

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C07F 5/02

C07C 87/30

(45) 공고일자 1987년07월13일

(11) 공고번호 87-001320

(21) 출원번호

특 1984-0007873

(65) 공개번호

특 1985-0004782

(22) 출원일자

1984년 12월 12일

(43) 공개일자

1985년 07월 27일

(30) 우선권주장

443118 1983년 12월 12일 캐나다(CA)

(71) 출원인

파이버글래스 캐나다 인코포레이티드 얼 제이. 바이닝

캐나다, 앤 4엔 3엔 1온 타리오, 터론토, 용게 스트리트 3080

(72) 발명자

토마스 엠. 부르톤

캐나다, 앤 7 에스 3엔 2온 타리오, 사르니아, 원드미어 크레슨트 1426

헤레나 지. 쿠카스카

캐나다, 앤 9 더블유 2엑스 1온타리오, 랙스 데일, 헨레이크레슨트 61

(74) 대리인

김윤배

**심사관 : 신현문 (책자공보 제1315호)****(54) 4급 수소화 불소암모늄의 제조방법****요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

4급 수소화 불소암모늄의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리에스테르 포ーム(foam)의 생성에 있어서 발포제로 사용하는 4급수소화불소암모늄의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 알려져 있는 4급수소화불소암모늄은 유기반응에 있어서 환원제로써 보통 사용되는데, 특히 4급수소화불소암모늄의 일종인 테트라알킬수소화불소암모늄은 "무기화학의 발달"(B. D. James et al, Vol. 11, Interscience publishers, 1970, 170-171 페이지)에 잘 설명되어 있으며, N, N'-메틸과 N-에틸-N-수소화불소피페리디늄도 여기에 잘 설명되어 있다.

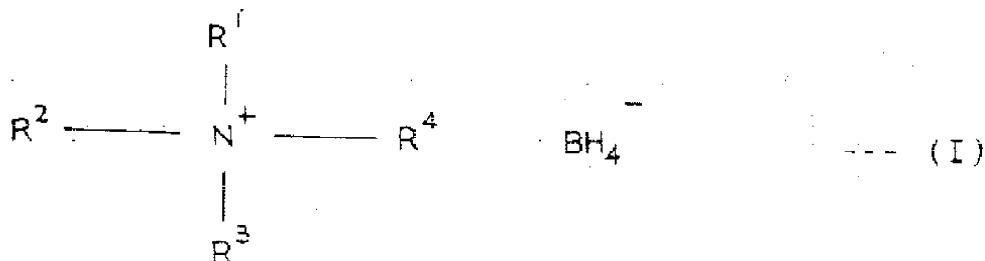
그밖의 테트라알킬수소화불소 암모늄도 "불소, 비금 속불소화합물과 불소분자" (Roy M. Adams, Interscience publishers, 457-469페이지)에 잘 설명되어 있다.

더우기 4급수소화불소암모늄이 불포화폴리에스테르를 발포시키기 위한 발포화합물로 이용된다는 것은 이미 알려져 있는 사실로서, 이는 이 화합물이 수산기와 매우 잘 반응해서 거품을 내기에 적당한 양의 수소를 방출하는 특성이 있기 때문이다.

이에 따라 폴리에스테르 조성물의 포ーム에 대한 연구가 이루어지는 동안, 폴리에스테르 조성물로써 종래의 혼합분무기에서 사용될 수 있는 액체포옹조성물을 발견하려는 시도가 있었다.

이런 연구의 결과로 포옹조성물로써 이용되는 새로운 4급수소화불소암모늄을 발견하게 되었다.

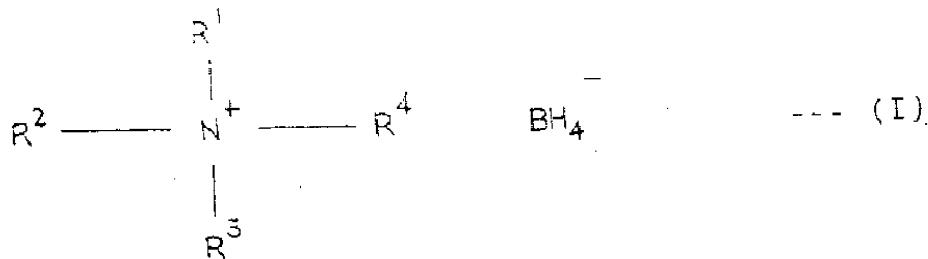
본 발명은 불포화폴리에스테르 포ーム을 생성시키기 위하여 불포화폴리에스테르 촉진제 및 경화촉매제와 함께 포함되어지는 발포제로서 다음일반식(I)로 나타낼 수 있는 4급수소화불소암모늄의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.



윗식중에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 서로 같을 수도 있고, 다를 수도 있으며, 이를 각각은 알킬, 알케닐, 싸이

클로알킬, 아릴, 알카릴, 아랄킬기들 중에서 선택되며,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알킬이나 알케닐기들 중에서 선택된다.

다른 한편으로 본 발명은 주위온도에서 액체이거나 적은 양의 용매 또는 불순물이 첨가되었을 때 쉽게 액화될 수 있는 낮은 융점의 고체로 존재하는 다음과 같은 일반식(I)로 나타낼 수 있는 신규한 4급 수소화붕소암모늄의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

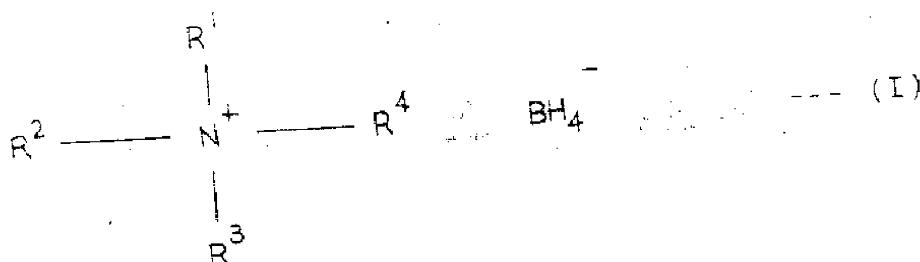


윗식중에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 서로 같을 수도 있고 다를 수도 있으며, 이들 각각은 알킬, 알케닐, 싸이클로알킬, 아릴, 알카릴, 아랄킬기들 중에서 선택되며,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알킬이나 알케닐기들 중에서 선택한다.

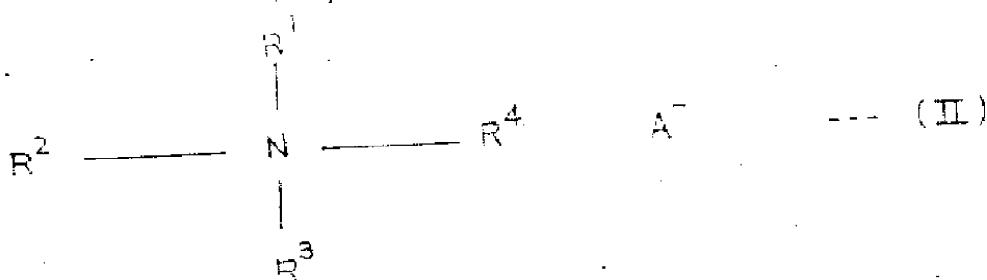
단,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 가 모두 알킬기이면 안되고,  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 가 벤질기가 아닐 때  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  중에서 나머지는 모두 메틸 또는 에틸기이다.

한편, 적당히 낮은 융점의 수소화붕소고체는 융점이 60°C이하인 것이면 되는데 적당하기로는 30°C이하인 것이 좋다. 사용시 이러한 수소화붕소고체의 융점은 용매나 다른 첨가제를 첨가시키거나 수소화붕소화합물을 첨가시킴으로서 낮아질 수 있다.

본 발명에 따른 바람직한 화합물은 다음과 같은 일반식(I)로 나타낼 수 있는데 이때  $R^1$ 과  $R^2$ 는 메틸기,  $R^3$ 는 벤질기,  $R^4$ 는 탄소수가 6 내지 20개인 알킬이나 알케닐기인 4급수소화붕소암모늄이다.

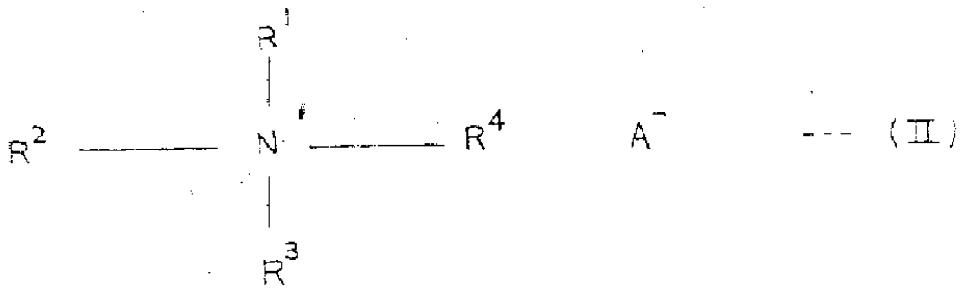


한편, 본 발명에서 상기 일반식(I)로 표시되는 4급수소화붕소암모늄을 제조하는 방법의 하나는 다음과 같다. 즉, 다음 일반식(II)로 표시되는 4급암모늄염 또는 적어도 두개가 서로 다르게 형성된 다음 일반식(II)로 표시되는 4급암모늄염의 혼합물과 수소화붕소염의 알카리성 수용성 용액들을 혼합한 후 여기서 얻어진 4급수소화붕소암모늄을 유기용매를 이용하여 추출하고 그 유기용매를 증발시킨다.



윗식에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상술한바와 같으나  $A^-$ 는 음이온이다.

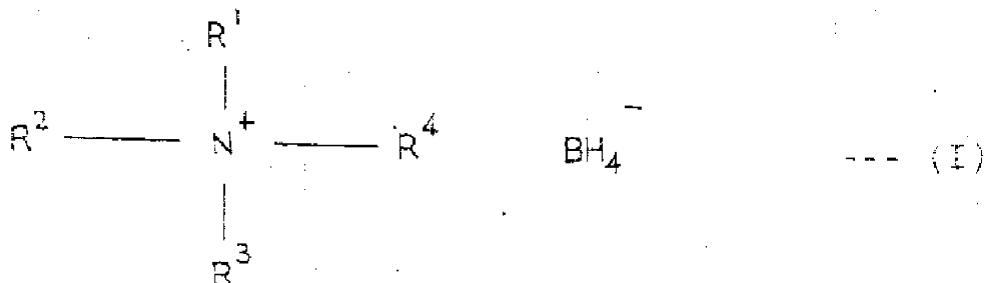
그리고 또 다른 방법은 다음 일반식(II)로 표시되는 4급암모늄염 또는 적어도 두개가 서로 다르게 형성된 다음 일반식(II)로 표시되는 4급암모늄염의 혼합물로된 유기용액에 반응물로써 잘 분리된 수소화붕소염 고체를 첨가시켜 그 반응물이 용액안에서 4급수소화붕소암모늄을 형성 할 수 있도록 반응시킨후 부산물을 침전시키는 것이다.



위식에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상술한바와 같으며  $A^-$ 는 음이온이다.

위에서 설명한 이런 두가지 방법들은 그 자체로서 새로운 것이며, 이미 알려져 있는 4급수소화붕소암모늄을 생성하는 방법으로도 적용될 수 있다.

이에 따라, 본 발명에서는 다음과 같은 일반식(I)을 갖는 화합물을 제조하는 방법을 제시하고 있다.



이때,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 서로 같을 수도 있고 다를 수도 있으며 각각은 알킬, 알ки닐, 싸이클로알킬, 아릴, 알카릴, 아랄킬기를 중에서 선택되며,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알킬이나 알키닐기 중에서 선택하게 된다. 그 제조방법은 얻고자하는 4급수소화붕소아민에 대응하는 4급암모늄염의 혼합물과 수소화붕소염의 일칼리성 수용성용액들을 혼합시켜, 이때 생긴 4급수소화붕소아민을 유기용매로 추출한후 유기용매를 증발시키는 방법, 또는 얻고자하는 4급수소화붕소아민에 대응하는 4급암모늄염 또는 4급암모늄염의 혼합물로된 유기용액에 반응물로써 잘분리된 수소화붕소염 고체를 첨가시켜 그 반응물로부터 용액안에서 4급수소화붕소아민이 형성되도록 한후 부산물을 침전시키는 방법이 있다.

이렇게 제조된 4급수소화붕소암모늄을 이용하여 포음을 만들 수 있는 폴리에스테르수지화합물로는 다가(多價)알코올과 적어도 하나가 에틸렌불포화되어 있는 폴리카르복실산과의 열경화폴리에스테르화반응 또는 축합반응에 의한 생성을 사용한다.

실제로, 이러한 폴리에스테르수지는 보중합체인 에틸렌으로 불포화처리된 단량체들과 함께 혼합물체 안에서 사용되는데, 좋은 수지란반응성이 높은 중간체, 즉 에틸렌포화폴리카르복실산과 다른 폴리카르복실산의 비율이 1 혹은 10 이상인 경우의 것이면 된다.

한편, 폴리에스테르조성물을 발표시키고 가교결합시키기 위해서는 폴리에스테르성분을 과산화물, 히드로과산화물, 또는 과에스테르화물을 촉매제로 사용한다.

이중에서 가장 유용한 촉매제는 과산화물로서, 이것은 일반적으로 불포화폴리에스테르화합물의 경화제로서 사용되었다.

특히 적합한 것은 적절한 포트 라이프(Pot Life) 즉 수지화합물, 예를들면 큐밀 히드로과산화물, 4급부틸 히드로과산화물, 4급부틸 과벤조산염의 혼합물과 함께 과산화 벤조일에 혼합될 때 적어서 8시간정도 걸리는 것이면 된다.

이러한 방법으로 하여 얻어지는 발포된 생성물의 경화를 더욱 촉진시키기 위해서는 어떤 촉진제가 사용되어 질 수 있는데 그러한 촉진제는 수소화붕소와 함께 안정한 3가 아민이 있다. 적합하기로는 디메틸아닐린과 디에틸아닐린, 그리고 이들의 혼합물이 적당하다.

여기서 아민촉진제는 불포화폴리에스테르수지와 포음계의 화학적 성질때문에 발포하는 요소로써 혼합되어지는 것이다.

또한 수지조성물에 수산화붕소의 분해작용을 촉진하는 활성제로써는 예를들면 유기산, 알코올, 글리콜, 폴리글리콜 또는 이들의 혼합물과 같은 수산기를 포함하는 혼합물을 사용할 수도 있다.

또한, 잘정제된 단일한 세포구조를 이루는 데에는 적절한 표면활성제를 첨가하는 것도 좋은데, 이것은 음이온, 양이온, 또는 비이온성을 나타낸다.

또는 실리콘유형이 가장 좋다. 또한, 화재억제제, 염료, 딕소트로픽제, 왁스등과 같은 첨가제와 성

질이나 가격을 변동시킬 수 있는 보강제들도 수지조성불에 혼합될 수 있다.

불포화폴리에스테르 수지조성불과 액제발포제는 특히 보통의 분무장치(비너스, 빙크스, 글라스크라프트등에서 생산되는)에서 사용되기에 적당하며, 분무장치의 꼭대기로 부터 혼합물이 있는 것에서 발포와 겔화(化) 및 가교 결합이 일어난다.

이때 가교결합반응이 발열반응이기 때문에 열처리할 필요가 없으며, 분무장치를 이용하면서 그 장치 안에서의 폴리에스테르수지와 발포제의 혼합비율은 부피비로써 100대 0.5 내지 100대 12가 되게 화합물을 혼합할 수 있다.

다른 한편으로는 적당하게 촉진된폴리에스테르 성분은 발포제와 경화촉진제와 함께 분리된 상태에서 연속적으로 혼합시킨다.

이때 폴리에스테르 성분을 촉진시키는 촉진제로써는 코발트염과 같은 전이금속염(예를들어 나프텐산염, 옥토에이트등)을 사용하나 필요에 따라서는 3가아민(예를들어 디메틸아닐린, 디에닐아닐린 또는 이들의 혼합물)과 결합된 형태가 사용되며 때로는 아민을 발포제와 혼합시켜서 사용할 수도 있다.

여기서, 경화촉매제는 메틸에틸케톤 과산화물과 같은 액체과산화물 또는 히드로과산화물이나 과산화물이 있다.

이러한 세가지 성분들은 적은 부피로 기계적인 교반기나, 또는 적합하기로는 변형된 3연속 분무장치를 이용하여 혼합될 수가 있으며, 분무장치의 꼭대기로 부터 이혼합물이 있는 곳에 발포, 겔화(化)와 가교결합이 일어나게 된다.

이때, 3가지 요소, 즉 폴리에스테르수지대발포제대 과산화물의 부피는 100 : 0.5~10 : 0.5~50이며, 적하기로는 100 : 2~6 : 1~3의 비율로 혼합시키면 좋다.

본 발명을 실례를 들어 설명하기 위해 다음의 예비 실시예를 설명하겠다.

#### [예비실시예]

4급수소화붕소암모늄은 다음의 4급암모늄염으로부터 생성된다.

MAQUAT MC 1412 n-알킬(50% C<sub>14</sub>, 40%C<sub>12</sub>, 10%C<sub>16</sub>)

HYAMINE 3500 디메틸 벤질 염화암모늄

ALKAQUAT 451

MAQUAT MC 1416 n-알킬(60% C<sub>14</sub>, 30% C<sub>16</sub>, 5% C<sub>12</sub>, 5% C<sub>18</sub>) 디메틸벤질 염화암모늄

ARQUAD 16-50 트리메틸 헥사메실 염화암모늄

그리고 이때 적용되는 방법으로는 다음과 같다.

#### (a) 출발물질인 4급 암모늄염의 수성용액으로부터

물속에서 pH 12인 무게비로 15%인 수소화붕소나트륨을 물속에서 pH 12인 4급 염화암모늄(1몰)용액에 첨가시킨다. 이것을 2분동안 교반한 후 그 혼합물을 염화메틸렌으로 추출한 후 유기층을 분리하고 용매를 제거(감소된 압축 증발로써)해서 4급 수소화붕소암모늄이 생긴다.

#### (b) 출발물질인 4급암모늄염의 비수성용액으로부터

4급암모늄염(1몰의)이소프로판올과 방향성아민(예를들어 디메틸아닐린과 디에틸아닐린등이 무게비로써 전체의 15%를 차지하는)의 용액에 분말의 수소화붕소나트륨(1.1몰)을 첨가시킨 후 이 혼합물을 1시간동안교반시킨다. 첨전된 나트륨염을 제거하기 위해 여과한 후에 4급 수소화붕소암모늄이 얻어지며 이렇게 해서 얻어진 용액은 발포된 폴리에스테르수지의 생성에 있어서 발포성 화합물로서 사용될 수 있다.

이 경우에, 수소화붕소는 맑은 액체로써 얻어지게 되며 이렇게 해서 얻어진 생성물의 확인은 적외선 스펙트럼, 질소함유량, 수소함유량으로써 이론적으로 예상되었던 것과 거의 동일한 결과로 입증되었다.

예를 들면, n-알킬 디페틸벤질 수소화붕소암모늄(Alkaquat 451로 부터 생성된)의 경우에는, 얻어진 생성물을 정량 원소분석을 한 결과 질소함유량이 개산치인 4.14%와 거의 일치하는 4.1%를 나타내었다.

수소화붕소의 수소함유량은 1몰의 수소화붕소당 4몰의 수소가 생성되므로 염을 희석산과 처리해서 그때 발생하는 수소의 부피를 측정함으로써 확인되었다. 위에서 설명한 방법에 의하여 생성된 n-알킬 디메틸 벤질수소화붕소 암모늄은 표준온도와 압력에서 1g/1 수소 265ml를 형성하는 것으로 계산되었다.

수소화붕소암모늄 반응생성물에 기본이 되는 Alkaquat 1g은 표준온도와 압력이 아닌 상태에서는 299ml의 수소를 형성하는 것으로 실험적으로 밝혀졌으며 이로써 수소화붕소의 실질적인 완전한 형성은 수소화붕소나트륨과 염화물이 반응되어져야 가능한 것으로 나타났다.

수소화붕소에 기본이 되는 Alkaquat의 적외선스펙트럼은 2200~2400cm<sup>-1</sup> 와 1120cm<sup>-1</sup> 에서 수소화붕소나트륨의 B-H의 직선과 굽은 밴드(band)를 나타내며, 2130~2280cm<sup>-1</sup> 와 1080cm<sup>-1</sup> 에서는 4급암모늄염의 B-H의 직선과 굽은 밴드를 나타낸다.

#### [실시예1-11]

이 실시예들은 채워져 있거나 채워져 있지 않은 수지와 함께 저농도포용의 생성에서의 4급 수소화붕소암모늄의 이용에 대해 설명한 것이다. 이 실시예에 있어서 다음의 물질들이 이용되었다.

수지 1 : 말레인과 이소프탈의 몰비율이 3 : 1인 프로 필렌글리콜, 이소프탈산과 무수말레인산으로 된 불포화폴리에스테르 수지

수지 2 : 산과 무수물의 비율이 1 : 1인 로프필렌글리콜, 디에틸글리콜, 이소프탈산과 무수말레인산으로 된 불포화폴리에스테르 수지

수지3 : 무수말레인산에 대한 산의 몰비율이 3.3 : 1인 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 무수아디프산, 무수프탈산과 무수말레인산으로 된 불포화 폴리에스테르수지

수지 4 : 무수말레인산에 대한 프탈성분의 비율이 12 : 1인 프로필렌글, 리콜디에틸렌글, 리콜무수프탈산과 무수말레인산으로 된 불포화폴리에스테르수지

수지 5 : 말레인에 대한 프탈성분의 비율이 1 : 1인 프로필렌글리콜, 무수프탈산과 무수말레인산으로 된 불포화폴리에스테르수지

표면활성제 : (적합한 것) DC 193, Dow Corning-일종의 실리콘글리콜 보증합체

딕소프로픽제 : 에어로실 200, 데구사×발연성의 실리콘 이산화물

성분 A와 B는 표에서 자세히 설명된대로 준비되었다. 그리고 혼합과 분무는 표준의 방법장치 즉, Venus H. I. S. System을 이용했다. 그 성분들은 분무장치안에서 A와 B의 부피비가 100 : 3 내지 100 : 110I 되게 혼합되어 10내지 20초내에 결화가 되고 5분 내에 경화되는 포옹을 형성했다.

이때 각각의 포옹의 밀도는 표 1에서 나타난 바와 같다.

[표 1]

조성	실시례 1	실시례 2	실시례 3	실시례 4	실시례 5	실시례 6	실시례 7	실시례 8	실시례 9	실시례 10	실시례 11
<b>성분 A</b>											
수지 1	78.5	80	80	60	80	80	—	—	—	—	—
수지 2	21.5	20	20	—	20	20	—	100	100	—	—
수지 3	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—
수지 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
수지 5	—	—	—	—	—	—	100	—	—	100	—
에어로실 200	1.5	1.5	2	0.75	1	1	0.2	0.2	0.2	1.5	1.0
도면황성제 193	4	4	4	2	3	3	3	3	3	2	2
에탄올	10	10	10	4	4	4	4	4	4	—	—
에틸벤글리콜	—	—	—	—	4	4	4	4	4	—	—
알루미나 삼수화물	—	—	—	66.7	—	—	—	—	—	100	100
잔개깨진 유리	—	—	—	—	—	11	—	—	—	—	—
벤조릴의 삼화물 (55% 파스타)	3	—	—	—	1.5	1.5	3	2	2	4	4
주민히드로파산화물	—	—	1	1	1	1	1	2	1	—	—
4-부틸 하트보파산화물	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-부틸파엔조아이보글	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	2.0
스티렌	—	—	—	23	—	—	—	—	—	34	45
<b>성분 B</b>											
4급 수소화붕소암 포옹	9.9(1)	6(2)	3.5(3)	5.5(3)	5(3)	5(3)	3*	3*	3*	3*	3*
디메틸아닌린	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
디에틸아닐린	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.15	0.15
밀도 g/cm <sup>3</sup>	0.13	0.23	0.24	0.62	0.26	0.27	0.29	0.27	0.29	0.77	0.96
10% kPa% 해시암죽강도	—	1523	—	8991	2654	2268	1551	—	—	—	—
생성시 kPa% 죽강도 751	—	—	9653	—	—	—	3992	3682	2448	—	—
생성시 kPa% 죽강도	4	—	—	20	—	—	26	6	6.5	—	—

(1) Maquat 1412와 Hyam 35000의 무게에 대해 4급 수소화붕소암모늄 무게가 차지하는 비율

(2) Arquard와 Maquat 1416의 무게에 대해 4급 수소화붕소암모늄 무게가 차지하는 비율

(3) 수성방법에 의한 Alkaquat 451의 무게에 대해 4급 수소화붕소암모늄 무게가 차지하는 비율

\* 비수방법에 의한 Alkaquat 451의 무게에 대해 4급 수소화붕소암모늄 무게가 차지하는 비율

[실시예 12-16]

이 실시예들은 코발트-메틸 에틸 케톤 과산화물경화와 함께 발포제의 사용에 대해 설명하고 있다.

표 2에서와 같은 적절한 수지성분(500g)을 과산화물과 혼합시킨 뒤 종이컵안에서 발포제와 혼합시켜 거품이 결화된 후 경화되도록 하여 이때 결화시 걸리는 시간과 경화온도의 최대값을 기록하였다. 그 결과는 표 2에 나타나 있는데 %표 시가 없는 것을 제외하고 %가 표시되어 있는 것은 수지무게에 대한 무게비를 나타낸 것이다.

[표 2]

성분	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
수지 4	100	—	—	—	100	—
수지 7	—	100	100	100	—	100
표면활성제 %	2	2	2	2	2	2
디소트로피제 %	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2
에틸렌글리콜 %	2	2	2	2	2	4
코발트 염 %	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
3급아민 %	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
탄산칼슘 %	—	—	—	20	—	20
알루미나수화물 %	—	—	40	—	—	—
유리속의 기포 %	—	—	—	4	10	4
유리 %	—	—	—	—	—	6
메틸에틸 케톤 과산화물	2	2	3	2	1	2
거품제 %	3	3	3	3	3	3
거품결화 시간 sec	55	70	105	70	75	—
거품 최대발열 °C	157	158	126	159	150	—

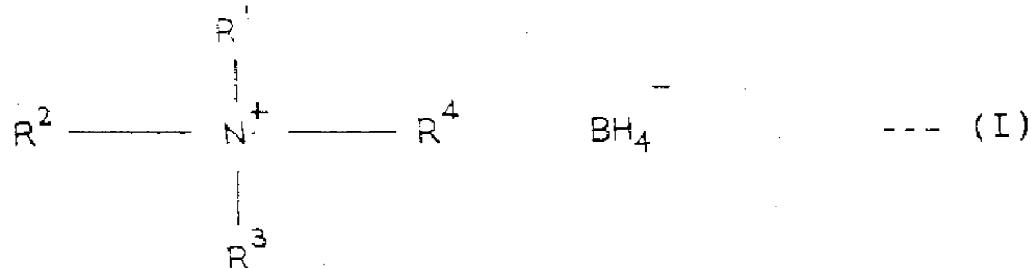
[실시예 17]

이 실시예에서는 분무장치 즉, 적당히 변형된 3연속 enus 분무총을 이용할 때 3가지 성분계에 발포제를 이용하는 것에 대해 설명하고 있다. 표면활성제, 디소트로피제, 활성제 그리고 촉진제를 표 2와 같이 조정하고 탄산칼슘과 기포를 함유하는 유리로 채워진 상태의 수지성분을 발포제와 경화제가 각각 부피비로 3%와 2%를 차지하도록 분무혼합시켰다. 형성된 포ーム은 2분내에 결화되고 10분내에 경화되어 0.72g/cc의 밀도를 갖는 좋은 형태의 포ーム을 형성하다.

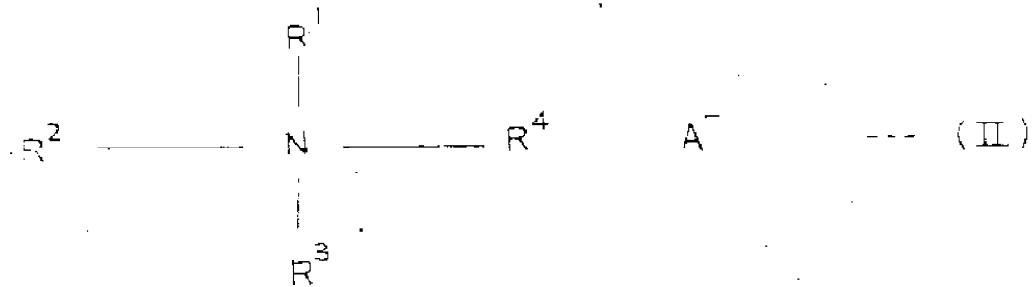
### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

수소화붕소염의 알칼리성 수용액과, 다음 일반식(I)로 표시되는 4급암모늄염을 혼합시킨 다음 여기서 얻어진 수소화붕소암모늄을 유기용매로 추출하고 그 유기용매를 증발시켜서 되는 다음 일반식(I)으로 표시되는 4급수소화붕소암모늄의 제조방법.



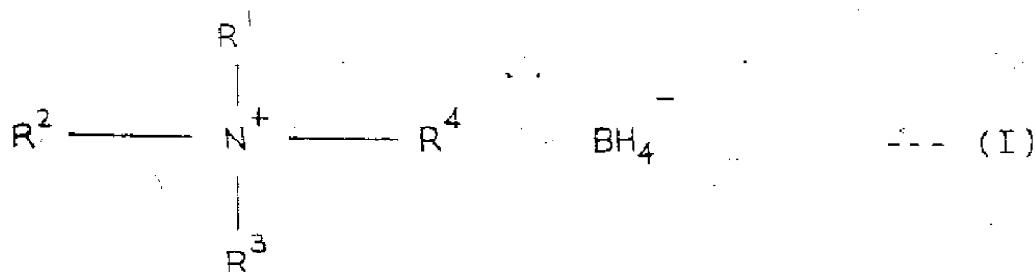
$R^1, R^2, R^3$ 은 동일하거나 다른 수 있으며, 각각 알킬, 알케닐, 싸이클로알킬, 아릴, 알카릴 및 아랄킬기 중에서 선택되고,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알킬 또는 알케닐로부터 선택되는 것이지만  $R^1, R^2, R^3, R^4$ 가 모두 알킬기가 아니거나  $R^1, R^2$  또는  $R^3$ 가 벤질기가 아닐 때,  $R^1, R^2, R^3$  및  $R^4$  중에서 나머지는 모두 알킬기이다.



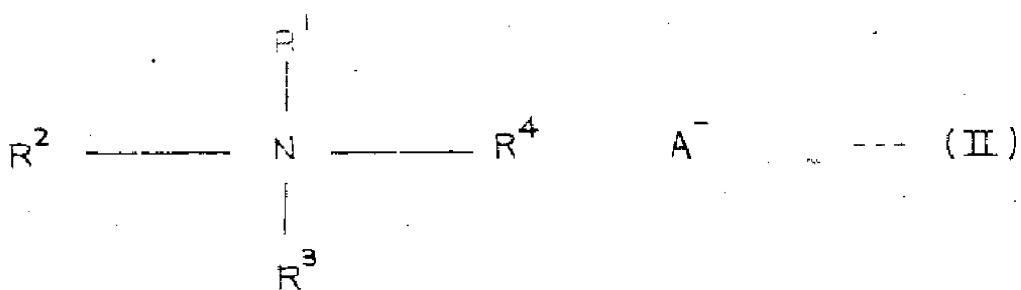
윗식에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상술한 바와 같으며  $A^-$ 는 음이온이다.

### 청구항 2

다음 일반식(II)로 표시되는 4급암모늄염의 유기용액에 잘 분리된 수소화붕소염 고체를 반응물로 첨가시켜서, 용액내에서 4급수소화붕소암모늄을 형성할 수 있도록 반응시키며 부산물을 침전시켜서되는 다음의 일반식(I)으로 표시되는 4급수소화붕소암모늄의 제조방법.



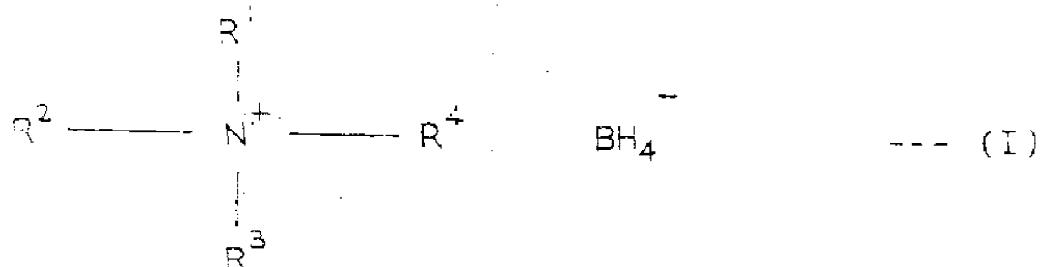
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 알킬, 알케닐, 싸이클로알킬, 아릴, 알카릴 및 아랄킬기 중에서 선택되고,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알케닐로부터 선택되는 것이지만  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 가 모두 알킬기가 아니거나  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 가 벤질기가 아닐때,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  중에 서 나머지는 모두 알킬기이다.



윗식에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상술한 바와 같으며,  $A^-$ 는 음이온이다.

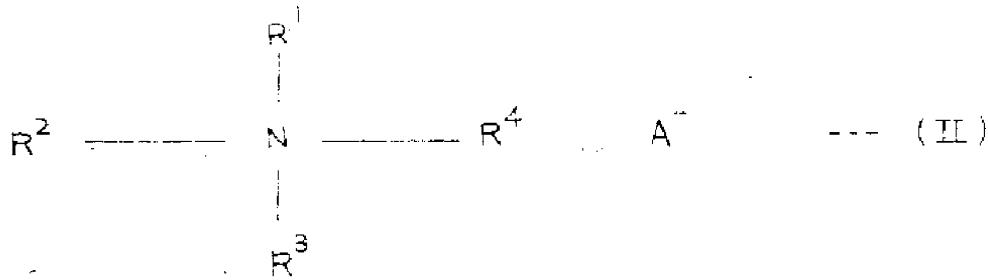
### 청구항 3

수소화붕소염의 알칼리성수용액과 다음 일반식(II)로 표시되는 적어도 두개가 서로 다르게 형성된 4급암모늄염의혼합물을 혼합시킨다음 여기서 얻어진 수소화붕소암모늄혼합물을 유기용매로 추출하고 그 유기용매를 증발시켜서 되는 다음 일반식(I)로 표시되는 적어도 두개의 서로 다른 수소화붕소를 포함하는 4급수소화붕소암모늄 혼합물의 제조방법.



$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 알킬, 알케닐, 싸이클로알킬, 아릴, 알카릴 및 아랄

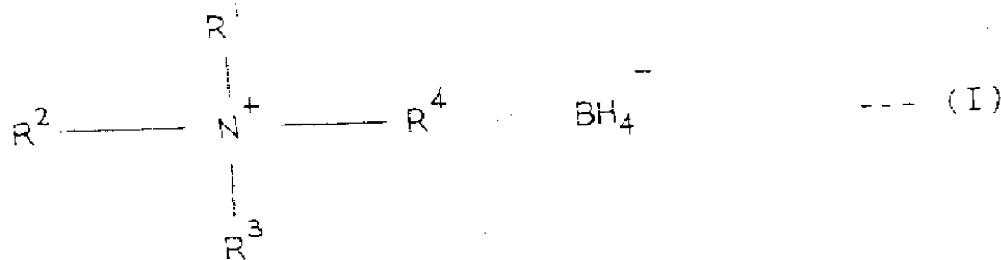
킬기 종에서 선택되고,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알케닐로부터 선택되는 것이지만  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 가 모두 알킬기가 아니거나 또는  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 가 벤질기가 아닐 때,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  중에서 나머지는 모두 알킬기이며, 단 상기 혼합물의 수소화봉소는  $R^4$ 가 달라짐에 따라 변하게 된다.



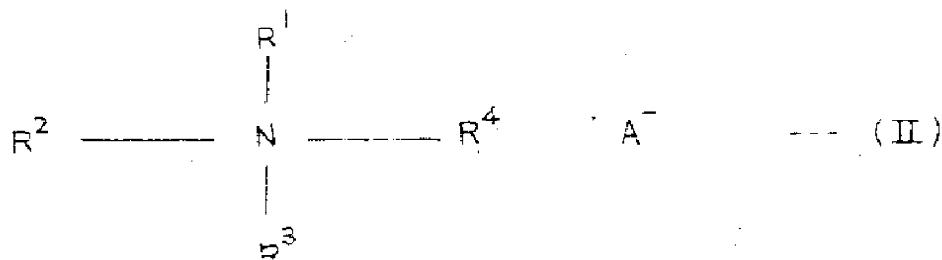
윗식에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상술한 바와 같으며,  $A^-$ 는 음이온이다.

#### 청구항 4

다음 일반식(II)로 표시되는 적어도 두개가 서로 다르게 형성된 4급암모늄염혼합물의 유기용액에 잘 분리된 수소화봉소염고체를 반응물로 첨가시켜서 용액내에서 4급수소화봉소암모늄을 형성할 수 있도록 반응시키되, 부산물을 침전시켜서되는 다음의 일반식(I)로 표시되는 적어도 두개의 수소화봉소를 포함하는 4급수소화봉소암모늄혼합물의 제조방법.



$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 알킬, 알케닐, 싸이클로알킬, 아릴, 알카릴 및 아랄킬기 종에서 선택되고,  $R^4$ 는 탄소수가 1 내지 30개인 알케닐로부터 선택되는 것이지만  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 가 모두 알킬기가 아니거나 또는  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 가 벤질기가 아닐 때,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  중에서 나머지는 모두 알킬기이다. 단, 상기 혼합물의 수소화봉소는  $R^4$ 가 달라짐에 따라 변하게 된다.



윗식에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상술한 바와 같으며,  $A^-$ 는 음이온이다.