



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월26일  
(11) 등록번호 10-1160032  
(24) 등록일자 2012년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/22 (2006.01) C08G 73/18 (2006.01)  
C08G 73/22 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7027978(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2003년12월02일  
심사청구일자 2008년11월26일  
(85) 번역문제출일자 2006년12월29일  
(65) 공개번호 10-2007-0011625  
(43) 공개일자 2007년01월24일  
(62) 원출원 특허 10-2005-7011010  
원출원일자(국제) 2003년12월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/013529  
(87) 국제공개번호 WO 2004/055097  
국제공개일자 2004년07월01일  
(30) 우선권주장  
102 58 580.6 2002년12월16일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
US04154919 A1  
JP2002208416 A

(73) 특허권자  
바스프 푸엘 셀 게엠베하  
독일 65926 프랑크푸르트 암 마인 인터스트리에  
파크 쾰스트  
(72) 발명자  
칼룬단, 고돈  
미국 엔제이 07060 뉴저지 노쓰 플레인필드 1275  
록 애브뉴  
유엔살, 오에머  
독일 55128 마인츠 쉬드링 387  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
손민

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 고 분자량을 가지는 폴리아졸을 포함하는 필름의 사용 방법 및 고 분자량을 가지는 폴리아졸을 포함하는 프로톤 전도성 막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 1.3 dl/g 이상의 고유 점도로 표시되는 폴리아졸의 고 분자량을 기초로 하는, 섬유, 필름, 막 및 성형품의 제조에 적합한 고 분자량의 신규한 폴리아졸에 관한 것이다. 또한 본 발명은 고 분자량 폴리아졸의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**베니세위츠, 브라이언**

미국 엔वाई 뉴욕 12211 로우돈빌 19 로우돈 하이  
츠 놀스

**도킨스, 바비, 지.**

미국 엔씨 28277 샬로트 11731 프로비스타운 드라  
이브

**베이커, 제이., 딘**

미국 에스씨 29730 록 힐 517 그리어 레슬리 로드

**쥬이너, 리타, 에이치.**

미국 에스씨 29732 록 힐 1630 헌트클리프 드라이  
브

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

고유 점도로서 측정된 분자량이 적어도 1.3 dl/g 이고, 하기 A) 내지 D)의 단계들을 포함하는 방법에 의해 얻어지는 폴리아졸을 기재로 하는 하나 이상의 중합체를 포함하는 필름을 기재 또는 액체의 여과 또는 분리, 역삼투, 또는 프로톤 전도성 막을 제조하는데 사용하는 방법:

- A) 하나 이상의 방향족 테트라-아미노 화합물을, 카르복실산 단량체 당 적어도 2개의 산기들을 포함하는 하나 이상의 방향족카르복실산 또는 이들의 에스테르와 혼합하거나, 또는 하나 이상의 방향족, 헤테로방향족 디아미노카르복실산, 또는 방향족 및 헤테로방향족 디아미노카르복실 산을 혼합하는 단계;
  - B) 단계 A)에 따라 수득된 혼합물을 불활성 가스 분위기 하에서 350 ℃ 이하로 가열하는 단계;
  - C) 단계 B)에 따라 수득된 물질을 분쇄하고, 수득된 입자들을 분획화하는 단계; 및
  - D) 300 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 입자 분획물을 불활성 가스 분위기 하에서 450 ℃ 이하로 가열하여 냉각하는 단계,
- 여기서 상기 중합체의 고유 점도는 ISO 3105에 따라 측정된다.

### 청구항 2

고유 점도로서 ISO 3105에 따라 측정된 분자량이 적어도 1.3 dl/g 이고, 하기 A) 내지 H)의 단계들을 포함하는 방법에 의해 얻어지는 폴리아졸을 기재로 하는 하나 이상의 중합체와 하나 이상의 도핑제를 포함하는 프로톤 전도성 막의 제조방법:

- A) 하나 이상의 방향족 테트라-아미노 화합물을, 카르복실산 단량체 당 적어도 2개의 산기들을 포함하는 하나 이상의 방향족카르복실산 또는 이들의 에스테르와 혼합하거나, 또는 하나 이상의 방향족, 헤테로방향족 디아미노카르복실산, 또는 방향족 및 헤테로방향족 디아미노카르복실 산을 혼합하는 단계;
- B) 단계 A)에 따라 수득된 혼합물을 불활성 가스 분위기 하에서 350 ℃ 이하로 가열하는 단계;
- C) 단계 B)에 따라 수득된 물질을 분쇄하고, 수득된 입자들을 분획화하는 단계;
- D) 300 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 입자 분획물을 불활성 가스 분위기 하에서 450 ℃ 이하로 가열하여 냉각하는 단계;
- E) 용매로 단계 D)로부터의 고분자의 용액을 제조하는 단계;
- F) 단계 E)로부터의 용액으로 필름을 주조하는 단계;
- G) 단계 F)로부터 얻어지는 필름으로부터 상기 용매를 제거하는 단계; 및
- H) 단계 G)로부터의 필름을 적어도 하나의 도핑제로 도핑하는 단계.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 B)의 온도는 300 ℃ 이하인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 D)의 온도는 400 ℃ 이하인 방법.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 단계 B)의 온도는 300 ℃ 이하인 방법.

### 청구항 6

제2항에 있어서, 상기 단계 D)의 온도는 400 ℃ 이하인 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 고 분자량을 가지는 신규한 폴리아졸, 그의 제조 방법 및 그 용도에 관한 것이다.
- [0002] 폴리벤즈이미다졸(Polylbenzimidazole)과 같은 폴리아졸은 오랫동안 공지되어 왔다. 폴리벤즈이미다졸(PBI)은 일반적으로 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐을 이소프탈산 또는 디페닐이소프탈산염 또는 이들의 에스테르를 용융 상태에서 반응시켜 제조된다. DPIP와의 반응에서는 기체 상태의 페놀이 2차 산물로 생성되어 강력한 발포와 부피 팽창을 일으킨다. 생성된 예비중합체는 반응기 내에서 고화되고, 이어서 기계적으로 분쇄된다. 그런 다음, 분말 상태의 예비중합체는 400 °C 이하의 온도에서 고상 중합반응으로 완전 중합되어, 목적하는 폴리벤즈이미다졸이 수득된다.
- [0003] 중합체 필름 또는 중합체 섬유를 제조하는데 있어서, PBI는 또 다른 단계에서 디메틸아세트아미드(DMAc) 등의 비양성자성 극성 용매에 용해되고, 필름 또는 섬유는 전통적인 방법들에 의해 제조된다.
- [0004] 이러한 용액들의 제조에 있어서, 이 용액들은 사용된 폴리아졸의 특성들에 크게 의존한다는 것이 입증되었다. 특히, 관찰된 겔 생성 작용과 다른 결정화 작용은 이 용액들의 낮은 저장 용량을 유발한다. 이러한 문제들은 이미 독일 연방 공화국 특허 출원 제10052237.8호에 개시되어 있다. 그러나, 상기한 특허 출원에 기술된 방법은 매우 비싸고 사용된 폴리아졸 중합체의 수율이 낮다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 한편으로는 선행 기술의 문제점들을 극복하고, 다른 한편으로는 우수한 물리적 특성을 보이는 폴리아졸을 제조하는데 있다.
- [0006] 높은 분자량의 폴리아졸이 저장 안정성 용액들을 생성하는 한편, 이전에 알려진 폴리아졸의 우수한 물리적 특성들을 능가한다는 것을 발견하였다. 높은 분자량의 폴리아졸은 더욱 간단한 방법으로 제조된다.

### 발명의 구성 및 작용

- [0007] 본 발명의 목적은 고유 점도로서 측정된 분자량이 1.3 dl/g 이상이고, 다음의 단계들을 포함하는 방법에 의해 얻어질 수 있는 폴리아졸에 관한 것이다:
- [0008] A) 하나 이상의 방향족 테트라-아미노 화합물을, 카르복실산 단량체 당 적어도 2개의 산기들을 포함하는 하나 이상의 방향족카르복실산 또는 이들의 에스테르와 혼합하거나, 또는 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로방향족 디아미노카르복실 산을 혼합하는 단계;
- [0009] B) 단계 A)에 따라 수득된 혼합물을 불활성 가스 분위기 하에서 350 °C 이하, 바람직하게는 300 °C 이하의 온도로 가열하는 단계;
- [0010] C) 단계 B)에 따라 수득된 조성물을 분쇄하고, 수득된 입자들을 분획화하는 단계; 및
- [0011] D) 300 내지 1000 μm의 입자 분획물을 불활성 가스 분위기 하에서 450 °C 이하, 바람직하게는 400 °C 이하의 온도로 가열하여 냉각하는 단계.
- [0012] 본 발명에 따라 사용되는 방향족 및 헤테로방향족 테트라-아미노 화합물은 바람직하게는 3,3',4,4'-테트라-아미노비페닐, 2,3,5,6-테트라-아미노피리딘, 1,2,4,5-테트라-아미노벤젠, 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐술폰, 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐에테르, 3,3',4,4'-테트라-아미노벤조페논, 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐메탄, 3,3',4,4'-테트라-아미노디페닐디메틸메탄 및 이들의 염, 특히 이들의 일염화수소물, 이염화수소물, 삼염화수소물 및 사염화수소물 유도체이다.
- [0013] 본 발명에 있어서 방향족 카르복실산은 디카르복실산 또는 이들의 에스테르, 이들의 무수물 또는 이들의 산 염화물이다. "방향족 카르복실산"은 또한 헤테로방향족 카르복실산을 포함한다. 바람직하게는, 방향족 디카르복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 5-히드록시이소프탈산, 4-히드록시이소프탈산, 2-히드록시테레프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-N,N-디메틸아미노이소프탈산, 5-N,N-디에틸아미노이소프탈산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-디히드록시이소프탈산, 4,6-디히드록시이소프탈산, 2,3-디히드록시프탈산, 2,4-디히드록시프탈산, 3,4-디히드록시프탈산, 3-플루오로프탈산, 5-플루오로이소프탈산, 2-플루오로테레프탈산, 테트라플루오로프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디

카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디펜산, 1,8-디히드록시나프탈렌-3,6-디카르복실산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산, 벤조페논-4,4'-디카르복실산, 디페닐술폰-4,4'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-스틸벤디카르복실산, 4-카르복시신남산, 또는 이들의 C1 내지 C20 알킬 에스테르 또는 C5 내지 C12 아릴 에스테르 또는 이들의 산 무수물 또는 산 염화물이다.

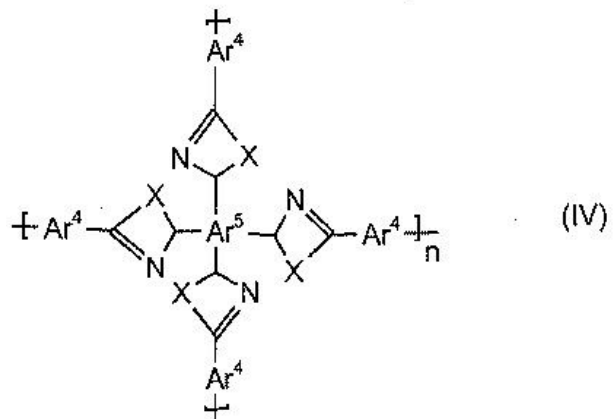
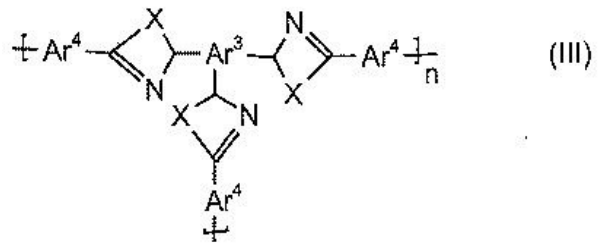
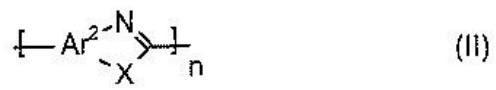
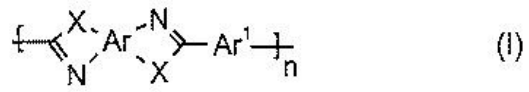
[0014] 본 발명에 따르면, 헤테로방향족 카르복실산은 헤테로방향족 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 이들의 무수물이다. “헤테로방향족 디카르복실산”은 고리 내에 적어도 하나의 질소, 산소, 황 또는 인 원자들을 포함하는 방향족 시스템이다. 바람직하게는, 이 화합물은 피리딘-2,5-디카르복실산, 피리딘-3,5-디카르복실산, 피리딘-2,6-디카르복실산, 피리딘-2,4-디카르복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카르복실산, 3,5-피라졸디카르복실산, 2,6-피리미딘디카르복실산, 2,5-피라진디카르복실산, 2,4,6-피리딘트리카르복실산, 벤즈이미다졸-5,6-디카르복실산 뿐만 아니라 이들의 C1 내지 C20 알킬 에스테르 또는 C5 내지 C12 아릴 에스테르, 또는 이들의 산 무수물 또는 이들의 산 염화물이다.

[0015] 본 발명에서 사용되는 방향족 및 헤테로방향족 디아미노카르복실산은 바람직하게는 디아미노벤조산, 그의 염 염화수소물 및 이염화수소물 유도체이다.

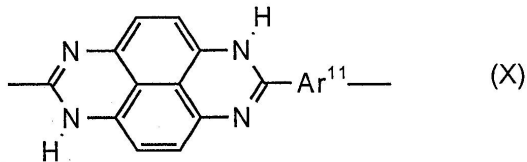
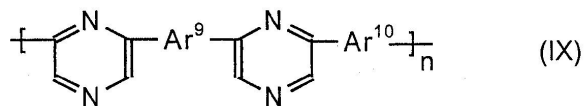
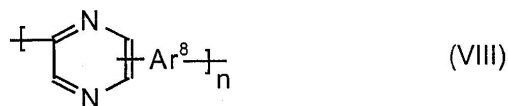
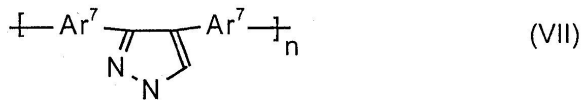
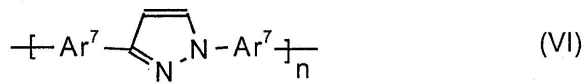
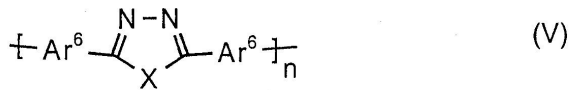
[0016] 바람직하게는, 적어도 2개의 상이한 방향족 카르복실산들의 혼합물이 단계 A)에서 사용된다. 방향족 카르복실산 이외에도, 헤테로방향족 카르복실산을 함유하는 혼합물이 사용되는 것이 특히 바람직하다. 방향족 카르복실산 대 헤테로방향족 카르복실산의 혼합비는 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 1:50 내지 50:1이다.

[0017] 상기 혼합물들은 특히 N-헤테로방향족 디카르복실산과 방향족 디카르복실산들 또는 이들의 에스테르의 혼합물이다. 비제한적 예로는 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-디히드록시이소프탈산, 4,6-디히드록시이소프탈산, 2,3-디히드록시프탈산, 2,4-디히드록시프탈산, 3,4-디히드록시프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디펜산, 1,8-디히드록시나프탈렌-3,6-디카르복실산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산, 벤조페논-4,4'-디카르복실산, 디페닐술폰-4,4'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 피리딘-2,5-디카르복실산, 피리딘-3,5-디카르복실산, 피리딘-2,6-디카르복실산, 피리딘-2,4-디카르복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카르복실산, 3,5-피라졸디카르복실산, 2,6-피리미딘디카르복실산, 및 2,5-피라진디카르복실산이다. 바람직하게는 디페닐이소프탈산염(DPIP)과 그의 에스테르이다.

[0018] 본 발명에 따라 생성되는 폴리아졸 기재 중합체들은 하기한 식 (I) 및/또는 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 및/또는 (V) 및/또는 (VI) 및/또는 (VII) 및/또는 (VIII) 및/또는 (IX) 및/또는 (X)으로 표시되는 반복 아졸 단위들을 포함한다:



[0019]



[0020]

[0021] 여기에서, Ar은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 4가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0022] Ar<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0023] Ar<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0024] Ar<sup>3</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0025] Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0026] Ar<sup>5</sup>는 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 4가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0027] Ar<sup>6</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0028] Ar<sup>7</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

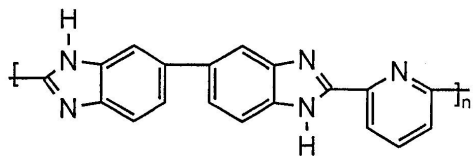
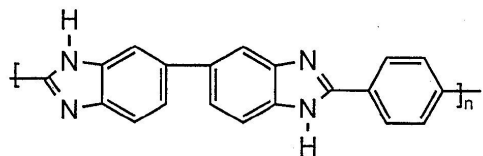
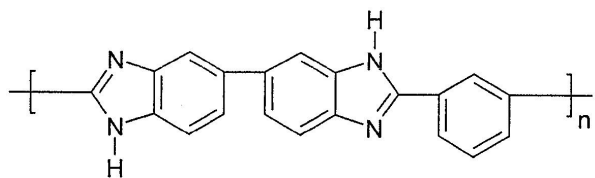
[0029] Ar<sup>8</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0030] Ar<sup>9</sup>는 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

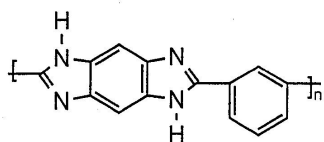
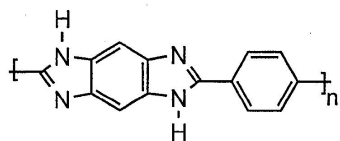
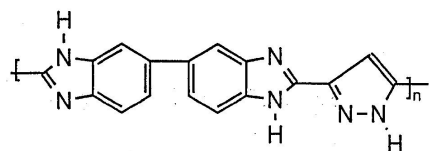
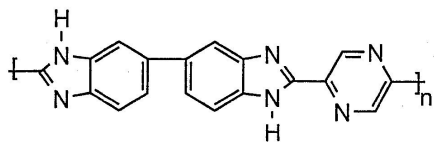
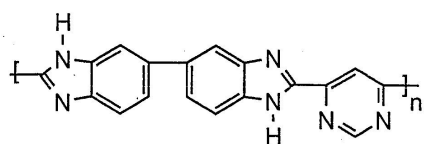
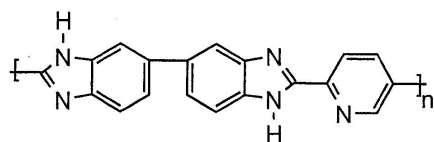
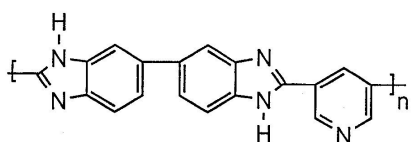
[0031] Ar<sup>10</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

[0032] Ar<sup>11</sup>은 동일하거나 상이하며, 각각 단환 또는 다환일 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족기이고;

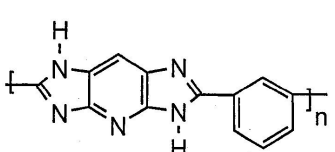
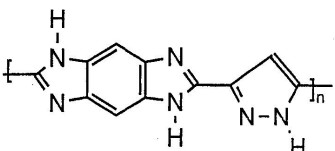
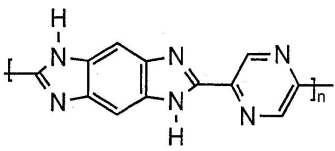
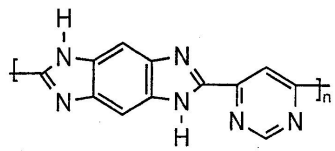
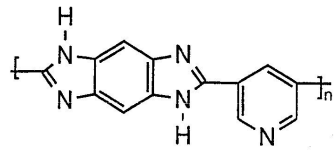
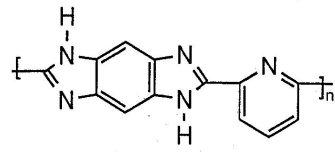
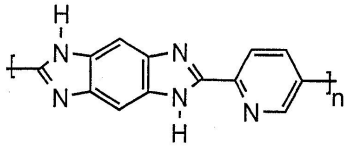
- [0033] X는 동일하거나 상이하며, 산소, 황, 또는 추가 라디칼로서 수소 원자, 탄소수 1 내지 20인 기, 바람직하게는 측쇄 또는 비측쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 아릴기를 갖는 아미노기이며;
- [0034] n은 10 이상, 바람직하게는 100 이상의 정수이다.
- [0035] 바람직한 방향족 또는 헤테로방향족기는, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐 에테르, 디페닐메탄, 디페닐디메틸메탄, 비스페논, 디페닐 술폰, 퀴놀린, 피리딘, 비피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 테트라진, 피롤, 피라졸, 안트라센, 벤조피롤, 벤조트리아졸, 벤조옥사디아디아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조피리딘, 벤조피라진, 벤조피라지딘, 벤조피리미딘, 벤조피라진, 벤조트리아진, 인돌리진, 퀴놀리진, 피리도피리딘, 이미다조피리미딘, 피라지노피리미딘, 카르바졸, 아크리딘, 페나진, 벤조퀴놀린, 페녹사진, 페노티아진, 아크리디진, 벤조프테리딘, 페난트롤린 및 페난트렌으로부터 유래하고, 필요하다면, 또한 치환될 수 있다.
- [0036]  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$  및  $Ar^{11}$ 은 치환 패턴이 임의적인 것이며; 페닐렌의 경우에, 예를 들어  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$  및  $Ar^{11}$ 은 오르토-, 메타- 또는 파라-페닐렌일 수 있다. 특히, 바람직한 기들은 벤젠 및 비페닐렌으로부터 유래하고, 이는 또한 특정 조건 하에서 치환될 수 있다.
- [0037] 바람직한 알킬기들은 예를 들면 메틸, 에틸, n- 또는 i-프로필- 및 t-부틸기들과 같은 탄소수 1 내지 4의 단일 사슬 알킬기이다.
- [0038] 바람직한 방향족기들은 페닐 또는 나프틸기이다. 알킬기와 방향족기는 치환될 수 있다.
- [0039] 바람직한 치환체들은 불소 등의 할로겐 원자, 아미노기, 히드록시기, 또는 메틸 또는 에틸기 등의 단일 사슬 알킬기들이다.
- [0040] 라디칼 X가 하나의 반복 단위 내에서 동일한, 상기 식(I)의 반복 단위를 가지는 폴리아졸이 바람직하다.
- [0041] 폴리아졸은 또한 기본적으로, 예를 들어 이들의 라디칼 X가 다른, 상이한 반복 단위들을 가질 수 있다. 하지만 이 화합물들은 바람직하게는 반복 단위 내에 동일한 라디칼 X를 가진다.
- [0042] 다른 바람직한 폴리아졸 중합체들은 폴리이미다졸, 폴리벤즈티아졸, 폴리벤조옥사졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴놀살린, 폴리티아디아졸 폴리(피리딘), 폴리(피리미딘), 및 폴리(테트라자피렌)이다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 반복 아졸 단위를 포함하는 중합체는 서로 다른 상기한 식(I) 내지 (X)로 표시되는 2 이상의 단위들을 포함하는 공중합체이거나 또는 블랜드물이다. 중합체는 블록 공중합체 (디블록, 트리블록), 랜덤 공중합체, 주기 공중합체 및/또는 교대 중합체들로서 존재할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에 있어서, 반복 아졸 단위를 포함하는 중합체는 상기 식(I) 및/또는 (II) 단위만을 포함하는 폴리아졸이다.
- [0045] 중합체에 있는 반복 아졸 단위의 수는 바람직하게는 10 이상의 정수이다. 특히 바람직한 중합체들은 100개 이상의 반복 아졸 단위들을 포함한다.
- [0046] 본 발명의 범위 내에서, 반복 벤즈이미다졸 단위를 포함하는 중합체가 바람직하다. 반복 벤즈이미다졸 단위를 포함하는 적절한 중합체의 일부 예들을 다음의 화학식으로 표시하였다:



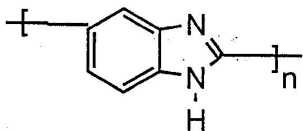
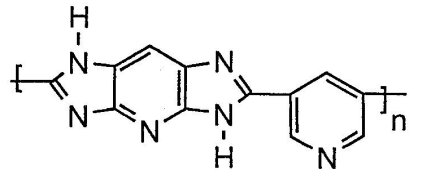
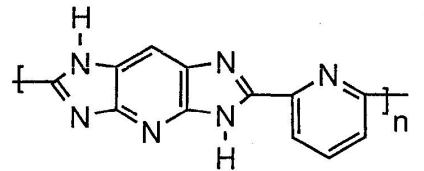
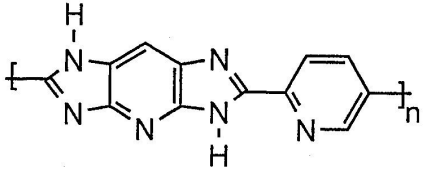
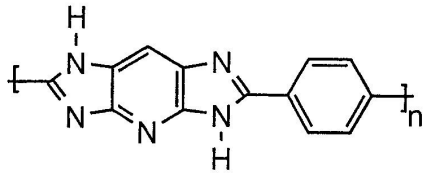
[0047]



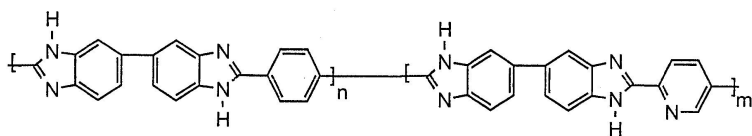
[0048]



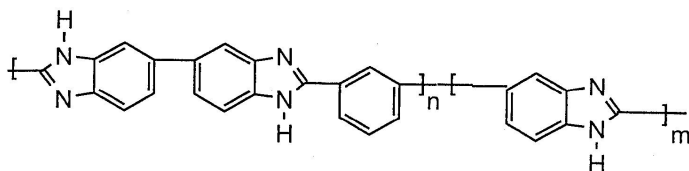
[0049]



[0050]



[0051]



[0052]

[0053]

상기 식에서, n과 m은 10 이상, 바람직하게는 100 이상의 정수이다.

[0054]

본 발명에 따른 폴리아졸, 특히 폴리벤즈이미다졸은 고 분자량을 특징으로 한다. 고유 점도로서 측정하여 분자량은 1.3 dl/g 이상, 특히 1.4 dl/g 이상이며, 따라서 명백하게 시판중인 폴리벤즈이미다졸 (IV < 1.1 dl/g)의 고유 점도를 넘는다.

[0055]

단계 B)에 따른 가열은 바람직하게는 습기 배제 하에 불활성 가스 분위기에서 실시한다. 가열은 30분 내지 24 시간 동안, 바람직하게는 1 내지 15시간 동안, 특히 바람직하게는 2 내지 10시간 동안 실시한다. 도입되는 열의 보다 양호한 분포는 가열될 반응물의 완전한 혼합을 제공하는 이점이 있다. 바람직하게는, 반응물은 단계 B)에서 교반된다. 170 내지 270 °C의 온도 범위에서 관찰된 기포 생성이 제어될 수 있거나 또는 감소될 수 있기 때문에 이 방법은 추가의 이점을 가진다. 단계 C)에서, 단계 B)에 따라 수득된 발포제형 반응물의 분쇄를

유발하는데 적당한 교반기를 선택하는 것이 바람직하다. 수득된 입자들은 이용 가능한 교반기에 의한 분쇄가 여전히 불충분하면 추가로 분쇄될 수 있다.

[0056] 입자 사이즈와 입자 사이즈 분포를 측정하기 위한 다수의 측정 방법이 존재한다. 본 발명의 범위 내에서, 스크린 분석이 입자 사이즈 측정을 위해 충분하여 스크리닝에 의한 분류는 단계 C)에서 실시된다.

[0057] 하지만 기본적으로는 상응하는 분할(분리)을 이끄는 모든 다른 분류방법 또한 적당하다.

[0058] 분획화에 있어서는, 본 발명에 따르면, 상이한 메시 너비를 가지는 한 세트의 스크린들이 스크리닝 기계에서 적층 배열된다. 스크린 분석에서, 입자 사이즈는 입자(스크린 눈, 보통 보다 작은 물질)가 간신히 통과하도록 허용하는 스크린의 메시 너비에 의해 측정된다. 스크린들은 내측의 메시 너비에 따라 마이크로미터 단위로 표시된다.

[0059] 이러한 방법으로 300 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 입자 분획물(fraction)이 나머지 입자들로부터 분리되고, 연속적으로 단계 D)에서 사용된다. 단계 D)에서 사용되는 물질들은 300 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 입자 분획물을 90 wt% 이상, 바람직하게는 95 wt% 이상, 특히 바람직하게는 98 wt% 이상을 포함한다.

[0060] 단계 C)에서 입자들의 분류는 바람직하게는 습기의 배제 하에 불활성 가스 분위기에서 실시된다. 이것이 가능하지 않으면, 처리될 입자 분획의 건조가 추가로 필요할 수도 있다. 단계 D)에서 사용된 이러한 잔류 수분 함량은 5 wt%, 바람직하게는 3 wt%, 특히 바람직하게는 1 wt%를 초과해서는 안된다. 건조는 종래의 방법으로 실시될 수 있다.

[0061] 다음으로, 단계 D)에서 300 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 입자 분획물은 불활성 가스 분위기 하에서, 바람직하게는 습기를 배제하고 450  $^{\circ}\text{C}$ 까지, 바람직하게는 400  $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도로 가열된다. 단계 D)에서의 최소 온도는 300  $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 350  $^{\circ}\text{C}$  이상이다. 선택된 온도의 함수로서, 처리 시간은 15분 내지 24시간, 바람직하게는 30분 내지 15시간, 특히 바람직하게는 1 내지 10시간이다. 발생하는 열을 보다 양호하게 분포시키기 위해서 가열되는 반응물의 완전한 혼합을 제공하는 것이 바람직하다. 교반은 단계 D)에서 실시된다.

[0062] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 단계 D)는 별도의 반응기에서 실시될 수 있으며, 필요한 부분적 분획물은 저장 물질로서 중간 저장소에 배치될 수 있다. 바람직하게는, 단계 D)는 별도의 반응기에서 실시된다.

[0063] 단계 D)에서는 폴리아졸 중합체의 축합과 고 분자량의 축적(bulidup)이 발생한다.

[0064] 냉각 후에, 분자량이 측정될 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 폴리아졸, 특히 폴리벤즈이미다졸은 고 분자량을 특징으로 한다. 고유 점도로서 측정하여 분자량은 1.3 dl/g 이상, 특히 1.4 dl/g 이상이며, 따라서 명백하게 시판중인 폴리벤즈이미다졸 ( $IV < 1.1 \text{ dl/g}$ )의 고유 점도를 넘는다.

[0066] 높은 분자량으로 인하여, 본 발명에 따른 폴리아졸은 기계적 특성들에 있어서 많은 요구가 있는 성형품, 섬유, 특히 고강도 섬유들 및 필름의 제조에 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸의 또 다른 이점은 개선된 저장 용량을 가지는 보다 안정한 용액들을 형성한다는 사실에서 알 수 있다.

[0067] 그러므로, 본 발명의 목적은 또한 비양성자성 극성 용매, 특히 디메틸아세트아미드에서의 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸의 용해에 관한 것이다. 이러한 용액들의 일반적인 제조는, 예를 들면 독일 연방 공화국 특허출원 제10,052,237.8호에 개시되어 있다. 이러한 용액은 표면, 특히 금속 표면의 코팅에 적합하다.

[0068] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸을 소결 또는 담금질하는 것에 의하여, 바람직하게는 성형기에서 소결 또는 담금질하여 수득되는 성형품들에 관한 것이다.

[0069] 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸이 가교를 나타낼 때 바람직하다는 것이 증명되었다. 본 발명에 따른 물질이 이 방법으로 사용되면 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산들이 단계 A)에서 첨가된다. 이러한 방법에 있어서, 본 발명에 따른 중합체에서 목적하는 축쇄화/가교가 달성된다.

[0070] 단계 A)에서 첨가되는, 트리카르복실산 및 테트라카르복실산들 또는 이들의 에스테르들, 또는 이들의 무수물 또는 이들의 산 염화물들은 바람직하게는 이들의 C1 내지 C20 알킬 에스테르 또는 C5 내지 C12 아릴 에스테르들이다. 1,3,5-벤젠트리카르복실산(트리메산), 1,2,4-벤젠트리카르복실산(트리멜리트산), (2-카르복시페닐)이미노디아세트산, 3,5,3'-비페닐트리카르복실산, 3,5,4'-비페닐트리카르복실산, 3,5,3',5'-비페닐테트라카르복실산, 1,2,4,5-벤젠-테트라카르복실산, 벤조페노테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 1,2,5,6-나프탈렌-테트라카르복실산, 또는 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르

복실산이 특히 바람직하다.

- [0071] 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산의 함량(사용된 디카르복실산에 관련하여)은 0 내지 30 mol%, 바람직하게는 0.1 내지 20 mol%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 mol%의 범위이다.
- [0072] 또한, 이러한 고 분자량의 폴리아졸은 본 발명의 목적이다.
- [0073] 본 발명에 따라서 고 분자량의 폴리아졸 용액으로부터 제조된 필름은 이전에 공지된 중합체 필름과 비교하여 개선된 물성을 나타내며 분리막으로 적당하다.
- [0074] 이러한 분리막들은 선택적으로 콤팩트한 커버층을 가지는, 고밀도 중합체 필름, 다공성의 중공 섬유막, 또는 다공성의 연속 기포(open-cell) 중합체 필름으로 제조될 수 있다.
- [0075] 다공성 막의 제조를 위하여, 본 발명에 따른 중합체 용액은, 침전제 조성물의 선택에 따라서 분리막들의 상이한 형태를 유발하는 글리세롤 등의 소위 기공생성제를 포함할 수 있다.
- [0076] 분리 목적을 위하여, 다음의 구조들이 바람직하다: i) 대칭의 다공성 구조; ii) 막 표면에 밀접한 중합체 압착물을 갖는 비대칭 다공성 구조.
- [0077] 폴리벤즈이미다졸 막의 특히 적합한 구조의 주사 전자 현미경 사진은 Journal of Membrane Science, Volume 20, 1984, 147-66쪽에 개시되어 있다.
- [0078] 이러한 상 역전막과 구조는 당업자에게 공지되어 있다. 대칭의 다공성 구조를 가지는 막들은 공기와 기체 여과, 또는 액체용 미세 또는 초미세 여과용 분리 및 여과막으로 사용된다. 비대칭 다공성 구조를 가지는 막은 역삼투, 특히 물의 탈염, 투석 또는 기체의 조제를 위해 다양한 방식으로 사용될 수 있다.
- [0079] 특히 다공성 금속 담체와 결합하여 기체 혼합물로부터 수소와 이산화탄소를 분리하는데 사용하는 것이 적당하다. CO<sub>2</sub> 분리를 위한 대안적 기법은 중합체 막의 낮은 열 안정성 때문에 기체를 150 °C까지 냉각시키는 것이 필요하며, 이 경우 효율이 감소된다. 본 발명에 따른 폴리아졸 기재 분리막들은 400 °C의 온도까지 연속적으로 작동될 수 있으므로, 수율은 증가되고 비용은 감소시킨다.
- [0080] 폴리아졸 기재 분리막에 대한 추가 정보는 기술 문헌, 특히 국제특허 제 98/14505호; US-A-4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-448687; US-A-3841492 등이 참조될 수 있다. 앞서 언급된 참조 문헌에 포함된 분리막의 구조 및 제조와 관련한 내용이 본 발명에 포함되어 있으며, 본 명세서 중 일부를 이룬다. 특히, 이러한 분리막은 평판 필름의 형태로 또는 중공 섬유막으로 제조될 수 있다.
- [0081] 적용-기술 특성들을 더욱 개선하기 위해서, 충전제, 특히 나노 크기의 충전제가 중합체 필름에 추가될 수 있다.
- [0082] 이러한 충전제의 비제한적 예들은 다음과 같다:
- [0083] 산화물 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ThO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 등
- [0084] 실리케이트 : 제올라이트, 제올라이트(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 층상 실리케이트, 골격 실리케이트, N-나트폴리트, H-모르데니트, NH<sub>4</sub>-아날신, NH<sub>4</sub>-소달리트, NH<sub>4</sub>-갈레이트, H-몬모릴로니트 등
- [0085] 충전제 : 카바이드, 특히 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 섬유, 특히 유리 섬유, 유리 분말 및/또는 바람직하게는 폴리아졸을 기제로 하는 중합체 섬유 등
- [0086] 추가 성분으로, 중합체 필름은 조작 시에 기체 여과 동안 제조될 수도 있는 라디칼들을 포획하거나 파괴하는 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0087] 이러한 첨가제의 비제한적 예는 하기와 같다:
- [0088] 비스(트리플루오로메틸)니트로시드, 2,2-디페닐-1-피크리닐히드라질, 페놀, 알킬 페놀, Irganox 등의 입체 장애성 알킬 페놀, 방향족 아민, Chimassorb 등의 입체 장애성 아민; 입체 장애성 히드록실 아민, 입체 장애성 알킬 아민, 입체 장애성 히드록실 아민, 입체 장애성 히드록실 아민 에테르, Irgafos 등의 포스파이트, 니트로소벤젠, 메틸-2-니트로소프로판, 벤조페논, 벤즈알데히드-tert-부틸니트론, 시스테아민, 멜라닌, 산화납, 산화망간, 산화니켈 및 산화코발트.
- [0089] 본 발명에 따른 중합체 필름의 적용 가능한 분야 중에서, 특히 기체 여과 및 분리 또는 기체 정제, 및 역삼투

의 필터 매개물로서, 가요성 전기 배선용 기관으로서, 전지 세퍼레이터로서, 전기 케이블용 보호 필름으로서, 콘덴서 등의 전기 부품 및 장치의 절연체로서, 그리고 금속 및 다른 표면을 위한 보호 필름으로서 사용된다.

- [0090] 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸 용액으로부터 제조된 섬유는 이전에 공지된 중합체 섬유들과 비교하여 강도와 탄성 모듈 등의 물성이 개선되었으며, 특히 고 인성 섬유의 제조에 적당하다. 이 섬유들이 직물에 사용되면, 섬유들은 400 °C 이상, 바람직하게는 450 °C 이상의 온도에서 묶은 황산으로 처리된다. 고 인성 섬유들은 중합체 기재의 소위 합성 물질, 복합재, 및 섬유 보강 성형품들에서 보강 섬유로 사용된다.
- [0091] 본 발명의 또 다른 목적은 고유 점도로서 표시되는 분자량이 1.3 dL/g, 바람직하게는 적어도 1.4 dL/g인 폴리아졸 기재의 중합체 섬유에 관한 것이다.
- [0092] 이러한 섬유는 종래의 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 범위 내에서, 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸 용액은, 비양성자성 극성 용매에서, 특히 디메틸아세트아미드에서 PBI에 대해 알려진 방법으로 압출된 다음, 용매는 공지의 방법으로 제거된다.
- [0093] 형성된 섬유들은 연속적 필라멘트이거나 또는 섬유 형성이 “용융점 이하 방법”과 유사하게 이루어지면 짧은 섬유 특성을 가질 수 있다. 형성된 섬유들의 역가는 제한이 없어서 모노필라멘트들, 즉 와이어형 섬유들이 제조될 수 있다. 또한 중공 섬유들이 제조될 수 있다. 필요한 역가는 섬유들의 의도된 용도에 의해 결정된다. 형성된 섬유들은 공지의 섬유 기술에 의해 완전하게 처리될 수 있다 (Complete Textile Glossary, Celanese Acetate LLC, 2000 참조).
- [0094] 하나의 변형예에서, 새로이 형성된 여전히 용매를 함유하는 섬유들은 침전조에 투입될 수 있다. 침전조 투입은 실온(20 °C) 내지 침전액의 비등 온도(표준 압력 하에서) 범위에서 실시된다.
- [0095] 본 발명에서의 침전액으로는 알코올, 케톤, 알칸(지방족 및 지환족), 에테르(지방족 및 지환족), 에스테르, 카르복실산(여기에서 상기 군의 멤버는 할로젠화될 수 있다.), 물, 무기산(예를 들면  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4$ ) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실온(즉, 20 °C)에서 액체로 존재하는 용매가 사용된다.
- [0096] 바람직하게는, C1 내지 C10 알코올, C2 내지 C5 케톤, C1 내지 C10 알칸(지방족 및 지환족), C2 내지 C6 에테르(지방족 및 지환족), C2 내지 C5 에스테르, C1 내지 C3 카르복실산, 디클로로메탄, 물 및 이들의 혼합물들이 사용된다.
- [0097] 이어서 침전액에서 섬유를 제거한다. 이는 바람직하게는 건조에 의해 실시되며, 온도 및 주위 압력은 침전액의 부분 증기압의 함수로서 선택된다. 통상 표준 압력 하에서 20 내지 200 °C 범위의 온도에서 건조된다. 보다 적당한 건조는 또한 진공 하에 실시될 수 있다. 건조 방법은 어떠한 제한도 받지 않는다.
- [0098] 침전조 내에서의 처리는, 특히 중공 섬유를 가지는 다공성 구조를 형성할 수 있다. 용도에 따라서, 이들은 다음의 용도에 바람직하다.
- [0099] 이전에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸 용액으로부터 제조되는 필름은 이전에 공지된 중합체 필름과 비교하여 개선된 물성들을 가지며 프로톤 전도성 막의 제조를 위한 개시 물질로서 우수하다.
- [0100] 프로톤 전도성 막의 제조를 위하여, 필름은 먼저 본 발명에 따라서 중합체 용액으로부터 주조되고, 용매는 제거된다. 이를 위하여는 독일 연방 공화국 특허 출원 제10109829.4호에 개시된 방법을 실시하는 것이 바람직하다. 이어서 고 분자량의 중합체 필름은 도핑제로 적셔져 여기에 담겨진다. 중합체 막을 위한 도핑제는, 본 발명에 따르면, 산, 바람직하게는 모든 공지의 루이스와 브뢴스테드(Lewis and Bronsted) 산, 특히 루이스와 브뢴스테드 무기산, 또는 알칼리 히드록시드가 사용된다. 상기한 산 이외에, 다중산, 특히 동종 다중산과 이종 다중산, 및 다양한 산들의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 있어서, 이종 다중산은 적어도 2개의 상이한 중심 원자들을 구비한 무기 다중산들을 나타내며, 이들은 금속(바람직하게는 Cr, Mo, V, W) 및 비금속(바람직하게는 As, I, P, Se, Si, Te)의 약한 다염기의 (polybasic) 산소산으로부터 부분 혼합 무수물로서 형성된다. 이러한 군에 속하는 것들로는 특히, 12-몰리브데이트오포스포린산 (12-molybdato-phosphoric acid)과 12-텅스토포스포린산 (12-tungstophosphoric acid)이 있다.
- [0101] 본 발명에 따른 특허 바람직한 도핑제는 황산, 인산 및 수산화칼륨 등이다. 매우 바람직한 도핑제는 인산( $H_3PO_4$ )이다.
- [0102] 본 발명에 따르면, 중합체 막들은 도핑된다. 본 발명의 범위 내에서, 도핑된 중합체 막은 도핑제의 존재로 인

해 도핑되지 않은 중합체 막과 비교하여 프로톤 전도 용량이 증가된 중합체 막들이다.

- [0103] 도핑된 중합체 막들의 제조방법은 공지되어 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 이들은 적절한 시간 동안, 바람직하게는 5분 내지 96시간 동안, 특히 바람직하게는 1 내지 72시간 동안, 임의로 증가된 압력 하에서, 실온 내지 100 °C 사이의 온도 범위에서, 적절한 중합체의 필름을 농축된 산, 바람직하게는 고농축 인산에 흡윤시켜 수득된다.
- [0104] 본 발명에 따른 중합체 막들의 전도 용량은 도핑도(degree of doping)에 의해 영향을 받는다. 전도 용량은 최대값에 이를 때까지 도핑제의 농도 증가에 따라 증가한다. 본 발명에 따라서, 도핑도는 중합체의 반복 단위 몰 당 산의 몰로서 표시된다. 본 발명의 범위 내에서, 도핑도는 3 내지 15, 특히 6 내지 12 범위가 바람직하다.
- [0105] 본 발명에 따르면, 중합체 막은 이전에 알려진 도핑된 중합체 막들과 비교하여 개선된 물성을 가진다. 특히, 이들은 매우 양호한 기계적 특징을 가지며 종래의 막들과 비교하여 이들은 개선된 유효 수명을 나타낸다.
- [0106] 본 발명에 따르면, 도핑된 중합체 막의 적용 가능한 영역은 연료 전지, 전기 분해, 콘덴서 및 배터리 시스템 등이다. 이들의 특징적 프로파일 에 따라 도핑된 중합체 막들은 바람직하게는 연료 전지에서 사용된다.
- [0107] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 적어도 하나의 중합체 막을 가지는 막 전극 유니트에 관한 것이다. 막 전극 유니트에 관한 보다 많은 정보는 다음의 특허들을 포함한 기술 문헌을 참고한다 : US-A-4191618; US-A-4212714; 및 US-A-4333805. 막 전극 유니트의 구조 및 제조와 관련하여, 앞에서 언급된 참고 문헌(US-A-4191618; US-A-4212714; 및 US-A-4333805)에 포함된 내용은 본 발명의 기술에 포함되었다.
- [0108] 고유 점도(IV)의 측정을 위하여, 중합체는 먼저 2시간 동안 160 °C에서 건조된다. 건조된 중합체 100 mg을 80 °C에서 4시간 동안 농축 황산 (96 wt% 이상) 100 ml에 용해시킨다. 고유 점도는 25 °C의 온도에서 Ubbelohde 점도계로 ISO 3105에 따라서 이 용액으로부터 측정된다.
- [0109] 실시예 1
- [0110] N<sub>2</sub> 분위기 하에서, 교반기를 장치한 수정 반응기에 214.27 g의 TAB(테트라-아미노비페닐)와 166.14 g의 이소프탈산을 첨가하였다. 다음으로, 이 혼합물을 교반하면서 1시간 동안 150 °C로; 1시간 동안 190 °C로; 1시간 동안 250 °C로; 그리고 1.5시간 동안 290 °C로 가열하였다.
- [0111] 강한 발포체 형성이 190 내지 250 °C 사이에서 관찰되었다. 형성된 발포체를 교반기에 의해 작은 입자로 분쇄하였다. 290 °C에서 1.5시간 동안 유지한 후에 반응기를 냉각하고, 중합체를 스크린 기계로 5개의 분획(<212, 212-300, 300-500, 500-1000, 및 >1000 $\mu$ m)으로 선별하였다.
- [0112] 표 1은 각 분획들의 고유 점도(IV)와 분율들을 나타낸다. 이어서 각 분획물을 수정 반응기에 따르고 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 380 °C에서 3시간 동안 교반하면서 중합한 다음 냉각하고 중합체의 I.V.를 측정하였다.
- [0113] 각각의 중합반응에 대해 확인된 I.V. 결과들을 표 1에 나타내었다.

**표 1**

[0114]

| 입자 크기 [ $\mu$ m] | 백분율 [%] | 분획화 전의 IV | 중합반응 완료 후의 IV |
|------------------|---------|-----------|---------------|
| < 212            | 31.16   | 0.23      | 0.56          |
| 212 - 300        | 16.47   | 0.25      | 1.04          |
| 300 - 500        | 18.94   | 0.25      | 1.40          |
| 500 - 1000       | 27.38   | 0.26      | 1.44          |
| > 1000           | 6.06    | 0.25      | 1.17          |

### 발명의 효과

- [0115] 본 발명에 따른 고 분자량의 폴리아졸 용액으로부터 제조되는 필름은 이전에 공지된 중합체 필름과 비교하여 개선된 물성들을 가지며 프로톤 전도성 막의 제조를 위한 개시 물질로서 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 중합체 막은 매우 양호한 기계적 특징을 가지며, 종래의 막들과 비교하여 개선된 유효 수명을 나타낸다.