지 않으면서 정전기 방지 특성을 달성하기 위해 필요에 따라 조정될 수 있다.

<99> 임의의 다양한 구조물이 본 발명의 조성물로부터 제조될 수 있고, 이들 구조물은 다소간의 정전기 방지 특성이 요구되는 임의의 용도에 유용하다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 필름 및 성형품 또는 블로운 물품 뿐만 아니라, 직포 및 부직포를 제조하기 위해 사용될 수 있는 섬유 (예를 들어, 미세섬유를 비롯한 펠트-블로운 또는 펠트-스핀 섬유)를 제조하는 데도 사용될 수 있다. 이들 필름, 성형품 또는 블로운 물품, 섬유, 및 직물은 다양한 환경 조건 하에서 정전기 방지 특성을 나타내고, 다양한 용도로 사용될 수 있다.

<100> 예를 들어, 본 발명의 조성물을 포함하는 성형품은 표준 방법 (예를 들어, 고온 사출 성형)에 의해 제조될 수

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

<101> 본 발명의 조성물을 포함하는 섬유는 의학용 직물의 제조 등에 사용될 수 있는 직포 및 부직포, 의학용 및 산업용 의복, 의류 제조에 사용하기 위한 직물, 용단 또는 카펫과 같은 가정용 비품, 및 화학 공정 필터 또는 호흡 장치와 같은 여과 매체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 부직 웹 또는 직물은 펠트-블로운 또는 스펠본드 웹을 제조하는 데 사용되는 공정에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers," Indus. Eng'g Chem. 48, 1342 (1956)] 또는 [Wente et al., "Manufacture of Superfine Organic Fibers," Naval Research Laboratories Report No. 4364 (1954)]에 기재된 것과 유사한 공정을 이용할 수 있다. 부직포로부터 제조된 다층 구조는, 의학용 직물과 같은 광범위한 산업적 및 상업적 효용을 누리고 있다. 이러한 다층 구조의 구성 층은 최종 용도의 원하는 특성에 따라 다르게 구성될 수 있으며, 이 구조물은 본원에 참고로서 인용된 미국 특허 제5,145,727호 (Potts et al.) 및 제5,149,576호 (Potts et al.)에 기재된 바와 같이 펠트-블로운 및 스펠본드 웹 2층 이상을 다수의 유용한 조합으로 포함할 수 있다.

<102> 또한, 본 발명의 정전기 방지 물질(들)은 코팅 (예를 들어, 중합체 또는 세라믹 코팅)에 대한 첨가제로서 유용할 수 있다. 이러한 코팅은 사진 산업에 사용되거나, 광학 또는 자기 기록 매체용 보호 코팅으로서 사용될 수 있다.

<103> 필요한 경우, 본 발명의 조성물은 당업계에서 통상적으로 사용되는 종래의 첨가제, 예를 들어 염료, 안료, 산화 방지제, 자외선 안정화제, 난연제, 계면활성제, 가소제, 점성 부여제, 충전제 및 이들의 혼합물을 하나 이상 함유할 수 있다. 특히, 성능 증진제 (예를 들어, 폴리부틸렌과 같은 중합체)를 이용하여, 용융 첨가 폴리올레핀 사용시의 정전기 방지 특성을 향상시킬 수 있다.

실시예

<104> 본 발명은 하기 비제한적인 실시예 및 시험 방법을 참조로 추가 설명될 것이다. 모든 부, % 및 비율은 달리 특정되지 않는 한 중량 기준이다.

표 1

성분들의 표		
성분	설명	시판 회사/제법
디메틸 술페이트	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$	시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, Wisconsin)
에토쿼드 (ETHOQUAD, 상표명) C/25	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}^-\text{Cl}]$ (m+n=15), 물 중 약 95 % 고체	악조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨 (Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, Illinois)
에토쿼드 (상표명) 18/25	$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}^-\text{Cl}]$ (m+n=15), 물 중 약 95 % 고체	악조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨
에토쿼드 (상표명) C/15	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ (m+n=15)	악조 노벨 서피스 케미스트리 엘엘씨
HQ-115 (상표명)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	미네소타 마이닝 앤드 메뉴팩처링 컴퍼니 (Minnesota Mining and Manufacturing Company, (3M), St. Paul, MN)
이소프로필 알콜	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	시그마-알드리치
리튬 노나플레이트	리튬 노나플루오로부탄술포네이트	3M

리튬 트리플레이트	리튬 트리플루오로메탄술포네이트 (FC 122)	3M
MEK	메틸 에틸 케톤; 2-부타논; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	시그마-알드리치
메틸렌 클로라이드	디클로로메탄; CH_2Cl_2	시그마-알드리치
NaHCO_3	탄산수소나트륨	시그마-알드리치
PE6806	용융 유동 지수가 105인 아스폰 (ASPUN, 상표명) 6806 폴리에틸렌	다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Co., Midland, Michigan)
PP3960	용융 유동 지수가 약 400인 피나 (FINA, 상표명) 3960 폴리프로필렌	피나 오일 앤드 케미칼 컴퍼니 (FINA Oil & Chemical Co., LaPorte, Texas)
PS440-200	모르탄 (MORTHANE, 상표명) PS440-200 우레탄	모르톤 티오클 코퍼레이션 (Morton Thiokol Corp., Chicago, Illinois)

<106> **시험 방법**

<107> **시험 방법 I - 열질량 분석 (TGA)**

<108> 각 염의 열 분해는 퍼킨엘머 인스트루먼트 (Perkin-Elmer Instruments, Norwalk, CT)에서 제조한 퍼킨엘머 열 질량 분석기 TGA 7을 이용하여 1 분 당 10 °C의 온도 경사로 불활성 질소 분위기 하에서 열질량 분석 (TGA)에 의해 측정하였다.

<109> **시험 방법 II - 정전하 소실 시험**

<110> 부직포, 필름 및 성형 시이트의 정전하 소실 특성은 이 방법을 이용하여 측정하였다. 시험 물질을 9 cm × 12 cm 샘플로 절단하고, 상대 습도 (RH) 약 10 %, 25 % 및 50 %로 12 시간 이상 상태조절하였다. 상기 물질을 22 내지 25 °C의 온도 범위에서 시험하였다. 정전하 소실 시간은 ETS 모델 406C 정전하 소실 시험 유닛 (ETS Model 406C Static Decay Test Unit; 일렉트로-테크 시스템즈, 인크. (Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, PA)에서 제조)을 이용하여 연방 시험 방법 표준 10113의 방법 4046 ("Antistatic Properties of Materials")에 따라 측정하였다. 이 장치는 고전압 (5000 V)을 이용하여 편평한 시험 물질의 표면에 최초 정전하 (평균 유도 정전기 전하; Average Induced Electrostatic Charge)을 유도하고, 전기장 계량기는 5000 V로부터 (또는 정전기 전하가 유도된 어떤 전압으로부터) 최초 유도된 전하의 10 %로 표면 전압이 붕괴되는 시간을 관찰한다. 이것이 정전하 소실 시간이다. 정전하 소실 시간이 짧을수록, 시험 물질의 정전기 방지 특성은 더 우수한 것이다. 본 발명에서 기록된 모든 정전하 소실 시간의 값은 3회 이상의 개별 측정치에 대한 평균 (평균 정전기 붕괴율; Average Static Decay Rate)이다. 60초를 초과하는 것으로 기록된 값은, 시험된 샘플이 표면 전도에 의해 제거될 수 없는 최초 정전하를 보유하여 정전기 방지 특성이 없음을 의미한다. 시험된 샘플이 약 3000 V 이상의 전하를 수용하지 못하는 경우, 이는 정전기 방지 특성이 있을만큼 충분히 대전된 것으로 간주하지 않았다. 상대 습도가 감소되는 순서로 샘플을 시험하였다. 평균 정전기 붕괴율의 값이 60을 초과하는 것으로 기록되면, 보다 낮은 상대 습도로 상태조절된 샘플의 시험은 중단하였다.

<111> **시험 방법 III - 표면 내성 시험**

<112> 표면 내성 시험은 ASTM 표준 D-257 ("D.C. Resistance or Conductance of Insulating Materials")의 절차에 따라 수행하였다. 표면 내성은 모델 803B 프로브가 설치된 ETS 모델 872 광범위 내성 측정기 (일렉트로-테크 시스템즈, 인크. (Glenside, PA))를 이용하여 상기 조건 하에서 측정하였다. 이 장치는 2개의 동심원 고리 전극을 따라 10 V의 외부 전압을 인가하여 $0\text{hm}/\text{cm}^2$ 으로 관독되는 표면 내성을 제공한다. 측정은 22.2 °C에서 수행하였고, 상대 습도는 27 %였다.

<113> **정전하 소실 시험을 위한 정전기 방지 물질의 제조 및 특성화**

<114> **정전기 방지 물질 1:**

- <115> $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-OSO_2CF_3]$ ($m+n=15$)의 제조
- <116> 기계적 교반기가 구비된 1 L 플라스크에 리튬 트리플레이트 (45.18 g)와 물 120.0 mL의 72 % 수용액을 충전하였다. 이 교반된 용액에, 에토쿼드 (ETHOQUAD) (상표명) C/25 200.0 g을 적하 깔대기를 통해 7 분에 걸쳐 가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 1.5 시간 동안 교반하고, 분리 깔대기에 옮기고, 메틸렌 클로라이드(400 mL)를 가하여 목적하는 생성물을 추출하였다. 메틸렌 클로라이드 유기상을 물(150 mL)로 세척하였다. 유기상을 1 L 둥근 바닥에 수거하고, 흡인기 감압 하에 60 °C에서 1 시간 동안 그 후 흡인기 감압 하에 110 °C에서 1 시간 동안 농축시켜 갈색 점성 생성물 205.2 g (96 % 수율)을 얻었다. 이 생성물은 1H 및 ^{13}C NMR에 의해 그리고 열질량 분석 (10 °C/분의 열 경사율에서 실온 내지 분해)에 의해 특성화하였다.
- <117> 정전기 방지 물질 2:
- <118> $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-O_3SC_4F_9]$ ($m+n=15$)의 제조
- <119> 정전기 방지 물질 2는, 1 L 플라스크에 30.6 g의 리튬 노나플레이트 및 125.0 g의 물을 충전하고 95.89 g의 에토쿼드 (상표명) C/25를 15 분에 걸쳐 첨가한 후에 200 g의 메틸렌 클로라이드로 추출하는 것을 제외하고는 정전기 방지 물질 1의 제조와 유사한 방식으로 제조하였다. 유기상은 109.96 g (93 % 수율) 생성물의 수율을 생성하였으며, 이를 1H 및 ^{13}C NMR과 열질량 분석에 의해 특성화하였다.
- <120> 정전기 방지 물질 3:
- <121> $[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-O_3SCF_3]$ ($m+n=15$)의 제조
- <122> 정전기 방지 물질 3은, 1 L 플라스크에 13.43 g의 72 % 리튬 트리플레이트 수용액 및 125 g의 물을 충전하고 65 g의 에토쿼드 (상표명) 18/25를 15 분에 걸쳐 첨가한 후에 200 g의 메틸렌 클로라이드로 추출하는 것을 제외하고는 정전기 방지 물질 1의 제조와 유사한 방식으로 제조하였다. 유기상은 63.77 g (92.8 % 수율) 생성물의 수율을 생성하였으며, 이를 1H 및 ^{13}C NMR과 열질량 분석에 의해 특성화하였다.
- <123> 정전기 방지 물질 4:
- <124> $[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-O_3SC_4F_9]$ ($m+n=15$)의 제조
- <125> 정전기 방지 물질 4는, 1 L 플라스크에 18.97 g의 리튬 노나플레이트 및 125.0 g의 물을 충전하고 65 g의 에토쿼드 (상표명) 18/25를 17 분에 걸쳐 첨가한 후에 200 g의 메틸렌 클로라이드로 추출하는 것을 제외하고는 정전기 방지 물질 1의 제조와 유사한 방식으로 제조하였다. 유기상은 72.61 g (93.1 % 수율) 생성물의 수율을 생성하였으며, 이를 1H 및 ^{13}C NMR과 열질량 분석에 의해 특성화하였다.
- <126> 정전기 방지 물질 5:
- <127> $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-O_3SCF_3]$ ($m+n=5$)의 제조
- <128> 에토멘 (ETHOMEEN, 상표명) C/15 (100 g)을 기계적 교반기가 구비된 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 $NaHCO_3$ (3 g)과 함께 충전하였다. 플라스크를 수 분 동안 질소로 퍼징하고, 실리콘 오일조에 배치하고, 110 °C로 가열하였다. 디메틸술페이트 (30.76 g)을 110 °C (+/-3 °C)의 온도를 유지하는 속도로 적하 깔대기를 통해 둥근 바닥 플라스크에 가하였다. 반응물을 밤새 교반하여 최종적으로 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-O_3SOCH_3]$ ($m+n=5$)을 생성하였다.
- <129> 정전기 방지 물질 5는, 500 mL 플라스크에 65 g의 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-O_3SOCH_3]$ ($m+n=5$), 18.88 g의 이소프로필 알콜 및 60.9 g의 물을 충전하고 26.22 g의 리튬 트리플레이트 (MW 216.67)을 가한 것을 제외하고는 정전기 방지 물질 1의 제조와 유사한 방식으로 제조하였다. 그 후, 혼합물을 100 g의 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 60.9 mL의 물로 세척하였다. 유기상은 59.95 g (86.1 % 수율) 생성물의 수율을 생성하였으며, 이를 1H 및 ^{13}C NMR과 열질량 분석에 의해 특성화하였다.

<130> 에토퀴드 (상표명) C/25 및 에토퀴드 (상표명) 18/25 샘플 각각을 증류 헤드가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 넣어 건조시키고, 샘플 버블링이 멈출때까지 흡인 기 압력 하에 약 1 시간 동안 150 °C로 가열하였다. 이들 탈수 샘플을 TGA 분석하였다.

표 2

열질량 분석 데이터

정전기 방지 물질	소정 온도 (°C)에서의 잔류 중량(%)			
	200°C	240°C	280°C	320°C
정전기 방지 물질 1	99.5	98.9	98.4	93.4
정전기 방지 물질 2	99.9	99.9	99.5	93.0
정전기 방지 물질 3	99.2	98.5	97.8	95.8
정전기 방지 물질 4	99.3	98.7	98.2	96.5
정전기 방지 물질 5	99.6	98.7	95.3	87.8
에토퀴드(상표명) C/25	97.2	89.4	85.9	81.8
에토퀴드(상표명) 18/25	97.6	90.8	85.5	82.0

<131>

<132> 염화 반대이온을 갖는 탈수 에토퀴드 (상표명) C/25와 비교했을 때, 정전기 방지 물질 1 및 2 (플루오로화합 반대이온을 갖는 것 외에는 에토퀴드 (상표명) C/25와 동일한 암모늄 양이온을 가짐)는 200 내지 320 °C의 가공 범위에 걸쳐 에토퀴드 (상표명) C/25에 비해 중량 손실이 적었다. 마찬가지로, 탈수 에토퀴드 (상표명) 18/25 (염화 반대이온을 가짐)와 비교했을 때, 정전기 방지 물질 3 및 4 (플루오로화합 반대이온을 갖는 것 외에는 에토퀴드 (상표명) 18/25와 동일한 암모늄 양이온을 가짐)는 200 내지 320 °C의 가공 범위에 걸쳐 에토퀴드 (상표명) 18/25에 비해 중량 손실이 적었다. 본 발명의 조성물의 높은 열 안정성은 그의 가공성을 향상시키고 휘발 물질에 대한 노출을 최소화시켰다.

<133>

부직포 샘플의 일반적인 제법

<134>

하기 기재되는 부직포 열가소성 샘플을, 25.4 cm 다이가 구비된 1.9 센티미터 (cm) 브라벤더 (Brabender) 압출기 (씨.더블유. 브라벤더 (C.W. Brabender), Hackensack, NJ) 상에서 직경이 약 10 μ m 미만인 블로운 미세섬유로 제조하였다 (문헌 [Wente, Van A., "Superfine Thermoplastic Fibers", Industrial and Eng. Chemistry, Vol. 48, No. 8, 1956, pp. 1342-1345] 및 [Naval Research Laboratory Report 111437, April. 15, 1954]에 기재됨). PP3960 샘플의 경우, 제1 압출기 대역은 160 °C로 설정하였고, 다른 모든 대역은 270 °C로 설정하였다. 다이 공기 온도는 275 °C로 설정하였고, 용융 온도는 279 °C로 기록되었다. PS440-200 샘플의 경우, 제1 압출기 대역은 162 °C로 설정하였고, 다른 모든 대역은 232 °C로 설정하였다. 다이 공기 온도는 230 °C로 설정하였고, 용융 온도는 230 °C로 기록되었다. PE6806 샘플의 경우, 제1 압출기 대역은 145 °C로 설정하였고, 다른 모든 대역은 230 °C로 설정하였다. 다이 공기 온도는 230 °C로 설정하였고, 용융 온도는 230 °C로 기록되었다. 계량 기어 펌프 속도는 70 rpm으로 설정하였다. 다이는 공기 갭 설정 0.763 밀리미터 (mm) 및 셋 백 (set back) 0.69 mm로 배열하였다. 수집기 거리를 30.5 cm로 하여, 감는 속도 (take up speed)는 50 g/m²의 기본 중량을 지닌 미세섬유로부터 형성된 멜트블로운 부직포가 되도록 설정하였다. 또한, 부직포 샘플을 50 % 상대 습도 (23 °C)로 조건화하여, 시험 방법 II에 따라 정전하 소실에 대해 시험하였다.

<135>

유효 섬유 직경 (EFD)은 문헌 [Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," Institute of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952]에 기재된 방법에 따라 계산하였다.

<136>

실시예 C1 (비교예)

<137>

첨가제 없이 PS 440-200 폴리우레탄을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 3에 기재되어 있다.

<138>

실시예 C2 (비교예)

<139>

첨가제 없이 PE 6806 폴리에틸렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 4에 기재되어 있다.

<140>

실시예 C3 (비교예)

<141>

첨가제 없이 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

- <142> 실시예 C4 (비교예)
- <143> 1 % 에토워드 (상표명) C/25와 함께 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <144> 실시예 C5 (비교예)
- <145> 1 % 에토워드 (상표명) 18/25와 함께 PP 3960 폴리프로필렌을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <146> 실시예 1
- <147> PS 440-200 폴리우레탄 및 2 % 정전기 방지 물질 1을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 3에 기재되어 있다.
- <148> 실시예 2
- <149> PE 6806 폴리에틸렌 및 1 % 정전기 방지 물질 1을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 4에 기재되어 있다.
- <150> 실시예 3
- <151> PP 3960 폴리프로필렌 및 1 % 정전기 방지 물질 1을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <152> 실시예 4
- <153> PP 3960 폴리프로필렌 및 0.75 % 정전기 방지 물질 1을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <154> 실시예 5
- <155> PP 3960 폴리프로필렌 및 0.50 % 정전기 방지 물질 1을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <156> 실시예 6
- <157> PP 3960 폴리프로필렌 및 1 % 정전기 방지 물질 2를 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <158> 실시예 7
- <159> PP 3960 폴리프로필렌 및 1 % 정전기 방지 물질 4를 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <160> 실시예 8
- <161> PP 3960 폴리프로필렌 및 1 % 정전기 방지 물질 5를 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.
- <162> 실시예 9
- <163> PP 3960 폴리프로필렌 및 1 % 정전기 방지 물질 3을 사용하여, 부직포 샘플의 일반적인 제법에 따라 샘플을 제조하였다. 정전하 소실 데이터는 표 5에 기재되어 있다.

표 3

PS 440-200 부직포의 정전하 소실

실시예	EFD* (μm)	전하(KV)			분괴율 (초)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
1	13.4	5+	5+	5+	1.08	1.06	0.473
C-1	14.2		5+	5+		>60	46.02

* 유효 섬유 직경

<164>

표 4

PE 6806 부직포의 정전하 소실

실시예	EFD* (μm)	전하(KV)			분과율(초)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
2	15.1	5+	5+	5+	0.1	0.06	0.01
C-2	14.8			0.75			>60

* 유효 섬유 직경

표 5

PP 3960 부직포의 정전하 소실

실시예	EFD* (μm)	전하(KV)			분과율(초)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
3	9.5	4.45	4.99	4.99	0.26	0.3	0.41
4	10.1		5+	5+		>60	2.64
5	10.3			3.75			>60
6	10.7	5+	5+	5+	1.83	4.66	1.74
7	10.1		5+	5+		>60	3.64
8	11.2	5+	5+	5+	1.66	0.82	0.13
9	10.2	5.00	5+	5+	2.47	3.97	0.92
C-3	7.9			2.59			>60
C-4	10.2			5+			>60
C-5	10.7			5+			>60

* 유효 섬유 직경

국소 코팅된 폴리에스테르 필름

실시예 10

메틸에틸 케톤 (MEK) 중에서 정전기 방지 물질 1의 1 % 용액을 제조하였다. 치수가 25.5 cm × 17.8 cm인 폴리에스테르 필름의 시이트 상부에 약 2 mL의 용액을 피펫으로 첨가하였다. 그 후, #12 와이어 권취 막대를 사용하여 용액을 필름 위에서 제거하였다. 생성된 코팅을 강제 통기형 오븐에서 65 °C로 2.5 분 동안 건조시키고, 상기 시험 방법 III에 따라 시험하였다. 결과는 표 6에 기재되어 있다.

실시예 11

메틸에틸 케톤 (MEK) 중에서 정전기 방지 물질 1의 6 % 용액을 제조하였다. 치수가 25.5 cm × 17.8 cm인 폴리에스테르 필름의 시이트 상부에 약 2 mL의 용액을 피펫으로 첨가하였다. 그 후, #12 와이어 권취 막대를 사용하여 용액을 필름 위에서 제거하였다. 생성된 코팅을 강제 통기형 오븐에서 65 °C로 2.5 분 동안 건조시키고, 상기 시험 방법 III에 따라 시험하였다. 결과는 표 6에 기재되어 있다.

실시예 12

메틸에틸 케톤 (MEK) 중에서 정전기 방지 물질 5의 1 % 용액을 제조하였다. 치수가 25.5 cm × 17.8 cm인 폴리에스테르 필름의 시이트 상부에 약 2 mL의 용액을 피펫으로 첨가하였다. 그 후, #12 와이어 권취 막대를 사용하여 용액을 필름 위에서 제거하였다. 생성된 코팅을 강제 통기형 오븐에서 65 °C로 2.5 분 동안 건조시키고, 상기 시험 방법 III에 따라 시험하였다. 결과는 표 6에 기재되어 있다.

실시예 13

메틸에틸 케톤 (MEK) 중에서 정전기 방지제 5의 6 % 용액을 제조하였다. 치수가 25.5 cm × 17.8 cm인 폴리에스테르 필름의 시이트 상부에 약 2 mL의 용액을 피펫으로 첨가하였다. 그 후, #12 와이어 권취 막대를 사용하여 용액을 필름 위에서 제거하였다. 생성된 코팅을 강제 통기형 오븐에서 65 °C로 2.5 분 동안 건조시키고, 상기 시험 방법 III에 따라 시험하였다. 결과는 표 6에 기재되어 있다.

표 6

국소 코팅된 폴리에스테르 필름의 표면 내성

실시예	표면 내성 (Ohm/cm ²)
10	1 x 10 ⁹
11	6 x 10 ⁷
12	2 x 10 ¹¹
13	2 x 10 ¹²

<176>

<177>

본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않고서 당업계의 숙련자에 명백할 것이다. 본 발명은 본원에 나타난 예시적 실시 양태 및 실시예에 의해 부당하게 한정되서는 안되며 이들 실시예 및 실시 양태는 본원에 기재된 청구의 범위에 의해서만 제한되는 본 발명의 범위에 예시적으로 제공된다는 것을 이해해야 한다.