

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261199号  
(P4261199)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 3/16 (2006.01)  
D06M 13/322 (2006.01)  
G03C 1/85 (2006.01)  
C09D 5/00 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01)

C09K 3/16 108D  
C09K 3/16 104F  
D06M 13/322  
G03C 1/85  
C09D 5/00

請求項の数 6 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-589588 (P2002-589588)  
(86) (22) 出願日 平成14年4月22日(2002.4.22)  
(65) 公表番号 特表2004-531612 (P2004-531612A)  
(43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2002/013002  
(87) 国際公開番号 W02002/092719  
(87) 国際公開日 平成14年11月21日(2002.11.21)  
審査請求日 平成17年4月20日(2005.4.20)  
(31) 優先権主張番号 60/289,964  
(32) 優先日 平成13年5月10日(2001.5.10)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(31) 優先権主張番号 09/992,879  
(32) 優先日 平成13年11月5日(2001.11.5)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599056437  
スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー  
アメリカ合衆国 55133-3427  
ミネソタ州, セント ポール, スリーエム  
センター ポスト オフィス ボックス  
33427  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敬  
(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次  
(74) 代理人 100111903  
弁理士 永坂 友康

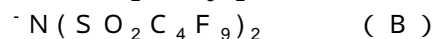
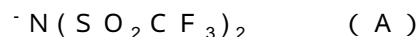
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレンアンモニウム塩および帯電防止剤としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 下記の式:



のうちの1つにより表される少なくとも1つのアニオンと、

(b) 少なくとも1つのカチオン性窒素中心に結合した少なくとも1つのポリオキシアルキレン部分を有する少なくとも1つのカチオンと、  
からなる帯電防止剤。

【請求項 2】

前記カチオンが、モノ - アンモニウム化合物、ジ - アンモニウム化合物、またはトリ - アンモニウム化合物である、請求項 1 に記載の帯電防止剤。

【請求項 3】

絶縁材料と請求項 1 に記載の帯電防止剤とを含む物品。

【請求項 4】

(a) 請求項 1 に記載の帯電防止剤と、

(b) 絶縁材料と、

(c) 親水性コロイドバインダー中に分散されたハロゲン化銀エマルジョンと、

(d) 任意に、前記エマルジョン用の少なくとも1層の保護層と、

を含む感光性写真材料。

## 【請求項 5】

(a) (i) 請求項 1 に記載の少なくとも 1 種の帯電防止剤と、  
(ii) 少なくとも 1 種の絶縁材料と、  
を組合せるステップと、  
(b) 得られた組合せ物を熔融加工するステップと、  
を含む、帯電防止性組成物の作製方法。

## 【請求項 6】

(a) (i) 請求項 1 に記載の少なくとも 1 種の帯電防止剤と、  
(ii) 少なくとも 1 種の絶縁材料と、  
(iii) 少なくとも 1 種の熱硬化性ポリマー、セラマー、または前記ポリマーもしくはセラマーの反応性前駆体と、  
を組合せるステップと、  
(b) 得られた組合せ物を硬化させるステップと、  
を含む、帯電防止性組成物の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、静電防止剤または帯電防止剤に関する。より特定的には、本発明は、ポリオキシアルキレンアンモニウムイミド塩およびメチド塩ならびに帯電防止剤としてのそれらの使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

静電防止剤または帯電防止剤は、静電気電荷または静電荷を散逸させるために使用される。静電気電荷の蓄積は、多くの工業製品および材料の加工および使用の際にさまざまな問題の原因となる。静電気を帯びると、材料は付着一体化するかまたは互いに反発し合う可能性がある。このほか、静電荷の蓄積により、物品が汚れやダストを引き付けて、製造上の問題や汚損の問題を生じたり、製品性能を損ねたりする可能性がある。

## 【0003】

絶縁性物品からの突然の静電気放電もまた、深刻な問題になりかねない。写真フィルムでは、こうした放電により、カブリを生じたり、アーチファクトが発生したりする可能性がある。易燃性材料が存在する場合、静電気放電は、着火源として作用し、火災および/または爆発を生じる可能性がある。

## 【0004】

現代の電子デバイスは静電気放電により永久的な損傷をきわめて受けやすいので、静電気電荷は、エレクトロニクス産業でとくに問題となる。絶縁性物品上への静電気電荷の蓄積は、ごく普通にみられる現象であり、低湿度の条件下にある場合および液体または固体が互いに接触した状態で移動する場合に問題となる（摩擦帯電）。

## 【0005】

静電荷の蓄積は、材料の導電性を増大させることにより制御することができる。イオン伝導性または電子伝導性を増大させることにより、これを達成することができる。現在、静電気蓄積を制御する最も一般的な手段は、水分吸着を介して導電性を増大させる方法である。これは、一般的には、周囲空気に水分を供給（加湿）するかまたは吸湿性帯電防止剤を使用することにより達成される。吸湿性帯電防止剤は、その効率が空気中の水分の吸着に依存するので、一般に湿潤剤と呼ばれる。ほとんどの帯電防止剤は、蓄積する静電荷を散逸させることにより機能するので、静電気減衰速度および表面導電率は、帯電防止剤の効率を示す共通の尺度である。

## 【0006】

帯電防止剤は、未処理の状態では絶縁性である材料の表面に適用する（外部静電防止剤）かまたはそのバルクに組込む（内部静電防止剤）ことができる。内部静電防止剤は、プラスチックのようなポリマー中で一般に利用される。一般的には、内部静電防止剤は、次

のクラスのうちの1つに分類される。(1) 溶融加工時に溶融ポリマー中に直接混合されるもの；(2) ポリマー溶液中に混合され、コーティングされ、そして乾燥されるもの、または(3) モノマー中に溶解され(溶媒を用いてまたは用いずに)、続いて重合されるもの。

#### 【0007】

公知の帯電防止剤は、有機アミンおよび有機アミド、脂肪酸のエステル、有機酸、ポリオキシエチレン誘導体、多価アルコール(polyhydric alcohol)、金属、カーボンブラック、半導体、ならびに種々の有機塩および無機塩など、広範にわたる化学物質クラスを包含する。多くは界面活性剤でもあり、中性またはイオン性の性質をもちうる。

10

#### 【0008】

多くの低分子量の中性静電防止剤は、かなり高い蒸気圧を有し、蒸発により材料損失を生じるので、高温における使用(たとえば、ポリマー溶融加工)には適さない。他の多くの中性静電防止剤は、熱安定性が不十分であるため、ポリマー溶融加工または他の高温加工の条件に耐えられない。

#### 【0009】

ほとんどの非金属静電防止剤は、電荷の散逸を水の吸着および導電性に依存する湿潤剤である。したがって、典型的には、それらの効率は大気湿度が低いと減少する。また、これらの帯電防止剤の多くは水溶性であるため、水への材料の暴露(たとえば洗浄)により、それらは容易に除去される。したがって、あまり耐久性がない。

20

#### 【0010】

また、無機アニオン、有機アニオン、およびフルオロ有機アニオンの金属塩は、特定のポリマー組成物で帯電防止剤として有用である。ごく一般的には、コストおよび毒性ならびに水に対するアルカリ金属カチオン(とくに、リチウムカチオン)の高い親和性の点で、アルカリ金属塩が使用される。しかし、ほとんどの金属塩は、ポリプロピレン、ポリエステル、およびポリカーボネートのような中極性～低極性のポリマーに対する相溶性がない。この不相溶性が原因で、不適切な静電防止剤性能および/または完成高分子物品の物理的性質もしくは透明性の許容できない劣化を生じることもある。したがって、内部帯電防止剤としての金属塩の使用は、一般的には、高い極性および/または親水性のポリマーマトリックスに制限される。

30

#### 【0011】

写真用途では、帯電防止剤の選択に関係するさらなる性能基準がしばしば用いられる。たとえば、帯電防止剤は、好ましくは、写真品質(たとえば、感度、カブリ、コントラスト)、画像品質(たとえば、粒状性、鮮鋭度)、化学的処理性能、およびコーティング品質に悪影響を及ぼさず、写真材料保存時、長期間にわたりその帯電防止能力を失わない。

#### 【0012】

米国特許第4,975,363号には、フッ素化有機塩である帯電防止剤が開示されている。この塩は、ポリオキシアルキレンアミン化合物とフッ素化有機酸化合物との反応生成物である。フッ素化有機酸化合物は、ペルフルオロアルカンスルホン酸である。

40

#### 【0013】

ペルフルオロオクタンスルホンフルオリド(POSF)から誘導される帯電防止剤は、環境中に存在しつづけるかまたは最終的には他のペルフルオロオクチル含有化合物に分解される。特定のペルフルオロオクチル含有化合物は生存生物中で低い生物学的除去速度を有するとともに環境中で持続性を有する傾向をもつ可能性があるとの報告がなされている。この傾向から、いくつかのフルオロケミカル化合物は問題を生じる可能性があると考えられている。たとえば、米国特許第5,688,884号(ベイカー(Baker)ら)を参照されたい。環境中への静電防止剤およびその分解生成物の導入は、静電防止剤自体の使用に関連するストリームまたはその製造から生じる廃棄物ストリーム/排出ガスを介して行われうる。その結果として、所望の静電防止剤特性を提供するのに有効でありか

50

つより迅速に生体から除去されるフッ素含有組成物が必要とされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、熱安定性と疎水性と低揮発性と金属および電子部品に対する低い腐食性と耐久性とポリマー相溶性との優れたバランスを呈し、広範な湿度レベルにわたりさまざまな絶縁材料に良好な帯電防止性能を付与することができ、しかもより急速に生存生物から生物学的に除去される帯電防止剤が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

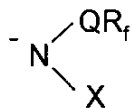
本発明は、イミド塩およびメチド塩ならびに帯電防止剤としてのそれらの使用を提供する。有利には、本発明の塩または帯電防止剤は、卓越した表面活性、導電性、およびブルーミング性を有すると同時にそれらを帯電防止剤として使用したときに物理的かつ化学的に安定であるアニオンで構成される。しかし、本発明の塩は、環境中で徐々に分解されることが期待され、おそらくペルフルオロオクタンスルホネート静電防止剤よりも急速に生物学的に除去されるであろう。このほか、本発明の塩は、電気化学的フッ素化（ECF）により比較的低い収率で製造される  $C_8F_{17}SO_2F$ （POSF）誘導体型静電防止剤と比較して、 $CF_3SO_2F$  および  $C_4F_9SO_2F$  のようなより低コストの中間体から製造することができる。

【0016】

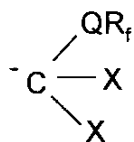
本発明には、

（a）下記の式：

【化1】



(A)



(B)

〔式中、各  $R_f$  は、独立して、環式であっても非環式であってもよく飽和であっても不飽和であってもよくかつ N、O、および S（たとえば、 $-SF_4-$ 、 $-SF_5$ ）のようなカテナート化（catenated）（「鎖中」）ヘテロ原子または末端ヘテロ原子を任意に含有していてもよいフッ素化されたアルキル基またはアリール基であり、Q は、独立して、 $SO_2$  連結基または  $CO$  連結基であり、そして X は、 $QR_f$ 、 $CN$ 、ハロゲン、H、アルキル、アリール、Q-アルキル、および Q-アリールからなる群より選択され、任意の 2 つの相接する  $R_f$  基は、連結して環を形成してもよい。〕

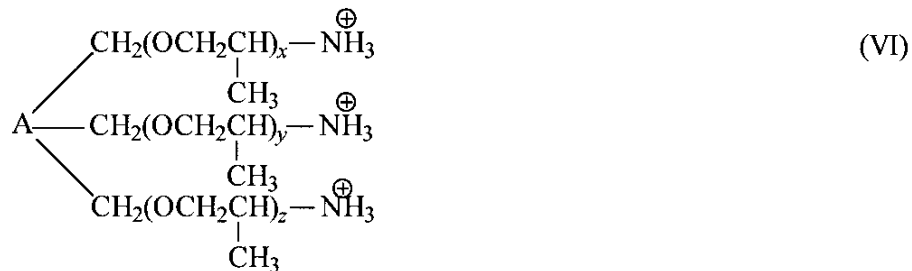
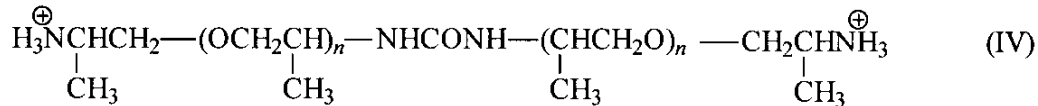
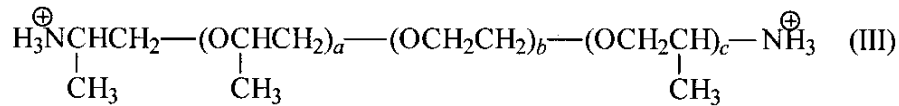
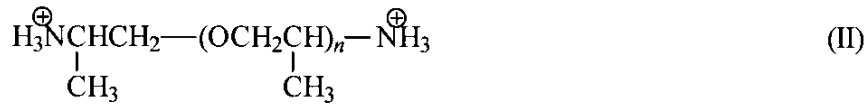
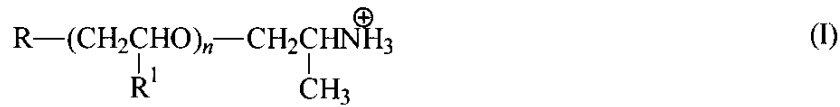
のうちの 1 つを有する少なくとも 1 つのアニオンと、

（b）少なくとも 1 つのカチオン性窒素中心に結合した少なくとも 1 つのポリオキシアルキレン部分を有する少なくとも 1 つのカチオンと、  
からなる塩を含む帯電防止剤が包含される。

【 0 0 1 7 】

このカチオンは、好ましくは、以下の式：

【化 2】

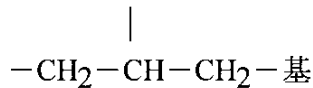


および



〔式中、Rは、置換されていてもよいアルコキシ基であり、R<sup>1</sup>は、水素原子またはアルキル（たとえば、メチル、エチル、もしくはプロピル）基であり、nは、3～50の整数であり、bは、5～150の整数であり、aおよびcは、同一であっても異なってもよく、それぞれ、a+cが2から5までの整数であるという条件を満たす0から5までの整数であり、Aは、CH、CH<sub>3</sub>C、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C、または

## 【化 3】



であり、 $x$ 、 $y$ 、および $z$ は、等しくても異なってもよく、 $x + y + z$ の合計 5 という条件を満たす 1 ~ 30 の整数であり、POAは、ランダム型、ブロック型、または交互型であるホモポリマーまたはコポリマーのいずれかであり、かつPOAは、式  $(\text{CH}_2)_m \text{CH}(\text{R}^4)\text{O}$  により表される単位を 2 ~ 50 個含む（ここで、各単位は、独立して、1 から 4 までの整数である  $m$  および  $\text{R}^4$  を有する）。 $\text{R}^4$  は、独立して、水素または低級アルキル基（すなわち、1 ~ 4 個の炭素原子を含有するアルキル基）である。 $\text{R}^2$  は、独立して、アルキル基、アリサイクリック基、アリアル基、アルカリサイクリック（alkalicyclic）基、アリアルアリサイクリック基、またはアリサイクリックアリアル基であり、任意に、1 個以上のヘテロ原子（たとえば、硫黄、窒素、酸素、塩素、臭素、もしくはフッ素）を含有する。 $\text{R}^3$  は、独立して、水素、アルキル基、アリサイクリック基、アリアル基、アルカリサイクリック（alkalicyclic）基、アリアルアリサイクリック基、またはアリサイクリックアリアル基であり、任意に、1 個以上のヘテロ原子（たとえば、硫黄、窒素、酸素、塩素、臭素、もしくはフッ素）を含有する。そして  $d$  は、1 から 4 までの整数である。]

のうちの 1 つにより表されるポリオキシアルキレンアンモニウム化合物である。

## 【0018】

本発明の帯電防止剤は、ポリマーまたは他の絶縁材料に静電防止特性を付与するために、添加剤（ブレンドの一部分もしくは内部静電防止剤）としてまたはコーティング（局所処理剤または外部静電防止剤）として使用することができる。

## 【0019】

本発明の他の態様は、本発明の帯電防止剤を含む繊維、布、フィルム（X線フィルムもしくは写真フィルム）、X線スクリーン、電子部品、エレクトロニックパッケージング、コンパクトディスク、コーティング、成形品、またはブロー品のような物品である。

## 【0020】

本発明のさらに他の態様は、本発明の帯電防止剤と絶縁材料とのブレンド（たとえば、熔融ブレンド）である。

## 【0021】

図は、単に例示することを意図したものであって、限定することを意図したものではない。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

本発明は、イミド塩およびメチド塩ならびに帯電防止剤としてのそれらの使用に関する。本明細書中では、帯電防止剤および静電防止剤を同義的に使用する。帯電防止剤は、好ましくは、高いイオン伝導性、有機媒質への良好な溶解性、良好な安定性、および良好なブルーミング性を提供する。有利には、本発明の塩は、これらの特徴のすべてを呈する。このほか、本発明の特定の塩は、他の公知のフッ素化静電防止剤よりも急速に生物学的に除去されることが期待される。したがって、本発明の特定の塩は、優れた環境的特性を有することが期待される。

## 【0023】

本発明のイミドおよびメチド静電防止剤は、比較的短期間の典型的な商業用途では安定であるが、環境中で見いだされる生物学的、熱的、酸化的、加水分解的、および光分解的条件に長期間にわたり暴露されると種々の分解生成物に徐々に分解されることが期待され

10

20

30

40

50

る。たとえば、ビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドアニオン部分を含む組成物は、徐々にではあるが最終的にはペルフルオロブタンスルホン酸塩（すなわち、 $C_4F_9SO_3^-$ の塩）に分解されることが期待される。驚くべきことに、ペルフルオロブタンスルホネートをそのカリウム塩の形態で試験したところ、ペルフルオロヘキサンスルホネートよりも急速にかつペルフルオロオクタンスルホネートよりもかなり急速に生体から除去されることが判明した。

#### 【0024】

「ブレンド」とは、本明細書中では、少なくとも1種の静電防止剤と、少なくとも1種の絶縁材料または絶縁材料の反応性前駆体、たとえば、モノマー、硬化性オリゴマー、もしくは硬化性ポリマーと、の混合物として定義される。

10

#### 【0025】

「局所処理剤」とは、本明細書中では、あらかじめ成形された絶縁材料または基材の表面に典型的には溶媒または分散媒に添加して適用される少なくとも1種の静電防止剤として定義される。

#### 【0026】

本発明の塩は、少なくとも1つのイミドアニオンまたはメチドアニオンと、少なくとも1つのポリオキシアルキレンアンモニウムカチオンとを有する。

#### 【0027】

#### アニオン

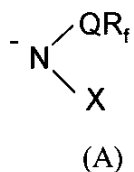
本発明のアニオンは、フッ素化されたイミドアニオンまたはメチドアニオンである。好ましくは、アニオンは、カルボニル - スルホニルイミド、ジ - スルホニルイミド、またはトリスルホニルメチドであり、より好ましくは、アニオンは、ジ - スルホニルイミドである。

20

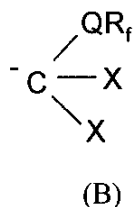
#### 【0028】

本発明のフッ素化アニオンは、以下の式：

#### 【化4】



30



40

〔式中、各  $R_f$  は、独立して、環式であっても非環式であってもよく飽和であっても不飽和であってもよくかつ N、O、および S（たとえば、 $-SF_4-$  もしくは  $-SF_5-$ ）のようなカテナート化（catenated）（「鎖中」）ヘテロ原子または末端ヘテロ原子を任意に含有してもよいフッ素化されたアルキル基またはアリール基である。Q は、独立して、 $SO_2$  連結基または CO 連結基である。X は、 $QR_f$ 、CN、ハロゲン、H、アルキル、アリール、Q - アルキル、および Q - アリールからなる群より選択される。任意の2つの相接する  $R_f$  基は、連結して環を形成してもよい。〕

のうちの1つにより表される。

50

## 【 0 0 2 9 】

$R_f$  が  $CO$  に結合する場合、 $R_f$  は、1 ~ 7 個の炭素原子、好ましくは 3 ~ 6 個の炭素原子を有し、 $R_f$  が  $SO_2$  に結合する場合、 $R_f$  は、1 ~ 6 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。

## 【 0 0 3 0 】

好ましい  $X$  の基は、 $QR_f$  [ 式中、 $Q$  は、最も好ましくは  $SO_2$  であり、 $R_f$  は、最も好ましくはペルフルオロアルキル基である。 ] である。

## 【 0 0 3 1 】

ブレンド組成物およびブレンド用途に好ましいアニオンとしては、ビス (ペルフルオロアルカンスルホニル) イミドおよびトリス (ペルフルオロアルカンスルホニル) メチド、  
より好ましくはビス (ペルフルオロアルカンスルホニル) イミドが挙げられる。局所処理  
組成物および局所処理用途に好ましいアニオンは、すべての  $X$  が  $QR_f$  である過フッ素化  
物である。より好ましくは、すべての  $Q$  が  $SO_2$  である。最も好ましくは、アニオンは、  
ビス (ペルフルオロアルカンスルホニル) イミドである。

10

## 【 0 0 3 2 】

アニオンは、完全フッ素化すなわち過フッ素化されたものであっても部分フッ素化されたものであってもよい (その有機部分の範囲内)。好ましいフルオロ有機アニオンとしては、少なくとも 1 個の高フッ素化アルカンスルホニル基すなわちペルフルオロアルカン  
スルホニル基または部分フッ素化アルカンスルホニル基を含むフルオロ有機アニオンが挙  
げられる。ここで、フッ素以外の炭素結合置換基はすべて、スルホニル基に直接結合した  
炭素原子以外の炭素原子に結合する (好ましくは、フッ素以外の炭素結合置換基はすべて  
、スルホニル基から 3 炭素原子以上離れた炭素原子に結合する)。

20

## 【 0 0 3 3 】

好ましくは、アニオンは、少なくとも約 80 パーセントフッ素化されたものである (す  
なわち、アニオンの炭素結合置換基のうちの少なくとも約 80 パーセントは、フッ素原子  
である)。より好ましくは、アニオンは、過フッ素化されたものである (すなわち、完全  
フッ素化されたものであり、炭素結合置換基はすべてフッ素原子である)。好ましい過フ  
ッ素化アニオンを含めて、アニオンは、たとえば窒素、酸素、または硫黄 (たとえば、 $SF_5$   
もしくは  $SF_4$ ) のような 1 個以上のカテナート化 (catenated) (すなわち  
鎖中) ヘテロ原子あるいは末端ヘテロ原子を含有することができる。

30

## 【 0 0 3 4 】

好ましくは、本発明のフッ素化イミドアニオンは、カルボニル - スルホニルイミドまた  
はジスルホニルイミドであり、より好ましくは、フッ素化イミドアニオンは、ジ - スルホ  
ニルイミドである。好ましくは、本発明のフッ素化メチドアニオンは、トリスルホニルメ  
チドである。

## 【 0 0 3 5 】

本発明のとくに有用なイミドアニオンおよびメチドアニオンは、すべての  $X$  基が  $QR_f$   
であり、すべての  $Q$  がスルホニル基であり、かつすべての  $R_f$  がペルフルオロアルキル基  
(たとえば、ビス (ペルフルオロアルカンスルホニル) イミドおよびトリス (ペルフルオ  
ロアルカンスルホニル) メチド) である。

40

## 【 0 0 3 6 】

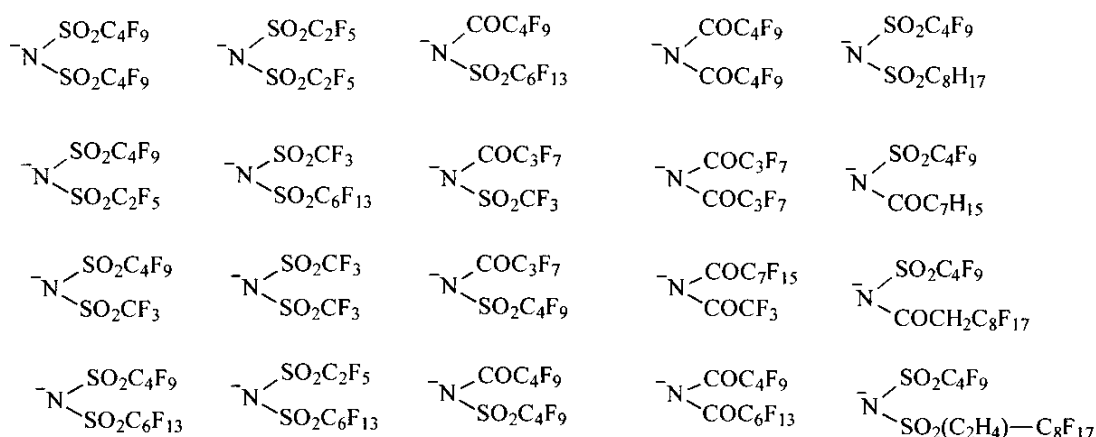
本発明のイミドアニオンおよびメチドアニオンは、単官能性アニオンであっても二官能  
性アニオン (たとえば、1 つの鎖あたり 2 つのアニオン中心をもつアニオン) であっても  
よいが、好ましくは単官能性である。

## 【 0 0 3 7 】

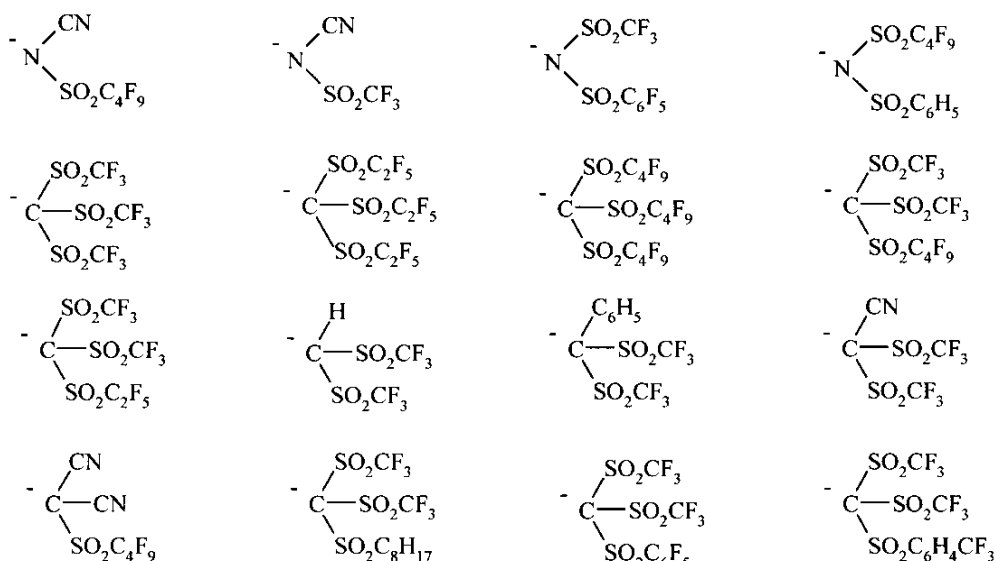
好適なアニオンの例としては、



## 【化 5】



10



20

30

が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0038】

ジ・スルホニルイミドは、当技術分野で周知の方法を用いてペルフルオロアルカンスルホニルハリドから調製することが可能であり、これについては、米国特許第5,874,616号、同第5,723,664号、および南アフリカ特許第Z A 9804155号に記載されている。一般的には、このアニオンは、 $\text{Et}_3\text{N}$ （もしくは類似の塩基）の存在下で  $2\text{R}_f\text{SO}_2\text{X}$ （ここで、 $\text{X} = \text{ハロゲン}$ ）を  $\text{NH}_3$ と反応させることによりまたは  $\text{Et}_3\text{N}$ （もしくは類似の塩基）の存在下で  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{X}$ を  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NH}_2$ と反応させることにより調製することができる。

40

## 【0039】

過フッ素化混合スルホニルカルボニルイミドは、ユー・エル・ヤグポルスキー（Yu. L. Yagupolskii）ら；ロシア有機化学誌（Russ. J. Org. Chem.）、第35巻、第1号、1999年、p. 22 - 25に記載されているように、 $\text{Na}^+\text{NH}(\text{SO}_2\text{R}_f)$ のようなペルフルオロアルカンスルホンアミド塩と無水トリフルオロ酢酸およびより高級の同族体との反応により調製することが可能である。スルホニルカルボニルイミドを調製する代替法については、エフ・イエー（F. Ye）ら、フッ素化学誌（J. Fluorine Chem.）、第81巻、第2号、1997年、p. 193 - 1

50

96 およびエル・エム・ヤグボルスキー (L. M. Yagupolskii) ら、ロシア有機化学誌 (Russ. J. Org. Chem.)、第35巻、第1号、1999年、p. 22 - 25 および 有機化学誌 (Zh. Org. Khim.)、第35巻、第1号、1999年、p. 29 - 32 に記載されている。

【0040】

過フッ素化ジカルボニルイミドは、米国特許第2,701,814号に記載されているように、過フッ素化酸無水物 ( $R_fCOOCOR_f$ ) と過フッ素化カルボキサミド  $R_fCONH_2$  との反応により調製することが可能である。これらのジカルボニルイミドの代替調製経路については、米国特許第2,701,814号ならびにジェイ・エイ・ヤング (J. A. Young) ら、米国化学会誌 (J. Amer. Chem. Soc.)、第82巻、1960年、p. 4553 - 4556; デパスクアーレ (dePasquale)、フッ素化学誌 (J. Fluorine Chem.)、第8巻、1976年、p. 311、316、318、320; エス・エイ・マザロフ (S. A. Mazalov) ら、一般化学誌 (J. Gen. Chem.)、USSR (英訳版)、第36巻、1966年、p. 1344 - 1350 に記載されている。

10

【0041】

1個のフッ素化アルキル基と1個の炭化水素アルキル基とを含むハイブリッドイミドの調製については、米国特許第5,502,251号に記載されている。

【0042】

シアノ置換のイミドおよびメチドの調製については、米国特許第6,294,289号および同第5,446,134号に記載されている。

20

【0043】

他のフッ素化メチドアニオンの調製については、米国特許第5,446,134号、同第5,273,840号、同第5,554,664号、同第5,514,493号、およびツロウスキー (Turowsky) & セッペルト (Seppelt)、無機化学 (Inorg. Chem.)、第27巻、p. 2135 - 2137 (1988年) に記載されている。

【0044】

ポリオキシアルキレンアンモニウム化合物

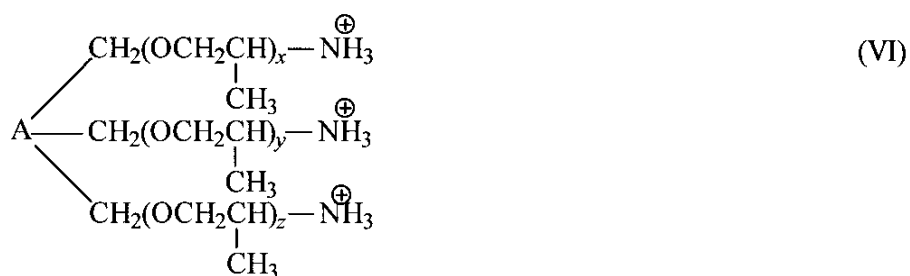
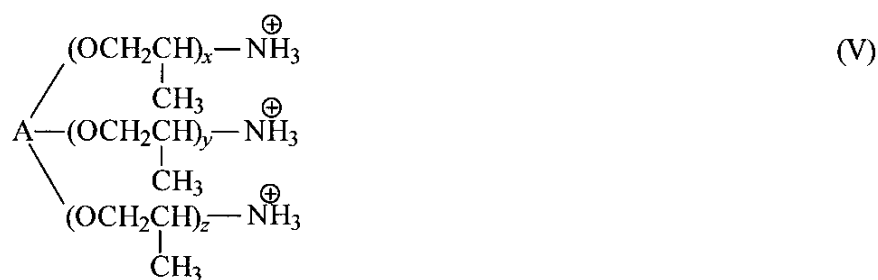
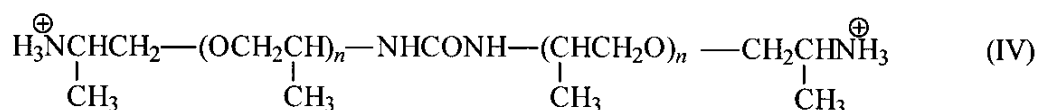
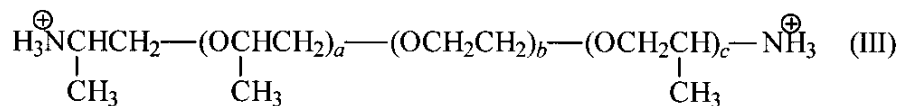
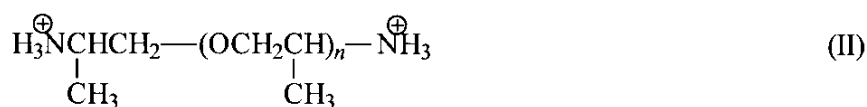
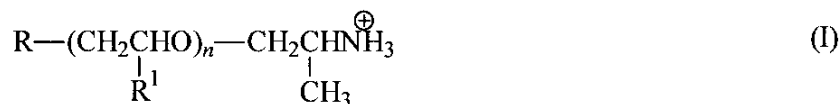
本発明では、カチオンは、ポリオキシアルキレンアンモニウム化合物である。このポリオキシアルキレンアンモニウム化合物として、単官能性または多官能性カチオンを用いることができる。このポリオキシアルキレンアンモニウム化合物は、ポリオキシアルキレン (POA) 鎖の末端に結合したアンモニウム基を含有する。ポリオキシアルキレン鎖は、典型的には、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、または混合エチレン/プロピレンオキシドのいずれかをベースとする。ポリオキシアルキレンアンモニウム化合物には、約200から約10,000までの範囲の分子量を有するモノ-アンモニウム、ジ-アンモニウム、およびトリ-アンモニウム化合物が包含される。

30

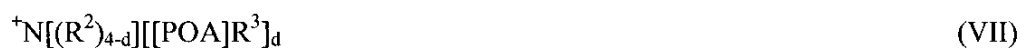
【0045】

とくに代表的なポリオキシアルキレンアンモニウムカチオンは、以下の一般式：

## 【化 6】



および



〔式中、Rは、置換されていてもよいアルコキシ基であり、R<sup>1</sup>は、水素原子またはアルキル（たとえば、メチル、エチル、もしくはプロピル）基であり、nは、3～50の整数であり、bは、5～150の整数であり、aおよびcは、同一であっても異なってもよく、それぞれ、a+cが2から5までの整数であるという条件を満たす0から5までの整数であり、Aは、CH、CH<sub>3</sub>C、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C、または

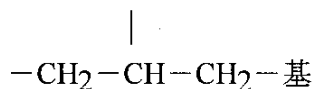
10

20

30

40

## 【化 7】

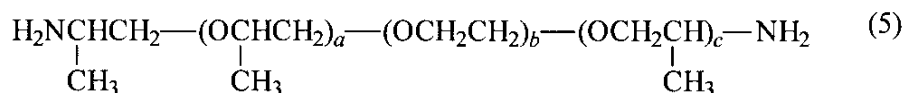
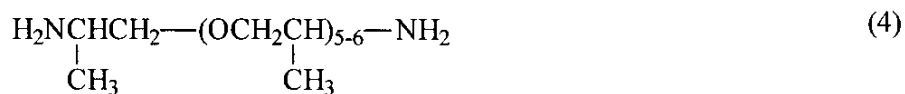
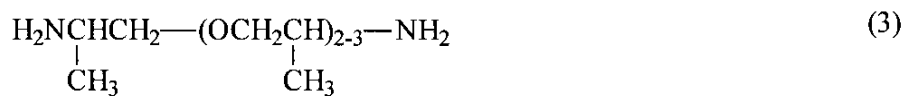
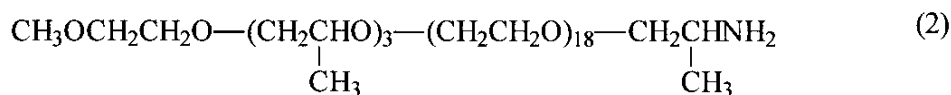
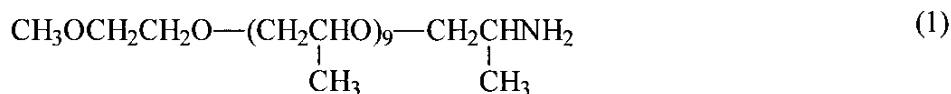


であり、 $x$ 、 $y$ 、および $z$ は、等しくても異なってもよく、 $x + y + z$ の合計 5 という条件を満たす 1 ~ 30 の整数であり、POAは、ランダム型、ブロック型、または交互型であるホモポリマーまたはコポリマーのいずれかであり、かつPOAは、式  $(\text{CH}_2)_m \text{CH}(\text{R}^4)\text{O}$  により表される単位を 2 ~ 50 個含む（ここで、各単位は、独立して、1 から 4 までの整数である  $m$  および  $\text{R}^4$  を有する）。 $\text{R}^4$  は、独立して、水素または低級アルキル基（すなわち、1 ~ 4 個の炭素原子を含有するアルキル基）である。 $\text{R}^2$  は、独立して、アルキル基、アリサイクリック基、アリアル基、アルカリサイクリック（*alkalicyclic*）基、アリアルアリサイクリック基、またはアリサイクリックアリアル基であり、任意に、1 個以上のヘテロ原子（たとえば、硫黄、窒素、酸素、塩素、臭素、もしくはフッ素）を含有する。 $\text{R}^3$  は、独立して、水素、アルキル基、アリサイクリック基、アリアル基、アルカリサイクリック（*alkalicyclic*）基、アリアルアリサイクリック基、またはアリサイクリックアリアル基であり、任意に、1 個以上のヘテロ原子（たとえば、硫黄、窒素、酸素、塩素、臭素、もしくはフッ素）を含有する。そして  $d$  は、1 から 4 までの整数である。）により表されるカチオンである。

## 【0046】

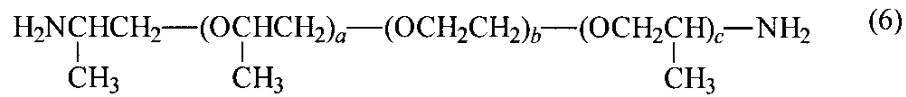
本発明のカチオンの前駆体として有用なポリオキシアルキレンアミン化合物の例を以下に例示する。ポリオキシアルキレン部分の繰返し単位数は、近似値である。

## 【化 8】



〔式中、 $b$  は約 8 . 5 であり、そして  $a + c$  は約 2 . 5 である。〕

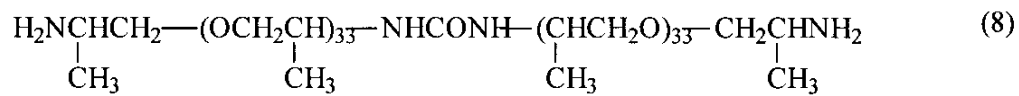
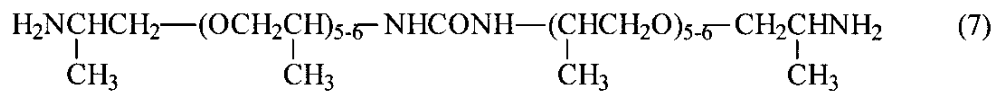
【化 9】



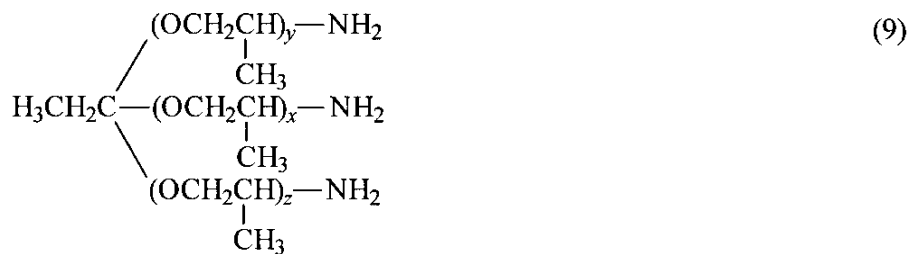
〔式中、bは約15.5であり、そしてa + cは約2.5である。〕

【化 10】

10



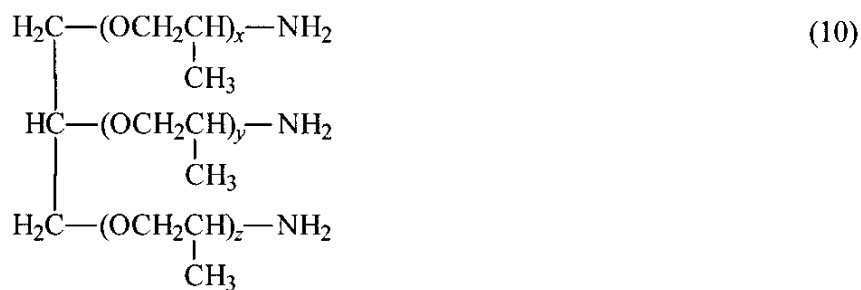
20



〔式中、x + y + z = 5 ~ 6〕

30

【化 11】

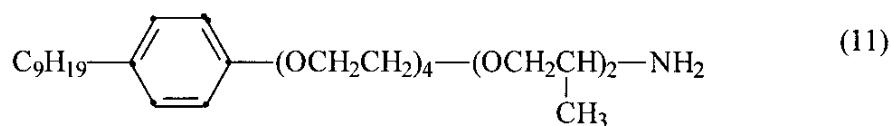


40

〔式中、x + y + z = 3 ~ 0〕

および

## 【化 12】



## 【0047】

10

本発明のポリオキシアルキレンアンモニウム化合物は、当技術分野で公知の方法を用いて調製することができる。

## 【0048】

本発明の静電防止剤の前駆体として有用な二官能性または三官能性アミン末端ポリエチレンオキシドの例としては、ユタ州ソルト・レイク・シティのハンツマン・コーポレーション (Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT) から入手可能なジェファミン (JEFFAMINE)<sup>TM</sup> ポリアルキレンアミンが挙げられるが、これに限定されるものではない。ジェファミン (JEFFAMINE)<sup>TM</sup> ポリアルキレンアミンについては、ポリエーテル主鎖の末端に結合した第一級アミノ基を含有するものとして一般的に記載されている。ポリエーテル主鎖は、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、または混合プロピレンオキシド/エチレンオキシドのいずれかをベースとする。

20

## 【0049】

本発明の静電防止剤の前駆体として有用な第四級ポリオキシアルキレンアンモニウム塩の例としては、ETHOQUAD<sup>TM</sup> C/25である  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{Cl}^-$ ; ( $m+n=15$ ) および ETHOQUAD<sup>TM</sup> 18/25 である  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{Cl}^-$ ; ( $m+n=15$ ) が挙げられる (いずれも、イリノイ州シカゴのアクゾ・ノーベル・サーフェイス・ケミストリ・エルエルシー (Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, IL) から入手可能である)。このほか、硫酸ジメチルとの反応により ETHOMEEN<sup>TM</sup> C/15 (アクゾ・ノーベル・サーフェイス・ケミストリ・エルエルシー (Akzo Nobel Surface Chemistry LLC) から入手可能) から誘導される  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{OSO}_3\text{CH}_3$ ; ( $m+n=5$ ) は、本発明の静電防止剤の有用な前駆体である。

30

## 【0050】

帯電防止剤

本発明の特定の帯電防止剤は、良好な界面活性剤特性を有する。このほか、とくに、 $R_f$  が、少なくとも3個、好ましくは少なくとも4個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基である場合、この静電防止剤は、良好なブルーミング性を呈するよう見える。理論に拘束されることを望むものではないが、界面張力を最小化するように、塩のフッ素化セグメントは、コーティング表面すなわち空気界面に移動して配向し、帯電防止剤をコーティングの表面に濃縮させるものと考えられる。したがって、コーティング表面は、帯電防止剤で富化されるであろう。帯電防止コーティング層の表面に濃縮させることにより、本発明の塩は、静電気電荷を散逸させる帯電防止剤として非常に効果的に作用する。

40

## 【0051】

本発明の静電防止剤には、単官能性、二官能性、または三官能性アンモニウム末端ポリエチレンオキシドのイミド塩およびメチド塩が包含される。

## 【0052】

本発明の帯電防止剤を調製するのに使用することのできる一般的方法は2つある。第1

50

に、ポリオキソアルキレンアミンのアミン基をイミドアニオンまたはメチドアニオンの共役酸でプロトン化し（好ましくは、水、イソプロピルエーテル、メチル *t*-ブチルエーテル、ジエチルエーテルなどのようなヒドロキシル溶媒またはエーテル含有溶媒の存在下で）、次に、当技術分野で公知の技術を用いて帯電防止剤を単離することができる。第2に、ハリド、スルフェート、ニトレート、メシレート、またはアセテートなどのような単純アニオンのポリオキソアルキレンアンモニウム塩の場合、当技術分野で周知であるイオン交換反応または複分解反応を使用することができる。

#### 【0053】

本発明のとくに有用な静電防止剤としては、二官能性または三官能性アンモニウム末端ポリエチレンオキシドのビス（ペルフルオロアルカンスルホニル）イミド（とくに有用なイミドはビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドである）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0054】

ビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドのプロトン化ジェファミン（JEFFAMINE）<sup>TM</sup>塩（（DBI）<sub>2</sub>ジェファミン（JEFFAMINE）<sup>TM</sup>XJT-500および（DBI）<sub>3</sub>T-403）は、静電防止剤として機能し、とくに好ましい。図1には、水中におけるビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドの2種のジェファミン（JEFFAMINE）<sup>TM</sup>塩およびカリウム塩の表面張力  $\gamma$  vs 濃度プロファイルが示され、ペルフルオロアルカンスルホネートのカリウム塩と比較されている。カリウムペルフルオロブタンスルホネート（FR-2025）は、ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャアリング・カンパニー（Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN）から入手可能であり、カリウムペルフルオオクタンスルホネートは、CH<sub>3</sub>（CH<sub>2</sub>）<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>ClをCH<sub>3</sub>（CH<sub>2</sub>）<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>Fと交換したこと以外は本質的に米国特許第2,732,398号に従って調製したものである。図1に示されるように、本発明の帯電防止剤は、良好な界面活性を有している。驚くべきことに、より短いペルフルオロアルキル鎖長であるにもかかわらず、ビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドのジェファミン（JEFFAMINE）<sup>TM</sup>塩およびカリウム塩は、ペルフルオロオクタンスルホネートのカリウム塩と比較して同等の表面活性を提供した。また、ペルフルオロブタンスルホネートのカリウム塩よりも優れている。

#### 【0055】

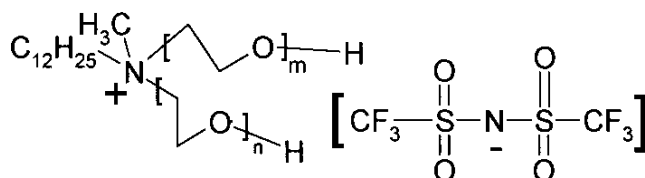
本発明の帯電防止剤の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

$C_{12}H_{25}N^+[CH_3][ (CH_2CH_2O)_mH ][ (CH_2CH_2O)_nH ]^-N(SO_2C_4F_9)_2$ ; ( $m+n=15$ )、

$C_{18}H_{37}N^+[CH_3][ (CH_2CH_2O)_mH ][ (CH_2CH_2O)_nH ]^-N(SO_2C_4F_9)_2$ ; ( $m+n=15$ )、

$C_{12}H_{25}N^+[CH_3][ (CH_2CH_2O)_mH ][ (CH_2CH_2O)_nH ]^-N(SO_2C_4F_9)(SO_2C_8H_{17})$ ; ( $m+n=5$ )、

#### 【化13】



10

20

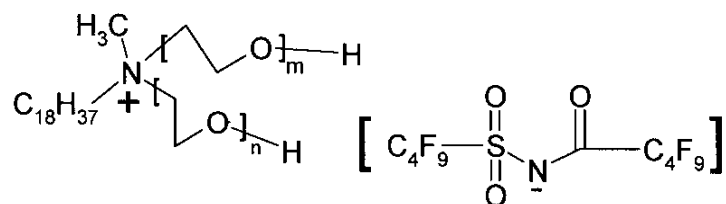
30

40

50

〔式中、 $m + n = 15$ 〕

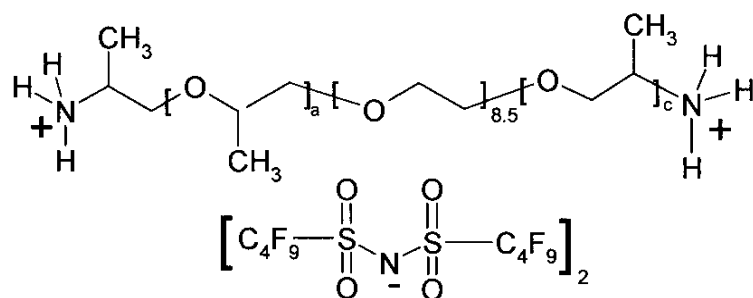
【化 1 4】



10

〔式中、 $m + n = 15$ 〕

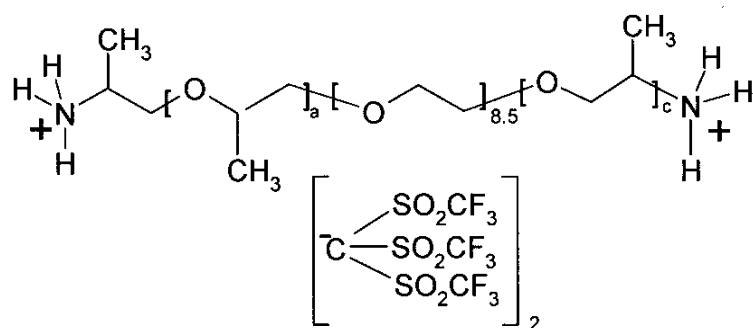
【化 1 5】



20

〔式中、 $a + c = 2.5$ 〕

【化 1 6】

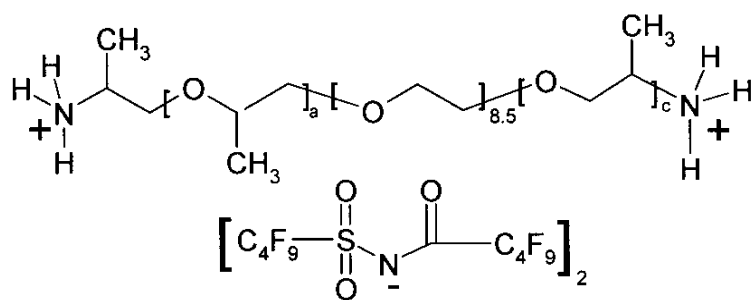


40

〔式中、 $a + c = 2.5$ 〕



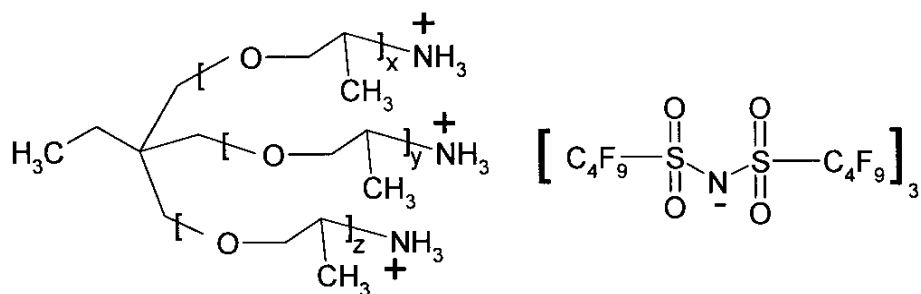
【化 17】



10

〔式中、 $a + c = 2 \sim 5$ 〕

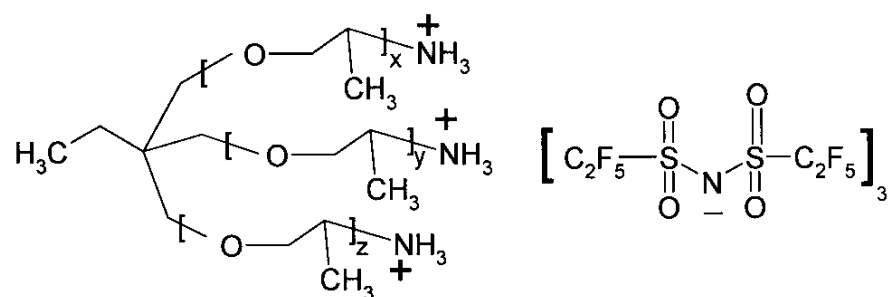
【化 18】



20

〔式中、 $x + y + z = 5 \sim 6$ 〕

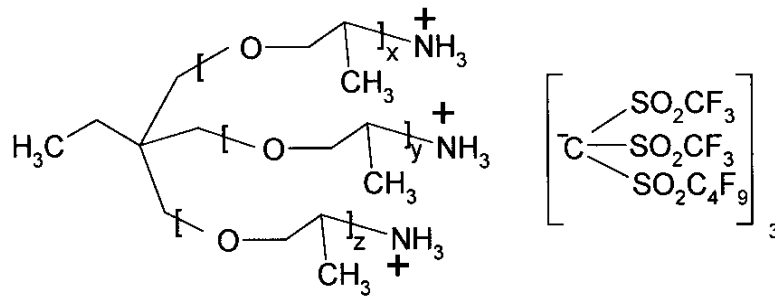
【化 19】



40

〔式中、 $x + y + z = 5 \sim 6$ 〕

【化 2 0】

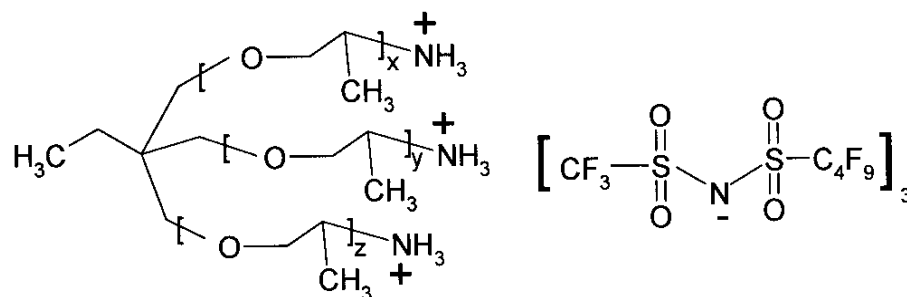


10

〔式中、 $x + y + z = 5 \sim 6$ 〕

および

【化 2 1】



20

〔式中、 $x + y + z = 5 \sim 6$ 〕

【0056】

静電防止剤は、周囲条件下で固体または液体で存在しうる。

【0057】

ポリマー溶融添加剤として使用するために、静電防止剤は、好ましくは、約 240 以上（より好ましくは約 280 以上）の温度で安定である。（いいかえれば、静電防止剤の熱分解温度（すなわち、試験方法 1 に記載されている熱重量分析（TGA）を用いて 5 % 以上の質量損失を生じる温度）は、好ましくは、これらの温度よりも高い。）このほか、静電防止剤は、好ましくは、溶融加工温度で絶縁材料と混和性である。

【0058】

#### 絶縁材料

本発明の帯電防止剤は、該帯電防止剤がコーティング材料および／または絶縁材料との相溶性を有するかぎり、コーティング組成物に添加してまたは種々の絶縁材料と共に使用することができる（すなわち、絶縁材料上に直接コーティングしたりまたは絶縁材料とブレンドしたりすることができる）。したがって、帯電防止剤は、好ましくは、静電防止剤として良好に作用し、かつコーティング材料および／または絶縁材料の他の性質に悪影響を及ぼさない。

【0059】

本発明の帯電防止剤は、コーティング中の固形分を基準にして典型的には帯電防止コーティングの約 0.1 ～ 約 10 質量パーセントである。

30

40

50

## 【 0 0 6 0 】

本発明の帯電防止剤を含む帯電防止コーティングは、写真フィルムまたはX線フィルム、X線スクリーン、布、繊維、電子部品、エレクトロニックパッケージング、コンパクトディスク、成形品またはブロー品などのさまざまな絶縁材料（たとえば、手術着）に水性もしくは有機性溶媒（またはバインダー）から（単独でまたは組成物の一部分として）局所適用することができる。溶媒の選択は、絶縁材料に応じて変化する。

## 【 0 0 6 1 】

本発明の静電防止剤は、比較的低い表面伝導率およびバルク伝導率を有し静電荷を蓄積しやすい絶縁材料に局所適用することができる。これらの材料には、有機性または無機性のいずれかをもちうる合成ポリマーおよび天然ポリマーの両方（またはそれらの反応性前駆体、たとえば、単官能性もしくは多官能性のモノマーまたはオリゴマー）、さらにはセラミックス、ガラス、およびセラミックス/ポリマー複合材、セラマー、またはそれらの反応性前駆体が包含される。

## 【 0 0 6 2 】

本発明の帯電防止剤は、次の絶縁材料：熱可塑性物質、熱硬化性物質、セラマー、またはこれらの絶縁材料の反応性前駆体のうちのいずれかとブレンドすることもできる。帯電防止性ブレンドは、フィルム、布、繊維、電子部品、エレクトロニックパッケージング、コンパクトディスク、成形品またはブロー品などのようなさまざまな用途で 사용할 ことができる。

## 【 0 0 6 3 】

好適な合成ポリマー（熱可塑性または熱硬化性のいずれかでありうる）としては、プラスチック用品、たとえば、ポリ（塩化ビニル）、ポリエチレン（高密度、低密度、極低密度）、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレンなど；エンジニアリングプラスチック、たとえば、ポリエステル（たとえば、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）など）、ポリアミド（脂肪族化合物、無定形化合物、芳香族化合物）、ポリカーボネート（たとえば、ビスフェノールAから誘導されるような芳香族ポリカーボネート）、ポリオキシメチレン、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート（たとえば、ポリ（メチルメタクリレート））、いくつかの変性ポリスチレン（たとえば、スチレン-アクリロニトリル（SAN）およびアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）コポリマー）、耐衝撃性ポリスチレン（SB）、フルオロプラスチック、ポリ（フェニレンオキシド）-ポリスチレンおよびポリカーボネート-ABSのようなブレンドなど；高性能プラスチック、たとえば、液晶ポリマー（LCP）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど；熱硬化性物質、たとえば、アルキド樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂（たとえば、メラミンおよびウレア樹脂）、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル（いわゆるビニルエステルを含む）、ポリウレタン、アリル樹脂（たとえば、アリルジグリコールカーボネートから誘導されるポリマー）、フルオロエラストマー、ポリアクリレートなど；およびそれらのブレンドが挙げられる。好適な天然ポリマーとしては、タンパク質系材料、たとえば、絹、羊毛、および皮革；ならびにセルロース系材料が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

また、本発明の帯電防止剤をモノマー、硬化性オリゴマー、またはポリマーと組合せ、続いて、重合または硬化させて該組成物を含有する架橋熱硬化ポリマーを形成することもできる。好ましい熱硬化性ポリマーとしては、ポリウレタン、エポキシ樹脂および不飽和ポリエステルが挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

さらに、当技術分野で公知の技術を用いて本発明の帯電防止剤を絶縁材料に適用することもできる。公知の技術としては、ディップコーティング、スプレーコーティング、スワールコーティング、スピンコーティング、押出ホッパーコーティング、カーテンコーティング、グラビアコーティング、エアナイフコーティングなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。コーティング厚さは、絶縁材料の関数として変化する。

## 【 0 0 6 6 】

本発明の帯電防止剤は、感光性ハロゲン化銀写真材料にとくに好適である。たとえば、写真フィルムの製造時、使用時、および処理時に摩擦帯電を制御し最小化するために、帯電防止コーティングの一部として本発明の帯電防止剤を適用することができる。写真材料は、一般的には、少なくとも絶縁材料と、親水性コロイドバインダー中に分散された少なくとも1層のハロゲン化銀エマルジョンと、任意にエマルジョン用の少なくとも1層の保護層と、からなる。1層以上の補助層または下塗り層が含まれることもある。

## 【 0 0 6 7 】

写真用途の一例については、E P 公開第 0 7 9 2 4 7 6 号に開示されている。この特許では、分光増感フォトサーモグラフィーハロゲン化銀要素が教示されている。この要素は、組成物が感受性をもつ放射線の波長で投光照明光または均一な白熱光で露光したときにその表面を横切って均一な画像濃度を呈するフォトサーモグラフィー組成物層を少なくとも1つの表面上に有する透明な有機高分子支持体層を含む。組成物層は、トップ層とフォトサーモグラフィーエマルジョン層とを含めて少なくとも2層を含む。層は、バインダーと、非感光性銀源と、銀イオンの還元剤と、放射線感受性ハロゲン化銀粒子と、組成物が感受性をもつ放射線を吸収する染料と、を含む。本出願では、トップ層に本発明の帯電防止剤を添加する。

## 【 0 0 6 8 】

静電防止剤の調製および使用

本発明の静電防止剤は、( a ) 少なくとも1種の静電防止剤と少なくとも1種の熱可塑性ポリマーとを( 任意に他の添加剤と共に ) 組合せ、次に、得られた組合せ物を溶融加工することにより、あるいは( b ) 少なくとも1種の静電防止剤と少なくとも1種の熱硬化性ポリマーもしくはセラマーまたはそれらの反応性前駆体とを( 任意に他の添加剤と共に ) 組合せ、次に、任意に熱または化学線を利用して、得られた組合せ物を硬化させることにより、調製または使用することができる。組成物を調製する方法としては、たとえば、( c ) 少なくとも1種の静電防止剤を含む局所処理組成物を少なくとも1種の絶縁材料の少なくとも1つの表面の少なくとも一部分上に適用する方法、( d ) 少なくとも1種の静電防止剤および少なくとも1種の絶縁材料を少なくとも1種の溶媒に溶解させ、次に、得られた溶液または局所処理剤をキャストイングまたはコーティングし、そして任意に熱を利用して、溶媒を蒸発させる方法、ならびに( e ) 少なくとも1種の静電防止剤と少なくとも1種のモノマーまたは硬化性オリゴマーとを( 任意に他の添加剤と共に ) 組合せ、次に、モノマーまたは硬化性オリゴマーの重合を引き起こし、そして任意に熱または化学線を適用する方法が挙げられる。

## 【 0 0 6 9 】

溶融加工により溶融ブレンドを形成するために、たとえば、静電防止剤( 1 種または複数種 ) をペレット状または粉末状ポリマーと十分に混合し、次に、たとえば、成形、溶融ブロー、溶融紡糸、または溶融押出のような公知の方法により溶融加工することができる。静電防止剤は、ポリマーと直接混合するかまたはポリマーに添加剤を加えた「マスターバッチ」( 濃厚物 ) の形態でポリマーと混合することができる。所望により、添加剤を含む有機溶液を粉末状またはペレット状ポリマーと混合し、続いて乾燥させ( 溶媒を除去するために ) 、次に溶融加工することができる。他の選択肢として、たとえば、押出により繊維もしくはフィルムを作製するかまたは成形により物品を作製する直前に、溶融ポリマーストリームに添加剤を注入してブレンドを作製することもできる。

## 【 0 0 7 0 】

溶融加工後、帯電防止特性を増強させるために、アニールステップを行うことができる。このアニールステップに加えてまたはその代わりに、溶融加工組合せ物( たとえば、フィルムまたは繊維の形態の組合せ物 ) を2つの熱ロール( 一方または両方をパターン化することができる ) 間に通してエンボス加工することができる。アニールステップは、典型的には、ポリマーの融解温度よりも低い温度で行われる( たとえば、ポリアミドの場合、約 3 0 秒間 ~ 約 5 分間にわたり約 1 0 0 ~ 2 2 0 °C で行われる ) 。帯電防止特性を得るう

えて水分の存在は必要ではないが、任意に、水分を存在させて静電防止剤の効率を改良することができる。

【 0 0 7 1 】

静電防止剤（１種または複数種）は、特定用途向けに所望の帯電防止性を達成するのに十分な量で熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーに（または他の選択肢として他の絶縁材料に）添加することができる。その量は、経験的に決定することが可能であり、所要または所望により、ポリマー（または他の絶縁材料）の性質を損なうことなく帯電防止性を達成すべく調節することが可能である。一般的には、ポリマー（または他の絶縁材料）の質量を基準にして約 0.1 から約 50 質量パーセントまで（好ましくは約 0.1 から約 10 パーセントまで、より好ましくは約 0.75 から約 1.5 パーセントまで）の範囲の量で静電防止剤を添加することができる。

10

【 0 0 7 2 】

絶縁材料を局所処理する場合、静電防止剤は、単独で、あるいは水性の懸濁液、乳濁液、もしくは溶液、または有機溶媒（もしくは有機溶媒／水）の溶液、懸濁液、もしくは乳濁液の形態で、利用することができる。有用な有機溶媒としては、塩素化炭化水素、アルコール（たとえば、イソプロピルアルコール）、エステル、ケトン（たとえば、メチルエチルケトン）、およびそれらの混合物が挙げられる。一般的には、溶媒溶液は、質量で約 0.1 から約 50 パーセントまで、さらには約 90 パーセントまでの不揮発性固体を含有することができる（成分の全質量を基準にして）。水性の懸濁液、乳濁液、もしくは溶液が一般に好ましく、一般的には質量で約 0.1 ～ 約 50 パーセント、好ましくは 1 ～ 約 10 パーセントの不揮発性固形分を含有することができる（成分の全質量を基準にして）。しかしながら、他の選択肢として、使用温度または処理温度で液体である少なくとも１種の静電防止剤を含む局所処理組成物を（少なくとも１種の絶縁材料の少なくとも１つの表面の少なくとも一部分に）適用することにより、局所処理を行うこともできる。この局所処理プロセスは、溶媒を添加しないニートな液体静電防止剤の使用が可能であり、したがって、静電防止剤の有機溶媒溶液を使用するよりも環境的観点から好ましい。

20

【 0 0 7 3 】

静電防止剤（１種または複数種）を含む局所処理組成物は、たとえば、スプレーイング、パディング、ディッピング、ロールコーティング、刷毛塗り、または吸尽（任意に、続いて、残留する水または溶媒を完全に除去するための処理材料の乾燥）のような標準的方法により、絶縁材料に適用することができる。材料は、成形品もしくはブロー品、シート、繊維（そのままの形態、または凝集形態、たとえば、ヤーン、トウ（t o e）、ウェブ、もしくはロービング、またはカーペットのような作製された編織布の形態）、織布および不織布、フィルムなどの形態をとりうる。所望により、従来の繊維処理剤、たとえば、紡糸仕上げ剤または繊維滑剤と静電防止剤（１種または複数種）を共適用することができる。

30

【 0 0 7 4 】

局所処理組成物は、特定用途向けに所望の帯電防止性を達成するのに十分な量で適用することができる。その量は、経験的に決定することが可能であり、所要または所望により、絶縁材料の性質を損なうことなく帯電防止性を達成すべく調節することが可能である。

40

【 0 0 7 5 】

本発明の組成物から任意のさまざまな構築体を作製することが可能であり、これらの構築体は、いくらのレベルの帯電防止特性が必要とされる任意の用途に有用である。たとえば、本発明の組成物を用いて、フィルムおよび成形品またはブロー品を作製したり、さらには織布および不織布の製造に使用することのできる繊維（たとえば、マイクロファイバーを含めて、メルトブロー繊維または熔融紡糸繊維）を作製したりすることができる。これらのフィルム、成形品またはブロー品、繊維、および布は、さまざまな環境条件下で帯電防止特性を呈し、さまざまな用途で 사용할 ことができる。

【 0 0 7 6 】

たとえば、本発明の組成物を含む成形品は、標準的方法により（たとえば、高温射出成

50

形により)作製することが可能であり、たとえば、自動車用のヘッドランプカバー、レンズ(眼鏡レンズを含む)、電子デバイス(たとえば、コンピューター)用のケーシングまたは回路板、ディスプレイデバイス用のスクリーン、窓(たとえば、航空機の窓)などとしてとくに有用である。本発明の組成物を含むフィルムは、当技術分野で一般に利用される任意のフィルム製造法により作製することができる。これらのフィルムは、非多孔性であっても多孔性であってもよく(後者の場合には、機械的に穿孔されたフィルムが包含される)、多孔の存在および度合は、所望の性能特性に応じて選択される。フィルムは、たとえば、写真フィルム、オーバーヘッドプロジェクターで使用される透明フィルム、テープバックング、コーティング用の基材などとして使用することができる。

【0077】

10

本発明の組成物を含む繊維は、たとえば、医療用の布、医療用および工業用の衣服、衣類の作製に使用される布、ラグまたはカーベットのような家庭用備品、および化学プロセス用の濾過器または呼吸マスクのような濾過材を製造する際に使用することのできる織布または不織布を作製するために使用することができる。不織ウェブまたは不織布は、メルトブローウェブまたはスパンボンドウェブの製造で使用される方法により作製することができる。たとえば、ウェンテ(Wente)著、"超微細熱可塑性繊維(Superfine Thermoplastic Fibers)"、生産工業化学(Indus. Eng'g Chem.)、第48巻、p.1342(1956年)、またはウェンテ(Wente)ら著、"超微細有機繊維の製造(Manufacture of Superfine Organic Fibers)"、海軍研究所報告第4364号(Naval Research Laboratories Report No.4364)(1954年)に記載されている方法と同じような方法を使用することができる。不織布から作製される多層構築体は、たとえば、医療用の布として、工業的および商業的に広く利用される。これらの多層構築体の構成層の組成は、所望の最終用途特性に応じて変化させることが可能であり、構築体は、米国特許第5,145,727号(ポッツ(Potts)ら)および同第5,149,576号(ポッツ(Potts)ら)に記載されているように多くの有用な組合せで2層以上のメルトブローウェブおよびスパンボンドウェブを含むことができる。

20

【0078】

本発明の静電防止剤(1種または複数種)は、コーティング(たとえば、ポリマーコーティングまたはセラマーコーティング)への添加剤としても利用することができる。これらのコーティングは、写真工業で、または光記録媒体用もしくは磁気記録媒体用の保護コーティングとして、使用することができる。

30

【0079】

所望により、本発明の組成物は、当技術分野で一般に使用される1種以上の従来の添加剤、たとえば、染料、顔料、酸化防止剤、紫外線安定剤、難燃剤、界面活性剤、可塑剤、粘着付与剤、充填剤、およびそれらの混合物をさらに含有することができる。とくに、たとえば、溶融添加剤ポリオレフィン用途で、帯電防止特性を改良するために性能向上剤(たとえば、ポリブチレンのようなポリマー)を利用することができる。

【実施例】

40

【0080】

以下の実施例および試験方法を参照して本発明についてさらに説明する。ただし、これらの実施例および試験方法に限定されるものではない。部、パーセント、および比はいずれも、別段の記載がないかぎり質量基準である。

【0081】

【表 1】

表1. 成分表

成分	内容	入手先/調製
ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	$\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	精電防止剤3の調製を参照されたい
硫酸ジメチル	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Milwaukee, Wisconsin)
ジェファミン (JEFFAMINE) <sup>TM</sup> XJT-506	$[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{19}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_2\text{NH}_2]$	テキサス州ヒューストンのハンツマン (Huntsman, Houston, Texas)
ジェファミン (JEFFAMINE) <sup>TM</sup> XJT-500	$[\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_c\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_s[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_c\text{NH}_2]$ (a+c=2, 5)	ハンツマン (Huntsman)
エンクワッド (ETHOQUAD) <sup>TM</sup> C/25	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_2)_9(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}^+\text{Cl}^-]$ (m+n=15)	イリノイ州シカゴのアクゾ・ノーベル・サーフェイス・ケミストリー・エルエルシー (Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, Illinois)
エンクワッド (ETHOQUAD) <sup>TM</sup> 18/25	$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_2)_9(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}^+\text{Cl}^-]$ (m+n=15)	アクゾ・ノーベル・サーフェイス・ケミストリー・エルエルシー (Akzo Nobel Surface Chemistry LLC)
HQ-115 <sup>TM</sup>	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー (3M) (Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), St. Paul, MN)
イソプロピルエーテル	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
MEK	メチルエチルケトン; 2-ブタノン; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
塩化メチレン	ジクロロメタン; $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
POSF	ペルフルオロオクタンスルホニルフルオリド	米国特許第2,732,398号の調製と同じ
カリウムPOSF	カリウムペルフルオロオクタンスルホネート	出発物質 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_2\text{Cl}$ を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_2\text{F}$ で置き換えたこと以外は米国特許第2,732,398号に従って調製した
PBSF	ペルフルオロブタンスルホニルフルオリド	3M
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$	カリウムペルフルオロブタンスルホネート	3M
PP3960	約4000のメルトフローインデックスを有するフィナ (FINA) <sup>TM</sup> 3960ポリプロピレン	テキサス州ラポートのフィナ・オイル・アンド・ケミカル・カンパニー (FINA Oil & Chemical Co. LaPorte, Texas)
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)

【0082】

## 試験方法

## 試験方法 I - 熱重量分析 (TGA)

コネチカット州ノーウォークのパーキンエルマー・インスツルメンツ (PerkinElmer Instruments of Norwalk, CT) により製造されているパーキンエルマー・サーモグラビメトリック・アナライザー TGA 7 (PerkinElmer

10

20

30

40

50

lmer Thermogravimetric Analyzer TGA 7)を用いて、不活性窒素雰囲気下、毎分10の温度変化で、熱重量分析(TGA)により、それぞれの塩の熱分解を調べた。

#### 【0083】

##### 試験方法II - 静電荷散逸試験

この方法を用いて、不織布、フィルム、および成形シートの静電荷散逸特性を調べた。試験材料を9cm×12cmサンプルに切断し、約10パーセント、25パーセント、および50パーセントに相対湿度(RH)で少なくとも12時間状態調節した。22~25

の範囲の温度で材料を試験した。ETSモデル406Cスタティック・ディケイ・テスト・ユニット(ETS Model 406C Static Decay Test Unit)(ペンシルバニア州グレンサイドのエレクトロ・テック・システムズ・インコーポレーテッド(Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, PA)により製造されている)を用いて、連邦試験方法標準規格101C方法4046「材料の帯電防止性」に準拠して、静電荷散逸時間を測定した。この装置により、高電圧(5000ボルト)を用いてフラットな試験材料の表面上に初期静電荷(平均誘起静電気電荷)を誘起し、電界計により、表面電圧が5000ボルト(またはなんらかの誘起静電気電荷)から初期誘起電荷の10パーセントまで減衰する時間を観測する。これが静電荷散逸時間である。試験材料の静電荷散逸時間が短いほど、その帯電防止性は良好である。本発明における静電荷散逸時間の報告値はすべて、少なくとも3回の個別測定の平均(平均静電気減衰速度)である。>60秒として報告した値は、試験したサンプルが、表面伝導により除去することのできない初期静電荷を有し、帯電防止性でないことを示している。試験したサンプルが約3000ボルト以上の電荷を受け取らなかった場合、帯電防止性を調べるのに十分な帯電がなされなかったと考えた。相対湿度が減少する方向で、サンプルを試験した。平均静電気減衰速度の値が>60の報告値を有する場合、より低い相対湿度で状態調節したサンプルの試験を中止した。

#### 【0084】

##### 試験方法III - 表面張力測定

クルスK12テンシオメーター(Kruss K12 Tensiometer)を用いて、すべての表面張力を測定した。この装置は、オートマチック・ドシマツト(automatic dosimat)およびコンピューターが統合されたものであり、動的接触角用ソフトウェアパッケージ(K121)を用いる。ウィルヘルミー(Wilhelmy)白金プレート(PL12)およびガラスサンプル容器(GL7)を用いて、プログラムを起動させた。計測器およびコンピューターを含めて先に参照した部品はすべて、ノースカロライナ州シャーロットのクルス・ユーエスエイ(Kruss USA, Charlotte, NC)から直接購入することができる。

#### 【0085】

##### 試験方法IV - 表面抵抗率試験

ASTM規格D-257「絶縁材料のD.C.抵抗またはコンダクタンス」の手順に準拠して、表面抵抗率試験を行った。モデル803Bプローブ(Model 803B probe)(ペンシルバニア州グレンサイドのエレクトロ・テック・システムズ・インコーポレーテッド(Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, PA))を備えたETSモデル872ワイド・レンジ・レジスタンス・メーター(ETS Model 872 Wide Range Resistance Meter)を用いて、これらの条件下で表面抵抗率を測定した。この装置は、2つの同心リング電極を横切って10ボルトの外部電圧を印加し、オーム/cm<sup>2</sup>単位で表面抵抗率の読みを提供する。室温は72°Fであり、相対湿度は27%であった。

#### 【0086】

##### 静電荷散逸試験用静電防止剤の調製およびキャラクタリゼーション

##### 静電防止剤1:

$[ (+ ) H_3NCH(CH_3)CH_2[OCH(CH_3)CH_2]_a[OCH_2CH_2]_{8.5}[O$

10

20

30

40

50



$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_c\text{NH}_3(+)] [-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]_2(a+c=2.5);$   
 ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT-500 DBI 塩

マグネトロン(MAGNERON)攪拌機、パー(Parr)4843コントローラー(パー・インストラメント・カンパニー(Parr Instrument Company))、ガス状 $\text{NH}_3$ 添加用ニードル弁、液体生成物除去用ディップチューブ、600 psi(4.1 MPa)圧力ゲージ、熱電対プローブ、および加熱マントルを備え、ハスタロイ(Hastalloy)およびモネル(Monel)から構成されたオープン乾燥式600 mLパー(Parr)反応器(イリノイ州モリンのパー・インストラメント・カンパニー(Parr Instrument Company, Moline, IL))に、187.2グラムの無水トリエチルアミンおよび362.5グラムの高純度ペルフルオロブタンスルホニルフルオリドを真空充填した。次に、ドライアイス浴中で約-20まで反応器本体を冷却させた。冷却後、隣接した秤上に取り付けられたガスボンベから正確にガスを計量供給することができるように反応器ヘッドアセンブリーに取り付けられたニードル弁を介して導入される9.0グラムの無水アンモニアガスを反応器に充填した。アンモニアをすべて添加した後、加熱マントルを備えたスタンドに反応器を取付け、最大速度(700 RPM)で攪拌を開始し、90まで急速に反応器温度を変化させた。温度変化時、約20で100 psi(690 kPa)の最大圧力に達した。反応器温度を40よりも高くしたところ、アンモニアが急速に消費されて急激な圧力低下を生じた。90の設定点温度に達した後、温度をこの値に19時間(一晚)保持した。加熱サイクルの終了時、攪拌しながら90、40トルで約1時間かけて真空ストリップングすることにより、残留する $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ およびトリエチルアミンを反応器ヘッドのガス口から除去した。ドライアイストラップ中に揮発性物質を収集した。次に、反応器をほぼ室温まで冷却させ、約10 psi(69 kPa)の窒素で反応器を加圧して液体内容物をディップチューブから押出すことにより粗生成物をポリエチレンボトル中に収集した。反応器を取外したり洗浄したりすることなく、この正確な手順を2回行い、第2のバッチの粗生成物を得た。バッチ1および2から収集して組合せた粗生成物は、合計976.9グラムであった。最初は液体であったが、室温で長時間放置したところ、粗生成物は部分的に固化した。

【0087】

50のオープン中で合計975グラムの物質を溶融し、44の1800グラムの水を用いてフラスコ中で洗浄した。アスピレーターに取り付けられた黒色ゴムホースの末端のテフロン(TEFLON)<sup>TM</sup>管を用いて上側水相を除去し、底部の暗褐色フルオロケミカル相を57の1800 mLの水で再度洗浄し、次に、17まで冷却させ、その時点で攪拌を停止し、物質を固化させた。次に、アスピレーターに取り付けられた黒色ゴムホースの末端のテフロン(TEFLON)<sup>TM</sup>管を用いて上側水層を除去した。前と同じように、褐色フルオロケミカル相を水でさらに3回洗浄した。合計744グラムの液体( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub> $\text{NH}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ を77でフラスコから注いで取出した。

【0088】

水洗した上記( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub> $\text{NH}^+$ 塩をフラスコに戻し、10 mmHg(1.3 kPa)真空下、77で物質を1時間加熱することにより、溶存する水(49グラム)を除去した。この時点で、真空を開放し、攪拌しながら419グラムの94~96%硫酸を乾燥した( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub> $\text{NH}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ に添加した。温度は93まで上昇した。4 mmで硫酸からイミド酸を留出させ、110~125で留出する551グラムの $\text{HN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ を得た。水分析から、生成物が4質量パーセントの水を含有していることがわかった。

【0089】

オーバーヘッド攪拌機、熱電対、および添加漏斗を備えた3リットルフラスコ中で、有効成分96%および水4%からなる合計760グラム(MW=581、1.26モル)の $\text{HN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ を760グラムのhplc等級の水に溶解させた。ユタ州ソルトレイクのハンツマン・コーポレーション(Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT.)から入手可能な398グラムのジェファミン(J

EFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT-500 (MW600、0.66モル)を、攪拌しながら、70 で30分間かけてバッチに添加した。さらに15分間にわたりバッチを攪拌し、pHを測定したところ、7~8の範囲であった。バッチ設定点を70 に設定し、オーバーヘッド蒸留装置を取付けた。受器を介してバッチを徐々に真空状態にした。受器はあらかじめ-78 に冷却しておいた。真空が13mmHg (1.7kPa)に達するまで、水をストリップングして受器に集めた。70 および13mmHg (1.7kPa)にバッチを1時間保持した。琥珀色蜂蜜状液体をジャー中に注ぎ、秤量した。合計1042グラムの物質を単離した。

【0090】

静電防止剤2:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_x\text{NH}_3^+][\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_y\text{NH}_3^+][\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_z\text{NH}_3^+][-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]_3$$
、式中、 $x+y+z=5.3$ ；ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> T-403 DBI塩

オーバーヘッド攪拌機、熱電対、および添加漏斗を備えた1リットルフラスコ中で、有効成分96%および水4%からなる合計100グラム(MW=581、0.165モル)のHN(SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>を175グラムのメチルト-ブチルエーテルに溶解させた。ユタ州ソルトレイクのハンツマン・コーポレーション(Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT.)から入手可能な49グラムのジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> T-403 (MW440、0.11モル)を、攪拌しながら、70 で30分間かけてバッチに添加した。さらに15分間にわたりバッチを攪拌し、pHを測定したところ、7~8の範囲であった。バッチ設定点を70 に設定し、オーバーヘッド蒸留装置を取付けた。ポット温度が80 に達するまで、大気圧でメチルト-ブチルエーテルをストリップングした。真空が13mmHg (1.7kPa)に達するまで、残留する溶媒および水をストリップングして受器に集めた。70 および13mmHg (1.7kPa)にバッチを1時間保持した。琥珀色極粘稠液体をジャー中に注ぎ、秤量した。合計116グラムの物質を単離した。

【0091】

静電防止剤3:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_x\text{NH}_3^+][\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_y\text{NH}_3^+][\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_z\text{NH}_3^+][-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_3$$
、式中、 $x+y+z=5.3$ ；ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> T-403 DMI塩

(i) ビス(ペルフルオロメタンスルホニル)イミド：HN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の調製

HQ-115<sup>TM</sup>の50%水溶液をガラス皿に入れ、120 のオープン中で一晩乾燥させた。磁気攪拌子および温水が貫流する蒸留ヘッドを備えた5リットル三口丸底フラスコにこの乾燥した物質(2276.6g)を入れた。次に、硫酸(98%；4482.2g)を丸底フラスコに徐々に添加した。丸底フラスコの加熱時、留出物を受フラスコ中に収集した。約105 の温度および約75mmHg (10kPa)の圧力で、初留分を収集した(84.4g)。次に、受フラスコを交換し、同一の温度および圧力の下で第2の留分を収集した。この留分は、室温で固化する透明な液体のHN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1981g；収率88.9%；融点約40 )であった。

【0092】

水中50%固形分のビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドHN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>；185g (MW=281、0.33モル)を、オーバーヘッド攪拌機、熱電対、および添加漏斗を備えた1リットルフラスコに添加した。攪拌しながら、ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> T-403 (49g)を70 で30分間かけて溶液に添加した。さらに15分間にわたりバッチを攪拌し、pHを測定したところ、3であった。追加の20gのジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> T-403を添加し、pHを測定したところ、6~8であった。バッチ設定点を70 に設定し、オーバーヘッド蒸留装置を取付

10

20

30

40

50

けた。受器を介してバッチを徐々に真空状態にした。受器はあらかじめ - 78 に冷却しておいた。真空が 13 mmHg (1.7 kPa) に達するまで、水をストリッピングして受器に集めた。70 および 13 mm にバッチを 1 時間保持した。極粘稠な琥珀色蜂蜜状液体をジャー中に注ぎ、秤量した。合計 151 g の物質を単離した。

#### 【0093】

##### 静電防止剤 4 :

$[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-N(SO_2CF_3)_2]$ ; ( $m+n=15$ ) の調製

機械的攪拌機を備えた 1 リットルフラスコに、28.7 グラムの HQ-115<sup>TM</sup> および 125.0 グラムの水を充填した。この攪拌溶液に、滴下漏斗を介して 95.89 グラムのエソクウッド (ETHOQUAD)<sup>TM</sup> C/25 を 16 分間かけて添加した。得られた混合物を分液漏斗に移し、200 グラムの塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン有機相を水相から分離し、125 mL の水で洗浄した。洗浄後、有機相をシリコーン油浴中に入れ、150 で蒸留して 108.92 グラム (収率 94%) の収量を得た。<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR および熱重量分析により、得られた生成物のキャラクタリゼーションを行った。

10

#### 【0094】

##### 静電防止剤 5 :

$[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH][^-N(SO_2CF_3)_2]$ ; ( $m+n=15$ ) の調製

静電防止剤 1 の調製と同じようにして静電防止剤 5 を調製したが、ただし、1 リットルフラスコに 17.79 グラムの HQ-115<sup>TM</sup> および 125.0 グラムの水を充填し、15 分間かけて 65 グラムのエソクウッド (ETHOQUAD)<sup>TM</sup> 18/25 を添加し、続いて 200 グラムの塩化メチレンで抽出した。有機相から 74.44 グラムの収量 (収率 96.9%) の生成物を得た。<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR および熱重量分析により、キャラクタリゼーションを行った。

20

#### 【0095】

##### 静電防止剤 6 :

$[CH_3(OCH_2CH_2)_{19}(OCH_2CHCH_3)_2NH_3^+][^-N(SO_2CF_3)_2]$  の調製

窒素入口アダプターおよび磁気攪拌子を備えた 250 mL 二口丸底フラスコに、ジェファミン (JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT-506 (25.5 g) を充填した。次に、滴下漏斗からビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (7.03 g) を添加した。10 分間攪拌した後、29.96 g (収率 91.7%) の淡褐色シロップ  $[CH_3(OCH_2CH_2)_{19}(OCH_2CHCH_3)_2NH_3^+][^-N(SO_2CF_3)_2]$  (pH 6) を単離した。

30

#### 【0096】

##### 静電防止剤 7 :

$[(+ )H_3NCH(CH_3)CH_2[OCH(CH_3)CH_2]_a[OCH_2CH_2]_{8.5}[OCH_2CH(CH_3)]_cNH_3(+)] [^-N(SO_2CF_3)_2]_2 (a+c=2.5)$ ; ジェファミン (JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT-500  $[^-N(SO_2CF_3)_2]$  塩

40

窒素入口アダプターおよび磁気攪拌子を備えた 250 mL 二口丸底フラスコに、ジェファミン (JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT-500 (15.43 g) を充填した。次に、滴下漏斗からビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (13.11 g) を添加した。10 分間攪拌した後、28.23 g (収率 99.7%) の帯黄色シロップ  $[(+ )H_3NCH(CH_3)CH_2[OCH(CH_3)CH_2]_a[OCH_2CH_2]_{8.5}[OCH_2CH(CH_3)]_cNH_3(+)] [^-N(SO_2CF_3)_2]_2 (a+c=2.5)$  を単離した。

#### 【0097】

##### 比較静電防止剤 1 :

$[(+ )H_3NCH(CH_3)CH_2[OCH(CH_3)CH_2]_a[OCH_2CH_2]_{8.5}[O$

50

$[CH_2CH(CH_3)]_cNH_3(+)[C_8F_{17}SO_3^-]_2(a+c=2.5)$  の調製

攪拌機および滴下漏斗を備えたフラスコに、水(275 g)およびKOH(117 g)を添加し、KOHが溶解するまで混合物を攪拌した。この溶液に、添加漏斗を介してPOSF(210 g)を15分間かけて添加した。添加後、溶液の温度は60であった。フラスコを90で一晩加熱した。明け方にかけて、フラスコを室温まで冷却させ、水(620 g)を添加した。カリウムPOSF塩がフラスコの底に白色丸形固体として沈殿した。チーズクロスが装着された管を用いて、フラスコ中の液体を除去した。フラスコ中に残存する固体を水(700 g)で2回洗浄し、そのたびに、上述したように水を除去した。洗浄後、水(250 g)およびイソプロピルエーテル(314 g)を白色固体に添加し、冷却水浴中にフラスコを浸漬した。混合物温度を65未満に保持すべく、濃硫酸(333 g)を徐々に添加した。ほとんどの白色固体を溶解させてから、60で混合物を2時間攪拌した。混合物は、水性層上に黄色有機層を有する2つの透明相に分離した。水性層から有機層(518 g)を分離し、ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT 500(108 g)と一緒にフラスコに充填した。混合物のpHは1であった。ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT 500(31 g)の添加により混合物のpHを4に調整し、2相に分離させた。イソプロピルエーテル相から下側相を分離し、フラスコに戻して、溶液温度が100になるまで、大気圧でストリップングした。95までフラスコを冷却し、10 mmHg(1.3 kPa)に達成するまで、50分間にわたりフラスコを85の温度に保持しながら徐々に真空状態にすることにより、残留溶媒を除去した。生成した塩 $[^+NH_3(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2NH_3^+][C_8F_{17}SO_3^-]_2(305 g)$ は、0.96%の平均含水率で得られた。

【0098】

比較静電防止剤 2 .

$[CH_3(OCH_2CH_2)_{19}(OCH_2CHCH_3)_2NH_3^+][^-O_3SCF_3]$  の調製

窒素入口アダプターおよび磁気攪拌子を備えた250 mL二口丸底フラスコに、ジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup> XJT-506(26.06 g)を充填した。次に、滴下漏斗からトリフルオロメチルスルホン酸(3.60 g)を添加した。10分間攪拌した後、29.28 g(収率98.4%)の淡褐色シロップ $[CH_3(OCH_2CH_2)_{19}(OCH_2CHCH_3)_2NH_3^+][^-O_3SCF_3]$ を単離した。

【0099】

本発明の物質および比較ペルフルオロアルカンスルホネート物質の表面エネルギー(ダイン/cm) v s 濃度(ppm)を表2に列挙する。

【0100】

【表2】

表 2

	0 ppm	10 ppm	100 ppm	1000ppm
$C_8F_{17}SO_3K$ (比較)	72	67.68	54.09	33.17
$C_4F_9SO_3K$ (比較)	72	70	67.5	53
$C_4F_9SO_2NKSOC_4F_9$ (比較)	72	61.85	41.61	34.02
静電防止剤 1	72	34.3	33.4	28.6

【0101】

本発明の静電防止剤および比較静電防止剤の熱重量測定データを表3に示す。

【0102】

【表 3】

表 3

静電防止剤	所与の温度(°C)における残存重量%			
	200°C	240°C	280°C	320°C
4	99.7	99.5	99.3	98.6
5	99.6	99.2	98.9	98.0
エソクウッド (ETHOQUAD) <sup>TM</sup> C/25	97.2	89.4	85.9	81.8
エソクウッド (ETHOQUAD) <sup>TM</sup> 18/25	97.6	90.8	85.5	82.0

10

## 【0103】

静電防止剤 4 (エソクウッド (ETHOQUAD)<sup>TM</sup> C/25 (クロリド対イオンを有する) と同一のアンモニウムカチオンを有するが、フルオロケミカルイミド対イオンを有する) は、200 ~ 320 の加工範囲にわたりエソクウッド (ETHOQUAD)<sup>TM</sup> C/25 よりも少ない重量損失を有する。同様に、静電防止剤 5 (エソクウッド (ETHOQUAD)<sup>TM</sup> 18/25 (クロリド対イオンを有する) と同一のアンモニウムカチオンを有するが、フルオロケミカルイミド対イオンを有する) は、200 ~ 320 の加工範囲にわたりエソクウッド (ETHOQUAD)<sup>TM</sup> 18/25 よりも少ない重量損失を有する。本発明の組成物のより大きな熱安定性により、それらの加工性は増大し、揮発性分解生成物の発生は最小限に抑えられる。

20

## 【0104】

局所コーティングされたポリエステルフィルム

試験対象の帯電防止剤をメチルエチルケトン (MEK) に溶解させた 1 % および 6 % 溶液を調製した。25 . 5 cm × 17 . 8 cm の寸法を有する 1 枚のポリエステルフィルムの上に約 2 mL の溶液をピペット分注した。次に、# 12 巻線バーを用いて溶液をフィルム上に展開した。得られたコーティングを 65 の強制空気オーブン中で 2 . 5 分間乾燥させた。コーティングされていないポリエステルフィルムは、計測器のレンジ外の表面抵抗率を有していた。

30

## 【0105】

【表 4】

表 4

静電防止剤物質	表面抵抗率 1% MEK 溶液 ( $\Omega\text{m}/\text{cm}^2$ )	表面抵抗率 6% MEK ( $\Omega\text{m}/\text{cm}^2$ )
比較静電防止剤 1	$1.6 \times 10^{11}$	$1.5 \times 10^{11}$
比較静電防止剤 2	$1.5 \times 10^{12}$	$1.6 \times 10^{12}$
静電防止剤 1	$8.5 \times 10^9$	$3.1 \times 10^9$
静電防止剤 2	$2.4 \times 10^{10}$	$1.5 \times 10^{11}$
静電防止剤 3	$1.7 \times 10^9$	$1.1 \times 10^9$
静電防止剤 6	$1.6 \times 10^9$	$7.8 \times 10^9$
静電防止剤 7	$1.2 \times 10^9$	$3.7 \times 10^8$

## 【0106】

## 不織サンプルの一般的作製法

以下に記載の不織熱可塑性サンプルは、約20ミクロン未満の直径を有するブローマイクロファイバーの形に押出す25.4cmダイ（ニュージャージー州ハッケンサックのシー・ダブリュー・ブラベンダー（C. W. Brabender, Hackensack, NJ））を備えた1.9センチメートル（cm）ブラベンダー（Brabender）押出機を用いて作製した（これについては、ウェンテ・バン・エイ（Wente, Van A.）著、"超微細熱可塑性繊維（Superfine Thermoplastic Fibers）"、生産工業化学（Industrial and Eng. Chemistry）、第48巻、第8号、1956年、p. 1342 - 1345および海軍研究所報告111437（Naval Research Laboratory Report 111437）、1954年4月15日に記載されている）。PP3960サンプルについては、第1の押出機ゾーンを160 に設定し、他のすべてのゾーンを270 に設定した。ダイ空気温度は275 に設定され、融解温度は279 を記録した。計量ギヤーポンプ速度を70rpmに設定した。ダイは、0.763ミリメートル（mm）のエアギャップ設定値および0.69mmのセットバックで構成した。30.5cmのコレクター距離において、マイクロファイバーから形成されるメルトブロー不織布を50グラム/ $\text{m}^2$ の基本重量で供給すべく引取速度を設定した。試験方法IIIおよびIVに準拠して不織サンプルの撥水性および撥油性を試験した。また、相対湿度50%（23 ）で不織サンプルを状態調節し、試験方法IIに準拠して静電荷散逸を試験した。

## 【0107】

有効繊維直径（EFD）は、ダビエス・シー・エヌ（Davies, C. N.）著、"空中浮遊塵埃および粒子の分離（The Separation of Airborne Dust and Particles）"、機械技術者協会（Institution of Mechanical Engineers）、ロンドン（London）、会報（Proceedings）1B、1952年に記載の方法に準拠して計算した。

## 【0108】

実施例C1（比較）。

不織サンプルの一般的作製法に準拠して、添加剤なしでPP3960ポリプロピレンを用いてサンプルを作製した。撥油性および撥水性ならびに静電荷散逸のデータを表5に列挙する。

## 【0109】

実施例 C 2 ( 比較 )。

不織サンプルの一般的作製法に準拠して、1 % エソクウッド ( E T H O Q U A D ) <sup>TM</sup> C / 2 5 を含む P P 3 9 6 0 ポリプロピレンを用いてサンプルを作製した。静電荷散逸データを表 5 に列挙する。

【 0 1 1 0 】

実施例 C 3 ( 比較 )。

不織サンプルの一般的作製法に準拠して、1 % エソクウッド ( E T H O Q U A D ) <sup>TM</sup> 1 8 / 2 5 を含む P P 3 9 6 0 ポリプロピレンを用いてサンプルを作製した。静電荷散逸データを表 5 に列挙する。

【 0 1 1 1 】

10

実施例 1

不織サンプルの一般的作製法に準拠して、P P 3 9 6 0 ポリプロピレンおよび 1 % 静電防止剤 5 を用いてサンプルを作製した。静電荷散逸データを表 5 に列挙する。

【 0 1 1 2 】

実施例 2

不織サンプルの一般的作製法に準拠して、P P 3 9 6 0 ポリプロピレンおよび 1 % 静電防止剤 4 を用いてサンプルを作製した。静電荷散逸データを表 5 に列挙する。

【 0 1 1 3 】

【 表 5 】

20

表 5

PP 3960不織布の静電荷散逸

実施例	EFD* (マイクロン)	電荷 (キロボルト)			減衰速度 (秒)		
		10% RH	25% RH	50% RH	10% RH	25% RH	50% RH
C1	7.9			2.59			>60
C2	10.2			5+			>60
C3	10.7			5+			>60
1	10.4	4.1	5+	5+	1.19	0.93	0.40
2	10.7	4.92	5.00	4.96	8.31	1.75	0.59

\* 有効繊維直径

30

【 0 1 1 4 】

ペルフルオロブタンスルホネートを用いた生物学的除去研究

カリウムペルフルオロブタンスルホネート ( 3 0 m g / k g 体重 / 日の用量レベルを用いる )、カリウムペルフルオロヘキサンスルホネート ( 1 0 m g / k g 体重 / 日の用量レベルを用いる )、およびカリウムペルフルオロオクタンスルホネート ( 3 m g / k g 体重 / 日の用量レベルを用いる ) の比較研究。雄ラット肝臓組織サンプルで見いだされたフルオロケミカルスルホネートの量を表 6 に示す。

【 0 1 1 5 】

40

## 【表 6】

表 6

スルホ ネート	スルホネートの量 (ppm)					
	1日目	1日目N*	14日目	14日目N*	28日目	28日目N*
$C_8F_{17}SO_3^-$	419+86	419	309+34	309	237+25	237
$C_6F_{13}SO_3^-$	327+52	98	61.9+11.7	19	36.3+7.4	11
$C_4F_9SO_3^-$	3.09+1.58	0.31	0.126+0.084	0.0126	0.025+0.015	0.0025

\* 3mg/kg体重/日の供給レベルに規格化した。

10

## 【0116】

表6の結果は、とくに $C_6F_{13}SO_3^-$ および $C_8F_{17}SO_3^-$ と比べてごく少量の測定値であることから実証されるように $C_4F_9SO_3^-$ が予想外に急速かつ効果的に除去されることを示している。供給終了直後、 $C_6F_{13}SO_3^-$ は、 $C_8F_{17}SO_3^-$ の1/1.3であったが、 $C_4F_9SO_3^-$ は $C_6F_{13}SO_3^-$ の1/100未満であった。供給終了の28日後、 $C_6F_{13}SO_3^-$ は $C_8F_{17}SO_3^-$ の1/6.5であったが、 $C_4F_9SO_3^-$ は $C_6F_{13}SO_3^-$ の1/1400未満であった。同一供給レベルに規格化した場合、供給終了の28日後、 $C_6F_{13}SO_3^-$ は $C_8F_{17}SO_3^-$ の1/21.5であったが、 $C_4F_9SO_3^-$ は $C_6F_{13}SO_3^-$ の1/4400であった。

20

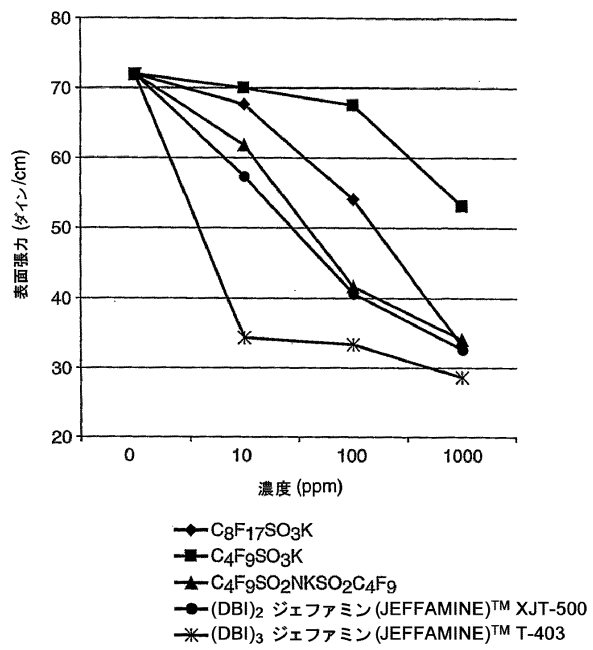
## 【図面の簡単な説明】

## 【0117】

【図1】ビス(ペルフルオロブタンスルホニル)イミド(DBI)の2種のジェファミン(JEFFAMINE)<sup>TM</sup>塩、ペルフルオロアルカンスルホネートのカリウム塩、およびカリウムビス(ペルフルオロブタンスルホニル)イミドについて表面張力(ダイン/cm) vs 濃度(ppm)を示すグラフである。



【図 1】

**Fig. 1**

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 7/12

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 サブ, パトリシア エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ラマンナ, ウィリアム エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 クラン, トーマス ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平 0 1 - 3 0 6 6 7 8 ( J P , A )

特開平 0 2 - 1 8 4 8 4 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 3 - 5 1 1 5 0 5 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 1 5 8 2 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 1 - 5 0 9 5 3 2 ( J P , A )

特表 2 0 0 4 - 5 3 6 9 4 0 ( J P , A )

特表 2 0 0 5 - 5 0 8 4 2 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 3/16

CA(STN)

REGISTRY(STN)