



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월22일

(11) 등록번호 10-1951380

(24) 등록일자 2019년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/40 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
C08F 220/60 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)

(21) 출원번호 10-2014-7004181

(22) 출원일자(국제) 2012년07월05일

심사청구일자 2017년06월01일

(85) 번역문제출일자 2014년02월18일

(65) 공개번호 10-2014-0059782

(43) 공개일자 2014년05월16일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051569

(87) 국제공개번호 WO 2013/011273

국제공개일자 2013년01월24일

(30) 우선권주장

1112389.0 2011년07월19일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005314646 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 매뉴팩츄어링 유럽 비.브이.

네덜란드 앤엘-5047 티케이 틸버그 아우덴스타트 1

(72) 발명자

반 베르홀 바스티안

네덜란드 앤엘-5047 티케이 틸버그 아우덴스타트 1

반 바크 월럼

네덜란드 앤엘-5047 티케이 틸버그 아우덴스타트 1

해싱 야코

네덜란드 앤엘-5047 티케이 틸버그 아우덴스타트 1

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 오혜연

(54) 발명의 명칭 경화성 조성물 및 막

(57) 요 약

본 발명은 조성물을 경화함으로써 수득 가능한 막에 관한 것으로서, 상기 조성물은 (i) 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물; (ii) 용매; 및 선택적으로 (iii) 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물을 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

조성물을 경화함으로써 수득 가능한 이온 교환막으로서, 상기 조성물이

- (i) 2개 이상의 아크릴아미드기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물;
- (ii) 용매;
- (iii) 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물;
- (iv) 2개 이상의 아크릴아미드기를 포함하고, 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물; 및
- (v) 라디칼 개시제를 포함하고;

상기 2개 이상의 아크릴아미드기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물의 몰 분율이 상기 조성물에 존재하는 경화성 화합물의 총 몰 수에 대하여, 0.35 이상이고;

상기 조성물이

- (a) 4 내지 70 중량%의 성분 (i), 15 내지 70 중량%의 성분 (ii), 1 내지 70 중량%의 성분 (iii), 0 내지 40 중량%의 성분 (iv), 및 0 내지 10 중량%의 성분 (v); 또는
- (b) 4 내지 70 중량%의 성분 (i), 20 내지 45 중량%의 성분 (ii), 0 내지 60 중량%의 성분 (iii), 0 내지 30 중량%의 성분 (iv), 및 0.1 내지 10 중량%의 성분 (v)를 포함하는, 이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물이 20 내지 45 중량%의 성분 (ii)를 포함하는 이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (ii)가 물, 또는 물 및 수흔화성 유기 용매를 포함하는 혼합물을 포함하는 이온 교환막.

청구항 4

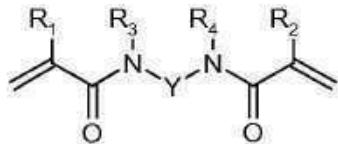
제1항에 있어서, 상기 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물 (iii)이 양이온성 기를 추가로 포함하는 이온 교환막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 경화성 화합물 (iii)의 에틸렌성 불포화 기가 아크릴 기인 이온 교환막.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 (i)이 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 이온 교환막:



(1)

상기 화학식 (1)에서,

R₁ 및 R₂는 H이고;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H 또는 알킬이거나, 또는 R₃ 및 R₄가 이들에 결합된 N 원자 및 Y와 함께 선택적으로

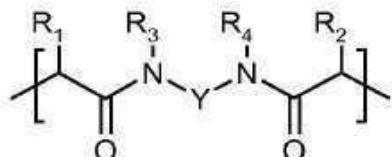
치환된 6원 또는 7원 환을 형성하고;

Y는 선택적으로 치환되고 및 선택적으로 중단된 알킬렌 또는 아릴렌기를 포함하는 연결기이고;

단, 화학식 (1)의 화합물은 1개, 2개, 3개 또는 4개의 4차 암모늄기를 갖는다.

청구항 7

제1항에 있어서, 화학식 (1')의 구조 단위를 포함하는 이온 교환막:



(1')

상기 화학식 (1')에서,

R₁ 및 R₂는 H⁺이고;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H 또는 알킬이거나, 또는 R₃ 및 R₄가 이들에 결합된 N 원자 및 Y와 함께 선택적으로 치환된 6원 또는 7원 환을 형성하고;

Y는 선택적으로 치환되고 및 선택적으로 중단된 알킬렌 또는 아릴렌기를 포함하는 연결기이고;

단, 화학식 (1')의 구조 단위는 1개, 2개, 3개 또는 4개의 4차 암모늄기를 갖는다.

청구항 8

막의 제조 방법으로서,

- a) 조성물을 지지체에 도포하는 단계; 및
- b) 상기 조성물을 경화하여 막을 형성하는 단계를 포함하고;

상기 경화는 전자기 방사선을 사용하여 라디칼 중합에 의해 수행되며,

상기 조성물이

- (i) 2개 이상의 아크릴아미드기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물;
- (ii) 용매;
- (iii) 하나의 에틸렌성 불포화기를 갖는 경화성 화합물;
- (iv) 2개 이상의 아크릴아미드기를 포함하고, 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물; 및
- (v) 라디칼 개시제를 포함하고;

상기 2개 이상의 아크릴아미드기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물의 몰 분율이 상기 조성물에 존재하는 경화성 화합물의 총 몰 수에 대하여, 0.35 이상이고;

상기 조성물은

- (a) 2 내지 80 중량%의 성분 (i), 15 내지 70 중량%의 성분 (ii), 1 내지 70 중량%의 성분 (iii), 0 내지 40 중량%의 성분 (iv), 및 0 내지 10 중량%의 성분 (v); 또는
- (b) 5 내지 79.9 중량%의 성분 (i), 20 내지 45 중량%의 성분 (ii), 0 내지 60 중량%의 성분 (iii), 0 내지 30 중량%의 성분 (iv), 및 0.1 내지 10 중량%의 성분 (v)을 포함하는, 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 경화가 전자 빔 또는 UV 방사선을 사용하여 수행되는 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 조성물이 조성물 도포 스테이션, 상기 조성물을 경화하기 위한 조사원(irradiation source), 막 수집 스테이션 및 상기 지지체를 상기 조성물 도포 스테이션으로부터 상기 조사원 및 상기 막 수집 스테이션으로 이동시키기 위한 수단을 포함하는 제조 유닛으로 이동하는 지지체에 연속적으로 도포되는 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 경화성 조성물이 5 m/분 초과의 속도로 이동하는 상기 지지체에 도포되는 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 전기 투석 유닛.

청구항 13

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 역전 전기 투석 유닛.

청구항 14

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 유체 통과형 커패시터 장치.

청구항 15

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 전기탈이온 모듈.

청구항 16

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 연속식 전기탈이온 모듈.

청구항 17

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 연료 전지.

청구항 18

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 확산 투석 장치.

청구항 19

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 막 종류 모듈.

청구항 20

제1항 또는 제6항에 따른 중합체 막을 하나 이상 포함하는 막 전극 접합체.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 조성물, 막의 제조에서의 이들의 용도 및 이온 교환 공정에서의 상기 막의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이온 교환막은 전기 탈이온(EDI), 연속식 전기 탈이온(CEDI), 전기 투석(ED), 예를 들어, 정수를 위한 유체 통과형 커패시터(FTC)에 사용되는 역전 전기 투석(EDR) 및 축전식 탈이온, 예를 들어, 불화물 제거 또는 산의 회수를 위한 도난(Donnan) 또는 확산 투석(DD), 유기 용매의 탈수를 위한 투과 증발(pervaporation), 연료 전지, 물의 전기분해(EL) 또는 클로르알칼리 제조를 위한 전기분해(EL), 및 이온 투과성 막으로 분리된 상이한 염 농도인 두 개의 스트림으로부터 전기가 생성되는 역전기 투석(RED)을 포함하는 다수의 적용 분야에서 유용하다.
- [0003] EDI는 수처리 공정으로서, 여기에서, 막 및 이온 이동을 일으키기 위한 전위를 사용하여 이온이 수성액으로부터 제거된다. 이것은 화학 물질, 예를 들어, 산 또는 가성 소다의 사용을 요구하지 않는다는 점에서, 기타 수 정제 기술, 예를 들어, 종래의 이온 교환과는 구별된다. EDI는 초고순도의 물을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0004] ED 및 EDR은 이온 및 기타 대전 물질을 물 및 기타 유체로부터 제거하는 전기화학적 분리 공정이다. ED 및 EDR은 적은 양의 전기를 사용하여 이러한 물질들을 이온 교환 재료로 구성된 막을 통해 이동시켜 분리된 정제 및 농축 스트림을 생성한다. 이온은 직류(DC) 전압에 의해 막을 통해 이동되며, 전류가 막을 통해 이온을 이동시킴에 따라 이온이 공급수로부터 제거되어 공정 스트림을 탈염시킨다. ED 및 EDR은 식수를 제조하는데 적합한 기술이다. 또한, 이온 교환막은 제로 리퀴드 배출(Zero Liquid Discharge)(ZLD) 및 제로 리퀴드 탈염(Zero Liquid Desalination)(ZDD)에서 사용된다.
- [0005] 막 전극 접합체(MEA)가 전기 분해, 센서 및 특히 연료 전지와 같은 다양한 적용 분야에서 적합한 것으로 나타난다.
- [0006] 이온 교환막의 제조에서 중요한 문제점 중 하나는 결함을 최소한으로 갖는 박막(thin membrane)을 어떻게 제공하는가이다. 바람직하게, 막은 양호한 투과선택도 및 낮은 전기 저항을 가진다. 추가적으로, 막은 강하면서, 동시에 유연한 것이 바람직하다. 유연성은 팽팽한 원주 구조로 권취되는 막에서 요구된다. 또한, 막은 장시간의 기간에 걸쳐 이들의 물리적 일체성을 유지해야 한다. 바람직하게, 막을 제조하는데 사용되는 방법은 과도한 커링(curl)을 야기하지 않는다. 또한, 막은 이들이 접촉할 수 있는 화학 약품에 저항력이 강한, 예를 들어, 가수분해에 강한 것이 바람직하다. 또한, 물과의 접촉시 팽윤성이 낮은 것이 수성 환경에서 사용하기 위한 막에 유용할 수 있다.
- [0007] 막의 사용자는 가능한 가장 저렴한 값을 요구하며, 이는 막의 제조 공정이 이상적으로 저렴하고, 막의 대량 생산이 용이하게 가능해야함을 의미한다.
- [0008] 본 발명은 막을 제조하는데 사용하기 적합한 조성물, 추가로, 상기 막의 제조를 위한 신속한 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 막을 제공하고자 한다.
- [0009] 국제공개공보 제WO2010/106356호는 아크릴아미드기 및 3차 아미노기를 갖는 가교결합제, 예를 들어, 1,4-디아크릴로일 피페라진으로부터 수득된 막을 기술한다.
- [0010] 국제공개공보 제WO2011/073638호는 2차 아미노기(예를 들어, N,N'-메틸렌 비스아크릴아미드, N,N'-(1,2-디하이드록시에틸렌) 비스아크릴아미드 또는 N,N'-에틸렌 비스아크릴아미드) 또는 3차 아미노기(예를 들어, 1,4-비스아크릴로일 호모피페라진)을 갖는 가교결합제로부터 수득된 막을 기술한다.

발명의 내용

- [0011] 본 발명의 첫 번째 측면에 따르면, 조성물을 경화함으로써 수득 가능한 막을 제공하며, 상기 조성물은 (i) 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물; (ii) 용매; 및 선택적으로 (iii) 하나의 에틸렌 성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물을 포함한다.
- [0012] 바람직하게, 상기 조성물에 존재하는 경화성 화합물의 총 몰 수에 대하여, 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하는 경화성 화합물의 몰 분율이 0.25 이상, 더욱 바람직하게는 0.35 이상, 특히 0.45 이상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 명세서(본 특허청구범위를 포함)에서, 동사 "포함한다" 및 이의 활용형은 이러한 단어에 잇따르는 항목들이 포함되나, 구체적으로 언급되지 않은 항목이 제외되지 않는 것을 의미하는 비제한적인 뜻으로 사용된다. 추가로, 단수 형태에 의해 기재된 요소는, 본 명세서에서 상기 요소가 오직 하나라는 것이 명백하게 요구되지 않는 한, 상기 요소 중 하나 이상이 존재하는 가능성을 배제하지 않는다. 따라서, 단수 형태는 일반적으로 "하나 이

상"을 의미한다. 본 명세서에서, 상기 조성물에 존재하는 경화성 화합물의 총 몰 수에 대하여, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 경화성 화합물의 몰 분율을 종종 약자 "MF"로 나타낸다. MF는 하기와 같이 계산될 수 있다:

[0014] $MF = (M_{poly}) / (M_{total})$

[0015] 여기서,

[0016] M_{poly} 는 상기 조성물에 존재하는 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 경화성 화합물의 몰 수이고;

[0017] M_{total} 는 상기 조성물에 존재하는 경화성 화합물의 총 몰 수이다.

[0018] 예를 들어, 0.3 몰의 N,N'-(1,4-페닐렌비스(메틸렌))비스(3-아크릴아미도-N,N-디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드(즉, 0.3 몰의 M_{poly}), 0.2 몰의 N,N'-메틸렌 비스아크릴아미드(즉, 추가로 0.2 몰의 M_{poly}) 및 1.1 몰의 3-아크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드(즉, 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하지 않는 경화성 화합물 1.1 몰)을 포함하는 조성물은 $(0.3 + 0.2) / (0.3 + 0.2 + 1.1) = 0.31$ 의 MF를 가질 것이다.

[0019] 아크릴기($H_2C=CHCO-$)의 예로서, 아크릴레이트기($H_2C=CHCO_2-$), 및 아크릴아미드기($H_2C=CHCONH-$)를 들 수 있다.

[0020] 2개 이상의 아크릴기는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 또는 일부는 서로 동일하고 나머지는 상이할 수 있다. 예를 들어, 2개 이상의 아크릴기는 모두 아크릴레이트기로 서로 동일할 수 있거나, 모두 아크릴아미드기일 수 있거나, 하나 이상의 아크릴레이트기 및 하나 이상의 아크릴아미드기를 포함할 수 있다.

[0021] 성분 (i)은 하나 이상의 4차 암모늄기(들)를 포함한다. 이러한 기는 양전하로 하전된 질소 원자 및 음전하로 하전된 상대 이온(counter ion)을 포함한다. 1차, 2차 및 3차 암모늄기와 달리, 4차 암모늄기는 pH 0 내지 14의 범위에 걸쳐 양전하로 하전된 채 유지된다. 양전하로 하전된 질소 원자는 양성자화되지 않고, 통상적으로, 유기기에 대한 4개의 공유 결합을 갖는다. 음전하로 하전된 상대 이온은 값이 저렴하다는 이유로 할라이드 이온(예를 들어, Cl^- 또는 Br^-)인 것으로 선택되나, 음전하로 하전된 상대 이온의 종류가 중요한 것은 아니다. 4차 암모늄기의 예는 하기와 같으며, 여기서 X^- 는 음이온(예를 들어, Cl^- 또는 Br^-)이고, 공유 결합은 유기기에 연결된다:



[0022]

[0023] 경화성 화합물 (i)은 바람직하게, 2개, 3개 또는 4개의 아크릴기, 더욱 바람직하게, 2개, 3개 또는 4개의 아크릴기, 특히 2개의 아크릴기를 갖는다.

[0024] 경화성 화합물 (i)은 1차, 2차 또는 3차 아미노기를 갖는 가교결합제와 알킬화 또는 아릴화제와 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 예를 들어, 1차, 2차 또는 3차 아미노기는 과량의 알킬 할라이드, 활성화된 아릴 할라이드 또는 에폭사이드와, 전형적으로 염기의 존재하에서, 반응할 수 있다.

[0025] 상기 조성물에 성분 (ii)가 없는 경우, 성분 (i)가 상기 조성물에 존재하는 유일한 경화성 성분일 것이다. 이러한 조건하에서, MF는 1의 값을 갖는다.

[0026] 성분 (i)은 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0027] 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물의 분자량은 바람직하게 하기 식을 만족한다:

[0028] $MW < (300 + 300n)$

[0029] 여기서,

[0030] MW는 상기 경화성 화합물의 분자량이고;

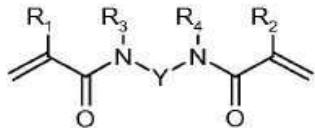
[0031] n은 1, 2, 3 또는 4의 값을 가지며 상기 경화성 화합물에 존재하는 4차 암모늄기의 개수이다.

[0032] 더욱 바람직하게, 성분 (i)의 MW는 $< (200 + 200n)$ 이고, 가장 바람직하게 $< (150 + 200n)$ 이고, 여기서, MW 및 n은 위에서 정의한 바와 같다. 낮은 MW가 바람직하며, 이는 수득된 막에서 높은 전하 밀도(이온 교환 용량)가

성취될 수 있기 때문이다.

[0033] 상기 식을 만족시키는 경화성 화합물은 양호한 투과선택도 및 낮은 전기 저항을 갖는 막을 제공할 수 있다.

[0034] 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물은 바람직하게 화학식 (1)의 화합물이다:



(1)

[0035] 상기 화학식 (1)에서,

[0036] R_1 및 R_2 는 H이고;

[0037] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 알킬이거나, 또는 R_3 및 R_4 가 이들에 결합된 N 원자 및 Y와 함께 선택적으로 치환된 6원 또는 7원 환을 형성하고;

[0038] Y는 선택적으로 치환된 및 선택적으로 중단된 알킬렌 또는 아릴렌기를 포함하는 연결기이고;

[0039] 단, 화학식 (1)의 화합물은 1개, 2개, 3개 또는 4개의 4차 암모늄기를 갖는다.

[0040] R_3 및 R_4 가 알킬인 경우, 바람직하게 C_{1-4} 알킬이다.

[0041] R_3 및 R_4 가 이들에 결합된 N 원자 및 Y와 함께 선택적으로 치환된 6원 또는 7원 환을 형성하는 경우, 이는, 바람직하게, 선택적으로 치환된 피리딘, 피페라진, 호모피페라진 또는 트리아진 고리이고, 특히, 이러한 고리는 4차 암모늄기 및 이들의 염으로부터 선택된 하나 이상의 기를 갖는다.

[0042] Y에 존재할 수 있는 선택적 중단기는 바람직하게 에테르 및/또는 아미노기이고, 더욱 바람직하게 4차 암모늄기이다.

[0043] Y가 선택적으로 치환된 알킬렌기를 포함하는 경우, 상기 기는 바람직하게, 화학식 $C_nH_{2n}(Q)_m$ 인 것이고, 여기서, Q는 4차 암모늄기이고, n은 3 내지 20(특히 3 내지 12)이고, m은 1 내지 4이다.

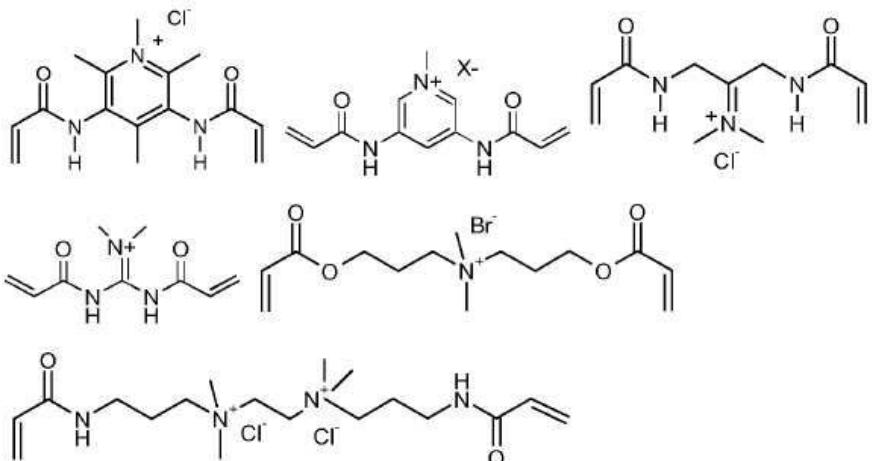
[0044] Y가 선택적으로 치환된 아릴렌기를 포함하는 경우, 상기 기는 바람직하게 폐닐렌, 폐닐디렌, 폐리미딜렌, 폐리다질 또는 폐리질렌기이고, 여기서, Y는 추가적으로, 1개, 2개, 3개 또는 4개의 4차 암모늄기 및 선택적으로 하나 이상의 추가의 치환기(예를 들어, C_{1-4} 알킬기)를 포함한다.

[0045] 상기 4차 암모늄기(들)는 Y로 표시된 기의 전형적인 부분이거나, $-R_3-N-Y-N-R_4-$ (여기서, Y, R_3 및 R_4 는 위에서 정의한 바와 같다)로부터 형성될 수 있는 선택적으로 치환된 6원 또는 7원 환의 부분이다.

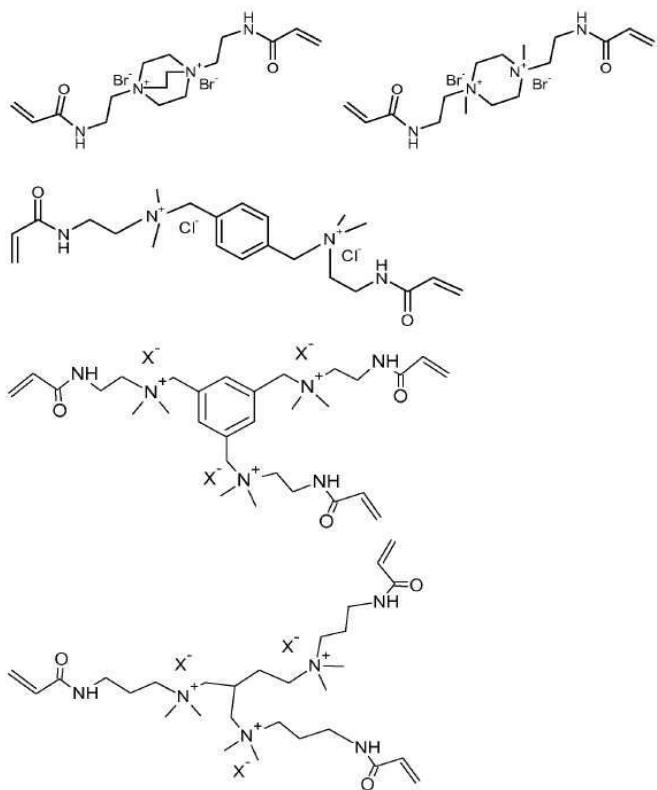
[0046] 일 구현예에서, 성분 (i)은 1종 이상(예를 들어, 2 내지 5종)의 화학식 (1)의 화합물로 구성된다.

[0047] 화학식 (1)의 경화성 화합물은 상업적으로 또는 임의의 적합한 방법, 예를 들어, pH > 8에서 아크릴로일 할라이드를 4차 암모늄기 및 2개 이상의 친핵성기, 예를 들어, 하이드록시 및/또는 아미노기를 갖는 화합물과 축합함으로써 수득될 수 있다. 대안적으로, 3차 아미노기 및 아크릴기를 포함하는 화합물은 선택적으로 치환된 알킬 디할라이드와 반응하여 2개의 아크릴기 및 2개의 4차 암모늄기를 포함하는 생성물을 제공할 수 있다. 알킬 트리할라이드 또는 알킬 테트라할라이드로, 각각 3개 및 4개의 4차 암모늄기를 갖는 화합물이 제조될 수 있다.

[0048] 화학식 (1)의 경화성 화합물의 예는 하기 화학식 및 이들의 염을 포함하며, 여기서, X^- 는 음이온성 상대 이온이고, 바람직하게 할라이드, 예를 들어, Cl^- 또는 Br^- 이다:



[0050]



[0051]

[0052]

화합물 (i)의 바람직한 예는 N^1,N^6 -비스(3-아크릴아미도프로필)- N^1,N^1,N^6,N^6 -테트라메틸헥산-1,6-디아미늄 브로마이드, N,N' -(1,4-페닐렌비스(메틸렌))비스(3-아크릴아미도- N,N -디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드, N,N' -(옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(3-아크릴아미도- N,N -디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드, N,N' -(에탄-1,2-디일비스(옥시))비스(에탄-2,1-디일))비스(3-아크릴아미도- N,N -디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드이다.

[0053]

성분 (i)은 바람직하게 1500 달톤 미만, 더욱 바람직하게 1000 달톤 미만, 특히 600 달톤 미만의 분자량을 갖는다.

[0054]

상기 조성물에서 성분 (i)의 존재는 성분 (i)이 막의 이온 전하 밀도 또는 이온 교환 용량을 희석시키지 않고 막을 제조하는데 사용할 수 있다는 점에서, 2개 이상의 아크릴기를 갖고 4차 암모늄기가 없는 종래의 경화성 화합물을 사용하는 것보다 유리한 점을 갖는다.

[0055]

성분 (i)은 바람직하게 상기 조성물에 2 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게 4 내지 70 중량%, 및 특히 5 내지 68

중량%의 양으로 존재한다.

- [0056] 상기 조성물이 성분 (i) 및 (iii)를 둘 다 포함하는 경우, 상대적으로 높은 비율의 성분 (i):(iii)가 사용되어, 막의 선택투과성 및 전기 저항에 부정적인 영향 없이, 고도로 가교결합되고 낮은 팽윤성을 갖는 막을 성취할 수 있다.
- [0057] 상기 조성물에 존재하는, 바람직하게 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게 75 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상, 더욱 특히, 실질적으로 모든 경화성 성분이 양이온성 기, 특히, 4차 암모늄기를 갖는다.
- [0058] 성분 (ii)는 상기 조성물의 정도를 낮추고 고속의 연속 제조 공정에서의 경화에 조성물을 더욱 적합하게 해줄 수 있다. 상기 용매(즉, 성분 (ii))는 경화성이 아니며, 대신 상기 조성물의 기타 성분에 대해 비반응성 희석제로 기능한다.
- [0059] 극성 용매, 특히 수성 용매가 바람직하며, 이는 이들이 특히 성분 (i) 및 이온성 기를 갖는 임의의 기타 성분을 용해시키는데 양호하기 때문이다. 바람직하게 반 이상의 용매가 물이며, 그 나머지가 유기 용매를 포함한다. 상기 유기 용매는 상기 조성물의 모든 성분의 균질 용액을 제공하는데 유용할 수 있다. 또한, 유기 용매의 포함은 상기 조성물의 정도 및/또는 표면 장력을 감소시키는데 유용하여, 몇몇 측면에서 막의 제조를 용이하게 한다. 바람직하게 상기 용매는 60 중량% 이상의 물, 더욱 바람직하게 80 중량% 이상의 물을 포함한다.
- [0060] 바람직하게, 상기 조성물은 15 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게 16 내지 50 중량%, 특히 20 내지 45 중량%, 더욱 특히 22 내지 40 중량%의 용매, 특히 25 내지 40 중량% 또는 27 내지 40 중량%의 성분 (ii)를 포함한다.
- [0061] 상기 용매는 바람직하게 물, 또는 물 및 수흔화성 유기 용매를 포함하는 혼합물이다. 또한, 수흔화성 유기 용매의 존재로 인해, 수 비흔화성 용매도 전체 용매 혼합물이 흔화성이 되도록 하는 소량으로 용인될 수 있다.
- [0062] 상기 용매가 물 및 유기 용매를 포함하는 경우, 물:유기 용매의 중량비는 바람직하게 10:1 내지 1:2, 더욱 바람직하게 4:1 내지 1:1, 및 특히 3:1 내지 2:1이다.
- [0063] 상기 유기 용매는 선택적으로 단일 유기 용매 또는 2종 이상의 유기 용매의 조합이다.
- [0064] 바람직한 유기 용매는 C_{1-4} 알콜(예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 프로판-2-올), 디올(예를 들어, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜), 트리올(예를 들어, 글리세롤), 카보네이트(예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디-*t*-부틸 디카보네이트 및 글리세린 카보네이트), 디메틸 포름아미드, 아세톤, N-메틸-2-페롤리디논 및 이들 중 2종 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 유기 용매는 프로판-2-올이다.
- [0065] 일 구현예에서, 상기 유기 용매는 낮은 비점, 예를 들어, 100°C 미만의 비점을 갖는다. 낮은 비점을 갖는 용매는 증발에 의해 용이하게 제거될 수 있어서, 용매의 제거를 위한 세척 단계를 필요로 하지 않는다.
- [0066] 상기 경화성 조성물에 최적인 용매 함량은 각각의 조합에 대하여 간단한 실험에 의해 결정될 수 있다.
- [0067] 바람직하게 성분 (iii)에 존재하는 에틸렌성 불포화 기는 (메트)아크릴기이다. 용어 "(메트)아크릴기"는 "메타크릴 또는 아크릴"을 의미한다. 적합한 아크릴기의 예는 성분 (i)와 관련하여 상술한 바와 같다. 메타크릴기 ($H_2C=C(CH_3)CO-$)의 예로, 메타크릴레이트기($H_2C=C(CH_3)CO_2-$) 및 메타크릴아미드기($H_2C=C(CH_3)CONH-$)를 들 수 있다. 메타크릴기보다 아크릴기가 바람직하며, 이는 아크릴기가 메타크릴기보다 반응성이 더 크기 때문이다. 바람직하게 에틸렌성 불포화기는 (메트)아크릴아미드기이고, 이는 상기 (메트)아크릴아미드기가 가수분해에 특히 양호한 내성을 갖는 막을 가져올 수 있기 때문이다. 가장 바람직한 것은 아크릴아미드기이다.
- [0068] 바람직하게, 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물은 양이온성 기(예를 들어, 4차 암모늄기)를 포함하며, 이는, 이러한 기가 수득된 막이 이온성 물질(ionic species)들을 구별하도록 도울 수 있기 때문이다.
- [0069] 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물의 예는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드, 3-메타크릴아미도프로필 트리메틸 암모늄 클로라이드, (아르-비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드, (2-(메타크릴로일옥시)에틸)트리메틸암모늄 클로라이드, [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸 암모늄 클로라이드, (2-아크릴아미도-2-메틸프로필) 트리메틸암모늄 클로라이드, 3-아크릴아미도-3-메틸부틸 트리메틸 암모늄 클로라이드, 아크릴로일아미노-2-하이드록시프로필 트리메틸 암모늄 클로라이드, N-(2-아미노에틸)아크릴아미드 트리메틸 암모늄 클로라이드 및 이들의 2종 이상을 포함하는 혼합물이다.
- [0070] 성분 (iii)은 하나의 화합물, 예를 들어, 1 내지 5종의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 성분 (iii)은 선

택적으로 하나의 에틸렌성 불포화 기 및 양이온성 기를 갖는 경화성 화합물 및 양이온성 기가 없는 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물을 포함한다.

[0071] 특히 바람직한 성분 (iii)은 3-아크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드이다.

[0072] 성분 (iii)은 목적하는 정도의 유연성을 갖고, 특히 팽팽하게 권취된 막을 요구하는 분야에서 유용한 수득된 복합막을 제공할 수 있다. 성분 (iii)이 양이온성 기를 갖는 경우, 이 또한 상기 복합막이 상이한 전하의 이온들을 구별하는데 도움이 된다.

[0073] 의문의 여지를 없애기 위해, 본 명세서에서 달리 기재하지 않은 경우, 중량% 수치는 상기 조성물의 총 중량에 대한 것이다(예를 들어, (성분의 중량/조성물의 중량) x 100%).

[0074] 성분 (iii)은 상기 조성물에 바람직하게 1 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게 10 내지 60 중량%, 특히 20 내지 50 중량%의 양으로 존재한다.

[0075] 바람직하게, 성분 (i) 대 (iii)(성분 (iii)가 존재하는 경우)의 몰 비는 0.05 이상, 더욱 바람직하게 0.15 이상, 특히 0.2 이상, 더욱 특히 0.25 이상이다. 또한, 성분 (i) 대 (iii)의 몰 비는 0.5 이상, 예를 들어, 1 이상일 수 있다.

[0076] 상기 조성물의 총 중량에 대하여 성분 (i) + 성분 (iii)의 총 중량%는 바람직하게 30 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게 40 내지 80 중량%, 특히 50 내지 75 중량%, 더욱 특히 58 내지 75 중량%, 예를 들어, 약 65 중량% 또는 약 68 중량%이다.

[0077] 선택적으로, 상기 조성물은 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하고 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에서, 이러한 화합물을 성분 (iv)로 지칭한다. 이러한 경화성 화합물의 예는 이소포론디아크릴아미드, N,N'-(1,2-디하이드록시에틸렌) 비스-아크릴아미드, N,N-메틸렌-비스-아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(아크릴아미드), N,N'-프로필렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-부틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 비스(아미노프로필)메틸아민 디아크릴아미드를 포함한다. 성분 (iv)로 사용될 수 있는 특히 바람직한 화합물은 트리사이클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 1,4-디아크릴로일 피페라진 및 1,4-비스(아크릴로일) 호모피페라진을 포함한다.

[0078] 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 화합물의 예는 트리아크릴로일-트리스(2-아미노에틸)아민, 트리아크로일디에틸렌트리아민, 테트라 아크릴로일트리에틸렌테트라아민, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게, 성분 (iv)의 분자량은 크지 않고, 예를 들어, 500 달톤 미만, 더욱 바람직하게 250 달톤 미만이다.

[0079] 상기 조성물은 바람직하게 0 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게 0 내지 30 중량%의 성분 (iv)를 포함한다. 일 구현예에서, 상기 조성물은 2 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게 5 내지 20 중량%의 성분 (iv)를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 조성물에 성분 (iv)가 없다. 추가 구현예에서, 상기 조성물은 50 중량% 이하의 성분 (iv)를 포함하고, 단, 성분 (iv)는 양이온성 기를 포함하며 4차 암모늄기가 없다.

[0080] 성분 (iv)에 양이온성 기가 없는 경우, 수득된 막에 존재하는 전하의 양을 희석시킨다. 일 구현예에서, 상기 조성물에 이러한 화합물(즉, 2개 이상의 (메트)아크릴 기를 포함하고 양이온성 기가 없는 경화성 화합물)이 없거나, 또는 이러한 화합물이 단지 소량으로, 예를 들어, 성분 (i)의 중량에 대하여, 약 50 중량% 미만, 더욱 바람직하게 30% 미만, 특히 20% 미만의 중량비로 존재한다. 다른 구현예에서, 성분 (iv)는 상대적으로 높은 양으로, 예를 들어, 성분 (i)의 양보다 높은 중량%로 존재할 수 있으나, 이러한 경우, 바람직하게 높은 양의 성분 (iii)가 존재하고, 성분 (iii)은 양이온성 기를 포함한다.

[0081] 성분 (i) 및 (존재하는 경우)(iv)는 각각 2개 이상의 아크릴기 또는 각각 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하므로, 둘 다의 양이 M_{poly} 값을 결정할 때 고려된다.

[0082] 성분 (iii)은 성분 (i)(및 성분 (iv)가 존재하는 경우 성분 (iv))와 반응할 수 있고, 목적하는 정도의 유연성을 갖고, 이는 팽팽하게 권취된 막을 요구하는 분야에서 특히 유용하다. 또한, 성분 (iii)이 바람직하게 음이온성 기를 갖는 경우, 이는 또한 막이 상이한 전하의 이온들을 구별하도록 도울 수 있다.

[0083] 일 구현예에서, 상기 조성물은 성분 (i) 및 성분 (iii)이 아닌 에틸렌성 불포화 화합물을 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만으로 포함한다. 바람직한 구현예에서, 상기 조성물에는 성분 (i) 및 성분 (iii)이 아닌 에틸렌성 불포화 화합물이 없다.

[0084] 일반적으로 성분 (i)(및 성분 (iv)이 존재하는 경우 성분 (iv))은 잠재적으로 유연성을 감소시키지만 막에 강

도를 제공한다.

- [0085] 특히 강한 막을 제조하기 위해서, MF가 0.30 이상, 더욱 바람직하게는 0.35 이상인 것이 바람직하다.
- [0086] 목적하는 정도의 유연성을 성취하기 위해, MF가 0.95 미만, 더욱 바람직하게는 0.85 미만인 것이 바람직하다.
- [0087] 따라서, 유연성과 강도의 가치있는 균형을 갖는 막을 수득하기 위해, 상기 조성물은 바람직하게는 0.30 내지 0.95, 더욱 바람직하게 0.35 내지 0.85인 MF를 갖는다.
- [0088] 바람직하게, 상기 조성물은 0 내지 11의 pH를 갖는다.
- [0089] 상기 조성물의 바람직한 pH는 0.2 내지 10, 더욱 바람직하게 1 내지 9, 특히 3 내지 8이다.
- [0090] 선택적으로, 상기 조성물은 비경화성 염을 추가로 포함한다. 상기 비경화성 염은 상기 조성물을 경화하는데 사용된 조건 하에서, 성분 (i)과 공유 결합을 형성할 수 없는 염이라면 어떠한 염도 가능하다.
- [0091] 상기 비경화성 염은 바람직하게 25°C에서 물에 250 g/L 이상, 더욱 바람직하게 400 g/L 이상의 용해도를 가진다. 바람직한 비경화성 염은 무기 염, 예를 들어, 무기 리튬, 나트륨, 칼륨, 암모늄, 마그네슘 및 칼슘 염 및 이러한 염 중 2종 이상을 포함하는 혼합물이다.
- [0092] 바람직한 비경화성 염은 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 니트레이트, 리튬 아이오다이드, 리튬 클로레이트, 리튬 티오시아네이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 암모늄 티오시아네이트, 암모늄 클로라이드, 암모늄 아이오다이드, 암모늄 니트레이트, 소듐 클로라이드, 소듐 브로마이드, 소듐 니트레이트, 소듐 티오시아네이트, 칼슘 니트레이트, 칼슘 티오시아네이트, 칼슘 브로마이드, 칼슘 퍼클로레이트, 칼슘 아이오다이드, 칼슘 테트라플루오로보레이트, 칼슘 헥사플루오로포스페이트, 칼슘 헥사플루오로아르세네이트, 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 브로마이드, 마그네슘 니트레이트, 마그네슘 티오시아네이트, 포타슘 티오시아네이트, 포타슘 클로레이트, 및 이러한 염의 2종 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 것은 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 니트레이트, 암모늄 니트레이트, 소듐 니트레이트, 칼슘 니트레이트 및 이러한 염의 2종 이상을 포함하는 혼합물이다.
- [0093] 상기 비경화성 염은 바람직하게 상대적으로 낮은 분자량(예를 들어, 200 미만, 더욱 바람직하게 150 미만, 특히 90 미만, 더욱 특히 70 미만)을 갖는다. 결정수가 존재하는 경우, 어떠한 결정수도 비경화성 염의 분자량을 계산하는데 고려되지 않는다.
- [0094] 상기 조성물이 4차 암모늄기가 없는 경화성 조성물을 포함하지 않는 경우, 일반적으로 비경화성 염을 첨가할 필요가 없다. 그러나, 상기 조성물이 (메트)아크릴기를 포함하는 난용성 화합물을 포함하는 경우, 비경화성 염을 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 후자의 경우, 바람직하게 상기 조성물에서 (메트)아크릴기의 총 몰 수에 대한 비경화성 염의 부분인 양이온의 몰 수의 비는 0.3 내지 1.1, 더욱 바람직하게 0.4 내지 1.05, 특히 0.7 내지 1.02, 예를 들어, 약 0.9이다.
- [0095] 일 구현예에서, 상기 조성물에는 라디칼 개시제가 없다. 또 다른 구현예에서, 상기 조성물은 라디칼 개시제, 예를 들어, 광개시제를 포함한다.
- [0096] 상기 조성물이 라디칼 개시제를 0%로 포함하는 경우, 전자빔 방사선을 사용하여 경화될 수 있다.
- [0097] 그러나, 상기 조성물은 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게 0.05 내지 5 중량%, 특히 0.1 내지 2 중량%의 라디칼 개시제를 포함한다. 바람직한 라디칼 개시제는 광개시제이다.
- [0098] 라디칼 개시제는 본 명세서에서 종종 성분 (v)로 지칭된다.
- [0099] 상기 경화성 조성물은 성분으로서 1종 이상의 라디칼 개시제를 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 조성물이 아크릴아미드, 디아크릴아미드, 또는 고급 아크릴아미드를 포함하는 경우, I형 광개시제가 바람직하다. I형 광개시제의 예는 국제공개공보 제W02007/018425호의 14 페이지 23행부터 15 페이지 26행에 기술되어 있으며, 본 명세서에 참조로서 통합된다. 특히 바람직한 광개시제는 알파-하이드록시알킬페논, 예를 들어, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온 및 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-tert-부틸-) 페닐프로판-1-온, 및 아실 포스핀 옥사이드, 예를 들어, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀 옥사이드, 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드를 포함한다.
- [0101] 또한, 라디칼 개시제가 상기 조성물에 존재하는 경우, 바람직하게는 중합 억제제가 포함된다(예를 들어, 2 중량

% 미만의 양으로). 이는 예를 들어, 저장 동안 상기 조성물의 조기 경화를 막는데 유용하다. 적합한 억제제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노 메틸 에테르, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 4-t-부틸-카테콜, 페노티아진, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디놀옥시, 유리 라디칼, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디놀옥시, 유리 라디칼, 2,6-디니트로-sec-부틸페놀, 트리스(N-나트로소-N-페닐하이드록시아민) 알루미늄 염, OmnistabTM IN 510, GenoradTM 중합 억제제 및 이를 중 2종 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다.

[0102] 상기 경화성 조성물은 기타 성분, 예를 들어, 산, pH 조절제, 보존제, 점도 조절제, 안정화제, 분산제, 소포제, 유기/무기 염, 음이온성, 양이온성, 비이온성 및/또는 양쪽성 계면활성제 등을 포함할 수 있다.

[0103] 상기 경화성 조성물은 위에서 구체적으로 언급하지 않거나 제외된 추가의 성분들도 물론 포함할 수 있다.

[0104] 경화 속도는 상기 경화성 조성물에 아민 상승제를 포함시킴으로써 증가될 수 있다. 적합한 아민 상승제는, 예를 들어, 유리 알킬 아민, 예를 들어, 트리에틸아민 또는 트리에탄올 아민; 방향족 아민, 예를 들어, 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트 및 중합체 아민, 예를 들어, 폴리알릴아민 및 이들의 유도체이다.

[0105] 경화성 아민 상승제, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 아민(예를 들어, 아크릴레이트화 아민)이 바람직하며, 이는 이들을 사용하는 것이 경화에 의해 막으로 흔입되는 이들의 능력으로 인해 냄새가 더 적기 때문이다.

[0106] 아민 상승제가 사용되는 경우, 아민 상승제의 양은 상기 조성물에서 중합 가능한 성분의 총 중량을 기준으로, 바람직하게 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3 중량%이다.

[0107] 상술한 것을 고려해볼 때, 상기 조성물은 바람직하게는 하기 성분을 포함한다:

[0108] (i) 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물 2 내지 80 중량%;

[0109] (ii) 용매 15 내지 70 중량%;

[0110] (iii) 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물 1 내지 70 중량%;

[0111] (iv) 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하고, 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물 0 내지 40 중량%; 및

[0112] (v) 라디칼 개시제 0 내지 10 중량%.

[0113] 바람직하게는 상기 조성물은 0.25 이상의 MF를 갖는다.

[0114] 다른 구현예에서, 상기 조성물은 하기 성분을 포함한다:

[0115] (i) 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물 5 내지 80 중량%;

[0116] (ii) 용매 20 내지 45 중량%;

[0117] (iii) 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물 0 내지 60 중량%;

[0118] (iv) 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하고, 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물 0 내지 30 중량%; 및

[0119] (v) 라디칼 개시제 0.1 내지 10 중량%.

[0120] 바람직하게는 상기 조성물은 0.25 이상의 MF를 갖는다.

[0121] 특히 바람직한 구현예에서, 상기 조성물은 하기 성분을 포함한다:

[0122] (i) 2개 이상의 아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물 4 내지 70 중량%;

[0123] (ii) 물, 또는 물 및 수흔화성 유기 용매를 포함하는 혼합물을 포함하는 용매 25 내지 45 중량%;

[0124] (iii) 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물 10 내지 60 중량%;

[0125] (iv) 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하고, 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물 0 내지 30 중량%; 및

[0126] (v) 라디칼 개시제 0.1 내지 10 중량%.

[0127] 바람직하게는 이러한 조성물은 0.35 이상의 MF를 갖는다.

[0128] 상술한 조성물에서, 성분 (ii)의 양은 바람직하게 25 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게 27 내지 40 중량%이다.

바람직하게는, 화학식 (i)의 2개 이상의 아크릴기는 아크릴아미드기이다.

[0129] 상술한 조성물은 본 발명의 추가적 특징을 형성한다.

[0130] 바람직하게는, 상기 조성물에는 메타크릴 화합물(예를 들어, 메타크릴레이트 및 메타크릴아미드 성분)이 없거나 실질적으로 없고, 즉, 상기 조성물은 하나 이상의 메타크릴기를 포함하는 화합물을 최대 10 중량% 포함한다.

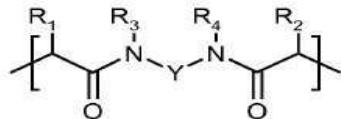
[0131] 바람직하게는, 상기 조성물에는 디비닐 벤젠 및 이의 유도체가 없거나 실질적으로 없다.

[0132] 바람직하게는, 상기 조성물에는 스티렌 및 이의 유도체가 없거나 실질적으로 없다.

[0133] 바람직하게는, 상기 조성물에는 안료 및 염료가 없거나 실질적으로 없다. 이것은 상기 조성물에 안료 또는 염료를 포함시킬 필요가 없기 때문이다.

[0134] 따라서, 바람직한 조성물은 디비닐 벤젠, 안료, 염료, 스티렌, 및 메타크릴 화합물이 없거나 실질적으로 없다.

[0135] 상기 조성물에서 화학식 (1)의 화합물의 존재는 하기 화학식 (1')의 구조 단위를 포함하는 막을 제공한다:



(1')

[0136] 상기 화학식 (1')에서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 Y는 위에서 정의한 바와 같고, 단, 화학식 (1')의 구조 단위가 1, 2, 3 또는 4개의 4차 암모늄기를 갖는다.

[0137] 상기 구조 단위를 포함하는 막은 본 발명의 추가적인 특징을 형성한다. 상기 막에서 이러한 단위의 농도는 상술한 조성물에서 임의의 기타 경화성 성분의 양에 대하여, 상기 막을 제조하는데 사용된 화학식 (1)의 화합물의 농도에 의존할 것이다. 바람직하게, 이러한 막은 경화 성분 (iii)로부터 수득된 구조 단위를 추가로 포함한다.

[0138] 본 발명의 두 번째 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는 막의 제조 방법이 제공된다:

[0139] a) 조성물을 지지체에 도포하는 단계; 및

[0140] b) 상기 조성물을 경화하여 막을 형성하는 단계;

[0141] 여기서, 상기 조성물은 본 발명의 첫 번째 측면에서 정의된 조성물이다.

[0142] 지금까지의 막은 종종 저속, 그리고 종종 많은 단계를 갖는 에너지 집약적인 공정으로 제조되었다. 본 발명은 장기간 동안 연속적으로 작동되어 막을 상대적으로 저렴하게 대량 생산할 수 있는 간단한 방법으로 막을 제조하는 것을 가능하게 한다.

[0143] 선택적으로, 상기 방법은 경화된 조성물과 지지체를 분리시키는 단계를 추가로 포함한다. 그러나, 원하는 경우, 이러한 추가 단계는 생략될 수 있고, 이에 따라, 상기 경화된 조성물과 다공성 지지체를 포함하는 복합막이 제조된다.

[0144] 지지체가 존재하는 경우, 상기 지지체를 포함하는 막의 두께는 바람직하게 250 μm 미만, 더욱 바람직하게는 10 내지 200 μm , 가장 바람직하게는 20 내지 150 μm 이다.

[0145] 바람직하게, 상기 막은 상기 조성물의 총 건조 질량의 0.1 meq/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 meq/g 이상, 특히 0.6 meq/g 초과, 더욱 특히 1.0 meq/g 초과, 특히 3.0 meq/g 초과의 계산된 이온 교환 용량("IEC")를 갖는다. 수득된 막의 전기 저항을 감소시키기 위해, 이러한 범위에서 상한에 가까운 IEC가 바람직하다. 수득된 IEC는 건조(즉, 용매가 없는) 조성물의 그램 당 밀리당량(meq/g)으로 표현된다. 상기 조성물을 제조하는데 사용된 임의의 성분에 존재하는 임의의 비경화성 희석제 또는 결정수(water of crystallisation)를 포함하여 상기 조성물에 존재하는 임의의 용매는 IEC의 계산에서 제외된다.

[0146] 바람직하게는, 수득된 막의 강도 및 강인성(robustness)을 향상시키기 위해, 상기 막은 높은 계산된 가교 결합 밀도("CD")를 갖는다. 상기 조성물에 성분 (i)을 포함시킴으로써 높은 CD와 함께 높은 IEC가 달성될 수 있다.

[0148] mmol/g 단위의 CD는 n종의 상이한 경화성 화합물을 포함하는 조성물에 대해 하기와 같이 계산될 수 있다:

$$CD = \sum_{i=1}^n ((x_i - 1) \cdot M_i / MW_i) / M_{total}$$

[0149]

[0150] 상기 식에서,

[0151] M_i 는 X_i 개의 경화성 기를 갖는 화합물 i 의 그램 단위의 양이며;

[0152] MW_i 는 mmol 당 화합물 i 의 g 단위의 분자량이고; 및

[0153] M_{total} 은 경화성 화합물의 그램 단위의 총량이다.

[0154] 상기 계산은 막에 대한 임의의 지지체의 부존재하에서 수행된다. 따라서, 상기 조성물을 제조하는데 사용된 임의의 성분에 존재하는 임의의 비경화성 희석제 또는 결정수를 포함하는, 상기 조성물에 존재하는 임의의 용매는 CD의 계산에서 제외된다. 예를 들어, 100.3 g의 N,N'-(1,4-페닐렌비스(메틸렌)) 비스(3-아크릴아미도-N,N-디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드(576.41의 MW 및 n=2를 갖는다), 22.3 g의 N,N'-메틸렌 비스아크릴아미드(154.17의 MW 및 n=2를 갖는다) 및 42.8 g의 3-아크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드(206.50의 MW 및 n=1를 갖는다)을 포함하는 조성물은 $(100.3/0.57641)/165.4 + (22.3/0.15417)/165.4 = 1.93$ mmol/g의 CD를 가질 것이다.

[0155] 바람직하게는, CD는 0.8 mmol/g 이상, 더욱 바람직하게 1.0 mmol/g 이상, 특히 1.2 mmol/g 이상이다.

[0156] 바람직하게는, 상기 막은 작은 음이온(예를 들어, Cl^-)에 대해 80% 초과, 더욱 바람직하게 85% 초과, 특히 90% 초과 및 더욱 특히 93% 초과의 투과선택도를 갖는다.

[0157] 바람직하게는, 상기 막은 $5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 미만, 가장 바람직하게 $3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 미만, 특히 $1.5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 미만의 전기 저항을 갖는다. 상기 전기 저항은 하기 실시예 부분에서 기술된 방법으로 결정될 수 있다.

[0158] 바람직하게는, 상기 막은 99 분 동안 초음파 처리되고 막의 파단부가 제거된 경우, 3% 미만, 더욱 바람직하게 1% 미만, 특히 0.5% 미만의 %중량 손실을 나타낸다. %중량 손실은 예를 들어, 성분 (i), (iii) 및 (iv)의 적절한 양을 선택하고 경화 단계에서 적합한 파라미터를 조정함으로써 제어될 수 있다.

[0159] 전기적 저항 및 투과선택도는 Jugolecki et al, J. of Membrane Science, 319(2008) 문헌의 217-218 페이지에 기술된 방법으로 측정될 수 있다.

[0160] 전형적으로, 이온 교환막은 실질적으로 비다공성(non-porous), 예를 들어, 기공(pore)이 표준 주사전자현미경(SEM)의 검출 한계보다 작다. 따라서, Jeol JSM-6335F 전계 방출 SEM를 사용하여(2kV의 가속 전압, 작동 거리 4 mm, 구경 4, Pt가 1.5 nm의 두께로 코팅된 샘플, 확대 100,000x, 3° 경사 시야각을 사용), 평균 기공 크기가 일반적으로 5 nm 보다 작고, 바람직하게는 2 nm 보다 작다.

[0161] 수득된 막은 바람직하게는 낮은 투수성을 가져, 이온이 막을 통해 통과할 수 있고, 물 분자는 상기 막을 통해 통과하지 않는다. 바람직하게 상기 막의 투수성은 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만, 더욱 바람직하게 $1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만, 가장 바람직하게 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만, 특히 $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만이다. 상기 투수성에 대한 요구는 막의 용도에 따라 달라진다.

[0162] 원하는 경우, 계면활성제 또는 계면활성제의 조합이 상기 조성물에 습윤제로서, 또는 표면 장력을 조절하기 위해 포함될 수 있다. 방사선 경화성 계면활성제를 포함하는 상업적으로 구입가능한 계면활성제가 사용될 수 있다. 상기 조성물에 사용하기 적합한 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 이들의 조합을 포함한다.

[0163] 바람직한 계면활성제는 국제공개공보 제W02007/018425호의 20 페이지 15행부터 22 페이지 6행에 기술되어 있고, 이는 본 명세서에 참조로 통합된다. 불소계면활성제, 특히 Zonyl® FSN(E.I.Du Pont사에 의해 제조)가 특히 바람직하다.

[0164] 바람직하게 상기 조성물의 성분은 경화 단계 동안 상 분리가 일어나지 않도록 선택된다. 이렇게 하여, 수득된

막에서 다공성 구조의 가능성이 감소된다.

[0165] 막의 망상구조는 가교결합제(들) 및 경화성 화합물의 정체 및 이들의 관능도(functionality), 예를 들어, 분자당 이들이 포함하는 가교결합성 기의 개수에 의해 결정된다.

[0166] 상기 조성물을 지지체에 도포하는 동안, 상기 조성물은 지지체의 상부에 층을 형성하거나, 상기 지지체의 기공으로 전체적으로 또는 부분적으로 침투되어 경화 후 함침된(impregnated) 복합막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 상기 지지체의 양면에 도포되어 대칭적인 복합막을 달성할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 상기 지지체는 상기 조성물로 포화되며, 상기 포화된 지지체는 EB 또는 UV 조사에 의해 경화된다.

[0167] 본 발명의 방법은, 원하는 경우, 예를 들어, 수득된 막을 세척 및/또는 건조하는 추가 단계를 포함할 수 있다.

[0168] 상기 조성물을 상기 지지체의 표면에 도포하기 전, 상기 지지체는 예를 들어, 이의 습윤성 및 접착성을 향상시키기 위한 목적으로, 코로나 방전 처리, 플라즈마 글로우 방전 처리, 화염 처리, 자외선 광 조사 처리, 화학적 처리 등을 할 수 있다.

[0169] 상기 지지체도 또한 처리되어 이의 표면 에너지를 예를 들어, 70 mN/m 초과의 값으로 개질될 수 있다.

[0170] 상기 막이 고정형 지지체(stationary support)를 사용하는 배치 기반으로 제조될 수 있으나, 본 발명의 충분한 이점을 얻기 위해서는 이동하는 지지체(moving support)를 사용하는 연속 기반으로 막을 제조하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 지지체는 연속적으로 풀리는 롤의 형태이거나, 상기 지지체가 연속적으로 구동하는 벨트에 얹혀있을 수 있다(또는 이들 방법의 조합으로). 이러한 기술을 사용하여, 상기 조성물이 연속 기반으로 지지체에 도포되거나 대규모 배치 기반으로 도포될 수 있다.

[0171] 상기 조성물은 임의의 적합한 방법, 예를 들어, 커튼 코팅, 블레이드 코팅, 에어 나이프(air-knife) 코팅, 나이프 오버 롤(knife-over-roll) 코팅, 슬라이드 코팅, 닌 롤 코팅, 포워드 롤(forward roll) 코팅, 리버스 롤(reverse roll) 코팅, 마이크로 롤 코팅, 침지 코팅, 폴라드(foulard) 코팅, 키스 코팅, 로드 바 코팅 또는 스프레이 코팅에 의해 상기 지지체에 도포될 수 있다. 다중층의 코팅이 동시에 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 다중층의 동시 코팅을 위해서는, 커튼 코팅, 슬라이드 코팅 및 슬롯 다이 코팅이 바람직하다. 상기 조성물은 상기 지지체의 일 면에, 또는 상기 지지체의 양면에 도포될 수 있다.

[0172] 일 구현예에서, 2종 이상의 상기 조성물이 상기 지지체에, 예를 들어, 동시에 또는 연속적으로 도포된다. 상기 조성물은 상기 지지체의 동일한 면 또는 상이한 면에 도포될 수 있다. 따라서, 상기 도포 단계는 각각의 도포 사이에 수행되는 경화 단계를 포함하거나 포함하지 않고 1회 초과 수행될 수 있다. 상이한 면에 도포되는 경우, 수득된 복합막은 대칭이거나 비대칭일 수 있고, 상기 조성물의 층은 동일하거나 상이한 두께를 가질 수 있다. 동일한 면에 도포된 경우, 복합막은 하나 이상의 상부층 및 상기 상부층보다 상기 지지체에 더 가까운 하나 이상의 하부층을 포함하여 형성될 수 있다. 이러한 구현예에서, 상기 상부층 및 하부층은 임의의 중간층과 함께 막을 구성하고, 상기 다공성 지지체는 수득된 복합막에 강도를 제공한다.

[0173] 따라서, 바람직한 방법에서, 상기 조성물은 연속적으로 이동하는 지지체에 도포되고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 조성물 도포 스테이션(들), 상기 조성물을 경화시키기 위한 하나 이상의 조사원(들)(irradiation source(s)), 막 수집 스테이션 및 상기 지지체를 상기 조성물 도포 스테이션(들)으로부터 상기 조사원 및 막 수집 스테이션으로 이동시키기 위한 수단을 포함하는 제조 유닛으로 도포된다.

[0174] 상기 조성물 도포 스테이션(들)은 상기 조사원(들)에 대하여 상류 위치에 위치할 수 있고, 상기 조사원(들)은 상기 막 수집 스테이션에 대하여 상류 위치에 위치할 수 있다.

[0175] 고속 코팅 기계로의 도포를 위해 충분히 유동성인 조성물을 제조하기 위해서, 상기 조성물은 35°C에서 측정하였을 때, 바람직하게 5000 mPa.s 미만, 더욱 바람직하게 1 내지 1500 mPa.s의 점도를 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 상기 조성물의 점도는 35°C에서 측정하였을 때, 2 내지 500 mPa.s이다. 코팅법, 예를 들어, 슬라이드 비드 코팅에 대해, 바람직한 점도는 35°C에서 측정하였을 때, 2 내지 150 mPa.s이다.

[0176] 적합한 코팅 기술로 상기 조성물이 5 m/분 초과, 바람직하게는 10 m/분 초과, 더욱 바람직하게 15 m/분 초과, 예를 들어, 20 m/분 초과, 또는 이보다 훨씬 높은 속도, 예를 들어, 60 m/분, 120 m/분 또는 400 m/분 이하의 속도로 이동하는 지지체에 도포될 수 있다.

[0177] 경화는 바람직하게 라디칼 중합에 의해, 바람직하게 전자기 방사선을 이용하여 수행된다. 방사선의 발생원은 상기 조성물을 경화하는데 필요한 방사선 광장 및 강도를 제공하는 어떠한 발생원도 가능하다. 경화를 위한 UV

광원의 전형적인 예는 Fusion UV System에 의해 공급되는 600 와트/인치(240 W/cm)의 출력을 갖는 D-벌브(D-bulb)이다. 대안으로, 동일한 공급사로부터의 V-벌브 및 H-벌브가 있다.

[0178] 광개시제가 상기 조성물에 포함되지 않는 경우, 상기 조성물은 전자빔 노출, 예를 들어, 50 내지 300 keV를 사용하여 경화될 수 있다. 또한, 경화는 플라즈마 또는 코로나 노출에 의해 성취될 수 있다.

[0179] 경화 동안, 성분 (i) 및 (iii)(성분 (iii)가 존재하는 경우) 및 (iv)(성분 (iv)가 존재하는 경우)는 중합하여 중합체 막을 형성한다. 상기 경화는 임의의 적합한 수단, 예를 들어, 조사 및/또는 가열에 의해 가능하다. 바람직하게는, 경화는 충분히 신속하게 일어나 30초 내에 막을 형성한다. 일반적으로는 요구되지 않으나, 원하는 경우, 추가의 경화가 이후에 적용되어 마감 처리(finish off)될 수 있다.

[0180] 경화는 바람직하게는 열적으로(예를 들어, 적외선광으로 조사함으로써), 또는, 더욱 바람직하게, 상기 조성물에 자외선 광 또는 전자빔을 조사함으로써 성취된다.

[0181] 열적 경화에 대해 상기 조성물은 바람직하게 1종 이상의 열 반응성 유리 라디칼 개시제를, 바람직하게는 경화성 조성물 100부 당 0.01 내지 5부의 양으로 포함하며, 여기서 모든 부는 중량을 기준으로 한다.

[0182] 열 반응성 유리 라디칼 개시제의 예는 유기 페옥사이드, 예를 들어, 에틸 페옥사이드 및/또는 벤질 페옥사이드; 하이드로페옥사이드, 예를 들어, 메틸 하이드로페옥사이드, 아실로인(acyloin), 예를 들어, 벤조인; 특정 아조화합물, 예를 들어, α , α '-아조비스이소부티로니트릴 및/또는 γ , γ '-아조비스(γ -시아노발레르산); 퍼설페이트; 퍼아세테이트, 예를 들어, 메틸 퍼아세테이트 및/또는 tert-부틸 퍼아세테이트; 퍼옥살레이트, 예를 들어, 디메틸 퍼옥살레이트 및/또는 디(tert-부틸) 퍼옥살레이트; 디설파이드, 예를 들어, 디메틸 티우람디설파이드 및 케톤 퍼옥사이드, 예를 들어, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드를 포함한다. 약 30°C 내지 약 150°C의 범위의 온도가 일반적으로 적외선 경화에서 사용된다. 더욱 흔히는, 약 40°C 내지 약 110°C의 범위의 온도가 사용된다.

[0183] 바람직하게는, 상기 조성물의 경화는 상기 조성물이 상기 지지체에 도포된 후 3분 내, 더욱 바람직하게는 60초 내에 개시한다.

[0184] 바람직하게는, 경화는 상기 조성물을 30초 미만, 더욱 바람직하게 10초 미만, 특히 3초 미만, 더욱 특히 2초 미만으로 조사함으로써 달성된다. 연속 공정에서, 상기 조사는 연속적으로 일어나며, 상기 조성물이 조사 빔을 통해 이동하는 속도는 경화 시간을 결정하는 주요소이다.

[0185] 바람직하게는 경화는 자외선 광을 사용한다. 적합한 광은, 예를 들어, UV-A(390 내지 320 nm), UV-B(320 내지 280 nm), UV-C(280 내지 200 nm) 및 UV-V(445 내지 395 nm)이고, 단, 상기 광은 상기 경화성 조성물에 포함되는 임의의 광 개시제의 흡수 광장에 맞춘다.

[0186] 자외선 광의 적합한 발생원은 수은 아크 램프, 탄소 아크 램프, 저압 수은 램프, 중압 수은 램프, 고압 수은 램프, 선회유동(swirlflow) 플라즈마 아크 램프, 금속 할라이드 램프, 제논 램프, 텅스텐 램프, 할로겐 램프, 레이저 및 자외선 발광 다이오드이다. 특히 바람직한 것은 중압 또는 고압 수은 증기형의 자외선 발광 램프이다. 대부분의 경우, 200 내지 450 nm의 최대 발광을 갖는 램프가 특히 적합하다.

[0187] 조사원의 에너지 출력은 바람직하게 20 내지 1000 W/cm, 바람직하게는 40 내지 500 W/cm이나, 목적하는 노출 선량(exposure dose)이 실현될 수 있는 한, 이보다 더 높거나 더 낮을 수 있다. 노출 강도는 막의 최종 구조에 영향을 주는 경화 정도를 제어하는데 사용될 수 있는 파라미터 중 하나이다. 바람직하게는, 상기 노출 선량은 고에너지 UV 복사계(radiometer)(EIT, Inc로부터 제조된 UV PowerMapTM)로 이 기기에 의해 지시된 UV-A 및 UV-B 범위에서 측정하였을 때, 40 mJ/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 40 내지 1500 mJ/cm², 가장 바람직하게 70 내지 900 mJ/cm²이다. 노출 시간은 자유롭게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 짧고, 전형적으로 10초 미만, 더욱 바람직하게는 5초 미만, 특히 3초 미만, 더욱 특히 2초 미만, 예를 들어, 0.1 내지 1초이다.

[0188] 높은 코팅 속도로 목적하는 노출 선량에 도달하기 위해, 하나 이상의 UV 램프가 사용될 수 있으며, 이에 따라 상기 조성물이 1회 초과 조사된다. 2개 이상의 램프가 사용되는 경우, 모든 램프는 동일한 선량을 제공할 수 있거나, 또는 각각의 램프가 개별적인 설정을 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 램프가 제2 램프 및 기타 램프 보다 높은 선량을 제공할 수 있거나, 또는 제1 램프의 노출 강도가 더 낮을 수 있다. 각각의 램프의 노출 선량을 변화시키는 것은 중합체 매트릭스 구조 및 최종 가교 결합 밀도에 영향을 줄 수 있다. 바람직한 구현예에서, 상기 조성물은 2개 이상의 조사원, 예를 들어 2개의 램프(각각 당 1개)를 사용하여 양쪽면으로부터의 동시 조사에 의해 경화된다. 2개 이상의 조사원은 바람직하게는 상기 조성물에 서로 동일한 강도로 조사한다. 이러한 대

칭적 구조를 사용함으로써, 더 높은 가교 결합 효율이 성취될 수 있으며, 막의 커링(curling)이 감소되거나 예방된다.

[0189] 광개시제가 상술한 바와 같이 상기 조성물에 포함될 수 있고, 경화가 UV 또는 가시광 방사선을 사용하는 경우에 일반적으로 요구된다. 적합한 광개시제는 당해 기술 분야에 공지된 것이다.

[0190] 경화는 바람직하게 20 내지 60°C에서 수행된다. 이보다 더 높은 온도를 사용할 수 있으나, 이는 더 높은 제조비용을 야기할 수 있어 바람직하지 않다.

[0191] 바람직한 지지체는 다공성이며, 예를 들어, 직조(woven) 또는 부직조(non-woven) 합성포(synthetic fabric), 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로나트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리에스테르, 폴리아미드, 및 이들의 공중합체의 직조 또는 부직포, 또는 예를 들어, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌설폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리아미드아미드, 폴리아크릴로나트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸 1-펜텐), 폴리이닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 및 이들의 공중합체의 직포 또는 부직포일 수 있다.

[0192] 상업적으로 입수 가능한 다공성 지지체가 다수의 공급원, 예를 들어, Freudenberg Filtration Technologies(Novatexx materials) 및 Sefar AG사로부터 구입할 수 있다.

[0193] 본 방법으로 목적하는 정도의 유연성을 가지면서, 지나치게 유연하거나 너무 강성이 아닌 막의 제조가 가능하다. 상기 조성물은 결함이 적고, 사용시 양호한 내구성을 유지하면서 컬의 생성이 낮은 박막을 제공할 수 있다.

[0194] 본 발명의 세 번째 측면에 따르면, 본 발명의 두 번째 측면에 따른 방법으로 수득된 막이 제공된다.

[0195] 또한, 본 발명의 세 번째 측면에 따른 막은 양이온성 기를 갖는 막을 요구하는 기타 용도에 적용될 수 있다.

[0196] 본 발명의 세 번째 측면에 따른 막은 본 발명의 두 번째 측면과 관련하여 상술한 성질을 갖는다.

[0197] 본 발명의 네 번째 측면에 따르면, 액체, 증기 또는 가스의 분리 또는 정제를 위한 본 발명의 첫 번째 또는 세 번째 측면에 따른 막의 용도가 제공된다.

[0198] 본 발명의 막은 기타 목적하는 용도로 사용될 수 있으나, 예를 들어, ED, (C)EDI, EDR, FTC, ZLD, ZDD 또는 RED에서 정수, 발전 등에 특히 유용하다.

[0199] 본 발명의 네 번째 측면에 따르면, 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 막을 포함하는, 전기 투석 또는 역전 전기 투석 유닛, 유체 통과형 커패시터 장치, 전기탈이온 모듈, 연속식 전기탈이온, 연료 전지, 확산 투석 장치, 막 종류 모듈 또는 막 전극 접합체가 제공된다.

[0200] 바람직하게 전기 투석 또는 역전 전기투석 유닛 또는 전기탈이온 모듈 또는 유체 통과형 커패시터는 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드 및 본 발명의 첫 번째 또는 세 번째 측면에 따른 하나 이상의 막을 포함한다. 추가로, 상기 유닛은 바람직하게는, 본 발명에 따른 막의 제1 면에 따라 상대적으로 높은 염 함량을 갖는 물의 흐름을 제공하기 위한 주입구 및 상기 막의 제2 면에 따라 상대적으로 낮은 염 함량을 갖는 물의 흐름을 제공하기 위한 주입구를 포함하여, 이온이 막의 상기 제1 면에서 상기 제2 면으로 통과한다. 바람직하게는, 상기 유닛의 하나 이상의 막은 음이온성 기를 갖는 본 발명에 따른 제1 또는 제3 측면에 따른 막 및 양이온성 기를 갖는 추가의 막을 포함한다.

[0201] 바람직한 구현예에서, 상기 유닛은 본 발명의 제1 또는 제3 측면에 따른 막을 3개 이상, 더욱 바람직하게 5개 이상, 예를 들어, 36개, 64개 또는 500개 이하 또는 1000개 포함하고, 상기 막의 개수는 적용 분야에 따라 달라진다. 상기 막은 예를 들어, 판틀형(plate-and-frame) 또는 적층 디스크형(stacked disk) 구조 또는 나선 권축형(spiral-wound)으로 사용될 수 있다. 대안적으로, 본 발명에 따른 양이온성 기를 갖는 연속적인 제1 막은 콘서티나(concertina)(또는 지그재그) 형식으로 접힐 수 있으며, 음이온성 기(즉, 상기 제1 막에 대한 반대 전하)를 갖는 제2 막이 접힌 부분 사이에 삽입되어 복수의 채널을 형성하며, 상기 채널을 따라 유체가 통과할 수 있으며, 상기 채널은 측벽으로서 교대로 음이온성 및 양이온성 막을 갖는다.

[0202] 본 발명은 하기에서 비제한적인 실시예로 설명될 것이며, 여기서 모든 부 및 퍼센트는 달리 기재되지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

[0203] 실시예에서, 하기 성질들을 하기에서 기술된 방법으로 측정하였다.

[0204] 일반 시험 방법

[0205] 투과선택도("PS")를 정지형(static) 막 전위 측정을 사용하여 측정하였다. 두 개의 셀을 시험 막으로 분리시켰다. 상기 측정 전, 상기 막을 0.1 M NaCl 용액에서 12 시간 이상 평형화시켰다. 상이한 NaCl 농도를 갖는 두 개의 스트림을 상기 시험 막의 양쪽면의 셀을 통해 통과시켰다. 하나의 스트림은 0.1 M NaCl(Sigma Aldrich제, 최소 99.5% 순도) 농도였고, 다른 하나의 스트림은 0.5 M NaCl이었다. 양 스트림의 유동 속도는 $0.90 \text{ dm}^3/\text{분}$ 이었다. 두 개의 칼로멜 기준 전극(스위스의 Metrohm AG사제)을 각각의 셀에 삽입된 Haber-Luggin 모세관 튜브들에 연결하였고, 상기 막에 걸쳐 전위차를 측정하는데 사용되었다. 유효 막 면적은 3.14 cm^2 이었고, 온도는 21 °C였다.

[0206] 정상 상태(steady state)에 도달하였을 때, 상기 막 전위를 측정하였다(ΔV_{meas}).

[0207] 막의 투과선택도(α (%))는 하기 식에 따라 계산하였다:

$$\alpha (\%) = \Delta V_{\text{meas}} / \Delta V_{\text{theor}} * 100\%$$

[0209] 이론상 막 전위(ΔV_{theor})는 네른스트(Nernst) 방정식을 사용하여 계산하였을 때 100% 투과선택성인 막에 대한 전위이다.

[0210] 매일(day-to-day) 측정에서 나타나는 변동을 보상하기 위해, 모든 α (%) 측정에 내부 표준을 포함시켰으며, 이는 결과를 정규화하는데 사용된다. 사용된 내부 표준은 Tokuyama Soda사로부터 제조된 CMX 막이었으며, 이의 α (%) 값은 98%인 것으로 측정되었다.

[0211] 전기 저항("ER")($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$)을 Djugolecki et al, J. of Membrane Science, 319 (2008)에서 217-218 페이지에 기술된 방법을 하기와 같이 수정하여 측정하였다:

[0212] · 보조막은 일본의 Tokuyama Soda사로부터 제조된 CMX 및 AMX이었다;

[0213] · 용이 부하 II 모델 77200-62 기어 펌프를 갖는 Cole Parmermasterflex console drive(77521-47)를 모든 구획실(compartment)에 사용하였다;

[0214] · 각각의 스트림의 유동 속도는 475 $\text{ml}/\text{분}$ 이었고, Porter Instrument flowmeters(150AV-B250-4-RVS형) 및 Cole Parmerlowmeters(G-30217-90형)으로 제어되었다;

[0215] · 막의 유효 면적은 3.14 cm^2 이었다.

[0216] 막 강도는 초음파 처리의 결과로서 과단된 막의 양을 측정하는 하기의 방법으로 측정하였다. Millipore사의 건조 $0.45 \mu\text{m}$ 필터를 대기 조건에 1 시간 동안 순응(acclimatized)시켰고, 이후 정밀하게 칭량하였다(W1). 테스트 건조 막(800 cm^2)을 대기 조건에 1 시간 동안 순응시켰고, 이후 W_{membrane} 으로 칭량하고, 단편으로 절단하고, 물(200 cm^3)이 담긴 비커에 두었고, 상기 비커를 Branson 8210 초음파 욕조에 99분 동안 두었다. 이러한 처리를 한 후, 상기 단편으로부터 물을 짜겨 부었고 상술한 필터를 통해 여과시켰다. 상기 단편들은 상기 비커에서 막이 그대로 유지되도록 신경쓰면서, 초음파 처리 및 세척에 의해 과단된 막의 단편을 제거하기 위해 40°C에서 신중히 물로 세정하였고 여과시켰다. 필터(막의 과단 단편을 포함)를 진공 오븐에서 30°C에서 밤새도록 건조시켰고, 이후 여과 이전에 필터가 순응되었던 동일한 조건하에서 1시간 동안 순응시킨 후 칭량하였다(W2). 초음파 처리로부터 일어난 %증량 손실(막 강도에 반비례함)을 하기와 같이 계산하였다:

$$\% \text{증량 손실} = 100\% \times (W2 - W1) / W_{\text{membrane}}$$

[0218] 낮은 중량 손실은 강한 막을 나타내며, 높은 중량 손실은 약한 막을 나타낸다.

[0219] pH 측정을 Metrohm 6.0228.000 전극이 갖춰진 Metrohm 691 pH 미터를 사용하여 수행하였으며, pH 4 및 7의 표준 완충액으로 20°C에서 교정하였다(calibrated).

[0220] CD는 mmol/g 단위의 계산된 가교 결합 밀도이고, IEC는 meq/g 단위의 계산된 이온 교환 용량이다(둘 다 상술한

바와 같이 계산되었다).

[0221] MF는 상기 조성물에 존재하는 경화성 화합물의 총 몰 수에 대하여, 2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하는 경화성 화합물의 몰분율이다(상술한 바와 같이 계산되었다).

[0222] 성분

[0223] CL1은 하기에서 기술된 바와 같이 합성되고 556.4의 분자량을 갖는 N^1,N^6 -비스(3-아크릴아미도프로필)- N^1,N^1,N^6,N^6 -테트라메틸헥산-1,6-디아미늄 브로마이드(2개이상의 (메트)아크릴기 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물)이다.

[0224] CL2는 하기에서 기술된 바와 같이 합성되고 544.4의 분자량을 갖는 $N,N'-(옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(3-아크릴아미도-N,N-디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드(2개 이상의 (메트)아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물)이다.$

[0225] CL3는 하기에서 기술된 바와 같이 합성되고 576.4의 분자량을 갖는 $N,N'-(1,4-페닐렌비스(메틸렌))비스(3-아크릴아미도-N,N-디메틸프로판-1-아미늄) 브로마이드(2개 이상의 (메트)아크릴기, 및 4차 암모늄기를 포함하는 경화성 화합물)이다.$

[0226] MBA는 154.2의 분자량을 갖고, Sigma Aldrich사로부터 입수한 N,N' -메틸렌 비스아크릴아미드(2개 이상의 (메트)아크릴기를 포함하고 4차 암모늄기가 없는 경화성 화합물)이다.

[0227] ATMAC는 206.7의 분자량을 갖고, Kohjin사로부터 입수한 3-아크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드(하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 경화성 화합물)이다.

[0228] IPA는 Shell사로부터 입수한 2-프로판올(용매)이다.

[0229] MEHQ는 하이드로퀴논 모노 메틸 에테르(중합 억제제)이다.

[0230] $LiNO_3$ 은 리튬 니트레이트이다.

[0231] DarocurTM 1173은 광개시제이다.

[0232] NovatexxTM 2473은 Freudenberg Filtration Technologies사에 의해 제조된 부직포 폴리프로필렌/폴리에틸렌 재료이다. 이 지지체는 표면 에너지를 낮추고 점착력을 향상시키기 위해 화학적으로 처리된다.

[0233] 화합물 CL1의 합성

[0234] N-[3-디메틸아미노]프로필]아크릴아미드(200 mL, 190 g, 1.22 몰) 및 1,6-디브로모헥산(93.4 mL, 147 g, 0.605 몰, 0.50 당량)의 용액을 아세토니트릴(1.0L)에서 1시간 동안 환류 온도하에서 교반하였다. 형성된 고체는 여과시켰고, 아세토니트릴(2 x 0.3 L)로 세척하고, 4-메톡시페놀(HQME, 75 mg, 0.605 mmol, 1000 ppm) 및 아세토니트릴(300 mL)이 들어있는 플라스크에 넣었다. 상기 용매를 진공하에서 제거하여 흡습성 백색 고체로서 CL1(353 g)를 수득하였다.

[0235] 화합물 CL2의 합성

[0236] 2,2'-디브로모에틸에테르(103.1 g, 0.4447 몰), N-[3-디메틸아미노]프로필]아크릴아미드(147 mL, 139.0 g, 889.5 mmol, 2.0 당량), 및 폐노티아진(532 mg, 2.67 mmol, 0.006 당량)의 용액을 아세토니트릴(0.85 L)에서 밤새 환류 온도하에서 기계적으로 교반하였다. 이층 시스템이 형성되었다. 상기 층들을 분리시켰다. 하부층을 물(0.2 L)로 희석시켰고, 에틸 아세테이트(0.2 L)로 세척하였으며 동결 건조하여 흡습성의 황백색 고체로서 CL2(247 g)를 수득하였다.

[0237] 화합물 CL3의 합성

[0238] N-[3-디메틸아미노]프로필]아크릴아미드(130.3 g, 0.834 몰) 및 α, α' -디브로모-p-자일렌(110.0 g, 0.417 몰, 0.50 당량)의 용액 및 HQME(52 mg, 0.417 mmol, 1000 ppm)을 아세토니트릴(1.38 L)에서 주말 동안 환류 온도하에서 기계적으로 교반하였다. 형성된 고체는 여과시켰고, 아세토니트릴로 세척하고, HQME(52 mg, 0.417 mmol, 1000 ppm) 및 아세토니트릴(300 mL)이 들어있는 플라스크에 넣었다. 상기 용매를 진공하에서 제거하여 흡습성 백색 고체로서 CL3(260 g)를 수득하였다.

실시예 1 내지 10 및 비교예 1 및 2

[0240] 조성물 Ex 1 내지 Ex 10(실시예 1 내지 10) 및 비교 조성물 CE 1 및 CE 2(비교예 1 및 2)를 표 1 및 2에 나타난 중량%로 표시된 성분들을 혼합함으로써 제조하였다.

[0241] 수득된 조성물을 120 μm 와이어 권취 바(wire wound bar)를 사용하여, 대략 5 m/분의 속도로, 손으로, 알루미늄 언더그라운드 캐리어에 도포하였으며, 뒤이어 4 마이크로미터 와이어 권취 로드 코팅기(wire wound rod coater)를 사용하여 평평해진 부직포 지지체(NovatexxTM 2473)에 도포하였다. 상기 조성물의 온도는 20 내지 60°C였다.

[0242] 100% 강도로 작동하는 D-밸브가 장착된 Fusion UV System사의 Light Hammer LH6를 사용하여 30 m/분 속도에서 (1회 통과) 코팅된 지지체를 경화함으로써 막을 제조하였다. 노출 시간은 0.47초이었다.

[0243] 경화 후, 상기 막을 12 시간 이상 0.1 M NaCl 용액에서 저장하였다.

표 1

성분	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10
ATMAC	18.2	7.4	0	18.5	7.6	0	34.9	17.8	7.2	0
CL1	49.2	60.0	67.5	0	0	0	0	0	0	0
CL2	0	0	0	48.9	59.9	67.5	0	0	0	0
CL3	0	0	0	0	0	0	32.6	49.7	60.4	67.5
용매 (몰)	32.1	32.1	32.0	32.1	32.0	32.0	32.0	32.0	31.9	32.0
MEHQ	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Darocur TM 1173	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MF	0.5	0.75	1.0	0.5	0.75	1.0	0.25	0.5	0.75	1.0
CD (mmol/g)	1.31	1.60	1.80	1.33	1.63	1.84	0.84	1.28	1.55	1.74
IEC (meq/g)	3.93	3.73	3.59	4.00	3.81	3.67	4.18	3.83	3.62	3.47
결과										
PS (α (%))	93.6	93.9	92.8	94.0	93.9	94.2	92.0	93.9	93.9	95.0
ER (ohm.cm^2)	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2
초음파 처리 후 막 %중량 손실	0.6	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	3.0	0.2	0.1	0.3

[0245] 주의: ER은 가능한 낮은 것이 바람직하고, 바람직하게 1.5 ohm.cm^2 미만이다.

표 2

성분	CE 1	CE 2
ATMAC	27.6	16.8
MBA	20.6	25.4
용매 (몰)	21.3	20.3
용매 (IPA)	8.9	11.0
LiNO_3	21.1	26.0
MEHQ	0.05	0.05
Darocur TM 1173	0.45	0.45
MF	0.5	0.67

CD (mmol/g)	2.77	3.91
IEC (meq/g)	2.77	1.93
결과		
PS (a (%))	93.3	87.5
ER (ohm.cm ²)	1.6	2.0
초음파 처리 후 막 %증량 손실	0.2	0.1

[0247]