



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월22일

(11) 등록번호 10-1951509

(24) 등록일자 2019년02월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 5/22* (2006.01) *C08F 220/00* (2006.01)  
*C08G 59/32* (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7011331
- (22) 출원일자(국제) 2012년09월05일  
 심사청구일자 2016년12월29일
- (85) 번역문제출일자 2014년04월28일
- (65) 공개번호 10-2014-0081846
- (43) 공개일자 2014년07월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/053770
- (87) 국제공개번호 WO 2013/052227  
 국제공개일자 2013년04월11일
- (30) 우선권주장  
 13/253,227 2011년10월05일 미국(US)

## (56) 선행기술조사문현

JP2011506749 A\*

KR1020050086488 A

KR1020050019108 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

- (73) 특허권자  
 비엘 테크놀러지스 인크.  
 미국 미네소타주 55343 미네톤카 클리어워터 드라  
 이브 5951
- (72) 발명자  
 맥도날드 러셀 제임스  
 미국 매사추세츠주 01581 웨스트보로우 플랜더스  
 로드 135  
 구디파티 차크라바티  
 싱가포르 싱가포르 529942 멜빌 파크 유닛 04-01  
 시메이 스트리트 16  
 장 카이  
 싱가포르 싱가포르 117580 엔지니어링 드라이브 1  
 더블유에스2-4-4
- (74) 대리인  
 제일특허법인(유)

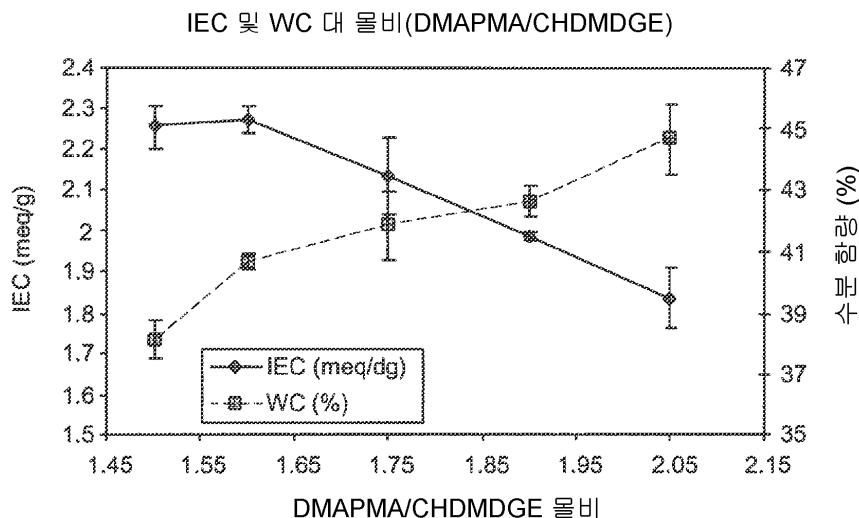
전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이수재

## (54) 발명의 명칭 이온 교환 조성물, 제조 방법 및 이로부터 제조된 물질

**(57) 요 약**

이온 교환 중합체 조성물이 제공되며, 이는 제1 가교결합체 및 제2 가교결합체를 포함한다. 상기 제1 가교결합체는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다. 상기 이온 교환 중합체 조성물의 제조 방법 및 상기 이온 교환 중합체 조성물로부터 제조된 물질 또한 제공된다.

**대 표 도 - 도1**

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(i) 제1 가교결합체 및 (ii) 제2 가교결합체의 중합 반응 생성물을 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합체는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함하고, 상기 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체는 상기 제1 가교결합체 및 제2 가교결합체의 중합 반응에 앞서 화학 반응시킴으로써 얻어진 것인, 이온 교환 중합체 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체는, 폴리에폭사이드와 아크릴로일기 함유 3급 아민의 반응 생성물인, 조성물.

#### 청구항 3

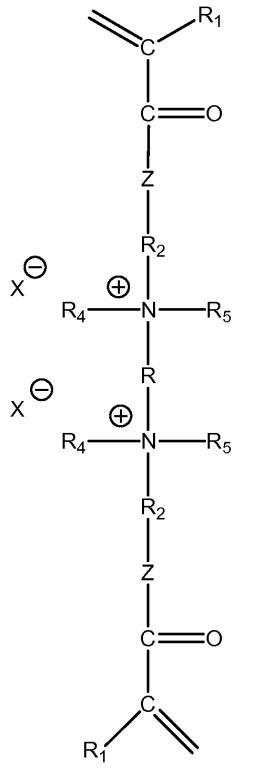
제 2 항에 있어서,

상기 3급 아민 및 폴리에폭사이드의 화학 반응 생성물은, 폴리에폭사이드 각각의 당량 몰에 대해 1.0 내지 2.5 몰의 3급 아민의 분자 비로, 상기 3급 아민과 폴리에폭사이드를 화학적으로 반응시켰을 때 형성되는 화학 반응 생성물인, 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

가교결합된 이온성 단량체가 하기 구조식 I을 갖는, 조성물:



상기 식에서,

R은  $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$ 이고; R<sub>1</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 기이고; Z는 산소 또는 N-R<sub>3</sub>이고; R<sub>2</sub>는  $-[CH_2]_n-\diamond$ 이고; R<sub>3</sub>은 수소 또는  $-[CH_2]_m-CH_3$ 이고; R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로  $-[CH_2]_m-CH_3$ 이고; X는 Cl, Br, I 및 아세테이트로 이루어진 군 중에서 선택되고; W는 가교 기 또는 원자이고; m은 0 내지 20의 정수이고; n은 1 내지 20의 정수이다.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제2 가교결합체는, 아크릴아미드 화합물과 하이드록실 기를 적어도 하나 포함하는 또다른 아크릴아미드 화합물의 화학 반응 생성물인, 조성물.

#### 청구항 6

제1 가교결합체 및 제2 가교결합체를 중합하는 단계를 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합체는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함하고, 상기 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체는 상기 제1 가교결합체 및 제2 가교결합체의 중합 반응에 앞서 화학 반응시킴으로써 얻어진 것인, 이온 교환 중합체 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체는, 폴리에폭사이드를 산 존재하에 아크릴로일기 또는 아크릴아마이드기 함유 3급 아민과 화학적으로 반응시킴으로써 제조된 것인, 제조 방법.

#### 청구항 8

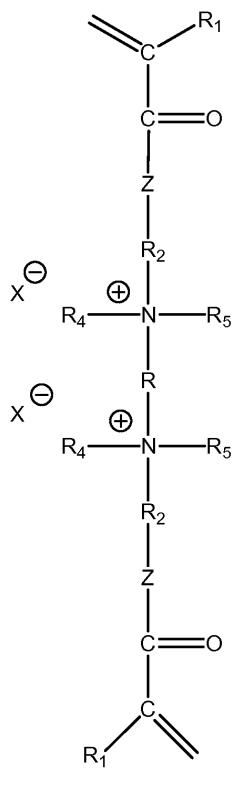
제 7 항에 있어서,

3급 아민 및 폴리에폭사이드가, 폴리에폭사이드 각각의 당량 몰에 대해 1.0 내지 2.5 몰의 3급 아민의 분자 비인, 제조 방법.

#### 청구항 9

제 6 항에 있어서,

가교결합된 이온성 단량체가 하기 구조식 I을 갖는, 제조 방법:



상기 식에서,

R은  $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$ 이고; R<sub>1</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 기이고; Z는 산소 또는 N-R<sub>3</sub>이고; R<sub>2</sub>는  $-[CH_2]_n-O$ 이고; R<sub>3</sub>은 수소 또는  $-[CH_2]_m-CH_3$ 이고; R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로  $-[CH_2]_n-CH_3$ 이고; X는 Cl, Br, I 및 아세테이트로 이루어진 군 중에서 선택되고; W는 가교 기 또는 원자이고; m은 0 내지 20의 정수이고; n은 1 내지 20의 정수이다.

#### 청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 제2 가교결합제는, 아크릴아미드 화합물과 하이드록실기를 포함하는 다른 아크릴아미드 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는, 제조 방법.

#### 청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 제1 가교결합제와 상기 제2 가교결합제가, 반응물을 가열함으로써 중합되는, 제조 방법.

#### 청구항 12

이온 교환 중합체 조성물을 포함하는 맴브레인으로서,

상기 이온 교환 중합체 조성물은 (i) 제1 가교결합제 및 (ii) 제2 가교결합제의 중합 반응 생성물을 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합제는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함하고, 상기 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체는 상기 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제의 중합 반응에 앞서 화학반응시킴으로써 얻어진 것인, 맴브레인.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 이온 교환 중합체 조성물이 지지체 맴브레인에 적용된, 맴브레인.

#### 청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 맴브레인이 30 내지 50%의 수분 함량을 갖는, 맴브레인.

#### 청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 맴브레인이 1.2 내지 2.4 meq/g의 이온 교환 용량을 갖는, 맴브레인.

#### 청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체는, 폴리에폭사이드와 아크릴로일기 함유 3급 아민의 화학 반응 생성물인, 맴브레인.

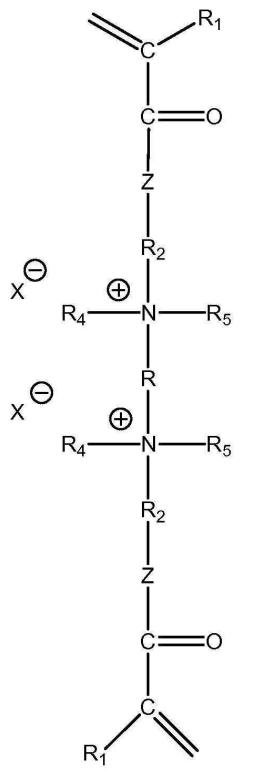
#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

제 12 항에 있어서,

가교결합된 이온성 단량체가 하기 구조식 I을 갖는, 맴브레인:



상기 식에서,

R은  $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$ 이고; R<sub>1</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 기이고; Z는 산소 또는 N-R<sub>3</sub>이고; R<sub>2</sub>는  $-[CH_2]_n-O$ 고; R<sub>3</sub>은 수소 또는  $-[CH_2]_m-CH_3$ 이고; R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로  $-[CH_2]_n-CH_3$ 이고; X는 Cl, Br, I 및 아세테이트로 이루어진 군 중에서 선택되고; W는 가교 기 또는 원자이고; m은 0 내지 20의 정수이고; n은 1 내지 20의

정수이다.

### 청구항 19

제 12 항에 있어서,

상기 제2 가교결합체는, 아크릴아미드 화합물과 하이드록실 기를 적어도 하나 포함하는 또 다른 아크릴아미드 화합물의 중합 반응 생성물인, 멤브레인.

### 청구항 20

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 이온 교환 중합체 조성물, 및 더욱 특히, 가교결합된 이온 교환 중합체 조성물 및, 낮은 수분 함량 및 우수한 이온 교환 용량을 가진, 이 중합체 조성물로부터 제조된 이온 교환 물질에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

이온 교환 물질은 보통 다양한 용도를 위한 유체로부터 이온교환가능한 성분을 처리 및 제거하는데 사용된다. 유체 처리용 관통-유동형(flow-through) 베드 또는 관통-유동형 장치는 입자, 직물 또는 멤브레인 형태로 이온 교환 물질 또는 성분을 사용할 수 있다. 이온교환 작용기는 전기장에서 상기 물질을 가로질러 하나의 유형의 이온을 이송하면서 반대 극성의 대부분의 이온을 효과적으로 차단하는 작용을 한다. 음이온 교환 중합체 및 물질은 양이온 기들을 운반하며, 이는 양이온을 축출하고 음이온에 대해 선택적이다. 양이온 교환 중합체 및 물질은 음이온 기들을 운반하며, 이는 음이온을 축출하고 양이온에 대해 선택적이다.

[0003]

이온 교환 중합체 내의 가교 밀도를 증가시키는 것은 상기 중합체로부터 제조된 이온 교환 물질의 기계적 일체성을 개선하고 수분 함량을 감소시킬 수 있지만, 가교 밀도를 증가시키는 것은 또한 상기 물질의 이온 교환 용량을 수용할 수 없는 수준으로 감소시킬 수도 있다.

[0004]

본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 7,968,663 호는 가교결합된 4급 암모늄 단량체의 중합으로부터 제조된 음이온 교환 중합체(제1 가교결합체)를 개시한다.

[0005]

낮은 수분 함량, 증가된 가교 밀도, 및 우수한 이온 교환 용량을 가진 이온 교환 중합체 및 물질을 제조하는 것이 바람직할 것이다.

## 발명의 내용

[0006]

하나의 실시양태에서, 이온 교환 중합체 조성물은 제1 가교결합체 및 제2 가교결합체를 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합체는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다.

[0007]

또 하나의 실시양태에서, 이온 교환 중합체 조성물의 제조 방법은 제1 가교결합체를 제2 가교결합체와 중합하는 단계를 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합체는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다.

[0008]

또 하나의 실시양태에서, 멤브레인은, 제1 가교결합체 및 제2 가교결합체를 포함하는 이온 교환 중합체 조성물을 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합체는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다.

[0009]

다양한 실시양태는, 화학적으로 저항성이 있고 비오염성인, 증가된 가교 밀도를 가진 이온 교환 중합체 조성물을 제공한다. 상기 조성물은, 보다 적은 비용으로 개선된 기계적 특성, 평활한 표면, 우수한 이온 교환 용량 및 낮고 더 잘 제어될 수 있는 수분 흡수성을 가진, 멤브레인과 같은 물질을 생성한다.

### 도면의 간단한 설명

[0010]

도면은, 이온 교환 멤브레인의 이온 교환 용량(IEC) 및 수분 함량 대 제1 가교결합체 내의 3급 아민(DMAPMA) 대 사이클로헥산다이메탄올 다이글리시딜 에터의 몰비를 보여주는 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본원에서 명백히 기재하지 않는 한 단수형은 복수형을 포함한다. 동일한 특성을 기재하는 모든 범위의 끝점을 기재된 끝점을 독립적으로 조합가능하며 기재된 끝점을 포함한다. 모든 참고문헌은 참고로 본원에 인용된다.
- [0012] 양과 관련하여 사용된 수식어 "약"은 언급된 값을 포함하며 문맥이 기재한 의미를 갖는다 (예를 들면, 특정 양의 측정과 관련된 오차 범위를 포함한다).
- [0013] "임의적인" 또는 "임의적으로"는, 후술되는 사건 또는 상황이 일어나거나 일어나지 않을 수 있음을 의미하거나, 또는 후속 정의된 물질이 존재하거나 존재하지 않을 수 있음을 의미하거나, 그 설명 내용이, 그 사건 또는 상황이 일어나거나 그 물질이 존재하는 경우 및 그 사건 또는 상황이 일어나지 않거나 그 물질이 존재하지 않는 경우를 포함함을 의미한다.
- [0014] 하나의 실시양태에서, 이온 교환 중합체 조성물은 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제를 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합제는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다.
- [0015] 하나의 실시양태에서, 이온 교환 중합체 조성물은 양이온성 기를 가진 음이온일 수 있다. 제1 가교결합제는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 이온성 단량체는 하나 이상의 양이온성 4급 암모늄기를 포함한다. 또 하나의 실시양태에서, 이온성 단량체는 하나 이상의 비닐기, 예를 들면 아크릴 기를 포함한다. 또 하나의 실시양태에서, 이온성 단량체는 2개 이상의 이온성 작용기 및 2개 이상의 비닐기를 포함한다.
- [0016] 하나의 실시양태에서, 가교결합된 이온성 단량체는, 폴리에폭사이드를 산 존재하에 아크릴기 함유 3급 아민과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0017] 3급 아민은 에틸렌계 3급 아민일 수 있다. 아크릴 기를 가진 에틸렌계 3급 아민의 예는 다이메틸아미노프로필 메타크릴아미드(DMAPMA), 다이메틸아미노프로필아크릴아미드(DMAPAA), 다이에틸아미노프로필메타아크릴아미드(DEAPMA), 또는 다이메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA)를 포함한다.
- [0018] 폴리에폭사이드는, 2개 이상의 에폭사이드 기를 포함하는 임의의 유형의 폴리에폭사이드일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 폴리에폭사이드는 다이글리시딜 에터 또는 트라이글리시딜 에터이다. 다이글리시딜 에터는, 비한적으로, 다이에틸렌 글리콜 다이글리시딜 에터, 다이글리시딜 1,2-사이클로헥산다이카복실레이트, N,N-다이글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린, 비스페놀 A 다이글리시딜 에터, 브롬화된 비스페놀 A 다이글리시딜 에터, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터, 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에터, 1,4-부탄다이일 다이글리시딜 에터, 1,4-사이클로헥산다이메탄을 다이글리시딜 에터, 레조시놀 다이글리시딜 에터, 비스[4-(글리시딜옥시)페닐]메탄, 비스페놀 A 프로폭실레이트 다이글리시딜 에터, 이량체 산 다이글리시딜 에터, 에틸렌 글리콜 다이글리시딜 에터, 브롬화된 네오펜틸 글리콜 다이글리시딜 에터, 다이글리시딜 에터-종결된 폴리(다이메틸실록산), 폴리(에틸렌 글리콜) 다이글리시딜 에터, 폴리(프로필렌 글리콜) 다이글리시딜 에터, 1,2,3-프로판트라이올 글리시딜 에터, 및 1,3-부탄다이올 다이글리시딜 에터를 포함한다. 트라이글리시딜 에터는, 비제한적으로, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에터, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄 트라이글리시딜 에터 2,6-톨일렌 다이이소시아네이트, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄 트라이글리시딜 에터, 글리세롤 프로폭실레이트 트라이글리시딜 에터, 및 트라이메틸올에탄 트라이글리시딜 에터를 포함한다.
- [0019] 또 하나의 실시양태에서, 폴리에폭사이드는 다이에폭사이드이다. 다이에폭사이드는, 비제한적으로, 1,3-부타다이엔-다이에폭사이드, 1,3-부타다이엔 다이에폭사이드, 다이사이클로펜타다이엔 다이에폭사이드, 메틸 시스,시스-11,12;14,15-다이에폭시에이코사노에이트를 포함한다.
- [0020] 상기 산은 임의의 유형의 산, 예를 들면 무기 산일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 산은, 비제한적으로, 염산, 메탄솔폰산, 황산 또는 인산을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 산은, 상기 3급 아민의 몰 중량을 기준으로 약 75 몰 중량% 내지 약 125 몰 중량%의 양으로 존재한다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 산은, 상기 3급 아민의 몰 중량을 기준으로 약 75 몰 중량% 내지 약 100 몰 중량%의 양으로 존재한다.
- [0021] 상기 3급 아민은 반응시에 4급화되고 가교결합된다. 하나의 실시양태에서, 온도는 약 40 내지 약 150°C 범위이다. 또 하나의 실시양태에서, 온도는 약 60 내지 약 110°C 범위이고, 또 하나의 실시양태에서, 온도는 약 75 내지 약 100°C 범위이다. 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 1분 내지 약 2시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 10분 내지 약 1시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 20분 내지 약 45분이다.
- [0022] 하나의 실시양태에서, 단량체는 고도로 가교결합된다. 또 하나의 실시양태에서, 중합체는 약 50 내지 약 100%

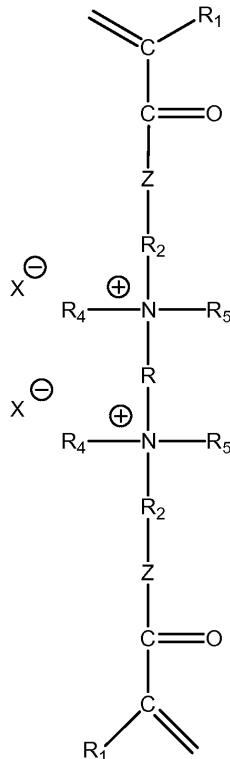
범위로 가교결합된다. 또 하나의 실시양태에서, 중합체는 완전 가교결합된다.

[0023]

이온성 중합체는 3급 아민 대 폴리에폭사이드의 넓은 비 범위를 사용하여 합성할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 비는, 폴리에폭사이드 각각의 당량 몰에 대해 약 1.0 내지 약 2.5 몰의 3급 아민이다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 비는, 폴리에폭사이드 당량 몰 당 약 1.5 내지 약 2.0 몰의 3급 아민 단량체이다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 비는, 에폭사이드 당량 몰 당 약 1.5 몰의 3급 아민 단량체이다.

[0024]

하나의 실시양태에서, 가교결합된 이온성 단량체는 하기 구조식 I을 갖는다:



[0025]

상기 식에서,

[0026]

R은  $-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})]_2-\text{W}$ 이고; R<sub>1</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 기이고; Z는 산소 또는 N-R<sub>3</sub>이고; R<sub>2</sub>는  $-[\text{CH}_2]_n-\text{o}$ 고; R<sub>3</sub>은 수소 또는  $-[\text{CH}_2]_m-\text{CH}_3$ 이고; R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로  $-[\text{CH}_2]_m-\text{CH}_3$ 이고; X는 Cl, Br, I 및 아세테이트로 이루어진 군 중에서 선택되고; W는 가교 기 또는 원자이고; m은 0 내지 20의 정수이고; n은 1 내지 20의 정수이다.

[0027]

하나의 실시양태에서, R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 기이다. 또 하나의 실시양태에서, R<sub>1</sub>은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 이소부틸이다.

[0028]

하나의 실시양태에서, Z는 암모니아, 트라이메틸암모니아 또는 트라이메틸암모니아이다.

[0029]

W는 가교 기 또는 원자이다. 하나의 실시양태에서, W는 탄화수소 기, 무기 기 또는 무기 원자이다. 하나의 실시양태에서, W는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬 기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬 에터 기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 방향족 기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 방향족 에터기 또는 실록산이다. 또 하나의 실시양태에서, W는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 기, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 에터 기, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 방향족 기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 방향족 에터기이다. 또 하나의 실시양태에서, W는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소부틸, 페닐, 1,2-사이클로헥산디아카복실레이트, 비스페놀 A, 다이에틸렌글리콜, 레조시놀, 사이클로헥산디아메탄올, 폴리(다이메틸실록산), 2,6-톨일렌다이이소시아네이트, 1,3-부타디엔 또는 다이사이클로펜타디엔이다.

[0030]

하나의 실시양태에서, m은 0 내지 10의 정수이다. 또 하나의 실시양태에서, m은 0 내지 5의 정수이다. 또 하나의 실시양태에서, n은 0 내지 10의 정수이다. 또 하나의 실시양태에서, n은 0 내지 5의 정수이다.

[0031]

제 2 가교결합체는 제1 가교결합체와 공중합하여 증대된 가교 밀도를 가진 이온 교환 중합체를 생성한다. 제2 가교결합체는 비-이온성 단량체일 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 제2 가교결합체는 다이비닐계 작용기를

포함한다. 하나의 실시양태에서, 제2 가교결합제는 N-메타크릴아미도메틸아크릴아미드일 수 있다.

[0033] 제2 가교결합제는, 아크릴아미드 화합물을 하이드록실 기를 포함하는 또 하나의 아크릴아미드 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 아크릴아미드는 메타크릴아미드(MAA)일 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드는 N-하이드록시메틸아크릴아미드(NHMA)일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 반응은 산의 존재하에 일어난다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 반응은 실온에서 진행될 수 있다.

[0034] 제2 가교결합제는, 넓은 범위의 비율로 아크릴아미드 및 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드를 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 비율은 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드에 대해 아크릴아미드 약 0.1 내지 약 1.5 몰 범위이다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 비율은 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드에 대해 아크릴아미드 약 0.1 내지 약 0.5 몰 범위이다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 비율은 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드에 대해 아크릴아미드 약 1.0 내지 약 1.5 몰 범위이다.

[0035] 상기 산은 임의의 유형의 산, 예를 들면 무기 산일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 산은 비제한적으로, 염산, 메탄설폰산, 황산, 또는 인산을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 산의 양은 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드에 대해 산 약 0.1 내지 약 1.5 몰 범위의 비율일 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 산의 양은 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드에 대해 산 약 0.1 내지 약 1.0 몰 범위의 비율일 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 산의 양은 하이드록실 기를 포함하는 아크릴아미드에 대해 산 약 0.1 내지 약 0.5 몰 범위의 비율일 수 있다.

[0036] 또 하나의 실시양태에서, 이온 교환 중합체 조성물의 제조 방법은 제1 가교결합제를 제2 가교결합제와 중합하는 단계를 포함하며, 이때 상기 제1 가교결합제는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다. 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제는 상술한 바와 같다.

[0037] 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제의 중합은, 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제를 중합하고 공유결합시키는데 적합한 임의의 수단에 의해 수행될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 중합은, 광개시제의 첨가에 의해 광화학적으로 수행될 수 있다. 광개시제의 비제한적 예는 벤조페논, 벤질, 안트라퀴논, 에오신 또는 메틸렌 블루를 포함한다.

[0038] 또 하나의 실시양태에서, 중합은, 반응물 및 단량체를 상기 화합물들을 공유결합시키기에 적합한 온도로 충분한 시간 동안 가열함으로써 수행될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 온도는 약 40 내지 약 150°C 범위이다. 또 하나의 실시양태에서 상기 온도는 약 60 내지 약 110°C 범위이고, 또 하나의 실시양태에서 상기 온도는 약 75 내지 약 100°C 범위이다. 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 1분 내지 약 2시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 10분 내지 약 1.5시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 30분 내지 약 1.5시간이다.

[0039] 중합은 산의 존재하에 수행될 수 있다. 하나의 실시양태에서 상기 산은 무기 산이다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 산은 비제한적으로, 염산, 메탄설폰산, 황산, 또는 인산을 포함한다. 상기 산은 반응 혼합물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 첨가될 수 있다.

[0040] 중합을 돋기 위해 촉매가 첨가될 수 있다. 상기 촉매는 자발적으로 활성화되거나 열, 전자기선, 전자빔 선 또는 화학적 촉진제에 의해 활성화될 수 있다. 상기 촉매는 중합을 돋는데 적합한 임의의 양으로 첨가될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 촉매는 반응 혼합물의 약 0.1 내지 약 5.0 중량% 범위의 양으로 첨가될 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 촉매는 반응 혼합물의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 3.0 중량% 범위의 양으로 첨가될 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 촉매는 반응 혼합물의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 1.0 중량% 범위의 양으로 첨가될 수 있다.

[0041] 하나의 실시양태에서, 상기 촉매는 라디칼 중합 개시제 또는 광중합 개시제이다. 하나의 실시양태에서, 상기 촉매는 과산화물이다. 상기 과산화물은 비제한적으로 메틸에틸케톤 과산화물 및 다이벤조일 과산화물을 포함한다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 촉매는 수용성 또는 유용성(oil soluble) 아조 개시제이다. 상기 아조 개시제는, 비제한적으로, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]다이하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N-다이메틸렌 이소부티르아미딘)다이하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)다이하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-(하이드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드] 및 다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)를 포함한다.

- [0042] 본원에 사용된 "화학적 촉진제"라는 용어는, 자체로 또는 다른 촉매와 함께 중합 속도를 증가시키는 물질을 지칭한다. UV 복사선 중합은 화학적 촉진제의 존재하에 더욱 효과적으로 되며, 화학적 촉진제는 광개시제이거나 유리 라디칼을 발생하는 화합물이다. 예를 들어, 메틸 에틸 케톤 과산화물은 촉매 자체로 기능할 수 있지만, 그의 개시 속도는 소량의 전이 금속 염 화학적 촉진제, 예를 들면 코발트 나프테네이트에 의해 크게 증가될 수 있다. 유사하게, 다이벤조일 페옥사이드는 촉매 자체로 작용할 수 있지만, 그의 작용은 다이메틸아닐린 화학적 촉진제에 의해 가속될 수 있다. 광개시성 화학적 촉진제의 비제한적 예는 벤조페논, 벤질, 안트라퀴논, 에오신 및 메틸렌 블루를 포함한다.
- [0043] 하나의 실시양태에서, 상기 성분들은 용매의 존재하에 혼합된다. 자체적으로 중합가능하지 않고 성분들을 용해시킬 수 있는 임의의 용매가 이 실시양태에 사용하기에 적합하다. 이 실시양태에 적합한 용매는 비제한적으로 물, 폴리에틸렌 글리콜, 다이메틸실록사이드, 2-피롤리돈, N-메틸 피롤리돈 및 이들의 혼합물이다.
- [0044] 용매의 양은, 상기 성분들을 용해시키기에 적합한 양으로 첨가된다. 하나의 실시양태에서, 용매의 양은 반응 혼합물 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 90 중량%이다. 또 하나의 실시양태에서, 용매의 양은 반응 혼합물 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 70 중량%이다. 또 하나의 실시양태에서, 용매의 양은 반응 혼합물 총 중량을 기준으로 약 25 내지 약 50 중량%이다.
- [0045] 상기 성분들은 임의의 통상적인 방식으로 혼합되고 반응된다. 첨가 순서는 중요하지 않으며, 성분들은 임의의 순서로 첨가될 수 있다.
- [0046] 상기 이온 교환 중합체 조성물로부터 이온 교환 물질이 제조될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 이온 교환 물질은 이온 교환 멤브레인일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 멤브레인은, 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제를 포함하는 이온 교환 중합체 조성물을 포함하며, 상기 제1 가교결합제는 4급 암모늄기를 포함하는 가교결합된 이온성 단량체를 포함한다. 이온 교환 중합체 조성물, 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제는 상술되어 있다.
- [0047] 하나의 실시양태에서, 이온 교환 중합체 조성물은 기재 또는 지지체 멤브레인에 적용되어 멤브레인에 이온성 작용기를 제공할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 멤브레인은, 지지체 패브릭을 이온 교환 중합체 조성물로 강화함으로써 형성될 수 있다. 또 하나의 실시양태에서는, 개별 조각의 패브릭, 적층된 복수의 패브릭을 사용하여 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제의 액체 혼합물을 패브릭 상에 캐스팅하거나 상기 패브릭을 액체 혼합물에 침지시킴으로써, 상기 액체 혼합물을 패브릭에 적용하거나, 또는 상기 액체 혼합물을 연속 공정으로 롤로부터의 패브릭과 함께 적용할 수도 있다.
- [0048] 기재 또는 지지체 멤브레인은 원하는 멤브레인을 제조하는데 적합한 임의의 두께를 가질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 두께는 약 1 밀 내지 약 75 밀이다. 또 하나의 실시양태에서, 두께는 약 1 밀 내지 약 50 밀이다. 또 하나의 실시양태에서, 두께는 약 1 밀 내지 약 20 밀이다. 또 하나의 실시양태에서, 두께는 약 1 밀 내지 약 10 밀이다.
- [0049] 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제 사이에서 중합이 일어나, 패브릭에 의해 지지된 이중-가교결합된 이온 교환 멤브레인이 형성된다. 하나의 실시양태에서, 중합은 광화학적으로 일어날 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 중합은 멤브레인 가열시에 일어날 수 있다. 하나의 실시양태에서, 온도 범위는 약 40 내지 약 150°C이다. 또 하나의 실시양태에서, 온도 범위는 약 60 내지 약 110°C이고, 또 하나의 실시양태에서, 온도 범위는 약 75 내지 약 100°C이다. 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 1분 내지 약 2시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 10분 내지 약 1.5시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 30분 내지 약 1.5시간이다.
- [0050] 또 하나의 실시양태에서, 멤브레인은, 다공성 플라스틱 필름, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 태플론(등록상표)을 이온 교환 중합체 조성물로 함침시킴으로써 형성할 수 있다. 예를 들면, 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제의 액체 혼합물은, 상기 액체 단량체 혼합물을 상기 다공성 플라스틱 필름 상에 캐스팅하거나 상기 다공성 플라스틱 필름을 상기 액체 혼합물에 함침시킴으로써, 상기 플라스틱 필름에 적용될 수 있다. 상기 가교결합제들 간에 중합이 일어나, 다공성 플라스틱 필름에 의해 지지된 이중-가교결합된 이온 교환 멤브레인이 형성된다. 하나의 실시양태에서, 중합은 광화학적으로 일어날 수 있다. 또 하나의 실시양태에서, 중합은 멤브레인 가열시에 일어날 수 있다. 하나의 실시양태에서, 온도 범위는 약 40 내지 약 150°C이다. 또 하나의 실시양태에서, 온도 범위는 약 60 내지 약 110°C이고, 또 하나의 실시양태에서, 온도 범위는 약 75 내지 약 100°C이다. 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 1분 내지 약 2시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 10분 내지 약 1.5시간이다. 또 하나의 실시양태에서, 반응 시간은 약 30분 내지 약 1.5시간이다.
- [0051] 또 하나의 실시양태에서, 제1 가교결합제 및 제2 가교결합제는 고체 물질로 중합되고, 가공되고, 작은 입자로

분쇄될 수 있다. 작은 입자들은 이어서 압출기에서 혼합되고 용융된 플라스틱, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 함께 가열될 수 있다. 이어서, 상기 플라스틱 및 이온 교환 혼합물을 이온 교환 맴브레인의 얇은 시트로 압출될 수 있다.

[0052] 수분 함량은, 이온성 맴브레인에 의해 흡수된 수분 양의 척도이다. 하나의 실시양태에서, 이온 교환 맴브레인은 약 30 내지 약 50%의 수분 함량을 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 이온 교환 맴브레인은 약 36 내지 약 47%의 수분 함량을 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 이온 교환 맴브레인은 약 37 내지 약 45%의 수분 함량을 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 이온 교환 맴브레인은 약 37 내지 약 39%의 수분 함량을 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 이온 교환 맴브레인은 약 38%의 수분 함량을 갖는다.

[0053] 하나의 실시양태에서, 상기 맴브레인은 약 1.2 내지 약 2.4 meq/g의 이온 교환 용량(IEC)을 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 맴브레인은 약 1.5 내지 약 2.4 meq/g의 IEC를 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 맴브레인은 약 1.7 내지 약 2.4 meq/g의 IEC를 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 맴브레인은 약 2.1 내지 약 2.4 meq/g의 IEC를 갖는다. 또 하나의 실시양태에서, 상기 맴브레인은 약 2.2 내지 약 2.3 meq/g의 IEC 값을 갖는다.

[0054] 당업계 실시자들이 본 발명을 더욱 잘 실시할 수 있도록 하기 위해 하기 실시예를 단지 예시목적으로 제한 없이 제공한다.

[0055] 실시예

[0056] 실시예 1

[0057] 두 가지의 용액으로부터 예비-경화용 용액을 제조하였다. 용액 1은 제1 가교결합용 단량체에 대한 것이고, 용액 2는 제2 가교결합용 단량체에 대한 것이었다.

[0058] 용액 1:

[0059] 250 ml 비이커에 27.67 g의 DMAPMA를 계량투입하였다. 21.34 g의 탈이온수를 상기 비이커에 가하고 상기 용액을 자석교반봉을 사용하여 10분간 교반하였다. 상기 용액에, 온도가 60°C 초과로 상승되지 않도록 하는 속도로 15.53g의 염산을 첨가하였다. 산 첨가 후에, 상기 용액에 27.77 g의 사이클로헥산다이메탄올 다이글리시딜 에터를 첨가하였다. 상기 용액을 78°C로 가열하고 30분 동안 교반하였다. 30분 후, 상기 용액을 실온으로 냉각하였다.

[0060] 용액 2:

[0061] 100 ml 비이커에 4.50 g의 NHMA를 계량투입하고, 온도가 40°C 초과로 상승되지 않도록 하는 속도로 2.16 g의 HCl을 서서히 첨가하였다. 이어서, 1.82 g의 MAA를 상기 용액에 가하고, 반응 혼합물을 자석교반봉을 사용하여 15분간 교반하였다. 15분 후, 미국 텍사스(VA-044) 달拉斯 소재의 와코 케미칼즈 유에스에이(Wako Chemicals USA)에서 공급받은 0.8 g의 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]다이하이드로클로라이드를 가하고, 용액을 추가의 15분 동안 교반하거나 모든 촉매가 용해될 때까지 교반하였다.

[0062] 상기 용액 2를 상기 용액 1에 가하고 반응 혼합물을 약 10분간 교반함으로써 최종 혼합물을 제조하였다. 합친 용액의 총 혼합물 양은 100 g이었다.

[0063] 6" × 6" 유리 판 상에 6" × 6" 마일라(mylar) 시트를 올려놓고, 상기 마일라 시트 상에 상기 용액 혼합물을 펴발랐다. 상기 마일라 시트 상에 아크릴계 천을 놓고, 상기 천을 가로질러 상기 혼합물이 퍼지게 하였다. 상기 천 상에 또 하나의 6" × 6" 마일라 시트를 올려놓고, 그 천으로부터 과잉의 상기 용액 혼합물을 제거하였다. 상기 두번째 마일라 시트 상에 또 하나의 6" × 6" 유리 판을 올려놓고, 유리/마일라/천/마일라/유리 적층 구조물을 바인더 클립에 의해 클램핑하였다. 상기 적층체를 경화를 위해 오븐에 85°C에서 60분 동안 두었다. 경화 후, 오븐에서 맴브레인 엔벨로프를 제거하고 15분 동안 냉각하고, 유리 판을 비집어 열었다. 이어서, 맴브레인으로부터 마일라 시트를 조심스럽게 분리하였다. 상기 맴브레인을 탈이온수에 4시간 이상 동안 넣어둔 다음 분석하였다. IEC 및 수분 함량을 측정하였다. 그 결과를 도면에 도시하였다.

[0064] 사이클로헥산다이메탄올 다이글리시딜 에터에 대한 DMAPMA의 몰비를 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1에 따라 추가의 맴브레인을 제조하였다. 그 결과 및 몰비를 도면에 도시하였다. 맴브레인의 두께는 0.55 mm 내지 0.70 mm였다. 저항률은 15 내지 22 오옴-cm<sup>2</sup> 범위였다. 평활도 인자(smooth factor)는 4 내지 4.5였다.

[0065] 이온 교환 성능(IEC)은, 질산염 형태(즉, 패브릭 비포함)의 건조한 이온 교환 수지의 g당 mg 당량으로 표시되었

다. 수분 함량(WC)는 질산염 형태(즉, 폐브릭 비포함)의 습윤 이온 교환 수지의 중량%로서 표시되었다. 평활도 인자는, 상기 맴브레인을 5의 평활도 인자를 가진 상업적 맴브레인과 가시적으로 비교함으로써 결정하였다.

[0066]

예시 목적으로 전형적인 실시양태를 기술하였지만, 전술한 내용은 본 발명의 범주에 대한 제한으로 간주되어서는 안된다. 따라서, 본원 발명의 진의 및 범주로 벗어남이 없이 다양한 변경, 개조 및 대안이 당분야 숙련가에게 일어날 수 있다.

## 도면

### 도면1

