



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월05일
(11) 등록번호 10-1005674
(24) 등록일자 2010년12월27일

(51) Int. Cl.
C08J 5/22 (2006.01) C08K 7/16 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7020575(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년05월13일
심사청구일자 2009년10월23일
(85) 번역문제출일자 2009년09월30일
(65) 공개번호 10-2009-0108672
(43) 공개일자 2009년10월15일
(62) 원출원 특허 10-2003-7014681
원출원일자(국제출원일자) 2002년05월13일
심사청구일자 2007년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/005256
(87) 국제공개번호 WO 2002/92673
국제공개일자 2002년11월21일
(30) 우선권주장
101 22 814.7 2001년05월11일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP0335614 A
DE19929482 A
전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
헤링, 리마
독일연방공화국, 70619 슈트가르트, 파이게베크 15
헤링, 토마스
독일연방공화국, 70619 슈트가르트, 파이겐베크 15
(72) 발명자
헤링, 토마스
독일연방공화국, 70619 슈트가르트, 파이겐베크 15
헤링, 리마
독일연방공화국, 70619 슈트가르트, 파이게베크 15
(74) 대리인
한양특허법인

심사관 : 변종진

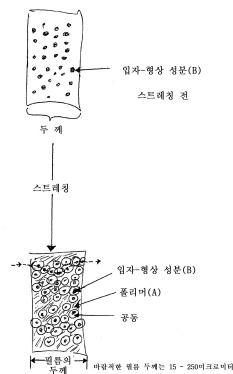
(54) 연신 필름의 변형

(57) 요약

본 발명은 (A)폴리머 또는 폴리머 블렌드 및 (B)평균입자 직경 0.1 내지 15 μ m의 적어도 하나 성분 및 (C)막을 형성하기 위해 압출된 후 하나 또는 몇가지 2차 처리단계를 포함하는 폴리머 필름에 관한 것이다.

성분 (B)의 평균 입자 직경은 0.1 - 15 μ m, 바람직하게는 0.5-8.0 μ m이고, 더욱 바람직하게는 0.5-0.8 μ m이다. 본 발명의 막은 알켄-알칸 분리, 전기투석, 해수의 탈염, 연료전지에 적용 및 다른 막의 적용에 사용한다.

대표도 - 도1



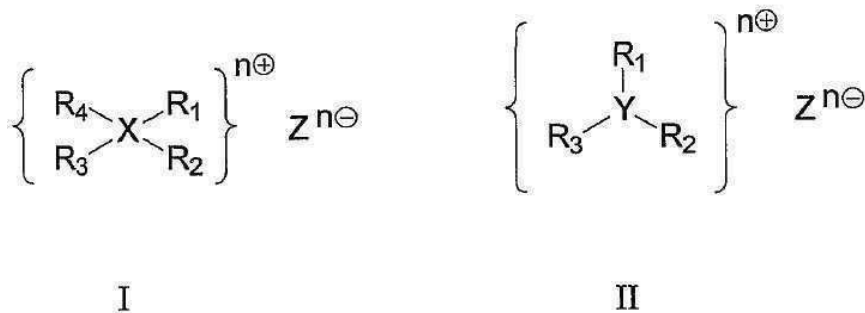
특허청구의 범위

청구항 1

20 내지 98 중량%의 폴리머 성분(A), 및 상기 폴리머 성분 (A)의 매트릭스 내에 분산되어 있는 80 내지 2 중량%의 입자 성분 (B)을 포함하는 포일(foil)을 단축적으로(monoaxially) 또는 이축적으로(biaxially) 스트레칭하고, 이 스트레칭 후 포일 내에 형성된 공동(cavity)을 충전하고 (후처리 (C)), 이에 따라 상기 성분 (B)가 0.1 내지 15 μm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 막의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 필로실리케이트, 텍토실리케이트 또는 그 조합이 성분 (B)로서 사용되어, 이 필로실리케이트, 텍토실리케이트 또는 그 조합의 양이온이 일반식 I, II, 또는 그 조합을 갖는 유기 기능화 소수성화제(organic functionalising hydrophobisation agent)로 완전히 또는 부분적으로 대체되고,



여기서 상기 치환기는,

R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 1 내지 40의 탄소 원자를 가지는, 직쇄 분기, 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼이고, 이는 필요하다면 하나의 작용기를 가지거나, 또는 2개의 라디칼이 서로 연결되고, 여기서

X는 인, 질소 또는 탄소를 나타내고,

Y는 산소, 황 또는 탄소를 나타내고,

여기서 Y가 탄소이면, R1, R2 또는 R3 중 하나의 라디칼이 탄소 원자에 이중 결합되고,

n은 1 내지 5의 정수이고,

Z는 음이온인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 폴리머 성분 (A)는

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리노보넨, 폴리메틸펜텐, 폴리(1,4)-이소프렌, 폴리(3,4)-이소프렌, 폴리(1,4)-부타디엔, 폴리(1,2)-부타디엔과 같은 폴리올레핀,

폴리스티렌, 폴리(메틸스티렌), 폴리(트리플루오로스티렌), 폴리(펜타플루오로스티렌)과 같은 스티렌(코)폴리머,

폴리비닐카르바졸, 폴리에틸렌이민, 폴리(2)-비닐피리딘, 폴리(3)-비닐피리딘, 폴리(4)-비닐피리딘과 같은 N-염기성 폴리머,

폴리에테르케톤 PEK, 폴리에테르에테르케톤 PEEK, 폴리에테르에테르케톤케톤 PEEKK, 폴리에테르케톤에테르케톤 케톤 PEKEKK과 같은 (헥트)아릴 주쇄 폴리머,

폴리술폰, 폴리페닐술폰, 폴리에테르에테르술폰, 폴리에테르술폰 PES와 같은 폴리에테르술폰,

PBI와 같은 폴리(벤즈)이미다졸,

폴리(2,6)-디메틸옥시페닐렌, 폴리(2,6)-디페닐옥시페닐렌과 같은 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드, 이들의 조합 또는 상기의 코폴리머 또는 과불화 이오노머 또는 상기 과불화 이오노머의 SO_2HaI -전구체로서, 이 때, HaI은 불소, 염소, 브롬 및 요오드 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 막의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 포일은 스트레칭 전에 상기 성분 (A) 및 (B) 외에 잔류 용매 함량을 포함하며, 이에 의해, 상기 용매는 오직 상기 성분 (A)에 대한 용매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 용매의 잔류 함량은 2 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 용매는 물, 또는, 테트라하이드로퓨란, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 술폴란 또는 디메틸아세트아미드와 같은 아프로틱(aprotic) 용매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 스트레칭 공정의 온도는 용매의 용점보다 높은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

청구항 2에 있어서, 상기 기능화 소수성화제는 히드록시기, 니트로기, 카르복시기, 포스폰산기 또는 술폰산기 또는 이들의 비이온성 전구체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 비이온성 전구체는 염화술폰산 또는 염화카르본산을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

청구항 3에 있어서, 상기 폴리머 성분(A)가 양이온 교환기, 음이온 교환기 또는 이들의 비이온성 전구체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

청구항 3에 있어서, 상기 폴리머 성분(A)가 술포네이트기 또는 불포화기로부터 선택되는 가교기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

청구항 2에 있어서, 상기 필로실리케이트, 텍토실리케이트 또는 이들의 조합은 트리페닐 메탄 염료 또는 이들의 비산화 전구체로 변형되고, 여기서 상기 트리페닐 메탄 염료가 일반식 I, II 또는 그 조합의 소수성화체로서 기능화할 수 있고, 필요하다면 상기 라디칼이 불소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 스트레칭 및 필요하다면 유기적 변형 후의 포일을 다가의(multivalent) 금속염 및 저분자산 또는 고분자산으로 변갈아 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 금속염이 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{3+} , Zr^{3+} , TiO^{2+} 또는 ZrO^{2+} 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 스트레칭 및 필요하다면 유기적 변형 후의 포일을 (1 내지 85%)의 인산

및 지르코늄옥시클로라이드 용액으로 번갈아 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 스트레칭 및 필요하다면 유기적 변형 후의 포일을 (1 내지 85%)의 인산 및 (1 내지 80%)의 황산으로 번갈아 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

청구항 2에 있어서, 상기 스트레칭 및 필요하다면 유기적 변형 후의 포일을 은이온 또는 구리이온을 포함하는 용액으로 후처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

청구항 1 또는 청구항 2 기재의 방법으로 수득한 막.

청구항 19

청구항 1 또는 청구항 2 기재의 방법에 의해 제조된 것으로서, 후처리(C) 전 또는 후에, 일측 또는 양측 상에 코로나 방전 또는 플라즈마 처리와 같은 표면 처리를 가하는 것을 특징으로 하는 스트레치 포일.

청구항 20

청구항 1 또는 청구항 2 기재의 방법에 의해 제조된 것으로서, 후처리(C) 전 또는 후에, 일측 또는 양측에, 용매를 사용하거나 용매 없이, 필요한 경우 작용기를 갖는 폴리머 또는 폴리머 혼합물 층으로 적층되거나 피복되는 것을 특징으로 하는 스트레치 포일.

청구항 21

청구항 1 또는 청구항 2 기재의 방법에 의해 제조된 막으로서, 스트레치 포일의 치밀막(dense membrane)으로 사용되는 막.

청구항 22

청구항 1 또는 청구항 2 기재의 방법에 의해 제조된 막으로서, 알켄 알칸 분리, 연료 전지, 전기투석, 역삼투, 투석, 퍼베이포레이션(pervaporation) 및 전기분해에서 사용되기 위한 막.

청구항 23

청구항 2에 있어서, R1, R2, R3, R4 각각은 5 내지 10 탄소 원자를 가지는 헤테로시클릭 라디칼이고, 필요하다면, 하나 이상의 N 원자를 가질 수 있는 것임을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 연신 필름계 막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 벌써 20년보다 이상 전부터, 스트레칭된 필름(stretched film)은 공업 기술 분야에서 사용되고 있다.

[0003] 압출 성형에 의한 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 필름은 음식 포장, 음식 용기, 등과 같은 응용에 널리 사용되고 있다. 스트레칭된 폴리프로필렌 필름, 특히 이축적으로 스트레칭된 폴리프로필렌 필름은 그들의 뛰어난 기계적 또는 광학적 특성 때문에 포장 재료에 널리 사용되고 있다. 그들은 텐더를 사용한 연속적인 이축적 스트레칭(biaxial stretching)에 의해 일반적으로 생산된다.

[0004] 최근 무기 충전제를 가진 스트레칭된 포일은 기저귀 필름을 위한 통기 가능한 포일로서 사용되고 있다. 그렇지

만, 이들 포일이 연료 전지용과 같은 치밀한 막을 요구하는 응용에 대한 용도를 발견할 수 있다는 점에서 흔히 사용되는 매우 경제적인 필름의 기공 직경은 크기의 정도가 매우 크다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 스트레칭된 필름계 막을 경제적으로 생산하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기 과제는 하기를 포함하는 스트레칭된 폴리머 필름에 의해 본 발명에 따라 해결될 수 있다: (A) 폴리머 또는 폴리머 혼합물 및 적어도 (B) 0.1~15 μ m의 평균 입자 직경의 다른 성분을 포함하고, 막의 연신 후에 1개 이상의 후처리 단계(C)가 실시된다.

[0007] 동일한 특성을 가진 막에 대해 동일한 후처리 단계(C)에서, 폴리머(A) 및 입자 형상 성분(B)으로 이루어지는 포일을 스트레칭하는 것 없이 가공할 수 없다는 것을 발견하고 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0008] 성분(B)의 평균 입자 직경은 0.1~15 μ m이다. 바람직하게는 0.5~8.0 μ m, 특히 바람직하게는 1.0~7.0 μ m이다. 만약 0.1 μ m보다 직경이 작다면, 제2 응집 작용이 생기고 얻어진 입자는 스트레칭 공정에서 포일의 찢어짐을 일반적으로 일으키는 부분적으로 큰 직경을 갖는다. 입자의 형태에 대하여, 특별한 제한은 없다. 그렇지만, 구형 입자가 바람직하다.

[0009] 스트레칭 전에, 비 스트레칭 포일의 성분(B)의 양은 2~80중량%이고, 바람직하게는 10~70중량%이고, 특히 바람직하게는 20~60중량%이다. 폴리머 성분(A)의 중량비는 스트레칭 전에 대응적으로 98~20중량%, 바람직하게는 90~30중량%이고, 특히 바람직하게는 80~40중량%이다.

[0010] 입자 형상 성분(B)이 폴리머 성분(A) 내에 일체화되는 방법에 대하여 특별히 제한은 없다. 상기 방법은 간단한 혼합법을 포함한다. 혼합 공정은 성분(B)을 용융 성분(A) 내에 부가함으로써, 수행될 수 있다. 이 혼합 공정은 스크류 압출 반죽기(예를 들면, 단일-스크류 압출기 또는 트윈-스크류 압출기), 밴베리(Banbury) 혼합기, 연속 혼합기, 혼합 롤, 등의 사용함으로써 실시될 수 있다. 성분(A)이 용융되지 않거나, 바람직하지 않을 때, 적합한 용매 또는 용매 혼합물에 용해된다. 성분(A)을 용해하고 동시에 성분(B)을 용해하지 않는 어떤 용매라도 적합하다. 바람직한 용매는 물 및 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 솔포란 및 디메틸아세타미드(DMAc)와 같은 아프로틱(aprotic) 용매이다. 다음에 이 성분(B)은 용해된 성분(A)에 세밀하게 분산된다.

[0011] 혼합 공정의 모든 경우에 있어서 복합물이 생긴다.

[0012] 용매 사용에 있어서, 이들은 건조 또는 침강 공정하에서 적합한 밀반침(underlay)상의 필름을 뽑아낸 후에 다시 제거되어야 한다. 이것은 종래 기술이고, 예를 들면, PCT/EP00/03910 및 WO 01/87992에 설명된다. 수취된 포일은 복합 포일 또는 복합 막을 나타낸다. 이 성분(B)은 성분(A)의 매트릭스에 분산된다.

[0013] 비 스트레칭된 필름 내에 사용된 폴리머의 결정화도가 매우 커서 건조 상태에서 필름이 연신될 수 없다면, 용매는 완전히 제거되지 않는다. 다음에 건조 공정을 가진 용매 공정에 의해 생산되고, 건조 상태에서 스트레칭되지 않는, 성분(A) 및 성분(B)으로 이루어지는 포일은 잔류 용매 농도로 파괴 없이 매우 잘 스트레칭된다는 것에 놀랍게도 주목해야 한다. 스트레칭은 막 내에 잔류하는 용매의 녹는점 초과 및 끓는점 미만의 온도 범위에서 상기 공정 후에 수행된다. 다른 용매를 사용하지 않는 스트레칭 공정이 이 스트레칭 절차를 따를 수 있다.

[0014] 비 스트레칭 포일의 잔류 용매 농도는 2~30중량%이고, 특히 바람직하게는 5~20중량%의 범위이다.

[0015] 본 발명의 스트레칭 복합 필름은 추가 처리(C) 전 또는 후에 한 쪽 또는 양쪽에서 필요에 따라 코로나 방전, 플라즈마 처리와 같은 표면 처리가 실시될 수도 있다. 본 발명의 스트레칭 복합 필름은 추가 처리(C) 전 또는 후에 한 쪽 또는 양쪽에서 필요에 따라 관능기를 가진 폴리머 또는 폴리머 혼합물의 층으로 용매를 갖고 또는 용매 없이 피복되거나 적층될 수도 있다.

[0016] 성분(A)이 파괴 없이 용융될 수 있는 경우에 있어서, 성분(A) 및 성분(B)을 함유하고, 절차(C)로 아직 후처리되지 않은 스트레칭된 필름은 어떤 제한 없이 공지의 공정으로 생산될 수 있다. 스트레칭된 복합 필름의 생산은

예를 들면, 가용성 성분(A), 동일 온도에서 가용되지 않는 입자 형상 성분(B)을 함유하는 조성물을 T-금형(die) 방법에 의해 용융 압출시키는 것 및 필름을 형성하기 위해 에어-나이프와 결합된 냉각 물을 통하여 또는 닙(nip) 물을 통하여 압출물을 통과시키는 것을 포함하는 공정에 의해 수행될 수 있다. 텐더를 사용하는 연속적인 이축적 스트레칭에 의한 이축적으로 스트레칭된 필름의 생산은 T-금형 방법, 팽창(inflation) 방법 등에 의해 상기 조성물로부터 시트나 필름을 형성하는 것, 다음에, 100~380℃, 바람직하게는 120~350℃, 특히 바람직하게는 130~250℃의 가열 물 온도에서 0.5~10배(기계적 스트레칭비로서 표현)의 종(longitudinal) 스트레칭을 수행하기 위해 종 스트레칭기 내에 시트나 필름을 공급하는 것, 및 100~380℃, 바람직하게는 120~350℃, 특히 바람직하게는 130~250℃의 텐더 온도에서 텐더를 사용하여 단축적으로 스트레칭된 필름을 0.5~15배 횡 스트레칭시키는 것을 포함하는 공정에 의해 바람직하게 수행된다. 얻어진 이축적으로 스트레칭된 필름은 필요에 따라, 80~380℃의 열 처리(이 열 처리에 있어서 0~25%의 횡 완화가 허용된다)가 추가로 실시된다. 물론, 상기 스트레칭 후에 추가의 스트레칭이 수행될 수도 있다. 종 스트레칭에 있어서, 다수 단계 스트레칭, 롤링, 드로잉(drawing), 등을 결합할 수 있다. 단축적 스트레칭만이 연신 필름을 얻기 위해 채택될 수도 있다.

[0017] 입자 형상 성분(B)은 유기거나 무기일 수 있다. 입자 형상 성분(B)에 대한 조건은 개방 또는 빈 공간이 다음의 스트레칭 공정(도 1 참조)에서 바람직하게는 구형 입자 주위에 형성하는 것이다. 스트레칭 공정 후에 바람직하게는 구형 입자는 공동 내에 있거나 필름의 적당한 두께에서 기공은 입자 형상 성분(B) 주위에 형성되었다. 만약 충분한 공동이 서로 인접하고 그들의 단면이 겹치고 있다면, 필름의 일측에서 다른 측까지의 연속적인 길 또는 통로가 생기고, 이것은 또한 결국 다시 기공을 나타낸다. 성분(B)은 스트레칭 후에 필름 내에 남는다.

[0018] 제2 통로가 스트레칭을 통하여 필름 내에 생긴다. 제1 통로 또는 제1 상(phase)은 필름을 이루는 폴리머(A) 자신을 나타낸다. 제2 통로 또는 상은 스트레칭 공정으로부터 생긴 공동이다. 입자 형상 성분(B)은 공동 내에 있다. 일측으로부터 다른 측까지의 연속적인 상은 통로로서 이해될 것이다. 실질적인 투과가 가능해야 하고, 그래서 길 또는 통로는 연속적이다. 그것은, 액체(예를 들면, 물), 가스 또는 이온이 일측으로부터 다른 측까지 침투할 수 있어야 하는 침투 물질이다. 공동이 채워지면, 그때 새로운 통로의 특성은 "충전제"에 의존한다. 충전제가 이온 전도성이면, 그때 전체(complete)통로는 이온 전도성이다. 통로가 연속적인 것이 중요하다.

[0019] 층 구조 또는 입체망상/framework 구조를 형성하는 모든 무기 물질은 입자 형상 성분(B)으로서 특히 바람직하다. 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트는 특히 바람직하다. 텍토실리케이트로부터의 모든 합성 및 천연 제올라이트가 바람직하다.

[0020] 이 무기 성분(B)이 필로실리케이트이면, 이것은 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 스멕타이트(smectite), 일라이트(illite), 세피오라이트(sepiolite), 팔리고스카이트(palygorskite), 무스코바이트(muscovite), 알레바다이트(allevardite), 아메사이트(amesite), 헥토라이트(hectorite), 텔크, 플루오르헥토라이트, 사포나이트(saponite), 베이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 스테벤사이트(stevensite), 벤토나이트(bentonite), 마이카, 버미큘라이트(vermiculite), 플루오르버미큘라이트, 할로이사이트(halloysite), 합성 텔크형을 함유하는 불소(fluorine)계 또는 상기 필로실리케이트의 2개 이상의 혼합물이다. 이 필로실리케이트는 층간 박리되거나 기둥 모양(pillared)일 수 있다. 특히 바람직하게는 몬트모릴로나이트이다, 보다 바람직하게는 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트의 프로톤화된(protonated)형태이다.

[0021] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 층 구조 및/또는 입체망상 구조를 포함하는 성분(B)은 스트레칭 전 및/또는 스트레칭 후에 기능화를 획득한다. 스트레칭 후에 기능화가 발생하면, 그때 이것은 후처리(C)의 일부이다. 바람직한 실시 형태에 있어서, 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트는 스트레칭 전 또는 후에 기능화된다.

[0022] 기능화된 필로실리케이트에 대한 설명:

[0023] 용어 "필로실리케이트"는 일반적으로 실리케이트를 의미하고, SiO₄ 사면체(tetraeder)는 2차원 무한 네트워크(음이온에 대한 경험적 화학식은 (Si₂O₅²⁻)_n)로 연결된다. 단일 층은 그들 사이에 위치하는 양이온에 의해 서로 연결되고, 이 양이온은 천연 필로실리케이트에서 일반적으로 Na, K, Mg, Al 또는/및 Ca이다.

[0024] 용어 "기능화된 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트"에 의해, 우리는, 소위 기능화제와 반응함으로써 분자의 삽입을 통하여 층 거리가 처음에는 증가하는 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트를 이해한다. 기능성 작용기를 가진 분자의 층간 박리 전에 이러한 실리케이트의 층 두께는 바람직하게는 0.5~10nm이고, 보다 바람직하게는 0.5~5nm, 가장 바람직하게는 0.8~2nm이다.

[0025] 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트를 기능화 시키기 위해, 이들은, 종종 또한 오늄(onium) 이온 또는 오늄 염

으로 불리는 소위 기능화 소수성화제(functionalizing hydrophobisation agent)와 반응(본 발명에 따른 복합물의 생성 전 또는 후)된다. 유기 분자의 삽입은 또한, 종종 결과로서 실리케이트의 소수성화를 갖는다. 따라서, 발현(expression) 기능화 소수성화제는 여기서 사용된다.

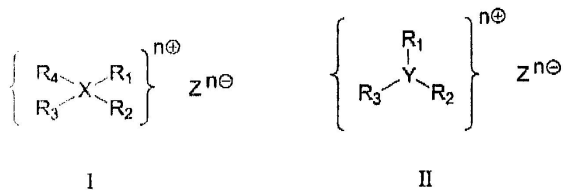
[0026] 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트의 양이온은 유기 레스트(rest)의 성질에 의해 바람직한 화학적 기능화가 실리케이트의 내측 및/또는 표면에서 조절될 수 있는 유기 기능화 소수성화제에 의해 대체된다. 화학적 기능화는 필로실리케이트내로 혼입되는 각각의 기능화 분자, 올리고머 또는 폴리머의 종류에 따른다.

[0027] 일반적으로 금속 이온 또는 프로톤의 양이온 교환은 완전하거나 부분적일 수 있다. 양이온, 금속 이온 또는 프로톤의 완전한 교환이 바람직하다. 교환 가능한 양이온, 금속 이온 또는 프로톤의 양은 일반적으로 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트의 1g당 밀리 당량(meq)으로서 표현된다.

[0028] 적어도 0.5, 바람직하게는 0.8~1.3meq/g의 양이온 교환 용량을 갖는 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트가 바람직하다.

[0029] 적합한 유기 기능화 소수성화제는 옥소늄, 암모늄, 포스포늄 및 셀포늄 이온으로부터 유도되고, 이들은 1개 이상의 유기 잔기를 가질 수도 있다.

[0030] 적합한 기능화 소수성화제로서 일반 화학식 I 및/또는 II의 것들이 언급된다:



[0031] 여기서, 교환기는 이하의 의미를 갖는다:

[0032] R1, R2, R3, R4는 서로 독립적으로 수소, 1~40개, 바람직하게는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄의, 분기된, 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼로, 선택적으로 적어도 1개의 관능기를 갖고 또는 2개의 라디칼은 서로, 바람직하게는 5~10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1개 이상의 질소 원자를 갖는 복소환식 잔기에 연결된다.

[0033] X는 인, 질소 또는 탄소를 표시한다.

[0034] Y는 산소, 황 또는 탄소를 표시한다.

[0035] n은 1~5의, 바람직하게는 1~3의 정수이고,

[0036] Z는 음이온이다.

[0037] Y가 탄소를 표시하는 경우에 있어서, 라디칼 R1, R2, R3의 1개는 이 탄소에 이중 결합된다.

[0038] 적합한 기능성 작용기는 히드록시, 니트로, 포스포산 또는 술폰산기이고, 특히 카르복시 및 술폰산기가 바람직하다. 마찬가지로, 술폰산염화물 및 카르복시산염화물이 특히 바람직하다.

[0039] 적합한 음이온 Z는 프로톤 제공 산, 특히 광산(mineral acid)으로부터 유도되고, 여기서 염소, 브롬, 불소, 요오드와 같은 할로젠, 황산염, 술폰산염, 인산염, 포스포산염, 아인산염 및 카르복시산염, 특히 아세트산염이 바람직하다.

[0040] 개시 재료로 사용된 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트는 일반적으로 현탁(suspension)으로서 반응한다. 바람직한 현탁제는 선택적으로 알코올, 특히 1~3개의 탄소 원자를 갖는 저급 알코올과 혼합된 물이다. 기능화 소수성화제가 수용성이 아니면, 그때 상기 기능화 소수성화제가 용해될 수 있는 용매가 바람직하다. 이러한 경우에 있어서, 이것은 특히 아프로틱 용매이다. 현탁제에 대한 추가의 예는 케톤 및 탄화수소이다. 일반적으로 물에 혼합할 수 있는 현탁제가 바람직하다. 필로실리케이트에 대한 소수성화제의 첨가에 있어서, 이온 교환이 발생하여 필로실리케이트가 일반적으로 용액으로부터 침전된다. 이온 교환의 부산물로서 얻어지는 금속염은 바람직하게는 수용성이고, 소수성화(hydrophobized) 필로실리케이트는 예를 들면 여과에 의해, 결정 고체로서 분리될 수 있다. 기능화가 필름에서의 스트레칭 후에 발생할 때, 물론, 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트는 기능화 전에 고체로서 이용할 수 있다. 양이온 교환은 기능화 물질질을 함유하는 용액에서 스트레칭된 필름의 제 2 처리에 의해 실시된다. 애초 실리케이트에 결합된 양이온의 제거는 제2 단계에서 동일 용매 또는 적합한 다

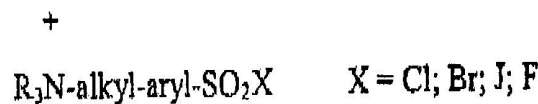
른 용매 중의 어느 것으로 실행된다. 애초 실리케이트에 결합된 양이온을 고체로서, 특히 거의 용해되지 않는 염으로서 실리케이트 표면 및 주위에 고정하는 것이 또한 가능하다. 이것은 애초 실리케이트에 결합된 양이온이 2, 3 또는 4개의 양이온, 특히 금속 양이온일 때, 흔한 경우이다.

[0042] 이것의 예는 Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, ZrO₂⁺ 및 TiO₂⁺이다.

[0043] 이온 교환은 대개 반응 온도와는 독립적이다. 온도는 바람직하게는 기능화 물질이 있는 매체(medium)의 결정점보다 높고, 그의 끓는점 미만이다. 수성계에 대하여, 온도는 0~100℃, 바람직하게는 40~80℃이다.

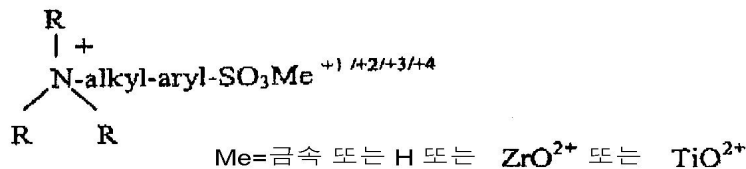
[0044] 특히 기능성 작용기로서 부가적으로 카르복시산염화물 또는 술폰산염화물이 동일 분자에 존재하면, 기능화 물질로서 알킬암모늄 이온이 바람직하다. 이 알킬암모늄 이온은 요오드화메틸(methyl iodide)과 같은 보통의 메틸화제를 통하여 얻어질 수 있다. 적합한 암모늄 이온은 알파-오메가-아미노카르복시산이고, 특히 바람직하게는

[0045] 아미노-알킬-아릴-술포할라이드(sulfohalide)



[0046]

[0047] 아미노-알킬-아릴-술폰산,



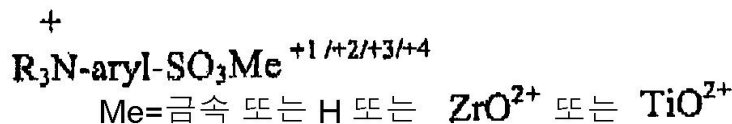
[0048]

[0049] 및 오메가-알킬-아미노-술폰산,



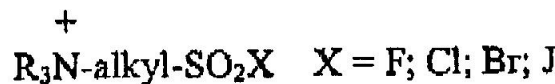
[0050]

[0051] 알파-오메가-아미노-아릴-술폰산,



[0052]

[0053] 및 알파-오메가-알킬-아미노-술폰산할로겐화물



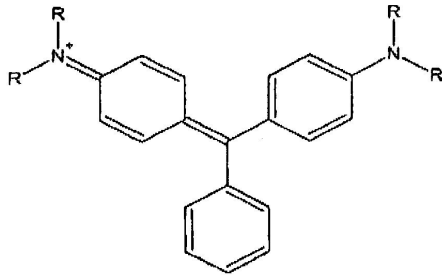
[0054]

[0055] 부가적인 바람직한 암모늄 이온은 피리딘 및 라우릴암모늄 이온이다. 기능화 후에 필로실리케이트의 층 거리는 일반적으로 1~5nm, 바람직하게는 1.3~4nm이다.

[0056] 소수성화 및 기능화된 필로실리케이트는 건조에 의해 물을 제거한다. 일반적으로 이렇게 처리된 필로실리케이트는 여전히 0~5중량%의 잔류 물 농도를 포함한다. 다음에 기능화된 필로실리케이트는 상기 폴리머와 가능한 한 무수의 상태로 현탁으로서 현탁제에서 혼합되어, 필름으로 재가공될 수 있다. 비 스트레칭된 포일을 얻기 위해 압출이 선택되는 경우에 있어서, 기능화 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트는 용융물에 부가될 수 있다. 용융물에 비 변형된 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트의 첨가 및 스트레칭후에 실리케이트의 기능화가 바람직하다. 이것은 특히 압출 온도가 기능화 물질의 파괴 온도보다 높기 있다면 바람직하다.

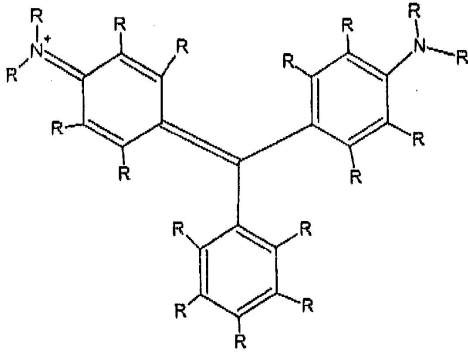
[0057] 텍토실리케이트 및/또는 필로실리케이트의 특히 바람직한 기능성은 변형 염료 또는 이들의 전구체들로, 특히 트

리페닐 메탄 염료로 실행된다. 이들은 하기의 일반식을 가진다.



[0058]

[0059] 본 발명에서 다음의 기본 구성으로부터 유도된 염료가 사용된다.

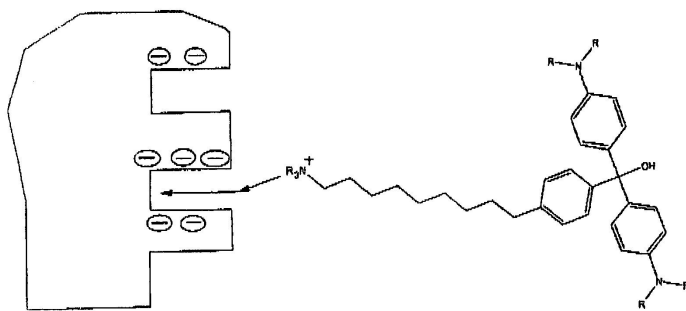


[0060]

[0061] 라디칼 R은 수소, 1 내지 40 탄소 원자를 나타내는 그룹, 바람직하게는 분기된(branched) 또는 비 분기된 알킬, 사이클로알킬- 또는 선택적 알킬레이티드 아릴 그룹에 서로 독립적이며, 이들은 필요시 하나 이상의 플루오르 원자를 함유한다. 라디칼 R은 기능화 소수성화제에 대한 상술된 일반식(I) 및 (II)로부터 기능성 작용기를 가지는 라디칼 R1, R2, R3와 서로 독립적으로 대응할 수 있다.

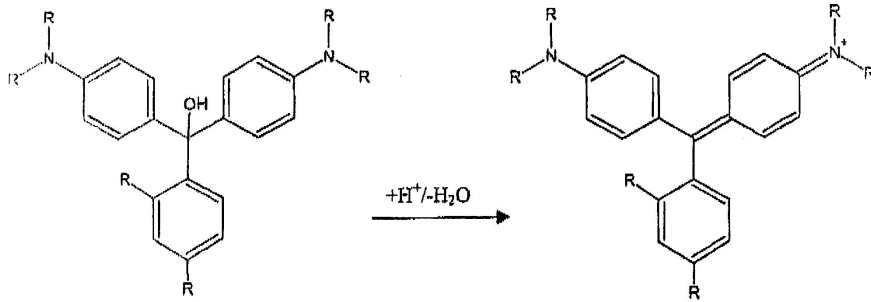
[0062] 필로실리케이트를 기능화하기 위하여, 염료 또는 그 환원된 전구체는 아프로틱 용매(예컨대, 테트라하이드로퓨레인, DMAc, NMP)에서 실리케이트와 반응된다. 약 24시간 후, 염료 또는 전구체는 필로실리케이트의 공동으로 사이에 끼워진다. 본 삽입은, 이온 전도 그룹이 실리케이트 입자의 표면 상에 위치되도록 행해져야 한다.

[0063] 다음의 도면은 공정을 개략적으로 도시한다.



[0064]

[0065] 따라서, 기능화된 필로실리케이트는 출원 DE10024575.7에 설명된 바와 같이 폴리머액에 보충제로서 첨가된다. 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트의 기능성은 스트레치된 필름에서 양이온 교환을 통하여 다시 한번 실행할 수 있다. 특히, 염료의 예비 단계를 사용할 수 있다고 증명되었다. 실제 염료는 산성 2차 처리에 의하여 다음의 산화에서만 물의 분리에 의하여 형성된다. 트리페닐 메탄 염료의 경우, 프로톤 전도성이 이로 부터 생성된 막에서 지지되는 것이 주목된다. 어느 쪽이건, 무수성 프로톤 전도성이 충분히 안정성있다고 말할 수 없다. 염료가 실리케이트에 구속되지 않아 스트레치된 막 내에 자유 형태로 존재할 때, 이들은 연료 전지에서 반응 물과 함께 단 시간 후에 방출된다.



[0066]

[0067] 본 발명에 따르면, 상술된 특허 출원의 술핀산염 그룹을 함유하는 폴리머 혼합체, 특히 바람직하게는 열가소성 기능화된 폴리머(이오노머)가 소수성화된 필로실리케이트의 현탁에 첨가된다. 이는 이미 용해된 폴리머를 사용하여 행해질 수 있거나, 그 자체의 현탁에 폴리머가 용해된다. 바람직하게는 필로실리케이트의 비는 1중량% 내지 70중량%이고, 바람직하게는 2중량% 내지 40중량%이고, 보다 바람직하게는 5중량% 내지 15중량%이다.

[0068] 모 출원과 비교하여 다른 항성점은, 막 폴리머액에서 그리고 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트의 공동에 지르코늄 옥시클로라이드($ZrOCl_2$)의 부가적인 첨가란 것이다. 막의 2차 처리가 인산에서 수행되면, 거의 용해되지 않은 지르코늄 포스페이트는 막에서 실리카 입자의 바로 근방에서 침전된다. 지르코늄 포스페이트는 연료 전지의 동작시 자기-프로톤 전도성(self-proton conductivity)을 나타낸다. 프로톤 전도성은 중간 단계로서 하이드로젠 포스페이트의 형성에 의하여 기능하고, 이는 종래 기술이다. 물 저장소(실리케이트)의 바로 근방에서의 선택적 혼입은 신규한 것이다.

[0069] 입자형상 성분(B)를 함유하는 스트레치된 미세 다공성 막은 본 발명에 따라 1회 이상 2차 처리(C)가 행해진다. 본 발명의 특정 실시예에서, 미세 다공성 포일은 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트를 함유한다. 이들은 하나 또는 몇몇 단계에서 기능화될 것이다.

[0070] 기능화된 벌킹제, 특히 제올라이트 및 베이텔라이트 그룹과 벤토나이트의 대표가 단지 이온 전도 성분이라면, 그 중량 비율은 일반적으로 5중량% 내지 80중량%, 바람직하게는 20중량% 내지 70중량%, 가장 바람직하게는 30중량% 내지 60중량%의 범위이다.

[0071] 본 발명의 복합 막의 성분(A)의 폴리머 성분들은 다음과 같이 정의된다.

[0072] (1) 본 발명의 폴리머의 메인 체인(백본):

[0073] 실제로, 모든 폴리머들은 폴리머 메인 체인으로서 가능하다. 그러나, 메인 체인으로서 바람직한 것은 다음과 같다.

[0074] - 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리노르보넨, 폴리메틸펜틴, 폴리(1,4-이소프렌), 폴리(3,4-이소프렌), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리(1,2-부타디엔)과 같은 폴리올레핀

[0075] - 폴리스티렌, 폴리(메틸스티렌), 폴리(α , β , β -트리프로로스티렌), 폴리(펜타플로로스티렌)과 같은 스티렌

[0076] - Nafion[®] 또는 Nafion[®]의 SO_2 Hal-전구체(Hal = F, Cl, Br, I), Dow[®] 멤브레인, GoreSelect[®] 멤브레인과 같은 퍼플로리네이트(perflourinated) 이오노머

[0077] - 폴리비닐카바졸, 폴리에틸렌아민, 폴리(2-비닐피리딘), 폴리(3-비닐피리딘), 폴리(4-비닐피리딘)과 같은 N-기 본 폴리머

[0078] - 도 1에 리스트된 구성 패턴을 포함하는 (헛트, (Het)) 아릴 메인 체인 폴리머

[0079] (헛트) 아릴 메인 체인 폴리머는 특히 다음과 같이 바람직하다.

[0080] - 폴리에테르케톤 PEK Victrex[®], 폴리에테르에테르케톤 PEEK Victrex[®], 폴리에테르에테르케톤 PEEKK, 폴

리에테르케톤에테르케톤 케톤 PEKEKK ULtrapek[®]와 같은 폴리에테르케톤

- [0081] - 폴리에테르술폰 유사 폴리술폰 Udel[®], 폴리페닐술폰 Radel R[®], 폴리에테르에테르술폰 Radel A[®], 폴리에테르술폰 PES Victrex[®]
- [0082] - 폴리(벤즈)이미다졸 유사 PBI Celazol[®] 및 올리고머와 폴리머를 함유하는 다른 (벤즈)이미다졸 그룹, 상기 (벤즈)이미다졸 그룹은 메인 체인에서 또는 폴리머 래터럴 체인에서 사용가능 할 수 있다.
- [0083] - 폴리페닐렌에테르 유사, 예컨대 폴리(2,6-디메틸옥시페닐렌), 폴리(2,6-디페닐옥시페닐렌)
- [0084] - 폴리페닐렌설파이드 및 코폴리머
- [0085] - 폴리(1, 4-페닐렌) 또는 폴리(1, 3-페닐렌), 이는 필요시, 벤조일, 나프토일 또는 o-페닐옥시-1, 4-벤조일 그룹, m-페닐옥시-1, 4-벤조일 그룹 또는 p-페닐옥시-1, 4-벤조일 그룹과 함께 래터럴 그룹에서 변형될 수 있다.
- [0086] - 폴리(벤족스아졸) 및 코폴리머
- [0087] - 폴리(벤즈티아졸) 및 코폴리머
- [0088] - 폴리(프타라지온(phtalazione)) 및 코폴리머
- [0089] - 폴리아닐린 및 코폴리머
- [0090] - 폴리디아졸
- [0091] - 폴리피롤
- [0092] (2) A형 폴리머(양이온 교환 그룹 또는 비이온 전구체를 가지는 폴리머):
- [0093] 폴리머형 A는 상술된 폴리머 메인 체인(1)과 다음의 양이온 교환 그룹 또는 그들의 비이온 전구체들로 구성된 모든 폴리머를 구비한다.
- [0094] SO₃H, SO₃Me; PO₃H₂, PO₃Me₂; COOH, COOMe
- [0095] SO₂X, POX₂, COX with X= Hal, OR₂, N(R₂)₂, 무수물 라디칼, N-이미다졸 라디칼, N-피라졸 라디칼)
- [0096] 기능성 작용기로서 바람직한 것은 SO₃H, SO₃Me; PO₃H₂, PO₃Me₂ 또는 SO₂X, POX₂이다. 강 산성 술폰산 그룹 또는 그들의 비이온 전구체들은 특히 기능성 작용기로서 바람직하다. 폴리머 메인 체인으로서, 아릴 메인 체인 폴리머가 바람직하다. 폴리(에테르케톤) 및 폴리(에테르술폰)이 특히 바람직하다.
- [0097] (3) B형 폴리머(N-기초 그룹 및/또는 음이온 교환 그룹을 가지는 폴리머):
- [0098] 폴리머형 B는 상술된 폴리머 메인 체인(1)로 구성된 모든 폴리머들을 구비하고, 다음의 양이온 교환 그룹 또는 그들의 비이온 전구체(1차, 2차, 3차 기본 N을 가지는)를 운반한다.
- [0099] N(R₂)₃ + Y⁻, P(R₂)₃ + Y, 여기서 R₂ 라디칼은 동일하거나 서로 상이할 수 있다;
- [0100] N(R₂)₂ (1차, 2차, 또는 3차 아민);
- [0101] 도 2에 도시된 N-기초(헤트) 아릴 및 헤테로사이클릭 그룹을 가지는 폴리머.
- [0102] 폴리머 메인 체인으로서, (헤트) 아릴 메인 체인 폴리머 유사 폴리(에테르케톤), 폴리(에테르술폰) 및 폴리(벤즈이미다졸)가 바람직하다. 기본 그룹으로서, 1차, 2차 및 3차 아미노 그룹, 피리다인 그룹 및 이미다졸 그룹이 바람직하다.
- [0103] (4) C형 폴리머(술폰 그룹 유사 교차 연결 그룹 및/또는 비포화 그룹을 가지는 폴리머):
- [0104] 폴리머형 C는 상술된 폴리머 메인 체인(1)과 교차 연결 그룹으로 구성된 모든 폴리머를 구비한다. 교차 연결 그룹은, 예컨대 다음과 같다.
- [0105] 4a) 알켄 그룹: 폴리머 C(R₁₃) = C(R₁₄R₁₅) with R₁₃, R₁₄, R₁₅ = R₂ 또는 R₄

- [0106] 4b) 폴리머 Si (R₁₆R₁₇)H with R₁₆, R₁₇ = R₂ 또는 R₄
- [0107] 4c) 폴리머 COX, 폴리머-SO₂X, 폴리머-POX₂
- [0108] 4d) 술폰네이트 그룹 폴리머-SO₂Me
- [0109] 4e) 폴리머 N(R₂)₂ with R₂ ≠ H.
- [0110] 상술된 교차 연결 그룹 또는 몇몇 상술된 교차 연결 그룹 중 하나가 폴리머 메인 체인 상에 위치될 수 있다. 교차 연결은 다음의 문헌 공지된 반응에 의하여 실행될 수 있다.
- [0111] (I) 페록사이드의 첨가에 의한 4a) 그룹
- [0112] (II) 하이드로실레이션을 통하여 Pt 촉매하에 4b) 그룹을 가지는 4a) 그룹
- [0113] (III) 술폰네이트 그룹의 S-알킬레이션을 가지는 디할로젠알켄 또는 디할로젠아릴 크로스링커(예컨대, Hal-(CH₂)_x-Hal, x = 3-20에 대하여)를 가지는 4d) 그룹
- [0114] (IV) 3차 기본 N-그룹의 알킬레이션을 가지는 디할로젠알켄 또는 디할로젠아릴 크로스링커(예컨대, Hal-(CH₂)_x-Hal, x = 3-20에 대하여)를 가지는 4e) 그룹
- [0115] (V) 3차 기본 N-그룹의 알킬레이션과 술폰네이트 그룹의 S-알킬레이션을 가지는 디할로젠알켄 또는 디할로젠아릴 크로스링커(예컨대, Hal-(CH₂)_x-Hal, x = 3-20에 대하여)를 가지는 4e) 그룹과 4d) 그룹
- [0116] (VI) 디아민과의 반응에 의한 4c) 그룹
- [0117] (III)과 (IV)과 (V)의 교차 연결 반응이 바람직하고, 특히 교차 연결 반응 (III)이 바람직하다.
- [0118] (5) D형 폴리머(양이온 교환 그룹과 음이온 교환 그룹 및/또는 기본 N 그룹 및/또는 교차 연결 그룹을 가지는 폴리머):
- [0119] 폴리머형 D는 상술된 폴리머 메인 체인(1)을 함유하는 폴리머를 구비하고, (2)에 리스트된 양이온 교환 그룹 또는 그들의 비이온 전구체와 (3)에 리스트된 음이온 교환 그룹 또는 1차, 2차 또는 3차 N-기본 그룹 및/또는 (4)에 리스트된 교차 연결 그룹인 그외의 그룹들을 수송할 수 있다.
- [0120] 다음의 복합물이 가능하다.
- [0121] 폴리머 D1 : 양이온 교환 그룹 또는 그들의 비이온 전구체를 가지고, 음이온 교환 그룹 및/또는 N-기본 그룹을 가지는 폴리머.
- [0122] 폴리머 D2: 양이온 교환기 또는 이들의 비-이온성 전구체 및 가교기를 가지는 폴리머
- [0123] 폴리머 D3: 음이온 교환기 및/또는 N-기초기 및 가교기를 가지는 폴리머
- [0124] 폴리머 D4: 양이온 교환기 또는 이들의 비-이온성 전구체 및 음이온 교환기 및/또는 N-기초기 및 가교기를 가지는 폴리머
- [0125] 하기에서, 무기입자 형상의 성분(B)를 함유하는 스트레치된 필름이, 연료전지 적용, 알켄 알칸 분리, 전기투석, 역삼투, 투석, 퍼베이포레이션(pervaporation), 전기분해 및 다른 막 적용에 사용가능하도록 어떠한 방식으로 후처리되는지 설명한다.
- [0126] 가용성 스트레치성 폴리머, 예를 들어 폴리프로필렌은 무기 입자형상 성분(B), 바람직하게는 층상 구조 및/또는 입체망상 구조를 포함하는 성분, 특히 평균 입자크기 5-10 μ를 가지는 필로실리케이트 및/또는 텍토실리케이트와 화합한다. 폴리머는 무기 성분, 여기에서는, 실리케이트와 함께 용융상태에서 밀접하게 혼합된다. 일반적인 방법으로는 트윈 스크류 압출기에서 성분들을 혼합한다. 결과적으로 합성물, 여기에서는, 폴리프로필렌내의 실리케이트를 얻는다. 성분을 함유하는 실리카로서 벤토나이트 몬트모릴로나이트(bentonite montmorillonite)가 예시적으로 사용되지만, 벤토나이트에 특히 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

- [0127] 이제, 필름은 상기 언급한 공지의 방법에 따라 스트레치된다.
- [0128] 스트레치된 포일은 미세 다공성 막을 나타낸다. 세공의 크기는 그레인(grain) 크기, 폴리머 및 스트레칭 동안에 사용된 견인력의 연장 성질에 의존한다. 치밀(dense)한 막은 완전히 무용성이다. 가스들은 예를 들어, 방해받지 않고 대략적으로 통과한다.
- [0129] 본 발명의 막에 대하여는 유기적으로 변형된 점토 또는 제올라이트가 사용된다. 벤토나이트는 점토이고 몬트모릴로나이트는 특별한 벤토나이트이다. 몬트모릴로나이트가 바람직하다. 그러나, 저분자량의 화합물이 사이에 끼어들수 있는 다른 모든 재료도 사용될 수 있다. 몬트모릴로나이트는 자신에게 사이에 끼움으로써 분자를 붙잡아 둘 수 있다. 몬트모릴로나이트는 강한 염기성 화합물이 입자의 바로 바깥 또는 입자 표면상에 위치하도록 변형될 수 있다. 이러한 유기적 변형은 선행기술이다. 유기성분은 바람직하게는 질소를 포함한다. 헤테로사이클이 특히 바람직하고, 이들중에서도 이미다졸 및 구아니딘 유도체가 바람직하다. 이는 이들 두가지 물질군에 한정된다는 것을 의미하는 것은 아니다. 강한 엔드스탠딩(end standing) 염기를 함유하는 다른 모든 물질군도 가능하다.
- [0130] 이렇게 유기적으로 변형된 몬트모릴로나이트는 폴리머와 화합되고, 포일로 압출된 후, 스트레치된다. 폴리프로필렌의 경우, 상한 70중량% 까지 용이하게 혼입될 수 있다. 특히 바람직하게는 50-60중량%이다. 그 결과, 표면에 이미다졸기를 가지고, 점토입자를 가지는 스트레치된 미세 다공성 필름이 얻어진다. 이러한 필름은 인산(phosphoric acid)으로 후처리한다. 인산은 필름을 통과하여 이미다졸기와 화합물을 형성한다. 또한, 무기 입자 및 외측에 존재하는 공동(cavity)이 인산으로 채워진다. 이제 필름은 밀집한 프로톤 전도성 막이 되고, 이미 이러한 상태에서 연료전지에 사용가능하다. 인산이 흘러나오는 것으로부터 막을 봉인하기 위해서, 막은 본 발명에 따라 지르코늄 옥시클로라이드 용액안으로 침지시킨다. 불용성 지르코늄 포스페이트는 막에 대한 상경계 및 막 자체에서 침전한다. 이러한 공정에 의해 막은 더욱 봉해진다. 지르코늄 포스페이트는 프로톤 전도성을 지지한다. 이러한 막은 연료전지에서의 사용에 적합하다.
- [0131] 폴리머 성분으로서, 폴리술폰 또는 Vectra 950[®] (티코니아의)와 같은 열플라스틱을 사용하면, 이로부터 형성되는 막은 PEM 연료전지에 적용할 수 있고, 80℃이상의 온도에 적용할 수 있다.
- [0132] 본 발명의 공정상의 이점은 필름을 용매로부터 뽑아내지 않고, 압출하는 것이다.
- [0133] 폴리머의 필름으로의 스트레치, 유기적으로 변형된 점토, 이미다졸, 인산 및 이후의 지르코늄 포스페이트로의 부분적 침전의 상기 언급한 공정은 본 발명의 기초의 특별한 예시적 예일 뿐이다.
- [0134] 필름내에서의 제2의 통로는 스트레칭을 통해서 만들어진다. 필름을 구성하는 폴리머 성분(A)는 이들의 제1통로를 나타낸다. 스트레칭 공정동안에 발생하는 공동 또는 세공들은 제2통로이다. 일측에서 다른측으로의 연속적인 길은 통로서 이해될 것이다. 길이 연속적이 되도록 실질적 퍼콜레이션(percolation)은 가능해야만 한다. 예를 들어, 수증기는 한 측면에서 다른 측면으로 통과할 수 있어야 한다. 만약 공동이 채워진다면, 새로운 통로의 성질은 "충전재"에 의존적이다. 필러가 이온 전도성이라면, 전체 통로는 이온 전도성이다. 통로가 연속적이라는 것은 중요하다. 스트레칭전의 필름은 압출에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 용매로부터 필름을 제조하는 것도 가능하다.
- [0135] 용매로부터 변형된 또는 변형되지 않은 벌킹제(bulking agent)를 가지는 필름을 제조하는 것은 선행기술이다.
- [0136] 압출은 폴리머의 용융을 전제로 한다. 기능화된 폴리머의 대부분은 상당한 불리한 점 없이 압출될 수는 없다. 폴리머가 술폰산기 또는 술폴로라이드와 같은 화학적 전구체를 포함하면, 용융전에 변질된다. 이러한 경우 제조는 용매를 포함하는 공정을 통하는 것이 바람직하다.
- [0137] 2개 통로의 성질은 거의 임의적인 범위에 걸쳐 변형될 수 있다. 연료전지 공학에서의 문제점은 프로톤 전도성이 80℃ 미만의 온도에서, 수화된 막(예를 들어, Nafion[®])과 함께 특히 잘 수행된다는 점이다. 이러한 온도 이상에서는 물이 증가적으로 상실되고, 프로톤 전도성의 성능도 따라서 떨어진다. 선행기술에 따르면, 폴리머 및 프로톤 전도성을 가지거나 프로톤 전도성을 지지하는 무기 벌킹제로부터 합성 물질을 제조함으로써 이러한 문제를 해결하고자 하여왔다. 문제는 각각의 통로, 즉 무기 벌킹제 또는 유기 이오노머들은 막의 일측면으로부터 막의 다른 측면까지 각각 독립적으로 연속적이지 않다는 것이다.
- [0138] 선행기술로부터 진보한 것으로 본 발명에 따른 막을 제조하였다. 이는 물-의존적 폴리머 프로톤-전도체, 예를 들어, 폴리머 술폰산 및 필요하다면 미리 유기적으로 변형된 무기 성분을 포함한다. 이러한 필름은 스트레치되

고, 발생되는 제2통로는 고온($T > 80^{\circ}\text{C}$) 프로톤 전도 물질로 채워진다. 이러한 충전은, 예를 들어 미세공 막을 인산 및 지르코늄 옥시클로라이드(ZrOCl_2)에서의 교대적으로 후-처리함에 의해 얻어질 수 있다. 이러한 공정은 막에서 지르코늄 포스페이트가 침전되지 않을 때까지 수회 반복될 수 있다. 그러나, 지르코늄 포스페이트의 침전은 술포네이트 폴리에테르케톤 또는 폴리술포이 폴리머로서 사용되는 경우의 오직 한가지 가능성이다.

[0139] 이상의 결과, 2개의 연속 프로톤 전도성 통로를 가지는 막을 얻는다. 80°C 미만에서는 주로 물에 팽창된 폴리머 술포산을 통해 프로톤 전도가 수행되고, 상기 온도 초과 범위에서는 무기 프로톤 전도체를 통해 수행된다. 유동성 전이가 발생한다.

[0140] 또 다른 실시예에서, 2개 통로의 개념은 제2 변형 단계에서 원하는 적용으로 적용된 미완성된 미세공 막으로 좁혀진다. 자체 막의 기능을 손상시키지 않으면서 하나로 연결된 2개의 막이 있다. 또 하나의 분명한 그림은, 상이한 컬러를 가지는 2개의 실(thread)로부터 직조된 직물 물질이다. 상기 실은 매우 넓은 범위에서 선택될 수 있다. 그러나, 실중에 하나는 완성된 동종의 직물내에, 후에 삽입된다.

[0141] 공정은 다시 한번 특별한 경우에서 도식적으로 기술된다. 성분(A)는 변질없는 가용성 폴리머이고, 입자형상 성분(B)는 평균 크기 0.1 내지 15μ 를 가지는 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트이다. 미세공 필름은 성분(A) 및 성분(B)를 함유하는 복합물의 압출 및 이후의 스트레칭에 의해 얻어진다. 이러한 미세공 포일은 동일한 분자내에 적어도 2개의 작용기를 가지는 분자를 가지는 용액내에서 후처리된다. 분자내의 작용기의 하나는 양전하를 가지고, 이는 바람직하게는 양으로 하전된 질소원자이다. 이러한 양으로 하전된 질소는 실리케이트의 층상 구조 또는 입체망상 구조내로 끼어든다. 양이온 교환이 발생한다. 또한, 질소 양이온이, 예를 들어 실리케이트내로 끼어들어간 산성 실리케이트에 의해 제1차, 제2차 또는 제3차 질소의 프로톤화로부터 발생한다. 앞서 언급한 바와 같이, 실리케이트에서의 양이온 교환은 전체적으로 또는 부분적으로 발생한다. 얻어진 막은 이미 충분히 봉해진 알칼리 알칸 분리와 같은 일정 막 적용을 위한 것이다. 필로실리케이트 또는 텍토실리케이트에 끼어들어가지 못한 잔존 작용기는 이온 전도성기의 전구체가 될 수 있다. 예를 들어, 술포산 클로라이드, 카르본산 클로라이드 또는 포스폰산 클로라이드. 양이온 또는 음이온 교환기의 추가 예는 상기에 주어져 있다. 이러한 전구체는 선택적 투과를 지지하는 그룹에서 추가 후처리에서 변환된다. 예를 들어, 이는 산성, 중성 또는 알칼리 매질에서 발생하는 술포산 할리드의 경우에서의 가수분해이다. 필름을 더욱 봉하기 위해, 스트레칭된 필름은 다가 금속염, 예를 들어 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{3+} , Zr^{3+} , TiO_2^{+} , ZrO_2^{+} 및 저분자 또는 고분자일 수 있는 산으로 교대적으로 스파이크(spike)한다. 산으로서, 물에 희석한 인산 및 설푸릭산(sulphuric acid)이 특히 바람직하다. 인산은 1-85중량%의 농도를 가진다. 바람직하게는 20-80중량%의 농도이다. 설푸릭산은 1-80중량%의 농도를 가진다. 20-50중량%의 농도가 바람직하다.

[0142] 거의 불용성인 프로톤 전도체의 막내에서의 침전 공정은 수회 반복될 수 있다.

[0143] 스트레칭을 하면 결과적으로 주위에 자유 공동을 가지는 물질이 무기 성분으로서 사용될 수 있다(도 1 참조: 스트레칭에 의한 공동 형성 공정). 성분이 무기적이여야 하는 것은 필수적인것이 아니다. 이미 언급한 단 하나의 조건은 스트레칭후에 입자주위에 빈 공간이 형성되는 것이다. 스트레칭은 단축적으로(monoaxially) 또는 이축적으로(biaxially) 수행될 수 있다. 이축적 스트레칭이 바람직하다. 그러나, 중공섬유에서의 적용에 대하여는 단축적 스트레칭이면 충분하다.

[0144] 공간에서의 세번째 방향에 대한 추가적 스트레칭도 가능하다. 이 경우 삼축적이다(triaxially). 이러한 목적을 위해, 필름으로 압출된 복합물은 진공 노즐 위의 수준으로 유지되고, 작은 구멍을 통한 진공을 당길 수 있는 플레이트가 위로부터 아래쪽으로 접촉한다. 이제 필름은 2개의 플레이트 사이에 고정된다. 진공의 적용하에 2개의 플레이트를 각각으로부터 끌어 당기고, 필름이 끊어지지 않고 단지 스트레칭되는 거리를 선택하면, 두께가 스트레칭된 필름이 얻어진다.

[0145] 본 발명의 또 다른 적용은 전기투석이다.

[0146] 미세공성 스트레칭된 막은 양이온 교환기로 이루어져 있고, 제2 통로는 음이온 교환기로 이루어져 있고, 필요하다면, 예를 들어 DE 19836514 A1(도 3: 도면 페이지 2)에 도시된 바와 같은 프로톤 여과를 가진다. 이러한 막이 전기장내에 위치하면, 그 안의 물이 프로톤 및 히드록실 이온으로 분리된다. 전기장에 따라, 프로톤은 양이온 교환 통로를 따라 캐소드(cathode)로 이동하고, 히드록실 이온(OH^-)은 음이온 교환 통로를 따라 애노드(anode)로 이동한다. 이러한 방식으로 막은 매우 경제적이고 간단하게 전기투석을 확립할 수 있다.

[0147] 그러나, 통로는 또한 교환될 수도 있다. 음이온 교환 막 또는 음이온 교환기의 화학적 전구체는 먼저 스트레칭되고, 이제 제2 통로는 양이온 교환막이된다. 무기 성분의 변형은 이에 따라 선택되어야 한다.

- [0148] 본 발명의 이점은 상기에서 간단히 언급되었다. 일반적으로 이오노머는 압출될 수 없다. 따라서, Nafion[®]은 가소제 없이도 압출될 수 없다. 가소제(압출 보조제)를 후에 막으로부터 제거하는 것은 매우 어렵다. 그러나 막의 작업성에 대하여는 필수적이다.
- [0149] 유기적으로 변형된 입자(예를 들어, 몬트모릴로나이트)는 본 발명에 따라 가용적으로 처리될 수 있고, 따라서 압출성 폴리머를 필름으로 할 수 있다. 제2단계에서, 연속적 통로는 스트레칭에 의해서 형성되고, 이온 전도체로 채워진다.
- [0150] 성분(B)를 함유하는 입자-형상의 무기 층상 구조 또는 입체망상 구조에 의해, 막 소수화 기능화제(I) 또는 (I1)를 위한 일반식의 화학물질을 가지는 이동성 또는 휘발성 작용기의 적용 조건하에서 기술적으로 적용가능한 시간 기간에 걸쳐 미세다공성 필름내에 고정되어, 막 적용에 사용될 수 있다.
- [0151] 이는 생산 비용에서 대단한 감소를 가져온다. 대단히 많은 영역의 "가공하지 않은" 막이 많은 존재하는 식물에서 생산될 수 있고, 이는 제2 단계에서 적용에 따라 변형될 수 있다. 따라서 해수를 탈염하는 본 발명의 공정에 따라 막은 매우 경제적으로 생산될 수 있고, 예를 들어 여기에서 폴리프로필렌은 기초 폴리머로 사용된다. 무기성분 예를 들어 몬트모릴로나이트는 하전된 기가 표면에 잔존하기전에 유기적으로 변형된다. 예를 들어, 이는 알파-오메가 아미노 술폰산으로 행할 수 있다. 스트레칭후에, 적재된 미세다공성막이 얻어진다. 이는 역삼투에 적합하다. 또한, 가교반응은 가교결합을 할 수 있는 기능화제의 엔드스탠딩 그룹을 통해 구멍내에서 더욱 수행될 수 있다. 이는 공유 및/또는 이온 가교결합일 수 있다.
- [0152] 또하나의 적용은 알켄 알칸 분리에 사용하는 것이다.
- [0153] 자유전자쌍을 가지는 헤테로사이클에서의 질소는, 예를 들어 실버 나이트레이트 용액에서 실버 이온과 함께 불용성의 착물을 형성한다. 놀랍게도, 이러한 착물이 막에 위치하면, 알켄에 가역적으로 결합할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0154] 폴리벤즈이미다졸로부터 제조하고, 농축된 실버 염 용액, 바람직하게는 실버 나이트레이트에 24시간 내지 2주 동안 침지시키면, 이러한 막은 알켄 알칸 혼합물상에 대해 분리능력을 가진다.
- [0155] 실버 염에 대한 용매로서는 물 또는 아프로틱(aprotic) 용매가 사용될 수 있다. 알켄 및 올레핀은 기술적으로 적용가능한 유속으로서 무수적으로 이러한 막을 통하여 통과한다. 유속수(flow number)에서의 향상은 표면상에서 헤테로사이클릭 질소를 가지고, 적어도 하나의 자유 전자쌍 예를 들어 엔드 스탠딩 이미다졸 그룹을 가지는 유기적으로 변형된 몬트모릴로나이트의 끼어 들어감에 의해 달성된다. 막은 조심스럽게 스트레치되고, 이후에, 실버 염 용액내에서 침지된다. 스트레칭에 의해, 이동을 더욱 용이하게 하는 채널 구조가 막에 생성된다.
- [0156] 비변형 폴리머, 예를 들어, 폴리프로필렌이 유기적으로 변형된 몬트모릴로나이트와 함께 스트레치되면 상당한 비용의 감소를 달성할 수 있다. 몬트모릴로나이트는 표면상에 이미다졸 또는 피리딘기를 가진다. 스트레칭한 후, 미세공막을 실버이온을 함유한 용액내에 침지시킨다. 이후에, 막은 알켄 알칸 분리에 적합하게 된다. 이러한 막은 혼합물의 한 성분이 이중결합을 가지고, 실버이온과 가역적 착물을 형성하는 저분자 물질의 분리에 적합하다. 저분자 올레핀/알칸 혼합물의 분리가 특히 바람직하다.
- [0157] 몬트모릴로나이트는 강제적으로 변형될 필요는 없다. 폴리프로필렌이 몬트모릴로나이트와 화합되고, 스트레치된다. 이후에, 다공성 필름은 적어도 하나의 자유 전자쌍을 가지는 방향족 질소를 함유하는 용액과 함께 후처리된다. 용매는 어떠한 적합한 용매 또는 용매 혼합물이 될 수 있다. 물 및 아프로틱 용매가 바람직하다. 질소를 함유하는 대응하는 분자가 점토의 공동을 통과하여 구멍을 채우는 것이 중요하다. 이어지는 단계에서 막은 실버 또는 구리 이온함유 용액내에서 후처리된다. 용액내에서 실버 또는 구리 이온을 붙잡는 어떠한 용매도 적합하다. 특히 바람직한 것은 물 및 DMSO, NMP 및 THF와 같은 아프로틱 용매이다. 결과적으로, 니트로젠 실버 이온 착물 또는 니트로젠 구리 이온 착물이 막내에 침전된다. 필요하다면 이러한 공정은 수회 반복될 수 있다. 막은 이제 무수 알켄 알칸 분리에 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0158] 스트레칭에 의한 공동 형성 공정

도면

도면1

