



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월14일

(11) 등록번호 10-1553105

(24) 등록일자 2015년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/64 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7032399

(22) 출원일자(국제) 2011년05월13일

심사청구일자 2012년12월11일

(85) 번역문제출일자 2012년12월11일

(65) 공개번호 10-2013-0018322

(43) 공개일자 2013년02월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/036401

(87) 국제공개번호 WO 2011/143530

국제공개일자 2011년11월17일

(30) 우선권주장

61/334,258 2010년05월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004267810 A*

US20070209506 A1

US4517142 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드

미합중국 펜실베이니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 블라바아드 7201

(72) 발명자

즈헝 시잉

미국 18034 펜실베이니아주 센터 밸리 스프링우드 카운티 4960

로베슨, 로이드 말론

미국 18062 펜실베이니아주 맥컨지 밀 크릭 로드 1801

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 32 항

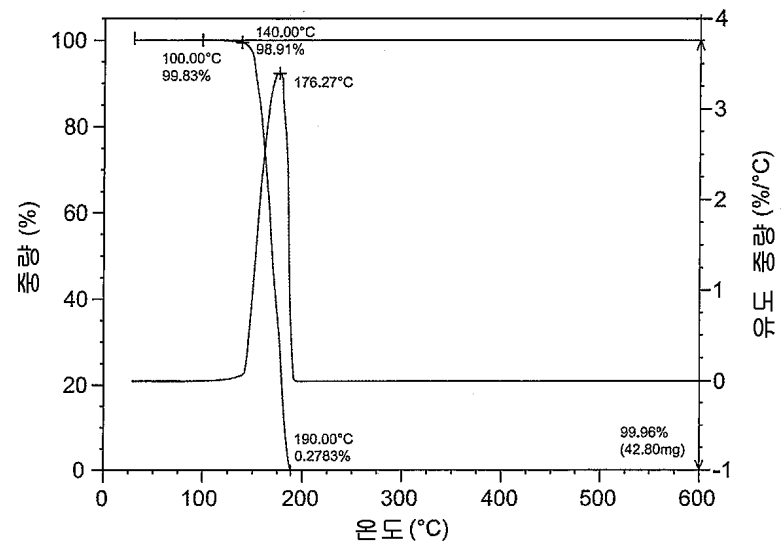
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 중합체, 중합체 막 및 이의 제조 방법

(57) 요약

중합체 재료의 제조 방법은 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 포로젠을 가지는 중합체 기질을 제공하는 단계; 및 하나 이상의 포로젠을 온도 $T \leq 1.1 T_g$ 에서 분해시키는 단계로서, T_g 는 중합체 기질의 유리 전이 온도인 것인 단계를 포함한다. 상기 분해 단계는 중합체 기질을 열 분해, 화학 분해, 전기 분해 및/또는 방사선 분해에 노출시키는 것을 포함하고, 여기서 중합체 재료는 기체에 대한 중합체 기질의 투과도의 1.2배 이상인 투과도를 가지고, 중합체 재료의 선택도는 기체 쌍에 대한 중합체 기질의 선택도의 0.35배 이상이다. 상기 방법은 바람직하게 하나 이상의 기체 분리 쌍에 대한 로베슨의 상계 관계(Robeson's upper bound relationship)를 초과하는 기체 분리 막을 제공한다. 신규 중합체 재료, 기체 분리 막 및 유체 성분 분리 방법도 또한 기술되어 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

머피, 밀톤 케이트

미국 63105 미조리주 클레이튼 랑톤 드라이브 666

웨이, 제프리 레이몬드

미국 19530 펜실베이니아주 쿠퍼타운 그린 힐 코트
1469

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 재료의 제조 방법으로서,

하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 포로젠(porogen)을 포함하는 중합체 기질을 제공하는 단계; 및

하나 이상의 포로젠을 T_g 이하의 온도 T에서 분해시켜 중합체 재료를 형성하는 단계로서, T_g 는 중합체 기질의 유리 전이 온도이고, 상기 분해 단계는 중합체 기질을 열 분해, 화학 분해, 전기 분해 및 방사선 분해로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 처리에 노출시키는 것을 포함하는 것인 단계

를 포함하고, 중합체 재료는 기체에 대한 중합체 기질의 투과도의 1.2배 이상인 투과도를 가지고, 중합체 재료의 선택도는 기체 쌍에 대한 중합체 기질의 선택도의 0.35배 이상이며,

하나 이상의 포로젠은 중합체 기질 내에서 혼화성인 첨가제인 것인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 기질의 중합체 골격 구조는 변화되지 않는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 기체 쌍은 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스인 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 중합체 재료의 투과도는 기체에 대한 중합체 기질의 투과도의 5배 이상이고, 중합체 재료의 선택도는 기체 쌍에 대한 중합체 기질의 선택도의 0.35배 이상인 것인 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 기체 쌍은 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스인 것인 제조 방법.

청구항 6

중합체 재료의 제조 방법으로서,

하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 포로젠을 포함하는 중합체 기질을 제공하는 단계; 및

하나 이상의 포로젠을 T_g 이하의 온도 T에서 분해시켜 중합체 재료를 형성하는 단계로서, T_g 는 중합체 기질의 유리 전이 온도이고, 상기 분해 단계는 중합체 기질을 열 분해, 화학 분해, 전기 분해 및 방사선 분해로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 처리에 노출시키는 것을 포함하는 것인 단계

를 포함하고, 중합체 재료는 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기체 분리 쌍에 대한 로베손의 상계 관계(Robeson's upper bound relationship)를 초과하는 기체 분리 막이고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스이며,

하나 이상의 포로젠은 중합체 기질 내에서 혼화성인 첨가제인 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤조벤즈이미다졸, 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르), 방향족 폴리아릴레이트, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리(벤족사졸), 폴리(아미드-이미드), 폴리(옥사디아졸-이미드), 폴리(에테르이미드), 폴리(아릴 술파이드), 폴리벤조티아졸, 폴리피롤론, 폴리옥사디아졸, 폴리트리아졸, 폴리에스테르이미드, 폴리(페닐 퀴녹살린) 및 폴리(페닐렌), 및 이들의 공중합체 및 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원인 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 100℃ 초과와 유리 전이 온도를 가지는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 10,000 내지 400,000의 중량 평균 분자량을 가지는 것인 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항에 있어서, 하나 이상의 포로젠은 지방족 탄화수소, 지방족 카르복실산 및 에스테르, 지방족 에테르 및 티오에테르, 지방족 카르보네이트, 방향족 카르복실산 및 에스테르, 방향족 카르보네이트, 크라운 에테르, 칼릭사렌(calixarene), 불안정성 연결 기와의 방향족 연결기의 환식 구조, 폴리에스테르의 환식 구조, 블록화 이소시아네이트, 지방족 및 방향족 티오술폰, 비술파이드 화합물, 유기오늄 화합물, 디스-알데하이드 부가물, 아조 화합물, 발포제, 광산 발생제, 황, 유기 술폰산 및 술폰이트, 유기 술파이트, 알파-테르피넨, d-리모넨, 로진, 아비에트산(abietic acid) 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원인 것인 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 하나 이상의 포로젠은 소분자, 올리고머, 또는 중합체인 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 하나 이상의 포로젠은 지방족 카르복실산 또는 아조 화합물인 것인 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 폴리이미드 또는 폴리술폰인 것인 제조 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 하나 이상의 포로젠은 하나 이상의 중합체의 1 내지 40 중량%인 것인 제조 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, T는 T_g 미만인 것인 제조 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 중합체 기질은 분해 단계 전에 가교되어, 중합체에 대한 이완 공정을 저해하고 자유 부피 손실 (free volume loss)을 저해하는 것인 제조 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 중합체 기질은 분해 단계 중에 가교되는 것인 제조 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 중합체 기질의 상 반전(phase inversion)을 유도하여, 비대칭 막의 형태의 중합체 재료를 제공하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 24

기체 분리 막으로서 사용하도록 적합화된, 제1항의 방법에 의해 제조된 중합체 재료.

청구항 25

제24항의 중합체 재료를 포함하는 기체 분리 막.

청구항 26

제25항에 있어서, 기체 쌍은 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스인 것인 막.

청구항 27

제25항에 있어서, 중합체 재료의 투과도는 기체에 대한 중합체 기질의 투과도의 5배 이상이고, 중합체 재료의 선택도는 기체 쌍에 대한 중합체 기질의 선택도의 0.35배 이상인 것인 막.

청구항 28

제27항에 있어서, 기체 쌍은 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스인 것인 막.

청구항 29

제25항에 있어서, O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기체 분리 쌍에 대한 로베손의 상계 관계를 초과하고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스인 것인 막.

청구항 30

제25항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤조벤즈이미다졸, 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르), 방향족 폴리아릴레이트, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리(벤족사졸), 폴리(아미드-이미드), 폴리(옥사디아졸-이미드), 폴리(에테르이미드), 폴리(아릴 술폰아이드), 폴리벤조티아졸, 폴리피롤론, 폴리옥사디아졸, 폴리트리아졸, 폴리에스테르이미드, 폴리(페닐 퀴녹살린) 및 폴리(페닐렌), 및 이들의 공중합체 및 조합으로 이루어진 군으로부터 선택

된 하나 이상의 구성원인 것인 막.

청구항 31

제25항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 100℃ 초과와 유리 전이 온도를 가지는 것인 막.

청구항 32

제25항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 10,000 내지 400,000의 중량 평균 분자량을 가지는 것인 막.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

제25항에 있어서, 비대칭이고 중공 섬유를 포함하는 막.

청구항 42

삭제

청구항 43

유체의 성분들을 분리하는 방법으로서,

제24항의 중합체 재료를 분리 막으로서 포함하는 분리 장치를 제공하는 단계;

공급 유체를 분리 장치에 공급하는 단계로서, 공급 유체는 제1 유체 및 하나 이상의 제2 유체의 혼합물을 포함하는 것인 단계; 및

분리 장치로부터 생성물을 수집하는 단계로서, 생성물은 공급 유체보다 높은 순도로 제1 유체를 함유하는 것인 단계

를 포함하는 방법.

청구항 44

제43항에 있어서, 공급 유체는 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , $H_2O/$ 하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 기체 쌍을 포함하고, 하나 이상의 다른 기체는 공기 또는 천연 가스인 것인 방법.

청구항 45

제1항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 폴리이미드이고, 포로젠은 카르복실산이 아니고, 그리고 포로젠은 술폰산이 아닌 것인 제조 방법.

청구항 46

제25항에 있어서, 하나 이상의 중합체는 폴리이미드이고, 포로젠은 카르복실산이 아니고, 그리고 포로젠은 술폰산이 아닌 것인 막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 중합체 막(polymer membrane)을 이용한, 예를 들어 공기와 같은 다중 성분 유체 혼합물의 분리에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은, 자유 부피(free volume)가 증가하고 세공 크기 분포가 감소함에 따라, 종래 기술 공정에 의해 전형적으로 달성되는 것에 비해 유리한 투과도/선택도 성질을 나타내는 중합체 막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

중합체 막은 액체 분리뿐만 아니라 기체 분리를 포함한 각종 분리들을 위해 이용되어 왔다. 막 기재의 기체 분리는 잘 확립되어 온 분리 작동들, 예컨대 극저온 증류 및 흡착 공정에 대한 중요 대안이었다. 막 기재의 기체 분리는 다른 분리 작동들에서와 같이, 공급 기체 혼합물의 고에너지 비용 상 변화를 요하지 않는 압력 구동 공정이다. 또한, 막 기재의 기체 분리 유니트의 기계적 단순성 및 작은 공간(footprint)은 장착 및 작동에 있어 상당량의 융통성을 제공한다.

[0003]

그러한 이점들로부터 막 기재의 기체 분리에 대한 광범위한 용도들이 비롯되었다. 이 분리들은 기체 쌍(즉, 분리할 2종 이상의 기체들의 혼합물): O_2/N_2 , H_2/N_2 , H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 , $H_2O/$ 공기, $He/$ 공기, He/N_2 , He/CH_4 , He/H_2 , He/CO_2 , H_2/CO_2 , $H_2S/$ 천연 가스(natural gas) 및 $H_2O/$ 천연 가스를 포함한다. CO_2 분리, 수집 및 봉쇄에 관한 에너지 및 환경적 관심의 비용이 증가하면서, 기체 막 분리는 현행 산업 및 신생 산업에 유의한 전망을 제공한다. 한 신생의 환경적 용도는 CO_2 수집 및 봉쇄를 허용하는 연소(flue) 기체의 막 CO_2/N_2 분리를 포함할 수 있다.

[0004]

기체 분리 용도를 위한 막 재료의 선택은, 이 물질이 특별한 기체 혼합물을 분리하기 위한 진전된 방식으로 미세 조정되어야 하기 때문에, 특정 물리적 및 화학적 성질에 기초한다. 상업용 기체 분리 모듈은 일반적으로 비대칭 비다공성 막으로서 유기 중합체를 이용한다. 중합체 막 재료는 전형적으로, 공급 기체 혼합물이 막의 업스트림 측과 접촉하여, 원래의 공급 기체 혼합물의 조성물보다 성분들 중 하나의 몰 분율이 보다 큰 막의 다운스트림 측 상의 투과 혼합물을 초래하는 공정에 사용된다. 업스트림 측과 다운스트림 측 사이에 압력 차가 유지되어, 투과를 위한 구동력을 제공한다. 다운스트림 측은 진공으로서, 또는 업스트림 압력 미만의 임의의 압력에서 유지될 수 있다.

[0005]

막 성능은 투과도 및 선택도에 의해 특징분석된다. 투과도(P)는 임의의 기체 성분이 막을 통해 투과하는 속도이다. 기체 혼합물의 분리는 한 성분에 대한 투과 속도가 다른 한 성분의 투과 속도보다 더 빠르도록 하는(즉, 보다 높은 투과도를 가지는) 막 재료에 의해 달성된다. 투과 스트림 내에서 한 성분을 다른 성분에 비해 더 농축시키는 것에 있어서의 막의 효율은 선택도로 불리는 양으로 표현될 수 있다. 선택도(S)는 막을 가로지르는 기체 성분의 투과도의 비율로 정의될 수 있다. 선택도는 높은 회복율로 높은 생성물 순도를 달성하는 핵심 매개변수이다. 막의 투과도 및 선택도는 재료 자체의 막 재료 성질이고, 따라서 이 성질들은 이상적으로 공급 압력, 유속 및 기타 공정 조건에서 이상적으로 일정하다. 그러나, 투과도 및 선택도는 모두 온도에 의존한다. 목적 성분에 대한 높은 투과도(생산성)를 유지하면서 목적 성분에 대한 높은 선택도(효율)를 가지는 막 재료를 개발하는 것이 요망된다.

- [0006] 전형적으로, 중합체 막은 그것의 낮은 자유 부피로 인해, 다공성 재료에 비해 높은 선택도 및 낮은 투과도(처리량)를 보여준다. 중합체 자유 부피, 즉 중합체의 전자 구름이 차지하고 있지 않는 부피의 분율은 저분자량의 중 및 기체의 수송 성질에서 중요한 역할을 한다.
- [0007] 비정질 중합체는 그것의 유리 전이 온도(T_g) 초과에서 고무질 상태로 있다. 이는 고이동성의 중합체 사슬들 간의 일시적 공극으로 인해 비교적 많은 양의 자유 부피를 제공한다. 온도가 그 T_g 미만으로 저하되면, 중합체는 유리질 상태로 있고, 경질 유리와 같이 거동하여, 즉 자유 부피 분율이 감소하고, 이에 따라 중합체 골격의 대규모 협력적 이동을 위한 공간이 불충분하게 된다.
- [0008] 유리질 중합체는 중합체 사슬의 분절 이동 속도에 의해 고무질 중합체와 구분된다. 유리질 상태의 중합체는, 고무질 중합체에 대해 그것의 액체-유사 성질, 및 분절 형태를 0.5 nm 거리보다 큰 범위에서 급속히 조정하는 능력을 허용하는 급속 분자 이동을 가지지 않는다. 유리질 중합체는 동결 형태(frozen conformations)의 이동불가능한 분자 골격을 가지는 얽혀있는 분자 사슬과 비평형 상태로 존재한다. 일반적으로, 유리질 중합체는 기체 확산을 위한 선택적 환경을 제공하고, 기체 분리 용도에 선호된다. 경질의 유리질 중합체는 제한된 분자내 회전 이동성을 가지고 100°C 초과의 높은 유리 전이점을 가지는 것을 종종 특징으로 하는 경질 중합체 사슬 골격을 가지는 중합체로서 바람직하다.
- [0009] 거의 모든 산업용 기체 분리 막 공정들이 높은 기체 선택도 및 양호한 기계적 성질로 인해 유리질 중합체를 이용한다. 유리질 중합체에서, 투과성이 더 큰 중은 보다 작은 분자 직경을 가지는 것들이며, 선택도는 분자 치수의 차이로 인한 것이다. 유리질 상태는 비교적 낮은 분율의 자유 부피를 특징으로 한다. 보다 많은 양의 자유 부피(20% 이하)가 견고한(stiff) 분자 구조를 가지는 몇몇 중합체에서 용매의 급속 제거에 의해 또는 급속 냉각에 의해 "동결(frozen-in)"될 수 있다. 자유 부피는, 분자 이동성이 이완으로 하여금 감소하는 온도로 인해 발생하는 공극 부피를 채우도록 하지 않아, 구조 내로 갇혀진다. 과잉의 자유 부피는 유리 전이 온도 미만에서의 중합체 사슬의 이동 제한으로 인해 평형 조건에 도달하는 것이 역학적으로 방지되는 비평형 상황으로 간주된다. 공극이 물질을 통한 기체 또는 액체의 수송을 보조하기 때문에, 막 생성에는 중간 자유 부피 내지 큰 자유 부피의 유리질 중합체(예를 들어, 폴리이미드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(트리메틸실릴프로펜) 등)가 사용된다.
- [0010] 전량의 자유 부피에 부가하여, 중합체 성질은 또한 미세공의 분포에 의해 영향을 받는데, 이는 특히 자유 부피 요소가 상호 연결될 때 그러하다. 중합체 막은 일반적으로 투과도와 선택도 사이의 교환 제한을 겪게 되는데, 즉 선택도가 증가함에 따라 투과도가 감소하고, 이와 반대도 성립한다. 로베손은 수가지 참조 문헌(문헌[L. M. Robeson, J. Membr. Sci. 62, 195 (1991)]; 문헌[B. D. Freeman, Macromolecule 32, 375 (1999)]; 문헌[L. M. Robeson, J. Membr. Sci. 320, 375 (2008)])에서, 작은 기체상 분자(예를 들어, O_2 , N_2 , CO_2 및 CH_4)에 대해, 선택도/투과도 다이어그램에 최대 한도 또는 "상계(upper bound)"가 존재함을 보여주었다. 보다 높은 선택도/투과도 조합을 달성하기 위해, 그 단순 규칙에 따르지 않는 물질들이 필요하게 된다.
- [0011] 최근 발행물은, 상계가 전구체 중합체 내에 존재하지 않는 주쇄 복소환 구조를 촉진하도록 열 재배열된 중합체 시스템으로 초과될 수 있음을 언급하였다(문헌[Park et al., Science 318, 254 (2007)]). 열 재배열된 중합체 내의 세공 크기 분포는 전구체 중합체 내의 세공 크기 분포보다 훨씬 더 좁아, 투과도/선택도 성질과 유사한 분자 체질을 하게 됨이 언급되었다. 자유 부피의 증가는 투과도의 증가를 초래하고, 중합체 내 세공 크기 분포의 감소는 선택도의 증가를 초래한다. 양자를 동시에 달성하는 방법이 매우 요망된다.
- [0012] 중합체 시스템에서의 공극의 발생이 주목되었다. 방법은 블록 공중합체로부터의 열 불안정성(labile) 블록의 선택적 분해, 또는 중합 동안의 중합체 배합물 또는 부가된 포로젠으로부터의 열 불안정성(unstable) 성분의 선택적 분해를 포함한다. 그러나, 이 방법들 모두는 다공성 중합체로서 다만 기체 분리에 요망되는 크기보다 큰 세공 크기를 가지는 중합체를 생성시킨다. 분자 규모 치수를 생성시키는 포로젠은 훨씬 덜 통상적이다.
- [0013] 펜던트 불안정성 기의 분해는 중합체의 자유 부피를 증가시키는 것으로 보고되었다. Zhou 등의 문헌[Chem. Lett. 2002, 534] 및 Islam 등의 문헌[H. Mem. Sci. 2005, 261, 17]은 중합체 막의 자유 부피를 증가시키는 폴리이미드의 펜던트 술폰산 기의 열 분해를 보고하였다. 술폰산의 분해는 미세공극을 유도하였고, 증가된 자유 부피를 초래하였다. 증가된 자유 부피는 기체 투과도를 증진시켰다. 열 분해는 중합체의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 수행되었고, 이는 중합체 사슬의 이완 및 발생된 미세공극 중 몇몇의 붕괴를 초래하였다.
- [0014] 상기 개발들에도 불구하고, 막 분리 기술에서는 여전히 더욱 향상되어야 할 여지가 있다.
- [0015] 따라서, 기체 분리를 위한 중합체 막의 설계에 있어, 중합체의 용액 구조 또는 용융 가공으로 전형적으로 달성

되는 분포보다 좁은 분포를 가지는 세공 크기를 제공함으로써 자유 부피를 증가시키는 것이 요망된다.

[0016] 그러므로, 증가된 자유 부피를 가지는 중합체를 제공하는 것이 요망된다.

[0017] 또한, 증가된 자유 부피를 가지는 중합체의 제조 방법을 제공하는 것도 요망된다.

[0018] 또한, 증가된 자유 부피를 가지는 중합체로부터 제조된 기체 분리 막을 제공하는 것도 요망된다.

[0019] 또한, 증가된 자유 부피를 가지는 중합체로부터 제조된 기체 분리 막을 생성시키는 공정을 제공하는 것도 요망된다.

[0020] 본원에 인용된 모든 참조문헌들은 전문이 본원에 참조 인용된다.

발명의 내용

[0021] **발명의 개요**

[0022] 따라서, 본 발명의 제1 측면은, 중합체 재료의 제조 방법으로서,

[0023] 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 포로젠을 포함하는 중합체 기질을 제공하는 단계; 및

[0024] 하나 이상의 포로젠을 $1.1 T_g$ 이하의 온도 T 에서 분해시키는 단계로서, 여기서 T_g 는 중합체 기질의 유리 전이 온도이고, 상기 분해 단계는 중합체 기질을 열 분해, 화학 분해, 전기 분해 및 방사선 분해로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 처리에 노출시키는 것을 포함하는 것인 단계

[0025] 를 포함하고, 중합체 재료는 기체에 대한 중합체 기질의 투과도의 1.2배 이상인 투과도를 가지고, 중합체 재료의 선택도는 기체 쌍에 대한 중합체 기질의 선택도의 0.35배 이상인 것인 제조 방법을 제공한다.

[0026] 본 발명의 제2 측면은, 중합체 재료의 제조 방법으로서,

[0027] 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 포로젠을 포함하는 중합체 기질을 제공하는 단계; 및

[0028] 하나 이상의 포로젠을 $1.1 T_g$ 이하의 온도 T 에서 분해시키는 단계로서, 여기서, T_g 는 중합체 기질의 유리 전이 온도이고, 상기 분해 단계는 중합체 기질을 열 분해, 화학 분해, 전기 분해 및 방사선 분해로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 처리에 노출시키는 것을 포함하는 것인 단계

[0029] 를 포함하고, 중합체 재료는 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기체 분리 쌍에 대한 로베슨의 상계 관계를 초과하는 기체 분리 막인 것인 제조 방법을 포함한다.

[0030] 본 발명의 제3 측면은 기체 분리 막으로 사용하기 위해 적합화된, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 중합체 재료를 포함한다.

[0031] 본 발명의 제4 측면은 본 발명의 중합체 재료를 포함하는 기체 분리 막을 포함한다.

[0032] 본 발명의 제5 측면은, 유체의 성분들을 분리시키는 방법으로서,

[0033] 본 발명의 중합체 재료를 분리 막으로서 포함하는 분리 장치를 제공하는 단계;

[0034] 공급 유체를 분리 장치에 공급하는 단계로서, 공급 유체는 제1 유체 및 하나 이상의 제2 유체의 혼합물을 포함하는 것인 단계; 및

[0035] 분리 장치로부터 생성물을 수집하는 단계로서, 여기서 생성물은 공급 유체보다 높은 순도로 제1 유체를 함유하는 것인 단계

[0036] 를 포함하는 방법을 포함한다.

[0037] **도면의 간단한 설명**

[0038] 도 1은 말론산의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.

[0039] 도 2은 옥살산의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.

[0040] 도 3은 100℃ 진공 건조 후의 대조군 필름의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.

- [0041] 도 4는 2시간 동안 250℃에서 열 경화한 후의 대조군 필름의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.
- [0042] 도 5는 100℃ 진공 건조 후의 필름 F1의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.
- [0043] 도 6은 250℃에서 2시간 동안 열 경화한 후의 필름 F1의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.
- [0044] 도 7는 100℃ 진공 건조 후의 필름 F3의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.
- [0045] 도 8은 250℃에서 2시간 동안 열 경화한 후의 필름 F3의 열 중량 분석(TGA)을 제공한다.
- [0046] **바람직한 실시양태(들)에 대한 상세한 설명**
- [0047] 본 발명은 대체로, 상기 요망되는 특성들 중 하나 이상을 가지는 중합체가 불안정성 기 또는 혼화성 첨가제를 높은 유리 전이점을 가지는 경질 중합체 기질에 도입하는 단계, 및 이어서 중합체 혼합물의 유리 전이점 미만에서 상기 기 또는 첨가제를 제거하는 분해 단계를 포함하는 공정에 의해 제공될 수 있다는 발견에 의해 영감을 얻었다. 분해 단계는 기질 내 공극(분자 규모의 자유 부피) 및 비평형 세공 크기 분포를 초래한다. "비평형 세공 크기 분포"라는 표현은, 온도가 중합체의 유리 전이 온도를 초과하여 상승함에 따라 불안정해지고 평형에 도달하게 됨을 나타낸다.
- [0048] 본 발명의 공정에서, 하나 이상의 불안정성 기는 중합체 주쇄에 화학적으로 결합하거나 이온 회합되고/되거나, 하나 이상의 혼화성 첨가제가 중합체 기질에 첨가된다. 열, 화학, 전기 및/또는 방사선 공정은 공극 형성 단계에 이용되어, 불안정성 기 및/또는 혼화성 첨가제를 분해하고 제거하여 분자 규모의 공극(또는 세공)을 형성한다. 세공 형성 불안정성 기 및 첨가제는 본원에서 포로젠으로 총칭된다.
- [0049] 바람직한 실시양태에서, 공극 형성 단계가 수행되는 중합체성 기판은 막이다. 생성되는 막(예를 들어, 중공 섬유 또는 편평 시트)은 후속하여 기체 분리 용도를 위해 적당한 모듈로 제작된다.
- [0050] 상계(즉, 상기 문헌[Robeson 2008]에 정의된 상계 중 하나 이상) 이상의 성능을 나타내는 향상된 기체 분리 막을 제공하는 것은, 막의 유리질 중합체가 정상적 막 제작 기법에 의한 유리질 중합체의 용액 가공에 의해 전형적으로 달성되는 것에 비해 좁은 세공 크기 분포를 나타낼 것을 필요로 한다. 문헌[Park et al., Science 318, 254 (2007)]에 의해 교시된 열 재배열 공정은 원래의 막보다 더 좁은 세공 크기 분포를 달성하고, 이에 따라 성능 향상이 달성되어, 분리 특성과 같은 분자 체질에 접근하게 됨을 입증하였다. Park 등에 의해, 휘발성 기체 CO₂의 제거가 아닌 열 재배열 공정이 원래의 막보다 좁은 세공 크기 분포를 초래하는 것으로 판단된다. 높은 선택도를 달성하는 것뿐만 아니라 막의 투과도를 증가시키는 것이 바람직하다. 유리질 중합체의 자유 부피의 증가는 보다 높은 투과도를 초래한다. 비평형 세공 크기 분포는 향상된 선택도를 달성하기 위한 방법으로서 특허 및 공개 문헌에 인식되어 있지 않다.
- [0051] 본 발명의 공정은 유리질 중합체 막을 열, 화학, 전기 또는 방사선 노출에 적용함으로써 불안정성 기 또는 혼화성 첨가제를 제거하여, 자유 부피를 발생시킴으로써 막의 증가된 투과도 및 선택도를 제공한다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 처리되는 중합체 재료의 투과도는 소정의 기체에 대한 처리되지 않은 중합체 재료의 투과도의 1.2 또는 5 또는 50 또는 100배 이상이고, 처리된 중합체 재료의 선택도는 소정의 기체를 포함하는 기체 쌍에 대한 처리되지 않은 중합체 재료의 선택도의 0.35 또는 0.5 또는 0.75배 이상이다.
- [0052] 이 공정은 시간 프레임에서 중합체의 유리 전이점 미만, 유리 전이점, 또는 유리 전이점보다 약간 높은 온도에서 수행되어, 생성되는 세공 크기 분포의 평형 재분포가 일어나지 않고 발생된 공극은 상당히 붕괴하지 않게 된다. 공정은 보다 높은 자유 부피 및 비평형 세공 크기 분포 모두의 형성 및 체류가 투과도 및 선택도 모두를 최적화할 수 있도록 한다.
- [0053] 본 발명에 유용한 유리질 중합체에는 폴리스ulfon; 스티렌 함유의 공중합체, 예컨대 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 스티렌-비닐벤질할라이드 공중합체를 포함하는 폴리(스티렌); 폴리카보네이트; 셀룰로스계 중합체, 예컨대 셀룰로스 아세테이트-부티레이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 에틸 셀룰로스, 메틸 셀룰로스, 니트로셀룰로스 등; 아릴 폴리아미드 및 아릴 폴리아미드를 포함하는 폴리아미드 및 폴리아미드; 폴리아미드이미드; 폴리에테르; 폴리에테르이미드; 폴리에테르케톤; 폴리에테르sulfon; 폴리(아릴렌 옥사이드), 예컨대 폴리(페닐렌 옥사이드) 및 폴리(자일렌 옥사이드); 폴리(에스테르아미드-디이소시아네이트); 폴리우레탄; 폴리에스테르(폴리아릴레이트 포함), 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리(페닐렌 테레프탈레이트) 등; 폴리피롤론; 폴리술파이드; 상기 언급된 것 외의 알파-올레핀계 불포화물을 가지는 단량체로부터의 중합체, 예컨대 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(부텐-1),

폴리(4-메틸 펜텐-1), 폴리비닐, 예를 들어, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 에스테르), 예컨대 폴리(비닐 아세테이트) 및 폴리(비닐 프로피오네이트), 폴리(비닐 피리딘), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(비닐 에테르), 폴리(비닐 케톤), 폴리(비닐 알데히드), 예컨대 폴리(비닐 포르말) 및 폴리(비닐 부티랄), 폴리(비닐 아미드), 폴리(비닐 아민), 폴리(비닐 우레탄), 폴리(비닐 우레아), 폴리(비닐 포스페이트) 및 폴리(비닐 술페이트); 폴리알릴; 폴리(벤조벤즈이미다졸); 폴리히드라지드; 폴리옥사디아졸; 폴리트리아졸; 폴리(벤족사졸); 폴리(벤즈티아졸); 폴리(벤즈이미다졸); 폴리카르보디이미드; 폴리(페닐 퀴녹살린), 폴리(아미드-이미드), 폴리(옥사디아졸-이미드), 폴리포스파젠 및 폴리포스파진; 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리(트리알킬실릴아세틸렌) 및 이들의 배합물이 포함되나 이들에 국한되지 않는다. 치환된 중합체를 제공하는 전형적 치환기에는 할로젠, 예컨대 불소, 염소 및 브롬; 히드록실 기; 저급 알킬 기; 저급 알콕시 기; 단환식 아릴; 저급 아실 기 등이 포함된다.

[0054] 본 발명의 유리질 중합체는, 예를 들어 비닐 화합물의 자유 라디칼, 양이온성 또는 음이온성 중합, 환식 화합물의 개환 중합, 개환 복분해 중합, 또는 축합 중합에 의해 제조될 수 있다. 축합 중합에는 커플링 반응, 예컨대 Pd-촉매 스즈키(Suzuki) 커플링, 스틸(Stille) 커플링 또는 Heck) 커플링, 또는 Ni-매개 야마모토(Yamamoto) 커플링, 폴리아미드의 합성을 위한 디-(산 염화물) 및 디아민 또는 디-산 및 디아민의 축합 반응, 폴리에스테르의 합성을 위한 디-(산 염화물) 및 디-알코올, 또는 폴리이미드의 합성을 위한 디-페놀, 디아민 및 이무수물, 및 다른 축합 방법, 예컨대 Wittig 반응, 또는 호너-에몬스(Horner-Emmons) 반응, 또는 크노에벤아겔(Knoevenagel) 반응이 포함되나 이에 국한되지 않는다. 유리질 중합체는 또한 디이소시아네이트의 디-알코올 또는 폴리올과의 중합에 의한 폴리우레탄의 생성, 또는 디이소시아네이트의 디아민 또는 폴리아민과의 중합에 의한 폴리우레아의 생성에 의해 합성될 수 있다. 바람직하게, 중합체는 축합 중합에 의해 제조된다.

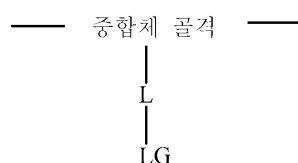
[0055] 본 발명에 유용한 유리질 중합체에는 단독중합체, 랜덤 및 블록 공중합체; 선형 및 분지형 중합체가 포함된다. 분지형 중합체에는 그래프트 중합체, 스타 중합체, 덴드리머 및 고분지화 중합체가 포함된다. 중합체 배합물도 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

[0056] 본 발명의 막에 적당한, 바람직한 중합체에는 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤조벤즈이미다졸, 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르), 방향족 폴리아릴레이트, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리(벤족사졸), 폴리(아미드-이미드), 폴리(옥사디아졸-이미드), 폴리(에테르이미드), 폴리(아릴 술페이트), 폴리벤조티아졸, 폴리피롤론, 폴리옥사디아졸, 폴리트리아졸, 폴리에스테르이미드, 폴리(페닐 퀴녹살린), 폴리(페닐렌), 및 이들의 공중합체 및 배합물이 포함된다. 본 발명의 막 재료에 사용가능한 더욱 바람직한 중합체에는 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드 및 폴리술폰이 포함된다. 일부 실시양태는 폴리이미드 불포함이고, 한편 다른 일부 실시양태는 포로젠이 카르복실산 또는 술폰산이 아닌 폴리이미드를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 포로젠은 카르복실산이고, 필름은 폴리이미드를 포함한다.

[0057] 중합체의 선택은 불안정성 기 또는 첨가제의 제거에 사용되는 방법에 의존한다. 한 예로서, 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리아릴레이트는 다수의 다른 중합체보다 열적 방법을 대한 실행가능성이 덜하고, 가수분해 제거에 적당하지 않으나 방사선 방법을 위해 고려될 수 있다. 한 바람직한 실시양태는 열, 화학, 전기 또는 방사선 노출에 의해 분해되어 유리질 중합체로부터 확산될 수 있는 생성물을 생성하는 펜던트 불안정성 기를 함유하는 유리질 중합체를 포함한다. 단지 펜던트 불안정성 기만이 분해되기 때문에, 중합체 골격 구조는 변화하지 않고, 이에 따라 막의 기계적 성질이 유지된다.

[0058] 또 다른 바람직한 실시양태는 중합체 주쇄의 일부로서 불안정성 기를 함유하는 유리질 중합체를 포함하고, 불안정성 기는 중합체 골격을 변화시키지 않으면서 열, 화학, 전기, 또는 방사선 노출에 의해 제거된다. 불안정성 기의 분해는 유리질 중합체로부터 확산될 수 있는 생성물을 생성시킨다. 두 바람직한 실시양태의 유리질 중합체는 하기 구조식 I 및 II로 각기 표시된다:

[0059] [구조식 I]



[0060]

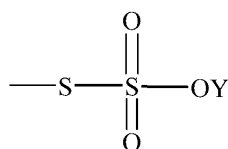
- [0061] [구조식 II]
- [0062] — 중합체 골격 —LG—
- [0063] 상기 식 중에서,
- [0064] LG는 열, 화학, 전기 또는 방사선 노출에 의해 분해되어, 유리질 중합체로부터 확산될 수 있는 생성물을 생성시킬 수 있는 불안정성 기이고;
- [0065] L은 LG와 중합체 골격 간의 직접 결합, 또는 1 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 탄소 연결기, 또는 0 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 비탄소 연결기이다. L이 연결기일 때, 이에겐 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 또는 헤테로아릴이 포함되며; L은 또한 O, N, S, F, Cl, Br 및 Si 원자들 중 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0066] 적당한 불안정성 기에는 지방족 할로젠화 탄화수소 기 및 치환족 기를 포함하는 지방족 탄화수소 기(예컨대, 터셔리 부틸 기 및 비닐계 기); 지방족 및 방향족 에스테르 및 티오에스테르 기를 포함하는 에스테르 및 티오에스테르 기; 지방족 에테르 기, 예컨대 프로필렌 옥사이드, 폴리(에틸렌 옥사이드) 올리고머, 폴리(프로필렌 옥사이드) 올리고머 및 티오에테르 기; 딜스-알더(Diels-Alder) 부가물; 지방족 카르보네이트 기; 할로젠 기; 지방족 및 방향족 술포네이트; 지방족 및 방향족 포스포네이트; 비술포이드 기; 아조 기; 불록화 이소시아네이트 기; 카르복실레이트; 포스포늄, 술포늄, 4급화 암모늄을 포함하는 유기오늄; N-알킬화 헤테로아릴 기; 및 티오술포네이트; 및 이들 중 2종 이상의 혼합물이 포함되나 이들에 국한되지 않는다.
- [0067] LG의 비제한적 예가 하기 군에 나와 있다:
- [0068] a) I 군: 지방족 탄화수소 기
- [0069] —R
- [0070] 식 중에서, R은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 분지형 또는 비분지형, 치환 또는 비치환 알킬 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐 또는 알키닐 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 시클로알킬 기이다. 이의 예에는 시클로펜틸, 시클로헥실 및 4-메틸시클로헥실, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, 헥실, 메톡시메틸, 벤질, 네오펜틸, 도데실 및 비닐이 포함되나 이들에 국한되지 않는다. 일부 실시양태에서, R은 또한 O, Si, N, F, Cl 및 Br 원자 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 바람직하게, R은 1 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 치환 또는 비치환, 분지형 또는 비분지형 알킬 기이고, 가장 바람직하게는 R은 tert-부틸 기이다.
- [0071] b) II 군: 에스테르 및 티오에스테르 기
- [0072] $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR}_1$; $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—SR}_1$; $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}_1$; 또는 $\text{—S—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}_1$
- [0073] 식 중에서, R₁은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 치환 또는 비치환 알킬 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐 또는 알키닐 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 시클로알킬 기, 6 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 치환 또는 비치환 아릴 기(예컨대, 페닐, 나프틸, 안트라닐, p-메톡시페닐, 자일릴 및 알콕시카르보닐 페닐), 할로 기(예컨대, 클로로 및 브로모), 5 내지 8 개의 탄소 원자를 가지는 치환 또는 비치환 시클로알킬 기(예컨대, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 4-메틸시클로헥실), 또는 한 내 하나 이상의 질소, 황 또는 산소 원자를 포함하는 5 내지 20개의 원자를 가지는 치환 또는 비치환 복소환 기(예컨대, 피리딜, 피리디닐, 테트라히드로푸라닐 및 테트라히드로피라닐)이다. R₁은 또한 O, Si, N, F, Cl, 또는 Br 원자를 함유할 수 있다. 바람직하게, R₁은 치환 또는 비치환 메틸, 에틸, 이소프로필, 또는 t-부틸 기이다.
- [0074] c) III 군: 에테르 또는 티오에테르 기
- [0075] —O—R_1 또는 —S—R_1
- [0076] 식 중에서, R₁은 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게, R₁은 치환 또는 비치환 메틸, 에틸, 이소프로필, t-부틸 기, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 폴리(에틸렌 옥사이드) 올리고머, 또는 폴리(프로필렌 옥사이드) 올리고머이다.

[0098] Z은 5- 내지 10-원(바람직하게 5- 내지 6-원) N-헤테로방향족 환을 완성하는 데 필요한 탄소, 및 임의의 부가적 질소, 산소 또는 황 원자를 나타낸다. 환은 환 내에 2개 이상의 질소 원자(예를 들어 N-알킬화 디아지늄 또는 이미다졸륨 기), 또는 피리디늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 아크리디늄, 페난트라디늄 및 당업자에게 자명한 기타의 기를 포함하나 이에 국한되지 않는 N-알킬화 질소 함유의 축합환 시스템을 포함할 수 있다. 바람직하게, N-알킬화 질소 함유의 방향족 기는 이미다졸륨 또는 피리디늄이다.

[0099] W은 음이온이다. 적당한 음이온에는 할라이드, 카르복실레이트, 술페이트, 보레이트 및 술포네이트가 포함되나 이들에 국한되지 않는다. 대표적 음이온에는 클로라이드, 브로마이드, 플루오라이드, 아세테이트, 테트라플루오로보레이트, 포르메이트, 술페이트, p-톨루엔술포네이트, 및 당업자에게 자명한 기타의 것들이 포함되나 이들에 국한되지 않는다. 바람직한 음이온은 할라이드 및 카르복실레이트다. 가장 바람직하게, W은 아세테이트 또는 클로라이드이다.

[0100] n은 0 내지 6의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. 가장 바람직하게, n은 0이다.

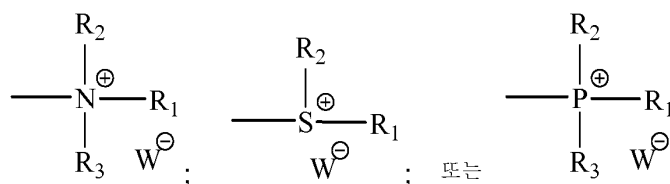
[0101] I) XII 군: 티오술페이트 기



[0102]

[0103] 식 중에서, Y은 상기 VI 군에 대해 정의된 바와 같다.

[0104] m) XIII 군: 유기오늄 기



[0105]

[0106] 식 중에서, R₁, R₂ 및 R₃은 R₁이 상기 정의된 바와 같이 정의된다. R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 동일하거나 상이하다. R₁, R₂ 및 R₃ 중 임의의 2개는 조합되어, 하전된 인, 황 또는 질소 원자를 가지는 치환 또는 비치환 복소환식 환을 형성할 수 있고, 상기 환은 환 내에 4 내지 8개의 탄소, 질소, 인, 황 또는 산소 원자를 가진다. 그러한 복소환식 환에는 치환 또는 비치환 모르폴리늄, 피페리디늄 및 피롤리딘 기 또는 4급화 암모늄 기가 포함되나 이들에 국한되지 않는다.

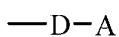
[0107] n) XIV 군: 비술포이드 기



[0108]

[0109] 식 중에서, R₁은 상기 정의된 바와 같다.

[0110] o) XV 군: 딜스-알더 부가물



[0111]

[0112] 식 중에서, D-A는 디엔과 디에노파일 간에 형성된 딜스-알더 부가물로서 정의되고, 레트로-딜스-알더 반응이 가능하다.

[0113] 불안정성 기(LG)는, 예를 들어, 불안정성 기를 함유하는 단량체의 중합 또는 불안정성 기의 도입을 위한 적당한 중합체의 개질에 의해 유리질 중합체 내에 도입될 수 있다. 중합체 사슬에 대한 펜던트 측쇄로서의 불안정성 기의 비제한적 예에는 하기의 것들이 포함된다. 환식 구조, 예컨대 측쇄로서 공유 결합된 크라운 에테르 또는 칼릭사렌(calixarene)은 부가적 관심 불안정성 기를 포함할 것이다. 펜던트 아조 연결 기(-N=N-)는 중합체 기질에 공유 결합될 수 있고, 알킬 또는 아릴 치환기의 말단 종결을 가지는 잠재적 불안정 부분이다. 알킬 아조 화합물은 열 또는 방사선 노출 시에 열 불안정하여, N₂를 방출하는 것으로 알려져 있다. 폴리이미드 또는 폴리아미드에

대한 tert-부틸 기 또는 펜던트 올리고머성 폴리(프로필렌 옥사이드) 측쇄는 마찬가지로 주쇄 분자량 감소없이 열적으로 제거될 수 있다. 펜던트 기, 예컨대 카르복실산 및 카르복실산 에스테르는 중합체 기질로부터 확산될 수 있는 성능을 가지는 기체상 중(예컨대, CO₂)으로 제거된다. 구체예에는 방향족 tert-부틸 에스테르가 포함된다. 열 가수분해 또는 산 가수분해는 tert-부틸 기를 제거하여, 마찬가지로 고온에서 제거될 수 있는 부착된 방향족 카르복실산을 남긴다. 방향족 에스테르에 있어서, 공극의 생성되는 크기는 카르복실산 전구체 내 수소를 치환하는 알킬 또는 방향족 기의 크기(분자량)에 의존한다.

[0114] 상기 언급된 펜던트 기는 높은 유리 전이 온도의 중합체 기질의 중합에 이용되는 방향족 또는 복소환식 단량체에 바람직하게 부착된다. 이 단량체의 예에는 방향족 디아민, 비스페놀, 방향족 디카르복실산, 및 요망되는 불안정 펜던트 기를 가지는 방향족 이무수물이 포함되나 이들에 국한되지 않는다. 단량체의 비제한적 구체예에는 1,4-디아미노안트라퀴논, 2,5-디이소프로필-1,4-페닐렌 디아민, 2,5-디시클로헥시-1,4-페닐렌 디아민, 2,5-di-tert-부틸-1,4-페닐렌 디아민, 5-tert-부틸 이소프탈산; 4,4'-메틸렌-비스(2,6-di-tert-부틸 페놀), 4,4'-술포닐 비스(2-tert-부틸 페놀), tert-부틸 히드로퀴논, 2,3-디클로로-5,7-디히드록시-1,4-나프토퀴논, 3,5'-디히드록시아세토폰, 2-니트로레스르시놀, 3,5-디아미노-tert-부틸 벤젠, 2,4-디아미노-벤젠술포산 및 3,5-디아미노-벤질알코올이 포함된다.

[0115] 불안정성 기를 본 발명의 유리질 중합체에 도입하기 위한 또 다른 방법은 적절한 중합체를 요망되는 기를 부착하도록 개질하는 것이다. 예를 들어, 펜던트 방향족 히드록실을 가지는 폴리이미드는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 또는 산 염화물과 반응하여, 열 제거 또는 화학 제거가 가능한 펜던트 에스테르 기를 생성시킬 수 있다. 혹은, 요망되는 기를 중합체 골격에의 그래프팅에 의해 유리질 중합체에 부착시킬 수 있다.

[0116] 본 발명의 또 다른 측면은 첨가제를 중합체 기질에 도입하는 것을 포함하고, 이로써 부가된 종은 혼화성이고(중합체 기질과 균질성 혼합물을 형성함), 열, 화학, 전기, 또는 방사선 노출 시에 분해되어 중합체 기질로부터 확산될 수 있는 종을 형성한다. 이 공정은 중합체 기질의 유리 전이점 미만, 유리 전이점 또는 그 부근의 온도에서 수행되어, 이완 공정을 피하게 되고, 이 이완 공정은 다른 경우라면 유리 전이 온도 초과 온도에서 일어나서 발생하게 되는 자유 부피의 붕괴를 초래한다.

[0117] 본 발명의 첨가제는 분해되어, 중합체 기질로부터 확산될 수 있는 생성물을 생성시키는 능력을 가지는 임의의 혼화성 종으로서 넓게 정의된다. 첨가제는 상기 정의된 불안정성 기(LG) 중 임의의 것을 도입할 수 있다. 첨가제는 중합체 기질과 혼화성인 임의의 소분자, 올리고머 및 중합체를 포함할 수 있다.

[0118] 첨가제의 예에는 지방족 탄화수소; 지방족 카르복실산 및 에스테르, 예컨대 말론산, 옥살산 및 이타콘산; 지방족 에테르 및 티오에테르; 지방족 카르보네이트; 방향족 카르복실산 및 에스테르 및 카르보네이트, 예컨대 벤조산, tert-부틸벤조에이트, 디페닐 카르보네이트, 디페닐 에스테르 및 이의 올리고머성 구조; 크라운 에테르, 예컨대 12-크라운-4, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6 및 디아자-18-크라운-6; 칼릭사렌, 예컨대 파라-tert-부틸 기를 가지는 칼릭스(4)아렌, 불안정성 연결 기를 가지는 방향족 연결 기의 환식 구조, 예컨대 에스테르 기와 연결된 비스페놀의 환식 삼량체, 및 통상적 폴리에스테르의 환식 구조, 예컨대 폴리(부틸렌 테레프탈레이트); 블록화 이소시아네이트; 디스-알더 부가물; 유기오염 화합물, 예컨대 모르폴리늄, 피페리디늄 및 피롤리디늄 및 4급화 암모늄 화합물; 및 아조 화합물이 포함되나 이들에 국한되지 않는다. 지방족 또는 방향족 아조 화합물은, 분해되어 질소를 방출하는 불안정성 연결기를 제공한다. 구체예에는 아조 염료, 예컨대 황색 아조 염료 및 지방족 아조 화합물, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴 및 유사 화합물이 포함된다. 화학적 발포제를 중합체에 첨가하여, 용융 가공 중에 발포 구조를 발생시킨다. 이들 작용제는 CO₂ 및/또는 아조 기를 유리시켜 분해 중에 N₂를 발생시키는 카르보네이트 기를 함유할 수 있다. 한 예는 아조디카르본아미드이다. 이는 용융 상태에서 중합체를 발포하면서, 유리질 중합체에의 첨가는 본 발명에서 요망되는 바와 같이 분해 중에 분자 크기의 공극을 발생시킬 것이다. 상업적으로 입수가능한 부가적 발포제에는 옥시비스-벤젠 술포닐 히드라지드, 톨루엔 술포닐 히드라지드 및 톨루엔 술포닐 세미-카르바미드가 포함된다. UV 조사에 노출 시에 분해되어 산성 잔기를 발생시키는, 포토레지스트 용도에 전형적으로 이용되는 광산 발생제도 또한 본 발명에 유용하다.

[0119] 기타 불안정 첨가제에는 산화에 의해 제거될 수 있는 황(바람직하게는 환식 구조를 제공하는 S₈)이 포함된다. 디술파이드 연결 유기 분자(지방족 또는 방향족 기)는 열적으로 또는 화학적으로 분해되어, 유리질 중합체 기질로부터 확산될 수 있는 구조를 생성할 수 있다. 기타 황 함유 화합물에는 유기 술포산 및 술포네이트, 술페이트 및 술파이드, 비술파이드 화합물, 지방족 및 방향족 티오술페이트가 포함된다. 불안정 천연 생성물, 예컨대 알파-테르피넨, d-리모넨, 로진 및 아비에트산(abietic acid) 에스테르 등도 또한 본 발명에 유용하다.

[0120] 본 발명의 또 다른 측면은 불안정 혼화성 중합체의 높은 유리 전이점의 중합체 기질과의 배합물을 제공하고, 그 배합물을 불안정 중합체가 중합체 기질의 유리 전이 온도 미만, 유리 전이 온도, 또는 그 미만에서 유리되도록 하는 조건에 적용하는 것을 포함한다.

[0121] 또 다른 측면에서, 본 발명은 하나 초과와 높은 유리 전이점의 중합체 기질과 하나 이상의 불안정 첨가제의 배합물을 제공하고, 그 혼합물을 중합체 기질의 유리 전이 온도 미만, 유리 전이 온도, 또는 그 미만에서 제거되도록 하는 조건에 적용하는 것을 포함한다.

[0122] 또 다른 측면에서, 본 발명은 하나 초과와 높은 유리 전이점의 중합체 기질과 하나 이상의 불안정 혼화성 중합체의 배합물을 제공하고, 그 혼합물을 중합체 기질의 유리 전이 온도 미만, 유리 전이 온도, 또는 그 미만에서 제거되도록 하는 조건에 적용하는 것을 포함한다.

[0123] 첨가제를 중합체 기질에 도입하는 것의 이점에는 중합체 기질 및 첨가제(들)의 배합물 제조의 용이성뿐만 아니라, 중합체 기질 및 첨가제의 광범위한 선택이 포함된다.

[0124] 첨가제(들) 및 중합체 기질은 동일한 용매 또는 혼화성 용매 내에 용해되어, 균질성 용액을 제조할 수 있다. 중합체 기질 대비 첨가제의 양은 첨가제 및 중합체 기질의 화학 구조, 및 불안정 첨가제(들)를 분해하는 데 이용되는 공정에 따라 변동될 수 있다. 중합체 기질에 대한 첨가제의 양은 약 1 내지 약 40 중량%, 또는 약 2 내지 약 35 중량%, 또는 약 3 내지 약 30 중량%, 또는 약 4 내지 약 25 중량%일 수 있고, 단 혼합물은 균질한 용액을 형성하고, 생성되는 필름 또는 막에 마크로상 분리는 형성하지 않는다.

[0125] 본 발명의 중합체 기질에 대한 불안정 첨가제는 열, 화학, 전기 또는 방사선 노출에 의해 분해되어, 중합체 기질로부터 확산될 수 있는 중을 형성할 수 있다. 분해가 열 노출을 통해 진행될 때, 특정 구조 및 조성이 높은 유리 전이 온도의 기질 중합체를 가지는 혼합물의 유리 전이 온도를 상당량의 공극 형성 이완이 일어나는 온도로 임계적으로 감소시키지 않도록 하여, 불안정 첨가제의 유형 및 양을 선택하는 것이 필요하다. 불안정 첨가제의 분해를 촉진하는 방사선(예컨대, UV 노출), 전기 및 화학 반응은 열 공정보다 더 낮은 온도에서 수행되는 잠재적 이점을 제공한다.

[0126] 본 발명의 유리질 중합체는 T_g 이하의 범위에서 자유 부피의 이완 감소를 제공하기에 충분히 높은 유리 전이 온도를 제공한다. 따라서, 가공 온도(T)는 T_g 이하, 또는 심지어 그보다 약간 더 높을 수 있다(예를 들어, 1.1 T_g , 즉 T_g 의 10% 초과 온도 이하).

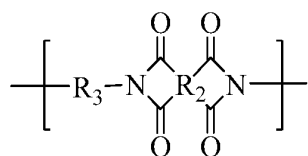
[0127] 높은 유리 전이 온도는 100℃보다 높은 유리 전이 온도, 또는 바람직하게는 150℃보다 높은 유리 전이 온도, 또는 더욱 바람직하게는 200℃보다 높은 유리 전이 온도로서 본원에서 정의된다.

[0128] 본 발명의 일부 실시양태에서, 중합체 기질은 분해 단계 전에 가교되어, 중합체를 위한 이완 공정을 감소시키고, 자유 부피 손실의 방지를 돕는다.

[0129] 본 발명의 일부 실시양태에서, 포로젠의 분해 및 제거 시에 가교성 부분이 발생된다.

[0130] 일부 실시양태에서, 폴리이미드는 막 생성을 위한 중합체로서 사용된다. 일반적으로 폴리이미드는 높은 유리 전이 온도, 양호한 열기계학적 성질 및 양호한 기체 투과도를 가진다. 폴리이미드는 화학식 III의 반복 단위를 포함한다:

[0131] [화학식 III]

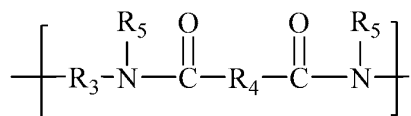


[0132]

[0133] 식 중에서, R_2 은 4 내지 40개의 탄소 원자를 가지는 4가의 유기 라디칼이고, R_3 은 2 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 2가의 유기 라디칼이다.

[0134] 본 발명의 또 다른 실시양태는 화학식 IV의 반복 단위를 포함하는 막 생성을 위한 중합체로 폴리이미드를 사용하는 것을 포함한다:

[0135] [화학식 IV]



[0136]

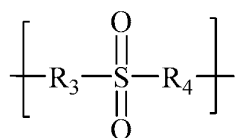
[0137] 식 중에서, R_3 및 R_4 는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 2가의 유기 라디칼이고; R_3 및 R_4 는 독립적으로 동일하거나 상이하며; R_5 는 수소, 페닐, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬 기이다.

[0138]

본 발명의 또 다른 실시양태는 막 생성을 위한 중합체로서 폴리술폰 및 폴리에테르술폰을 사용하는 것을 포함한다. 폴리술폰 및 폴리에테르술폰은 심지어 보통의 응력 하에서의 승온에서도, 산, 알칼리, 오일, 그리스, 지방족 탄화수소 및 알코올에 대한 높은 내성을 가진다. 이 중합체는 우수한 막 재료이다. 폴리술폰은 화학식 V 및 VI의 반복 단위를 포함하고, 폴리에테르술폰은 화학식 VII의 반복 단위를 포함한다:

[0139]

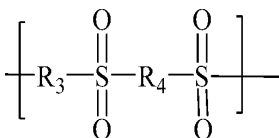
[화학식 V]



[0140]

[0141]

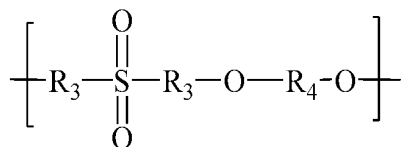
[화학식 VI]



[0142]

[0143]

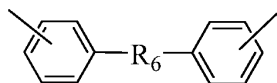
[화학식 VII]



[0144]

[0145]

화학식 III 내지 VII에서, 2가의 라디칼 R_3 및 R_4 은 치환 또는 비치환 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 안트릴렌, 또는 하기 구조에 나와 있는 바와 같이 연결 기 R_6 에 의해 연결된 2개의 페닐기일 수 있다.



[0146]

[0147]

식 중에서, R_6 은 1 내지 18 개의 탄소 원자의 알킬렌(알킬리덴 포함), 6 내지 18의 탄소수의 아르알킬렌, 1 내지 18 개의 탄소 원자의 할로알킬렌(할로알킬리덴 포함)(여기서, 할로젠(들)은 불소, 염소, 브롬 또는 옥소, 산소, 황임), 에스테르 기, 아마이드 기, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{P}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{R}_7-\text{O}-$ (여기서, R_7 은 1 내지 6 개의 탄소 원자의 알킬, 또는 페닐임), 아마노 기, 실리콘 기, 실록산 기, 우레아 기, 카르보네이트 기임). R_6 의 바람직한 실시양태는 1 내지 3 개의 탄소 원자의 알킬리덴 및 할로알킬리덴, 아르알킬리덴, 옥시, $-\text{SO}_2-$ 및 $-\text{CO}-$ 이다.

[0148]

(상기 화학식 III의) 4가의 라디칼 R_2 는 치환 또는 비치환 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트릴, 티오펜, 피리딜, 피라질, 및 R_6 연결기에 의해 연결된 2개의 페닐 기일 수 있다.

[0149]

상기 2가의 라디칼 R_3 및 R_4 , 및 4가의 라디칼 R_2 상의 치환기, 즉 방향족 C-H 기 내 수소에 대한 치환물에는 1

내지 18 개의 탄소 원자의 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸, tert-부틸, 헥실 및 옥타데실, 페닐, 할로젠, 예컨대 불소, 염소, 브롬 및 옥소, 저급 알콕시, 카르복실, 1 내지 6 개의 탄소 원자의 알콕시카르보닐, 1 내지 6 개의 탄소 원자의 카르바실, 예컨대 아세틸 및 헥사노일, 술폰, 및 알칼리 또는 알칼리 토금속의 술포염이 포함된다.

[0150] 폴리이미드는, 예를 들어 이무수물 성분을 디아민 성분과 극성 용매 중에서 소정의 비로 반응시킴으로써, 먼저 폴리아미산을 형성한 후, 탈소 및 폐환하여, 폴리이미드를 형성하는 것에 의해 생성될 수 있다.

[0151] 본 발명의 폴리이미드의 생성에 적당한 이무수물의 구체예에는 하기의 것들이 포함되나 이들에 국한되지 않는다:

[0152] 3,4,3',4'-디페닐디(트리플루오로메틸)메탄테트라카르복실산 이무수물(6FDA),

[0153] 3,4,3',4'-디페닐디메틸메탄테트라카르복실산 이무수물,

[0154] 파이로멜리트산 이무수물,

[0155] 3,4,3',4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물,

[0156] 3,4,3',4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물,

[0157] 피라진테트라카르복실산 이무수물,

[0158] 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물,

[0159] 3,4,3',4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물,

[0160] 3,4,3',4'-디페닐메탄테트라카르복실산 이무수물,

[0161] 2,3,3',4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물,

[0162] 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물,

[0163] 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물,

[0164] 3,4,3',4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물,

[0165] 1,2,4,5-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물,

[0166] 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물,

[0167] 1,8,9,10-페난트렌테트라카르복실산 이무수물,

[0168] 2,3,4,5-티오펜테트라카르복실산 이무수물,

[0169] 2,3,6,7-안트라센테트라카르복실산 이무수물,

[0170] 3,4,3',4'-디페닐디메틸실란 테트라카르복실산 이무수물,

[0171] 디페닐-3,4,3',4'-디페닐실란 테트라카르복실산 이무수물,

[0172] 페닐-3,4,3',4'-디페닐 아민 테트라카르복실산 이무수물,

[0173] 3,4,3',4'-디페닐 메틸아민 테트라카르복실산 이무수물,

[0174] 2,3,6,7-(9,9-디아킬)플루오렌 테트라카르복실산 이무수물,

[0175] 2,3,6,7-(9,9-디페닐)플루오렌 테트라카르복실산 이무수물,

[0176] 1,9,5,10-안트라센테트라카르복실산 이무수물 및

[0177] 피리딘테트라카르복실산 이무수물.

[0178] 본 발명의 폴리이미드의 생성에 적당한 디아민의 구체예에는 하기의 것들이 포함되나 이들에 국한되지 않는다:

[0179] 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노디페닐 술폰, 4,4'-디아미노디페닐-비스-(트리플루오로메틸)메탄, 1,3-페닐렌디아민, 1,4-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐 프로판, 2,4-디아미노톨루엔, 4,4'-디아미노디페닐 메탄,

- [0180] 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐 숄파이드, 2,6-디아미노피리딘, 비스(4-아미노페닐)-디에틸실란, 비스(4-아미노페닐)-디페닐실란, 벤지딘, 3,3'-디히드록시벤지딘, 3,3'-디아미노벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 비스(4-아미노페닐)-에틸포스핀 옥사이드, 비스(4-아미노페닐)-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)-메틸아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, N-(3-아미노페닐)-4-아미노벤즈아미드, 4-아미노페닐 3-아미노-벤조에이트, N,N-비스(4-아미노-페닐)아닐린, 2,6-디아미노톨루엔, 1,3-디아미노-5-벤젠술폰산, 4,6-디클로로-1,3-페닐렌디아민, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄,
- [0181] 2,4,6-트리클로로메타-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노트리페닐-메탄,
- [0182] 비스(4-아미노-2,5-디에톡시페닐) 페닐메탄, 2,8-디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜 5,5-디옥사이드 및 이의 이성체, 예컨대 2,6-디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜 5,5-디옥사이드 및 4,6-디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜-5,5-디옥사이드, 4-이소프로필메타페닐렌디아민, 2,5,2',5'-테트라클로로-벤지딘, 2,6-디클로로-p-페닐-엔디아민, 3,3'-디클로로벤지딘,
- [0183] 2,2'-디아미노디페닐-메탄, 2,2'-디아미노-3,5,6-트리-클로로디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,3-디페닐프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노디페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노디페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노디페닐, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민,
- [0184] 3,5-디아미노벤조산(DABA), 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시-디페닐술폰, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시-비페닐, 1,4-디아미노안트라퀴논, 2,5-디이소프로필-1,4-페닐렌 디아민, 2,5-디시클로헥실-1,4-페닐렌 디아민, 2,5-디-tert-부틸-1,4-페닐렌 디아민, 2,4-디아미노-벤젠술폰산, 2,4-디아미노-1,5-벤젠 디술폰산, 3,5-디아미노-tert-부틸 벤젠, 3,5-디아미노-벤질알코올, 2,4-디아미노디페닐아민, 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)-디아닐린, 2,4-디아미노페놀, 2,5-디아미노-1,4-벤젠디티올, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸리덴)] 4,4'-메틸렌 디아닐린 1,4-비스(4-아미노페녹시) 벤젠 1,4-비스(4-아미노페녹시) 벤젠 2,2-(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판,
- [0185] 1,5-나프탈렌 디아민, 2,6-나프탈렌 디아민, 3,6-(9,9-디알킬)플루오렌 디아민,
- [0186] 2,7-(9,9-페닐)플루오렌 디아민, 2,4-디아미노디페닐아민 및
- [0187] 1,2,4,5-테트라아미노벤젠.
- [0188] 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민 성분은 개별적으로 또는 이의 2종 이상의 혼합물로서 또는 조합하여 사용되어, 폴리이미드 중합체 또는 공중합체를 생성시킬 수 있다.
- [0189] 폴리이미드가 양호한 기계적 성질을 가지는 막을 생성하기 위한 비교적 높은 분자량을 가지는 것이 요망된다. 따라서, 비가 1 부근인 테트라카르복실산 이무수물 성분과 디아민 성분 간의 중합 및 이미드화 반응은 비교적 높은 분자량을 가지는 폴리이미드를 초래한다. 테트라카르복실산 성분 대 디아민 성분의 몰비는 비교적 높은 분자량을 가지는 폴리이미드 성분을 수득하기 위해 바람직하게 0.95:1 내지 1.05:1, 더욱 바람직하게는 0.98:1 내지 1.02:1이다.
- [0190] 중합 및 이미드화 반응은 테트라카르복실산 이무수물 성분 및 디아민 성분을 0℃ 내지 250℃의 온도(용매의 비점 이하의 온도)에서 극성 용매 내에서 소정의 비로 반응시킴으로써 폴리아믹산을 형성한 후, 탈수 및 폐환시켜 이미드 기를 형성함으로써 수행된다. 이미드화 단계는 열 수단 또는 화학 수단에 의해 수행될 수 있다. 열 수단에 의해, 폴리아믹산 용액은 120℃ 내지 250℃의 온도로 가열된다. 화학적 수단에 의해, 폴리아믹산 용액은 30℃ 내지 120℃의 온도에서 탈수제를 이용하여 가열된다.
- [0191] 본 발명에 적당한 폴리이미드는, 예를 들어 이산 또는 이산 클로라이드 성분을 디아민 성분과 극성 용매 내에서 소정의 비로 반응시킴으로써 수득될 수 있다.
- [0192] 본 발명의 폴리이미드의 생성에 적당한 디아민의 구체예가 상기 열거되어 있다. 적당한 이산의 구체예에는 하기의 것들이 포함되나 이들에 국한되지 않는다: 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산, 디페닐 술폰 4,4'-디카르복실산, 4,4'-벤조페논-디카르복실산, 디페닐비스(트리플루오로메틸)메탄-4,4'-디카르복실산, 이소프탈산, 테레프탈산, 4,4'-프로필리덴디벤조산, 4-메틸이소프탈산, 4,4'-메틸렌디벤조산, 디페닐 숄파이드 4,4'-디카르복실산, 2,6-피리딘디카르복실산, 4,4'-디에틸실란디벤조산, 4,4'-디페닐실란디벤조산, 4,4'-비스벤조산 14 4,4'-비스아니스산, 비스(4-카르복시페닐)에틸포스핀 옥사이드, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-비스(o-톨루)산, 4-브로모

이소프탈산, 1,5-안트라센 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 3,6-(9,9-디아킬)플루오렌 디카르복실산, 2,7-(9,9-디아킬)플루오렌 디카르복실산, 2,5-티오펜 디카르복실산, 비스(4-카르복시페닐)메틸 아민 및 비스(4-카르복시페닐)페닐 아민.

- [0193] 적당한 디카르복실산 클로라이드는 상기 열거된 디카르복실산으로부터 용이하게 제조될 수 있다.
- [0194] 본 발명에 유용한 폴리술폰 및 폴리에테르술폰은 각종 방식들, 예컨대 디-페놀과 방향족 디-할라이드 간의 친핵 방향족 치환 반응, 또는 GB 1,060,546에 기재된 축합 절차에 의해 제조될 수 있다.
- [0195] 본 발명은 또한 공중합체, 예컨대 코폴리이미드 및 코폴리아미드, 및 이들 물질 중 2종 이상의 물리적 배합물의 사용을 구상한다.
- [0196] 중합체의 유리 전이 온도를 증가시키고 중합체 사슬에 부가적 경성을 제공하기 위해, 가교 첨가제를 이용하여, 막 형성 후에 가교를 촉진할 수 있다. 이는 열적으로, 화학적으로, 전기적으로 또는 방사선 노출을 이용하여 행해질 수 있다.
- [0197] 당업자에게 자명한 다수의 가교 방법들이 있다. 몇몇 대표적 가교 방법에는 하기의 것들이 포함되나 반드시 이들에 국한되지 않는 것은 아니다:
- [0198] a) 아민 또는 카르복실산 또는 기타 루이스 염기 단위를 디에폭사이드 가교제와 반응시키는 것;
- [0199] b) 중합체 내 에폭사이드 단위를 이작용성 아민, 카르복실산, 또는 다른 이작용성 루이스 염기성 단위와 반응시키는 것;
- [0200] c) 이중 결합 함유의 단위, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 신나메이트, 또는 다른 비닐 기를 광조사 또는 라디칼-개시 가교시키는 것;
- [0201] d) 다가의 금속 염과 중합체 내의 결합 기와 반응시키는 것(아연 염과 카르복실산 함유 중합체와의 반응이 한 예임);
- [0202] e) 크노에베나겔 축합 반응을 통해 반응하는 가교성 부분, 예컨대 (2-아세토아세톡시)에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 이용하는 것;
- [0203] f) 마이클(Michael) 부가 반응을 통해 아민, 티올, 또는 카르복실산 기를 디비닐 화합물(예컨대, 비스(비닐술폰) 메탄)과 반응시키는 것;
- [0204] g) 카르복실산 단위를 다중의 아지리딘 단위 또는 카르보다이미드 단위를 가지는 가교제와 반응시키는 것;
- [0205] h) 다중의 이소시아네이트 단위를 가지는 가교제를 중합체 내의 아민, 티올 또는 알코올과 반응시키는 것;
- [0206] i) 사슬간 줄-겔 연결기, 예컨대 트리메톡시실릴 부분의 형성을 포함하는 기전을 수행하는 것;
- [0207] j) 에틸렌 기를 열 가교하여 중합체에 부착시키는 것;
- [0208] k) 예컨대 알키드 수지에 의해 이용되는, 자가 산화 가교시키는 것;
- [0209] l) 황 가황화;
- [0210] m) 전리 방사선을 수반하는 공정; 및
- [0211] n) 퍼플루오로시클로부탄을 형성하기 위한 트리플루오로비닐에테르의 열적 환화.
- [0212] 가교 부분은 바람직하게 펜던트 측쇄로서 중합체 골격에 부착된다. 예를 들어, 가교 부분은 치환된 방향족 이무수물, 디아민 및 히드로퀴논 또는 비페놀로서 단량체 내에 도입될 수 있다.
- [0213] 유리질 중합체 내 요망되는 공극을 생성시키는 화학 노출 방법에는 가수분해, 산화, 오존처리, 불화 또는 불화산화가 포함되나 이에 국한되지 않는다. 유리질 중합체 기질에 불안정 펜던트 측쇄 또는 불안정 첨가제로서 도입되는 에스테르 기 또는 올리고머성 폴리에스테르 기는 고온의 물 및/또는 물/산에의 노출을 이용하여 가수분해에 의해 제거되어 확산에 의해 막으로부터 제거될 수 있는 분해 생성물을 생성시킬 수 있다. 폴리에테르 기는 NH₃ 및 물에의 노출에 의해 염기 분해에 적용될 수 있다.
- [0214] 유리질 중합체 내 요망되는 공극을 발생시키는 방사선 방법에는 UV, 전자빔, X-선, 베타 및 감마 방사선 및 근적외선이 포함되나 이에 국한되지 않는다. 이들 공정은 비교적 낮은 온도에서 작동하여 불안정성 기 또는 첨가

제를 분해하는 잠재적 이점을 제공한다. UV 방사선과 같은 몇몇 경우에서, 공정은 특정 파장 및 에너지 수준에서 특성 분해 반응을 촉진하도록 최적화될 수 있다. 펜던트 불안정성 기 또는 첨가제의 분해를 위한 화학적 또는 방사선 노출의 경우, 중합체 골격 또는 중합체 기질은 그러한 처리에 대해 안정해야 한다.

[0215] 펜던트 불안정성 기 또는 첨가제를 분해하기 위한 열, 화학, 전기 또는 방사선 노출은 회분식 또는 연속식으로 막 상에서 수행될 수 있다. 연속식에서, 공정은 막 제작 중에 또는 막 건조 후 오프-라인으로 수행될 수 있다. 회분식은 노출 시간이 연속 작동에 순응적이지 않은 상황들에 대해 막 상에서 수행될 수 있다.

[0216] 유리질 중합체의 분자량은 막의 형성에 중요하다. 바람직하게, 본 발명의 유리질 중합체는 높은 강도를 가지고 취약하지 않은 물질을 달성하기 위해 중합체의 얇은 분자량보다 큰 분자량을 가진다. 중합체의 분자량이 너무 낮으면, 막은 너무 취약하기 쉽다. 분자량이 너무 높은 경우, 가공성이 어려워질 수 있다. 본 발명의 유리질 중합체는 바람직하게 10,000 내지 400,000, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 350,000, 더욱 더 바람직하게는 25,000 내지 300,000의 평균 분자량을 가진다.

[0217] 본 발명의 유리질 중합체로부터 생성되는 막은 당업계에 공지된 임의의 형태, 예를 들어 중공 섬유, 관 형상, 나선 권취형, 주름형, 편평 시트, 또는 다각형 관의 형태를 취할 수 있다. 중공 섬유 막에 대해 바람직한 한 형태는 통합적으로 스킨을 가지고 있거나 복합적 비대칭 중공 섬유이고, 이는 매우 얇은 선택적 스킨 및 높은 충전 밀도 모두를 제공하여, 큰 막 면적의 사용을 도모한다. 다중의 중공 섬유 막 관은 이의 비교적 큰 접촉 면적을 위해 바람직하다. 접촉 면적은 부가적 관 또는 관 윤곽을 첨가함으로써 추가로 증가될 수 있다.

[0218] 중공 섬유는, 예를 들어 중공 섬유 기하구조를 보유하기 위한 목적으로 사용되는 코어 유체와 함께, 중합체 용액을 고리상 모세관 노출, 예를 들어 방사구를 통해 압출함으로써 형성될 수 있다. 공정은 본 발명의 유리질 중합체 용액의 상 반전(phase inversion)을 수반한다. 상 반전 공정은 중합체 용액을 상 반전을 유발하는 응고조와 접촉시키는 공지된 필름 형성 기법이다. Loeb 등의 미국 특허 제3,133,132호에 기재된 상 반전 공정은 중합체 용액을 필름으로 성형하고, 용매를 중합체 용액의 용액으로부터 증발시키며(이에 따라 조밀한 층이 발달될 수 있음), 이어서 필름을 응고조(중합체 용액용 용매와 중합체용 비용매(중합체가 용해될 수 없음)와 혼화성을 가지는 용매) 내에 침액시켜 상 분리를 유도하고, 이로써 미세 세공을 형성하는 것(이에 따라, 다공성 지지층이 형성될 수 있음)을 포함한다. 조밀층은 기체 중에 의존하는 상당히 상이한 투과 속도를 가지도록 하는 조밀도를 가지고, 이에 따라 기체 중을 분리하는 기능을 한다. 한편, 다공성 지지층은 기체 분리 기능이 실질적으로 없도록 하는 다공도를 가진다.

[0219] 비대칭 중공 섬유 막은 유리질 중합체의 용액을 방사구를 통해 중공 섬유 기하학 구조로 압출함으로써 제공될 수 있다. 유리질 중합체 용액은 중공 섬유 기하학 구조를 보유하기 위한 목적으로 사용되는 코어 유체와 함께 방사구에 강제 통과된다. 그 직후, 압출된 중공 섬유는 공기 또는 질소 기체 분위기에 통과된 후, 중합체 성분을 용해시킬 수 없고 유리질 중합체 용액의 용매와 상용적인 응고조 내에 침액되어, 비대칭 구조를 형성한다. 후속하여, 중공 섬유를 건조시키고, 원할 경우 열 처리하여, 분리 막을 제조한다.

[0220] 이들 섬유는 전형적으로 인간 모발과 유사한 직경을 가지고, 단위 부피 당 매우 높은 표면적의 이점을 제공한다. 산업용 중공 섬유 막 모듈은 전형적으로 수십만 개 이하의 개별 중공 섬유를 함유한다. 구체적으로, 생산성을 최대화하기 위해, 중공 섬유는 전형적으로 다공성 지지체 상에 매우 얇은(< 2000 옴스트롱) 조밀층을 포함한다. 기체 분리는 이 선택적 조밀층을 통해 달성된다. 이 선택적 조밀층은 동일한 중합체 상에 지지되어, 통합적으로 스킨을 가진 비대칭 중공 섬유 막을 형성할 수 있다. 선택적 조밀층은 중공 섬유의 외면 또는 내면 중 하나에 위치할 수 있다. 가장 진전된 막은 저가의 다공성 코어 지지층(상이한 중합체) 상에 지지된 선택적 조밀층을 가지는 비대칭 씨스를 가져, 본원에 그 내용이 참조 인용되는 미국 특허 제5,085,676호에 기재된 바와 같은 복합 중공 섬유 막을 형성한다. 본 발명의 유리질 중합체는 중공 섬유 막을 위한 조밀층 및 지지층 모두로서 사용될 수 있다.

[0221] 압출 직후에 중공 섬유 형상을 안정하게 유지하기 위해, 방사구를 통해 압출되는 유리질 중합체 용액은 25℃ 내지 100℃의 방사 온도에서 20,000 내지 300,000 센티포이즈, 바람직하게는 30,000 내지 250,000 센티포이즈, 더욱 바람직하게는 40,000 내지 200,000 센티포이즈의 용액 점도를 가질 수 있다. 응고는 바람직하게, 막이 그것의 중공 섬유 형상을 보유하기에 충분한 정도로 응고되어, 가이드 롤에 의해 막을 권취하는 제1 응고조에서의 제1 침액, 및 제2 응고조 및 임의로 막이 철저히 응고되고 효과적으로 세정되어 용매 및 비용매를 제거하는 부가적 연속 조로의 제2 침액을 수행함으로써 수행된다. 이어서, 중공 섬유 막은 효율적인 건조 공정을 거쳐, 응고액을 제거한다.

- [0222] 본 발명에서, 펜던트 불안정성 기 또는 첨가제를 분해하기 위한 열, 화학, 전기 또는 방사선 노출은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 연속식에서, 공정은 막 제작 중에 또는 막 건조 후 오프-라인으로 수행될 수 있다. 회분식은 노출 시간이 연속 작동에 순응적이지 않은 상황들에 대해 막 섬유 번들 상에서 수행될 수 있다. 열 노출을 위해, 열 처리는 유리질 중합체 기질의 유리 전이 온도 미만의 온도에서 수행된다.
- [0223] 막의 생성에 사용하기 위한 유리질 중합체 용액 또는 중합체 기질/첨가제 혼합물 용액의 선택은 중합체 또는 중합체 기질/첨가제의 용해도 특성, 및 용액의 점도 요건에 의존한다. 전형적으로, 용액 내 중합체 또는 중합체 기질/첨가제의 양은 약 10 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 45 중량% 내에서 변동할 수 있다. 농도가 너무 낮고 용액이 낮은 점도를 가질 경우, 막은 상 반전 공정 중에 결점을 가지기 쉽다. 농도가 너무 높고 용액이 높은 점도를 가질 경우, 막은 보다 두꺼운 조밀층 또는 감소된 투과 속도를 초래하는 다공성 지지층으로서의 감소된 다공도를 가지는 경향이 있다.
- [0224] 점도 증진제 또는 점도 증진 염은 중공 섬유로의 방사에 적당한 중합체 용액의 제조에 유용할 수 있다.
- [0225] 유리질 중합체 용액을 위한 전형적 용매에는 디메틸 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸 술폭시드 등과 같은 용매들이 포함되나 이들에 국한되지 않는다.
- [0226] 용매들의 혼합물은 또한 막의 층을 형성하는 데 이용되는 유리질 중합체 용액에 사용될 수 있다. 용매는 중합체의 용해도 매개변수 및 용액의 점도에 따라 변동될 수 있다. 예를 들어, 휘발도 또는 용매화 성능이 다양한 2종 이상의 용매를 사용할 수 있다.
- [0227] 용매 혼합물은 또한 부가적 성분, 예컨대 중합체 팽창제 및 비용매 성분을 함유할 수 있다. 이 부가 성분들을, 예를 들어 초기 겔화 지점에 보다 근접하게 중합체 용액을 이동시킴으로써 층 내 요망되는 이방성을 달성하는 데 유용할 수 있다. 이 부가적 성분들은 응고조에서 추출가능하거나 추출가능하지 않은 것을 특징으로 할 수 있다. 추출가능한 성분, 즉 수성계 응고조에서 추출가능한 물질은, 예를 들어 층 내 세공 형성 물질로서 유용할 수 있다. 추출가능한 성분의 예에는 무기 염 및 중합체, 예컨대 폴리비닐 피롤리돈이 포함된다. 추출가능하지 않은 성분은, 예를 들어 막 투과 개질제로서의 유용성을 가질 수 있다. 추출가능하지 않은 물질은 중합체의 최종 용도가 조밀한 분리층 또는 다공성 지지층인지의 여부, 중합체의 조성, 용매 혼합물, 및 응고조에 따라 조성물 내에서 변동한다. 이용될 수 있는 부가적 성분의 예에는 예를 들어 응고조의 조성물 내에서 불용성인 구분된 단량체성 물질, 중합가능한 물질, 예컨대 수분 경화성 실록산 및 상용성 또는 비상용성 중합체가 포함된다. 부가적 성분의 이 예들은 단지 예시적이며, 제한적으로 간주되어서는 안된다.
- [0228] 막을 위한 적당한 응고조는 이용하는 중합체 용액의 조성, 및 요망되는 결과에 따라 변동한다. 일반적으로, 응고조는 중합체의 용매와 혼화성을 가지나, 각 층의 중합체에 대한 비용매이다. 그러나, 응고조는 층 내 요망되는 성질을 달성하기 위해 변동될 수 있다. 이는 조밀층 중합체의 용해도 매개변수에 따라, 또는 특화된 막 구성이 요망될 때 바람직할 수 있다. 예를 들어, 조밀층 중합체 용액의 용매는 응고조 내에서 비혼화성일 수 있는 반면, 지지층 중합체 용액의 용매는 응고조 내에서 혼화성일 수 있다. 그러므로, 응고조는 물, 및 중합체에서 제거될 용매 및 물과 혼화성인 유기 용매의 다중 성분 혼합물일 수 있다. 또한, 그 조의 온도 및 조성은 응고의 정도 및 속도에 영향을 미치도록 조절할 수 있다. 요망되는 응고 매질은 물이며, 이는 물이 비독성이고, 비화염성이며, 비용이 적고, 통상 중합체용으로 우수한 응고 매질이기 때문이다. 물/알코올 혼합물, 또는 막 성질의 최적화를 위한 가용성 유기중과의 기타 물 혼합물이 또한 고려될 수 있다.
- [0229] 중공 섬유는, 관 시트를 형성하도록 어느 한 말단에 놓여, 압력 용기 내에 장착되어 있는 번들 어레이에 이용됨으로써, 관의 내부를 관의 외부와 단리시킬 수 있다. 이러한 유형의 장치는 당업계에 공지되어 있다. 시트를 사용하여, 공급-농축물(retentate) 스페이스 및 투과물 스페이스에 의해 교대로 분리된 다수의 막층을 포함하는 편평한 적층 투과기(permeator)를 제작할 수 있다. 층들을 그 가장자리를 따라 붙여, 구분된 공급-농축물 구역 및 투과물 구역을 한정할 수 있다. 이러한 유형의 장치는 본원에 그 내용이 참조 인용되는 미국 특허 제 5,104,532호에 기재되어 있다.
- [0230] 중공 섬유는, 관 시트를 형성하도록 어느 한 말단에 놓여져 압력 용기 내에 장착되어 있는, 수개 내지 수십만개의 중공 섬유 막의 번들 어레이에 이용될 수 있다. 생성되는 중공 섬유 막 요소는, 개별 중공 섬유의 내측을 초래하는 스페이스 및 중공 섬유의 외측을 초래하는 스페이스가 서로 단리되도록 하는 방식으로, 적어도 혼합 기체 유입구, 투과물 유출구 및 농축물(비투과물) 유출구를 가진다. 기체 혼합물은 혼합 기체 유입구로부터 중공 섬유 막의 내측 또는 외측과 접촉되는 스페이스에 공급된다. 혼합 기체가 중공 섬유 막을 통해 유동할 때, 혼합 기체 내의 특정 성분은 선택적으로 막을 통과한다. 투과물 기체는 투과물 유출구로부터 방출되고, 한편 막을 통

과하지 않은 농축물 기체는 농축물 유출구로 방출되며, 이로써 기체 분리가 달성된다. 이러한 유형의 장치가 당 업계에 공지되어 있다.

[0231] 함께 번들로 된 섬유는 섬유 직경, 길이 및 다공도에 따라, 또한 요망되는 처리량, 장비 비용 및 당업자에 의해 이해되는 기타 공학 고려사항들에 의존할 것이다.

[0232] 막은, 막을 함유하는 하나 이상의 내부 관을 둘러싸는 외부 천공 셸을 포함한 분리 시스템 내에 포함될 수 있다. 한 작동 방식에서, 기체상 혼합물은 분리 시스템에 들어가고, 기체상 혼합물은 내부 관을 통과한다. 기체상 혼합물이 내부 관을 통과할 때, 혼합물의 하나 이상의 성분이 내부 관 밖으로 투과된다.

[0233] 막은 카트리지 내에 포함되어, 기체상 혼합물로부터 오염 물질을 투과시키는 데 사용될 수 있다. 오염 물질은 막을 통해 바깥으로 투과될 수 있고, 한편 목적 성분은 계속해서 막 카트리지 바깥으로 나온다.

[0234] 막은 천공 관 내에 축적되어 내부 관을 형성할 수 있거나, 상호 연결되어 자기 지지 관을 형성할 수 있다. 적층된 막 요소들의 각 하나는 기체상 혼합물의 하나 이상의 성분을 투과시키도록 설계될 수 있다. 예를 들어, 하나의 막은 이산화탄소를 제거하도록, 두 번째 막은 황화수소를 제거하도록, 또한 세 번째 막은 질소를 제거하도록 설계될 수 있다. 막은 상이한 배열로 적층되어, 상이한 순서로 기체상 혼합물로부터 각종 성분들을 제거할 수 있다.

[0235] 상이한 성분들이 단일의 오염 물질 수집 구역 내로 제거되어 함께 처분될 수 있거나, 혹은 상이한 구역으로 제거될 수 있다. 막은 일련 또는 평행 구성으로, 혹은 특별한 용도에 따라, 그 구성들의 조합을 배치될 수 있다.

[0236] 막은 통상적 회수 기술, 예컨대 와이어 라인, 코일 배관 또는 펌핑에 의해 제거가능하고 교체가능할 수 있다. 교체에 부가하여, 막 요소는 기체, 액체, 세제, 또는 기타 물질을 막을 지나 펌핑시켜, 막 표면 상에 축적된 물질을 제거함으로써 그 자리에서 세정될 수 있다.

[0237] 본원에 기재된 막을 포함하는 기체 분리 시스템은 특별한 용도에 따라 가변 길이를 가질 수 있다.

[0238] 기체상 혼합물은, 그 혼합물이 막의 관(들)의 내부 내로 유동하고 제거할 성분들이 관을 통해 바깥으로 투과되는, 안에서 바깥으로의 유동 경로를 따라 막(들)을 통해 유동할 수 있다. 이와 다르게는, 기체상 혼합물이 바깥에서 안으로의 유동 경로를 따라 막을 통해 유동할 수 있다.

[0239] 액체 또는 입상 오염 물질과 막 사이의, 손상을 입힐 가능성이 있는 접촉을 방지하거나 감소시키기 위해, 유동하는 기체상 혼합물이 외부 관 내에서 회전 또는 선회(swirl)되도록 할 수 있다. 이 회전은 임의의 공지된 방식으로, 예를 들어 하나 이상의 나선 변류기(deflector)를 이용하여, 달성될 수 있다. 기체상 혼합물로부터 제거되는 성분을 제거 및/또는 샘플링하기 위해 벤트(vent)가 제공될 수 있다.

[0240] 막은 바람직하게 내구성, 고온에 대한 내성, 및 액체 노출에 대한 내성을 가진다. 물질은, 이상적으로는 중합체로, 코팅되어, 오염 방지 및 내구성 향상을 도울 수 있다. 적당한 중합체의 예에는, 본원에 그 내용이 참조 인용되는 미국 특허 제5,288,304호 및 제4,728,345호에 기재된 것들이 포함된다. 배리어 물질이 또한 입상물 및 막을 손상시킬 수 있는 기타 오염 물질의 제거를 위한 예비 필터로서 사용될 수 있다.

[0241] 본 발명의 막은 특히 유체(즉, 기체 및/또는 액체) 성분의 분리에 유용하다. 예를 들어, 용도에는 질소 또는 산소에 의한 공기 농축(enrichment), 메탄 스트림으로부터의 질소 또는 수소 제거, 예를 들어 천연 가스 스트림과 같은 임의의 기체로부터의 이산화탄소, 황화수소 및 수증기의 제거, 또는 동기화 스트림으로부터의 일산화탄소의 제거가 포함된다. 막은 또한 정련 스트림 및 기타 공정 스트림, 예를 들어 파라핀의 촉매 탈수소화에서의 탈수소화 반응 방출물로부터의 수소 분리에 사용될 수 있다. 일반적으로, 막은, 예를 들어 수소, 질소, 메탄 및 기타 탄화수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 헬륨 또는 기타 비활성 기체, 산소, 수증기 및 황화수소를 비롯한 유체 혼합물을 이용한 임의의 분리 공정에 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 분리는 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2O /하나 이상의 다른 기체, 및 He/CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 기체 쌍을 포함하는 공급 유체에서 수행된다.

[0242] 특히 유리한 것은 공기 분리(여기서, 비투과성 기체 스트림으로서의 질소가 농축되고 발화성 유체 보호(예컨대, 오일, 가솔린 및 기타 화염성 화학 저장 및 수송)를 위한 차폐(blanketing) 분위기로써의 용도로 사용가능한 공기 분리이다. 이의 현저한 한 예가 차폐 질소 분위기를 제공하기 위해 온보드(onboard) 오일 탱크를 사용한 막 시스템이다. 또 다른 잘 알려진 용도는 부패성 음식 및 꽃에 질소 분위기를 제공하는 막의 용도이다. 막을 이용한 질소 분위기 차폐는 또한 어닐링, 탄화처리, 소결, 웨이브 납땜, 및 레이저 절단에 이용된다. 막으로부터의

질소는 또한 타이어 팽창(inflation)을 위해 이용된다. 증진된 연소 용도를 위한 산소의 공기 농축은 본 발명의 막으로부터 이익을 얻을 것이다. 또 다른 용도는 매립 기체를 포함한 각종 천연 가스 소스로부터의 천연 가스 분리, CO₂ 주입 및 석탄층 메탄 정제를 수반하는 증진된 오일 회수 용도에 일차적 중점을 둔 CO₂/CH₄ 분리를 수반한다. 향후 잠재적 관심의 또 다른 CO₂ 분리는 환경적 봉쇄를 위해 CO₂를 수집하기 위한 연소 기체의 CO₂/N₂ 분리를 수반한다. 천연 가스로부터의 황화수소의 제거는 본 발명과 관련된 막을 현재 이용하는 또 다른 용도이다. 관심 수소 분리 공정에는 암모니아 퍼지 기체의 H₂/N₂ 분리 및 각종 석유화학 공정을 위한 H₂/CH₄ 분리가 포함된다. H₂/CO 분리도 또한 석유화학 산업에서의 또 다른 관심 분리이다. 막은 기체의 극저온 분리 또는 압력 스윙 흡착을 위한 스트립 정제를 수반하는 기체 분리 하이브리드 공정에 이용될 수 있다. 천연 가스 소스로부터의 헬륨 정제 또는 헬륨 기체의 블립프(blimp) 및 심해 잠수(deep-diving) 용도와 같은 용도들로부터의 헬륨 회수도 또한 본 발명의 범주 내에 속한다. 공지된 막 분리 방법인 압축 공기 또는 천연 가스의 탈수도 또한 관심의 대상이다. 본 발명의 특정 막은 또한 프로판/프로필렌 또는 에탄/에틸렌과 같은 알칸/알켄 분리에 유용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0243] 본 발명이 상세하게 또한 본 발명의 구체예를 참조로 하여 기재되었으나, 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 각종 변화 및 변경이 행해질 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다.

[0244] 실시예

[0245] 하기 실시예에서, 달리 언급되지 않는 한, 중량 평균 분자량(M_w)은 PLgel 10 um MIXED-BLS 300×7.5 mm GPC 칼럼을 이용하는 2410 RI 및 2996 PDA 검출기에 연결된 워터 얼라이언스 2690 세퍼레이터 시스템(Water Alliance 2690 Separator System)에서의 크기 배제 크로마토그래피(GPC)에 의해 획득되었다. HPLC 등급의 테트라히드로푸란(THF)이 이동상으로 이용되었고, N-메틸 피롤리돈(NMP)이 유동 마크로 이용되었다. GPC 분석을 위한 중합체의 샘플은 하기 방식으로 제조되었다. 약 20 mg 양의 중합체를 20 ml의 샘플 바이알 내로 충전하였다. 한 소적(drop)의 NMP과 함께 10 g의 THF를 또한 20 mL 바이알에 첨가하여, 중합체를 용해시키고, 0.15% 내지 0.2% 중량 농도의 용액을 제공하였다. 약 1.0 mL의 용액을 0.45 um 나이론 필터를 통해 여과한 후, 샘플 바이알로 옮겨, 자동 샘플 캐러셀(carousel)에 두고, 40℃의 온도 및 1 mL/분의 유속으로 GPC를 통해 분석하여, 폴리스티렌을 표준 물질로 이용하여 분자량을 구하였다.

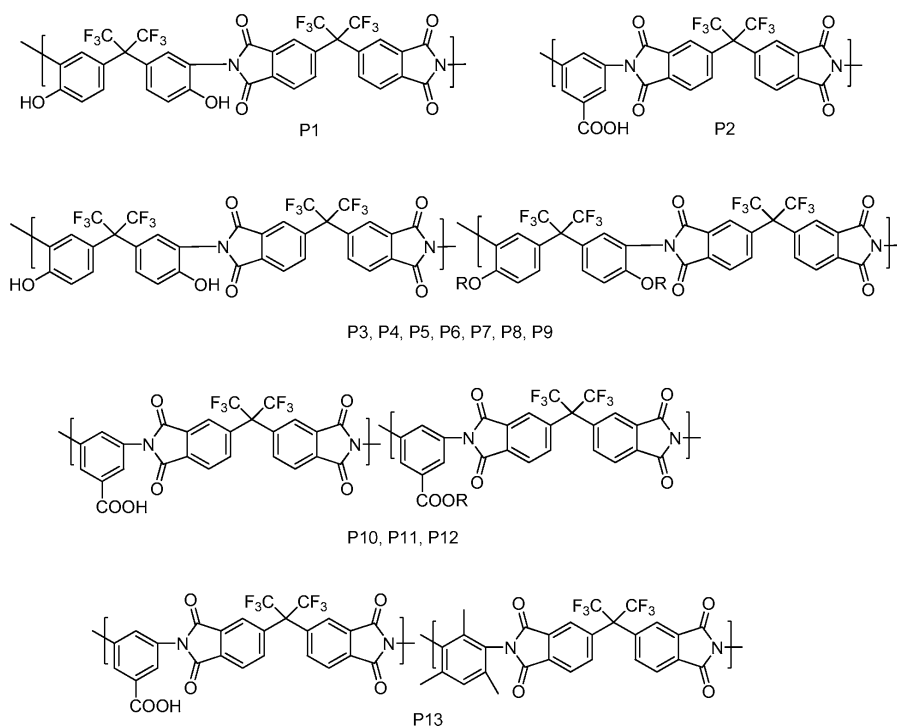
[0246] 권축형 알루미늄 팬을 이용하여, 20℃/분의 가열 속도를 이용하는 TA 기기 모델 2920 시차 주사 열량계 및 25 입방 센티미터(cubic centimeter)(ccm)/분의 유속을 가지는 헬륨 퍼지 기체를 이용하여, 시차 주사 열량계(DSC) 분석을 수행하였다. 열 중량 분석(TGA)을 25 ccm/분의 질소 유동 하에 600℃로의 10℃/분의 가열 속도로 TA 기기 모델 TGA Q5000에서 수행하였다.

[0247] 반응식 1 및 표 1은 하기 실시예에서 합성된 중합체 구조를 열거한다. 반응식 2는 중합체의 합성에 이용된 중간체 화합물의 합성을 예시한다.

[0248] [반응식 1]

[0249]

중합체 구조



[0250]

[0251]

[표 1]

[0252]

중합체 구조의 목록

중합체	R	출발 중합체	조건
P3	$-\text{CH}_2\text{CN}$	P1	$\text{BrCH}_2\text{CN}/\text{K}_2\text{CO}_3$
P4	$-\text{CH}_2\text{CN}$	P1	$\text{BrCH}_2\text{CN}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$
P5	$-(\text{CO})\text{OCH}_3$	P1	$\text{Cl}(\text{CO})\text{OCH}_3/\text{피리딘}$
P6	$-(\text{CO})\text{OCH}_3$	P1	$\text{Cl}(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CCl}_3/\text{피리딘}$
P7	$-\text{SiMe}_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$	P1	$\text{ClSiMe}_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)/\text{이미다졸}$
P8	$-(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	P1	$\text{Cl}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}/\text{트리에틸아민}$
P9		P1	 /트리에틸아민
P10		P2	 /염화옥살릴/트리에틸아민

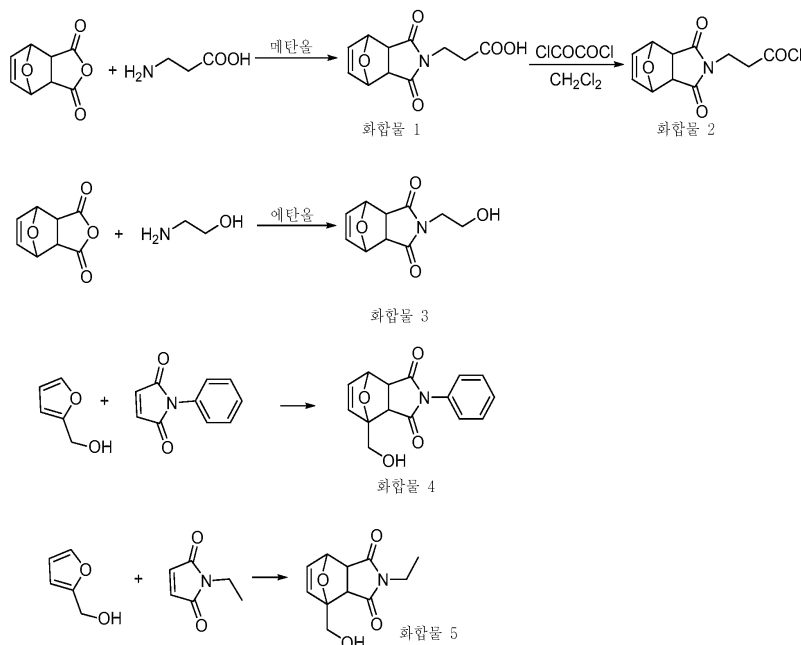
[0253]

P11 TLG39		P2	 /염화옥살릴/트리에틸아민
P12 TLG38		P2	 /염화옥살릴/트리에틸아민

[0254]

[0255] [반응식 2]

[0256] 중간체 화합물 1-5의 합성



[0257]

[0258] 실시예: 중간체 화합물 1-5의 합성

[0259] 화합물 1

[0260] 3-(엑소-3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈이미도)프로판산의 합성

[0261] 문헌 절차(문헌[Gandini, A. et al. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010, 48, 2053])에 따라, 화합물 1을 합성하였다. 500 mL의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 콘덴서 및 질소 유입구를 장착하였다. 플라스크에 MeOH(220 mL) 중의 푸란-말레산 무수물 딜스-알더 부가물 엑소-3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물(알드리히(Aldrich)로부터 구입함)(51.2 g, 0.31 mol) 및 Na₂CO₃(32.7 g, 0.31 mol)을 첨가하였다. 베타 알라닌(알드리히로부터 구입함)(27.5 g, 0.31 mol)을 혼합 하에 반응물에 천천히 첨가하였다. 용액을 3일 동안 질소 하에 가열하여 환류하였다. 이어서, 용매를 감압 하에 제거하였고, 백색 잔류물을 300 mL의 CH₂Cl₂에 용해시키고, 150 mL의 1 M 수성 HCl로 3회 세정하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 감압 하에 농축하였다. 오직 적은 양의 예상 생성물이 백색 결정으로 수득되었다. 수성상을 조합하고, 염화나트륨을 첨가함으로써 생성물을 염석하였다. 조합 수율은 10.5 g의 생성물이었다. ¹H NMR 및 ¹³C NMR은 순수 목적 생성물을 나타냈다.

[0262] 화합물 2

[0263] 3-(엑소-3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈이미도)프로판노일 클로라이드(TLG32)의 합성

[0264] 250 mL의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 콘덴서 및 질소 유입구를 장착하였다. 플라스크에 화합물 1(9.7 g, 41 mmol) 및 90 mL의 염화메틸렌을 첨가하였다. 화합물 1은 염화메틸렌 중에 불용성이었고, 용매 중에 현탁되었다. 1 소적의 디메틸 포름아미드(DMF)를 혼합물에 첨가하였다. 격렬히 교반하면서, 염화옥살릴(알드리히로부터 구입함)(10.4 g, 82 mmol)을 반응물에 적가하였다. 염화옥살릴의 첨가 시에 반응물이 버블링을 시작하였고, 화합물 1이 반응하여 염화메틸렌 중에 용해되기 시작하였다. 질소 하에 실온에서 교반한 후, 용매를 감압 하에 제거하였고, 담갈색 생성물을 45℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. ¹H NMR 및 ¹³C NMR은 순수 목적 생성물을 정량적 수율로 나타냈다.

[0265] 화합물 3

[0266] 4-히드록시에틸-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0]테크-8-엔-3,5-디온의 합성

[0267] 문헌 절차(문헌[Zhou, Z. et al. Syn. Comm. 2000, 30(19), 3527]에 따라 화합물 3을 합성하였다. 콘덴서, 첨가 깔대기 및 기계적 교반기가 장착된 500 mL의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 푸란-말레산 무수물 딜스-알더 부가물 엑소-3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물(알드리히로부터 구입함)(50.0 g, 0.30 mol) 및 210 mL의 무수 에탄올을 첨가하였다. 격렬히 교반하면서, 2-아미노에탄올(알드리히로부터 구입함)(18.4 g, 0.30 mol)을 적가하였다. 반응은 발열성이었다. 반응물을 8시간 동안 환류 하에 가열하였다. 냉각 후, 용매를 감압 하에 제거하였고, 120 mL의 메탄올을 첨가하였다. 백색 고체를 여과하고, 메탄올로 세정하며, 진공 하에 건조시켰다. 20.0 g의 고체가 수득되었다. ^1H NMR 및 ^{13}C NMR은 순수 목적 생성물을 나타냈다.

[0268] 화합물 4

[0269] 1-히드록시메틸-4-페닐-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0]테크-8-엔-3,5-디온의 합성

[0270] 문헌 절차(문헌[Jegat, C. et al. Polym. Bull. 2008, 60, 799]에 따라, 화합물 4을 합성하였다. 기계적 교반기 및 질소 유입구가 장착된 250 mL의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 푸르푸릴 알코올(알드리히로부터 구입함)(28.4 g, 0.29 mol) 및 페닐 말레이미드(알드리히로부터 구입함)(50.1 g, 0.29 mol)를 첨가하였다. 페닐 말레이미드를 푸르푸릴 알코올에 천천히 용해시켰다. 반응물이 천천히 점성을 가지게 되었고, 하룻밤 후, 완전히 고화되었다. ^1H NMR 및 ^{13}C NMR은 순수 목적 생성물을 정량적 수율로 나타냈다.

[0271] 화합물 5

[0272] 4-에틸-1-히드록시메틸-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0]테크-8-엔-3,5-디온의 합성

[0273] 화합물 4와 유사하게 화합물 5을 합성하였다. 푸르푸릴 알코올(19.3 g, 0.20 mol)이 에틸 말레이미드(알드리히로부터 구입함)(24.6 g, 0.20 mol)와 반응하여, 목적 생성물을 점성 액체로서 형성하였고, 이는 실온에 방치 시에 천천히 결정화하였다. ^1H NMR 및 ^{13}C NMR은 순수 목적 생성물을 정량적 수율로 나타냈다.

[0274] 중합체의 합성

[0275] 실시예 1 : 중합체 P1 6FDA-비스APAF의 합성

[0276] 오븐 건조 3-목 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착시켰다. 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA, 듀폰 컴퍼니(DuPont Company)로부터 구입함)(41.30 g, 0.093 mol) 및 N-메틸피롤리돈(NMP, 전자공학 등급, 말란크로프트(Mallankroft)로부터 구입함)(96.5 g)을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 실온에서 질소 하에 교반하였다. 2,2-(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(비스APAF, 센트럴 글라스 코퍼레이트(Central Glass Corporate; 일본)으로부터 구입함)(33.70 g, 0.093 mol)을 101 g의 NMP에 용해시키고, 첨가 깔대기에 첨가하였다. 비스APAF 용액을 플라스크 내 6FDA/NMP 혼합물에 적가하여, 온도를 40°C 미만으로 유지시켰다. 첨가 후, 첨가 깔대기를 27.5 g의 NMP로 행구었다. 점성 용액을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 반응물에 27 g의 자일렌(알드리히 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 구입함)을 첨가하였다. 건조관을 딘-슈타크(Dean-Stark) 트랩 및 콘덴서로 교체하였고, 이어서 건조관을 콘덴서에 연결하였다. 딘-슈타크 트랩에 22 g의 자일렌을 충전하였다. 반응물을 가열 맨틀로 천천히 가열하여 환류시켰다. 중합 온도를 160 내지 180°C로 유지시켰다. 24시간 동안 가열한 후, 자일렌을 딘-슈타크 트랩으로부터 추출시켰다. 증류 후, 중합을 1시간 동안 186°C에서 유지시킨 후, 실온으로 냉각시켰다. 중합체 용액은 NMP 중에 약 25% 중합체를 함유하였다. 중합체의 샘플을 냉수 내로 석출시켰다. 중합체를 여과하고, 물로 행구어, 하룻밤 동안 100°C에서 진공 하에 건조시켰다. GPC는 중합체가 164,218의 중량 평균 분자량을 가짐을 나타냈다.

[0277] 실시예 2: 중합체 P2: 6FDA-DABA의 합성

[0278] 중합체 P1와 유사하게 중합체 P2를 제조하였다. 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA, 듀폰 컴퍼니로부터 구입함)(33.45 g, 0.075 mol)을 180 g의 N-메틸피롤리돈(NMP, 전자공학 등급, 말란크로프트로부터 구입함) 및 25 g의 자일렌 중의 3,5-디아미노벤조산(DABA, 아크로스 오가닉스(Acros Organics)로부터 구입함)(11.52 g, 0.076 mol)와 반응시켰다. 중합 온도를 24시간 동안 167 내지 174°C에서 유지시켰다. 중합체를 물 내로 석출하였고, 중합체를 여과에 의해 수집하여, 하룻밤 동안 100°C에서 진공 하에 건조시켰다. GPC는 중합체가 61,474의 중량 평균 분자량을 가짐을 나타냈다.

[0279] 실시예 3: 중합체 P3의 합성

[0280] 건조 3-목 100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착하였다. 플라스크에 26.5 g의 중합체 P1 용액(17.1 mmol의 OH 기)을 첨가하였다. 용액을 8.0 g의 NMP로 희석하였다. 용액에 2-브로모아세토니트릴(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(3.1 g, 26 mmol)을 첨가하였다. 5분 동안 혼합한 후, 탄산칼륨(피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)으로부터 구입함)(3.6 g, 26 mmol)을 고체로서 첨가하였다. 반응물을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 중합체를 물 내로 석출하고, 여과하며, 80℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. 7.0 g의 중합체를 회수하였다. ^{13}C NMR은 OH의 54%가 반응하여, 에테르 연결기를 형성함을 나타냈다.

[0281] **실시예 4:** 중합체 P4의 합성

[0282] 중합체 P3과 유사하게 중합체 P4를 제조하였다. 중합체 P1 용액(30.6 g, 20 mmol의 OH 기)을 25 g의 NMP로 희석하고, 2-브로모아세토니트릴(3.6 g, 30 mmol) 및 탄산세슘(알드리히로부터 구입함)(9.7 g, 30 mmol)과 반응시켰다. 8.0 g의 중합체를 회수하였다. ^{13}C NMR은 OH의 100%가 반응하여 에테르 연결기를 형성함을 나타냈다.

[0283] **실시예 5:** 중합체 P5의 합성

[0284] 건조 3-목 100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착하였다. 플라스크에 54.0 g의 중합체 P1 용액(34 mmol의 OH 기)을 첨가하였다. 용액에 피리딘(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(22.0 g, 278 mmol)을 첨가하였다. 메틸 클로로포름메이트(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(18.0 g, 191 mmol)를 첨가 깔대기를 통해 첨가하였다. 반응은 발열성이었고, 더욱 점성으로 되었다. 30 g의 NMP를 첨가하여 반응물을 희석하였다. 반응물을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 중합체를 물 내로 석출하고, 여과하며, 80℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. 13.8 g의 중합체를 회수하였다. ^{13}C NMR은 OH의 22%가 반응하여, 카르보네이트 연결기를 형성하였음을 나타냈다.

[0285] **실시예 6:** 중합체 P6의 합성

[0286] 중합체 5와 유사하게 중합체 6을 제조하였다. 중합체 P1 용액(50.1 g, 32 mmol의 OH 기)을 75 g의 NMP로 희석하고, 트리클로로에틸 클로로포름메이트(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(13.7 g, 65 mmol) 및 피리딘(알드리히로부터 구입함)(7.7 g, 97 mmol)과 반응시켰다. ^{13}C NMR은 OH의 47%가 반응하여, 탄산염 연결기를 형성하였음을 나타냈다.

[0287] **실시예 7:** 중합체 P7의 합성

[0288] 건조 3-목 100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착시켰다. 플라스크에 60.0 g의 중합체 P1 용액(38 mmol의 OH 기)을 첨가하였다. 용액을 7.6 g의 NMP로 희석하였다. 용액에 tert-부틸디메틸실릴 클로라이드(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(11.7 g, 77 mmol) 및 이미다졸(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(5.3 g, 77 mmol)을 첨가하였다. 반응물을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 반응물이 매우 점성으로 되었고, 물 내로 석출하기 전에 NMP로 희석하였다. 중합체를 여과하고, 80℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. 18.8 g의 중합체를 회수하였다. ^{13}C NMR은 OH의 80%가 반응하여, 실릴 에테르 연결기를 형성하였음을 나타냈다.

[0289] **실시예 8:** 중합체 P8의 합성

[0290] 건조 3-목 100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착시켰다. 플라스크에 50.0 g의 중합체 P1 용액(36 mmol의 OH 기)을 첨가하였다. 용액을 50 g의 NMP로 희석하였다. 용액에 트리에틸아민(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(4.0 g, 40 mmol)을 첨가하였다. 5분 동안 혼합한 후, 4-브로모부틸릴 클로라이드(알드리히 케미칼 컴퍼니로부터 구입함)(7.4 g, 40 mmol)를 적가하여, 온도를 40℃ 미만으로 유지시켰다. 반응물을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 중합체를 물 내로 석출하고, 여과하며, 80℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. 16.2 g의 중합체를 회수하였다. ^{13}C NMR은 OH의 82%가 반응하여, 에스테르 연결기를 형성하였음을 나타냈다.

[0291] **실시예 9:** 중합체 P9의 합성

[0292] 오븐 건조 3-목 100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착시켰다. 플라스크에 26.0 g의 중합체 P1 용액(16.8 mmol의 OH 기)을 첨가하였다. 용액을 20 g의 NMP로 희석하였다. 용액

에 화합물 2(6.4 g, 25.2 mmol)를 첨가하였다. 트리에틸아민(2.6 g, 25.2 mmol)를 적가하여, 온도를 40℃ 미만으로 유지시켰다. 반응물을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 중합체를 물 내로 석출하고, 여과하며, 80℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. 7.2 g의 중합체를 회수하였다. ¹³C NMR은 OH의 96%가 반응하여, 에스테르 연결기를 형성하였음을 나타냈다.

[0293] **실시예 10:** 중합체 P10의 합성

[0294] 오븐 건조 3-목 100 ml의 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 건조관을 장착시켰다. 플라스크에 6 g의 중합체 P2(9 mmol의 COOH 기)를 첨가하였다. 중합체를 질소 하에 50 g의 무수 염화메틸렌에 현탁시켰다. 1 소적의 DMF를 첨가하였다. 현탁액에 염화옥살릴(2.27 g, 18 mmol)을 적가하였다. 반응물이 버블링을 시작하였고, 반응 시에 중합체가 천천히 용해되었다. 반응물을 6시간 동안 질소 하에 실온에서 교반하였다. 이 때에, 중합체가 완전히 용해되었고, 용액은 암갈색이었다. 용매 염화메틸렌을 감압 하에 제거하였다. 이어서, 잔류물을 100 g의 NMP에 용해시켰다. 용액에 화합물 4(3.15 g, 12 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하였고, 트리에틸 아민(1.17 g, 12 mmol)을 천천히 첨가하였다. 반응물을 질소 하에 하룻밤 동안 실온에서 교반하였다. 중합체를 물 내로 석출하고, 여과하며, 80℃에서 하룻밤 동안 진공 하에 건조시켰다. 6.5 g의 중합체를 회수하였다. ¹³C NMR은 COOH의 47%가 반응하여, 에스테르 연결기를 형성하였음을 나타냈다.

[0295] **실시예 11:** 중합체 P11의 합성

[0296] 중합체 P10과 유사하게 중합체 P11을 합성하였다. 중합체 P2(6.0 g, 11 mmol)가 50 g의 염화메틸렌 중의 염화옥살릴(2.72 g, 21 mmol)과 반응하여, 산 염화물을 형성하였고, 이는 이어서 100 g의 NMP 중의 화합물 3(2.91 g, 14 mmol) 및 트리에틸아민(1.41 g, 14 mmol)과 반응하였다.

[0297] **실시예 12:** 중합체 P12의 합성

[0298] 중합체 P10과 유사하게 중합체 P12를 합성하였다. 중합체 P2(6.0 g, 11 mmol)가 50 g의 염화메틸렌 중의 염화옥살릴(2.72 g, 21 mmol)과 반응하여, 산 염화물을 형성하였고, 이는 이어서 100 g의 NMP 중의 화합물 5(4.78 g, 21 mmol) 및 트리에틸아민(2.17 g, 21 mmol)과 반응하였다.

[0299] **실시예 13:** 중합체 P13의 합성: 6FDA-DABA/TMPA

[0300] 중합체 P1과 유사하게 중합체 P13를 제조하였다. 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA, 듀폰 컴퍼니로부터 구입함)(1346.40 g, 3.03 mol)을 7200 g의 N-메틸피롤리돈(NMP, 전자공학 등급, 말린크로프트로부터 구입함) 및 1210.8 g의 자일렌 중의 3,5-디아미노벤조산(DABA, 아크로스 오가닉스로부터 구입함)(270.74 g, 1.78 mol) 및 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민(TMPA, 182.82 g, 1.22 mol)과 반응시켰다. 중합 온도를 20.5시간 동안 170 내지 178℃에서 유지시켰다. 중합체 중 일부를 물/메탄올 혼합물 내로 석출시켰고, 중합체를 여과에 의해 수집하여 하룻밤 동안 100℃에서 진공 하에 건조시켰다. GPC는 중합체가 172,650의 중량 평균 분자량을 가지는 것을 나타냈다. DSC는 중합체 분해가 일어난 475℃ 이하에서 유리 전이 온도가 검출되지 않았음을 나타냈다.

[0301] **필름의 제조 및 시험**

[0302] **용액의 제조**

[0303] 중합체 P3, P6 및 P7를 용액을 롤러 밀에 압연함으로써 4 oz 유리병 내에 15 내지 25% 용액으로서 제조하였다.

[0304] 이하와 같이 필름 F1, F2, F3 및 P13 대조군 필름을 제조하였다: 3.09 g의 중합체 P13을 4 oz 유리병 내 10.55 g의 2-펜타논(알드리히로부터 구입함)에 용해시켰다. 병을 롤러 밀에 두고, 하룻밤 동안 압연하여, 균질한 용액을 수득하였다. 용액에 요망되는 양의 첨가제 옥살산(알드리히로부터 구입함) 또는 말론산(알드리히로부터 구입함)을 첨가하였다. 또한, 혼합물을 롤러 밀 상에서 하룻밤 동안 압연하였다. 제형이 표 2에 나와 있다.

[표 2]

중합체 P13로부터의 필름 제형물의 목록

제형물	말론산(g)	옥살산(g)
P13 대조군	0	0
F1	0.15	0
F2	0.60	0
F3	0	0.15
F4	0	0.6

필름의 제조

8 인치×8 인치 유리판을 10분 이상 동안 비누성 탈이온수 내에서 초음파처리함으로써 세정하고, 탈이온수로 세정하였다. 공기 중에 건조시킨 후, 유리판을 행구고, 크린룸 와이프(wipe)를 이용하여 아세톤 및 헵탄으로 차례로 닦아내며, 공기 건조시켰다.

약 2 g의 용액을 일직선 상의 유리판에 붓고, 20 mil의 침강 바(drawdown bar)를 이용하여 침강시켰다. 습식 코팅을 실온에서 N₂ 퍼지 박스 내에 두어, 습도와의 노출을 제한하고, 또 다른 유리판으로 덮어 ½ 인치 스페이서를 이용하여 용매 전개의 속도를 저감하였다. 하룻밤 후, 유리판 및 코팅을 질소 퍼지 박스로부터 제거하여 탈이온수 내에 두었다. 수분이 지나면 코팅을 유리판으로부터 가요성 코팅으로서 분리시켜, 필름을 공기 건조시켰다.

이어서, 필름 F1, F2, F3 및 P13 대조군 필름을 하룻밤 동안 100℃에서 진공 하에 건조시켰다. 필름 P3 및 P6을 1시간 동안 200℃에서 진공 하에 건조시켰고, 필름 P7을 1시간 동안 250℃에서 진공 하에 건조시켰다. 이들 필름을 표 3에서 P3 대조군, P6 대조군 및 P7 대조군으로 표지하였다.

필름을 박스 퍼니스에서 경화시킴으로써 포로젠 제거를 위한 열 처리를 수행하였다. 필름을 두 다공성 알루미늄판 사이에 두었다. 필름 F1, F2, F3 및 P13 대조군 필름에 대해, 열 처리를 위한 열 경화 프로그램은 다음과 같다: 전반에 걸쳐 약 1 LPM 하우스 N₂ 유동 하에 30℃에서 30분 동안 고정시키고, 5℃/분으로 100℃로 승온한 후, 110분 내에 250℃로 승온시킨 후, 2시간 동안 고정시킴. 100℃에서 하룻밤 동안 진공 건조시킨 후, 필름을 열 경화시켰다.

필름 P3, P6 및 P7에 대해, 공기 건조 필름을 350℃에서 1시간 동안 열 경화시켰다. P3, P6 및 P7의 DSC 분석은 400℃까지 명료한 유리 전이 온도가 없음을 나타냈다. 열 경화 프로그램은 다음과 같다: 전반에 걸쳐 약 1 LPM 하우스 N₂ 유동 하에 30℃에서 30분 동안 고정시키고, 5℃/분으로 350℃로 승온한 후, 1시간 동안 고정시킴. 실온으로 냉각시킨 후, 필름을 기체 투과에 대해 평가하였다.

기체 투과 시험

다우 셀(Dow Cell) 투과 장치에서 투과 계수를 측정하였다. 이 장비를 사용하여, 중합체 필름의 순수 기체에 대한 투과도를 평가한다. 중합체 필름을 비톤(viton) o-링에 의해 동(brass) 또는 SS 셀 내로 봉지한다. 필름은 셀 내 두 성분 간에 반투과성 배리어를 형성한다. 실험 중에, 시험 기체의 저속 퍼지가 필름의 상부면을 통과하여, 실리콘 오일로 충전된 버블러를 통해 배출된다. 반대측 필름 표면 및 셀 구획은 초기에 진공 하에 둔다. 시간의 함수로서 제2 구획 내 압력 상승을 일반적으로 3 torr까지, 측정함으로써 기체의 투과도를 구한다. 반복 가능한 투과 값들이 달성될 때까지 측정을 수행한다. 사적(historical) 데이터는 투과 계수가 값의 10% 이내로 정확함을 나타낸다. 시험 결과가 표 4에 열거되어 있다.

[표 3]

[0316] 투과 시험 결과

필름	P(CO ₂)	P(CH ₄)	알파(CO ₂ /CH ₄)
P3 대조군	8.4	0.2	42.0
P3 대조군	7.7	0.2	38.5
P3 대조군 평균	8.6	0.2	40.3
P3	130.5	2.3	56.7
P3	224.4	4.5	49.9
P3 평균	176.5	3.4	53.3
P6 대조군	14.8	0.3	54.8
P6 대조군	18.6	0.4	45.8
P6 대조군 평균	16.7	0.35	50.3
P6	125.1	1.8	69.9
P6	114.0	1.6	69.6
P6 평균	119.6	1.7	69.8
P7 대조군	36.1	1.1	32.8
P7 대조군	40.8	1.0	40.8
P7 대조군 평균	38.5	1.05	36.8
P7	107	2.0	53.5

[0317]

[0318] [표 4]

[0319] 투과 시험 결과

필름	P(CO ₂)	P(CH ₄)	알파(CO ₂ /CH ₄)
P3 대조군	74.2	1.69	43.9
P3 대조군	123.7	2.78	44.5
P3 대조군 평균	99.0	2.24	44.2
F1	130.3	2.76	47.2
F1	152.6	3.22	47.4
F1 평균	141.4	2.99	47.3
F3	99.7	2.75	36.3
F3	127.1	2.80	45.4
F3 평균	113.4	2.78	40.9
F4	111.1	2.56	43.4
F4	120.1	2.71	44.3
F4 평균	115.6	2.64	43.9

[0320]

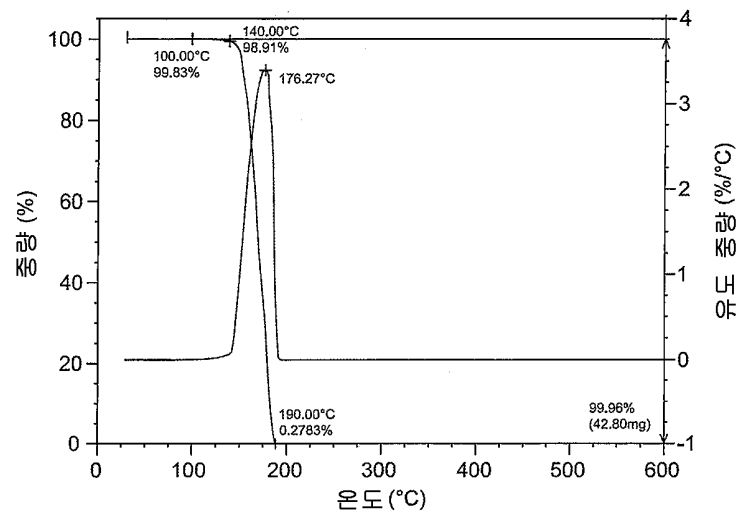
[0321] 도면의 설명

[0322] 말론산 및 옥살산은 완전히 열 분해되어 CO₂를 방출하는 것으로 알려져 있다. 도 1은 말론산의 열 분해를 도시한다. 말론산은 140℃에서 분해되기 시작하여, 190℃가 되면 완전히 분해된다. 마찬가지로, 도 2는 옥살산의 열 분해를 도시한다. 옥살산은 210℃가 되면 열 분해된다. 도 3, 5 및 7은 100℃에서 진공 건조한 후의 대조군 필름, 필름 F1 및 필름 F3의 TGA를 도시한다. 이 건조 온도는 중합체 P13, 말론산 및 옥살산의 열 분해 온도 미만이다. 도 3은, 필름 내에 잔류 용매가 있어, 250℃ 전에 휘발됨을 나타냈다. 도 5는 159℃에서의 필름 F1 내 말론산의 열 분해를 나타냈다. 마찬가지로, 도 7는 176℃에서의 필름 F3 내에서의 옥살산의 열 분해를 나타냈다. 도 4, 6 및 8은 2시간 동안 250℃에서 열 처리한 후의 대조군 필름, 필름 F1 및 필름 F3의 TGA를 도시한다. 250℃에서의 열 처리 후, 필름 F1 및 F3 내에서의 말론산 및 옥살산은 열 분해되었다. 상기 도면은 250℃에서의 열 처리 후, 모든 필름들이 375℃까지 추가의 열 분해를 나타내지 않음을 명료히 나타냈다.

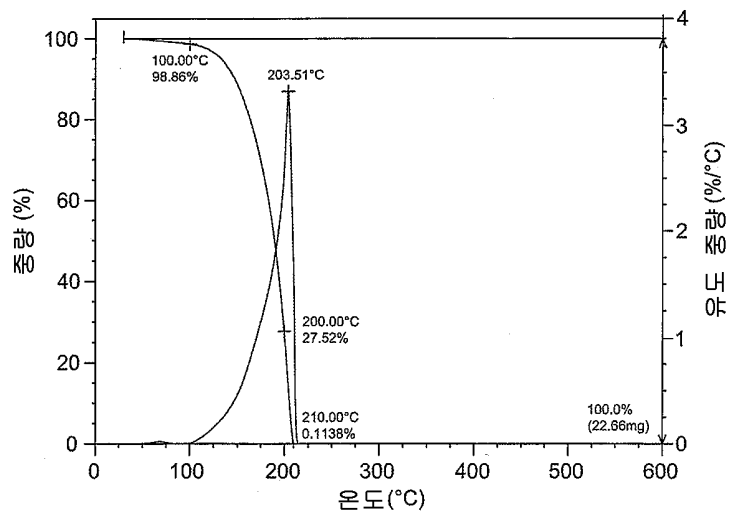
[0323] 상기 실시예 및 바람직한 실시양태에 대한 설명은 청구범위에 의해 한정되는 본 발명을 제한하기 보다는, 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 용이하게 인식되어지는 바와 같이, 상술된 특성들의 다수의 변동 및 조합은 청구범위에 설명된 본 발명을 벗어나지 않으면서 이용될 수 있다. 그러한 변동은 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나는 것으로 간주되지 않고, 그러한 모든 변동은 하기 특허청구범위의 범주 내에 포함되도록 의도된다.

도면

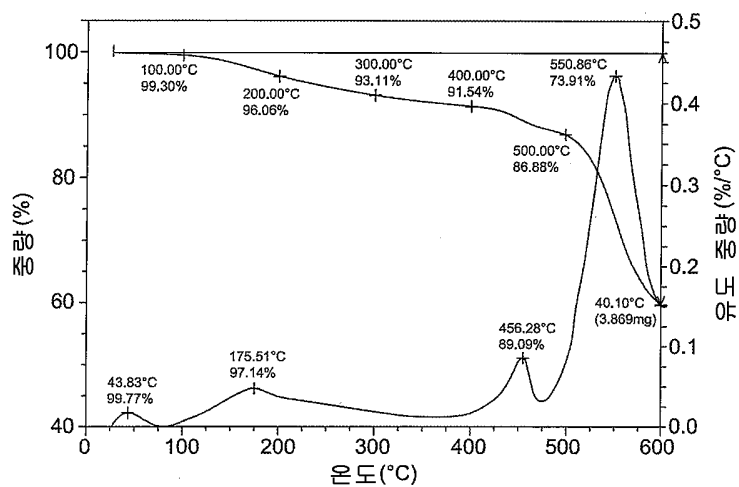
도면1



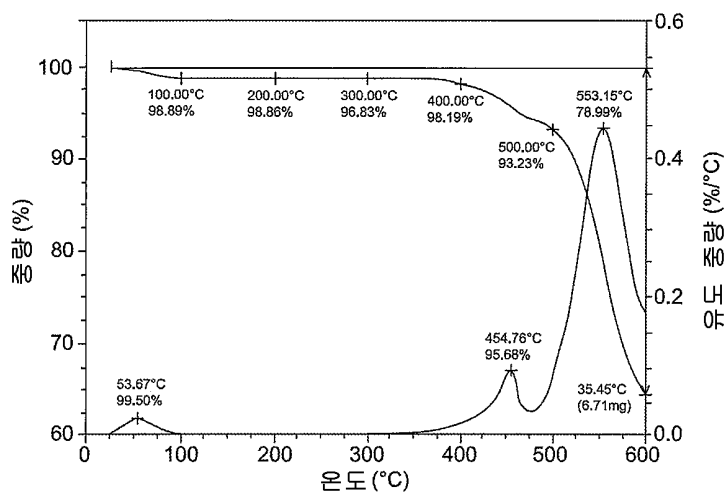
도면2



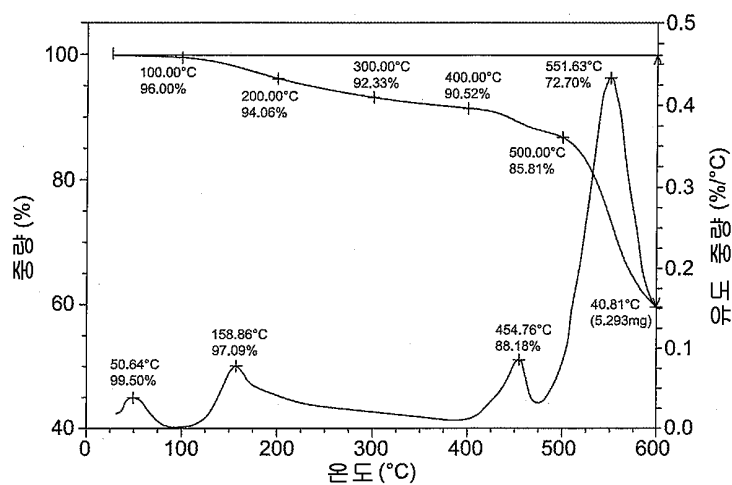
도면3



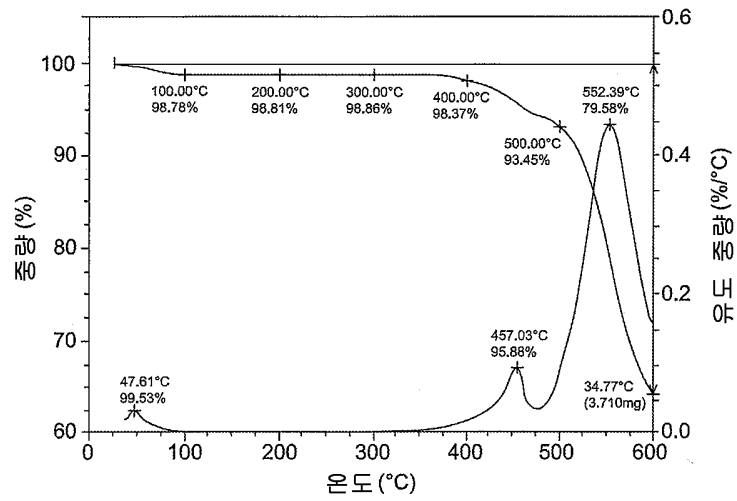
도면4



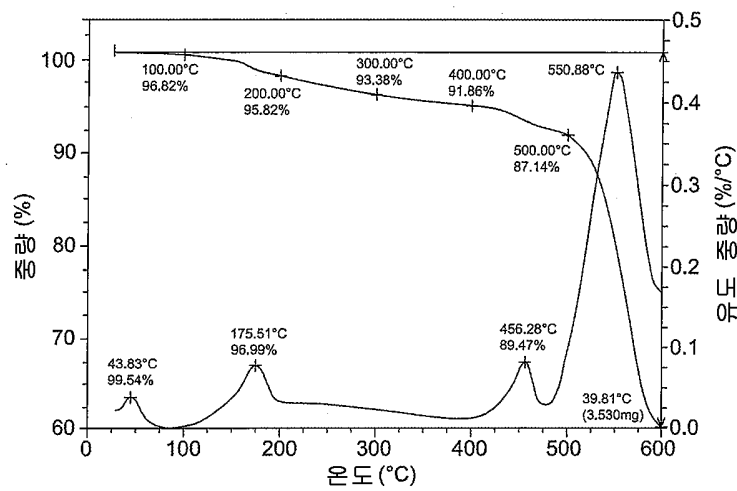
도면5



도면6



도면7



도면8

