

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C25B 1/16(45) 공고일자 1990년05월07일  
(11) 공고번호 90-003098

(21) 출원번호	특1986-0007385	(65) 공개번호	특1987-0003232
(22) 출원일자	1986년09월04일	(43) 공개일자	1987년04월16일

(30) 우선권주장  
772978 1985년09월05일 미국(US)  
813196 1985년12월24일 미국(US)  
869554 1986년06월02일 미국(US)

(71) 출원인  
피이피이지이 인더스트리이즈 인코포레이티드 원본미기재  
미합중국 펜실베니아주 핏츠버어그시 완 피이피이지이 플레이스

(72) 발명자  
도늘드 웨인 뒤보아  
미합중국 오하이오주 애크런시 브랜취웃드 코우브 60  
윌리암 브루스 다아링턴  
미합중국 오하이오주 와즈워어스시 와인딩 웨이 386  
커어널 로스 딜모어  
미합중국 오하이오주 와즈워어스시 하이포인트 드라이브 194

(74) 대리인  
차윤근, 차순영

**심사과 : 최의하 (책자공보 제1861호)**

(54) 전해조용액체 투과성 격막, 이의 제조방법 및 전해조내의 염소 및 수산화알카리금속의 제조방법

**요약**

내용 없음.

**영세서**

## [발명의 명칭]

전해조용액체 투과성 격막, 이의 제조방법 및 전해조내의 염소 및 수산화알카리금속의 제조방법

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 용액의 전기분해에 사용되는 전해조에 유용한 격막 특히 수성의 할로겐화 알카리금속 용액, 예를들면 염화나트륨 염수의 전기분해에 사용되는 전해조에 유용한 격막에 관한 것이다. 더욱 특히 본 발명은 그러한 전해조에 유용한 비-석면 격막에 관한 것이다.

염화나트륨 염수 및 염화칼륨 염수와 같은 할로겐화 알카리금속 염수는 격막-형 전해조에서 전기분해되어 염소, 수소 및 수성의 수산화 알카리금속을 낸다. 격막형 전해조(이하 격막 전해조로 언급한다)는 전해조를 그 안에 양극을 갖는 양극액 구간과 그 안에 음극을 갖는 음극액 구간으로 나누는 격막을 갖는다. 그러한 격막 전해조에서는 염수가 양극액 구간으로 주입되고 할로겐, 예를들면 염소가 양극에서 석출된다. 전해질은 양극액 구간에서 전해액 투과성 격막을 통해 히드록실 이온 및 수소기체가 음극에서 방출되는 음극액 구간에 침투한다. 임의적으로 산소 음극이 전해조 전압을 감소시키고 결과적으로 수소의 생산을 제거하기 위해 사용될 수 있다. 음극액 구간에서의 생성물은 보통 전해조액으로 언급되고 수산화 알칼리금속 및 할로겐화 알카리금속의 혼합물을 포함한다.

대다수의 상업적인 격막은 섬유성 석면으로 구성되어 있다. 이 격막들은 전해액 투과성 음극상에 슬러리로부터 석면을 진공-증착시킴으로 형성할 수 있다. 불행하게도 석면 격막은 약 6-8개월의 짧은 수명으로 곤란하다. 석면이 없는 미소 기공성 분리재는 미합중국 특허 제 4,250,002호에 나타난 바와같이 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE)와 같은 물질 및 입자 기공 형성 첨가제를 소결시키고 이어서 첨가제를 제거함으로 생산할 수 있다. 그러한 미소기공성 분리재는 긴 봉사 수명을 갖는 한편 판형으로 생산되고 평가된 양극 및 음극을 갖는 격막 전해조와 같은 복잡한 비-평면 전극 구조를 갖는 전해조에 사용하기에 용이하지 않다.

개선된 격막, 바람직하게는 그러한 비-평면 전극을 갖는 전해조에서 사용할 수 있는 비-석면 격막에 대한 필요가 남아있다.

석면을 제거해야하는 필요성 이외에도, 전형적인 석면 격막 전해조내의 염화나트륨 염수의 전기 분해후 회수된 전해조액 또는 음극액은 일반적으로 약 10-12중량% 농도의 수산화나트륨 및 약 12-16중량% 농도의 염화나트륨을 갖는다. 전해조액은 공정을 거쳐 염화나트륨을 분리하고 수산화나트륨을 일반적 소요의 수준인 약 50중량%까지 농축시켜야 한다. 이 공정은 강에너지성이다. 높은 농도의 수산화나트륨을 갖는 전해조액의 생산은 바람직하다. 아직 석면-형 격막을 갖는 격막 전해조는 경제적

수용 전류 효율화에서 12 또는 13중량%의 초과량의 수산화나트륨을 갖는 음극액을 이루는데 난점들을 가지고 있다.

그러므로, 본 발명의 목적은 통상 작동되는 격막 전해조 장비에 용이하게 사용할 수 있는 비-석면 격막을 제공하는 것이다. 더우기 본 발명의 목적은 염수 전기 분해를 진행하여 약 88%이상의 전류 효율에서 음극액내의 수산화나트륨 농도를 약 12-20중량% 또는 그 이상, 바람직하게는 약 15중량% 이상을 얻는 격막을 제공하는 것이다. 마지막으로 본 발명의 목적은 선행의 석면-함유 격막에 비해 감소된 작동 전압을 가질 수 있는 비-석면 격막을 제공하는 것이다.

본 발명은 신규한 전기화학적 전해조 격막, 현장에서 그러한 격막을 만드는 방법, 전기화학 공정에 그러한 격막을 사용하는 방법, 예를들면 수성의 할로겐화 알카리금속의 전해, 및 현장에서 부착된 격막을 포함하는 전기화학적 전해조를 제공한다.

본 발명의 신규한 격막은 열가소성 유기 중합체 물질, 예를들면,  $-COOR$ ,  $-COOM$ ,  $-COX$ ,  $-CN$ ,  $-CONR'R''$ ,  $SO_3M$ ,  $SO_2NH_2$ ,  $-PO(OR)_2$ ,  $-PO(OX)_2$ ,  $-OP(OR)_2$ ,  $-OP(OM)_2$ ,  $-OP(OX)_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 포함하는 섬유 또는 입자로 직조된다. 상기식들에서 R은 아릴 또는  $C_1-C_{10}$  알킬기이고; M은 H, 알카리금속 또는 암모늄기이고; R' 및 R''은 각각 독립적으로 H이거나  $C_1-C_{10}$  알킬기이고; X는 Cl 또는 F이다. 유기 중합체 물질은 과불소화되어 클로르-알카리 전해조에서 발견되는 것들과 같은 좋지 않은 전해조 환경에 화학적 저항성을 제공할 수 있다.

격막은 희석제 중합물질, 예를들면 피브릴화된 폴리테트라 플루오로에틸렌 소량을 포함할 수 있다. 희석제 중합물질은 구조적 보강을 제공할 수 있다.

본 발명에 따르는 전해조용 격막의 제조방법은 열가소성 유기 중합체 물질, 예를들면, 작용기를 포함하는 섬유 또는 입자의 슬러리를 제공하고, 전해조의 작은 구멍이 있는 음극상에 유기 중합체 물질을 층을 부착시키고 중합체-물질로 피복된 음극을 처리하여 음극상의 유기 중합체 물질을 보전하게 하는 것으로 구성되어 있다. 작용기를 갖는 유기 중합체 물질은 과불소화될 수 있고, 작용기들은  $-COOR$ ,  $-COOM$ ,  $-COX$ ,  $-CN$ ,  $-CONR'R''$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NH_2$ ,  $-PO(OR)_2$ ,  $-PO(OM)_2$ ,  $PO(OX)_2$ ,  $-OP(OR)_2$ ,  $-OP(OM)_2$ ,  $-OP(OX)_2$ 로 구성된 군으로부터 선택되고 여기서 R은 아릴 또는  $C_1-C_{10}$  알킬기이고, M은 H, 알카리금속 또는 암모늄기이고; R' 및 R''은 각각 독립적으로 H 또는  $C_1-C_{10}$  알킬기이고; X는 Cl 또는 F이다. 슬러리는 희석제 열가소성 물질 예를들면 두번째 유기 중합체 물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 격막은 양극액 및 음극액 구간사이에 전해액을 통과할 수 있게 하는 액체 투과성이다. 임의적으로, 미공 형성물질을 슬러리로부터 함께 부착되고 이어서 제거되어 격막에 가공성을 부가적으로 제공할 수 있다.

한 구체예에서, 본 발명에 따르는 전해조용 격막 제조방법은 섬유성 희생 또는 미공형성 물질 및 양이온 교환기 또는 양이온 교환기로 전환될 수 있는 작용기를 갖는 용해된 또는 분산된 중합성 수지 물질의 슬러리를 형성하고 전해조의 작은 구멍이 있는 음극에 섬유성 희생 또는 미공형성 물질 및 용해된 또는 분산된 수지 물질의 층을 부착시키고, 부착된 섬유성 희생 물질 및 수지 물질을 음극상에 보존함으로 잔유적 슬러리 매체를 제거하고 임의적으로 섬유성 희생물질을 제거하는 것으로 구성된다.

본 발명에 따르는 격막제조의 다른 구체예는 섬유성 희생 물질의 슬러리를 제공하고, 섬유성 희생 또는 미공 형성물질의 층을 전해조의 작은 구멍이 있는 음극에 부착시킴으로 이를 통하여 슬러리를 통과시키고, 양이온 교환기 또는 양이온 교환기로 전환될 수 있는 작용기를 갖는 수지 물질의 분산액 또는 용액에 섬유성 희생물질의 층을 함침시키고, 섬유성 희생 물질 및 수지 물질을 음극상에 보존함으로 잔유 액체, 예를들면, 잔유 슬러리 매체 또는 잔유 용매를 함침된 층으로부터 제거하여 섬유성 희생물질 및 수지물질을 음극상에 보존시키고 임의적으로 섬유성 희생물질을 제거하는 것으로 구성된다.

다른 구체예에서, 본 발명의 격막생산 방법은 구조지지 희석제 중합체 물질, 미공 형성물질, 예를들면 섬유성 미공 형성물질 및 작용기를 갖는 용해된 유기 중합체 물질의 슬러리를 제공하고, 구조지지 희석제 중합체 물질, 미공형성 물질 및 용해된 유기 중합체 물질을 전해조의 작은 구멍이 있는 음극에 부착시키고 부착된 물질을 음극상에 보존함으로 잔유 슬러리 매체를 제거하는 것을 포함한다.

다른 구체예에서, 격막은 슬러리로부터의 구조 지지 희석제 중합체 물질 및 미공 형성 물질의 층을 음극상에 부착시키고, 작용기를 가진 유기 중합체 물질의 분산액 또는 용액에 그러한 물질의 층을 함침시키고, 함침된 층으로부터 잔유액체, 예를들면 잔유 슬러리 매체 또는 잔유 용매를 제거하여 음극상에 격막을 보존함으로 제조된다.

본 발명의 격막은 염화나트륨  $l$  당 약 290-330g을 갖는 높게 포화된 염화나트륨염수로, 약 12-20중량% 또는 그 이상의 수산화나트륨 더욱 바람직하게는 약 13중량% 이상의 수산화나트륨을 포함하는 전해조액을 생산할 수 있다.

극에서 음극으로 흐르게 하고, 할로겐화 알카리금속 및 수산화알칼리금속을 포함하는 음극전해질액 즉 전해조액을 전해조로부터 회수한다.

본 발명의 격막은 염화나트륨 약 290-330g을 갖는 높게 포화된 염화나트륨염화나트륨염수로, 약 12-20중량% 또는 그 이상의 수산화나트륨 더욱 바람직하게는 약 13중량% 이상의 수산화나트륨을 포함하는 전해조액을 생산할 수 있다.

이 공정은 약 88% 이상의 높은 전류효율과 석면 및 석면-수지 격막에 의해 얻을 수 있는 것들과 같은 또는 그 이하의 전압에서 성취할 수 있다.

전해조에 사용하기 위해 고안된 합성 격막은 유기중합체물질의 복합물로 특징된다. 유기 중합체 물

질은 예를들면, 입자 또는 섬유의 형태일 수 있고, 격막은 친수성이거나 사용전이나 사용시에 친수성이 된다.

즉 이것은 물 또는 수성용액에 젖을 수 있다.

섬유의 형태에서, 유기 종합체 물질은 일반적으로 약 3/4인치까지의 섬유 길이 및 약 0.01-250미크론, 바람직하게는 약 0.1-100 미크론 및 가장 바람직하게는 약 0.1-50미크론의 직경을 갖는다. 측쇄 섬유는 소요의 격막기공성을 제공하는 것을 목적으로 하고 섬유간의 고임을 통해 격막을 보존하는 것을 도울 수 있다. 측쇄섬유는 측쇄구조를 얻기 위해서 고-전단흔합 장치내에서 섬유를 탈피브릴화, 예를들면 섬유를 절단, 으깨, 또는 파쇄함으로 제공할 수 있다. 유기 종합체 물질은 작용기를 포함한다. 작용기는 이온 교환기 이거나 설폰산, 인산, 포스포산 또는 카르복실산기 및 그 알카리금속 또는 암모늄염과 같은 이온 교환기로 전환될 수 있는 것이다.

이러한 이온 교환기는 퍼미오닉 성질을 갖는 격막을 제공한다.

본 발명의 격막은 최고의 이익을 얻기 위해 약 0.01-0.25인치, 바람직하게는 약 0.02-0.10인치의 두께를 가져야 한다. 그러므로, 본 발명의 격막을 이용하는 덕택으로 보통 약 0.125인치 이상의 두께를 갖는 전형적인 석면-형 격막과 비교하여 더욱 얇은 격막을 사용하는 것이 가능하다. 유기 종합체 물질의 이온 교환성격과 결합하여 합성 격막의 두께 감소는 전기저항을 낮추어서 그 결과 전해조 조작시 전압의 떨어짐을 감소시킨다.

더우기, 합성 격막은 높은 정도의 크기 안정성을 가지고 많은 석면 격막의 경향인 전해조 조작시 습윤 팽창되지 않는다. 이러한 격막의 크기 안정성은 양극 및 음극 사이의 전극간 간격을 감소시킨다. 전극간 간격은 예를들면 제로 간격 전해조 구조에서 합성격막의 두께까지 감소될 수 있다.

전극 간격의 감소는 합성 격막의 낮은 저항성과 결합하여 더욱 좋은 에너지 효율성 전해조를 제공한다.

본 발명의 격막은 액체 투과성이어서 압력구배에 놓인 전해액이 격막을 통과할 수 있다. 전형적으로 압력구배는 전해조의 양극액 편상의 수두(hydrostatic head)의 결과, 즉 이 보다 더 높거나 낮은 수준이 가능하나 양극액 구간에서의 수준이 약 1-25인치이고 공간 또는 전해조 하드웨어 제한으로 규제된다. 격막을 통한 전해액의 특정 유동속도는 전해조의 사용 및 형에 따라 변할 수 있다. 클로로-알카리 전해조에서, 예를들면, 격막은 분당, 격막 표면적  $\text{cm}^2/\text{m}^2$  양극액 약 0.001-0.5를 통과시킬 수 있어야 한다.

유동속도는 일반적으로 미리정해진 목표의 생성물 농도, 예를들면 수산화나트륨 농도를 허락하는 속도로 고정하고 양극액 및 음극액 구간 사이의 수준차는 격막의 기공성 및 미공의 비틀림에 관계한다.

클로로-알카리 전해조내의 사용을 위해, 합성 격막은 바람직하게는 석면-형 격막과 유사한 투과성을 가져서 본 전해조 장비를 사용할 수 있다.

여기서 사용된 "전해조"라는 용어는 화학제를 합성하고 전해액을 분리하기 위해서 전해 용액이 양극 및 음극사이에 생성된 전기장을 통과하는 임의적 형태의 용기이다. 예를들면, 염소, 산염, 과염소염, 수산화물, 디티온산염, 탄산염 및 이와 유사한 것들이 그러한 전해조내에서 제조되고 회수될 수 있다.

본 발명의 격막은 예를들면 염화나트륨 염수가 전기 분해되어 수산화나트륨 및 염소를 생산하는 클로로-알카리 전해조에 사용하기에 특히 적당하다.

작용기를 포함하는 유기종합체 물질은 어떤 적당한 형태, 예를들면, 섬유, 소섬유, 필라멘트, 실, 미립, 실버, 헬소판, 판, 리본 또는 입자와 같은 형태로 격막에 흔입된다. 여러가지 형태 또는 모양의 흔합물이 격막의 부착시 슬러리에 쉽게 첨가될 수 있다.

그러한 다양한 유기 종합체 물질은 격막의 소요의 투과성을 얻는데 도움을 준다. 격막이 바람직하게는 작용기를 갖는 다량의 유기 종합체 물질 및 더욱 바람직하게는 작용기를 갖는 실질적으로 섬유성 유기 종합체 물질로부터 제조되고 격막은 섬유와는 다른 그러한 유기 종합체 물질형태 및 모양으로부터 형성될 수 있다. 일반적으로 다량의 섬유를 사용함으로 소요의 고임 및 투과성을 얻을 수 있는 이점이 있다. 바람직하게는, 격막은 실질적인 섬유성 유기 종합체 물질을 함유한다. 즉 유기 종합체 물질은 주로 섬유성이다.

본 발명에서, 이온 교환기 또는 이온 교환기 전구체로서의 작용기를 갖는 유기 종합체 물질의 섬유는 다이를 통하여 용매 압출 또는 고온 압출시켜 필라멘트 또는 섬유를 형성하고 이후 필라멘트를 신장시키거나 잡아 당겨서 그 직경을 감소시킴으로 형성할 수 있다.

이 공정은 유럽특허 출원 0094679에 개시된 퍼미오닉 막판의 형성방법과 유사하다. 압출단계시 온도는 일반적으로 180-280°C의 범위이고 선택된 유기 종합체 물질에 의존한다.

작용기, 예를들면 이온 교환기 또는 이온 교환기 전구체를 갖는 유기 종합체 물질로부터 섬유를 제조하는 다른 방법은 그러한 작용기를 갖는 용해된 유기 종합체 물질의 욥 또는 그러한 작용기를 가진 유기종합체 물질의 용액을 통해 베이스 또는 형판으로 가닥을 뽑아낸다. 베이스 또는 형판으로 작용하는 가닥은 예를들면, 용매 또는 화학반응제로 가닥을 침출시키거나 용해시킴으로, 또는 열분해시킴으로 계속적으로 제거할 수 있거나 파괴할 수 있어야 한다. 형판가닥은 예를들면, 셀룰로오스, 모, 레이온 또는 어떤 적합한 종합체 예를들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르 및 나일론과 같은 폴리아미드의 가닥일 수 있다.

유기종합체 물질은 가닥을 수지유 또는 용액을 통해 이끌어낼때 주형 가닥안으로 또는 그 위에 침지시킨다. 결과 형성된 판형가닥 및 수지의 결합은 냉각 또는 건조 시킬 수 있고 판형가닥은 이것을

화학적으로 용해시켜서 제거된다. 이온 교환기를 포함하는 속이 빈 유기중합체 성유가닥은 이렇게하여 얻을 수 있다.

이 가닥은 소요의 길이로 절단하고 탈피브릴화하여 측쇄구조를 제공하고 격막 전해조 음극상에 그러한 성유격막을 부착시키는데 사용할 수 있다.

유기중합체 물질을 일반적으로 작용기, 즉 이온 교환기 또는 이온 교환기로 쉽게 전환되는 작용기를 포함하는 플루오로-비닐에테르 단량체와 플루오로비닐 화합물, 예를들면 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로 에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리 플루오로에틸렌 및  $C_1-C_{10}$  알킬기를 갖는 퍼플루오로(알킬 비닐에테르)의 군으로부터 선택된 단량체를 종합시켜 형성된 공중합체이다. 작용기는  $-COOR$ ,  $-COOM$ ,  $-COF$ ,  $-COCl$ ,  $-CN$ ,  $-CONR'R''$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NH_2$ ,  $-PO(OR)_2$ ,  $-PO(OM)_2$ ,  $-PO(OX)_2$ ,  $-OPO(OR)_2$ ,  $-OPO(OM)_2$ , 및  $-OPO(OX)_2$ 이고 여기서 R은 아릴기 또는  $C_1-C_{10}$  알킬기이고, R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{10}$  알킬기이고, M은 수소, 알카리금속 또는 암모늄기이고 X는 Cl 또는 F이다.

작용 이온 교환기는 양이온 선택기 즉 설폰산기, 인산기, 포스폰산기 또는 카르복실산기 또는 그 알칼리금속 또는 암모늄염이다. 염수의 전기분해에 사용하는 공중합체의 경우에, 불소화 비닐 화합물은 바람직하게는 수소를 포함하지 않는다.

유기 중합체 물질은 상기한 플루오로비닐 화합물의 군으로부터의 단량체 및 다른 카르복실산 작용성 단량체로부터 선택된 두 개의 단량체를 종합함으로 형성된 삼원중합체일 수 있다. 한 단량체는  $CF_2=CF-O-CF_2-(CFOCF_2)_a-(CFX')_b-(CF_2OCFX')_c$  A로 나타낼 수 있고, 이식에서 a는 0-3, b는 0-6, c는 0-4이고, a나 c중 하나는 0이 아니고; a+b+c는 3과 같거나 이보고 크고; X, X' 및 X''은 같거나 다르며 각각 -F 또는  $-CF_3$ 이고; A는  $-CN$ ,  $-COF$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$ ,  $-COOM$  또는  $-CONR'R''$ 이고; R은 아릴기 또는  $C_{1-10}$  알킬기이고; R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소 또는  $C_{1-10}$  알킬기이고; M은 알카리금속 또는 암모늄기이다. 다른 단량체는  $CF_2=CF(O)_s-(CFQ)_t-A'$ 로 나타낼 수 있고 이식에서 A'는 상기 A에 정의한 것과 같고, s는 0 또는 1, t는 1-6이고 Q는 -F 또는  $C_{1-5}$ 퍼플루오로알킬기이다.

대체적으로 삼원공중합체는 상기한 플루오로비닐 화합물 군으로부터의 단량체, 상기한 바와같은식  $CF_2=CF-O-CF_2-(CFXOCF_2)_a-(CFX')_b-(CF_2OCFX')_c$  A의 단량체 및 식  $CF_2=CF-(COF_2CFZ)_e-(O)_f-(CFZ')_g-B$ (이식에서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 F 또는  $C_{1-10}$  퍼플루오로알킬기이고, e는 0-3이고 f는 0 또는 1이고, g는 0-12이고, B는  $-H$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-CHF_2$  또는  $-CF_3$ 이다)로 나타나는 군으로부터 선택된 단량체를 포함할 수 있고 단량체는 이온-교환기 및 이온-교환기로 전환될 수 있는 작용기를 포함하지 않는다.

유기 중합체 물질은 상기한 플루오로비닐 화합물중에서 선택된 단량체, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌,  $FSO_2CF_2CF_2O(CF(CF_2X)CF_2O)_n-CF=CF_2$  (이식에서 X는 Cl, Br 또는 F이고 n은 0-30이다)로 나타나는 두번째 단량체 및 세번째 단량체, 즉  $R-OCF=CF_2$ (이식에 R은 바람직하게는  $XCF_2CF_2CF_2$  또는  $XCF_2CF_2CFOCFCF_2$ 이고 여기서 X는 Cl 또는 F이다)로 나타나는 비닐에테르 단량체를 공중합시킴으로 제조된 중합체 일수 있다. 결과 형성된 중합체상의 펜단트기는 식  $(YSO_3(CFR_h)_i(CFR_h)_j)_0$ 으로 나타낼수 있고, 여기서 i 및 j는 독립적으로 0-30이고, i+j는 적어도 1이고;  $R_h$  및  $R_h'$ 는 독립적으로 할로겐 및 하나 또는 그 이상의 탄소 원자를 갖는 실질적으로 불소화 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되고, Y는 수소 또는 알칼리금속이다.

임의적으로 유기 중합체 물질을 상기한 것과 같은 작용기가 조사 그래프팅과 같은 공정으로 부착된 높게 불소화된 중합체 물질, 예를들면, 폴리플루오로카본, 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌일 수 있다.

예를 들면, 미립 또는 섬유 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 기질 및 작용기를 포함하는 불소화 단량체 물질을 함께 감마-선, X-선, 또는 전자비임, 바람직하게는 감마-선으로 연속적으로 또는 간헐적으로 조사할 수 있다. 일반적으로, 기질 물질 및 단량체 물질의 조사는 단량체 물질의 용매 존재하에서 수행한다.

격막 재조에 사용된, 작용기를 갖는 유기 중합체 물질의 미립 또는 섬유 및 임의적인 그러한 유기 중합체 물질의 용액은 여러가지 전해조내의 전해액 불투과성 이온 교환막으로 사용하기에 현재 유용한 것들과 같은 물질일 수 있다. 그러한 막 물질중에서 E.I. 듀퐁 드네모어스 & 캄파니에 의해 공급되는 Nafion<sup>®</sup>로 알려진 것들 및 아사이 글래스 캄파니 Ltd에 의해 공급되는 Flemion<sup>®</sup>과 같은 것들이 있다. 그러한 막 물질은 일반적으로 약 1000-1000,000 또는 그 이상의 분자량을 가질 수 있다. 그러한 유기 중합체 물질의 용액은 일반적으로 저분자량 예를 들면 약 1000-200,000을 갖는 물질들로부터 보다 용이하게 형성될 수 있다. 일반적으로, 그러한 물질이 설포닐형 작용기를 포함할때, 물질의 당량은 약 600-2000이고, 그러한 물질이 카르복실 작용기를 포함할때, 물질의 당량은 약 700-1200이다. 당량은 포텐셜 이온 교환능 1당량을 포함하는 g내의 중합체 중량이다. 전형적으로 저 전압은 저 당량 물질로 얻어지고 고 전류 효율은 고 당량 물질로 얻어진다. 격막 합성에 최적의 물질을 선택하여 전압 및 전류 효율 사이의 소요의 균형을 성취할 수 있다.

상기한 바와 같이, 격막은 이온 교환기 또는 이온 교환기 전구체와 같은 작용기를 포함하는 유기 중합체 물질로부터 제조할 수 있다. 이온 교환 응용 및 전해조, 예를들면 염수의 전기분해를 위한 클로르-알카리전해조에 사용하기 위해 격막은 이온화될 수 있는 작용기로 전환되는 작용기 모두를 가져야 한다. 그러한 전환은 보통으로 및 편리하게는 산 또는 염기로 가수분해함으로 성취하여 작용기를 유리산 또는 그 알카리 금속염으로 전환시킨다. 클로르-알카리 전해조내에 사용될 수 있는 격막에 대하여는 수산화 알카리 금속으로 가수분해하여 이온화될 수 있는 기를 전해조 조작시기의 궁극

적 형태인 알칼리금속염의 형태로 전환시킨다.

본 발명의 한 구체예에서, 격막은 작용기를 포함하는 유기 중합체 물질 및 작용기를 갖지 않는 희석제 열가소성 유기 중합체 물질을 포함할 수 있다. 작용기를 갖지 않는 희석제 열가소성 중합체 물질은 이후에서 간단히 희석제 물질로 언급한다. 합성 격막에 험입되는 희석제 물질은 유기 중합체 물질과 양립할 수 있고 의도된 전해조 환경에 안정한 미립물질, 섬유성 물질 또는 다른 적당한 형태의 물질일 수 있다. 바람직하게는, 희석제 물질은 작용기를 포함하지 않기 때문에 유기 중합체 물질보다 저렴하고 합성 격막의 가격을 감소시킬 수 있다.

희석제 물질은 전해조 환경에 필요한 화학적 저항을 제공할 수 있도록 선택될 수 있다. 우수한 화학적 저항을 위해서 희석제 물질은 할로 카본수지, 예를들면, 플루오로카본, 클로로카본, 또는 클로로플루오로카본수지, 즉 염화폴리비닐, 염화폴리비닐리덴, 폴리비닐플루오라이드, 불화 폴리비닐리덴, 폴리퍼플루오로에틸렌프로필렌, 폴리퍼플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 및 이와 유사한 것일 수 있다. 바람직하게는, 희석 물질은 격막이 클로르-알카리 전해조내에 사용될 때 과불소화된다.

높게 피브릴화된 폴리플루오로카본물질은 본 발명에서 희석물질로 사용될 수 있고, 예를 들면, 불화 폴리비닐, 불화폴리비닐리덴, 폴리퍼플루오로(에틸렌프로필렌), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 및 이와 유사한 것일 수 있다. 피브릴화된 폴리테트라플루오로 에틸렌이 매우 바람직하다.

폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE)와 같은 폴리플루오로카본 물질의 피브릴은 액체 매체, 예를 들면 물 또는 이소프로판올과 같은 저급 알칸올내의 PTEF 분말을 슬러리화하고, 슬러리를 상업적 블랜더 또는 혼합기에서 고속으로 혼합함으로 제조할 수 있다. 수성의 슬러리 매체가 사용될 때, 계면활성제는 바람직하게는 피브릴의 분산을 돋기 위해 포함된다. 피브릴화 한후, 결과형성된 PTFE 피브릴은 일반적으로 다음의 치수를 갖는다: 길이, 약 100- 약 3000미크론; 직경 약 1-약 150미크론; 및 평균직경, 약 20미크론.

대부분의 PTFE 피브릴은 약 5-50미크론의 직경을 갖는다. 그러한 피브릴화된 폴리플루오로카본의 크기 분포는 부착시 격막내 피브릴의 얹힘 및 포장을 제공하고 격막의 구조적 지지를 제공한다.

폴리플루오로카본 피브릴은 폴리플루오로카본 분말 및 피브릴 유도 입자의 혼합물 예를 들면 염과 같은 고형 과립 불활성 물질, 즉 염화나트륨, 알루미나, 모래, 석회암 또는 흑연을 분쇄함으로 제조할 수 있다. 폴리플루오로카본 분말 및 미립을 분쇄한 후, 미립을 제거한다. 예를 들면 염을 용해시킨다.

희석제물질은 이온 투과성이 아니기 때문에 전해조 조작시 고전압으로 유도할 수 있다. 희석제 물질을 첨가함으로 이온이 희석제 주위의 긴 통로를 취하게 하여 격막을 직접 통과하는 것을 방지할 수 있다. 효과에 있어서 희석제 물질을 첨가함으로 능동적으로 이온을 수송하는 격막의 양을 감소시키고, 따라서 작동 전압을 증가시킨다. 최적의 경제적 균형을 격막의 비용, 즉 희석제물질 대유기 중합체 물질의 백분율 및 결과 형성된 전압 사이에서 선택될 수 있다.

본 발명의 격막을 제조함에 있어서, 작용기를 갖는 미립 또는 섬유의 형태인 유기 중합체 물질은 슬러리내에 혼탁된다. 슬러리 매체는 유기 중합체 물질의 혼탁액 예를 들면 수성의 액체, 수성 및 유기 액체매체의 혼화성 혼합물, 또는 유기 액체를 제공할 수 있는 임의의 액체일 수 있다. 유기 액체는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올 또는 3차-부탄올과 같은 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알코올, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌글리콜과 같은 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨 또는 폴리에틸렌 글리콜과 같은 폴리올, 에스테르, 예를 들면 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트와 같은 아세테이트 또는 카보네이트, 테트라하이드로푸란 또는 N-메틸피롤리돈 같은 해대로시클릭 액체, N-메틸포름아이드, 디메틸포름아이드, N-메틸아세트아이드 또는 디메틸아세트아이드와 같은 아이드 및 디메틸설포사이드일 수 있다. 유기 중합체 물질을 슬러리화하는데 사용된 유기 액체 매체는 유기중합체 물질을 팽윤시키고 부드럽게 하여 약간 흡수될 수 있다. 상기 열거한 유기 액체는 일반적으로 유기 중합체 물질을 팽윤시키고 부드럽게 하기 때문에 유기 액체는 슬러리 매체 및 결합제로서의 이중적 목적으로 작용할 수 있다. 첨가로, 유기 액체는 바람직하게는 유기 중합체 물질이 전해조 작업 환경에 놀일때 팽윤하는 것과 같은 정도까지 유기 중합체 물질을 팽윤시키고, 이렇게 하여 부착대 및 전해조 조작사이의 격막으로 크기의 바람직하지 못한 변화를 제한한다. 바람직한 유기 액체는 액체 슬러리 매체로 물과 혼합하여 또는 단일로 사용할 수 있는 N-메틸피롤리돈, 메틸포름아이드, 디메틸설포사이드, 프로필렌카보네이트, 이소-프로판올 및 에탄올을 포함한다. 유기 액체 매체로부터 부착된 유기 중합체 물질의 연속적인 처리는 유기 중합체 물질을 함께 보존하기 위해서 가열 또는 가압 가열할 수 있다. 슬러리 매체는 바람직하게는 약 100°C보다 높은 끓는 점을 갖고, 계면활성제, 점도 개조제 또는 틱소트로픽제를 포함하여 충분히 안정한 혼탁액을 초래할 수 있다.

수성의 슬러리는 점도 개조제 또는 증점제를 포함하여 피브릴화된 폴리플루오로카본과 같은 유기 중합체 물질 또는 희석제 물질의 분산에 도움을 줄수 있다. 예를 들면, 특히 적당한 증점제 또는 점도 개조제는 아크릴아이도-메틸프로판설폰산기를 갖고, 분자량 약 백만을 갖는 수용성 탄화수소 중합체 (헨켈사의 FHEOTHIK<sup>®</sup>)이다. 일반적으로 슬러리의 총 중량을 기준으로 약 0.1-약 5중량%의 증점제를 슬러리 혼합물에 첨가할 수 있고 더욱 바람직하게는 증점제 약 0.1-약 2중량%를 첨가한다.

계면활성제는 격막 제조에 사용된 수성의 슬러리에 첨가할 수 있다. R-(OR')<sub>x</sub>Cl의 식(이식에서 R은 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 직쇄 또는 측쇄 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 치환 에틸렌기, -CH<sub>2</sub>-CH(R")-이고, 여기서 R"은 수소, 메틸, 에틸, 또는 그 혼합물로부터 선택되고 x는 5-15이다)으로 나타나는 특정 비이온 계면활성제(폴리에톡시화 지방족 알코올의 염화물)는 폴리플루오로카본 피브릴의 잘 분산된 수성의 슬러리를 얻는데 이점이 있다. 바람직하게는 R은 C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> 직쇄 또는 측쇄 알킬의 군으로부터 선택되고, R'은 에틸렌이고 x는 9 또는 10이다. 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 폴리플루오로카본

을 분산시키고 적시는데, 가장 바람직하게는 R은  $C_{12}-C_{15}$  칙쇄알킬의 혼합물이고, R'는 에틸렌이고 x는 9이다. 일반적으로 슬러리의 총중량을 기준으로 약 0.1-약 3중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1-약 1중량%의 계면활성제를 슬러리 혼합물에 첨가할 수 있다.

슬러리 매체내의 유기 중합체 섬유 또는 미립의 양은 일반적으로 약 0.2-20중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 약 0.5-10중량% 고형분이다. 격막은 진공, 압력, 전기영동 또는 그러한 부착 기술의 조합으로 기질, 예를 들면 음극상에 슬러리로부터 직접 부착될 수 있다.

본 발명의 격막은 기공성 기질 보통 기공성 음극에 부착된다. 기공성 또는 작은 구멍이 있는 음극은 전도성이고 다공 씨아트, 다공판, 금속망, 팽창 금속망, 금속봉 또는 이와 유사한 것일 수 있다. 예를 들면, 클로르-알카리 전해조내의 오늘날 상업적으로 사용되는 작은 구멍이 있는 음극내의 개구는 보통 크기가 약 0.05-0.125인치이다. 가장 평범한 음극은 철 또는 철합금이다. 철합금은 철의 카본 또는 강철의 다른 합금을 의미한다. 대체적으로, 음극은 니켈 또는 다른 전해조 환경 저항 전기 전도성 물질일 수 있다. 본 발명에 사용된 적당한 음극은 활성화된 표면 피복을 갖는 것들, 예를 들면, 기공성 래니 니켈 표면 피복을 갖는 음극을 포함한다. 래니 니켈 피복은 음극에서 수소 이상-전압의 감소를 제공하여 에너지 소비 및 염수의 전기분해 비용에 있어 상당히 절감시킨다. 래니 니켈 피복은 여러가지 수단, 예를 들면 미합중국 특허 제 4,396,473호에 나타난 바와같이 음극 기질상으로 침출성 금속 및 촉매 금속의 두선들을 전기 아아크 분무 금속화하고 이어서 침출성 금속을 제거함으로서 적용되는 하나의 바람직한 피복으로 제공할 수 있고 상기 특허의 기술내용은 참고로 여기에 포함시킨다.

몇몇 경우에, 희석제 물질은 결합제로 작용할 수 있고 유기 중합체 물질, 예를 들면 섬유를 결합하거나 붙이는데 도움을 줄 수 있다. 예를 들면, 희석제 물질은 유기 중합체 물질을 녹이고 적실 수 있는 열처리시 결합제로 효과적으로 작용하기 위해서 유기 중합체 물질보다 더 낮은 연화점 또는 용융점을 가질 수 있다. 냉각시 희석제 물질은 융합하거나 결합하여 유기 중합체 물질을 결합하고 보존시킨다. 격막은 작용기를 갖는 유기 중합체 물질 및 희석제 물질 유효량으로 직조할 수 있어서 유기 중합체 물질을 결합시킨다. 한편 희석제 물질은 미립 또는 섬유일 수 있고, 본 발명의 이 특징에 있어서 계속적인 열처리시 용해될 충분한 희석제 물질이 있어야 하고 유기 중합체 물질 일부분을 적셔서 격막의 결합, 합침 또는 보존에 도움을 주어야 하고, 적실 수 있는 희석제 물질이 충분하지 않을 때는 실질적으로 모든 유기 중합체 물질을 피복하고 이렇게하여 유기 중합체 물질의 퍼미오닉 성질을 방지한다. 결합제로서 섬유성 희석제 물질을 사용하여 유기 중합체 물질상의 희석제의 연속적 필름 형성의 가능성을 감소시키고 유기 중합체 물질의 퍼미오닉 성질을 막는다. 격막에 포함된 희석제 물질의 양은 일반적으로 구조적 보강을 제공하기에 충분한 소량, 예를 들면 약 0.01-35중량%, 바람직하게는 약 0.1-20중량% 및 가장 바람직하게는 0.1-10중량부%이다. 섬유성 희석제 물질을 포함하는 격막을 보존하기 위해서 열결합처리시, 온도를 희석제 물질을 완전히 용해시키기기에 불충분한 그러나 희석제 섬유를 연화시키기에는 충분한 온도까지 올려서 다른 희석제 섬유와 또는 유기 중합체 섬유와 접촉한 점에 희석제를 보존하고 이롭게하여 혼합되고 융합된 격막 매트릭스를 형성한다. 피브릴화된 PTFE와 같은 높게 피브릴화된 희석제 물질은 유기 중합체 물질이 미립, 섬유 또는 부착된 용질의 어떤 형태로 존재하던지 작용기를 갖는 유기 중합체 물질의 구조적 지지 및 결합을 제공한다. 피브릴화된 희석제 물질의 꼬임은 용융 또는 소결점 및 그 근처에서 격막 또는 희석제 물질을 가열하지 않고 지지할 수 있다. 격막은 잔류 슬러리 매체의 격막을 건조하기에 충분한 온도 그러나 작용기를 갖는 유기 중합체 물질 또는 희석제 물질의 소결 또는 분해온도 이하의 온도에서 가열하여 보존할 수 있다. 피브릴화된 폴리플루오로카본을 갖는 부착된 격막은 일반적으로 약 50°C-225°C, 더욱 바람직하게는 약 90°C-150°C에서 가열한다.

부착후 처리의 한 방식에 있어서, 중합체로 피복된 음극은 오븐에 놓고 음극에 대해 유기 중합체 물질을 보존하기에 충분한 온도까지 상승시킨다. 최선의 결과를 위해, 온도를 접촉점에서 유기 중합체 물질의 결합을 일으키기에 충분하게 높인다. 필요하면, 결합 조작시 음극에 대해 격막을 끌어내기 위해 격막에 힘을 가하거나 양극의 작은 구멍이 있는 다른 면에 진공처리하여 압력을 적용한다. 일시적 오버레이(overlay)는 격막상에 압력을 적용하는데 도움을 주기 위해 사용할 수 있다. 효과적인 결합조건은 실험적으로 쉽게 결정된다.

기공성 기질, 예를 들면 작은 구멍이 있는 음극상에 유기 중합체 물질로 포장하는 정도는 압력차의 양을 변화시킴으로 적당하게 잘 조절할 수 있다. 필요한 정도의 격막 기공성을 파괴하거나 심각하게 영향을 주지 않고, 작용기를 포함하는 유기 중합체 물질의 포장 또는 압착의 소요의 정도를 성취하기 위한 특히 효과적인 수단은 부착된 물질상에 상부피복을 놓는 것을 필요로 한다. 바람직하게는 상부피복은 부착된 격막 물질보다 투과성이 적은 일시적 오버레이, 즉 작용기를 갖는 유기 중합체 물질 및 임의적 미립 또는 섬유성 희석제 물질이다. 기공성 격막 중합체 물질에 대해 상부피복을 이끌어 내기 위해 압력차를 적용할 수 있고, 이렇게하여 기질에 물질을 압착시킨다. 상부피복은 일반적으로 예를 들면 섬유 또는 입자 형태의 고형물질, 오버레이 또는 필름, 예를 들면, 비-기공성 테프론 필름 또는 세룰로우스 또는 레이온 같은 물질의 피복일 수 있다.

작용기를 갖는 유기 중합체 물질 및 희석제 물질을 포함하는 본 발명의 격막을 제조함에 있어서, 유기 중합체 물질 및 희석제 물질은 두 물질이 잘 분산된 혼탁액을 형성할 수 있는 액체 매체에 함입시킨다. 적당한 액체 매체는, 예를 들면, 적절한 계면활성제 및 증정제를 갖는 물,  $C_1-C_4$  알코올, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 폴리에틸렌 글리콜, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로포란, 디메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드 및 디메틸설포시드와 같은 유기 액체 또는 수성의 유기 액체 매체의 혼화성 혼합물이다.

잘 분산된 혼탁액은 좋은 진탕으로 얻어지고 격막은 슬러리 또는 혼탁액으로부터 이 기술분야에 잘 알려진 진공-증착 기술 또는 다른 편리한 수단으로 부착된다.

그러므로, 이상적으로 두물질은 슬러리 또는 분산액으로부터 직접적으로 기질, 예를 들면 전해조의

작은 구멍이 있는 음극에 부착시킬 수 있다.

회석제 물질이 예를 들면 미립물질 또는 섬유성 물질로 슬러리 혼합물에 포함될 때, 슬러리 매체내의 유기 액체는 부가적으로 회석제 물질을 연화시킬 수 있다. 이것은 특히 섬유성 회석제 물질이 바람직하다. 슬러리 매체가 유기 중합체 물질을 연화시키고 팽윤시키는 유기 액체를 포함할 때, 유기 중합체 물질 및 회석제 물질은 부착 후, 유기 중합체 물질의 용해-연화 온도 이하의 온도에서 가열함으로 결과 형성된 격막에 함께 보존할 수 있다. 중합체 물질의 결합 또는 용해-연화 온도 근처의 온도를 피하는 것은 더 높은 용해-연화 온도는 작용기를 포함하는 유기 중합체 물질을 분해시키거나 그러한 가열은 격막의 기공성을 바람직하지 못하게 예를 들면 유기중합체 물질을 용해시키고 유동시키는 개조를 하는 곳에서 이롭다. 예를 들면, 유기 중합체 물질 및 섬유성 회석제 물질의 피복이 일단 음극에 부착되고 피복을 회석제 물질 섬유를 연화하기에 충분한 시간 동안 압력 및 온도에 놓고 이렇게 하여 회석제 물질 섬유간의 접촉점에서 연결된 격막 매트릭스를 초래하고 섬유성 회석제 물질 및 유기 중합체 물질의 격막을 낸다.

유기 액상-보조 결합을 사용하는 한 구체예에서 유기 중합체 섬유를 고-전단 혼합 장치에서 분쇄하고 빨고 또 절단하고 물에서 슬러리화하고 결과 형성된 섬유를 슬러리로부터 음극상에 부착시킨다. 프로필렌 카보네이트를 섬유의 부착된 매트를 통해 끌어내어 섬유를 적시고, 매트를 물로 씻어 프로필렌 카보네이트 벌크를 제거하고 이어서 약 80-250°C, 바람직하게는 약 100-150°C에서 효과적인 시간길이로 적당하게는 약 0.5-2시간 동안 가열하여 다른 유기 중합체 섬유와의 접촉점에서 유기중합체 섬유를 결합시키고 보존한다.

결합체로서 작용하는 회석제 물질 및 유기 중합체 물질 둘다를 포함하는 격막 제조의 다른 방법은 기질상에 섬유로서 회석제 물질의 총을 부착시키고 작용기를 포함하는 불소화 유기 중합체 물질에 섬유총을 훈입시키고, 예를 들면 섬유성 회석제 물질총의 표면에 불소화 유기 중합체 물질을 분무하거나 진공-증착시키고 이어서 상기한 바와같이 불소화 유기 중합체 물질 및 섬유성 회석제 물질을 처리하는 것을 포함한다.

격막을 제조하는 다른 방법에 있어서 섬유형태의 작용기를 포함하는 유기 중합체 물질은 유기 중합체 섬유 보다 낮은 용융점을 갖는 회석제 물질로 부분적으로 피복할 수 있다. 격막은 부분적으로 회석제로 피복된 유기 중합체 섬유로부터 부착하고, 회석제 물질의 용융점까지 가열하고, 이어서 냉각시켜 유기 중합체 섬유와 결합할 수 있다. 이 구체예에서 회석제 물질은 결합제로서 작용한다.

본 발명의 한 구체예에서, 격막은 현장에서 비수성 또는 수성 슬러리 매체, 섬유성 희생 또는 구멍 형성물질 및 양이온 교환기 또는 양이온 교환기로 전환될 수 있는 작용기를 갖는 수지 물질을 포함하는 슬러리를 제공하고, 이 슬러리를 작은 구멍이 있는 음극에 통과시켜서 섬유성 희생물질, 수지 물질 및 잔유 슬러리 매체의 총을 그위에 부착시키고 잔유 슬러리 매체를 제거하여 섬유성 희생물질 및 수지물질을 음극상에 보존함으로 전해조의 작은 구멍이 있는 음극상에 형성한다.

본 발명의 다른 구체예에서, 격막은 섬유성 희생물질의 수성의 또는 비수성 슬러리를 제공하고, 슬러리를 작은 구멍이 있는 음극에 통과시켜 섬유성 희생 또는 미공형성 물질의 총을 부착시키고, 양이온 교환기 또는 양이온 교환기로 전환될 수 있는 작용기를 갖는 수지물질의 분산액 또는 용액에 섬유성 희생물질의 총을 훈입시키고 이어서 훈입된 총으로부터 잔유 액체를 제거하여 음극상에 섬유성 희생물질 및 수지물질을 보존함으로 작은 구멍이 있는 음극상에 형성한다.

본 발명의 다른 구체예에서, 양이온 교환기 또는 양이온 교환기로 전환될 수 있는 기들을 갖는 수지 물질의 분산액 또는 용액을 섬유성 희생물질 또는 미공형성 물질과 혼합하고 이렇게하여 수지물질이 섬유성 희생물질 안으로 또는 위로 흡수될 수 있다. 흡수된 수지물질과 섬유성 희생물질의 슬러리는 작은 구멍이 있는 음극을 통과시켜 그 위에 물질을 부착시킬 수 있다. 그 이후, 슬러리 매체를 예를 들면 증발시켜 제거하여 음극상에 격막을 보존할 수 있다. 섬유성 희생물질 및 수지물질의 격막을 음극상에 보존한 후, 섬유성 희생물질을 제거하고, 이렇게하여 기공성 및 투과성을 격막에 제공한다. 섬유성 희생물질은 전해조 조작에 앞서서 또는 전해조 조작시 제거한다.

작용기를 갖는 유기 중합체 물질의 용액을 사용하는 본 발명의 구체예에서, 비수성 슬러리 매체, 피브릴화된 폴리플루오토카본, 섬유성 미공형성 물질 및 유기 중합체 물질을 포함하는 슬러리를 제공하고, 슬러리를 작은 구멍이 있는 음극을 통과시키고, 이렇게 하여 피브릴화된 폴리플루오토카본총, 섬유성 미공형성 물질, 유기 중합체 물질 및 잔유 슬러리 매체를 그 위에 부착시키고, 잔유 슬러리 매체를 제거하여 결과 형성된 격막을 음극상에 보존함으로 전해조의 작은 구멍이 있는 음극상에 격막을 형성한다.

한 구체예에서, 피브릴화된 폴리플루오로카본 및 섬유성 미공형성 물질을 포함하는 수성의 또는 비수성의 슬러리를 제공하고 슬러리를 작은 구멍이 있는 음극을 통과시켜 그러한 물질의 총을 부착시키고, 작용기를 갖는 유기 중합체 물질의 수성의 또는 비수성의 용액에 물질총을 훈입시키고 이후에 훈입된 총으로부터 잔유 액체를 제거하여 음극상에 격막을 보존함으로 작은 구멍이 있는 음극상에 격막을 형성한다.

다른 구체예에서, 작용기를 갖는 유기 중합체 물질의 용액을 섬유성 미공형성 물질과 혼합하고, 이렇게하여 유기 중합체 물질을 섬유성 미공형성 물질에 흡수시킨다. 흡수된 유기 중합체 물질과 함께 섬유성 미공형성 물질 및 피브릴화된 폴리플루오토카본의 슬러리를 작은 구멍이 있는 음극에 통과시켜 그 위에 물질을 부착시킨다. 그 이후에 슬러리 매체를 예를 들면 증발시켜 제거하여 음극상에 격막을 보존할 수 있다. 희생 또는 미공형성 물질을 사용하는 본 발명의 각각의 구체예에서, 미공형성 물질을 포함하는 격막을 음극상에 보존한 후, 미공형성 물질을 제거할 수 있고 이렇게하여 기공성 및 투과성을 격막에 제공한다. 예를 들면 격막의 부착후 화학적 담금으로, 격막의 부착에 이어 미공형성 물질의 분해온도까지 가열함으로, 또는 전해조의 계속적인 조작시 전해조내 전해액의 화학적 작용으로 현장에서 제거함으로 미립 미공형성 물질을 제거할 수 있다. 섬유성 미공형성 또는 희생물질은 슬러리 매체 및 중합성 수지 물질의 분산매체 또는 용매내에서 실질적으로 안정해야 한다. 섬유희생 또는 미공형성 물질은 다수의 적당한 물질, 예를 들면, 셀룰로오스 및 레이온 같은 셀룰로

オス성 물질, 또는 초산풀리 비닐, 폴리비닐알코올, 폴리에스테르 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리아미드 예를 들면 나일론과 같은 합성 중합체 일수 있다. 다른 적당한 물질에는 폴리프로필렌, 전분 및 폴리에틸렌이 있다.

섬유성 희생물질은 작은 구멍이 있는 기질 또는 음극내의 구멍을 연결하기에 충분한 크기이어야 한다. 즉, 물질은 실질적으로 구멍을 통과하지 않고 음극상에 부착된다. 섬유성이란 희생물질이 주로 섬유의 형태로 있는 것을 의미한다. 즉 다량의 희생물질은 섬유성이다. 그러나 섬유성 희생물질은 다량의 물질이 섬유성이어서 작은 구멍이 있는 음극내 구멍을 연결하는 한에서 다른모양 및 형태,

### 3

즉 희생물질의 미립 또는 입자를 포함할 수 있다. 희생물질의 섬유는 일반적으로 길이가 4 인치 까지고 직경이 약 0.01~100미크론일 수 있다. 섬유성 희생물질은 격막의 부착후 제거할 수 있어야 하고 음극상에 격막을 보존하기 위해서 계속적인 처리를 해야한다. 예를들면 섬유성 희생물질로 셀룰로오스를 갖는 부착된 격막에서 하이포아염소산 나트륨 용액은 셀룰로오스를 용해시키고 제거하는데 사용된다.

희생 또는 미공형성 물질을 갖는 격막의 제조에 있어서, 양이온 교환기 또는 양이온 교환기로 전환될 수 있는 작용기를 갖는 중합체 수지물질은 보통 비수성 매체에서 보다 물에 덜 용해된다. 그러므로 섬유성 희생물질 및 수지 물질이 함께 부착된 슬러리 매체는 바람직하게는 비수성이고 비수성의 액체 예를 들면 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알코올 즉 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올 또는 t-부탄올 같은 것, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 글리콜 즉 에틸렌글리콜 또는 프로필렌 글리콜 같은 것, 알킬기가 탄소수 1-4를 포함하는 모노-또는 디알킬아세트 아미드 즉 디메틸 아세트아미드, 디에틸 아세트아미드, 디부틸 아세트아미드, 디프로필 아세트아미드 또는 부틸 아세트아미드와 같은것, 알킬기가 탄소수 1-4를 포함하는 디알킬 포름아미드, 즉 디메틸 포름아미드 또는 디부틸 포름아미드 같은것, 또는 메틸 피롤리돈, 디메틸 셀록사이드 및 아세톤으로부터 선택될 수 있다. 비수성 액체의 혼합물도 또한 선택될 수 있다. 수성이거나 비수성이 슬러리 매체는 수지 물질의 혼탁액, 분산액 또는 용액, 예를들면 콜로이드 분산액을 형성할 수 있다. 섬유성 희생물질이 수지물질의 분산액 또는 용액에 혼입되기 전에 총으로 부착되면, 섬유성 희생물질의 슬러리 매체는 희생물질이 실질적으로 용해되지 않는 수성 또는 비수성 매체일 수 있다.

유기 중합체 물질이 섬유 형태로 있을 때, 섬유는 격막의 두께에 임의의 방향으로 부착될 수 있다. 그러나 그러한 섬유는 일반적으로 기질에 평행한 축이 세로로 놓는다. 기질상에 부착된 유기 중합체 섬유의 충분한 양은 기질의 구멍보다 길이가 더 커야한다. 그러면 섬유가 구멍을 연결하고 격막 매트를 형성할 수 있다. 구멍을 연결한 후, 매우 작은 크기의 다른 모양의 유기 중합체 물질 및 유기 중합체 섬유를 통해 끌어내지 않고 부착시킬 수 있다.

다른 구체예에서, 기공성 기질 보다 크기가 작은 구멍을 갖는 미세한 스크린, 메쉬 또는 매트는 기질 및 격막사이에 위치할 수 있다. 미세한 스크린, 메쉬 또는 매트는 부가적 표면적을 제공하고 합성 격막은 더욱 균일한 두께를 갖는 스크린에 부착될 수 있다.

미세한 스크린, 메쉬 또는 매트는 기공성 기질상에 영구적 오버레이, 즉 전해조 구조의 일부분으로 남고 전해조 환경에 의해 실질적으로 영향을 받지 않는 오버레이이거나 기질상의 일시적 오버레이, 즉 보다 균일한 격막을 성취하고 이어서, 예를들면, 전해조 조작시 또는 그전에 화학적 분해로 제거되는 오버레이일 수 있다. 적당하게는 영구적 스크린, 메쉬 또는 매트는 예를들면 금속성 스크린인 반면 일시적 스크린, 메쉬 또는 매트는 면, 셀룰로오스, 모 또는 레이온이고 현장에서 슬러리로부터 그러한 일시적 물질의 섬유를 부착시킴으로 기공성 기질상에 형성될 수 있다. 상기한 상부 피복 또는 오버레이는 격막의 압착을 성취하기 위해 미세한 스크린 또는 메쉬상에 유기 중합체 물질의 부착을 사용할 수 있다.

본 발명의 격막을 제조함에 있어서, 슬러리 매체 및 용매 또는 분산 매체는 바람직하게는 약 130°C 이하의 비등점을 갖는다. 잔유 액체의 제거에 있어서, 예를들면 섬유성 미공형성 또는 희생물질 및 수지물질의 부착층으로부터의 잔유 슬러리 매체 또는 잔유용매, 실질적으로 투과성이 없는 일시적 오버레이는 음극으로부터 가장 상층인 부착층의 표면에 놓고 액체를 증발시키기 위해 충분한 온도에서 층을 가열함으로 잔유액체를 제거한다. 가열시 일시적 오버레이는 작은 구멍이 있는 음극 내부로부터의 진공으로 또는 압력으로 음극상에 부착된 층에 대해 압축될 수 있다. 부착층을 압축함으로, 치밀한 격막을 제공할 수 있다. 잔유 액체를 제거하기 위해 부착층의 가열은 바람직하게는 약 50°C-130°C에서 행한다. 진공과 더불어 더 낮은 온도가 사용되거나 수지물질의 분해온도 밑의 더 높은 온도가 사용될 수 있다.

염소로부터 염소 및 수산화알칼리금속을 생산하는 적당한 전해조에서, 격막은 카르복실산기를 포함하는 과불소화된 유기 중합체 물질을 포함할 수 있다. 전해조 조작시, 유기 중합체 물질상의 작용기는 카르복실산의 알카리 금속염으로서 존재한다. 카르복실산기 또는 그 염을 포함하는 유기 중합체 물질로부터 형성된 격막은 히드록실이온 역이동의 감소를 통해 탁월한 전류 효율을 제공한다.

본 발명의 부착된 격막과 함께 전기분해 공정에 사용된, 염화 알카리금속 염수, 예를들면 염화나트륨 염수는 최적의 수행을 얻기 위해서 바람직하게는 고품질의 것이어야 한다. 고품질은 염수의 경도가 낮은 것, 즉 칼륨, 바륨, 마그네슘 및 스트론튬과 같은 알카리토금속 이온 불순물의 함량이 50ppb 이하, 바람직하게는 20ppb이라는 것을 뜻한다. 칼슘, 마그네슘, 바륨 및 스트론튬 이온 함량을 수용할 수 있는 수준으로 감소시키기 위해 염수를 처리할 수 있다. 첫번째로 탄산나트륨 및 수산화나트륨으로 염수를 처리하면 2-5ppm 정도로 불순물을 감소시킬 수 있다. 두번째로 염소를 처리하면 불순물을 이 ppb 수준까지 감소시킬 수 있다. 예를들면, 알카리토금속 양이온은 미합중국 특허 제 4,176,022호에 기술된 것과같이 인산염으로 처리하거나, 염수를 럼 앤드 하스사로부터 구입할 수 있는 암버리트 XE-318과 같은 이온교환수지와 접촉시켜 처리함으로 제거할 수 있다.

미합중국 특허 제 4,483,754호에 염화나트륨 염수내의 1ppm 보다 큰 요오드 수준은 양이온 교환 막

을 사용하는 전해조에서 수행을 손상한다고 개시하고 있다. 500ppb 이하의 요오드 수준을 갖는 염수를 이온교환기를 갖는 유기중합체 물질로 직조된 합성격막을 갖는 클로로알카리 전해조에 주입하는 것이 바람직하다는 것이 발견되었다. 바람직하게는 염수의 요오드 수준은 200ppb 이하이다. 요오드라는 용어는 요오드화 이온, 과요오드화이온, 과요오드산염이온 또는 요오드 분자와 같은 임의의 요오드-포함 종에 관한 것이다. 높은 수준의 요오드를 포함하는 염수는 예를들면 염화나트륨 염수를 폴리-4-비닐피리딘 수지, 폴리-2-비닐피리딘 수지, 폴리-2-메틸-5-비닐피리딘 수지 또는 알킬기수 탄소수 1-4를 포함하는 저급알칼인 폴리비닐(알킬)피리딘과 같은 폴리비닐피리딘-기재음이온 교환수지와 접촉 처리함으로 요오드 또는 요오드화 물 함량을 500ppb 이하, 바람직하게는 200ppb 이하로 감소시킬 수 있다.

감소된 요오드 함량을 갖는 염화나트륨 염수는 염소 및 수산화나트륨의 생산을 위해, 이온 교환기를 포함하는 과불소화 유기 중합체 물질로 직조된 격막이 있는 전해조에 사용할 수 있다. 상기한 수준 까지 요오드를 제거함으로 이온교환 물질내의 요오드화합물의 침전으로 초래되는 전압의 증가 및 전류 효율의 감소를 피한다.

본 발명의 부착된 격막으로 염화나트륨 염소를 전기분해함에 있어서, 음극액 또는 전해조 액내의 약 12-20중량% 또는 그 이상의 수산화나트륨 농도는 효과적으로, 즉 경제적 전류 효율에서 성취될 수 있다. 전해법은 바람직하게는 88% 이상의 음극 전류 효율과 함께 12중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 13중량% 이상의 음극액 수산화나트륨 농도를 얻을 수 있다. 그러나 그러한 높은 수산화나트륨 농도에서, 양극액은 염증 염화나트륨이 제거될 수 있다. 본 발명의 최선의 결과를 위해, 양극액 재포화를 거쳐 양극 액내의 높은 염수 농도를 유지하는 것이 이롭다.

본 발명의 부착된 격막을 포함하는 전해조의 부착시, 염수주입물은 바람직하게는 약 290-330g/l의 염화나트륨을 함유해야 하고 양극액은 약 120-275g/l의 염화나트륨을 함유해야 한다. 양극액 재포화는 양극액 농도를 약 230-290g/l의 높은 수준으로 유지하기 위해 사용될 수 있다. 양극액 재포화의 한 방식에서 양극액 구간에 주입되는 모든 염소는 격막을 통하여 침투되지 않고, 염수의 일부분은 예를들면 염농도가 이상적으로는 포화수준 근처까지 증가되는 넘치는 양극액 구간으로부터 회수된다. 약 290-330g/l 염화나트륨을 포함하는 과량의 염수를 격막을 통과하는 양극액을 능가하는 속도로 전해조에 주입하고 고갈된 염화나트륨 농도를 갖는 넘치는 염수류를 회수한다. 넘치는 염수류는 재포화되어 양극액 구간으로 재순환될 수 있다. 재순환 루프에서, 고갈된 염수류는 부가적인 고형의 염화나트륨을 용해시킴으로 염화나트륨을 약 320g/l의 고농도로 재포화시킬 수 있다. 예를들면, 고갈된 넘치는 염수는 고형의 염화나트륨 베드를 통과시킴으로 포화수준까지 도달할 수 있다. 그 이후에 재포화 염수는 신선한 포화 보충 염수와 결합되어 전해조에 주입될 수 있다. 임의의 보충 염수와 함께 재순환 재포화 염수는 양극액 구간에 들어가기에 앞서 바람직하지 못한 불순물 제거를 위해 처리한다. 대체적으로, 고갈된 염수는 불필요한 불순물을 제거하기 위해 미리 처리된 수순한 고형염으로부터 재포화될 수 있다. 양극액내의 높은 염화나트륨 농도를 유지하는 다른 방법은 순수한 고형염을 양극액 구간에 직접적으로 첨가하는 것, 예를들면 염수 주입물 대신 또는 이와함께 염화나트륨 슬러리를 양극액 구간에 첨가하는 것이다. 양극액 주입물의 재포화는 88% 이상의 전류 효율을 갖고 음극액내의 약 12-20중량% 바람직하게는 약 13중량% 이상의 높은 가성력을 생산하는데 도움을 줄 수 있다. 전해조의 작동 온도는 이란적으로 약 70-101°C, 더욱 바람직하게는 약 85-99°C이다. 높은 작동 온도는 전압감소를 통해 전해조의 에너지 효율을 개선할 수 있다.

전해조의 조작시, 양극액의 pH는 약 1.5-5.0, 바람직하게는 1.5-4.0 범위일 수 있다. 클로로-알카리 전해조내에서, 양극에서 분출된 염소는 양극액의 pH를 낮게하고, 양극액으로의 하드록실 이온의 역이동은 양극액의 pH를 올린다. 본 발명의 전기분해 공정이 이롭게도 하드록실 이온의 역이동을 감소시킨다해도, 양극액에 산을 첨가함으로 양극 전류 효율을 개선하고 염소산염 생성물을 감소시킴으로 음극액 생성물의 순도를 개선할 수 있다. 염산을 적당량 첨가하여 pH를 소요의 범위로 유지할 수 있다. 석면 격막을 갖는 전해조내에 산을 첨가하는 것은 석면에 질을 저하시키는 경향이 있는 반면에, 작용기를 갖는 유기 중합체 물질로부터 형성된 합성 격막은 석면이 없고 산첨가로 질이 나빠지지 않는다. 그러므로 조절된 산 첨가를 통해 양극상에 생성된 산소를 조절하는 것을 실행할 수 있다. 그러므로 산소함량의 산소를 제거하는 선행 액화없이 염소화를 위해 사용할 수 있는 수준으로 감소시킬 수 있다.

본 발명의 구체예에서, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알코올, 예를들면 에탄올의 비수성 슬러리매체, 셀루로오스의 섬유성 희생물질 및 셀룰로오스 또는 카르복실산의 양이온 교환기를 포함하는 과불소화 중합체 수지물질을 포함하는 비수성 슬러리를 전해조의 작은 구멍이 있는 음극을 통과시킨다. 섬유성 희생물질, 즉 셀룰로오스는 길이가 충분하여 작은 구멍이 있는 음극내의 구멍을 연결시키고 그 위에 매트를 형성한다. 매트는 수지물질 및 잔유 슬러리 매체로 포함한다. 3-밀 두께의 폴리테트라플루오로에틸렌 필름의 실질적으로 불투과성인 일시적 오버레이를 매트의 외부 표면에 놓는다. 진공을 작은 구멍이 있는 음극내로부터 적용시켜 셀룰로오스 및 수지물질의 매트에 대해 일시적 오버레이를 압착시키고 매트 및 음극은 100°C-130°C의 온도로 가열하여 에탄올을 증발시킨다. 일시적 오버레이가 제거되고 희생물질, 즉, 셀룰로오스는 격막 및 음극 조합체를 용해될 하이포아염 소산나트륨을 포함하는 용액에 넣음으로 제거할 수 있다. 격막 및 음극 조합체는 양극으로 산화루테늄/산화티타늄으로 피복된 티타늄 메쉬를 갖는 클로로-알카리 전해조에 넣고 포화된 염화나트륨 염수를 전기분해 조작하여 수산화나트륨 및 염소를 생산한다. 전해조를 약 90°C 및 예를들면 평방피트당 약 130 암페어(ASF)의 전류밀도에서 작동한다. 130ASF에서는, 다음의 결과가 예상된다: 음극 전류 효율: 92.0% 또는 그 이상 및 음극액 수산화나트륨 농도: 12.5-15중량% 및 전해조 전압: 2.25-3.0 및 수산화나트륨 톤당 총 에너지 효율 퀸로와트시: 1850-2200.

본 발명을 다음의 실시예로 설명한다.

[실시예 1]

펜단트 메틸 에스테르기를 포함하는 과불소화 중합체 물질(아사이 글래스 컴파니 사로부터 구입할

수 있는 보강 막물질, Fleimion (HB)을 직경 0.023인치의 다이를 통하여 240°C에서 중합체를 압출시키고, 결과 형성된 필라멘트를 150-200미크론의 직경으로 감소시키기 위해 신장시킴으로 섬유형태로 만든다. 필라멘트를 0.25"길이로 절단하고, 95°C에서 수성의 25종량% 수산화나트륨에 가수분해시켜서 중합체 물질은 나트륨염 형태로 전환시킨다. 가수분해된 섬유를 종류수로 씻고, 공기 건조하고 새터 박스(Shatter Box; Spex. Industries, Inc.)에 2분간 놓아서 섬유를 탈피브릴화하고, 편평하게하고 분쇄한다.

분쇄된 중합체 물질을 소량의 이소프로판올로 적시고 HCl 10% 수성용액 500ml를 첨가하여 물질을 산 형태로 전환시킨다 -12-42 메쉬 섬유 6.8g, -42-60 메쉬 섬유 3.4g, -60-100 메쉬 섬유 5.5g, -100-200 메쉬 섬유 3.6g 및 -200 메쉬 섬유 0.6g을 포함하는 혼합물을 프리필렌 카보네이트 40g 및 물 400g으로 슬러리화 한다. 섬유를 여과지(왓트만 41호)로 씌운 다공성 강철 음극(평방인치당 약 60구멍, 각 구멍은 직경이 약 2mm이다)에 섬유를 부착시켜서 음극 평방피트당 약 0.50 파운드의 격막층을 제공한다. 두번째 여과지를 부착 섬유상에 놓고, 이어서 상부층으로 5- 밀 두께의 테프론 필름을 놓는다. 이 음극 조합체를 오븐에 넣고 반시간동안 120-130°C에서 가열하고 수은 24인치의 진공을 적용하여 압착시키고 중합체 물질을 함께 결합시킨다.

격막을 냉각시키고 테프론 커버 사이트를 제거한다.

결과 형성된 음극 및 격막을 음극으로 산화루테늄/산화티타늄으로 피복된 티타늄 메쉬를 갖는 클로르-알카리전해조에 놓고 작동시켜 수산화나트륨 및 염소를 생산한다. 전해조를 평방피트당 133암페어(ASF)의 전류밀도로 98°C-101°C의 온도에서 작동시킨다. 다음의 결과를 얻었다.

작동일수	양극액 NaCl 농도(g/l)	전류효율 (%)	용극액 NaOH (Wt.%)	전압	KWH/ton NaOH
1	178	97.9	13.5	3.00	2109
2	149	96.7	15.8	2.98	2114
20	185	91.4	18.3	3.00	2250
56	191	97.3	16.8	2.99	2107
97	178	95.5	18.1	3.00	2155
118	178	97.1	17.3	3.02	2132
평균	183	96.0	17.2	2.99	2138

#### [실시예 2]

하기의 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 격막을 제조한다. 슬러리는 -20-42 메쉬 섬유 4.0g, -42-60 메쉬 섬유 1.9g, -60 메쉬 섬유 4.1g, 프로필렌 카보네이트 18g, 물 146g 및 정도 개조제 3.6g (Rheothik 80-11)을 포함한다. 혼합물을 약 30분간 고온판상에서 교반하고 이 동안에 슬러리 온도가 90°C까지 증가된다. 슬러리를 약 1시간동안 실온으로 냉각시키고, 유기 중합체 물질을 여과지(왓트만 41호)로 씌운 다공성 강철 음극(평방인치당 약 60구멍, 각 구멍은 직경이 약 2mm이다)상에 부착시켜서 음극평방 비트당 약 0.25파운드의 섬유의 격막층을 얻는다. 두번째 여과지를 부착된 섬유상에 놓고 이어서 앞에서와 같이 테프론 상부 피복을 놓는다. 약 30분간 120-130°C에서 가열할 때 진공은 수은 25-26인치이다. 격막을 실시예 1에서와 같이 작동 전해조에 놓고 다음의 결과를 얻었다.

작동일수	양극액 NaCl 농도(g/l)	전류효율 (%)	용극액 NaOH (Wt.%)	전압	KWH/ton NaOH
1	195	97.1	15.8	2.86	2020
20	196	92.8	15.7	2.82	2084
41	191	91.6	16.7	2.84	2125
62	197	91.9	17.1	2.85	2127
90	189	90.4	17.3	2.86	2170
111	205	93.0	14.5	2.85	2102
132	201	94.0	14.2	2.84	2073
160	205	96.4	14.0	2.86	2034
평균	200	92.7	15.8	2.85	2017

본 발명의 작용기를 포함하는 과불소화 중합체 물질의 부착 격막은 클로르-알카리 전해조내에서 사용될 때, 관례적 석면형 격막 또는 석면-중합체 격막을 사용하는 것에 필적하는 전해조 조건하에서 저전압 및 높은 전류 효율에서의 조작 및 낮은 전체전력 소모, 즉, 수산화나트륨 톤당 킬로와트시를 포함하는 개선된 수행 특성을 가진다.

본 발명의 많은 개조 및 변경이 상기 기술내용 범위내에서 분명히 가능하다. 그러므로 첨부된 특허 청구범위내에 본 발명의 상세히 기술된 것 이외의 것도 수행할 수 있음을 이해해야 한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

-COOR, -COOM, -COX, -CN, CONR'R'', -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -PO(OR)<sub>2</sub>, -PO(OM)<sub>2</sub>, -PO(OX)<sub>2</sub>, -OP(OR)<sub>2</sub>, -OP(OM)<sub>2</sub>, 및 -OP(OX)<sub>2</sub>(여기서, R은 아릴 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이고; M은 H, 알카리금속 또는 암모늄기이고; R' 및 R''는 각각 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이고; X는 Cl 또는 F이다)로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 포함하는 중합체 성유로 구성된 유기물질로 구성된 전해조용 액체 투과성 격막.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 유기 중합체 성유가 과불소화 된 것임을 특징으로 하는 격막.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 희석제 중합체 물질을 함유함을 특징으로 하는 격막.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 희석제 중합체 물질이 성유성인 것임을 특징으로 하는 격막.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 희석제 중합체 물질이 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌것임을 특징으로 하는 격막.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 작용기가 -COOR, -COOM, -COX, CN 및 -CONR'R''(여기서, R은 아릴 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이고; M은 H, 알칼리금속 또는 암모늄기이고; R' 및 R''는 각각 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이고; X는 Cl 또는 F이다)로 구성된 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 격막.

### 청구항 7

제 1 항 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기물질이 -COOM, -SO<sub>3</sub>M, -PO(OM)<sub>2</sub> 및 -OP(OM)<sub>2</sub>(여기서 M은 H, 알칼리 금속 또는 암모늄기이다)로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 포함하는 중합체 성유로 구성되는 격막.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 작용기가 -COOM(여기서 M은 H, 알칼리금속 또는 암모늄기이다)인 것임을 특징으로 하는 격막.

### 청구항 9

(a)-COOR, -COOM, -COX, -CN, -CONR'R'', -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -PO(OR)<sub>2</sub>, -PO(OM)<sub>2</sub>, -PO(OX)<sub>2</sub>, -OP(OR)<sub>2</sub>, -OP(OM)<sub>2</sub>, 및 -OP(OX)<sub>2</sub>(여기서, R은 아릴 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이고; M은 H, 알칼리금속 또는 암모늄기이고; R' 및 R''는 각각 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이고; X는 Cl 또는 F이다)로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 포함하는 성유성 열가소성 유기 중합체 물질 및 액체 매체를 포함하는 슬러리를 제공하고 ; (b) 전해조의 작은 구멍이 있는 음극상에 슬러리화된 중합체 물질의 층을 부착시키고; (c) 중합체로 피복된 음극을 처리하여 상기 중합체 물질을 결합시키는 것으로 구성된, 제 1항 내지 6 항 중 어느 한 항에 따른 전해조용 석면이 없는 액체 투과성 격막의 제조 방법.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 액체 매체가 소량의 증점제 및 소량의 비이온 계면활성제를 포함하는 물로 구성된 것임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 11

제 9 항에 있어서, 액체 매체가 전해조 작업 환경에서 유기 중합체 물질이 팽윤할 때와 유사한 정도로 중합체 물질을 팽윤시키고 유기 중합체 물질을 연화시킬 수 있는 액체로 구성된 것임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 유기 액체가 N-메틸 피롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 포름아미드, 디메틸 술폴사이드, 이소프로판올 및 에탄올로 구성된 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 13

제 9 항에 있어서, 중합체 물질 부착에 앞서 작은 구멍이 있는 음극을 제거가능한 임시적 매트로 씌우고, 그 후 유기 중합체 물질층을 임시적 매트상에 진공-증착시킨 다음에 유기 중합체 물질을 결합시키는 처리를 한 후 임시적 매트를 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 14

제 9 항에 있어서, 유기 중합체 물질로 피복된 음극의 처리가 유기 중합체 물질을 결합시키기에 충분한 시간 및 온도에서 유기 중합체 물질로 피복된 음극을 가열하는 것임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 처리가 유기 중합체 물질 및 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌으로 피복된 음극을, 음극상에 격막을 보존하기 위해서, 작용기를 갖는 유기 중합체 물질 및 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 소결 또는 분해온도 이하의 온도에서 가열하는 것임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제 9 항에 있어서, 슬러리가 미공형성 물질을 포함하는 것임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제 9 항에 있어서, 슬러리가 미공형성 물질을 포함하고 열가소성 유기 중합체 물질이 그 물질의 용액으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

(a) 수성의 염화알카리금속 염수를 전해조의 양극액 구간에 도입하고; (b) 상기 염수를 제 1 항 내지 6 항의 어느 한 항에 따른 전해액 투과성의 석면이 없는 양이온 교환 격막을 통하여 침투시키고; (c) 전류를 양극에서 음극으로 통과시키고; (d) 양극액 구간으로부터 염소를 회수하고 음극액 구간으로부터 수산화 알카리금속을 회수하는 것으로 구성된 전해조내의 염소 및 수산화 알칼리금속의 제조방법.

#### 청구항 19

제 18 항에 있어서, 염수 주입물이 50ppb 이하의 알카리 토금속 이온 및 500ppb 이하의 요오드를 포함하는 것임을 특징으로 하는 방법.