



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093586
(43) 공개일자 2024년06월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 3/11 (2006.01) B22F 1/052 (2022.01)
B22F 1/10 (2022.01) B22F 10/20 (2021.01)
B22F 3/18 (2006.01) B22F 3/20 (2006.01)
B22F 3/22 (2006.01) B22F 5/00 (2006.01)
B22F 7/00 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/0232 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
B22F 3/11 (2013.01)
B22F 1/052 (2023.08)
- (21) 출원번호 10-2024-7016045
(22) 출원일자(국제) 2022년10월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/077923
(87) 국제공개번호 WO 2023/061869
국제공개일자 2023년04월20일
- (30) 우선권주장
21203001.9 2021년10월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎈 38
- (72) 발명자
마드쿠르 세리프 알리 하산 알리
독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎈 38
말코 다니엘
독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎈 38
슈미트-한스베르크 벤자민
독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎈 38
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 다공성 수송층의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 다층의 다공성 수송층을 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은

(a) 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료(feedstock)를 제공하는 단계, 및 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료를 제공하는 단계로서;

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이때 제1 및 제2 공급원료는 40 내지 70 부피%의 금속 분말 함량을 갖고;

제1 공급원료는, 제2 공급원료 대비

(i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,

(ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는

(iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두를 갖는, 단계;

(b) 제1 및 제2 공급원료를 공압출하여 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형 그린 바디를 형성하는 단계로서, 제2 층이 상기 제1 중합체 결합제 및 상기 제2 중합체 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로 연결되는 단계;

(c) 임의적으로, 상기 필름형 그린 바디를 롤링(rolling) 또는 캘린더링(calendering)에 의해 평활화(smoothening)하는 단계;

(d) 상기 필름형 그린 바디를 탈지하여 브라운 바디를 형성하는 단계; 및

(f) 상기 브라운 바디를 비-산화성 분위기 또는 진공 하에 700 내지 1,300℃의 온도에서 소결하여 다공성 수송층을 형성하는 단계

를 포함하고, 이때 제1 공급원료 및 제2 공급원료는 어떠한 용매도 포함하지 않는다.

(52) CPC특허분류

B22F 1/10 (2023.08)

B22F 10/20 (2023.08)

B22F 3/18 (2013.01)

B22F 3/20 (2013.01)

B22F 3/22 (2013.01)

B22F 5/00 (2013.01)

B22F 7/00 (2013.01)

H01M 4/88 (2013.01)

H01M 8/0232 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다층의(multilayered) 다공성 수송층(porous transport layer)을 제조하는 방법으로서,

(a) 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료(feedstock)를 제공하는 단계, 및 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료를 제공하는 단계로서,

이때 제1 및 제2 공급원료가 40 내지 70 부피%의 금속 분말 함량을 갖고;

제1 공급원료가, 제2 공급원료 대비

(i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,

(ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는

(iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두

를 갖는, 단계;

(b) 제1 및 제2 공급원료를 공압출하여 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형(film-shaped) 그린 바디(green body)를 형성하는 단계로서, 제2 층이 상기 제1 중합체 결합제 및 상기 제2 중합체 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로(materially) 연결되는, 단계;

(c) 임의적으로, 상기 필름형 그린 바디를 롤링(rolling) 또는 캘린더링(calendering)에 의해 평활화(smoothing)하는 단계;

(d) 상기 필름형 그린 바디를 탈지(debinding)하여 브라운 바디(brown body)를 형성하는 단계;

(f) 상기 브라운 바디를 비-산화성(non-oxidative) 분위기 또는 진공 하에 700 내지 1,100℃의 온도에서 소결하여 다공성 수송층을 형성하는 단계

를 포함하고,

이때 제1 공급원료 및 제2 공급원료가 어떠한 용매도 포함하지 않는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제1 평균 입자 크기가 15 내지 35 μm 이고, 제2 평균 입자 크기가 25 내지 45 μm 인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

제1 공급원료 중 제1 금속 분말의 양이 54 내지 65 부피%이고, 제2 공급원료 중 제2 금속 분말의 양이 48 내지 56 부피%인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 및 제2 금속 입자가 티타늄 또는 스테인레스강으로 구성되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 공급원료 및 제2 공급원료가 ISO 1133에 따라 190℃ 및 21.6 kg에서 50 내지 700 g/10 분의 용융 유속

(melt flow rate; MFR)을 갖는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 중합체 결합제, 제2 중합체 결합제, 또는 제1 및 제2 중합체 결합제 둘 모두가, ISO 1133-1에 따라 190℃ 및 21.6 kg를 사용하여 1 내지 5 g/10 분의 용융 유속(MFR)을 갖는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 중합체 결합제, 제2 중합체 결합제, 또는 제1 및 제2 중합체 결합제 둘 모두가

- (i) 35 내지 55 부피%의 폴리옥시메틸렌;
- (ii) 2 내지 10 부피%의 폴리올레핀;
- (iii) 임의적으로 2 내지 20 부피%의 추가 중합체; 및
- (iv) 임의적으로 0.5 내지 5 부피%의 분산제

를 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

공압출이 175 내지 220℃의 용융 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

공압출 단계 (c)에서, 제3 층이 제1 또는 제2 층의 상부에서 공압출되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

평활화가 롤링, 캘린더링, 또는 롤링 및 캘린더링 둘 모두에 의해 수행되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

탈지 단계 (d)가 기체 산 포함 분위기에서 수행되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

탈지 단계 (d)가 100 내지 140℃ 온도에서 촉매적(catalytic) 탈지를 포함하는, 방법.

청구항 13

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

소결 단계 (e)가 700 내지 1,000℃, 바람직하게는 720 내지 920℃의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 14

제1 공급원료 및 제2 공급원료의 조합물(combination)로서,

- (a) 제1 공급원료가 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하고;

(b) 제2 공급원료가 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하고;

제1 공급원료가, 제2 공급원료 대비

(i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,

(ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는

(iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두

를 갖고;

이때, ISO 1133-1에 따라 190℃ 및 2.16 kg을 사용하여 제1 및 제2 중합체 결합제의 용융 유속(MFR)이 1 내지 5 g/10분인, 조합물.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법의 단계 (a) 내지 (d)를 수행하여 수득가능한 필름형 그린 바디.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 다공성 수송층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 전지(electrochemical cell)를 위한, 특히 PEM 구성 유형의 전해조(electrolyser)를 위한, 구체적으로 물을 산소와 수소로 전해 분해(electrolytic splitting)하기 위한 다공성 수송층(porous transport layer; PTL)의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양성자 교환막(proton exchange membrane; PEM) 기반 전기분해에는 전기화학적으로 안정하고 전자 전도성이 있으며 가스 투과성이 있는 수송층이 필요하다. 가장 기본적인 의미에서, 전해조의 양극 측에 있는 다공성 수송층("PTL") 기능은 물 반응물을 촉매층에 균일하게 분배하고, 촉매/PTL 인터페이스에서 발생하는 방출 산소를 PTL의 외부 및 양극판(bipolar plate) 방향으로 효율적으로 제거 및 확산시키는 것이다. 전해조의 애노드(anode) 측에 있는 PTL은 촉매 활용도를 향상시켜 전기분해 성능을 향상시키기 위해 전극의 촉매층과 큰 접촉 면적을 필요로 한다. 동시에, PTL은 애노드 측에서 가스와 물의 이동을 촉진하기 위해 낮은 압력 강하를 가져야 한다. 큰 접촉 면적과 낮은 압력 강하라는 두 가지 매개변수는 모순되지만, 최고의 전체 성능을 달성하기 위한 복잡한 최적화 주제이다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 다양한 작업이 제안되었다.

[0003] JP 2001-279481 A에는 티타늄 분말의 입경, 티타늄 분말과 결합제의 혼합 비율이 서로 다른 복수의 시트형 분상물을 형성하고, 상기 복수의 시트형 분상물을 소결시켜 적층된 상태로 소결체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이러한 방법에 의하면, 기공률이 상이한 분말 소결부가 적층된 분말 소결체를 제조할 수 있다.

[0004] US 2006/0201800 A에는 전기화학 반응막(reaction membrane)을 포함하는 전기화학 반응막 장치에 사용하기 위한 다공성 전기 전도체의 제조 방법이 개시되어 있으며, 상기 방법은, 판 형상의 금속 분말 소결체를 제공하는 단계; 상기 전기분해 장치 조립 시, 상기 금속 분말 소결체 중 전기화학 반응막과 마주보는 면에 연삭 공정에 의해 연삭면(ground surface)을 형성하는 단계; 및 상기 전기화학적 반응막과 마주보는 면의 다공성 전기 전도체의 기공률을 증가시키기 위해 분쇄 공정 후 예칭 공정에 의해 분쇄 공정 중 형성된 상기 분쇄 표면의 변형 부분을 제거하는 단계를 포함한다.

[0005] JP 2011-099146A에는 금속 분말을 소결하여 제조된 금속 소결체로 이루어지며, 기공율이 10 내지 50 부피%인 다수의 기공이 분산되어 있는 소결 금속 시트 재료가 개시되어 있다. 기공의 평균 기공직경은 1 내지 30 μm 이며, 다수의 기공 중 일부는 소결 금속 시트 재료의 표면에 개구부를 갖는다.

[0006] 문헌[Adv. Eng. Mater. 2019, 21, 1801201]에는 테이프 캐스팅(tape casting)을 통해 중합체 전해질 막 전기분

해를 위한 대규모 티타늄 기반 PTL을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] WO 2020/20467 A1에는 금속 분말을 결합제와 혼합한 후, 이를 포일로 형성하는 방법으로 다공성 수송층을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 포일을 다공성 금속층 위에 놓고, 결합제를 제거한 후 남은 갈색 하위층을 다공성 금속층으로 소결하여, 미세다공성 금속층이 도포된 다공성 금속층을 갖는 PTL을 제조한다.

[0008] US 2010/038809 A1은 다층 다공성 관형(tubular) 및/또는 시트 여과 막을 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법은, 각각의 호퍼(hopper)가 복수의 출구 포트(outlet port)를 갖는 다이 헤드(die head)를 통해 서로 다른 혼합물을 함유하는 서로 다른 공급원료를 공압출함으로써 길이가 긴 다층 비대칭 막을 생산하는 장치 및 방법을 포함한다. 사용되는 혼합물은 용매에 용해된 결합제를 기반으로 하고 나중에 분말과 혼합된다. 혼합물은 분말/결합제 비율이 상이하거나 금속 분말 입자 크기가 상이하거고, 이때 상이한 혼합물은 용점이 상이한 금속 분말을 포함한다. 압출 후, 다이 헤드에서 나온 압출물은 액체 상태로 침지되며, 추가 처리에는 용광로에서 다층 압출물의 소결이 포함된다.

[0009] 현재 기술 수준에서는 압출, 프레스 또는 모든 종류의 성형을 통해 그린 부품을 두 개의 별도 레이어로 성형한 다음, 이를 이미 완성된 금속 다공성 층 또는 다른 그린 부품에 배치하는 2개 층의 PTL 제조 방법이 논의된다. 2개의 층을 서로 포개어 배치하고 정렬하는 것은 간단하지 않을 뿐만 아니라, 서로 결합된 2개의 층 사이의 경계면에서 내부 응력이 유발되어 최종 소결된 PTL에 열악한 기계적 특성과 결합, 예를 들어, 표면의 내부 균열, 범프 또는 뒤틀림이 발생할 수 있다. 이러한 결합은 MIM 산업에서 잘 알려져 있으며, 예를 들어 문헌[Hwang, K. S. Common defects in metal injection molding (MIM), the handbook of metal injection molding, Woodhead, 2012, 235-250]에 기재되어 있다. 더욱이, 문헌[iScience 23, 101783, December 18, 2020]에 따르면, 2개의 층을 서로 겹쳐 쌓으면 PTL 중간에 다공성 밴드가 생성되어 산소가 함쳐지고 주기적인 파형을 형성하게 되는데, 이는 특히 높은 전류 밀도에서 PTL의 물 수송 특성에 부정적인 영향을 미친다.

[0010] 문헌[International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 89 (2020) 105214]에 따르면, 인접 기술 분야의 기타 처리 방법, 예를 들어, 결합제/금속 분말 혼합물을 활용하는 멤브레인 필터 처리 방법은 결합제 시스템의 용매 및/열 탈착에 적합한 특정 결합제 시스템에 의존한다. 이는 높은 에너지 소비와 긴 탈지 시간을 요구할 뿐만 아니라, 전기화학 전지 적용례에서 크기가 큰 다공성 수송층에 대한 우수한 표면 평탄도를 지원하지 않는다. 표면 평탄도(surface flatness)는 촉매층과의 접촉을 개선하고 전기화학 전지 스택의 적절한 압력 분포를 보장하는 데 중요하다. 또한, 티타늄이 이러한 적용례에 사용되는 것이 바람직하므로, 티타늄 소결은 탄소, 수화 산화물 미량, 염소 불순물, 뿐만 아니라 물, 일산화탄소, 이산화탄소, 산소 또는 산소-염소 복합체와 같은 가스와 같은 격자간 원소에 매우 민감하여, 끝 부분의 기계적 특성에 해를 끼치게 된다는 점에 유의해야 한다.

[0011] 따라서, 이러한 단점을 제거하는 것이 PTL의 성능과 품질에 도움이 될 것이다.

[0012] 본 발명의 근본적인 목적은 특히 표면의 내부 균열, 범프 또는 뒤틀림을 줄이기 위해 최종 소결 PTL에서 더 나은 물 및 산소 수송 특성, 기계적 특성 및 더 적은 결합을 나타내는 다공성 수송층을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 PTL 전체에 걸쳐 서로 상이한 다공성을 갖는 PTL을 보다 저렴하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 2개의 층 사이의 전이 상에서 고도의 다공성 밴드와 같은 불연속성을 나타내지 않는 적어도 두 개의 층을 갖는 PTL을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0013] 본 발명의 제1 양태는 다층의 다공성 수송층을 제조하는 방법이며, 상기 방법은

[0014] (a) 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료(feedstock)를 제공하는 단계, 및 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료를 제공하는 단계로서,

[0015] 이때 제1 및 제2 공급원료는 40 내지 70 부피%의 금속 분말 함량을 갖고;

[0016] 제1 공급원료는, 제2 공급원료 대비

[0017] (i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,

[0018] (ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는

[0019] (iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두

[0020] 를 갖는, 단계;

- [0021] (b) 제1 및 제2 공급원료를 공급출하여 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형(film-shaped) 그린 바디(green body)를 형성하는 단계로서, 제2 층이 상기 제1 중합체 결합제 및 상기 제2 중합체 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로(materially) 연결되는 단계;
- [0022] (c) 임의적으로, 상기 필름형 그린 바디를 롤링(rolling) 또는 캘린더링(calendering)에 의해 평활화(smoothing)하는 단계;
- [0023] (d) 상기 필름형 그린 바디를 촉매적으로 탈지하여(catalytically debinding) 브라운 바디(brown body)를 형성하는 단계; 및
- [0024] (f) 상기 브라운 바디를 비-산화성 분위기 또는 10^{-4} mbar 이하의 진공 하에 700 내지 1,100℃의 온도에서 소결하여 다공성 수송층을 형성하는 단계
- [0025] 를 포함하고,
- [0026] 이때 제1 공급원료 및 제2 공급원료는 어떠한 용매도 포함하지 않는다.
- [0027] 본 발명에 따른 방법을 사용하여 제조된 PTL은 최종 소결 PTL에서 더 나은 물 및 산소 수송 특성, 기계적 특성 및 더 적은 결함을 나타낸다. 특히, PTL 표면의 내부 크랙(inner crack), 범프(bump), 뒤틀림(warping)을 감소시킨다. 더욱이, 이러한 방법은 서로 상이한 다공성을 갖는 2개 이상의 층을 갖는 PTL을 제조하는 더욱 저렴한 방법을 제공한다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 서로 상이한 다공성을 갖는 적어도 두 개의 층을 임의의 불연속성 없이, 특히 PTL의 2개의 층 사이의 전이 상에서 고도의 다공성 밴드 없이 포함하는 PTL을 제공한다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법은 전기화학 전지, 예를 들어 배터리, 연료 전지 또는 전해조용 다공성 수송층을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 추가 실시양태는 하기 제1 공급원료 및 제2 공급원료의 조합물(combination)이고, 이때
- [0030] (a) 제1 공급원료는 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하고;
- [0031] (b) 제2 공급원료는 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하고;
- [0032] 제1 공급원료는, 제2 공급원료 대비
- [0033] (i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,
- [0034] (ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는
- [0035] (iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두
- [0036] 를 갖고;
- [0037] 이때, ISO 1133-1에 따라 190℃ 및 2.16 kg을 사용하여 제1 및 제2 중합체 결합제의 용융 유속(melt flow rate; MFR)은 1 내지 5 g/10분이다.
- [0038] 본 발명의 추가 실시양태는 본 발명에 따른 방법의 단계 (a) 내지 (d)를 수행함으로써 수득가능한 필름형 그린 바디이다.
- [0039] 본 발명의 추가 실시양태는 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 다공성 수송층이다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 2개의 층 사이의 매끄러운 경계면을 보여주는 실시예 2의 소결 이중층 PTL의 단면 SEM 사진을 도시한다. 도 2는 실시예 2의 최종 소결 이중층 PTL을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명에 따른 방법은 본원에서 "PTL"로도 지칭되는 다층의 다공성 수송층을 제조하는 것을 목표로 한다. PTL은 반응물, 예를 들어 물을 촉매층으로 운반하고 균일하게 분포시킬 수 있으며, 반응물 흐름이 촉매층에 도달하는 것을 방해하지 않고 촉매/PTL 경계면에서 발생하는 산소를 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0042] 공급원료, 이러한 공급원료를 형성하는 금속 분말 및 결합제, 및 PTL 형성은 본 발명을 제한하지 않으며, 하기

에서 더욱 상세히 설명된다.

- [0043] 압출 공급원료
- [0044] 본 발명의 방법의 제1 단계에서, 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료가 제공된다. 제1 공급원료는, 모든 제2 공급원료와 비교하여, 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자, 더 높은 금속 분말 함량, 또는 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두를 갖는다.
- [0045] 제1 공급원료와 제2 공급원료("압출 공급원료" 또는 "공급원료"라고도 함)는 하기에서 더욱 상세히 설명되는 바와 같이 2가지 성분, 즉 금속 분말과 결합제를 포함하거나 이로 구성된다. 본원에서 사용된 공급원료는 과립, 펠렛 또는 분말 형태의 고체 공급원료를 지칭한다. 가장 바람직하게는, 과립을 지칭한다.
- [0046] 공급원료는 혼합물의 총 부피를 기준으로 40 내지 70 부피%의 본원에 기재된 금속 분말 및 30 내지 60 부피%의 결합제를 포함한다.
- [0047] 바람직하게는, 공급원료는 공급원료의 총 부피를 기준으로 45 내지 65 부피%의 금속 분말 및 35 내지 55 부피%의 결합제를 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다.
- [0048] 특히 바람직하게는, 공급원료의 총 부피를 기준으로 48 내지 64 부피%의 금속 분말 및 36 내지 52 부피%의 결합제를 포함한다.
- [0049] 바람직하게는, 공급원료는 하기에 상세히 기재되는 바와 같이 하나 이상의 금속 분말, 하나 이상의 결합제, 및 임의적으로 하나 이상의 첨가제로 본질적으로 구성되며, 이때 금속 분말, 결합제, 및 첨가제의 부피를 더하면 100%이다.
- [0050] 바람직한 실시양태에서, 제1 및 제2 공급원료는 ISO 1133에 따라 190℃ 및 21.6 kg를 사용하여 50 내지 700 g/10분의 MFR을 갖는다. 가장 바람직하게는, 제1 및 제2 공급원료는 동일하거나 적어도 유사한 MFR을 갖는다. 이와 유사한 의미는 제1 및 제2 공급원료의 MFR 차이가 100 이하, 바람직하게는 50 이하, 가장 바람직하게는 10 이하인 것이다.
- [0051] 바람직하게는, 제1 공급원료 및 제2 공급원료는 어떠한 용매도 포함하지 않는다. 본원에 사용된 "용매"는 실온에서 액체인 화합물 또는 화합물들의 혼합물, 예컨대 아세톤, n-메틸 피롤리돈, 물 또는 폼아미드를 의미하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 금속 분말
- [0053] 일반적으로, 금속 분말은 PTL로서 사용될 수 있는 임의의 금속으로 이루어질 수 있다.
- [0054] 바람직하게는, 금속 분말은 티타늄을 포함하거나 본질적으로 구성되는 분말상(pulverant) 금속 물질로 구성된다.
- [0055] 본원에 사용된 "본질적으로"는량의 다른 성분, 특히 합금의 화학적, 기계적 또는 촉매적 특성에 크게 영향을 미치지 않는 불가피한 불순물이 있을 수 있음을 의미한다.
- [0056] 특히, 본 발명에 따른 방법은 티타늄 또는 티타늄 합금으로부터 형성되는 다공성 수송층을 위해 제공되지만, 본 발명의 방법에 의해 다른 재료 또는 금속 합금의 다공성 수송층도 형성될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.
- [0057] 일반적으로, 제1 및 제2 공급원료는 40 내지 70 부피%의 금속 분말을 포함할 수 있다.
- [0058] 레이저 회절로 측정된 평균 입자 크기가 0.1 내지 120 μm , 바람직하게는 1 내지 100 μm , 특히 바람직하게는 1 내지 63 μm , 가장 바람직하게는 15 내지 63 μm 인 구형 분말이 공압출에 사용하기에 유익하다. 분말의 평균 입자 크기(직경)는 바람직하게는 100 μm 미만, 보다 바람직하게는 50 μm 미만, 가장 바람직하게는 35 μm 미만이다. 분말은 원하는 입자 크기 분포에 도달하기 위해 원자화 후에 체질되거나 분류될 수 있다. 분말 구형도를 개선하고 오염물질을 제거하기 위해 분말의 플라즈마 처리를 활용할 수도 있다.
- [0059] 최종 PTL의 제1 층과 제2 층에 서로 다른 기공 크기와 다공성을 수용하는 두 가지 접근 방식이 있다.
- [0060] 첫 번째 접근법에서는, 상이한 평균 입자 크기가 제1 및 제2 공급원료에 사용될 수 있다. 공급원료의 평균 입자 크기가 높을수록 최종 PTL의 기공 크기와 다공도도 높아진다. 그러므로, 본 발명의 제1 실시양태에서, 제1 공급원료는 제2 공급원료와 비교하여 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자를 갖는다. 바람직하게는, 제1 공급

원료는 10 내지 45 μm , 더욱 바람직하게는 15 내지 30 μm 인 평균 금속 분말 입자 크기를 가지며, 이는 제2 공급원료의 평균 입자 크기보다 더 작다.

- [0061] 바람직하게는, 제1 평균 입자 크기는 10 내지 45 μm , 더욱 바람직하게는 15 내지 35 μm , 가장 바람직하게는 15 내지 30 μm 일 수 있다.
- [0062] 바람직하게는, 제2 평균 입자 크기는 20 내지 106 μm , 더욱 바람직하게는 20 내지 63 μm , 가장 바람직하게는 20 내지 45 μm 일 수 있다.
- [0063] 두 번째 접근법에서는, 상이한 양의 금속 분말이 제1 및 제2 공급원료에 사용된다. 이러한 경우에, 제1 및 제2 공급원료에서 입자 크기가 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 동일할 수 있다. 공급원료의 금속 입자 함량이 높을수록 최종 PTL의 기공 크기와 다공성은 낮아진다.
- [0064] 바람직하게는 최종 PTL의 제1 층을 형성하는 제1 공급원료는 54 내지 65 부피%의 금속 분말, 더욱 바람직하게는 56 내지 65 부피%를 포함할 수 있다.
- [0065] 바람직하게는 최종 PTL의 제2 층을 형성하는 제2 공급원료는 48 내지 56 부피%의 금속 분말, 더욱 바람직하게는 48 내지 54 부피%를 포함할 수 있다.
- [0066] 상업적으로 순수한 분말상 티타늄 금속 분말 외에도, 티타늄 합금과 같은 기타 분말상 금속 분말, 스테인리스강(SS) 금속 분말을 전기분해에서 PTL(애노드 또는 캐소드 측)을 만드는 데 활용할 수 있다. 예를 들어, 내식성이 높고 전기 전도도가 높은 SS 등급(예를 들어, 17-4 PH, 316L, 슈퍼 듀플렉스)이 PEM 전기분해의 음극 PTL에 적합한 후보이다.
- [0067] 바람직하게는 금속 분말은 본질적으로 분말상 티타늄 또는 스테인리스강으로 구성된다.
- [0068] 금속 분말 제조를 위해서는 무기물을 분쇄해야 한다. 무기물을 분쇄하기 위해서는 당업자에게 공지된 임의의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 무기물은 분쇄될 수 있다. 예를 들어, 분쇄는 분류 밀(classifier mill), 해머 밀(hammer mill) 또는 볼 밀(ball mill)에서 수행될 수 있다.
- [0069] 공압출 공정에 사용되는 금속 분말은 가스, 플라즈마, 물 원자화 또는 수소화를 사용하여 원자화될 수도 있다. 삼각형 모양의 티타늄 분말을 생산하는 특별한 방법은 문헌[Powder Metall. 2016, 59, 249]에 기재된 HDH(수소화 탈수소화)라고 한다.
- [0070] 구체적인 실시양태에서, 제1 금속 입자는 입자 크기를 갖는다.
- [0071] 결합제
- [0072] 본 발명에 따라, 공급원료는 30 내지 60 부피%의 결합제를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 혼합물은 공급원료의 총 부피를 기준으로 35 내지 55 부피%의 결합제, 특히 바람직하게는 36 내지 50 부피%의 결합제를 포함한다.
- [0073] 바람직하게는, 결합제는, 각각 결합제의 총 중량을 기준으로, (b1) 40 내지 97.5 중량%의 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌(POM), (b2) 2 내지 35 중량%의 적어도 하나의 폴리올레핀(PO), (b3) 추가 중합체(FP)를 포함하지 않거나 0.5 내지 20 중량%의 적어도 하나의 추가 중합체(FP), 및 (b4) 분산제를 포함하지 않거나 0 내지 5중량%의 적어도 하나의 분산제를 포함하거나 또는 본질적으로 이로 구성되며, 이때 (b1), (b2), (b3) 및 (b4)의 중량%를 더하면 100%이다.
- [0074] 바람직한 실시양태에서, 결합제는, 각각 결합제의 총 중량을 기준으로, (b1) 62 내지 94.95 중량%의 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌(POM), (b2) 3 내지 20 중량%의 적어도 하나의 폴리올레핀(PO), (b3) 추가 중합체(FP)를 포함하지 않거나 2 내지 15중량%의 적어도 하나의 추가 중합체(FP) 및 (b4) 0.05 내지 3 중량%의 적어도 하나의 분산제를 포함하거나 또는 본질적으로 이로 구성되며, 이때 성분 (b1), (b2), (b3) 및 (b4)의 중량%를 더하면 보통 100%이다.
- [0075] 특히 바람직하게는, 결합제는, 각각 결합제(B)의 총 중량을 기준으로, (b1) 83 내지 92.9 중량%의 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌(POM), (b2) 4 내지 15 중량%의 적어도 하나의 폴리올레핀(PO) 및 (b3) 3 내지 10 중량%의 적어도 하나의 추가 중합체(FP) 및 (b4) 0.1 내지 2 중량%의 적어도 하나의 분산제를 포함하거나 또는 본질적으로 이로 구성되며, 이때 성분 (b1), (b2), (b3) 및 (b4)의 중량%는 더하면 100%이다.
- [0076] 본 발명에 따르면, POM은 PO와 상이하고, PO는 FP와 상이하고, FP는 분산제와 상이하고, 분산제는 POM과 상이하

다. 그러나, POM, PO, FP 및 분산제는 동일한 구성 단위(building unit)를 포함할 수 있으며, 예를 들어 추가 빌딩 단위가 상이하고/거나 분자량이 상이할 수 있다.

[0077] 결합제의 성분 (b1) POM, (b2) PE, (b3) FP, 및 (b4) 분산제는 하기에 더욱 상세히 기재된다.

[0078] 폴리옥시메틸렌

[0079] 본 발명에 따르면, 결합제는 40 내지 97.5 중량%의 폴리옥시메틸렌(본원에서는 "POM"으로도 지칭됨)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합제는 결합제의 총량을 기준으로 62 내지 94.95 중량%의 POM, 특히 바람직하게는 83 내지 92.9 중량%의 POM을 포함한다.

[0080] 적어도 하나의 POM가 결합제에 사용될 수 있다. 본 발명 내에서 "적어도 하나의 POM"은 정확하게 하나의 POM 및 또한 둘 이상의 POM의 혼합물을 의미한다.

[0081] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "폴리옥시메틸렌" 또는 "POM"은 POM 자체, 즉 폴리옥시메틸렌 단독중합체, 및 폴리옥시메틸렌 공중합체 및 폴리옥시메틸렌 삼원공중합체를 모두 포함한다.

[0082] POM 단독중합체는 일반적으로 폼알데하이드 공급원에서 선택된 단량체를 중합하여 제조된다.

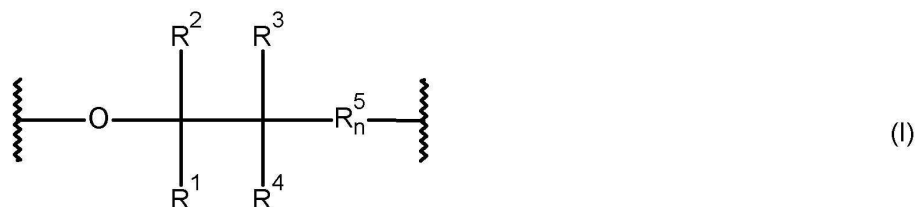
[0083] "폼알데하이드 공급원"이라는 용어는 POM 제조의 반응 조건에서 폼알데하이드를 방출할 수 있는 물질과 관련이 있다.

[0084] 폼알데하이드 공급원은 환형 또는 선형 포말 기, 특히 폼알데하이드 및 1,3,5-트라이옥산으로 구성된 기에서 선택되는 것이 유리하다. 1,3,5-트라이옥산이 특히 바람직하다.

[0085] POM 공중합체는 그 자체로 공지되어 있으며 상업적으로 입수가능하다. 이들은 일반적으로 트라이옥산을 주 단량체로 중합하여 제조된다. 또한, 공단량체가 동시에 사용된다. 주 단량체(main monomer)는 바람직하게는 트라이옥산 및 기타 환형 또는 선형 포말 또는 기타 폼알데하이드 공급원 중에서 선택된다.

[0086] "주 단량체"라는 표현은, 단량체의 총량 중 이들 단량체의 비율, 즉 주 단량체와 공단량체의 합이 단량체의 총량 중 공단량체의 비율보다 크다는 것을 나타내기 위한 것이다.

[0087] 매우 일반적으로, 본 발명에 따른 POM은 주 중합체 사슬에 적어도 50 mol%의 반복 단위 $-CH_2O-$ 를 갖는다. 적합한 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체는 구체적으로 반복 단위 $-CH_2O-$, 및 0.01 내지 20 mol%, 특히 0.1 내지 10 mol%, 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 6 mol%의 하기 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 공중합체이다:



[0088]

[0089] 상기 식에서,

[0090] R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬 및 할로젠-치환된 C_1-C_4 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0091] R^5 는 화학 결합, $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 기 및 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0092] R^{5a} 및 R^{5b} 는 각각 서로 독립적으로 H 및 비치환된 또는 적어도 단일치환된 C_1-C_4 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 치환기는 F, Cl, Br, OH 및 C_1-C_4 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0093] n은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0094] n이 0인 경우, R^5 는 인접한 탄소 원자와 산소 원자 사이 화학 결합이다. R^5 가 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 기인 경우, $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 기의 산소 원자(O)는 화학식 (I)의 산소 원자(O)가 아닌 화학식 (I)의 또 다른 탄소 원자(C)에 대해 결합된다. 달리 말하면, 화학식 (I)는 퍼옥사이드 화합물을 포함하지 않는다. 화학식 (II)의 경우도 마찬가지로

다.

[0095] 본 발명의 맥락에서, 예를 들어 화학식 (I)의 라디칼 R^1 내지 R^4 에 대해 상기 정의된 화학식 (I)의 라디칼 C_1-C_4 알킬과 같은 정의는, 상기 치환체(라디칼)가 탄소 원자수가 1 내지 4인 알킬 라디칼인 것을 의미한다. 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있고, 또한 임의적으로 고리형일 수도 있다. 고리형 성분과 선형 성분을 모두 갖는 알킬 라디칼도 마찬가지로 상기 정의에 속한다. 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, 부틸, iso-부틸, sec-부틸 및 tert-부틸이 있다.

[0096] 본 발명의 맥락에서, 예를 들어 화학식 (I)의 라디칼 R^1 내지 R^4 에 정의된 바와 같이 할로젠-치환된 C_1-C_4 -알킬과 같은 정의는, C_1-C_4 알킬이 적어도 하나의 할로젠에 의해 치환되는 것을 의미한다. 할로젠은 F(불소), Cl(염소), Br(브롬) 및 I(요오드)이다.

[0097] 화학식 (I)의 반복 단위는 제1 공단량체로서 환형 에스터의 개환에 의해 POM 공중합체에 유리하게 도입될 수 있다. 하기 일반 화학식 (II)의 제1 공단량체가 바람직하다:



[0098] .

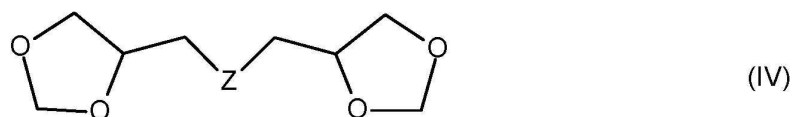
[0099] 상기 식에서,

[0100] R^1 내지 R^5 및 n 은 상기 일반 화학식 (I)에 정의된 의미를 갖는다.

[0101] 제1 공단량체로는 예를 들어 고리형 에터로서 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 1,3-부틸렌 옥사이드, 1,3-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 1,3-다이옥세판, 및 또한 선형 올리고포말 또는 폴리포말, 예컨대 폴리다이옥솔란 또는 폴리다이옥세판으로 이루어질 수 있다. 1,3-다이옥솔란 및 1,3-다이옥세판은 특히 바람직한 제1 공단량체이고, 1,3-다이옥솔란은 제1 공단량체로서 매우 특히 바람직하다.

[0102] 제1 공단량체 및 제2 공단량체와 함께 폼알데하이드 공급원의 반응에 의해 얻어질 수 있는 POM 중합체도 마찬가지로 적합하다. 제2 공단량체를 첨가하면, 특히, POM 삼원 중합체를 제조할 수 있다.

[0103] 제2 공단량체는 바람직하게는 하기 화학식 (III)의 화합물 및 화학식 (IV)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0104] .

[0105] 상기 식에서,

[0106] Z는 화학 결합, (-O-) 기 및 (-O R^6 O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 R^6 는 비치환된 C_1-C_8 알칸다이일 및 C_3-C_8 사이클로알칸다이일로 이루어진 군으로부터 선택된다. 제2 공단량체는 또한 제1 공급원료, 제2 공급원료, 또는 제1 공급원료와 제2 공급원료 모두에서 추가 첨가제로서 사용될 수도 있다.

[0107] C_1-C_8 알칸다이일은 2개의 자유 원자와 1 내지 8의 탄소 원자수를 갖는 탄화수소이다. 본 발명에 따른 C_1-C_8

알칸다이드일은 분지형 또는 비분지형일 수 있다.

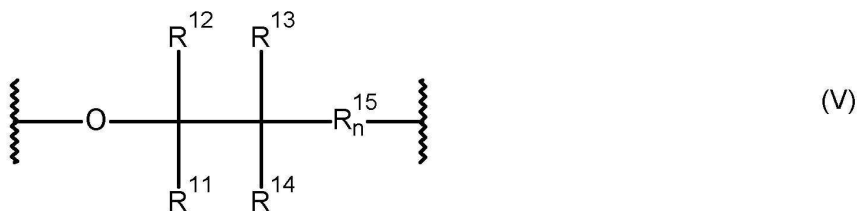
- [0108] C_3-C_8 사이클로알칸다이드일은 2개의 자유 원자가와 3 내지 8의 탄소 원자수를 갖는 고리형 탄화수소이다. 두 개의 자유 원자가, 고리형 성분과 선형 성분, 및 3 내지 8의 탄소 원자수를 갖는 탄화수소도 마찬가지로 상기 정의에 속한다.
- [0109] 제2 공단량체(b1c)의 바람직한 예는 에틸렌 다이글리시딜, 다이글리시딜 에터 및 글리시딜 화합물과 폼알데하이드, 다이옥산 또는 트라이옥산(2:1의 물비)으로부터 제조된 로부터 제조된 다이에터, 및 마찬가지로, 글리시딜 화합물(2 mol)과 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이올(1 mol)로부터 제조된 다이에터, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4 부탄다이올, 1,3 부탄다이올, 1,3 사이클로부탄다이올, 1,2 프로판다이올 및 1,4 사이클로헥산 다이올의 다이글리시딜 에터가 있다.
- [0110] 바람직한 실시양태에서, 성분(b1)은 적어도 50 mol%의 폼알데하이드 공급원, 0.01 내지 20 mol%의 적어도 하나의 제1 공단량체(b1b) 및 0 내지 20 mol%의 적어도 하나의 제2 공단량체(b1c)의 중합에 의해 제조되는 폴리옥시 메틸렌(POM) 공중합체이다.
- [0111] 특히 바람직한 실시양태에서, POM은 80 내지 99.98 mol%, 바람직하게는 88 내지 99 mol%의 폼알데하이드 공급원, 0.1 내지 10 mol%, 바람직하게는 0.5 내지 6 mol%의 적어도 하나의 제1 공단량체 및 0.1 내지 10 mol%, 바람직하게는 0.5 내지 6 mol%의 적어도 하나의 제2 공단량체의 중합에 의해 제조되는 POM 공중합체일 수 있다.
- [0112] 추가의 바람직한 실시양태에서, POM은 적어도 50 mol%의 폼알데하이드 공급원, 0.01 내지 20 mol%의 적어도 하나의 일반 화학식 (II)의 제1 공단량체 및 0 내지 20 mol%의 적어도 하나의, 화학식 (III)의 화합물 및 화학식 (IV)의 화합물의 이루어진 군으로부터 선택되는 제2 공단량체의 중합에 의해 제조되는 POM 공중합체일 수 있다.
- [0113] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, POM의 OH-말단 기의 적어도 일부는 캡핑된다(capped). OH-말단 기의 캡핑 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OH-말단 기는 에터화 또는 에스터화에 의해 캡핑될 수 있다.
- [0114] 공압출에 유용한 바람직한 POM 공중합체는 적어도 150℃, 바람직하게는 150 내지 200℃, 가장 바람직하게는 160 내지 180℃의 용융점을 갖는다. POM의 용융점은 DIN EN ISO 11357-3 (2013-04)에 따라 20 K/분의 가열 및 냉각 속도 및 약 8.5 mg의 샘플 중량으로 측정된다.
- [0115] 바람직한 POM 공중합체는 5,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 240,000 g/mol의 범위, 특히 바람직하게는 80,000 내지 220,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 M_w 을 갖는다.
- [0116] 바람직한 POM 공중합체는 바람직하게는 8,000 내지 85,000 g/mol 범위, 바람직하게는 9,000 내지 38,000 g/mol 범위의 수평균 분자량 M_n (하기 기재된 바와 같이 측정됨)을 갖는다.
- [0117] 공압출에 유용한 바람직한 POM 공중합체는 ISO 1133-1에 따라 190℃ 및 2.16 kg을 사용하여, 10 g/10분 이하, 바람직하게는 0.5 내지 8 g/10분, 가장 바람직하게는 1 내지 5 g/10분의 용융 유속(MFR)을 갖는다.
- [0118] 1.4 내지 14의 다분산도(M_w/M_n)를 갖는 POM 공중합체가 특히 바람직하며, M_w/M_n 은 2.1 내지 14 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0119] 중합체 및 POM의 분자량은 SEC 장치(크기 배제 크로마토그래피)에서 크기 배제 크로마토그래피를 통해 결정되었다. 상기 SEC 장치는 길이 5cm 및 직경 8mm의 예비 컬럼, 길이 30cm 및 직경 7.5mm의 두 번째 선형 컬럼의 분리 컬럼 조합으로 구성되었다. 두 컬럼의 분리 물질은 Polymer Laboratories의 PLHFIP 겔이었다. 사용된 검출기는 Agilent 1100의 시차 굴절계로 구성되었다. 헥사플루오로 아이소프로판올과 0.05% 칼륨 트라이플루오로 아세테이트로 구성된 혼합물을 용리액으로 사용하였다. 유속은 1 ml/분이었고, 컬럼 온도는 35℃이었다. 용리액 1 L당 시편 1.5 g 농도의 용액 60 마이크로리터를 주입하였다. 이러한 시편 용액은 Millipor Millex FG(기공폭 0.2 마이크로미터)를 통해 미리 여과한 것이다. 분자량 M 이 800 내지 2,220,000 g/mol인 PSS(Mainz, DE)의 좁은 분포 PMMA 표준을 교정에 사용하였다. 다분산 지수는 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 값으로 정의된다.
- [0120] 중량 평균 분자량(M_w) 및 수평균 분자량(M_n)의 측정은 일반적으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 수행된다. GPC는 또한 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로도 공지되어 있다.
- [0121] POM의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

- [0122] 폴리올레핀
- [0123] 결합체는 보통 2 내지 35 중량%의 폴리올레핀(또한 본원에서 "PE"로도 지칭됨)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합체는 결합체의 총량을 기준으로 3 내지 20 중량%의 폴리올레핀, 특히 바람직하게는 4 내지 15 중량%의 폴리올레핀을 포함한다.
- [0124] 본 발명에 따르면, 폴리올레핀은 적어도 하나의 폴리올레핀이다. 본 발명 내에서 "적어도 하나의 폴리올레핀"은 정확하게 하나의 폴리올레핀 및 또한 둘 이상의 폴리올레핀의 혼합물을 의미한다.
- [0125] 폴리올레핀 공중합체는 그 자체로 공지되어 있으며 상업적으로 입수가능하다. 이는 C_2-C_8 알켄 단량체의 중합에 의해, 바람직하게는 C_2-C_4 알켄 단량체의 중합에 의해 제조된다.
- [0126] 본 발명의 맥락 내에서, C_2-C_8 알켄은 2 내지 8개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합($C=C$ 이중 결합)을 갖는 비치환된 또는 적어도 단일치환된 탄화수소를 의미한다. "적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합"은 정확히 1개의 탄소-탄소 이중 결합 및 또한 2개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다.
- [0127] 즉, C_2-C_8 알켄은 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소가 불포화임을 의미한다. 탄화수소는 분지형 또는 비분지형일 수 있다. 하나의 $C=C$ -이중 결합을 갖는 C_2-C_8 알켄의 예는 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 2 메틸-프로펜(= 아이소부틸렌), 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센 및 4-메틸-1-펜텐이 있다. 2개 이상의 $C=C$ 이중 결합을 갖는 C_2-C_8 알켄의 예는 알렌, 1,3-부타다이엔, 1,4-펜타다이엔, 1,3-펜타다이엔, 2-메틸-1,3-부타다이엔(= 아이소프렌)이 있다.
- [0128] C_2-C_8 알켄은 하나의 $C=C$ 이중 결합을 갖고, 이러한 단량체로부터 제조된 폴리올레핀은 선형이다. 1개 초과이 이중 결합이 C_2-C_8 알켄에 존재하는 경우, 이러한 단량체로부터 제조된 폴리올레핀은 가교될 수 있다. 선형 폴리올레핀이 바람직하다.
- [0129] 폴리올레핀을 제조하는 동안 상이한 C_2-C_8 알켄 단량체를 사용하여 제조된 폴리올레핀 공중합체를 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0130] 바람직하게는, 폴리올레핀은 폴리메틸펜텐, 폴리-1-부텐, 폴리아이소부틸렌, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체가 특히 바람직하며, 또한 당업자에게 공지되어 있고 상업적으로 입수가능하다.
- [0131] 폴리올레핀은 당업자에게 공지된 임의의 중합 방법, 바람직하게는 자유 라디칼 중합, 예를 들어 유화, 비드, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. 가능한 개시제는 단량체 및 중합 유형에 따라 퍼옥시 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제일 수 있으며, 개시제의 양은 일반적으로 단량체를 기준으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위이다.
- [0132] 추가 중합체
- [0133] 결합체는 추가로 1 내지 25 중량%의 추가 중합체를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 결합체는 결합체의 총량을 기준으로 2 내지 20 중량%의 추가 중합체, 특히 바람직하게는 4 내지 16 중량%의 추가 중합체를 포함한다.
- [0134] 본 발명에 따른 추가 중합체는 적어도 하나의 추가 중합체이다. 본 발명 내에서 "적어도 하나의 추가 중합체"는 정확하게 하나의 추가 중합체 및 또한 둘 이상의 추가 중합체의 혼합물을 의미한다.
- [0135] 이미 상기 언급된 바와 같이, 적어도 하나의 추가 중합체는 폴리옥시메틸렌, 폴리올레핀 및 하기 기재되는 분산제와는 상이하다.
- [0136] 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 추가 중합체는 바람직하게는 폴리에터, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리아마이드, 비닐 방향족 중합체, 폴리(비닐 에스터), 폴리(비닐 에터), 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0137] 바람직하게는, 추가 중합체는 폴리(C_2-C_6 알킬렌 옥사이드), 지방족 폴리우레탄, 지방족 가교되지 않은 에폭사이드, 지방족 폴리아마이드, 비닐 방향족 중합체, 지방족 C_1-C_8 카복실 산의 폴리(비닐 에스터), C_1-C_8 알킬 비닐

에터의 폴리(비닐 에터), C₁-C₈ 알킬의 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0138] 바람직한 추가 중합체는 하기에 더욱 상세히 기재된다.

[0139] 폴리에터는 하기 화학식 (V)의 반복 단위를 포함한다:



[0140]

[0141] 상기 식에서,

[0142] R¹¹ 내지 R¹⁴은 각각 서로 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬 및 할로젠-치환된 C₁-C₄ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0143] R¹⁵은 화학 결합, (-CR^{15a}R^{15b}-) 기 및 (-CR^{15a}R^{15b}O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0144] 이때 R^{15a} 및 R^{15b}는 각각 서로 독립적으로 H 및 비치환된 또는 적어도 단일치환된 C₁-C₄ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 치환기는 F, Cl, Br, OH and C₁-C₄ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0145] n은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0146] n이 0인 경우, R¹⁵은 인접한 탄소 원자와 산소 원자 사이 화학 결합이다. R¹⁵이 (-CR^{15a}R^{15b}O-) 기인 경우, (-CR^{15a}R^{15b}O-) 기의 산소 원자(O)는 화학식 (V)의 산소 원자(O)가 아닌 화학식 (V)의 또 다른 탄소 원자(C)에 대해 결합된다. 달리 말하면, 화학식 (V)는 퍼옥사이드 화합물을 포함하지 않는다. 화학식 (VI)의 경우도 마찬가지이다.

[0147] 통상적인 폴리에터, 뿐만 아니라 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0148] 본 발명에 따른 바람직한 폴리에터는, 예를 들어, 폴리(알킬렌 글리콜)이며, 또한 폴리(알킬렌 옥사이드)으로서 공지되어 있다.

[0149] 폴리알킬렌 산화물 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 이는 일반적으로 물과 2가 또는 다가 알코올과 고리형 에터, 즉, 일반식(VI)의 알킬렌 산화물의 상호작용에 의해 합성된다. 이러한 반응은 산성 또는 염기성 촉매에 의해 촉매화된다. 이 반응은 일반식(VI)의 고리형 에터의 소위 개환 중합이다.



[0150]

[0151] 상기 식에서,

[0152] R¹¹ 내지 R¹⁵은 상기 화학식 (V)에 정의된 의미와 동일한 의미를 갖는다.

[0153] 본 발명에 따른 바람직한 폴리(알킬렌 옥사이드)는 고리에 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 일반 화학식 (VI)이 단량체로부터 유래된다. 달리 말하면, 바람직하게는, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 폴리(C₂-C₆ 알킬렌

옥사이드)이다. 1,3-다이옥솔란, 1,3-다이옥세판 및 테트라하이드로푸란(IUPAC-명칭: 옥솔란)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유래되는 폴리(알킬렌 옥사이드)가 특히 바람직하다. 달리 말하면, 특히 바람직하게는, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥세판 및 폴리테트라하이드로푸란으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0154] 하나의 실시양태에서, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 OH-말단 기를 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 폴리(알킬렌 옥사이드)의 OH-말단 기의 적어도 일부는 캡핑될 수 있다. OH-말단 기의 캡핑 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OH-말단 기는 에터화 또는 에스터화에 의해 캡핑될 수 있다.

[0155] 폴리(알킬렌 옥사이드)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 100,000 g/mol의 범위, 특히 바람직하게는 1 200 내지 80,000 g/mol의 범위, 더욱 바람직하게는 1 500 내지 50,000 g/mol의 범위이다.

[0156] 폴리우레탄은 카바메이트 단위를 갖는 중합체이다. 폴리우레탄, 뿐만 아니라 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0157] 본 발명 내에서는 지방족 폴리우레탄이 바람직하다. 이는 예를 들어 지방족 폴리아이소시아네이트 및 지방족 폴리하이드록시 화합물의 중첩가에 의해 제조될 수 있다. 폴리아이소시아네이트 가운데, 하기 일반 화학식 (VII)의 다이아이소시아네이트가 바람직하다:



[0158]

[0159] 상기 식에서,

[0160] R^7 은 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알칸다이일 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알칸다이일이고, 이때 치환기는 F, Cl, Br 및 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0161] 바람직하게는 R^7 은 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알칸다이일 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 사이클로알칸다이일이다.

[0162] $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알칸다이일은 2개의 자유 원자가와 1 내지 20의 탄소 원자수를 갖는 탄화수소이다. 본 발명에 따른 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알칸다이일은 분지형 또는 비분지형일 수 있다.

[0163] 본 발명의 맥락 내에서, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알칸다이일과 같은 정의는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알칸다이일을 의미한다. $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알칸다이일은 2개의 자유 원자가와 4 내지 20의 탄소 원자수를 갖는 고리형 탄화수소이다. 두 개의 자유 원자가, 고리형 성분과 선형 성분, 및 4 내지 20의 탄소 원자수를 갖는 탄화수소도 마찬가지로 상기 정의에 속한다.

[0164] 바람직한 다이아이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 2,4,4 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,2-다이아이소시아네이트메틸 사이클로헥산, 1,4-다이아이소시아네이트메틸 사이클로헥산 및 아이소포론 다이아이소시아네이트(IUPAC-명칭: 5-아이소시아네이트-1-(아이소시아네이트메틸)-1,3,3-트라이메틸사이클로헥산)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0165] 다이아이소시아네이트는 또한 올리고머, 예를 들어 이량체 또는 삼량체 형태로 사용될 수 있다. 폴리아이소시아네이트 대신에, 또한 언급된 아이소시아네이트로부터, 예를 들어 페놀 또는 카프로락탐의 첨가 반응에 의해 수득되는 종래의 차단된 폴리아이소시아네이트를 사용하는 것이 가능하다.

[0166] 지방족 폴리우레탄의 제조에 적합한 폴리하이드록시 화합물은, 예를 들어, 폴리에스터, 폴리에터, 폴리에스터 또는 폴리아세탈 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0167] 폴리우레탄의 제조에 적합한 사슬 연장제는 저분자량 폴리올, 특히 다이올 및 폴리아민, 특히 다이아민 또는 물이 있다.

[0168] 폴리우레탄은 바람직하게는 열가소성이므로 바람직하게는 본질적으로 가교결합되어있지 않으며, 즉, 이는 상당한 분해 징후 없이 반복적으로 용융될 수 있다. 이들의 감소된 비점도는 다이메틸폼아미드 및 30°C에서 측정 시 0.5 내지 3 dI/g, 바람직하게는 1 내지 2 dI/g이다.

[0169] 폴리에폭사이드는 적어도 2개의 에폭사이드 기를 포함한다. 에폭사이드 기는 또한 글리시딜 또는 옥시란 기로도 공지되어 있다. "적어도 2개의 에폭사이드 기"는 정확하게 2개의 에폭사이드 기 및 3개 이상의 에폭사이드 기를

또한 의미한다.

- [0170] 폴리에폭사이드 및 이의 제조는 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 폴리에폭사이드는 에피클로로하이드린 (IUPAC-명칭: 클로르메틸옥시란) 및 다이올, 폴리올 또는 다이카복실산의 반응에 의해 제조된다. 이러한 방식으로 제조된 폴리에폭사이드는 에폭사이드 말단 기를 갖는 폴리에터이다.
- [0171] 폴리에폭사이드를 제조하는 또 다른 가능성은 글리시딜(메트)아크릴레이트 (IUPAC-명칭: 옥시란-2-일메틸-2-메틸프로프-2-에노에이트)와 폴리올레핀 또는 폴리아크릴레이트의 반응이다. 이는 에폭시 말단 기를 갖는 폴리올레핀 또는 폴리아크릴레이트를 생성한다.
- [0172] 바람직하게는, 지방족 가교되지 않은 폴리에폭사이드가 사용된다. 에피클로로하이드린과 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-프로판(비스페놀 A)의 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0173] 성분 (b3)(적어도 하나의 추가 중합체(FP))는 또한 폴리아마이드를 포함할 수 있다. 지방족 폴리아미드가 바람직하다.
- [0174] 적합한 폴리아미드의 고유 점도는 일반적으로 150 내지 350 ml/g, 바람직하게는 180 내지 275 ml/g이다. 고유 점도는 ISO 307에 따라 25℃에서 96 중량% 황산에 용해된 폴리아미드 0.5 중량% 용액에서 결정된다.
- [0175] 바람직한 폴리아미드는 반결정성 또는 비결정성 폴리아미드이다.
- [0176] 성분 (b3)으로서 적합한 폴리아미드의 예는 7 내지 13개의 고리 구성원을 갖는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드이다. 다른 적합한 폴리아미드는 다이카복실산과 다이아민의 반응을 통해 수득되는 것들이다.
- [0177] 락탐으로부터 유래된 폴리아미드에 대해 언급될 수 있는 예는 폴리카프로락탐, 폴리카프틸로락탐 및/또는 폴리카우로락탐으로부터 유래된 폴리아미드이다.
- [0178] 다이카복실산과 다이아민으로부터 수득가능한 폴리아미드가 사용되는 경우, 사용될 수 있는 다이카복실산은 6 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸다이크복실산이다. 방향족 다이카복실산이 또한 적합하다.
- [0179] 다이카복실산으로서 본원에 언급될 수 있는 예로는 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸다이크복실산, 및 또한 테레프탈산 및/또는 아이소프탈산이 있다.
- [0180] 적합한 다이아민의 예는 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알칸다디아민, 특히 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알칸 다이아민, 또한 방향족 다이아민, 예를 들어 m-자일틸렌다이아민, 다이(4-아미노페닐)메탄, 다이(4-아미노사이클로헥실)메탄, 2,2-다이(4-아미노페닐)프로판, 2,2-다이(4-아미노사이클로헥실)-프로판 및 1,5-다이아미노-2-메틸펜탄이 있다.
- [0181] 다른 적합한 폴리아미드는 상기 언급되고 하기에 언급되는 둘 이상의 단량체의 공중합, 및 임의의 원하는 혼합 비율의 복수의 폴리아미드의 혼합물을 통해 수득할 수 있는 것들이다.
- [0182] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리헥사메틸렌-세바카미드 및 폴리카프로락탐, 특히 카프로락탐 단위의 비율이 75 내지 95 중량%인 나일론 6/6,6이다.
- [0183] 나일론 6과 다른 폴리아미드, 특히 나일론 6/6,6(PA 6/66)과의 혼합물이 특히 바람직하고, 80 내지 50 중량%의 PA 6 및 20 내지 50 중량%의 PA 6/66의 혼합물이 특히 바람직하며, 이때 PA 6/66은 혼합물 내 PA 6/66의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 중량%의 카프로락탐 단위를 포함한다.
- [0184] 하기 비-배타적 목록은 상기 언급한 폴리아미드, 기타 적합한 폴리아미드 및 포함된 단량체를 포함한다.
- [0185] AB 중합체:
- [0186] PA 4 : 피롤리돈
- [0187] PA 6 : 카프로락탐
- [0188] PA 7 : 에탄올락탐
- [0189] PA 8 : 카프틸로락탐
- [0190] PA 9 : 9-아미노넵타르콘산

- [0191] PA 11 : 11-아미노운데칸산
- [0192] PA 12 : 라우로락탐
- [0193] AA/BB 중합체:
- [0194] PA 46 : 테트라메틸렌다이아민, 아디프산
- [0195] PA 66 : 헥사메틸렌다이아민, 아디프산
- [0196] PA 69 : 헥사메틸렌다이아민, 아젤라산
- [0197] PA 610 : 헥사메틸렌다이아민, 세바스산
- [0198] PA 612 : 헥사메틸렌다이아민, 데칸다이카복실산
- [0199] PA 613 : 헥사메틸렌다이아민, 운데칸다이카복실산
- [0200] PA 1212 : 1,12-도데칸다이아민, 데칸다이카복실산
- [0201] PA 1313 : 1,13-다이아미노트라이데칸, 운데칸다이카복실산
- [0202] PA 6T : 헥사메틸렌다이아민, 테레프탈산
- [0203] PA MXD6 : m-자일렌렌다이아민, 아디프산
- [0204] PA 6I : 헥사메틸렌다이아민, 아이소프탈산
- [0205] PA 6-3-T : 트라이메틸헥사메틸렌다이아민, 테레프탈산
- [0206] PA 6/6T : (PA 6 및 PA 6T 참조)
- [0207] PA 6/66 : (PA 6 및 PA 66 참조)
- [0208] PA 6/12 : (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0209] PA 66/6/610 : (PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
- [0210] PA 61/6T : (PA 6I 및 PA 6T 참조)
- [0211] PA PACM 6 : 다이아미노다이사이클로헥실메탄, 아디프산
- [0212] PA PACM 12 : 다이아미노다이사이클로헥실메탄, 라우로락탐
- [0213] PA 61/6T/PACM : PA 6I/6T + 다이아미노다이사이클로헥실메탄
- [0214] PA 12/MACMI : 라우로락탐, 다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄, 아이소프탈산
- [0215] PA 12/MACMT : 라우로락탐, 다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0216] PA PDA-T : 페닐렌다이아민, 테레프탈산
- [0217] 바람직한 폴리아미드는 PA 6, PA 66 및 PA PACM 6이다.
- [0218] 비닐 방향족 중합체는 단량체 단위로서 비치환된 또는 적어도 단일치환된 스티렌을 갖는 폴리올레핀이다. 적합한 치환기는, 예를 들어, C₁-C₆ 알킬, F, Cl, Br 및 OH이다. 바람직한 비닐 방향족 중합체는 폴리스타이렌, 폴리- α 메틸스티렌 및 이들의 공중합체와 아크릴 에스터, 아크릴로나이트릴 및 메타크릴로나이트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 최대 30 중량%의 공단량체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0219] 비닐 방향족 중합체는 상업적으로 입수가 가능하며 당업자에게 공지되어 있다. 상기 중합체의 제조는 또한 당업자에게 공지되어 있다.
- [0220] 바람직하게는, 비닐 방향족 중합체는 자유 라디칼 중합, 예를 들어 유화, 비드, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조된다. 가능한 개시제는 단량체 및 중합 유형에 따라 퍼옥사이드 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제이며, 개시제의 양은 일반적으로 단량체를 기준으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위이다.
- [0221] 폴리(비닐 에스터) 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 폴리(비닐 에스터)는 바람직하게는 비닐 에

스터의 중합에 의해 제조된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 비닐 에스터는 지방족 C_1-C_6 카복실산의 비닐 에스터이다. 바람직한 단량체는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트이다. 이러한 단량체는 폴리(비닐 아세테이트) 및 폴리(비닐 프로피오네이트) 중합체를 형성한다.

[0222] 폴리(비닐 에터)는 비닐 에터 단량체의 중합에 의해 제조된다. 폴리(비닐 에터) 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 바람직한 실시양태에서, 비닐 에터는 지방족 C_1-C_8 알킬 에터의 비닐 에터이다. 바람직한 단량체는 메틸 비닐 에터 및 에틸 비닐 에터이며, 중합 동안 폴리(메틸 비닐 에터) 및 폴리(에틸 비닐 에터)를 형성한다.

[0223] 바람직하게는, 폴리(비닐 에터)는 자유 라디칼 중합, 예를 들어 유화, 비드, 용액, 현탁액 또는 벌크 중합에 의해 제조된다. 가능한 개시제는 단량체 및 중합 유형에 따라 퍼옥사이드 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제이며, 개시제의 양은 일반적으로 단량체를 기준으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위이다.

[0224] 본 발명 내에서 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트) 및 이들의 공중합체를 포함한다. 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 하기 화학식 (VIII)의 단량체로부터 유래된 단위를 포함한다:



[0225]

[0226] 상기 식에서,

[0227] R^8 은 H 및 C_1-C_8 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고

[0228] R^9 은 화학식 (IX)의 라디칼이고,



[0229]

[0230] 상기 식에서,

[0231] R^{10} 은 C_1-C_{14} 알킬이다.

[0232] 바람직하게는, R^8 은 C_1-C_4 -알킬이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 R^8 은 H 또는 메틸이다. 바람직하게는, R^{10} 은 C_1-C_8 -알킬이고, 특히 바람직하게는, R^{10} 은 메틸 또는 에틸이다.

[0233] 화학식 (VIII)의 R^8 이 H이고 R^9 이 화학식 (IX)의 라디칼이고 화학식 (IX)의 R^{10} 이 메틸인 경우, 화학식 (VIII)의 단량체는 메틸 아크릴레이트이다.

[0234] 화학식 (VIII)의 R^8 이 H이고 R^9 이 화학식 (IX)의 라디칼이고 화학식 (IX)의 R^{10} 이 에틸인 경우, 화학식 (VIII)의 단량체는 에틸 아크릴레이트이다.

[0235] 화학식 (VIII)의 R^8 이 메틸이고 R^9 이 화학식 (IX)의 라디칼인 경우, 화학식 (VIII)의 단량체는 메타크릴 에스터이다.

[0236] 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 단량체로서 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 메타크릴 에스터, 특히 바람직하게는 70 내지 100 중량%의 메타크릴 에스터, 더욱 바람직하게는 80 내지 100 중량%의 메타크릴 에스터를 포함

하며, 상기 각각은 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)의 총량을 기준으로 한다.

- [0237] 또 다른 바람직한 실시양태에, 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 단량체로서 20 내지 100 중량%의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물, 특히 바람직하게는 50 내지 100 중량%의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 상기 각각은 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0238] 당업자는 성분 (b1), (b2) 및 (b3)의 제조를 위해 상기 기재된 단량체가 중합 반응 동안 이의 구조 변화를 겪을 수 있다는 것을 알고 있다. 결과적으로, 중합체의 구성 단위는 중합체가 유래되는 단량체와 동일하지 않다. 그러나, 당업자는 어떤 단량체가 중합체의 구성 단위에 해당하는지 알고 있다.
- [0239] 사출 성형에 의한 배합 또는 가공 조건 하에서는 성분(b1), 폴리옥시메틸렌(POM) 및 성분(b3), 하나 이상의 추가 중합체(FP) 사이에서 아세탈 교환이 사실상 발생하지 않으며, 즉, 공단량체 단위의 교환이 사실상 발생하지 않는다.
- [0240] 융합된 필라멘트 제조 공정에 특히 유용한 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 적어도 하나의 추가 중합체(FP)는 폴리에터, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리아마이드, 비닐 방향족 중합체, 폴리(비닐 에스터), 폴리(비닐 에터), 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0241] 첨가제
- [0242] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 공급원료는 0 내지 5부피%의 분산제를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 혼합물은, 각각 혼합물의 총 부피를 기준으로 0.05 내지 3부피%의 분산제, 특히 바람직하게는 0.1 내지 3부피%의 분산제를 포함한다.
- [0243] 분산제로서 하나 이상의 분산제가 사용될 수 있다.
- [0244] 유용한 분산제는 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 예로는 200 내지 600 g/mol 스테아르산의 저분자량을 갖는 올리고머 폴리에틸렌 옥사이드, 스테아르아미드, 하이드록시스테아르산, 지방 알코올, 지방 알코올 설포네이트 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체, 또한 특히 바람직하게는 지방산 에스터이다.
- [0245] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 공급원료는 폴리소르베이트와 같은 기타 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0246] PTL-형성
- [0247] 본 발명에 따르면, PTL은 하기 단계를 수행하여 형성된다.
- [0248] 제1 단계에서, 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료 및 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료가 제공된다. 본원에서, 제1 및 제2 공급원료는 40 내지 70 부피%의 금속 분말 함량을 갖고, 제1 공급원료는, 제2 공급원료의 입자 대비, 더 작은 평균 입자 크기 또는 더 높은 금속 분말 함량 중 하나, 또는 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 다를 갖는 금속 입자를 갖는다.
- [0249] 제2 단계에서, 제1 및 제2 공급원료는 공압출되어 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형 그린 바디를 형성한다. 상기 공압출 단계에서, 제2 층은 상기 제1 및 제2 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로 연결된다.
- [0250] 제2 단계 다음에는 필름형 그린 바디를 롤링 또는 캘린더링에 의해 추가로 후처리하는 선택적 단계가 이어질 수 있다.
- [0251] 마지막으로, 필름형 그린 바디는 탈지, 바람직하게는 촉매적으로 탈지되어 브라운 바디를 형성한 후, 상기 브라운 바디를 비-산화성 분위기 또는 진공, 바람직하게는 10^{-4} mbar 하에서 700 내지 1,300°C의 온도에서 소결하여 다공성 수송층을 형성한다.
- [0252] 하나의 실시양태는 다층의(multilayered) 다공성 수송층(porous transport layer)을 제조하는 방법으로서,
- [0253] (a) 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료를 제공하는 단계, 및 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료를 제공하는 단계로서,
- [0254] 이때 제1 및 제2 공급원료는 40 내지 70 부피%의 금속 분말 함량을 갖고;

- [0255] 제1 공급원료는, 제2 공급원료 대비
- [0256] (i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,
- [0257] (ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는
- [0258] (iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두
- [0259] 를 갖는, 단계;
- [0260] (b) 제1 및 제2 공급원료를 공압출하여 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형 그린 바디를 형성하는 단계로서, 제2 층이 상기 제1 중합체 결합제 및 상기 제2 중합체 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로 연결되는 단계;
- [0261] (c) 임의적으로 롤링 또는 캘린더링에 의해 상기 필름형 그린 바디를 평활화하는 단계;
- [0262] (d) 상기 필름형 그린 바디를 탈지하여 브라운 바디를 형성하는 단계;
- [0263] (f) 상기 브라운 바디를 비-산화성 분위기 또는 진공 하에 700 내지 1,100℃의 온도에서 소결하여 다공성 수송층을 형성하는 단계
- [0264] 를 포함하는 방법이다.
- [0265] 특히 바람직한 실시양태는 다층의 다공성 수송층을 제조하는 방법으로서,
- [0266] (a) 제1 금속 입자 및 제1 중합체 결합제를 포함하는 제1 공급원료를 제공하는 단계 및 제2 금속 입자 및 제2 중합체 결합제를 포함하는 제2 공급원료를 제공하는 단계로서,
- [0267] 이때 제1 및 제2 공급원료는 40 내지 70 부피%의 금속 분말 함량을 갖고;
- [0268] 제1 공급원료는, 제2 공급원료 대비
- [0269] (i) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자,
- [0270] (ii) 더 높은 금속 분말 함량, 또는
- [0271] (iii) 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 금속 입자 및 더 높은 금속 분말 함량 둘 모두
- [0272] 를 갖는, 단계;
- [0273] (b) 제1 및 제2 공급원료를 공압출하여 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형 그린 바디를 형성하는 단계로서, 제2 층이 상기 제1 중합체 결합제 및 상기 제2 중합체 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로(materially) 연결되는 단계;
- [0274] (c) 임의적으로 롤링 또는 캘린더링에 의해 상기 필름형 그린 바디를 평활화하는 단계;
- [0275] (d) 상기 필름형 그린 바디를 탈지하여 브라운 바디를 형성하는 단계; 및
- [0276] (f) 상기 브라운 바디를 비-산화성 분위기 또는 진공 하에 700 내지 1,100℃의 온도에서 소결하여 다공성 수송층을 형성하는 단계
- [0277] 를 포함하고;
- [0278] 이때 제1 공급원료 및 제2 공급원료는 어떠한 용매도 포함하지 않고,
- [0279] 제1 공급원료 및 제2 공급원료는 ISO 1133에 따라 190℃ 및 21.6 kg에서 50 내지 700 g/10분의 용융 유속을 갖고,
- [0280] 제1 중합체 결합제, 제2 중합체 결합제, 또는 제1 및 제2 중합체 결합제 둘 모두는 ISO 1133-1에 따라 190℃ 및 2.16 kg에서 1 내지 5 g/10분의 용융 유속을 갖고;
- [0281] 제1 중합체 결합제, 제2 중합체 결합제, 또는 제1 및 제2 중합체 결합제 둘 모두는
- [0282] (i) 35 내지 55 부피%의 폴리옥시메틸렌;
- [0283] (ii) 2 내지 10 부피%의 폴리올레핀;

- [0284] (iii) 임의적으로 3 내지 10 부피%의 추가 중합체; 및
- [0285] (iv) 임의적으로 0.5 내지 5 부피%의 분산제
- [0286] 를 포함한다.
- [0287] 공급원료 제조
- [0288] 단계 (a)의 공급원료는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는 공급원료는 결합제를 용융시키고 금속 분말을 혼합함으로써 생성된다. 예를 들어, 결합제는 바람직하게는 150 내지 220℃, 특히 170 내지 200℃의 온도에서 이축 압출기에서 용융될 수 있다. 이어서, 금속 분말은 동일한 범위의 온도에서 결합제의 용융 스트림에 필요한 양만큼 계량된다. 대안적으로, 결합제는 바람직하게는 150 내지 220℃, 특히 170 내지 200℃의 온도에서 시그마-니더 압출기(sigma-kneader extruder)에서 용융될 수 있다. 이어서, 금속 분말은 동일한 범위의 온도에서 결합제의 용융 스트림에 필요한 양만큼 계량된다.
- [0289] 바람직하게는 제1 공급원료 및 제2 공급원료는 어떠한 용매도 포함하지 않는다.
- [0290] 또한, 전체 배합 라인, 즉 호퍼, 투입 장치, 이축 압출기, 제립기 등이 바람직하게는 폐쇄형 시스템으로 설정될 수 있는데, 이는 일반적으로 분말상 티타늄 또는 분말상 금속 분말의 안전 취급을 향상시키기 위해 불활성 캐이스로 플러싱될 수 있다.
- [0291] 기공 크기 분포를 결정하는 결합제 매트릭스 내부의 금속 분말의 분포 및 분산 혼합은 당업자에게 공지된 방식으로 설계될 수 있는 스크류 설계를 적용함으로써 영향을 받을 수 있다.
- [0292] 배합 과정에서 결합제가 용융되고, 추가로 혼합/균질화가 진행된다. 분배 및 분산 혼합은 공정 설계에 따라 조정될 수 있다. 맞춤형 축 설계는 당업자에게 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 용융 스트랜드는 다이 헤드를 통해 압출되어 과립화되고 추가로 냉각된다.
- [0293] 공급원료를 용융시키고 추가로 균질화하기 위해 혼련기, 유성 압출기, 이축 압출기 등과 같은 임의의 배합 방법을 사용할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- [0294] 바람직한 실시양태에서, 좁은 단일 또는 이중 모드 기공 크기 분포가 얻어지는 이축 압출기가 주요 배합 방법으로 사용된다. 이러한 방식으로 PTL의 산소 수송 특성이 개선되고 압력 강하가 감소되어 PTL을 통한 물 수송이 향상된다.
- [0295] 공압출
- [0296] 본 발명에 따르면, 제1 및 제2 공급원료는 단계 (b)에서 공압출되어 제1 층 및 제2 층을 포함하는 필름형 그린 바디를 형성하는 단계로서, 제2 층이 상기 제1 중합체 결합제 및 상기 제2 중합체 결합제의 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 제1 층에 물질적으로 연결된다.
- [0297] 공압출을 통해 가공이 단순화되고, 1단계 공정으로 2개 이상의 층상 PTL을 형성할 수 있다. 공압출은 이중층 또는 다층 PTL 내에서 다공성 및 기공 크기 분포의 구배를 초래하는데, 즉, PTL의 전이 상에서 불연속성이나 고다공성 영역의 생성 없이 제1 층의 더 작은 다공도 및 기공 크기에서 제2 층의 더 높은 다공도 및 기공 크기로 지속적으로 원활하게 전이된다. 이는 또한 제1 층, 제2 층 및 선택적으로 추가 층 사이의 경계면에서 내부 응력을 감소시킨다. 상기 모두는 산소-물 이동 거동을 개선하고, 기계적 특성을 개선하고, 최종 소결 PTL의 결합(예: 표면의 내부 균열, 범프 또는 뒤틀림 등)을 감소시킨다.
- [0298] 공압출은 전형적으로 각각의 공급원료를 공급하기 위한 각각의 단축 또는 이축 압출기를 갖춘 당업계에 공지된 종래의 캐스트 필름 (공)압출 기계를 사용하여 수행된다. 하나의 실시양태에서, 용융물은 다수의 조절 가능한 가열 구역을 갖는 0.1 내지 2 mm 범위의 간격을 갖는 평평한 다이를 통해 압출된다. 압출된 용융물은 롤러 시스템으로 공급되어 형태를 더욱 감소시키고 용융물을 냉각시키며, 최종적으로 필름형 성형체의 목표 최종 두께로 두께를 감소시킨다.
- [0299] 임의적으로, 제3, 제4 또는 그 이상의 층이 공압출되어 그린 바디를 수용하고 이후 3개, 4개 또는 그 이상의 층을 포함하는 PTL을 수용할 수 있다. 추가의 층(들)이 제1 또는 제2 층 상에 공압출될 수 있다. 이러한 층은 순서대로 구성되어야 하며, 가장 높은 다공성과 평균 기공 크기를 갖는 층이 양극판과 접촉하고, 더 낮은 다공성과 더 낮은 평균 기공 크기를 갖는 층이 흐르고, 마지막으로 가장 낮은 다공성 및 평균 기공 크기를 갖는 층으로 야기하는데, 이는 촉매층과 접촉하게 된다.

- [0300] 일부 POM 등급의 경우 결합체의 최대 허용 수분 함량이 전체 결합체를 기준으로 0.2 중량% 미만인지 확인하는 것이 유용할 수 있다. 필요한 경우, 사전 건조를 사용하여 수분 함량을 0.2 중량% 미만으로 줄일 수 있다. 예를 들어, 사전 건조는 약 100℃의 온도에서 약 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0301] 공압출의 경우, 용융 온도 175℃ 내지 220℃를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 과정을 거쳐, 3차원의 그린 바디가 생성된다.
- [0302] 공급원료는 전체 길이 L이 20 - 25 D이고 일정한 플라이트 피치가 약 1 D인 3구역 축을 사용하여 특히 유리하게 가공될 수 있다. 그러나, 짧은 압축 축을 사용할 수도 있다.
- [0303] 용융물의 응고와 냉각의 시간적, 국부적 차이로 인해 특히 층 두께가 얇을수록 응력이 발생할 수 있다. 이러한 응력은 후속 열처리를 통해 완화될 수 있다. 높은 치수 안정성이 요구되는 경우, 템퍼링(tempering) 단계가 요구될 수 있다. 템퍼링은 100 내지 150℃, 바람직하게는 110 내지 130℃의 온도의 공기 중, 액체 왁스 또는 오일 중에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 템퍼링 시간은 벽 두께 1 mm당 10분이 소요된다. 상기 단계는 탈지 오븐에서 탈지와 별도로 또는 동시에 수행할 수 있다.
- [0304] 재료의 사용을 최소화하기 위해서는 면 통과 저항물을 줄이고 다공성 수송층의 두께를 최대한 작게 유지해야 하며, 금속 분말과 결합체로 성형된 필름을 0.1 mm 내지 1 mm 두께, 바람직하게는 0.1 mm 내지 0.5 mm 두께로 설계하는 것이 유리하다. 여기서, 최소 층 두께는 금속 분말 분획의 최대 입자 크기 또는 체 크기에 의해 결정되며, 최대 입자 크기가 작을수록 필름의 층 두께도 작아질 수 있다.
- [0305] 예를 들어, PEM 전해조의 경우, 미세 다공성 층은 중합체 전해질 막 상에 배열된 촉매 층에 지지되는 것으로 예상된다. 양호한 전도성 표면 접촉을 보장하기 위해, 본 발명에 따른 방법의 추가 개발에 따르면, 촉매에 작용하는 것으로 예상되는 다공성 수송층의 측면 표면을 매끄럽게 하는 것이 고려되며, 따라서 필름형 그린 바디를 롤링하거나 캘린더링하여 미세한 층의 자유 표면을 형성한다.
- [0306] 바람직한 실시양태에서, 필름형 그린 바디의 두께는 0.1 내지 1 mm, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 mm이다.
- [0307] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 수 미터 길이의 필름형 그린 바디는 바람직하게는 취급, 보관 및 운반의 용이성을 위해 스폴 상으로 권취된다.
- [0308] 탈지
- [0309] 공압출 단계 다음에는 결합체의 적어도 일부가 3차원 그린 바디로부터 제거되는 탈지 단계가 이어진다. 결합체는 열적으로 또는 촉매적으로 제거된다. 촉매적 탈지가 바람직하다.
- [0310] 결합체의 적어도 일부를 제거하기 위해, 3차원 그린 바디는 바람직하게는 기체 산 포함 분위기로 처리된다. 적절한 공정은, 예를 들어, US 2009/0288739 및 US 5 145 900에 기재되어 있다. 본 발명에 따르면, 이러한 공정 단계는 바람직하게는 결합체의 용융 온도보다 낮은 온도에서 수행된다. 일반적으로 탈지 작업은 20 내지 150℃, 특히 바람직하게는 100 내지 140℃ 범위의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 탈지 단계는 0.1 내지 24시간, 특히 바람직하게는 0.5 내지 12시간, 가장 바람직하게는 0.5 내지 4시간 동안 수행된다.
- [0311] 필요한 처리 시간은 처리 온도와 처리 분위기의 산 농도, 및 3차원 물체의 크기와 두께에 따라 달라진다.
- [0312] 촉매 탈지 공정은 공압출된 성형체에 필요한 템퍼링 효과를 제공하여 온도와 중력을 통해 대형 그린 PTL을 더욱 평평하게 만든다. 이는 두께가 1 mm 미만인 필름 모양의 그린 바디에 특히 중요하다. 또한, 이러한 단계는 예를 들어, 운송, 보관 등의 과정에서 이전에 권취된 필름형 그린 바디를 스폴에서 올려 편평하게 만드는 데 도움이 된다.
- [0313] 촉매적 탈지는 탈지 반응 속도를 늦출 수 있는 가능성을 고유하게 제공하며, 이는 PTL 내에서, 0.1 mm 내지 2 mm의 간격을 가진 얇은 플랫폼 다이를 우회하고 최종 필름 두께 및/또는 후속 캘린더링을 조정하기 위한 롤러 시스템을 우회하는 고충진 폴리머 용융을 포함하는 얇은 플랫폼 시트 공압출로 인해 발생하는 피할 수 없는 내부 응력을 완화하는 데 바람직하다. 이외에도 다양한 공급원료 혼합물의 다양한 열적 특성으로 인한 응력이 사용된다.
- [0314] 탈지제에 적합한 산은, 예를 들어, 실온에서 기체이거나 처리 온도 이하에서 기화될 수 있는 무기산이다. 예는 수소 할라이드 및 질산이다. 수소 할라이드는 수소 플루오라이드, 수소 클로라이드, 수소 브로마이드 및 수소 아이오다이드이다. 적합한 유기산은, 대기압에서 130℃ 미만의 끓는점을 갖는 산, 예를 들어 폼산, 아세트산 또는 트라이플루오로아세트산 및 이들의 혼합물이다. 끓는점이 130℃를 초과하는 산, 예를 들어 메탄설폰산이, 낮

은 산 및/또는 물과의 혼합물로 투여할 때 탈지 단계에서 또한 활용할 수도 있다. 공정 단계 (III)에 바람직한 산은 질산, 물에 10 중량% 옥살산이 용해된 용액 또는 물에 50 부피%의 메탄황산이 혼합된 혼합물이다.

[0315] 게다가, BF_3 및 이의 무기 에터와의 부가물이 산으로서 사용될 수 있다.

[0316] 운반 가스가 사용되는 경우, 운반 가스는 일반적으로 산을 통과한 후 미리 산에 로딩된다. 이러한 방식으로 산이 로딩된 운반 가스는 탈지 작업이 수행되는 온도에 도달하게 된다. 이러한 온도는 산의 응축을 피하기 위해 로딩 온도보다 높은 것이 유리하다. 바람직하게는, 탈지 온도는 로딩 온도보다 1°C 이상, 특히 바람직하게는 5°C 이상, 가장 바람직하게는 10°C 이상 높다.

[0317] 계량 장치를 사용하여 산을 운반 가스에 혼합하고 산이 더 이상 응축될 수 없는 온도까지 가스 혼합물을 가열하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 온도는 산 및/또는 운반 가스의 승화 및/또는 기화 온도보다 적어도 1°C , 특히 바람직하게는 적어도 5°C , 가장 바람직하게는 적어도 10°C 높다.

[0318] 일반적으로 운반 가스는 촉매 탈지 단계의 반응 조건 하에서 불활성인 모든 가스이다. 본 발명에 따른 바람직한 운반 가스는 질소 또는 아르곤, 가장 바람직하게는 질소이다. 결합제 제거는 또한 감압 하에서 수행될 수도 있다.

[0319] 촉매적 탈지는 바람직하게는 결합제의 폴리옥시메틸렌(POM)이 POM의 총 중량을 기준으로 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 95 중량% 정도로 제거될 때까지 계속된다. 이는, 예를 들어, 체중 감소의 높이로 확인할 수 있다.

[0320] 촉매 탈지 단계의 온도에서 3차원 그린 바디에 포함된 금속 분말이 화학적 및/또는 물리적 반응을 겪을 수 있다는 것이 당업자에게 공지되어 있다. 특히, 금속 분말의 입자는 함께 융합될 수 있고, 고체 상태 상전이 및/또는 산성 분위기 또는 운반 가스와의 화학 반응을 겪을 수 있다.

[0321] 결합제의 경우도 마찬가지이다. 촉매 탈지 단계 동안 결합제의 조성이 바뀔 수 있다.

[0322] 소결

[0323] 그린 바디의 탈지 후에는 3차원 브라운 바디가 소결되는 소결 단계(f)가 이어진다.

[0324] 소결 후, 3차원 물체는 3차원 소결 바디이다. 3차원 소결 바디는 초기 금속 분말의 고형화된 형태를 포함하며 본질적으로 결합제가 없다.

[0325] 본 발명에 따른 "본질적으로 결합제가 없다"는 것은 3차원 소결 바디가 5 부피% 미만, 바람직하게는 2 부피% 미만, 특히 바람직하게는 0.5 부피% 미만, 가장 바람직하게는 0.01 부피% 미만의 결합제를 포함한다는 것을 의미한다.

[0326] 소결 공정 동안 금속 분말이 함께 소결되어 소결된 무기 분말을 얻는다는 것은 당업자에게 공지되어 있다. 또한, 소결 과정에서 금속 분말은 화학적 및/또는 물리적 반응을 겪을 수 있다. 결과적으로, 3차원 갈색체에 포함된 금속 분말은 일반적으로 3차원 소결 바디에 포함된 소결 무기 분말과는 상이하다.

[0327] 소결은 일반적으로 입자를 소결하기에 충분한 시간 동안 브라운 바디를 700 내지 $1,300^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열함으로써 수행될 수 있다.

[0328] 순수 티타늄 입자에 대한 바람직한 실시양태에서, 700 내지 $1,100^\circ\text{C}$, 바람직하게는 800 내지 980°C , 가장 바람직하게는 850 내지 950°C 의 소결 온도가 사용된다. 예를 들어, 동일한 소결 유지 시간에 940°C 대신 870°C 에서 PTL을 소결하여, 다공성이 약 15% 증가할 수 있다. 또한 평균 기공 크기 직경은 2 내지 $4\ \mu\text{m}$ 증가할 수 있다. 전체 PTL(2층 또는 3층 PTL)은 동일한 온도, 동일한 시간 동안 소결된다.

[0329] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 소결은 하기 온도 프로파일에 의해 수행된다:

[0330] i. 550 내지 650°C 의 온도에서 2 내지 $7^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 가열,

[0331] ii. 550 내지 650°C 의 온도에서 0.5 내지 1.5시간 동안 유지,

[0332] iii. 700 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2 내지 $7^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 가열,

[0333] iv. 700 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 0.5 내지 2시간 동안 유지,

[0334] v. 주위 온도까지 5 내지 $15^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 냉각.

- [0335] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 소결은 하기 온도 프로파일에 의해 수행될 수 있다:
- [0336] i. 550 내지 650℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,
- [0337] ii. 550 내지 650℃의 온도에서 0.5 내지 1.5시간 동안 유지,
- [0338] iii. 650 내지 800℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,
- [0339] iv. 800 내지 1,100℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,
- [0340] v. 800 내지 1,100℃의 온도에서 2 내지 5시간 동안 유지,
- [0341] vi. 주위 온도까지 5 내지 15℃/분의 속도로 냉각.
- [0342] 소결 단계는 대기압에서 아르곤, 질소, 수소, 분압 변형 또는 이들의 혼합물의 분위기를 사용하여 수행되는 것이 바람직하다. 감압 또는 진공을 사용하는 것도 가능하다. 진공 압력에서 티타늄 분말을 소결하는 경우 10^{-4} mbar 미만의 압력이 바람직하다.
- [0343] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 탈지 이후 및 소결 이전에, 공정 단계 (e)단계에서 수득된 3차원 브라운 바디는 바람직하게는 0.1 내지 12시간, 특히 바람직하게는 0.3 내지 6시간 동안, 바람직하게는 250 내지 700℃, 특히 바람직하게는 250 내지 600℃의 온도에서 가열되어 잔류 결합제를 완전히 제거할 수 있다.
- [0344] 대안적으로 또는 추가적으로, 매끄럽게 하기 위해, 바람직하게는 에칭(etching)을 통해 이러한 표면을 화학적으로 거칠게 만드는 것이 유리할 수 있다. 특히, 표면이 촉매층에 닿을 때 표면 영역의 다공성뿐만 아니라 밀접한 전기 전도성 접촉이 이를 통해 보장된다. 티타늄으로 형성된 다공성 수송층의 경우, 이러한 산세(pickling) 공정은 예를 들어 황산 처리를 통해 영향을 받을 수 있다.
- [0345] 대안적으로 또는 추가적으로, 최종 PTL은, 예를 들어, 문헌[Journal of Applied Electrochemistry (2018) 48:713-723]에 기재된 염산으로 후처리하여 표면 처리될 수 있다. 이러한 경우 HCl이 TiO_2 함량을 감소시켜, PTL의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 이는 PTL 효율성과 내구성을 긍정적으로 반영한다.
- [0346] PTL
- [0347] 본 발명의 공정은, 서로 상이한 다공성을 갖는 적어도 두 개의 층을, 임의의 불연속성 없이, 특히 PTL의 2개의 층 사이의 전이 상에서 고도의 다공성 밴드 없이 포함하는 PTL을 제공한다. 본 발명에 따른 방법은 전기화학 전지, 예를 들어 배터리, 연료 전지 또는 전해조용 다공성 수송층을 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0348] 최종 PTL의 층(들)의 다공성은 금속 분말 로딩 정도(제형) 및/또는 소결 온도를 변경함으로써 달라질 수 있다. 일반적으로, 실시양태가 더 높은 밀도로 소결됨에 따라 더 높은 소결 온도는 다공성과 평균 기공 크기 직경을 감소시킨다. 다공성은 부피 침입 수은 다공도 측정법, 압력 차이 방법, 유체 포화 또는 광학 방법으로 측정할 수 있다. 바람직하게는, 다공도는 DIN 66133에 따라 부피 침입 수은 다공도 측정법에 의해 측정된다.
- [0349] 이미 상기 기재된 바와 같이, 기공 크기는 주로 분말의 입자 크기 및/또는 결합제/분말 비율을 변경하여 제어된다.
- [0350] 기공 크기 및 기공 크기 분포는, DIN 66133에 따라 수은 부피 침입 다공도 측정법을 사용하거나, 또는 ISO 4003 및 ASTM E 1294에 따라 기포점 측정을 사용하여 측정될 수 있으며, 각각, 바람직하게는 ASTM 표준 F316에 따라 관통 기공의 기공 직경 및 PTL의 크기 분포를 결정하기 위해 모세관 유동 다공성 측정 기법에 의해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0351] 하나의 실시양태에서, (제1) 메조다공성 층은 촉매 층 측에서 약 5 μm 내지 약 14 μm 의 더 작은 기공 크기를 갖고; 분리판 측면의 (제2) 금속 다공성 층(기판)은 약 15 μm 내지 약 40 μm 의 기공 크기를 갖는다.
- [0352] 바람직한 실시양태에서, PTL은 30 내지 65 부피%의 전체 다공도를 나타낸다. 바람직하게는, 제1 층에서 30 내지 50 부피% 및 제2 층에서 40 내지 65 부피%의 비다공성(specific porosity)이 달성된다.
- [0353] 또 다른 바람직한 실시양태에서, PTL은 5 내지 40 μm 의 전체 기공 크기를 나타낸다.
- [0354] 바람직하게는, 특정 제1 층이 5 내지 14 μm , 제2 층 14 내지 40 μm 이다.
- [0355] 본 발명에 따른 이중층 또는 다층 필름을 공압출함으로써 하기를 나타내는 PTL이 생성될 수 있다:

- [0356] · 적어도 두 개의 공압출된 층 사이의 경계면에 걸친 다공성 구매;
- [0357] · 적어도 2개의 공압출된 층 사이의 경계면에 걸친 평균 기공 크기 직경의 구매; 및
- [0358] · 두 개의 날카로운 피크가 있는 이봉 분포.
- [0359] 본 발명에 따른 PTL 제조의 주요 이점은 하기와 같다:
- [0360] · 전반적으로 개선된 물(반응물) 수송
- [0361] · 개선된 산소 수송
- [0362] · 촉매에 대한 계면 접촉 향상에 따른 촉매 활용도 향상
- [0363] · 개선된 기계적 특성
- [0364] · 효율성 향상
- [0365] · 낮은 촉매 로딩으로 인한 총 자본 지출 감소
- [0366] 모든 퍼센트, ppm 또는 이에 상응하는 값은, 달리 명시되지 않는 한, 각 조성물의 총 중량에 대한 중량을 의미한다. 인용된 모든 문헌은 참조로 본원에 포함된다.
- [0367] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을 추가로 설명할 것이다.
- [0368] 실시예
- [0369] 용융 유속(MFR)은 ISO 1133-1에 따라 190℃ 및 2.16 kg(결합제의 경우) 또는 21.6 kg(공급원료의 경우)을 사용하여 측정하였다.
- [0370] 금속 분말의 입자 크기는 Beckman Coulter LS 13320에서 수행된 정적 광산란 측정에 의해 결정하였다.
- [0371] 다공도는 DIN 66133에 따라 부피 침입 수는 다공도 측정법에 의해 측정하였다.
- [0372] 기공 크기 직경 및 기공 크기 분포는 DIN 66133에 따라 수는 부피 침입 다공도 측정법을 사용하여 측정하였다.
- [0373] 실시예 1
- [0374] 분말 입자 크기가 $D_{50}=33 \mu\text{m}$ 인 구형 Ti-금속 분말을 조달하였다.
- [0375] 상기 분말을 동방향 이축 압출기를 사용하여 액체 첨가제 및 결합제와 혼합/혼합하여 공급원료로 전환하였다.
- [0376] 제1 및 제2 공급원료의 조성은 각각 하기 표 1 및 2에 나타난다.

표 1

화합물	제1 공급원료 [부피%]/ 실시예 1	제1 공급원료 [부피%]/ 실시예 2
금속 분말	64	62
결합제	33	35
첨가제	3	3

표 2

화합물	공급원료 1 [부피%]/ 실시예 1	공급원료 2 [부피%]/ 실시예 2
금속 분말	56	52
결합제	42	45
첨가제	2	3

- [0379] 공급원료 1 및 2는 플랫 다이 공압출 기계, 약 190℃의 노즐 온도, 20 내지 40 m/분의 축 속도를 사용하여 공압출하여, 500 μm 두께의 필름형 그린 바디를 제조하였다.
- [0380] $D_{50}=33 \mu\text{m}$ 의 동일한 분말 입자 크기를 갖는 2가지 서로 다른 공급원료의 공압출을 통해 2층 구조 필름을 생산했지만, 표 1과 2에는 두 가지 서로 다른 레시피가 나와 있다.

- [0381] 최종 PTL 모양, 표면 마감 및 두께를 얻기 위해 롤링 및 캘린더링을 통해 "그린" PTL을 추가로 성형하였다.
- [0382] 생성된 이중층 구조의 PTL(그린 부분)을 전체 부분으로서 직접 촉매적으로 탈지하고 소결하여, 강하고 결함이 없는 구조의 브라운 바디를 수득하였다.
- [0383] 이러한 성형체는 아르곤, 진공 또는 수소 분위기 하에서 몰리브덴 로에서 소결하였다. 하기 온도 프로파일을 활용하였다:
- [0384] i. 550 내지 650℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,
- [0385] ii. 550 내지 650℃의 온도에서 0.5 내지 1.5시간 동안 유지,
- [0386] iii. 720 내지 940℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,
- [0387] iv. 720 내지 940℃의 온도에서 0.5 내지 2시간 동안 유지,
- [0388] v. 주위 온도까지 5 내지 15℃/분의 속도로 냉각.
- [0389] 결과가 하기 표 3에 나타난다.

표 3

	제1 공급원료 / 층	제2 공급원료 / 층
PTL 다공도 [%]	34	40
기공 크기 직경 [μm]	8	27

- [0391] 실시예 2
- [0392] 분말 입자 크기가 $D_{50}=33 \mu\text{m}$ 및 $D_{50}=70 \mu\text{m}$ 인 Ti-금속 분말을 제1 및 제2 공급원료로 각각 조달하였다.
- [0393] 상기 분말을 동방향 이축 압출기를 사용하여 액체 첨가제 및 결합제와 혼합/혼합하여 공급원료로 전환하였다. 제1 및 제2 공급원료의 조성은 각각 하기 표 4 및 5에 나타난다.

표 4

화합물	제1 공급원료 [부피%]/ 실시예 1	제1 공급원료 [부피%]/ 실시예 2
금속 분말	63	52
결합제	34	46
첨가제	3	2

표 5

화합물	제2 공급원료 [부피%]/ 실시예 1	제2 공급원료 [부피%]/ 실시예 2
금속 분말	58	52
결합제	40	47
첨가제	2	1

- [0396] 공급원료 1 및 2는 플랫 다이 공압출 기계, 약 210℃의 노즐 온도, 10 내지 40 m/분의 축 속도를 사용하여 공압출하여, 400 μm 두께의 필름형 그린 바디를 제조하였다.
- [0397] $D_{50}=33 \mu\text{m}$ 및 $D_{50}=70 \mu\text{m}$ 의 상이한 분말 입자 크기를 갖는 2가지 서로 다른 공급원료의 공압출을 통해 2층 구조 필름을 생산하였고, 표 3과 4에는 두 가지 서로 다른 레시피가 나와 있다.
- [0398] 최종 PTL 모양, 표면 마감 및 두께를 얻기 위해 롤링 및 캘린더링을 통해 그린 바디를 추가로 성형하였다.
- [0399] 생성된 이중층 구조의 그린 바디를 전체 부분으로서 직접 촉매적으로 탈지하고 소결하여, 강하고 결함이 없는 구조의 브라운 바디를 수득하였다.
- [0400] 이러한 그린 바디를 10^{-4} mbar 이하의 압력으로 진공 상태에서 몰리브덴 로에서 소결하였다. 하기 온도 프로파일

을 활용하였다:

i. 550 내지 650℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,

ii. 550 내지 650℃의 온도에서 0.5 내지 1.5시간 동안 유지,

iii. 875 내지 1,000℃의 온도에서 2 내지 7℃/분의 속도로 가열,

iv. 875 내지 1,000℃의 온도에서 1 내지 4시간 동안 유지,

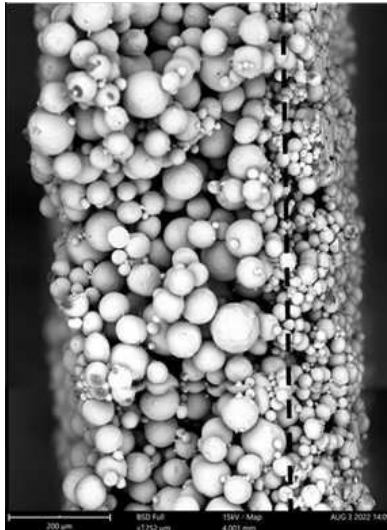
v. 주위 온도까지 5 내지 15℃/분의 속도로 냉각.

생성된 PTL이 도 1에 도시되어 있다. 이는 2개의 층 사이의 매끄러운 경계면을 보여주는 소결 이중층 PTL의 단면 SEM 사진을 도시한다. 제1 층(촉매층과 접촉)은 $D_{50}=33\ \mu\text{m}$ 의 티타늄 분말과 100 μm 의 층 두께를 갖는 공급 원료를 기반으로 하며, 상단의 제2 층은 $D_{50}=70\ \mu\text{m}$ 의 티타늄 분말을 포함하는 공급원료를 기반으로 하며, 층 두께는 380 μm 이다. 층 이중층 PTL 두께는 $480\ \mu\text{m} \pm 25\ \mu\text{m}$ 이다. 부드러운 전이상은 점선으로 강조 표시된다.

도 2는 매끄러운 표면과 $\pm 25\ \mu\text{m}$ 미만의 두께 공차를 가지며 결함이 없는 최종 소결 이중층 PTL을 도시한다.

도면

도면1



도면2

