



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월31일
(11) 등록번호 10-1863396
(24) 등록일자 2018년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) B01D 61/42 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7019440
(22) 출원일자(국제) 2011년12월16일
심사청구일자 2016년10월17일
(85) 번역문제출일자 2013년07월22일
(65) 공개번호 10-2014-0016883
(43) 공개일자 2014년02월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/065312
(87) 국제공개번호 WO 2012/087770
국제공개일자 2012년06월28일
(30) 우선권주장
12/977,923 2010년12월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009215500 A*
US5118717 A
US4231855 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕 (우편번호 12345) 웨넥테디 원 리
버 로우드
(72) 발명자
정 용창
미국 펜실베이니아주 19053 트레보스 4636 서머턴
로드 지이 워터 앤드 프로세스 테크놀로지스
바버 존
미국 펜실베이니아주 19053 트레보스 4636 서머턴
로드 지이 워터 앤드 프로세스 테크놀로지스
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 산 차단 음이온 막

(57) 요약

산 차단 음이온 선택적 중합체 막은 직포 또는 부직포 보강 구조를 갖는 유형으로 제공된다. 상기 막의 중합체는 성분 (I) 에틸렌성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 또는 4차 아민 단량체, 성분 (II) 가교 단량체 및 성분 (III) 비닐벤질 클로라이드를 공중합함을 포함하는 방법에 의해 제조된다. 상기 반응은 자유 라디칼 중합 개시제의 존재하에 수행된다. 또한, 전기투석 장치에서 사용되는 유형의 음이온 교환막이 개시되고, 이는 성분 (I), (II) 및 (III)의 반응 생성물을 포함하는 공중합체로 함침된 직포 또는 부직포를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

직포 또는 부직포 보강 구조를 갖는 산 차단 음이온 선택적 중합체 막의 제조 방법으로서,
 상기 막의 중합체가 자유 라디칼 중합 개시제의 존재하에, 성분 (I) 에틸렌성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 아민 단량체, 성분 (II) 가교 단량체 및 성분 (III) 비닐벤질 클로라이드를 공중합함을 포함하는 방법에 의해 제조되고,
 상기 중합체가 meq/건조 g 수지로 1.41 이상의 4차 아민에 대한 3차 아민의 비를 가지고,
 상기 막이 93% 이상의 전류 효율을 갖는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 성분의 몰비 (I):(II):(III)이 20 내지 60%:30 내지 70%:1 내지 19%이되, (I), (II) 및 (III)의 합이 100 몰%인, 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 공중합이 중합 불가능한 용매의 부재하에 수행되는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 성분 (I)이 에틸렌성 불포화 지방족 3차 아민으로 구성되는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 성분 (I)이 에틸렌성 불포화 방향족 3차 아민으로 구성되는, 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,
 성분 (I)이 다이메틸아미노에틸메트아크릴레이트(DMAEMA) 및 다이메틸아미노프로필메트아크릴아마이드(DMAPMA)로 구성된 군으로부터 선택된 1 종을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
 성분 (I)이 비닐 피리딘인, 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 7 항에 있어서,

가교 단량체가 다이비닐벤젠(DVB) 및 에틸렌 글리콜 다이메트아크릴레이트(EGDM)로 구성된 군으로부터 선택된 1 종을 포함하는, 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

직포 또는 부직포가 폴리프로필렌 직포, 폴리에스터 직포 및 폴리아크릴 직포로 구성된 군으로부터 선택된 1 종을 포함하고, 막이 12 내지 20 중량%의 함수율 및 1,000 Hz에서 0.01 N NaCl 용액에서 측정된 50 내지 100 $\Omega\text{-cm}^2$ 의 저항 R을 갖는, 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

직포 또는 부직포가 폴리프로필렌 직포, 폴리에스터 직포, 폴리아크릴 직포 및 모트아크릴 직포로 구성된 군으로부터 선택된 1 종을 포함하는, 방법.

청구항 13

성분 (I) 에틸렌성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 아민 단량체, 성분 (II) 가교 단량체 및 성분 (III) 비닐 벤질 클로라이드의 반응 생성물을 포함하는 공중합체로 함침된, 직포 또는 부직포를 포함하는, 전기투석 장치에 사용되는 음이온 교환막으로서,

상기 공중합체가 meq/건조 g 수지로 1.41 이상의 4차 아민에 대한 3차 아민의 비를 가지고, 상기 막이 93% 이상의 전류 효율을 갖는, 음이온 교환막.

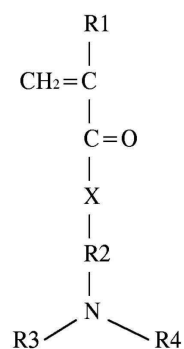
청구항 14

제 13 항에 있어서,

성분 (I)이 하기 화학식 A 및 C로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종인, 음이온 교환막:

화학식 A

지방족 3차 아민



[상기 식에서,

R1은 H 또는 CH₃이고;

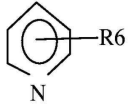
X는 O 또는 NH이고;

R2는 저급 알킬 (C₁-C₆) 알킬렌이고;

R3 및 R4는 독립적으로 저급 (C₁-C₆) 알킬로부터 선택된다]

화학식 C

방향족 3차 아민



[상기 식에서,

R6은 비닐이다].

청구항 15

제 14 항에 있어서,

성분의 몰비 (I):(II):(III)이 20 내지 60%:30 내지 70%:1 내지 19%이되, (I), (II) 및 (III)의 합이 100 몰% 인, 음이온 교환막.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

성분 (I)이 DMAEMA 및 DMAPMA로 구성된 군으로부터 선택된 1 종을 포함하는, 음이온 교환막.

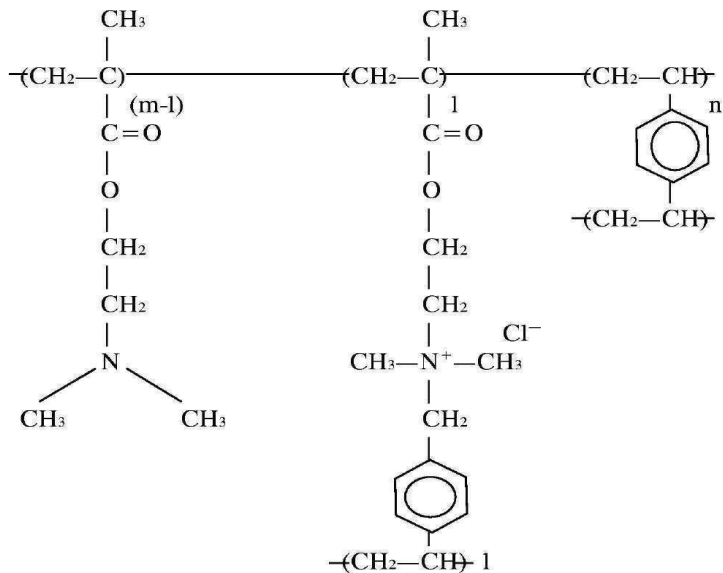
청구항 17

제 16 항에 있어서,

가교 단량체 성분 (II)가 DVB 및 EGDM로 구성된 군으로부터 선택된 1 종인, 음이온 교환막.

청구항 18

중합체 보강 섬유를 포함하되, 상기 중합체가 하기 구조를 갖는, 음이온 교환막:



(상기 식에서,

상기 1에 대한 (m-1)에 대한 비가 meq/건조 g 수지로 1.41 이상이다.)

청구항 19

제 1 항에 있어서,

3차 아민:4차 아민의 비가 1.41 내지 2.86:1인, 방법.

청구항 20

제 13 항에 있어서,

3차 아민:4차 아민의 비가 1.41 내지 2.86:1인, 음이온 교환막.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 중합체가 1.41 내지 2.86:1의 3차 아민:4차 아민의 비를 가지고,

상기 막이 93% 이상의 전류 효율을 갖는, 음이온 교환막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기투석 음이온 선택적 막 및 이러한 막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이극성 전기투석(BPED)은 고순도 산 및 염기 용액이 전기투석 물 분해 공정에 의해 염 용액으로부터 생성될 수 있는 막 분리 공정이다. 전형적으로, 이러한 전기투석(ED) 기능을 수행하도록 설계된 장치는 한 쌍의 전극 사이에 위치하는 복수의 양이온 선택적 막, 이극성 막 및 음이온 선택적 막을 함유하는 스택으로 구성된다. 스택은 그 자체가 각 단위 전지가 이러한 방식으로 배열된 상기 막을 포함하는 단위 전지의 집합체를 포함하여 인접한 막 사이에 복수의 흐름 경로 또는 채널을 제공할 수 있다.

[0003] 이극성 막에 직류가 적용되는 경우, 물이 각각 양극 및 음극으로 이동하는 OH^- 이온 및 H^+ 이온으로 분해된다. 양이온 선택적 막은 이를 관통하는 양이온(양전하를 띤 이온, 예컨대 Na^+ , H^+)의 통과를 쉽게 허용하는 반면, 음이온의 통과는 차단한다. 반대로, 음이온 선택적 막은 음이온(음전하를 띤 이온, 예컨대 Cl^- , OH^-)의 통과를 쉽게 허용하는 반면, 양이온의 이동은 지체시킨다. 염 용액, 예컨대 NaCl이 양이온 선택적 및 음이온 선택적 막 사이의 채널을 거치는 경우, 염 용액의 농도는 HCl 및 NaOH가 인접한 산 및 염기를 함유하는 채널에서 형성됨과 함께 격감된다.

[0004] 일부 선행 기술의 ED 장치와 관련하여, 음이온 선택적 막을 통과하는 H^+ 이동이 문제가 있다는 것이 입증되었다. 음이온 선택적 막을 통한 이 양성자 누출은 널리 공지되어 있고, 양성자가 물 분자의 수소 결합 네트워크를 통해 확산되는 그로투스(Grotthuss) 메커니즘으로 지칭된다. H^+ 의 실질적인 통과 또는 이동을 입증하는 음이온 선택적 막은 나쁜 음이온 이동 전류 효율, 산 및 염기의 낮은 농도, 및 높은 장비 및 에너지 비용을 야기하여, 전기투석 공정에 있어 해롭다.

발명의 내용

[0005] 한 예시적인 양태에서, 직포 또는 부직포 보강 구조를 갖는 유형의 산 차단 음이온 선택적 중합체 막의 제조 방법이 제공된다. 상기 막의 중합체는 자유 라디칼 중합 개시제의 존재하에 성분 (I) 에틸렌성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 또는 4차 아민 단량체, 성분 (II) 가교 단량체 및 성분 (III) 비닐벤질 클로라이드를 공중합함을 포함하는 방법에 의해 제조된다. 한 예시적인 양태에서, 성분 (I):(II):(III)의 몰비는 약 20 내지 60%:30 내지 70%:1 내지 19%이다. 또다른 예시적인 양태에서, 성분 (I):(II):(III)의 몰비는 약 35 내지 45%:45 내지 55%:10 내지 15%이다. 상기 백분율의 합은 100 몰%이다.

[0006] 본 발명의 또다른 측면에서, 공중합은 중합 불가능한 용매의 부재하에 수행된다.

[0007] 또다른 예시적인 양태에서, 막은 약 12 내지 20 중량%의 함유율 및 약 93% 초과 전류 효율을 갖는 것으로서 특징지어진다.

[0008] 본 발명의 또다른 측면에서, 음이온 교환 막은 전기투석 장치에서 사용되는 유형으로 제공된다. 상기 막은 성분 (I) 에틸렌성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 또는 4차 아민 단량체, 성분 (II) 가교 단량체, 및 성분 (III) 비닐벤질 클로라이드의 반응 생성물을 포함하는 공중합체로 함침된 직포 또는 부직포를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 한 측면에서, 산 차단 음이온 선택적 막은, (III) 비닐벤질 클로라이드(VBC)의 존재하에, (I) 에틸렌 성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 또는 4차 아민 단량체 및 (II) 가교 단량체를 공중합함으로써 제조된다. (IV) 자유 라디칼 중합 개시제가 또한 존재한다. 바람직하게는, 용매를 사용하지 않는다. 본원에서 사용된, "산 차단"은 막을 관통하는 H^+ 의 이동을 지체시키는 능력이 향상된 음이온 선택적 막을 의미한다. 전형적으로, 이것은 막의 함수율을 감소시키고/감소시키거나 중합체의 가교를 증가시킴으로써 성취된다.

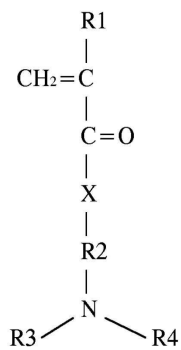
[0010] 성분 (I), (II), (III) 및 개시제 (IV)는 혼합되어 균질 용액을 형성한다. 형성된 용액은 천, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에스터, 아크릴 또는 모노아크릴 유형 천의 조각을 함침시키는데 사용된다. 이렇게 하여 함침된 천을 유리판들 사이에 위치시킨 다음, 이 유리 샌드위치 구조를 가열하여 중합을 개시한다. 중합 반응의 완료 후에, 유리 시트를 제거하면 중합체 함침된 천이 남는다.

[0011] 그 다음, 중합체 함침된 천을 수성 산성 배쓰, 예컨대 2 N HCl 용액에 담금으로써 팽창시킬 수 있다. 그 다음, 중합체 함침된 천 또는 시트가 전기 투석 및 다른 적용에서 산 차단 음이온 선택적 막으로서 사용될 수 있다.

[0012] 성분 (I)에 관하여, 예시적인 지방족 3차 아민은 하기 화학식 A를 포함할 수 있다:

[0013] [화학식 A]

[0014] 지방족 3차 아민



[0015]

[0016] 상기 식에서,

[0017] R1은 H 또는 CH_3 이고;

[0018] X는 O 또는 NH이고;

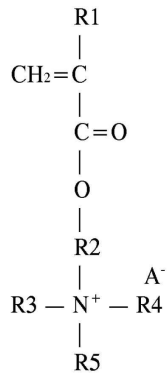
[0019] R2는 저급 (C_1-C_6) 알킬렌이고;

[0020] R3 및 R4는 독립적으로 저급 (C_1-C_6) 알킬로부터 선택된다.

[0021] 성분 (I)의 예시적인 지방족 4차 아민 단량체는 하기 화학식 B를 포함할 수 있다:

[0022] [화학식 B]

[0023] 지방족 4차 아민



[0024]

[0025] 상기 식에서,

[0026] R1, R2, R3 및 R4는 화학식 A에서 정의된 바와 같고;

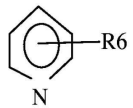
[0027] R5는 저급 (C₁-C₆) 알킬로부터 선택되고;

[0028] A는 할로, 니트라이트, 설페이트 및 다른 무기 또는 유기 음이온으로부터 선택된 음이온이다.

[0029] 성분 (I)의 예시적인 방향족 3차 아민 단량체는 하기 화학식 C를 포함할 수 있다:

[0030] [화학식 C]

[0031] 방향족 3차 아민



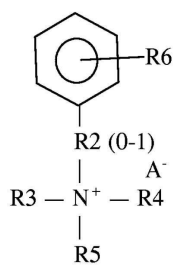
[0032]

[0033] 상기 식에서,

[0034] R6은 비닐이다.

[0035] 성분 (I)의 예시적인 방향족 4차 암모늄 단량체는 하기 화학식 D를 포함할 수 있다:

[0036] [화학식 D]



[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] R6은 화학식 C에서 정의된 바와 같고;

[0040] R2는, 존재하는 경우, 화학식 A에서 정의된 바와 같고;

[0041] R3, R4 및 R5는 화학식 B에서 정의된 바와 같고;

[0042] A⁻는 화학식 B에서 정의된 바와 같다.

[0043] 성분 (I)로 언급될 수 있는 에틸렌성 불포화 지방족 또는 방향족 3차 또는 4차 아민 단량체의 구체적인 종은 다음을 포함한다:

[0044] i) 트라이메틸아미노에틸메트아크릴레이트 클로라이드(TMAEMC)

[0045] 화학식 B - $R1=CH_3$, $R2=Et$, $R3$, $R4$ 및 $R5=CH_3$, 및 $A=Cl^-$;

[0046] ii) 비닐벤질트라이메틸암모늄 클로라이드(VBTMAC)

[0047] 화학식 D - $R2=-CH_2-$, $R3$, $R4$ 및 $R5=CH_3$, $R6=비닐$, $A=Cl^-$;

[0048] iii) 비닐 피리딘

[0049] 화학식 C - $R6=비닐$;

[0050] iv) 다이메틸아미노에틸메트아크릴레이트(DMAEMA)

[0051] 화학식 A - $R1=CH_3$, $X=O$, $R2=Et$, $R3$ 및 $R4=CH_3$;

[0052] v) 다이메틸아미노프로필메트아크릴아마이드(DMAPMA)

[0053] 화학식 A - $R1=CH_3$, $X=NH$, $R2=프로필$, $R3$ 및 $R4=CH_3$.

[0054] 가교 단량체 (II)는 일반적으로 에틸렌성 불포화 작용기를 포함하는 것으로 기재될 수 있고, 다양한 부류의 공지된 가교제, 예컨대 다이비닐벤젠(DVB), 에틸렌 글리콜 다이메트아크릴레이트(EGDM), 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,10-데칸 다이올 다이아크릴레이트 또는 다이메트아크릴레이트, 메틸렌 비스 아크릴아마이드 또는 비스 메트아크릴아마이드, 도데카메틸렌 비스 아크릴아마이드 또는 비스 메트아크릴아마이드, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 또는 다이메트아크릴레이트, 1,4-부탄 다이올 다이비닐 에터, 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이비닐 숙시네이트, 서버네이트 또는 세바케이트 등으로부터 선택될 수 있다.

[0055] 사용될 수 있는 중합 개시제로는 아조 개시제, 예컨대 2,2'-아조 비스 (2-메틸프로피온니트릴) 2,2'-아조비스(2-메틸-프로피온아미딘) 다이히드로클로라이드; 1,1'-아조비스(시클로hex산 카보니트릴); 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 푸름 등, 과산화물 개시제, 예컨대 벤조일 과산화물, 및 tert-부틸퍼옥시-2-에틸hex산오에이트, 1,1-비스(tert-아밀퍼옥시)시클로hex산; 1,1-비스 (tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸시클로hex산; 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시) 시클로hex산; 2,4-펜탄다이온 과산화물; 2,5-비스(tert-부틸퍼옥시) -2,5-다이메틸hex산; 2-부탄온 과산화물; 다이-tert-아밀 과산화물; 다이-큐밀 과산화물; 라우로일 과산화물, tert-부틸퍼옥시-2-에틸hex실 카보네이트, tert-부틸 퍼아세테이트 tert-부틸 과산화물 및 tert-부틸 퍼옥시벤조에이트 등이 포함된다.

[0056] 한 양태에서, 성분 (I), (II) 및 (III)의 첨가의 범위는 하기와 같다:

[0057] 성분 (I):(II):(III) - 몰비 37 내지 40%:48 내지 50%:12 내지 13%.

[0058] 실시예

[0059] 실시예 1(A-1): ABA-091509 - 비닐피리딘/DVB/VBC/PP 470

[0060] 12 g(0.108 몰)의 4-비닐 피리딘, 6 g(0.039 몰)의 비닐 벤질 클로라이드(VBC) 및 24 g(0.147 몰)의 80% 다이비닐 벤젠(DVB)의 혼합물에, 0.8 g(1.9 중량%)의 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸hex산오에이트를 첨가하였다. 생성 용액은 어떠한 중합 불가능한 용매의 첨가도 없는 투명한 용액이었다. 용액을 마일러 트레이(Mylar tray) 아래에 유리 조각과 함께 6.5" x 6.5" 크기의 마일러 트레이에 붓고, 폴리에스터 천의 조각을 용액에, 그 다음 천 상의 마일러 시트의 조각에 넣었다. 천 및 마일러 시트를 번갈아 가며 3 개 층의 패키지를 형성하고 집합체의 최상단에 유리 조각을 위치시켰다. 그 다음, 패키지를 2 시간 동안 90 °C의 오븐으로 굽혔다. 패키지를 분해하여 3 개 조각의 강화된 막 시트를 얻었다. 그 다음, 막 시트를 2 N 염산 용액에 위치시키고, 평형을 이룰 때까지 팽창시켰다. 최종 막은 염으로부터 무기산을 회복하기 위해 이극성 전기투석에 사용될 수 있는 산 효율 음이온 막이었다.

[0061] 실시예 2(A-2): ABA-092409 - DMAEMA/DVB/VBC/PP 447

[0062] 10 g(0.0604 몰)의 다이메틸아미노 에틸 메트아크릴레이트(DMAEMA), 3 g(0.0189 몰)의 비닐 벤질 클로라이드(VBC) 및 12 g(0.0735 몰)의 다이비닐벤젠(DVB)의 용액에, 0.5 g(2.0 중량%)의 tert-부틸퍼옥시-2-에틸hex산오에이트를 첨가하였다. 생성 용액은 어떠한 중합 불가능한 용매의 첨가도 없는 투명한 용액이었다. 용액을 마일러 트레이 아래에 유리 조각과 함께 6.5" x 6.5" 크기의 마일러 트레이에 붓고, 폴리프로필렌(#477) 천의 조각을 용액에 넣었다. 그 다음, 마일러 시트의 조각을 천 상에 위치시켰다. 또다른 천 및 마일러 시트를 용액 중에 위치시켰다. 천 및 마일러 시트를 번갈아가며 위치시켜 3 개 층의 패키지를 형성하였고, 집합체의 최상단

에 유리 조각을 위치시켰다. 그 다음, 패키지를 오븐으로 옮겨 90 °C에서 2 시간 동안 유지시켰다. 패키지를 분해하여 3 개 조각의 강화된 막 시트를 얻었다. 그 다음, 막 시트를 2 N HCl 용액에 위치시키고, 평형을 이룰 때까지 팽창시켰다. 최종 막은 염으로부터 무기산을 회복하기 위해 이극성 전기투석에 사용될 수 있는 산 효율 음이온 막이었다.

실시예 3(A-3): ABA-100609 - DMAEMA/DVB/VBC/PE

60 g(0.363 몰)의 다이메틸아미노 에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), 18 g(0.114 몰)의 비닐 벤질 클로라이드(VBC) 및 72 g(0.442 몰)의 80% 다이비닐 벤젠(DVB), 3 g(2 중량%)의 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥산오에이트를 첨가하였다. 생성 용액은 어떠한 중합 불가능한 용매의 첨가도 없는 투명한 용액이었다. 용액을 마일러 트레이 아래에 유리 조각과 함께 10" x 11" 크기의 마일러 트레이에 붓고, 폴리에스터 천의 조각을 용액에 넣은 다음, 마일러 시트의 조각을 천 상에 위치시켰다. 천 및 마일러 시트를 번갈아 가며 3 개 층의 패키지를 형성하고 집합체의 최상단에 유리 조각을 위치시켰다. 그 다음, 패키지를 2 시간 동안 90 °C의 오븐으로 옮겼다. 패키지를 분해하여 3 개 조각의 강화된 막 시트를 얻었다. 그 다음, 막 시트를 2 N 염산 용액에 위치시키고, 평형을 이룰 때까지 팽창시켰다. 최종 막은 염으로부터 무기산을 회복하기 위해 이극성 전기투석에 사용될 수 있는 산 효율 음이온 막이었다.

실시예 4

상기 막 및 몇 가지 상업적으로 입수가능한 막을 사용하여 막 전지 시험을 수행하였다. 막 전류 효율을 미국특허 제4,822,471호 실시예 2에 제시된 방법에 의해 측정하였다. 전류 효율의 백분율은 음이온 막을 통해 음이온을 수송하는 데에 사용되는 전류의 주어진 백분율 양을 의미한다. 전류의 남은 백분율은 음이온 막을 통한 수소 누출을 나타낸다. 표기 "강"염기는 4차 아민 작용기를 의미하고, "약"염기는 3차 아민 작용기를 의미한다. 막을 2 N NaCl 용액에 담그고 자유 Cl⁻ 이온을 씻어냄으로써 막을 Cl⁻(클로라이드) 형태로 전환시킴에 의해 막 중의 4차 아민을 측정했다. 그 다음, 또다른 염, 예컨대 나트륨 니트레이트 용액을 사용하여 막으로부터 Cl⁻ 이온을 교환시키고 Cl⁻를 적정하였다. 따라서, meq/건조 g 수지의 단위로 막 중의 4차 아민의 용량을 계산하는 것이 가능하다. 막 중의 3차 아민을 측정하기 위해, 4차 및 3차 아민을 포함한 총 아민을 측정하였다. 그 다음, 존재하는 총 아민량으로부터 4차 아민의 양을 감하였다. 막 중에 존재하는 4차 및 3차 아민을 포함한 총 아민을 측정하기 위해, HCl을 첨가함으로써 먼저 3차 아민을 염으로 전환하였다(이는 또한 4차 아민을 Cl⁻ 형태로 전환시킨다). 그 다음, 100% 에탄올 용액을 사용하여 과량의 HCl을 세척하였다. 그 다음, 나트륨 니트레이트 용액을 사용하여 Cl⁻ 이온으로 교환하고, Cl⁻ 이온을 적정하였다. 그 다음, 아민의 총량을 계산할 수 있었다. 하기 결과를 얻었고, 표 I에서 보여준다:

[표 I]

막 ID	조성	캡(강염기) (meq/g)	캡(약염기) (meq/g)	물 (%)	R (옴-cm ²)	두께 (cm)	전류 효과 (%)
C-1	상업적 지방족 음이온 막	2.5	0	45	8	0.055	~50
C-2	상업적 방향족 음이온 막	2.2	0	35	12	0.060	~65
A-1	비닐피리딘/DVB/VBC/PP	0.9	1.27	13.8	49	0.030	93 이상
A-2	DMAEMA/DVB/VBC/PP	0.53	1.52	17	98	0.062	93 이상
A-3	DMAEMA/DVB/VBC/PE	0.77	1.69	13.9	68	0.028	94 이상
C-3*	하기 참조	0	0.92	12.4	N/A	0.0165	N/A
C-4**	하기 참조	0	1.17	9.1	N/A	0.0125	N/A
C-5	하기 참조	N/A	N/A	N/A	40	0.012	92 이상

C-3 - 플루오로-공중합체에서 폴리(비닐 피리딘) 라디오 그래프트; 솔베이-솔베이(Solvay-Solvay) 에이알에이로부터 입수가능.

*문헌[*Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 650-658]으로부터의 데이터

C-4 - 플루오로-공중합체에서 폴리(비닐 피리딘) 라디오 그래프트; 솔베이-솔베이 에이더블유로부터 입수가능.

**문헌[*Journal of Membrane Science*, 110 (1996) 181-190]으로부터의 데이터.

C-5 - 비닐피리딘/DVB/폴리비닐 클로라이드 막; 아사히 글래스(Asahi Glass)로부터 입수가능.

[0074] 실시예 5: 092509-470

[0075] 46 g(0.257 몰)의 다이메틸아미노 프로필 메트아크릴아마이드(DMAPMA), 12.8 g(0.084 몰)의 비닐 벤질 클로라이드(VBC) 및 48 g(0.295 몰)의 80% 다이비닐 벤젠(DVB)의 혼합물에, 2.1 g(2 중량%)의 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥산오에이트를 첨가하였다. 생성 용액은 어떠한 중합 불가능한 용매의 첨가도 없는 투명한 용액이었다. 용액을 마일러 트레이 아래에 유리 조각과 함께 10" x 11" 크기의 마일러 트레이에 붓고, 폴리프로필렌 천의 조각을 용액에, 그 다음 천 상의 마일러 시트의 조각에 넣었다. 천 및 마일러 시트를 번갈아가며 위치시켜 3 개 층의 패키지를 형성하였고, 집합체의 최상단에 유리 조각을 위치시켰다. 그 다음, 패키지를 2 시간 동안 90 °C인 오븐으로 옮겼다. 패키지를 분해하여 3 개 조각의 강화된 막 시트를 얻었다. 그 다음, 막 시트를 2 N 염산 용액에 위치시키고, 평형을 이룰 때까지 팽창시켰다. 최종 막은 염으로부터 무기산을 회복하기 위해 이극성 전기투석에서 사용될 수 있는 산 효율 음이온 막이었다.

[0076] 비교예: C-6(ABA-#082809 VP/DVB/PP 470)

[0077] 15 g(0.136 몰)의 4-비닐 피리딘 및 30 g(0.184 몰)의 80% 다이비닐 벤젠 (DVB)의 혼합물에, 0.8 g(1.9 중량%)의 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥산오에이트를 첨가하였다. 비닐 벤질 클로라이드(VBC)를 상기 용액에 첨가하지 않았다. 생성 용액은 어떠한 중합 불가능한 용매의 첨가도 없는 투명한 용액이었다. 용액을 6.5" x 6.5" 크기의 마일러 트레이에 붓고, 폴리프로필렌 천의 조각을 용액에, 그 다음 천 상의 마일러 시트의 조각에 넣었다. 천 및 마일러 시트를 번갈아가며 위치시켜 3 개 층의 패키지를 형성하였고, 집합체의 최상단에 유리 조각을 위치시켰다. 그 다음, 패키지를 오븐으로 옮겨 90 °C에서 2 시간 동안 유지시켰다. 패키지를 분해하여 3 개 조각의 강화된 막 시트를 얻었다. 그 다음, 막 시트를 2 N 염산 용액에 위치시키고, 평형을 이룰 때까지 팽창시켰다. 최종 막은 산 효율 음이온 막이었다. 막의 특성은 하기 표 II에 나열되어 있다:

[0078] [표 II]

표본 ID	캡 강염기 (Meq/g)	캡 약염기 (Meq/g)	물 (%)	저항* ($\Omega\text{-cm}^2$)	두께 (cm)	% 전류 효율
A-1	0.95	1.67	12.8-14.0	49	0.036	93-97
C-6	0.0	2.85	15.9-18.3	98	0.036	86-93

*저항은 0.01 N NaCl 용액에서, 1000 Hz에서 측정됨.

[0079]

[0080] 삭제

[0081] 막 A-1은 4차 아민(강염기), 3차 아민(약염기)을 함유하고, 고 가교도는 3차 아민(비닐 피리딘)을 사용한 VBC의 반응에 기인하며, 저 함수율, 고 전류 효율을 가지나 저 저항을 갖는 막을 야기했다. 비교 막(C-6)은 오직 3차 아민(약염기)만을 함유하고, 저 함수율 및 고 전류 효율을 야기하였으나, 훨씬 높은 막의 저항을 야기하였다.

[0082] 실시예 6: 미국특허 제4,822,471호(실시예 2)와 유사한 절차

[0083] 3 개의 구획 전기투석 시험 전지를 사용하여 산 용액에 사용되는 경우의 종래 기술과의 비교로서 본 발명의 막의 전류 효율(current efficiency, C.E.)을 측정하였다.

[0084] 전지는 그 사이에 2 개의 막을 갖는 전지의 말단 및 서로로부터의 및 가스켓 스페이서(gasketed spacer)를 갖는 전극으로부터의 자리에 위치한 백금 코팅된 티타늄의 음극 및 양극 전극을 포함하여, 액체를 함유한 구획을 형성했다. 따라서, 배열은 하기와 같다: 시험될 음이온 교환 막, 중간 구획, 상업적으로 입수가능한 유형의 양이온 교환 막(GE CR61CMP), 양극 구획 및 마지막으로 양극 전극.

[0085] 시험 전지에 장착된 막은 25 cm²의 활성 막을 가지고, 각 구획은 각 약 40 ml의 액체 부피 및 25 cm²의 단면 활성 영역을 가졌다. 전지 내의 용액은 음극 구획에서 1 N HCl, 중심 구획에서 0.5 N HCl 및 양극 구획에서 0.5 N H₂SO₄를 포함하였다. 자석 교반기를 사용하여 용액을 교반시키고, 25 °C에서 유지시켰다. 각 시험은 전지 내의 산 농도가 적정에 의해 측정된 때에 20 mA/cm²에서 20 분 동안 작동되었다. 결과는 하기와 같이 표 III에 나타나 있다:

[0086] [표 III]

	음이온 막	% 전류 효율
C-1	지방족 4차 암모늄 유형	50% 이하
C-2	방향족 4차 암모늄 유형	65% 이하
C-7	미국특허 제4,822,471호(실시예 2)에 따라 비-4차화된 3차 아민 유형을 갖는 지방족 산 효율적 막	80.2%
C-8	비-4차화된 3차 아민 유형을 갖는 방향족 산 효율적 막	86-93%
A-1 A-2 A-3	비-4차화된 3차 아민, 및 고 가교도를 갖는 4차 아민 유형을 갖는 본 발명의 산 효율적 막	93% 이상

[0087]

[0088]

비닐 피리딘/DVB 또는 DMAEMA/DVB 또는 DMAPMA/DVB의 혼합물에 VBC를 첨가함으로써 혼합물이 균질했다는 것이 명백하다. 따라서, 중합을 위해 용매가 필요하지 않았다. 중합시에, VBC는 또한 3차 아민의 일부와 반응하고, 고 가교도를 수반하는 4차 및 3차 아민을 모두 갖는 막을 야기한다. 표 II에서 나타난 바와 같이 시험된 A-3 막은 매우 높은 93% 이상의 산 전류 효율을 보여주었다.

[0089]

VBC를 첨가함으로써 단량체 중의 3차 아민 부분, 예컨대 비닐 피리딘, DMAEMA, DMAPMA 등과 반응시켜, 생성 막 중에서 4차 및 3차 아민의 비를 조절할 수 있고, 또한 막 가교를 증가시킬 수 있다. 고 전류 효율은 결과 고 가교도 및 막의 저 함수율로 인해 지방족 단량체, 예컨대 DMAEMA, DMAPMA 등으로부터 수득될 수 있다. 저항은 또한 막 중에 4차 아민의 도입으로 인해 감소된다.

[0090]

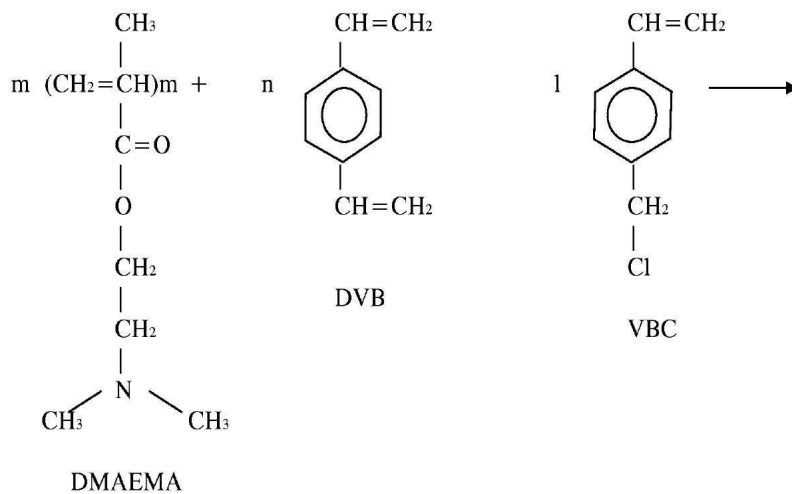
본 발명의 한 바람직한 측면에서, 음이온 블록 음이온 선택적 막은 (I)(DMAEMC), (II)(DVB) 및 (III)(VBC)의 중합 반응 생성물이다. (I):(II):(III)의 물비는 20 내지 60%:30 내지 70%:1 내지 19%, 보다 바람직하게는 37 내지 45%:45 내지 55%:10 내지 15%의 순서상에 있을 수 있다. 바람직한 개시제는 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥산 오에이트이다. 보다 구체적으로, 이 반응은 화학식 E에 나타난 하기 반응 도식 및 화학식 F에 나타난 생성 중합체에 의해 보여진다.

[0091]

[화학식 E]

[0092]

반응 도식

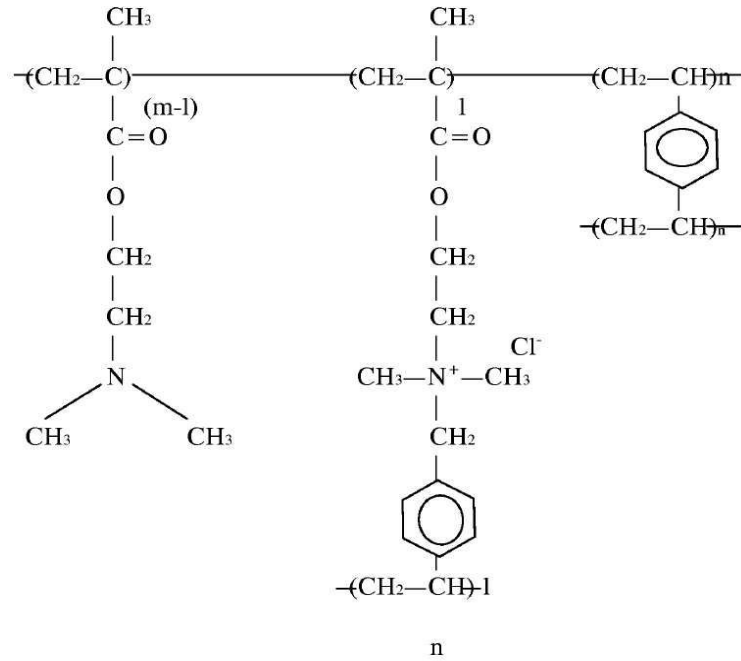


[0093]

[0094]

[화학식 F]

[0095] 생성 중합체



[0096]

[0097] 본 발명의 산 차단 음이온 막은 추가로 약 12 내지 20%, 바람직하게는 약 13 내지 18%의 함수율을 가짐으로써 특징지어진다. 또한, 그들은 약 93% 이상의 전류 효율을 보여주고, 본원에 표시된 구체적인 실시예에 의해 증명된 약 30 내지 40%의 보다 구체적인 범위로 존재하는 총 아민에 기초하여 약 20 내지 70%의 4차 아민 작용기를 갖는다.

[0098] 본원에 기재된 양태는 단지 예시적인 것이고, 당업자가 첨부된 청구범위에서 정의된 본 발명의 정신 및 범위로 부터 벗어나지 않고 많은 변형 및 수정을 가할 수 있다는 것이 이해될 것이다.