



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년05월13일  
(11) 등록번호 10-2251269  
(24) 등록일자 2021년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01) B32B 37/00 (2006.01)  
B32B 7/06 (2006.01) B65H 18/28 (2006.01)  
H01M 8/1039 (2016.01) H01M 8/1053 (2016.01)

(52) CPC특허분류  
B32B 27/08 (2021.01)  
B32B 27/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7004854

(22) 출원일자(국제) 2017년07월20일

심사청구일자 2019년02월19일

(85) 번역문제출일자 2019년02월19일

(65) 공개번호 10-2019-0031293

(43) 공개일자 2019년03월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/043016

(87) 국제공개번호 WO 2018/017803

국제공개일자 2018년01월25일

(30) 우선권주장  
62/364,369 2016년07월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015196272 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자  
더블유.엘. 고어 앤드 어소시에이츠, 인코포레이티드  
미국 델라웨어 (우편번호 19711) 뉴워크 페이퍼 밀 로드 555  
니쁜 고아 고도가이샤  
일본 1080075 도쿄도 미나토구 코난 1초메 8반 15고 더블유 빌딩

(72) 발명자  
아가포브 알렉산더  
미국 19711 델라웨어주 뉴워크 페이퍼 밀 로드 551 더블유.엘. 고어 앤드 어소시에이츠, 인코포레이티드

말렛트 앤드류 엠  
미국 19711 델라웨어주 뉴워크 페이퍼 밀 로드 551 더블유.엘. 고어 앤드 어소시에이츠, 인코포레이티드

스즈키 다케유키  
일본 1080075 도쿄도 미나토구 코난 1초메 18반 15고 니쁜 고아 가부시끼가이샤

(74) 대리인  
김진희, 김태홍

심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 적층재의 롤 구조체 및 제조 방법

**(57) 요약**

본 발명은 롤 구조체의 권출시 지지 필름으로부터의 중합체층의 층분리를 억제하는 적층재의 롤 구조체에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 양태는, 이온-교환 수지층, 이형 필름, 및 기층을 갖는 적층재를 제공하는 단계 및 적층재를 롤러에 공급하여 적층재 롤을 생성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조된 적층재의 롤 구조체에 관한 것이다. 적층재는, 코어에 감긴 적층재의 제1층이, 코어의 외면과 접촉하는 제1층의 기층의 내면을 포함하도록 롤러에 공급된다.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/36* (2013.01)  
*B32B 37/0053* (2013.01)  
*B32B 7/06* (2019.01)  
*B65H 18/28* (2013.01)  
*H01M 8/1039* (2013.01)  
*H01M 8/1053* (2013.01)  
*B32B 2250/02* (2013.01)  
*B32B 2250/24* (2013.01)  
*B32B 2457/18* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120018744 A\*  
WO2004030132 A1  
KR1020160085831 A  
JP2015096325 A  
US20160276689 A1  
US20120021335 A1  
US20160276676 A1  
US20050186461 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적층재 롤로서,

이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하는 적층재를 제공하는 단계; 및

적층재를 롤러에 공급하여, 코어에 감긴 복수의 적층재 층을 포함하는 적층재 롤을 생성하는 단계

를 포함하고,

각각의 층이, 내외면을 갖는 이온-교환 수지층, 내외면을 갖는 이형 필름, 및 내외면을 갖는 기층을 포함하며, 이형 필름의 외면이 이온-교환 수지층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있으며,

(i) 이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하는 적층재의 제1층이, 제1층의 기층의 내면이 코어의 외면과 접촉하도록 코어에 감기고, (ii) 이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하는 적층재의 제2층이, 제2층의 기층의 내면이 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하도록 제1층에 감기도록, 적층재가 롤러에 공급되는 공정에 의해 제조되는 적층재 롤.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 이형 필름이 시클로올레핀 공중합체를 포함하는 것인 적층재 롤.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이온-교환 수지층이, 술폰산 기, 카르복실기, 인산 기, 또는 포스포기를 갖는 함불소 중합체 및 이온 교환 물질을 포함하는 것인 적층재 롤.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 이온-교환 수지층이 이온 교환 물질 및 (i) 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 (ii) 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 것인 적층재 롤.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 기층이, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테리미드, 폴리페닐렌 술퍼드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 적층재 롤.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 기층이, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 및 폴리프로필렌(PP)으로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리에스테르를 포함하는 것인 적층재 롤.

#### 청구항 7

적층재 롤의 제조 방법으로서,

기층 및 이형 필름을 포함하는 지지 필름에 함불소 중합체를 결합시키는 단계;

함불소 중합체를 이온 교환 물질로 코팅하여 이온-교환 수지층을 생성하는 단계;

이온-교환 수지층 및 지지 필름을 가열하여 적층재를 생성하는 단계; 및

적층재를 롤러에 공급하여, 코어에 감긴 복수의 적층재 층을 포함하는 적층재 롤을 생성하는 단계

를 포함하고,

각각의 층이, 내외면을 갖는 이온-교환 수지층, 내외면을 갖는 이형 필름, 및 내외면을 갖는 기층을 포함하고,

이형 필름의 외면이 이온-교환 수지층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있으며,

(i) 이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하는 적층재의 제1층이, 제1층의 기층의 내면이 코어의 외면과 접촉하도록 코어에 감기고, (ii) 이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하는 적층재의 제2층이, 제2층의 기층의 내면이 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하도록 제1층에 감기도록, 적층재가 롤러에 공급되는 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 적층재는 1.5~50.0 m/분의 전송 속도를 유지하면서 롤러에 공급되는 것인 제조 방법.

**청구항 9**

제7항 또는 제8항에 있어서, 적층재는 100 N 내지 300 N의 선장력을 유지하면서 롤러에 공급되는 것인 제조 방법.

**청구항 10**

제7항 또는 제8항에 있어서, 이형 필름은 시클로올레핀 공중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

**청구항 11**

제7항 또는 제8항에 있어서, 함불소 중합체는 술폰산 기, 카르복실기, 인산 기, 또는 포스폰기를 갖는 것인 제조 방법.

**청구항 12**

제7항 또는 제8항에 있어서, 함불소 중합체는 (i) 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 (ii) 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌인 제조 방법.

**청구항 13**

제7항 또는 제8항에 있어서, 기층은 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 제조 방법.

**청구항 14**

제7항 또는 제8항에 있어서, 기층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 및 폴리프로필렌(PP)으로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리에스테르를 포함하는 것인 제조 방법.

**청구항 15**

코어에 감긴 복수의 적층재 층을 포함하는 적층재 롤로서,

각각의 층이

내외면을 갖는 이온-교환 수지층;

내외면을 갖는 이형 필름; 및

내외면을 갖는 기층

을 포함하고, 이형 필름의 외면이 이온-교환 수지층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있으며,

상기 복수의 층의 제1층은 기층의 내면이 코어의 외면과 접촉하도록 이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하고,

상기 복수의 층의 제2층은 기층의 내면이 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하도록 이온-교환 수지층, 이형 필름 및 기층을 포함하는 것인 적층재 롤.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 이형 필름은 시클로올레핀 공중합체를 포함하는 것인 적층재 롤.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 이온-교환 수지층은, 술폰산 기, 카르복실기, 인산 기, 또는 포스포기를 갖는 함불소 중합체 및 이온 교환 물질을 포함하는 것인 적층재 롤.

**청구항 18**

제15항에 있어서, 이온-교환 수지층은 이온 교환 물질 및 (i) 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 (ii) 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 것인 적층재 롤.

**청구항 19**

제15항에 있어서, 기층이, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 술퍼드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 적층재 롤.

**청구항 20**

제15항에 있어서, 기층이, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 및 폴리프로필렌(PP)으로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리에스테르를 포함하는 것인 적층재 롤.

**청구항 21**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원
- [0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e)하에 모든 목적에서 본원에 참조로 포함되어 있는 2016년 7월 20일 출원된 "적층재의 롤 구조체 및 제조 방법"이란 제목의 미국 가특허 출원 62/364,369호의 이권을 주장하며 이 출원의 정규 출원이다.
- [0003] 발명 분야
- [0004] 본 발명은 중합체층을 포함하는 적층재의 롤 구조체, 특히 롤 구조체의 권출(unwinding)시 지지 필름으로부터의 중합체층의 층분리(delamination)를 억제하는 적층재의 롤 구조체에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 음이온, 양이온, 및 양쪽성 이온 교환막과 같은 중합체층은 다양한 적용예에서 사용된다. 예컨대, 이온 교환막은 중합체 전해질 연료 전지의 부품이며, 여기서 이온 교환막은 캐소드와 애노드 사이에 위치하여 수소 전극에서 촉매 근처에서 형성된 양성자를 산소 전극으로 운반함으로써 중합체 전해질 연료 전지로부터 전류를 끌어낼 수 있다. 이온 교환막은 또한 배터리에 들어있는 두 액체 전해질을 분리하기 위하여 레독스 플로우 배터리와 같은 플로우 배터리에 사용될 수 있다. 플로우 배터리는 배터리의 두 액체 전해질 사이의 가역적인 환원-산화 반응에 의하여 충방전된다. 이온 교환(즉, 전류 흐름의 제공)이 이온 교환막을 통해 이루어지는 동안 두 액체 전해질은 플로우 배터리내의 그 각각의 공간내에서 순환한다.
- [0006] 연료 전지에 포함되는 중합체층 및 염소-알칼리 전해 전지, 확산 투석, 전기 투석, 투과 증발 및 증기 침투 적용예에 사용되는 중합체층은 일반적으로 기층 및 이형 필름을 포함하는 지지 필름 상에 형성된다. 이형 필름은 중합체층의 형성 후 원하는(일반적으로 낮은) 박리 강도에서 중합체층이 지지 필름으로부터 박리되도록 한다. 중합체층이 지지 필름 상에 형성되어 적층재를 구성하면, 적층재는 일반적으로 압연 공정을 거쳐 적층재의 롤 구조체를 생성하고, 이것이 소비자에게 운송되거나 또는 보관될 수 있다. 종래의 롤 구조체는 롤 구조체의 외측

으로부터 롤 구조체의 코어를 향해 볼 때 기층, 이형 필름, 및 중합체층의 층 방향성을 가지며, 예컨대, 중합체층이 지지 필름의 내면 상에 존재한다. 결과적으로, 종래의 롤 구조체의 권출 동안, 후속 압연되는 층의 중합체층은 이전 압연된 층 상의 지지 필름의 기층측으로부터 박리된다.

[0007] 그러나, 권출 동안, 종래의 롤 구조체는 지지 필름으로부터 중합체층이 조기에 층분리되는 문제가 있을 수 있다. 예컨대, 권출 동안, 후속 압연되는 층의 중합체층이 이전 압연된 층 상의 지지 필름의 기층측으로부터 박리되기 보다, 후속 압연되는 층의 중합체층이 이전 압연된 층 상의 지지 필름의 기층측에 부착된 채로 남아있을 수 있다. 따라서, 롤 구조체의 권출시 지지 필름으로부터 중합체층의 층분리를 억제하는 롤 구조체를 제작하기 위한 개선된 기술이 필요하다.

**발명의 내용**

[0008] 간단한 요약

[0009] 일 실시양태에서, 본 발명은 이온 교환 수지층, 이형 필름, 및 기층을 포함하는 적층체를 제공하는 단계; 및 적층체를 롤러에 공급하여, 코어에 감긴 복수의 적층체 층을 포함하는 적층체 롤을 생성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는 적층체 롤에 관한 것이다. 각각의 층은 내외면을 갖는 이온-교환 수지층, 내외면을 갖는 이형 필름, 및 내외면을 갖는 기층을 포함하고, 이형 필름의 외면이 이온-교환 수지층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있다. (i) 코어에 감긴 적층체의 제1층이, 코어의 외면과 접촉하는 제1층의 기층의 내면을 포함하고, (ii) 제1층에 감긴 적층체의 제2층이, 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하는 제2층의 기층의 내면을 포함하도록, 적층체가 롤러에 공급된다.

[0010] 다른 실시양태에서, 본 발명은 이형 필름 및 기층을 포함하는 지지 필름에 함불소 중합체를 결합시키는 단계; 함불소 중합체를 이온 교환 물질로 코팅하여 이온-교환 수지층을 생성하는 단계; 이온-교환 수지층 및 지지 필름을 가열하여 적층체를 생성하는 단계; 및 적층체를 롤러에 공급하여, 코어에 감긴 복수의 적층체 층을 포함하는 적층체 롤을 생성하는 단계를 포함하는 적층체 롤의 제조 방법에 관한 것이다. 각각의 층은 내외면을 갖는 이온-교환 수지층, 내외면을 갖는 이형 필름, 및 내외면을 갖는 기층을 포함하고, 이형 필름의 외면이 이온-교환 수지층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있다. (i) 코어에 감긴 적층체의 제1층이, 코어의 외면과 접촉하는 제1층의 기층의 내면을 포함하고, (ii) 제1층에 감긴 적층체의 제2층이, 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하는 제2층의 기층의 내면을 포함하도록, 적층체가 롤러에 공급된다.

[0011] 다른 실시양태에서, 본 발명은 적층체 롤에 관한 것이다. 적층체 롤은 코어에 감긴 복수의 적층체 층을 포함하고, 각각의 층은 내외면을 갖는 이온-교환 수지층; 내외면을 갖는 이형 필름; 및 내외면을 갖는 기층을 포함하고, 이형 필름의 외면이 이온-교환 수지층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있다. 상기 복수의 층의 제1층은 코어의 외면과 접촉하는 기층의 내면을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 복수의 층의 제2층은 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하는 기층의 내면을 포함한다.

[0012] 임의로, 이형 필름은 시클로올레핀 공중합체를 포함한다.

[0013] 일부 실시양태에서, 이온-교환 수지층은, 술폰산 기, 카르복실기, 인산 기, 또는 포스포기를 갖는 함불소 중합체 및 이온 교환 물질을 포함한다.

[0014] 일부 실시양태에서, 이온-교환 수지층은 이온 교환 물질 및 (i) 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 (ii) 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함한다.

[0015] 일부 실시양태에서, 기층은 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테리미드, 폴리페닐렌 술퍼드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 물질을 포함한다.

[0016] 임의로, 기층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 및 폴리프로필렌(PP)으로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리에스테르를 포함한다.

[0017] 일부 실시양태에서, 적층체 롤의 제조 공정 동안, 적층체는 약 1.5~50.0 m/분의 전송 속도를 유지하면서 롤러로 공급된다.

[0018] 일부 실시양태에서, 적층체 롤의 제조 공정 동안, 적층체는 약 100 N 내지 300 N의 선장력을 유지하면서 롤러로 공급된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 이하의 비제한적인 도면을 검토하면 본 발명이 더 잘 이해될 것이다:  
 도 1a 및 1b는 종래의 롤 구조체를 도시한 것이고;  
 도 2는 본 발명의 일부 양태에 따른 적층체의 단면을 도시한 것이며;  
 도 3a는 본 발명의 일부 양태에 따른 리버스 롤 구조체를 도시한 것이고;  
 도 3b는 본 발명의 일부 양태에 따른 도 3a에 예시된 롤 구조체의 권출 공정을 도시한 것이며;  
 도 4는 본 발명의 일부 양태에 따른 리버스 롤 구조체의 제조 공정의 예시적 흐름을 도시한 것이고;  
 도 5는 본 발명의 일부 양태에 따른 박리 시험 절차의 예시적 흐름을 도시한 것이며;  
 도 6a 및 6b는 본 발명의 일부 양태에 따른 종래의 롤 구조체의 박리 실험 시뮬레이팅 권출을 도시한 것이고;  
 도 7a 및 7b는 본 발명의 일부 양태에 따른 리버스 롤 구조체의 박리 실험 시뮬레이팅 권출을 도시한 것이며;  
 도 8a 및 8b는 본 발명의 일부 양태에 따른 종래의 롤 구조체의 박리 강도 데이터를 나타낸 것이고;  
 도 9a 및 9b는 본 발명의 일부 양태에 따른 리버스 롤 구조체의 박리 강도 데이터를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 상세한 설명
- [0021] I. 도입
- [0022] 여러 실시양태에서, 본 발명은 적층체의 롤 구조체에 관한 것이다. 그러나, 적층체의 종래 롤 구조체와 관련한 한 문제는, 특히 보관 후 또는 소비자에게 운반 후 권출될 때 적층 유지능이 감소한다는 것이다. 도 1a 및 1b는 3개 층(A, B, C)을 포함하는 종래의 롤 구조체(100)를 도시한 것이다. 각각의 층(A, B, C)은 중합체층(105), 이형 필름(110), 및 기층(115)을 포함한다. 도 1a에 도시된 바와 같이 롤 구조체(100)의 이상적인 종래 권출 공정 동안, 후속 압연되는 층(C)의 중합체층(105')은, 압연된 층(C)의 이형 필름(110') 및 기층(115')에 적층된 채로 남아있도록, 이전 압연된 층(B)의 기층측으로부터 박리되어야 한다. 그러나, 도 1b에 도시된 바와 같이 롤 구조체(100)의 통상의 종래 권출 공정 동안, 후속 압연되는 층(C)의 중합체층(105')이 이형 필름(110')으로부터 층 분리되고 이전 압연된 층(B)의 기층측에 부착된 채로 남아있다. 이형 필름으로부터의 중합체층의 조기 층분리는 롤 구조체의 권출 공정을 복잡하게 하고, 중합체층이 의도하는 목적, 예컨대, 플로우 배터리 또는 연료 전지에서 사용에 부적합하게 되도록 할 수 있다.
- [0023] 이론에 의해 구속됨 없이, 롤 구조체의 권출시 지지 필름으로부터의 중합체층의 층분리를 제어할 수 있는 한 메카니즘은, 권취(winding) 후 롤 구조체에 발생하는 고압으로 인해 롤 구조체의 이전층의 기층측에 중합체층이 적층하는 것이다. 예컨대, 이전 압연된 층의 부분인 지지 필름의 기층측으로부터의 중합체층의 박리 강도가, 롤 구조체의 보관 또는 운송 후 후속층의 지지 필름의 이형 필름측으로부터의 동일한 중합체층의 박리 강도보다 크다. 결과적으로, 후속 압연되는 층의 중합체층이 이전 압연된 층 상의 지지 필름의 기층측으로부터 박리되기 보다, 후속 압연되는 층의 중합체층이 이전 압연된 층 상의 지지 필름의 기층측에 부착된 채로 남아있다.
- [0024] 이들 문제를 해결하기 위하여, 일 실시양태에서, 본 발명은, 중합체층(예컨대, 이온-교환 수지 층 또는 막), 이형 필름, 및 기층을 포함하는 적층체를 제공하는 단계, 및 적층체를 롤러에 공급하여 코어에 감긴 복수의 적층체 층을 포함하는 적층체 롤을 생성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는 적층체 롤 구조체에 관한 것이다. 각각의 층은 내외면을 갖는 중합체층, 내외면을 갖는 이형 필름, 및 내외면을 갖는 기층을 포함하고, 이형 필름의 외면이 중합체층의 내면에 접합되어 있고, 기층의 외면이 이형 필름의 내면에 접합되어 있다.
- [0025] 적층체는, (i) 코어에 감겨 있는 적층체의 제1층이, 코어의 외면과 접촉하는 제1층의 기층의 내면을 포함하고, (ii) 제1층에 감겨 있는 적층체의 제2층이, 제1층의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하는 제2층의 기층의 내면을 포함하도록, 롤러에 공급될 수 있다. 따라서, 본 발명의 양태에 따라 제조되는 롤 구조체는 롤 구조체의 외측으로부터 롤 구조체의 코어를 향해 볼 때 중합체층, 이형 필름, 및 기층의 층 방향성을 가지며, 예컨대, 중합체층이 지지 필름의 외면 상에 존재한다. 유리하게는, 이러한 리버스 롤 구조체 배향은 본원에서 상세히 논하는 이유에서 롤 구조체의 권출시 지지 필름으로부터의 중합체층의 층분리를 억제할 수 있다.

[0026] 이온-교환 수지 층 또는 막인 중합체층 및 코어 주위에 압연된 2 이상의 층을 포함하는 롤 구조체에 관해 일부 실시양태들을 개시하였으나, 이것이 제한으로서 해석되어서는 안된다. 2 이상의 층(예컨대, 제1 및 제2 층)을 갖는 롤 구조체에 더하여, 본원에 개시된 교시는 서로 압연 또는 적층된 임의 수의 층을 갖는 물품 구조체에도 적용될 수 있다. 예컨대, 롤 또는 스택 구조체는 서로 압연 또는 적층된 2개, 3개, 4개, 5개 또는 그 이상의 층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 중합체층은 이온-교환 수지 층 또는 막에 한정되지 않는다. 예컨대, 중합체층은 술폰화 폴리에테르 에테르 케톤(sPEEK)과 같은 다른 중합체 필름일 수 있다.

[0027] II. 적층체

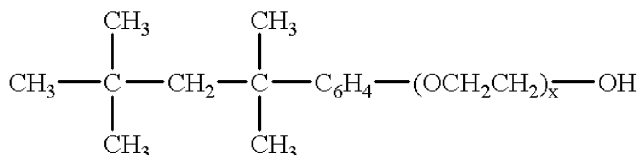
[0028] 도 2에 도시된 바와 같이, 중합체층(205) 및 지지 필름(210)을 포함하는 적층체(200)가 제공된다. 중합체층(205)은 기관(215) 및 함침제(220)를 포함한다. 여러 실시양태에서, 기관(215)은 다공성 기관이고, 함침제(220)는 수지, 이온 교환 물질, 또는 이온 교환 수지이다. 지지 필름(210)은 이형 필름(225) 및 기층(230)을 포함한다. 중합체층(205)은 상면(235) 및 하면(240)을 포함한다. 이형 필름(225)은 상면(245) 및 하면(250)을 포함한다. 기층(230)은 상면(255) 및 하면(260)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 이형 필름(225)은 기층(230) 상에 형성되어, 이형 필름(225)과 기층(230) 사이에 계면(265)이 생성된다. 계면(265)은 이형 필름(225)의 하면(250) 및 기층(230)의 상면(255)을 포함한다. 임의로, 계면(265)은 임의의 개재하는 구조체 또는 재료 없이 기층(230)의 상면(255) 상에 직접 형성된 이형 필름(225)의 하면(250)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체층(205)은, 중합체층(205)과 이형 필름(225) 사이에 계면(270)이 생성되도록, 이형 필름(225) 상에 형성된다. 계면(270)은 중합체층(205)의 하면(240) 및 이형 필름(225)의 상면(245)을 포함한다. 임의로, 계면(270)은 임의의 개재하는 구조체 또는 재료 없이 이형 필름(225)의 상면(245)에 직접 형성된 중합체층(205)의 하면(240)을 포함한다.

[0029] 여러 실시양태에서, 중합체층(205)은 이온-교환 수지, 전해질막, 중합체 전해질 연료 전지용 전극막, 또는 전극막이 전해질막의 양측에 접합되어 있는 막 전극 어셈블리이다. 기관(215)은 다공성 폴리올레핀과 같은 탄화수소를 포함하는 다공성 중합체 재료일 수 있다. 이러한 다공성 폴리올레핀의 예는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 포함하는 폴리에틸렌, 및 폴리프로필렌을 포함한다. 본 발명의 양태에 따라 불소중합체 및/또는 염화 중합체도 사용될 수 있다. 특히, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)과 같은 과불화 다공성 중합체 재료가 사용될 수 있다. 다른 적합한 다공성 중합체 재료는 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리술폰, 코폴리에테르 에스테르, 폴리불화비닐리덴, 폴리아릴 에테르 케톤, 및 폴리벤즈이미다졸을 포함한다. 예컨대 폴리(에틸렌-코-테트라플루오로에틸렌) 및 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-헥사플루오로프로필렌)과 같은 공중합체 기관도 사용될 수 있다.

[0030] 함침제(220)는 이온 교환 물질을 포함할 수 있다. 이온 교환 물질은 양이온 교환 물질, 음이온 교환 물질, 또는 양이온 및 음이온 교환능을 모두 갖는 이온 교환 물질일 수 있다. 이온 교환 물질의 혼합물도 함침제로서 사용될 수 있다. 적합한 이온 교환 물질은, 예컨대, 퍼플루오로술폰산 중합체, 퍼플루오로카복실산 중합체, 퍼플루오로포스폰산 중합체, 스티렌 이온 교환 중합체, 플루오로스티렌 이온 교환 중합체, 폴리아릴에테르 케톤 이온 교환 중합체, 폴리술폰 이온 교환 중합체, 비스(플루오로알킬술폰)이미드, (플루오로알킬술폰)(플루오로알킬술폰)이미드, 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 디비닐 벤젠, 중합체를 포함하거나 포함하지 않는 금속염, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0031] 임의로, 함침제(220)는 계면활성제를 더 포함한다. 계면활성제는 다공성 기관의 내부 부피의 함침을 확보하기 위하여 이온 교환 물질과 함께 사용될 수 있다. 소수성 부분 및 친수성 부분을 갖는 계면활성제 또는 표면 활성제가 사용될 수 있다. 바람직한 계면활성제는 100 초과의 분자량을 갖는 것들이고, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성으로 분류될 수 있는데, 이는 탄화수소 또는 플루오로카본계일 수 있고, 예컨대, Merpol®, 탄화수소계 계면활성제 또는 Zonyl®, 플루오로카본계 계면활성제(둘다 미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재하는 E. I. DuPont de Nemours사로부터 구입 가능)를 포함한다.

[0032] 여러 실시양태에서, 계면활성제는 비이온성 물질, 미국 펜실베이니아주 필라델피아에 소재하는 Rohm & Haas사로부터 구입 가능한 Triton X-100으로서 공지된 이하의 화학 구조를 갖는 옥틸페녹시 폴리에톡시에탄올이다:



[0033]



- [0034] 여기서,  $x=10$ (평균).
- [0035] 합침제(220)는 필요에 따라 다른 성분들을 더 포함할 수 있다. 예컨대, 합침제는 전기화학적 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 적합한 촉매 조성물은 귀금속, 전이 금속, 이의 산화물, 이의 합금, 및 이들의 혼합물을 포함하는 지지되지 않은 및 지지된 촉매를 포함한다. 복합재 막의 이온 교환층에서 전기화학적 촉매의 존재는, 예컨대, 직접 메탄올 연료 전지 적용에서의 메탄올과 같이 반응물 크로스오버를 감소시키는 데 바람직할 수 있다. 또한, 전기화학적 촉매는 더 효과적인 이오노머-전기화학적 촉매 상호작용을 제공함으로써 반응물 가스의 환원 및 산화를 촉진할 수 있다.
- [0036] 합침제(220)는 통상의 조작 조건하에서 전해질 막 중의 수분 보유율을 촉진하는 전기화학적으로 불활성인 물질을 더 포함할 수 있다. 중합체, 비중합체 또는 히드로겔 물질이 적합할 수 있다. 예컨대, 합침제는 본원에 참고로 포함된 미국 특허 5,523,181호에 개시된 바와 같은 입상 실리카 및/또는 섬유상 실리카 또는 문헌[Chemistry of Materials, 7권, 2259-2268 페이지(1995)]에 개시된 바와 같은 산화규소를 포함하는 히드로겔을 더 포함할 수 있다. 다른 적합한 이러한 물질은 당업자에게 명백할 것이다.
- [0037] 합침제(220)는 연료 전지의 작동 동안 전해질 막의 화학적 안정성을 촉진하는 세륨 또는 망간 산화물, 세륨 또는 망간 염, 또는 세륨 또는 망간 이온과 같은 라디칼 소거 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 합침제(220)는 예컨대 폴리아릴에테르 케톤 또는 폴리술폰과 같은 비이온성 중합체의 상용성 혼합물을 더 포함할 수 있다. 합침제 중에 비이온성 중합체가 있으면 일부 적용예에 있어 유리할 수 있다. 예컨대, 합침제 중의 비이온성 중합체는 직접 메탄올 연료 전지에서 메탄올 크로스오버의 양을 감소시킬 수 있다.
- [0039] 중합체 조성물이 사용되는 실시양태에서, 합침제(220)는 일반적으로 적합한 용매 중에 합침제를 포함하는 합침 용액을 통해 다공성 기관으로 도입된다. 용매의 선택은 부분적으로는 합침제의 조성 및 다공성 기관의 조성 둘다에 의존한다. 적합한 용매는, 예컨대, 물, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메탄올, 케톤, 카보네이트, 테트라히드로푸란, 아세트ونی트릴, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, N,N-디메틸아세트아미드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본원에서 사용될 때 "용매"는 임의의 적합한 용매 또는 2 이상의 용매의 혼합물을 의미한다.
- [0040] 대안적으로, 이온 교환 물질은, 다공성 기관 내에 합침되고 이후 중합되거나 또는 화학적으로 결합되는 하나 이상의 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 따라서, 본원에서 사용될 때, "합침제 용액"은 용매 중에 이온 교환 단량체, 올리고머, 중합체, 및/또는 이들의 혼합물을 포함하고, 또한 순수 이온 교환 물질 단량체 및/또는 올리고머를 포함한다. 합침 용액이 이온 교환 물질에 더하여 성분을 포함하는 경우, 이러한 성분은 액상으로 용해될 필요는 없다. 따라서, 합침 용액은 분산액일 수도 있다.
- [0041] 본 발명의 양태에 따라 실시되는 중합체 전해질 막 또는 전극 막은, 높은 양성자(H<sup>+</sup>) 전도도 및 전기 절연 특성을 갖고 기체 불투과성을 갖는 한, 특별히 한정되지 않으며, 공지된 중합체 전해질 막일 수 있다. 이의 일반적인 예는, 골격으로서 함불소 중합체를 함유하고 또한 술폰산기, 카복실기, 인산기, 또는 포스포기를 갖는 수지를 포함한다. 중합체 전해질 막의 두께는 저항에 큰 영향을 미치므로, 전기 절연 특성 및 기체 불투과성을 해치지 않는 한, 더 작은 두께를 갖는 중합체 전해질 막이 바람직하고, 일부 실시양태에서는 1~100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 5~20  $\mu\text{m}$  범위 내이다.
- [0042] 본 발명에서 전해질 막의 재료는 완전 불소계 중합체 화합물에 한정되지 않으며, 또는 탄화수소계 중합체 화합물과 무기 중합체 화합물의 혼합물, 또는 중합체쇄에 C-H 결합 및 C-F 결합 둘다를 갖는 부분 불소계 중합체 화합물일 수 있다. 탄화수소계 고분자 전해질의 구체적인 예는, 각각 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰 또는 폴리에테르, 및 이의 유도체(지방족 탄화수소계 중합체 전해질); 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는 폴리스티렌; 각각 방향족 고리를 갖는, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰 또는 폴리카보네이트, 및 이의 유도체(부분 방향족 탄화수소계 고분자 전해질); 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는 폴리에테르 에테르 케톤; 및 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르 또는 폴리페닐렌 술폰, 및 이의 유도체(완전 방향족 탄화수소계 중합체 전해질)를 포함한다. 부분 불소계 고분자 전해질의 구체적인 예는, 각각 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는, 폴리스티렌-그래프트-에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체 또는 폴리스티렌-그래프트-폴리에테르플루오로에틸렌, 및 이의 유도체를 포함한다. 완전 불소계 중합체 전해질 필름의 구체적인 예는 Nation® 필름(DuPont사 제조), Aciplex® 필름(Asahi Kasei Corporation사 제조) 및 Flemion® 필름(Asahi

Glass Co., Ltd사 제조)을 포함하고, 이들 각각은 측쇄에 술폰산기를 갖는 퍼플루오로중합체로 제조된다. 무기 중합체 화합물은 실록산계 또는 실란계 유기 규소 중합체 화합물, 특히 알킬실록산계 유기 규소 중합체 화합물일 수 있고, 이의 구체적인 예는 폴리디메틸실록산 및  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란을 포함한다. 중합체 전해질 막으로서, 다공성 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌 막을 양성자-전도성 수지로 함침시킴으로써 수득된 보강형 고체 중합체 전해질 막인 GORE-SELECT®(JAPAN GORE-TEX INC사 제조)를 사용하는 것도 가능하다.

[0043] 여러 실시양태에서, 이형 필름(225)은 시클로올레핀 공중합체를 포함한다. 시클로올레핀 공중합체는 적어도 1종의 환식 올레핀을 공중합함으로써 얻어지는 올레핀계 공중합체를 의미한다. 환식 올레핀의 구체적인 예는 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로옥텐; 시클로펜타디엔 또는 1,3-시클로헥사디엔과 같은 단환식 올레핀; 이환식 올레핀, 예컨대 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔(일반명: 노르보넨), 5-메틸-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5,5-디메틸-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-에틸-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-부틸-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-에틸리덴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-헥실-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-옥틸-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-옥타데실-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-메틸리덴-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-비닐-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 또는 5-프로페닐-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔; 트리시클로[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]데카-3,7-디엔(일반명: 디시클로펜타디엔) 또는 트리시클로[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]데카-3-엔; 트리시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup>]운데카-3,7-디엔 또는 트리시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup>]운데카-3,8-디엔, 또는 이의 부분 수소화 생성물(또는 시클로펜타디엔 및 시클로헥센의 부가물)인 트리시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup>]운데카-3-엔; 삼환식 올레핀, 예컨대 5-시클로펜틸-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-시클로헥실-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔, 5-시클로헥세닐-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔 또는 5-페닐-비시클로[2.2.1]헵타-2-엔; 사환식 올레핀, 예컨대 테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔(때때로 테트라시클로도데센이라고도 불림), 8-메틸테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔, 8-에틸테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔, 8-메틸리덴테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔, 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔, 8-비닐테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔 또는 8-프로페닐-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔; 8-시클로펜틸-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔, 8-시클로헥실-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔, 8-시클로헥세닐-테트라시클로[[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔 또는 8-페닐-시클로펜틸-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2.5</sup> 1<sup>7.10</sup>]도데카-3-엔; 테트라시클로[7.4.1<sup>3.6</sup> .0<sup>1.9</sup> .0<sup>2.7</sup>]테트라데카-4,9,11,13-테트라엔(때때로 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌이라 일컬어짐) 또는 테트라시클로[8.4.1<sup>4.7</sup> .0<sup>1.10</sup> .0<sup>3.8</sup>]펜타데카-5,10,12,14-테트라엔(때때로 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사히드로안트라센이라 일컬어짐); 펜타시클로[6.6.1.1<sup>3.6</sup> .0<sup>2.7</sup> 0<sup>9.14</sup>]-4-헥사데센, 펜타시클로[6.5.1.1<sup>3.6</sup> .0<sup>2.7</sup> .0<sup>9.13</sup>]-4-펜타데센 또는 펜타시클로[7.4.0.0<sup>2.7</sup> .1<sup>3.6</sup> .1<sup>10.13</sup>]-4-펜타데센; 헵타시클로[8.7.0.1<sup>2.9</sup> .1<sup>4.7</sup> .1<sup>11.17</sup> .0<sup>3.8</sup> .0<sup>12.16</sup>]-5-에이코센 또는 헵타시클로[8.7.0.1<sup>2.9</sup> .0<sup>3.8</sup> .1<sup>4.7</sup> .0<sup>12.17</sup> .1<sup>13.16</sup>]-14-에이코센; 및 시클로펜타디엔의 테트라머와 같은 다환식 올레핀을 포함한다. 이들 환식 올레핀은 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 2종 이상이 조합으로 사용될 수 있다.

[0044] 특정 실시양태에서 환식 올레핀과 공중합되는 올레핀은  $\alpha$ -올레핀이고, 이의 구체적인 예는 에틸렌 또는 탄소수 2~20, 바람직하게는 탄소수 2~8을 갖는  $\alpha$ -올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 또는 1-에이코센을 포함한다. 이들  $\alpha$ -올레핀은 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 2종 이상이 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명에서, 특히 바람직한  $\alpha$ -올레핀은 에틸렌이다.

[0045] 환식 올레핀과  $\alpha$ -올레핀의 중합 방법에 대해 특별한 제한은 없고, 중합은 공지된 방법에 따라 실시될 수 있다. 본 발명의 이형 필름에 사용되는 시클로올레핀 공중합체는 에틸렌과 노르보넨의 부가 공중합체일 수 있고, 이것은 Polyplastics Co., Ltd사로부터 TOPAS®로서 구입할 수 있다. 또한 에틸렌과 노르보넨의 공중합체는, 노르보넨의 몰분율을 증가시킴으로써 높은 유리 전이 온도(Tg)를 얻을 수 있다. 특정 실시양태에서 시클로올레핀 공중합체의 Tg는 50°C 이상, 바람직하게는 100°C 이상, 더 바람직하게는 120°C 이상, 가장 바람직하게는 160°C 이상이다. Tg가 높아질수록, 고온에서의 필름 형상 유지성 및 이형능이 우수하다. 대조적으로, Tg가 지나치게 높으면, 형성 공정을 실시하는 것이 곤란하다. 이온-교환 수지를 함유하는 층을 적층하여 적층체를 형성하는 경우에 열처리가 적용된다면, 열처리 온도보다 높은 Tg를 갖는 시클로올레핀 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 통

상의 시클로올레핀 공중합체의 Tg의 상한은 약 250℃이다. 각각 상이한 Tg를 갖는 2종 이상의 시클로올레핀 공중합체가 조합으로 사용될 수 있다.

[0046] 일부 실시양태에서, 이형 필름(225)의 형성 방법은 T-다이를 이용하는 용융-압출 방법을 포함한다. 도 2에 도시된 바와 같이, (i) 기층(230) 상에 상기 용융-압출 방법에 의해 형성되는 시클로올레핀 공중합체의 이형 필름(225)을 적층하는 방법, 또는 (ii) 기층(230) 상에 시클로올레핀 공중합체의 용액을 코팅하는 방법(예컨대, 용액 흐름 캐스팅법)을 이용하는 것이 가능하다. 이형 필름(225)은 0.05~1.0 μm, 바람직하게는 0.1~0.5 μm 범위의 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 그러나, 이형 필름(225)의 두께는 예상되는 이형능, 취급성 및 적층체 재료 비용을 고려하여 적절하게 설정될 수 있음을 당업자는 이해할 것이다. 용융-압출법 및 용액 흐름 캐스팅법에 의한 시클로올레핀 공중합체의 필름 형성 방법의 세부사항에 관해서는, 본원에 그 전문이 포함되어 있는 미심사 일본 특허 공보(Kokai) 2007-112967호를 참조하기 바란다.

[0047] 여러 실시양태에서, 이온-교환 수지는 중합체 전해질 연료 전지용 전극 막 또는 전해질 막, 또는 전극 막이 전해질 막의 양측에 접합된 막 전극 어셈블리이다. 전해질 막은 높은 양성자(H<sup>+</sup>) 전도도 및 전기 절연성을 갖고 또한 기체 불투과성을 갖는 한 특별히 한정되지 않으며, 공지된 중합체 전해질 막일 수 있다. 이의 일반적인 예는, 골격으로서 함불소 중합체를 함유하고 술폰산기, 카복실기, 인산기, 또는 포스포기와 같은 기를 또한 포함하는 수지를 포함한다. 중합체 전해질 막의 두께는 저항에 큰 영향을 미치므로, 전기 절연성 및 기체 불투과성을 해치지 않는 한 더 작은 두께를 갖는 중합체 전해질 막이 요구되고, 구체적으로는 1~100 μm, 바람직하게는 5~20 μm 범위 내로 설정된다. 본 발명에서 중합체 전해질 막의 재료는 완전 불소계 중합체 화합물에 한정되지 않으며, 또는 탄화수소계 중합체 화합물과 무기 중합체 화합물의 혼합물, 또는 중합체쇄에 C-H 결합 및 C-F 결합 둘다를 갖는 부분 불소계 중합체 화합물일 수 있다.

[0048] 탄화수소계 고분자 전해질의 구체적인 예는, 각각 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰 또는 폴리에테르, 및 이의 유도체(지방족 탄화수소계 중합체 전해질); 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는 폴리스티렌; 각각 방향족 고리를 갖는, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰 또는 폴리카보네이트, 및 이의 유도체(부분 방향족 탄화수소계 고분자 전해질); 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는 폴리에테르 에테르 케톤; 및 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르 또는 폴리페닐렌 술폰, 및 이의 유도체(완전 방향족 탄화수소계 중합체 전해질)를 포함한다. 부분 불소계 고분자 전해질의 구체적인 예는, 각각 술폰산기와 같은 전해질기가 도입되어 있는, 폴리스티렌-그래프트-에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체 또는 폴리스티렌-그래프트-폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이의 유도체를 포함한다. 완전 불소계 중합체 전해질 필름의 구체적인 예는 Nation® 필름(DuPont사 제조), Aciplex® 필름(Asahi Kasei Corporation사 제조) 및 Flemion® 필름(Asahi Glass Co., Ltd사 제조)을 포함하고, 이들 각각은 측쇄에 술폰산기를 갖는 퍼플루오로중합체로 제조된다. 무기 중합체 화합물은 실록산계 또는 실란계 유기 규소 중합체 화합물, 특히 알킬실록산계 유기 규소 중합체 화합물일 수 있고, 이의 구체적인 예는 폴리디메틸실록산 및 γ-글리시옥시프로필트리메톡시실란을 포함한다. 중합체 전해질 막으로서, 다공성 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌 막을 양성자-전도성 수지로 함침시킴으로써 취득된 보강형 고체 중합체 전해질 막인 GORE-SELECT®(일본 W. L. Gore & Associates, Co., Ltd사 제조)를 사용하는 것도 가능하다.

[0049] 여러 실시양태에서, 기층(230)은 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리프로필렌, 및 이의 조합을 포함하는 재료로 제조된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 또는 폴리프로필렌(PP)과 같은 폴리에스테르가 내열성 및 기계적 특성의 관점에서 특히 바람직하다. 일부 실시양태에서, 기층의 두께는 적층체의 운반성 및 취급성을 고려하여 10~110 μm, 바람직하게는 15~60 μm 범위내이다.

[0050] 대체 실시양태에서, 지지 필름(210)은, 본원에 그 전문이 포함되어 있는 2016년 3월 11일 출원된 미국 가특허 출원 62/307,261호에 개시된 바와 같은 반사 기관이다. 반사 기관은 중합체층(205)에 제거가능하게 결합 또는 접착되어 적층체(200)를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 반사 기관의 반사층은 중합체층(205)에 부착되어 반사 기관을 중합체층(205)에 결합 또는 접착시킬 수 있다. 다른 실시예에서는, 반사 기관의 캐리어층이 중합체층(205)에 부착되어 반사 기관을 중합체층(205)에 결합 또는 접착시킬 수 있다. 반사 기관은 중합체층(205)을 피복하고 중합체층(205)을 향해 또는 이것을 가로질러 전달되는 전자기 방사선의 적어도 일부를 반사 또는 흡수할 수 있다.

[0051] 반사 기관은 임의로 금속 기관(예컨대, 원소 알루미늄 기관)을 포함한다. 선택되는 구체적인 금속은 반사성이라 면 광범위하게 달라질 수 있다. 예시적 금속의 비제한적 리스트는 알루미늄, 베릴륨, 크롬, 구리, 게르마늄, 금, 하프늄, 몰리브덴, 니켈, 백금, 로듐, 은, 탄탈, 티탄, 텅스텐, 아연, 또는 청동, 인코넬과 같은 합금을 포함한다. 반사 기관은 임의로 2 이상의 금속, 임의로 상기 열거된 2 이상의 금속의 혼합물 또는 합금을 포함한다. 반사 기관은 임의로 3M사로부터 입수가 가능한 Vikuiti™ Enhanced Specular Reflector와 같은 고반사성 중합체 다층 필름을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 반사 기관은 임의로 예컨대 불화마그네슘, 불화칼슘, 이산화티탄, 이산화규소와 같은 물질로 구성된 고반사성 비금속 무기 유전체 다층 필름을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 반사 기관은 반사층 및 캐리어층을 포함한다. 반사층은 금속 기관(예컨대, 알루미늄) 또는 고반사성 비금속 다층 필름을 포함할 수 있고, 캐리어층은 폴리에틸렌("PE"), 폴리스티렌("PS"), 환식 올레핀 공중합체("COC"), 환식 올레핀 중합체("COP"), 불화 에틸렌 프로필렌("FEP"), 퍼플루오로알콕시 알칸("PFAs"), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌("ETFE"), 폴리불화비닐리덴("PVDF"), 폴리에테르이미드("PEI"), 폴리술폰("PSU"), 폴리에테르술폰("PES"), 폴리페닐렌 옥사이드("PPO"), 폴리페닐 에테르("PPE"), 폴리메틸펜텐("PMP"), 폴리에틸렌테레프탈레이트("PET"), 폴리카보네이트("PC")를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 반사 기관은 또한 보호층을 포함하며, 이것은 폴리에틸렌(PE), 폴리스티렌("PS"), 환식 올레핀 공중합체("COC"), 환식 올레핀 중합체("COP"), 불화 에틸렌 프로필렌("FEP"), 퍼플루오로알콕시 알칸("PFAs"), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌("ETFE"), 폴리불화비닐리덴("PVDF"), 폴리에테르이미드("PEI"), 폴리술폰("PSU"), 폴리에테르술폰("PES"), 폴리페닐렌 옥사이드("PPO"), 폴리페닐 에테르("PPE"), 폴리메틸펜텐("PMP"), 폴리에틸렌테레프탈레이트("PET"), 또는 폴리카보네이트("PC")를 포함할 수 있다.

[0052] III. 롤 구조체

[0053] 도 3A에 도시된 바와 같이, 적층재(예컨대, 도 2와 관련하여 개시된 바와 같은 적층재(200))의 복수의 층(A, B, C, ... N)을 포함하는 롤 구조체(300)가 제공된다. 각 층(A, B, C, ... N)은 중합체층(305)(예컨대, 도 2와 관련하여 개시된 바와 같은 중합체층(205)), 이형 필름(310)(예컨대, 도 2와 관련하여 개시된 바와 같은 이형 필름(225)), 및 기층(315)(예컨대, 도 2와 관련하여 개시된 바와 같은 기층(230))을 포함한다. 중합체층(305)은 내면(320) 및 외면(325)을 포함한다. 이형 필름(310)은 내면(330) 및 외면(335)을 포함한다. 기층(315)은 내면(340) 및 외면(345)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 코어(350)에 감긴 적층재의 층(A)은 코어(350)(예컨대, 코어 막대)의 외면(355)과 접촉하는 층(A)의 기층(315'')의 내면(340'')을 포함한다. 층(A)에 감긴 적층재의 층(B)은 층(A)의 중합체층(305'')의 외면(325'')과 접촉하는 층(B)의 기층(315'')의 내면(340'')을 포함한다. 층(B)에 감긴 적층재의 층(C)은 층(B)의 중합체층(305'')의 외면(325'')과 접촉하는 층(C)의 기층(315'')의 내면(340'')을 포함한다.

[0054] 도 3B에 도시된 바와 같이 롤 구조체(300)의 권출 공정 동안, 후속 압연되는 층(C)의 기층(315')이 이전 압연된 층(B)의 중합체층 측으로부터 박리되므로, 중합체층(305'')이 압연된 층(B)의 이형 필름(310'') 및 기층(315'')에 적층된 채로 남아있다. 또한, 후속 압연되는 층(C)의 기층(315')은 이형 필름(310') 및 중합체층(305')에 부착된 채로 남아있다. 유리하게도, 이러한 리버스 롤 구조체 배향은, 본원에서 상세히 논할 이유에서, 롤 구조체의 권출시에 지지 필름으로부터의 중합체층의 박리를 억제할 수 있다.

[0055] IV. 롤 구조체의 제조 방법

[0056] 도 4에 도시된 바와 같이, 기층의 상면에 형성된 이형 필름을 포함하는 지지 필름(410)을 제공하는 단계를 포함하는, 롤 구조체(405)(예컨대, 도 3a와 관련하여 개시된 바와 같은 롤 구조체(300))의 제조 공정(400)이 제공된다. 일부 실시양태에서, 지지 필름(410)은 이전에 형성된 지지 필름의 롤을 권출 롤러(415)로부터 권출함으로써 제공된다. 대체 실시양태에서, 기층은 권출 롤러(도시되어 있지 않음)로부터 이전에 형성된 기층의 롤로부터 권출될 수 있고, 본원에 개시된 바와 같이 이형 필름을 기층의 상면에 형성하여 지지 필름(410)을 제공할 수 있다.

[0057] 상기 공정(400)은 지지 필름(410)의 상면에 중합체층(420)을 형성하여 적층재(425)(예컨대, 도 2와 관련하여 개시된 바와 같은 적층재(200))를 형성하는 단계를 더 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체층(420)은 지지 필름의 상면에 함침제(예컨대, 이온-교환 수지) 및 중합체의 용액을 코팅하고 히터(430)를 이용한 건조에 의해 용매를 제거함으로써 형성된다. 예컨대, 중합체층(420)이 이온-교환 수지 또는 중합체 전해질 연료 전지용 전해질 막인 경우, 시판되는 Nafion® 용액과 같은 전해질 용액을 지지 필름의 상면에 코팅한 다음 히터(430)를 이용하여 적층재(425)를 건조시킬 수 있다. 대체 실시양태에서, 중합체층(420)은 핫프레스(도시되지 않음)와 같은 바인더를 이용하여 이형 필름과 별도로 제조된 함불소 중합체와 같은 고체 중합체 막을 바인딩 또는 고온 압착함

으로써 형성한다. 이후, 고체 중합체 막을 중합체층의 상면에서 함침제 용액으로 코팅하고, 히터(430)를 이용하여 적층재(425)를 건조시킴으로써 용매를 제거한다. 예컨대, 중합체층(420)이 이온-교환 수지 또는 중합체 전해질 연료 전지용 막 어셈블리인 경우, 핫프레스에 의해 고체 중합체 막을 지지 필름에 접합하고, 고체 중합체층을 함침제 용액으로 코팅하고 얻어진 적층재를 건조시킴으로써 고체 중합체 막을 함침제로 함침한다. 중합체 및/또는 함침제 용액의 농도를 조절하고 중합체 및/또는 함침제 용액의 코팅 및 건조 단계를 반복함으로써 중합체층(420)의 두께를 일정 두께로 조절할 수 있다. 적층재(425)의 두께는 11 μm - 210 μm 범위내, 바람직하게는 20 μm - 80 μm 범위내이다.

[0058] 상기 공정(400)은 적층재(425)를 롤러(435)에 공급하여 코어(예컨대, 코어 막대)에 감긴 복수의 적층재(425)층을 포함하는 롤 구조체(405)를 제작하는 단계를 더 포함한다. 적층재(425)의 제1 단부(440)는, 약 100 N 내지 300 N(여기서 약은 +/- 2 N임), 바람직하게는 약 190 N 내지 200 N, 예컨대 약 196 N의 선장력을 유지하면서, 롤러(435)의 코어의 외면(445)에 공급될 수 있다. 또한, 적층재(425)의 제1 단부(440)는, 약 1.0~50.0 m/분(여기서 약은 +/- .3 m/분임), 바람직하게는 약 2.0~15.0 m/분, 더 바람직하게는 약 2.5~7.5 m/분, 예컨대 약 3.0 m/분의 전송 속도를 유지하면서, 롤러(435)의 코어의 외면(445)에 공급될 수 있다.

[0059] 일부 실시양태에서, 적층재(425)의 제1 단부(440)는, (i) 코어에 감긴 적층재(425)의 제1층이 코어의 외면과 접촉하는 제1층의 기층의 내면을 포함하고, (ii) 제1층에 감긴 적층재(425)의 제2층이 제1층으로부터의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하는 제2층의 기층의 내면을 포함하도록, 시계 방향 또는 반시계 방향으로 회전하는 롤러(435)의 코어의 외면(445)에 공급된다. 예컨대, 지지 필름(410)의 내면(예컨대, 기층의 내면)은 롤러(435)의 외면(445)에 직접 감긴다. 시계 방향 또는 반시계 방향으로 롤러(435)가 성공적으로 회전한 결과, 지지 필름(410)의 내면(예컨대, 기층의 내면)이, 롤러(435)의 코어에 감긴 이전 층의 중합체층(420)의 외면에 직접 감긴다. 이와 같이, 본 발명의 양태에 따라 제조된 롤 구조체(405)는, 롤 구조체(405)의 외측으로부터 롤 구조체(405)의 코어를 향해 볼 때, 중합체층, 이형 필름, 및 기층의 층 방향성을 가지며, 예컨대, 중합체층이 지지 필름의 외면 상에 있다. 유리하게도, 이 리버스 롤 구조체 배향은, 본원에서 상세히 논할 이유에서, 롤 구조체의 권출시에 지지 필름으로부터의 중합체층의 층분리를 억제할 수 있다.

[0060] V. 시험 절차

[0061] 본 발명의 양태에 따라 제조된 압연 적층재의 샘플에 대해 이하의 박리 시험 절차를 이용하였다(예컨대, 도 2-4 참조). 도 5에 도시된 바와 같이, 박리 시험 절차(500)는 두 대향측으로부터 롤 구조체(510)(예컨대, 도 3a와 관련하여 개시된 바와 같고, 도 4와 관련하여 개시된 바와 같이 제작된 롤 구조체(300))로 컷팅하는 단계(505)를 포함한다. 컷은 약 0.5 mm 깊이여야 한다. 얻어진 시트(515)는 다수의 적층재 층(A, B, C)을 포함한다. 각 층(A, B, C)은 이형 필름(525)의 외면에 형성된 중합체층(520), 및 기층(530)의 외면에 형성된 이형 필름(525)을 포함한다.

[0062] 박리 시험 절차(500)는 다수의 층(A, B, C) 사이 그리고 각 층(A, B, C)의 개개의 부품들(예컨대, 중합체층(520), 이형 필름(525), 기층(530)) 사이의 박리 강도를 측정하는 단계(535)를 더 포함한다. 먼저, 다수의 적층재 층(A, B, C)을 포함하는 시트를, 폭이 10 mm이고 길이가 150 mm인, 다수의 적층재 층(A, B, C)을 포함하는 스트립으로 절단하였다. 이들 다수의 적층재 층(A, B, C)을 포함하는 스트립을 이후 양면 접착 테이프(545)를 통해 평활한 유리 기관(540)에 부착하였다. 다음으로, 원하는 층(A, B, C) 사이 또는 각 층(A, B, C)의 개개의 부품(예컨대, 중합체층(520), 이형 필름(525), 및 기층(530)) 사이의 계면(550)을 약 20 mm의 스트립 길이로 미리 박리하여 하중(555)을 인가하고 계면에서의 박리를 개시하였다. 후속 박리 시험은, 원하는 층/부품이 도 5에 나타낸 바와 같은 일정한 정상 속도로 후속하는 층/부품으로부터 박리될 때까지 적층재의 층(A, B, C)의 부착된 미리 박리된 스트립을 갖는 유리 기관을 기울임으로써 실시하였다. 모든 박리 시험 동안 박리 속도는 20 cm/분 미만으로 유지되었고 인가된 하중(P)은 모든 시험에 대하여 0.30 N의 동일한 수준으로 유지되었다. 일정한 정상 속도로 박리가 진행되는 관심 층/부품과 후속 층/부품 사이의 각도로서 정의되는 박리 각도(θ)를 측정하고 기록하였다. 유효 90도 박리 하중(P<sub>90</sub>)을 인가된 하중과 측정된 박리 각도의 사인의 곱으로서 계산하였다: P<sub>90</sub> = P · sinθ. 재현성을 보장하기 위하여 의도하는 모든 시험에 대하여 2회 이상 이러한 박리 측정을 수행하였다. 이후 평균 유효 90도 박리 하중(P<sub>90</sub>)과 결합선의 층/부품의 단위 폭의 비로서 박리 강도를 계산하였다.

[0063] VI. 실시예

[0064] 본 발명의 범위를 한정하려는 의도는 아니나, 본 발명의 제조 장치 및 방법은 이하의 실시예를 참조함으로써 더 잘 이해될 수 있을 것이다.

[0065] 실시예 1(종래의 롤 구조체)

[0066] 지지 필름(예컨대, 적층재) 상에 11.5 μm GORE-SELECT®(일본 W. L. Gore & Associates, Co., Ltd사 제조)의 30 미터 길이 웹을 종래의 롤 구조체로 감았다. 예컨대, 적층재의 제1 단부를, (i) 코어에 감긴 적층재의 제1층이, 코어의 외면과 접촉하는 제1층의 중합체층의 내면을 포함하고, (ii) 제1층에 감긴 적층재의 제2층이, 제1층으로부터의 기층의 외면과 접촉하는 제2층의 중합체층의 내면을 포함하고, (iii) 제2층에 감긴 적층재의 제3층이, 제2층으로부터의 기층의 외면과 접촉하는 제3층의 중합체층의 내면을 포함하도록, 시계 방향 또는 반시계 방향으로 회전하는 롤러의 코어의 외면에 공급하였다. 이 종래의 롤 구조체를 90°C에서 24 시간 동안 오븐에 보관하였다. 이후, 종래의 롤 구조체를 실온으로 냉각하고, 지지 필름 상에 다수의 GORE-SELECT®(일본 W. L. Gore & Associates, Co., Ltd사 제조) 층으로 제조된 시트를 도 5와 관련하여 본원에 개시된 박리 시험 절차(500)에 따라 가공하였다.

[0067] 제1 계면(제1층의 기층의 외면과 제2층의 중합체층의 내면 사이) 및 제2 계면(제2층의 중합체층의 외면과 제2층의 이형 필름의 내면 사이)에서 90도 박리 강도 시험을 측정하였다. 해당 계면에서의 박리 강도를 상기 개시한 종래의 롤로부터 컷팅한 다수의 적층재 층(A, B, C)을 포함하는 시트에 대하여 측정하여, 도 6a, 6b, 7a, 및 7b에 도시된 바와 같이 종래의 롤 및 리버스 롤에 대해 관찰되는 박리 형상을 시뮬레이션 하였다. 롤간의 임의의 잠재적 차이(박리 강도에 대한 제조 차이 또는 노화 이력의 영향)를 제거하기 위하여 그리고 충분히 가능성 감소에 대해 리버스 롤 권출 동안 본질적으로 관찰되는 박리 형상의 유리한 효과를 입증하기 위하여, 종래의 롤 및 리버스 롤에서 관찰되는 바와 같은 해당 계면에서의 이들 박리 시뮬레이션을, 상기 개시한 종래의 롤로부터 얻은 동일한 시트로부터 컷팅한 샘플에 대해 행하였다.

[0068] 도 6a, 종래의 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제2층(B)의 중합체층은 인접하는 제1층(A)의 기층측에 접촉된 채로 남아있고 제2층(B)의 이형 필름측으로부터 박리되었다. 도 6a에 따라 실시된 박리 시험은, 종래의 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/이형 필름 계면에 대해 "종래의" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 제2층(B)의 이형 필름과 중합체층 사이의 박리 강도를 시험하였다. 도 6b, 종래의 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제2층(B)의 중합체층은 인접하는 제2층(B)의 이형 필름측에 접촉된 채로 남아있고 인접하는 제1층(A)의 기층측으로부터 박리되었다. 도 6b에 따라 실시된 박리 시험은, 종래의 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/기층 계면에 대해 "종래의" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 인접 층(A 및 B)의 중합체층과 기층 사이의 박리 강도를 시험하였다. 도 7a, 리버스 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제1층(A)의 중합체층은 인접하는 제2층(B)의 기층측에 접촉된 채로 남아있고 제1층(A)의 이형 필름측으로부터 박리되었다. 도 7a에 따라 실시된 박리 시험은, 리버스 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/이형 필름 계면에 대해 "리버스" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 제1층(A)의 이형 필름과 중합체층 사이의 박리 강도를 시험하였다. 도 7b, 리버스 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제1층(A)의 중합체층은 제1층(A)의 이형 필름측에 접촉된 채로 남아있고 인접하는 제2층(B)의 기층측으로부터 박리되었다. 도 7b에 따라 실시된 박리 시험은, 리버스 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/기층 계면에 대해 "리버스" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 인접 층(A 및 B)의 중합체층과 기층 사이의 박리 강도를 시험하였다.

[0069] 실질적으로, 도 6a에 도시된 박리는 권출 동안 종래의 롤에 대한 충분히 시뮬레이션하고; 도 7a에 나타낸 박리는 권출 동안 리버스 롤에 대한 충분히 시뮬레이션하고; 도 6b에 나타낸 박리는 권출 동안 종래의 롤에 대해 충분히 없음을 시뮬레이션하고; 도 7b에 도시된 박리는 권출 동안 리버스 롤에 대해 충분히 없음을 시뮬레이션한다. 중합체/기층 계면 및 중합체/이형 필름 계면 사이의 박리 강도 차이는 충분히 가능성과 관련이 있다. 예컨대, 중합체/기층 계면 및 중합체/이형 필름 계면 사이의 박리 강도 차이가 클수록, 중합체층은 이것이 코팅된 원래의 층의 이형 필름측에 부착되어 유지될 가능성이 더 적고 중합체층이 인접층의 기층측에 부착되어 유지되어 충분히 일으킬 가능성이 더 크다. 도 8a 및 8b에서 알 수 있는 바와 같이, 리버스 박리 형상은 기층측 및 이형 필름측으로부터의 중합체층의 박리 강도 차이를 감소시켰으므로, 충분히 가능성을 감소시킨다. 종래의 박리 형상은 기층측 및 이형 필름측으로부터의 중합체층의 박리 강도 차이가 더 커서, 충분히 가능성을 증가시키는 것으로 입증된다. 도 8a 및 8b에 나타낸 데이터는, 종래의 롤로부터 얻어진 적층재가 리버스 방식으로 감긴 경우, 종래의 롤로부터 얻어진 적층재가 종래의 방식으로 감긴 경우의 상황과 비교하여 이러한 롤의 권출 동안 발생하는 충분히 위험을 낮추었음을 입증한다.

[0070] 실시예 2(리버스 롤 구조체)

[0071] 본 발명의 양태에 따라 11.5 μm GORE-SELECT®(일본 W. L. Gore & Associates, Co., Ltd사 제조)의 150 미터 길이 웹을 리버스 롤 구조체로 감았다. 예컨대, 적층재의 제1 단부를, (i) 코어에 감긴 적층재의 제1층이, 코어

의 외면과 접촉하는 제1층의 기층의 내면을 포함하고, (ii) 제1층에 감긴 적층재의 제2층이, 제1층으로부터의 이온-교환 수지층의 외면과 접촉하는 제2층의 기층의 내면을 포함하고, (iii) 제2층에 감긴 적층재의 제3층이, 제2층으로부터의 중합체층의 외면과 접촉하는 제3층의 기층의 내면을 포함하도록, 시계 방향 또는 반시계 방향으로 회전하는 롤러의 코어의 외면에 공급하였다. 이 리버스 롤 구조체를 90℃에서 24 시간 동안 오븐에 보관하였다. 이후, 리버스 롤 구조체를 실온으로 냉각하고, 지지 필름 상에 다수의 GORE-SELECT®(일본 W. L. Gore & Associates, Co., Ltd사 제조) 층으로 제조된 시트를 도 5와 관련하여 본원에 개시된 박리 시험 절차(500)에 따라 가공하였다.

[0072] 종래의 및 리버스 박리 형상에 대하여 제1 계면(제1층의 중합체층의 외면과 제2층의 기층의 내면 사이) 및 제2 계면(제2층의 중합체층의 내면과 제2층의 이형 필름의 외면 사이)에서 90도 박리 강도 시험을 측정하였다. 해당 계면에서의 박리 강도를 상기 개시한 리버스 롤로부터 컷팅한 다수의 적층재 층(A, B, C)을 포함하는 시트에 대하여 측정하여, 도 6a, 6b, 7a, 및 7b에 도시된 바와 같이 종래의 롤 및 리버스 롤에 대해 관찰되는 박리 형상을 시뮬레이션 하였다. 롤간의 임의의 잠재적 차이(박리 강도에 대한 제조 차이 또는 노화 이력의 영향)를 제거하기 위하여 그리고 충분히 가능성 감소에 대해 리버스 롤 권출 동안 본질적으로 관찰되는 박리 형상의 유리한 효과를 입증하기 위하여, 종래의 롤 및 리버스 롤에서 관찰되는 바와 같은 해당 계면에서의 이들 박리 시뮬레이션을, 상기 개시한 리버스 롤로부터 얻은 동일한 시트로부터 컷팅한 샘플에 대해 행하였다.

[0073] 도 6a, 종래의 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제2층(B)의 중합체층은 제2층(B)의 이형 필름층에 접촉된 채로 남아있고 인접하는 제1층(A)의 기층으로부터 박리되었다. 도 6a에 따라 실시된 박리 시험은, 종래의 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/이형 필름 계면에 대해 "종래의" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 제2층(B)의 이형 필름과 중합체층 사이의 박리 강도를 시험한다. 도 6b, 종래의 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제2층(B)의 중합체층은 인접하는 제1층(A)의 기층층에 접촉된 채로 남아있고 제2층(B)의 이형 필름층으로부터 박리되었다. 도 6b에 따라 실시된 박리 시험은, 종래의 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/기층 계면에 대해 "종래의" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 인접 층(A 및 B)의 중합체층과 기층 사이의 박리 강도를 시험하였다. 도 7a, 리버스 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제1층(A)의 중합체층은 인접하는 제2층(B)의 기층층에 접촉된 채로 남아있고 제1층(A)의 이형 필름층으로부터 박리되었다. 도 7a에 따라 실시된 박리 시험은, 리버스 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/이형 필름 계면에 대해 "리버스" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 제1층(A)의 이형 필름과 중합체층 사이의 박리 강도를 시험하였다. 도 7b, 리버스 롤 구조체의 시뮬레이팅 권출에 도시된 바와 같이, 제1층(A)의 중합체층은 제1층(A)의 이형 필름층에 접촉된 채로 남아있고 인접하는 제2층(B)의 기층층으로부터 박리되었다. 도 7b에 따라 실시된 박리 시험은, 리버스 롤의 권출 동안 관찰된 바와 같은, 즉, 중합체/기층 계면에 대해 "리버스" 박리 방향으로 관찰된 바와 같은 인접 층(A 및 B)의 중합체층과 기층 사이의 박리 강도를 시험하였다.

[0074] 실질적으로, 도 6a에 도시된 박리는 권출 동안 종래의 롤에 대한 충분히 시뮬레이션하고; 도 7a에 나타낸 박리는 권출 동안 리버스 롤에 대한 충분히 시뮬레이션하고; 도 6b에 나타낸 박리는 권출 동안 종래의 롤에 대해 충분히 없음을 시뮬레이션하고; 도 7b에 도시된 박리는 권출 동안 리버스 롤에 대해 충분히 없음을 시뮬레이션한다. 중합체/기층 계면 및 중합체/이형 필름 계면 사이의 박리 강도 차이는 충분히 가능성과 관련이 있다. 예컨대, 중합체/기층 계면 및 중합체/이형 필름 계면 사이의 박리 강도 차이가 클수록, 중합체층은 이것이 코팅된 원래의 층의 이형 필름층에 부착되어 유지될 가능성이 더 적고 중합체층이 인접층의 기층층에 부착되어 유지되어 충분히 일으킬 가능성이 더 크다. 도 9a 및 9b에서 알 수 있는 바와 같이, 리버스 박리 형상은 기층층 및 이형 필름층으로부터의 중합체층의 박리 강도 차이를 감소시켰으므로, 충분히 가능성을 감소시킨다. 종래의 박리 형상은 기층층 및 이형 필름층으로부터의 중합체층의 박리 강도 차이가 더 커서, 충분히 가능성을 증가시키는 것으로 입증된다. 도 9a 및 9b에 나타낸 데이터는, 리버스 롤로부터 얻어진 적층재가 리버스 방식으로 감긴 경우, 리버스 롤로부터 얻어진 적층재가 종래의 방식으로 감긴 경우의 상황과 비교하여 이러한 롤의 권출 동안 발생하는 충분히 위험을 낮추었음을 입증한다.

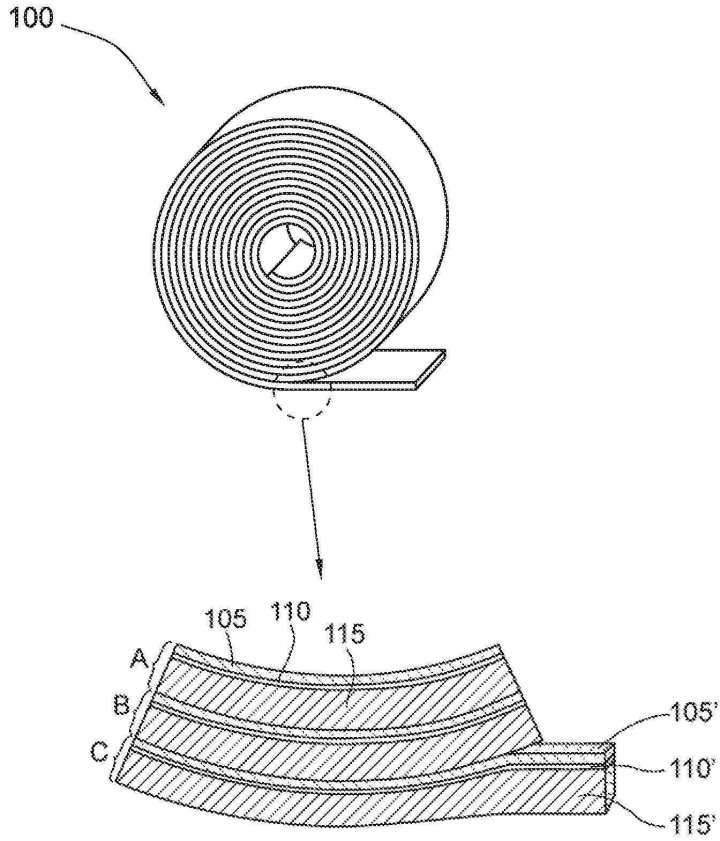
[0075] 결과적으로, 실시예 1 및 2는, 권출되는 롤이, 롤 구조체의 외측으로부터 롤 구조체의 코어를 향해 볼 때 중합체층, 이형 필름 및 기층의 층 방향성을 가짐을 의미하는 리버스 구조를 갖는 경우, 예컨대, 중합체층이 지지 필름의 외면 상에 있는 경우, 충분히 가능성이 더 적음을 입증한다. 이러한 리버스 구조를 갖는 롤의 권출 동안 관찰되는 기층/중합체층 계면에서의 박리 강도는 낮고, 이형 필름/중합체층 계면에서의 박리 강도는 높다. 즉, 기층/중합체층 계면 및 이형 필름/중합체층 계면 박리 강도 사이의 차이가 종래 구조에 비하여 더 낮아진다.

[0076] 본 발명을 상세히 개시하였으나, 본 발명의 사상 및 범위 내의 변형이 당업자에게 분명할 것이다. 본 발명의 양태 및 상기 및/또는 청구범위에 기재된 여러가지 특징들 및 여러가지 실시양태들의 일부는 전체적으로 또는 부

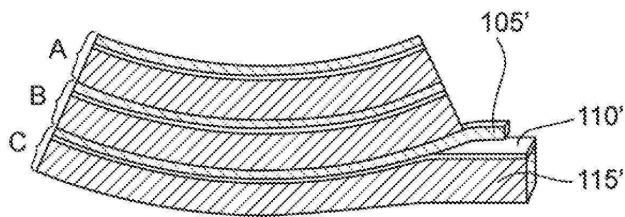
분적으로 조합되거나 또는 상호대체될 수 있다. 여러가지 실시양태들의 상기 개시에서, 다른 실시양태를 이용하는 실시양태들은 당업자가 이해하는 바와 같이 다른 실시양태들과 적절히 조합될 수 있다. 또한, 당업자는 상기 개시가 예일 뿐이며 본 발명을 제한하려는 의도가 아님을 이해할 것이다.

도면

도면1a

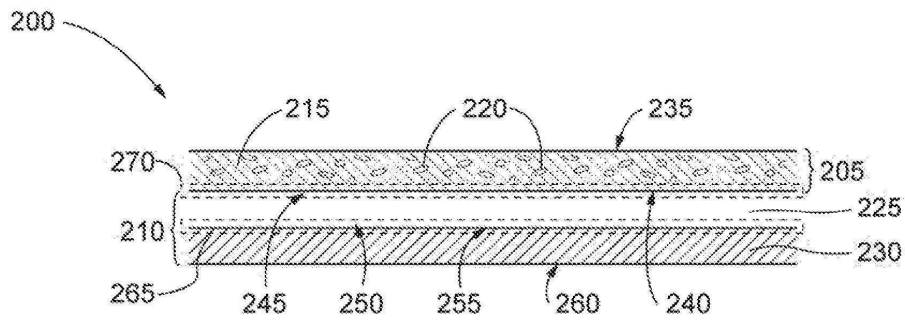


도면1b

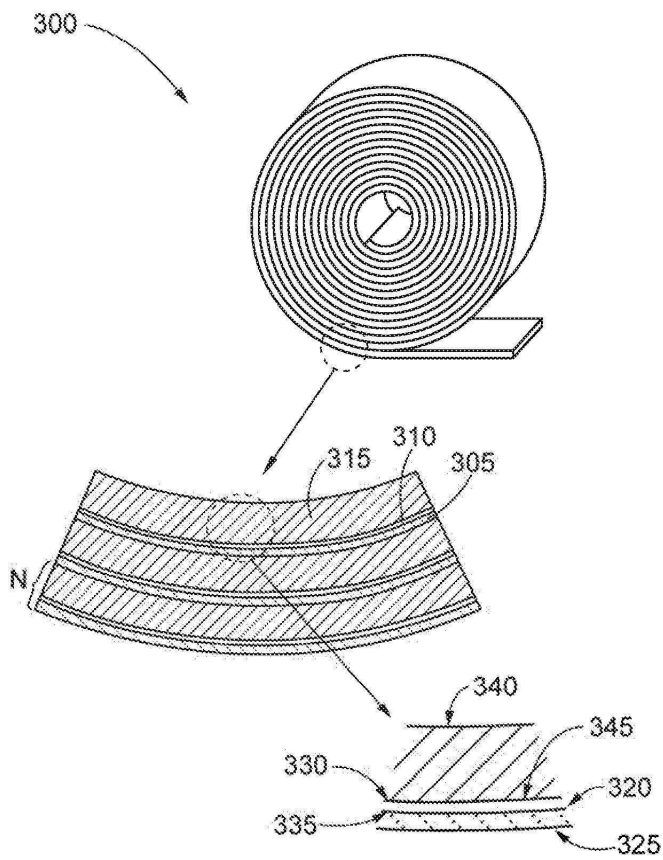




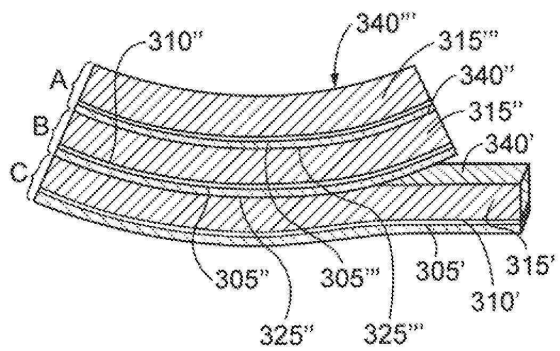
도면2



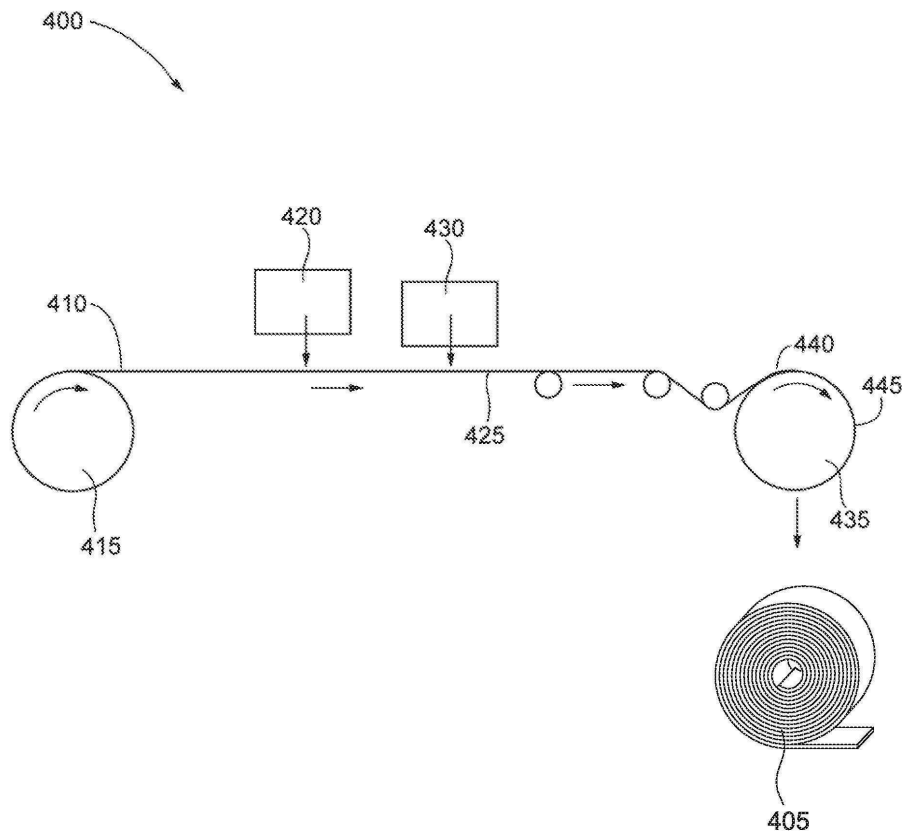
도면3a



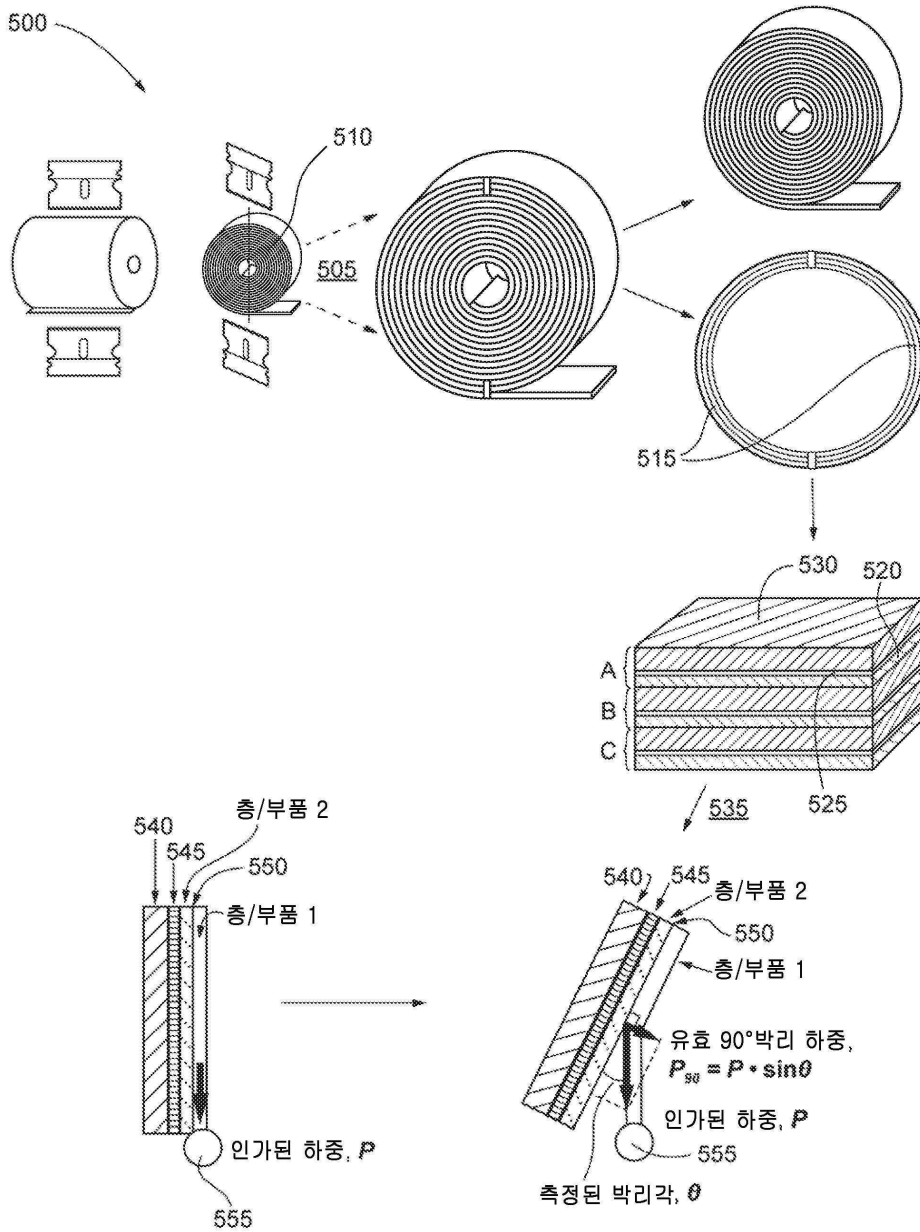
도면3b



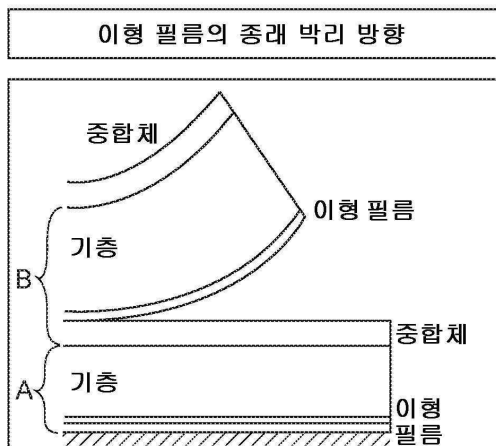
도면4



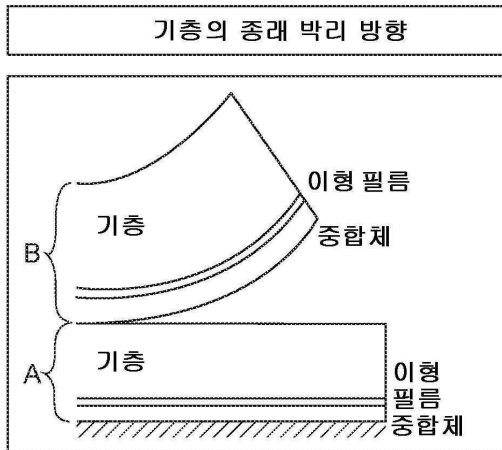
도면5



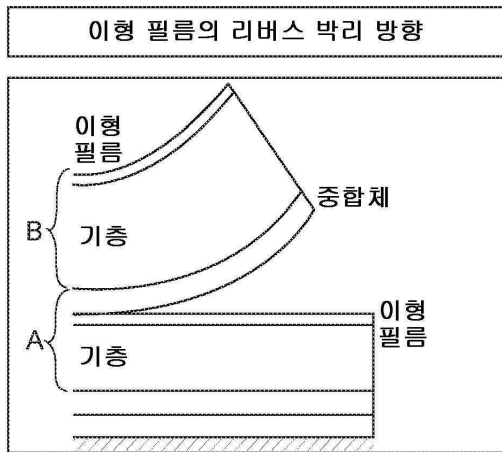
도면6a



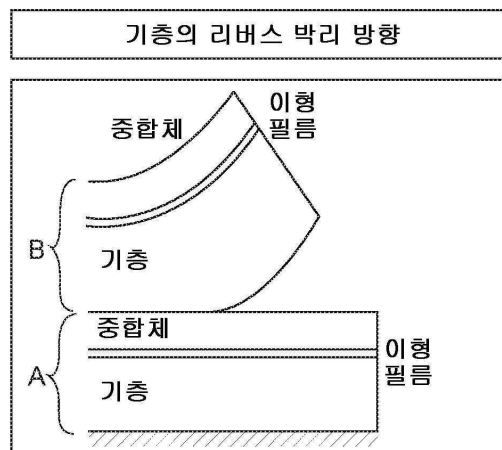
도면6b



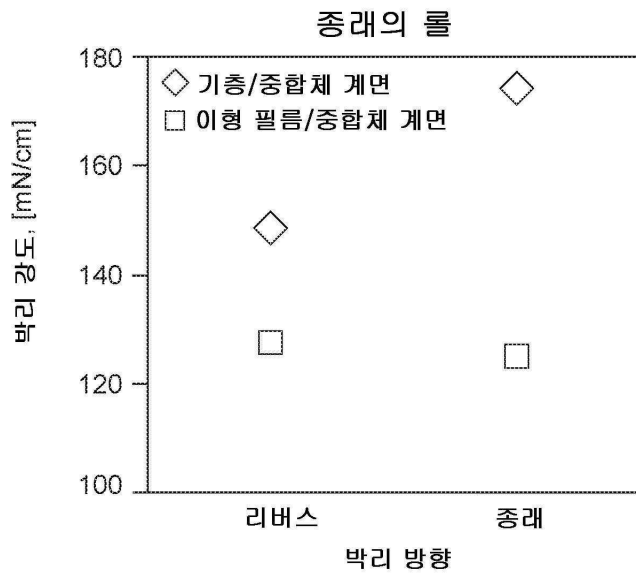
도면7a



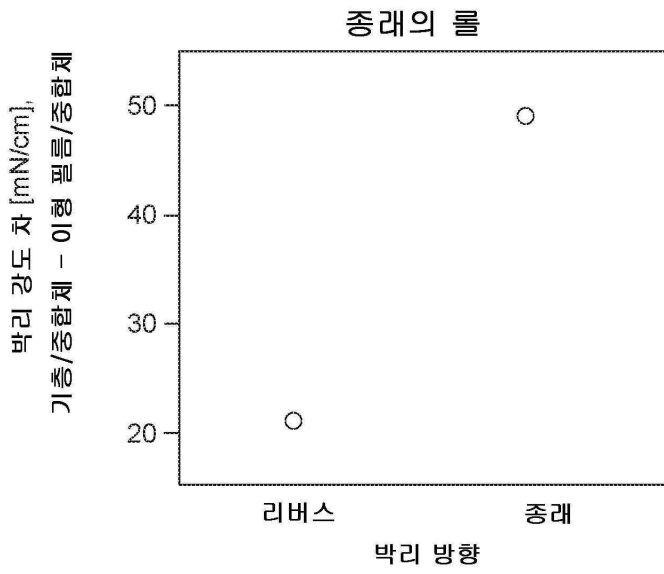
도면7b



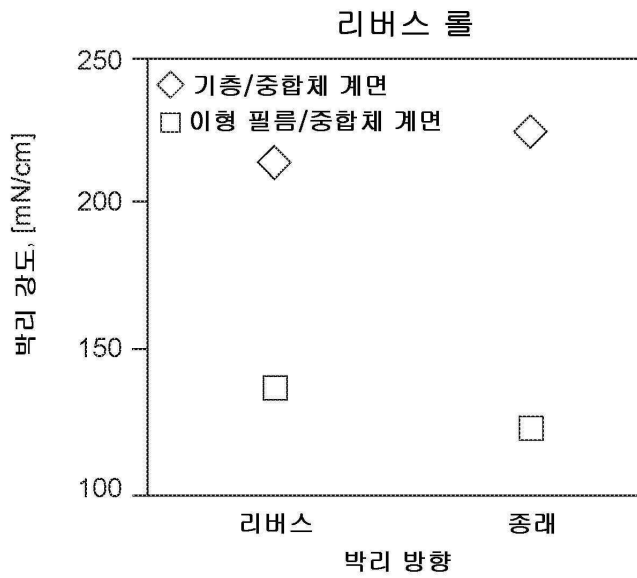
도면8a



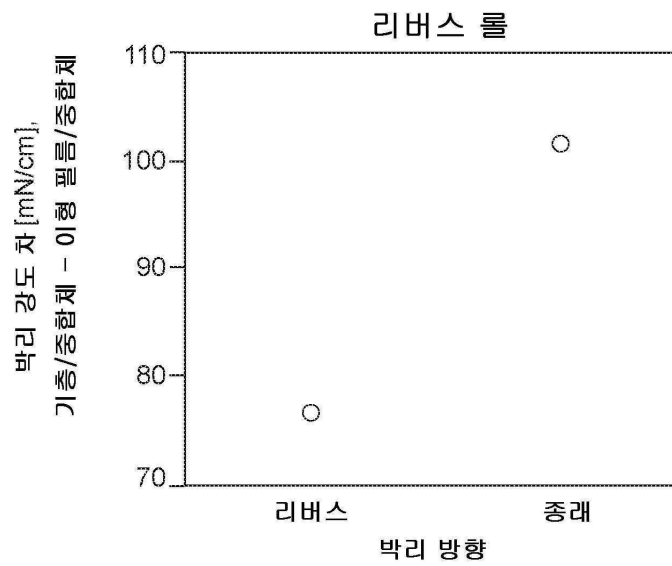
도면8b



도면9a



도면9b



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

제7항 또는 제8항에 있어서, 함불소 중합체는 (i) 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 (ii) 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌인 방법.

【변경후】

제7항 또는 제8항에 있어서, 함불소 중합체는 (i) 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 (ii) 팽창 폴리테트라플루오로에틸렌인 제조 방법.