



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0009135
(43) 공개일자 2011년01월27일

(51) Int. Cl.

B01D 53/22 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7024983

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월06일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월05일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/050336

(87) 국제공개번호 WO 2009/125218
국제공개일자 2009년10월15일

(30) 우선권주장

08007073.3 2008년04월08일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

후지필름 매뉴팩츄어링 유럽 비.브이.
네덜란드 앤엘-5047 티케이 틸뷔르흐 아우덴스타
르트 1

(72) 발명자

이타미 유지로
네덜란드 앤엘-5047 티케이 틸뷔르흐 아우덴스타
르트 1 90156

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 복합막

(57) 요 약

분별층과 이 분별층을 위한 다공성 지지층을 갖추고 있는 복합막으로서, 상기 분별층이 적어도 60 중량%의 옥시에틸렌 작용기를 갖추고 있고, 상기 다공성 지지층이 2.07 kPa의 공급 압력하에서 5 내지 150×10^{-5} m³(STP)/m² · s · kPa의 이산화탄소 기체 유속을 가지는 것을 특징으로 하는 복합막을 개시한다. 본 발명의 막은 예를 들어 온실 가스를 제거함으로써 폐기체 스트림의 정제에 특히 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

분별층과 상기 분별층을 위한 다공성 지지층을 갖추고 있는 복합막에 있어서, 상기 분별층이 적어도 60 중량%의 옥시에틸렌기를 포함하고, 상기 다공성 지지층이 공급 압력 2.07 kPa 하에서 $5 \text{ 내지 } 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 의 CO_2 기체 유량(gas flux)을 가지는 복합막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지층이 공급 압력 2.07 kPa 하에서 $7 \text{ 내지 } 100 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 의 CO_2 기체 유량을 가지는 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분별층이 적어도 70 중량%의 옥시에틸렌기를 함유하는 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분별층의 두께가 0.1 내지 1.0 μm 인 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분별층이 방사 경화성 조성물에서 유래한 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 경화성 조성물이

- (i) 총 0 내지 80 중량부의 단일 작용기 화합물;
- (ii) 총 1 내지 99 중량부의 이작용기 화합물;
- (iii) 총 0 내지 50 중량부의 다작용기 화합물; 및
- (iv) 2 내지 99 중량부의 비활성 액체를 함유하고,

상기 조성물의 비휘발성 성분 중 적어도 60 중량%가 옥시에틸렌기인 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 경화성 조성물이 바람직하게는

- (i) 총 0 내지 20 중량부의 단일 작용기 화합물;
- (ii) 총 1 내지 20 중량부의 이작용기 화합물;
- (iii) 총 0 내지 5 중량부의 다작용기 화합물;
- (iv) 70 내지 99 중량부의 비활성 액체; 및
- (v) 0.01 내지 5 중량부의 광 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, CO_2/CH_4 선택성이 10보다 더 큰 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, CO_2/N_2 선택성이 40보다 더 큰 것을 특징으로 하는 복합막.

청구항 10

공급 압력 2.07 kPa 하에서 측정하였을 때 CO_2 기체 유량이 5 내지 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 인 다공성 지지층에 경화성 조성물을 도포하는 단계; 및

상기 조성물을 경화하여 상기 다공성 지지층 위에 분별층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 경화성 조성물은 비휘발성 성분과 선택적으로 휘발성 성분을 함유하고, 상기 비휘발성 성분 중 적어도 60 중량%가 옥시에틸렌기인 복합막의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 복합막을 포함하는 기체 분리 카트리지.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 카트리지는 나선 형태인 기체 분리 카트리지.

청구항 13

기체 분리용 모듈로서,

상기 모듈은 하우징과 제11항 또는 제12항의 카트리지를 포함하고;

표적 기체를 함유하는 투입 기체를 상기 표적 기체가 풍부한 기체 스트림과 상기 표적 기체가 고갈된 기체 스트림으로 분리하는 기체 분리용 모듈.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 복합막 또는 제11항 또는 제12항의 카트리지를 사용하여 표적 기체를 함유하는 투입 기체를 상기 표적 기체가 풍부한 기체 스트림과 상기 표적 기체가 고갈된 기체 스트림으로 분리하기 위한 용도.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 투입 기체는 극성 기체와 비극성 기체를 함유하는 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 복합막과 이러한 복합막의 제조 공정 및 이 복합막을 이용한 기체 분리에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다공성 지지체에 어떤 아크릴 라텍스를 피복하여 제조한 한외여과막과 미세여과막(예를 들어 Supor 200 분리막)은 1999년 3월 31의 Journal of Membrane Science, 통권 155, 제1호, 79~99쪽에 간행된 Steve Jons 외 "Porous latex composite membranes: fabrication and properties"란 제목의 논문에 알려져 있다. 이들 분리막은 체리 주스의 여과에 쓰였다. Jons 외에서 사용된 아크릴 라텍스는 옥시에틸렌 작용기를 지니고 있지 않았다.

[0003] Ramakrishnan 외의 후속 연구에서는 Supor 200 등의 다공성 지지체에 라텍스를 도포함으로써 또 다른 미세여과 또는 한외여과 복합막을 제조하였다(Journal of Membrane Science, 통권 231, 제1-2호, 2004년 3월 1일, 57~70쪽).

[0004] JP08024602에서는 친수성 고분자와 중공 섬유 지지체를 포함하는 기체 분리용 복합막을 개시한다. 이 복합막은 하지만 높은 선택성이 있는 반면 기체 유량(gas flux)은 그다지 좋지 못하다. 이 문헌의 실험 결과는 지지체의 기체 유량을 늘리면 복합막의 CO_2 유량이 줄어들게 될 것이라고 시사하고 있다.

- [0005] US 5,556,449에서는 폴리플루오르화비닐리덴 지지체 위에 놓인 폴리에테르 폴리아미드 공중합체층을 기반으로 하는 막을 개시하고 있다. 그러나 이들은 기체 유량이 크다고 알려져 있지 않다.
- [0006] 기체를 빠르게 분리하고, 선택적이어서 서로 다른 기체, 특히 CO_2 와 N_2 를 구별할 수 있는 분리막이 필요하다. 경제적 타당성이 있으려면 기체 유량(gas flux)이 큰 기체 분리막이 특히 바람직하다. CO_2 를 N_2 로부터 분리하는 분리막은 적어도 수용할 수 있는 수준의 선택성 값을 가질 때 기체 유량이 적어도 $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, 바람직하게는 적어도 $0.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, 가장 바람직스럽게는 적어도 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 이 되게 분리할 수 있는 것이 바람직하다.
- ### 발명의 내용
- #### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- [0007] 본 발명의 첫번째 층면에서는 분별층(discriminating layer)과 이 분별층을 위한 다공성 지지층을 포함하는 복합막을 제공하는데, 이 복합막의 분별층은 적어도 60 중량%의 옥시에틸렌기를 포함하고 상기 다공성 지지층은 공급 압력 2.07 kPa하에서 이산화탄소 기체 유량이 5 내지 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 인 것이 특징이다.
- [0008] 상기 다공성 지지층의 이산화탄소 기체 유량은 복합막의 제조 전에 순수한 이산화탄소 기체가 지지체의 단위 면적을 2.07 kPa의 공급 압력하에서 통과하는 속도를 표준적인 기체 유량계로 측정, 예를 들어 아래 실시예에서 상세하게 기술하는 방식으로 측정할 수 있다.
- [0009] 공급 압력 2.07 kPa 하에서 이산화탄소 기체 유량이 5 내지 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 이라는 조건은 본 명세서에서 지지층을 정의하기 위한 것이며 분리막이 본 발명의 청구 범위에 속하려면 실제로 기체 유량이 상기 지지층을 통과하여야 한다는 의미가 아니다. 따라서 본 발명 청구 범위는 복합막이 사용 중일 때와 아닐 때 모두를 망라한다.
- [0010] 다공성 지지체로는, 예를 들어 2.07 kPa의 공급 압력하에서 이산화탄소 기체 유량이 5 내지 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 인 상업적으로 시판되는 다공성 재료를 사용할 수 있다. 이러한 이산화탄소 기체 유량을 지니는 상업적으로 시판되는 재료의 예에는 독일 GMT Membrantechnik GmbH의 GMT-L-6과 GMT-NC-5 한외여과 폴리아크릴로니트릴 분리막과 Pall사의 OMEGA 한외여과(300 kD) 폴리에테르술폰 분리막, Sepro사의 PAN200 한외여과 폴리아크릴로니트릴 분리막, Microdyn-Nadir사의 MP005 미세여과 폴리에테르술폰 분리막 및 Microdyn-Nadir사의 UV150T 한외여과 PVDF 분리막이 포함된다.
- [0011] 한편으로 미세다공성 재료의 제조법으로 이 분야에 공지된 기술을 사용하여 상기 다공성 지지층을 제조할 수도 있다. 이 다공성 지지층은 모든 적당한 재료로부터 제조할 수 있다. 이러한 재료의 예에는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리프로필렌과 폴리(4-메틸-1-펜텐)이 포함된다. 희망에 따라 이 다공성 지지층과 분별층을 순서대로 제조할 수도 있다.
- [0012] 이 다공성 지지층의 기공은 평균 크기가 바람직하게는 $0.0005 \text{ } \mu\text{m}$ 내지 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $0.0010 \text{ } \mu\text{m}$ 이다.
- [0013] 이 다공성 지지체의 기공 크기 분포는 매우 좁을 수 있는데, 만족스런 성능을 위하여 반드시 분포가 좁아야 하는 것은 아니다. 또한 US 5,702,503에 기재된 것과 같은 비대칭 구조를 사용할 수도 있다. 이 다공성 지지체는 목적하는 최종 용도에 충분한 구조 강도를 지니는 이상은 되도록 해야 한다.
- [0014] 이 다공성 지지층의 형태는 관상으로 제한되지 않는데, 예를 들어 중공 섬유와 같은 튜브 형태로 쓰일 수 있다.
- [0015] 이 다공성 지지층의 구조는 공급 압력 2.07 kPa 하에서 그 이산화탄소 기체 유량이 5 내지 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 이 되는 이상은 특별히 중요하지 않다.
- [0016] 상기 분별층은 원하는 분리 특성을 가져 줄 수 있는 크기의 기공을 지닌다. 기체 및/또는 증기의 분리를 위하여 이 분별층은 실질적으로 비다공성이거나 매우 작은 규모의 기공, 전형적으로는 10 nm 미만, 더 바람직하게 5 nm 미만, 특히 2 nm 미만인 것이 바람직하다. 경화성 조성물과 접촉하게 되는 상기 지지층의 표면에 있는 기공

은 너무 크지 않아서 이 경화성 조성물이 상당한 정도로 기공 속으로 관통하는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 분별층은 액체 투과성이 매우 낮은 것이 바람직하다. 한 실시 형태에서는 20°C에서 상기 복합막의 순수한 물에 대한 투과도가 $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만, 더 바람직하게는 $3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만이다.

[0018] 이 분별층은 복합막을 통과하는 기체 유량의 유속에 유리하도록 가능한 한 얇아야 하되, 최종 관심 분야에서 실제로 쓰일 수 있도록 충분히 두꺼워야 한다. 이 분별층의 건조 두께는 전형적으로 0.02 내지 10 μm 범위, 바람직하게는 0.05 내지 5 μm 범위, 특히 0.1 내지 2 μm 범위, 더욱 각별하게는 0.1 내지 1 μm 범위인데, 이는 이런 범위일 때 특히 좋은 기체 유량의 유속이 나오기 때문이다. 전술한 두께란 상기 분별층에서 상기 지지체와 별도인 부분을 가리킨다. 상기 지지층과 분별층이 뚜렷하게 별개의 층으로 관찰되는 복합막의 위치에서 주사 전자현미경을 이용하여 그 단면을 조사함으로써 이 두께를 측정할 수도 있다.

[0019] 상기 복합막의 전체 건조 두께는 전형적으로 20 내지 500 μm 범위, 바람직하게는 30 내지 300 μm 범위이다.

[0020] 바람직하게는 2.07 kPa의 공급 압력하에서 이 다공성 지지층의 이산화탄소 기체 유량이 5 내지 100, 더 바람직하게는 7 내지 $70 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 이다.

[0021] 전술한 분별층은 옥시에틸렌기를 적어도 70 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 분별층에서 옥시에틸렌기 함량의 바람직한 최대값은 95 중량%이다. 이 분별층을 상기 다공성 지지층에 접착시키는 데는 어떠한 수단이라도 쓰일 수 있는데, 예를 들어 양 층을 결합시키기 위하여 접착제를 쓰거나 전술한 복합막을 제조할 때 상기 분별층을 상기 지지층상에 형성하여 결합시킬 수 있다. 만약 별도로 제조하는 경우라면 분별층을 아주 얇게 제조하기 어렵다. 따라서 상기 다공성 지지체 위에 상기 분별층을 직접 형성하는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명의 두 번째 측면에서는 복합막을 제조하는 공정을 제공하는데, 이 공정은 (공급 압력 2.07 kPa 하에서 측정하였을 때) 이산화탄소 기체 유량이 5 내지 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 인 다공성 지지층에 경화성 조성물을 도포함으로써 상기 다공성 지지층 위에 분별층을 형성하는 단계를 포함하고, 이 때 상기 경화성 조성물은 비휘발성 성분 및 선택적으로 휘발성 성분을 함유하며, 이 비휘발성 성분의 적어도 60 중량%는 옥시에틸렌기이다.

[0023] 전술한 다공성 지지체의 기공은 상기 경화성 조성물이 상기 지지체에 도포될 때 비활성 액체를 함유하는 것이 바람직하다(비활성 액체로 가득 차 있는 것이 더 바람직하다). 비활성 액체란 상기 경화성 조성물 또는 상기 지지체에 대한 반응성이 없는 액체를 뜻한다. 이렇게 하면 상기 지지체의 기공 속에 존재하는 비활성 액체가 상기 경화성 조성물이 지지체 내부로 깊이 관통하는 것을 막고 좀 더 잘 조절된 얇은 분별층이 지지체 표면에 형성된다.

[0024] 심지어 상기 지지체의 기공이 비활성 액체로 가득 차 있을 때에도 상기 경화성 조성물이 어느 정도 기공 내부로 관통, 예를 들어 경화성 조성물이 비활성 액체 속으로 확산할 수 있다.

[0025] 소규모의 관통은 상기 분별층이 상기 지지체에 부착하고 사용 도중, 예를 들어 고압하에서 사용 또는 역류 세척(back fushing) 사용시(사용시에 분별층이 지지체의 고압 쪽 또는 저압 쪽 어디에 자리 잡느냐에 달려 있음), 분별층이 지지체로부터 떨어져 나올 가능성이 줄어들도록 돋기 때문에 유용하다. 하지만 대규모의 관통은 이렇게 하여 얻은 복합막의 기체 유량을 때로 악화시킬 수 있다.

[0026] 상기 경화성 조성물이 지지체 내부로 관통하는 정도는 예를 들어, 비활성 액체의 선택(예를 들어 상기 경화성 조성물과 섞이지 않는 비활성 액체는 섞일 수 있는 비활성 액체보다 덜 관통됨), 경화성 조성물의 점도(고점도 일수록 덜 관통함), 경화성 조성물의 표면장력(표면장력이 클수록 덜 관통함)과 경화성 조성물을 지지체에 도포하고 경화하는 사이의 시간(시간이 얇을수록 덜 관통함)을 조절함으로써 영향을 줄 수 있다.

[0027] 상기 복합막의 좋은 성능을 위해서는 상기 분별층이 지지체 위에 연속적으로 실질적으로 결함이 없는 층을 이루는 것이 바람직하다.

[0028] 이 비활성 액체는 상기 다공성 지지체를 용해시키거나 경화 단계 도중 종합하지 않는 모든 액체일 수 있다. 전형적으로 이 비활성 액체는 물 또는 유기 용매 혹은 물과 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 혼합물을 포함한다.

[0029] 이 비활성 액체는 상기 경화성 조성물과 섞이지 않는 것이 바람직한데, 이렇게 되면 경화 전에 조성물이 지지체의 기공 내부 깊숙이 관통할 가능성이 줄어들기 때문이다.

[0030] 이 비활성 액체를 상기 다공성 지지층 속으로 도입하는 수단은 어떤 것이라도 사용할 수 있는데, 예를 들어 이

다공성 지지층을 비활성 액체 속에 담글 수 있다. 과량의 비활성 액체가 약간이라도 있으면 경화성 조성물을 다공성 지지층에 도포하기 전에 지지층에서 빠져 나오도록 하는 것이 일반적인 경우이다.

[0031] 상기 다공성 지지층의 기공은 이 비활성 액체로 완전하게 채워지거나 실질적으로 채워지는 것(예를 들어 적어도 80%가 채워지거나, 더 바람직하게는 적어도 90%가 채워지는 것)이 바람직하다. 이렇게 함으로써 기공이 비활성 액체로 실질적으로 채워지지 않은 경우보다 더 매끄러운 분별층을 형성할 수 있으며, 경화성 조성물이 다공성 지지층 속으로 깊이 관통함에 따라 기체 유량이 악영향을 받는 일이 없어진다.

[0032] 원활 경우 이 비활성 액체를 탈기하여 기포 때문에 분별층 표면이 거칠어지는 것을 피할 수 있다. 이러한 탈기 처리는 비활성 액체를 상기 다공성 지지층에 도포하기 전, 도포 도중 또는 그 후에 이루어질 수 있다.

[0033] 상기 경화성 조성물을 상기 다공성 지지층 속에 도포하는 수단은 어떤 것이라도 사용할 수 있는데(그리고 이와 관련하여서는 비활성 액체도 마찬가지), 예를 들어 커튼 피복, 압출 피복, 슬롯-다이(slot-die) 피복, 에어나이프 피복, 나이프-오버-롤(knife-over-roll) 피복, 블레이드 피복, 슬라이드 피복, 닙롤(nip roll) 피복, 전방 롤(forward roll) 피복, 역방향 롤 피복, 딥코팅, 키스코팅, 로드바(road bar) 피복, 폴라드(Foulard) 피복 또는 분무 피복이 있다. 원하는 경우 상기 경화성 조성물이 피복된 다공성 지지층에 하나 이상의 층으로 경화성 조성물을 더 도포할 수 있는데, 이 때 중간에 상기 다공성 지지층에 먼저 도포된 경화성 조성물을 경화 처리할 수도 않을 수도 있다. 여러 층의 피복은 순차적으로 또는 동시에 이루어질 수 있다. 여러 층을 동시에 피복하는 경우, 그것이 비활성 액체 및/또는 하나 이상의 경화성 조성물이건 간에, 커튼 피복, 슬라이드 피복, 슬롯다이 피복과 압출 피복이 바람직하다.

[0034] 고속 피복기에 쓰일 유동성이 충분한 액체(예를 들어 비활성 액체 또는 경화성 조성물)를 생산하기 위해서는 점도가 바람직하게는 35°C 에서 측정시 $4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 미만, 더 바람직하게는 35°C 에서 측정시 1에서 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다. 가장 바람직하게는 상기 경화성 조성물(그리고 사용되는 경우 비활성 액체)의 점도가 35°C 에서 측정시 1에서 $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다. 슬라이드비드 피복과 같은 피복법에서는 피복 재료가 경화성 조성물이건 비활성 액체이건 바람직한 점도가 35°C 에서 측정시 1에서 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다.

[0035] 적절한 피복 방법을 사용하면 $15 \text{ m}/\text{분}$ 을 넘는 피복 속도, 예를 들어 $20 \text{ m}/\text{분}$ 또는 그 이상, $60 \text{ m}/\text{분}$, $120 \text{ m}/\text{분}$ 또는 $400 \text{ m}/\text{분}$ 까지에 이를 수 있다. 슬라이드비드 피복과 같은 피복법에서는 경화성 조성물 그리고 사용되는 경우 비활성 액체도 마찬가지로 35°C 에서 측정시 바람직한 점도가 1에서 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다.

[0036] 상기 경화성 조성물을 다공성 지지체의 표면에 도포하기 전에 이 지지체를 코로나 방전 처리, 글로우 방전 처리, 화염 처리(flame treatment), 자외선 조사 처리 등의 처리를 함으로써 습윤성과 접착성을 개선할 수 있다.

[0037] 정지 중인 다공성 지지층을 이용하여 복합막을 뱃치 방식으로 제조할 수도 있으나, 본 발명의 이점을 최대한 발휘하려면 이동하는 다공성 지지층을 사용하여 연속 방식으로 복합막을 제조하는 것이 훨씬 더 바람직하다. 이 다공성 지지층은 연속적으로 풀릴 수 있는 를 형태이거나 연속 구동 벨트 위에 놓여 있을 수 있다. 이러한 방식으로 상기 지지체 위에 경화성 조성물(그리고 원하는 경우 비활성 액체)을 연속적으로 도포하거나 대규모 뱃치 방식으로 도포할 수 있다. 원하는 경우 이 비활성 액체가 저장 도중 복합막 속에 잔류할 수도 있다.

[0038] 따라서 바람직한 공정에서는 상기 경화성 조성물을 다공성 지지층 위에 한 제조 유닛을 이용하여 연속적으로 도포하는데, 이 제조 유닛은 경화성 조성물의 도포 스테이션(application station), 복사원(irradiation source), 복합막 수집 스테이션(collecting station)과 다공성 지지층을 상기 경화성 조성물 도포 스테이션에서 복사원으로, 이어서 복합막 수집 스테이션으로 옮기는 수단을 갖추고 있다.

[0039] 전술한 경화성 조성물 도포 스테이션은 상기 복사원의 선행 지점에 자리잡을 수 있고, 상기 복사원은 상기 복합막 수집 스테이션의 선행 지점에 자리잡을 수 있다.

[0040] 본 명세서에서 하나의 가교성 작용기를 지니고 있는 화합물은 단일 작용기 화합물, 두 개의 가교성 작용기를 지니고 있는 화합물은 이작용기 화합물, 세 개 이상의 가교성 작용기를 지니고 있는 화합물은 다작용기 화합물이라고 일컫는다.

[0041] 상기 경화성 조성물은

[0042] (i) 단일 작용기 화합물 0 내지 80 중량부

[0043] (ii) 이작용기 화합물 1 내지 99 중량부

- [0044] (iii) 다작용기 화합물 0 내지 50 중량부
- [0045] (iv) 비활성 액체 2 내지 99 중량부
- [0046] 를 포함하는 것이 바람직하고, 이 때 상기 조성물의 비휘발성 성분 중 적어도 60 중량%는 옥시에틸렌기이다.
- [0047] 광 개시제와 모든 계면 활성제 중 비용매 부분은 대개 비휘발성이므로 상기 분별층의 일부를 이룬다.
- [0048] 단일 작용기 화합물, 즉 성분 (i)은 가교성 작용기가 하나뿐이기 때문에 가교를 이룰 수 없다. 그러나 상기 경화성 조성물에 존재하는 다른 성분과 반응할 수는 있다. 적어도 어느 정도의 단일 작용기 화합물이 존재하는 것이 종종 바람직한데, 이는 단일 작용기 화합물을 포함하면 그로 인해 얻는 분별층에 바람직한 수준의 유연성을 부여하기 때문이다. 이작용기와 다작용기 화합물만을 함유하는 경화성 조성물은 다소 경직되고 몇몇 경우에는 이렇게 하여 얻은 복합막의 기체 유량 유속에 악영향을 미칠 수 있다. 하지만 단일 작용기 화합물이 너무 많으면 조직이 매우 느슨하고 선택성이 나쁜 분별층을 얻을 수도 있다. 또한 다량의 단일 작용기화합물을 사용하면 경화 효율이 낮아져 경화를 마치는 데까지 시간이 길어지고 경화 조건을 불리하게 만들 가능성도 있다. 이러한 요소들을 염두에 둘 때, 성분 (i)의 함량은 바람직하게는 0 내지 40 중량부, 더 바람직하게는 0 내지 20 중량부이다.
- [0049] 상기 이작용기 화합물, 즉 성분 (ii)는 상기 경화성 조성물 내에서 대개 중합할 수 있는 주된 성분이거나 일부 경우는 유일한 성분이다. 일반적으로 이 이작용기 화합물은 분별층에 강도를 제공한다. 이작용기 화합물은 일부 기체에 대한 친화성 또는 반발성이 있는 작용기(예를 들어 옥시에틸렌기)의 존재에 의하여 분별층이 기체를 구별하는 것을 도울 수도 있다. 성분 (ii)의 함량은 바람직하게는 1 내지 60 중량부, 더 바람직하게는 2 내지 40 중량부, 특히 2 내지 20 중량부이다.
- [0050] 다작용기 화합물 (iii) 또한 분별층에 강도를 제공한다. 3개 이상의 가교성 작용기의 존재는 또한 이로 인하여 얻어지는 분별층에 3차원 고분자 네트워크가 형성되는 것을 도와 준다. 그렇지만 다작용기 화합물이 너무 많으면 경직된 구조를 놓을 수 있고 분별층의 유연성을 잃을 수 있다. 이러한 요소들을 염두에 둘 때, 성분 (iii)의 함량은 바람직하게는 0 내지 30 중량부, 더 바람직하게는 0 내지 10 중량부이다.
- [0051] 성분 (iv)로 쓰이는 비활성 액체의 기능은, 비활성 액체가 존재할 경우, 다공성 지지체에 상기 경화성 조성물을 도포하는데 쓰이는 특정 방법에 적당한 점성을 상기 경화성 조성물에 부여하는 것이 전형적이다. 고속 도포 공정에서는 대개 저점도의 비활성 액체를 선택하게 된다. 성분 (iv)의 함량은 바람직하게는 50 내지 99 중량부, 더 바람직하게는 60 내지 98 중량부, 특히 70 내지 97 중량부, 가장 특별하게는 75 내지 95 중량부이다.
- [0052] 성분 (iv)로 쓰이는 비활성 액체는 물과 선택적으로 하나 이상의 유기 용매, 특히 물과 섞일 수 있는 유기 용매(들)을 함유하는 것이 전형적이다. 성분 (iv)에서 쓰이는 물 대 유기 용매의 중량비는 일정 정도 상기 경화성 조성물에 쓰이는 성분의 종류와 상대적인 양에 달려 있고, 바람직하게는 1:1 내지 40:1, 더 바람직하게는 2:1 내지 30:1, 특히 3:1 내지 20:1이다.
- [0053] 물과 섞일 수 있는 유기 용매의 예로는 다음을 들 수 있다: C₁₋₆-알칸올류, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2급부탄올, 3급부탄올, n-펜탄올, 사이클로펜탄올과 사이클로헥산올; 선형 아미드류, 바람직하게는 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드; 케톤과 케톤-알코올류, 바람직하게는 아세톤, 메틸에테르 케톤, 사이클로헥산온과 디아세톤 알코올; 물과 섞일 수 있는 에테르류, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란과 디옥산; 디올류, 바람직하게는 탄소 원자수가 2 내지 12인 디올류, 예를 들어 펜탄-1,5-디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 펜틸렌글리콜, 헥실렌글리콜과 티오디글리콜 및 올리고-와 폴리-알킬렌글리콜류, 바람직하게는 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌리콜; 트리올류, 바람직하게는 글리세롤과 1,2,6-헥산트리올; 디올류의 모노-C₁₋₄-알킬 에테르, 바람직하게는 탄소 원자수가 2 내지 12인 디올류의 모노-C₁₋₄-알킬 에테르, 특히 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)-에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-[2-(2-에톡시에톡시)-에톡시]-에탄올과 에틸렌글리콜 모노알릴에테르; 고리형 아미드류, 바람직하게는 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 카프롤اكت과 1,3-디메틸이미다졸리돈; 고리형 에스테르류, 바람직하게는 카프롤اكت, 술폴사이드류, 바람직하게는 디메틸술폴사이드와 술포란. 바람직하게 이 액체 매질은 물과 하나 이상, 특히 1 내지 8 종류의 물과 섞일 수 있는 유기 용매를 함유한다.
- [0054] 성분 (iv)는 다른 성분, 예를 들어 계면활성제, 점도 개선제, 표면장력 개질제, 살생물제 또는 기타 물질을 함

유할 수 있다.

[0055] 비록 전술한 내용이 조성물 내 다른 성분의 존재를 배제하지는 않지만(왜냐하면 전술한 내용은 성분 (i), (ii), (iii), (iv)의 상대적 비율을 고정할 뿐임), (i)+(ii)+(iii)+(iv)의 중량부 합은 100에 이르는 것이 바람직하다. 이 중량부의 합 (i)+(ii)+(iii)+(iv)이 100이 되면 (ii)의 중량부값은 1 내지 98, 바람직하게는 2 내지 60, 더 바람직하게는 2 내지 40, 특히 2 내지 20 중량부이다.

[0056] 전술한 점들을 고려할 때, 상기 경화성 조성물은

[0057] (i) 총 0 내지 20 중량부의 단일 작용기 화합물들

[0058] (ii) 총 1 내지 20 중량부(바람직하게는 2 내지 20 중량부)의 이작용기 화합물들

[0059] (iii) 총 0 내지 5 중량부의 다작용기 화합물들

[0060] (iv) 70 내지 99 중량부의 비활성 액체

[0061] (v) 0.01 내지 5 중량부의 광 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0062] 바람직하게는 (i)+(ii)+(iii)+(iv)+(v)의 중량부값 합이 100에 이르는 것이 바람직하다.

[0063] 적절한 가교성 작용기의 예에는 아크릴레이트 작용기, 메타크릴레이트 작용기, 아크릴아미드 작용기, 비닐에테르 작용기, 비닐에스테르 작용기, 비닐아미드 작용기, 알릴에테르 작용기, 알릴에스테르 작용기, 알릴아민 작용기, 알릴아미드 작용기, 스티릴 작용기, 말레산 작용기, 푸마르산 작용기, 글루타콘산 작용기, 이타콘산 작용기, 시트라콘산(citraconic) 작용기, 메사콘산(mesaconic) 작용기, 티글산(tiglic) 작용기, 엔젤산(angelic) 작용기, 세네스산(senecioic) 작용기, 에폭시 작용기, 옥세탄 작용기가 포함된다.

[0064] 바람직한 가교성 작용기는 R이 H 또는 CH_3 인 (메트)아크릴기($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}-(\text{O})-$), 특히 (메트)아크릴산기($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}-(\text{O})\text{O}-$)이다.

[0065] 상기 가교성 작용기 중의 바람직한 에틸렌성 불포화 작용기는 무치환 작용기가 아닌 것(즉 R이 H가 아닌 것)이다. 치환된 에틸렌성 불포화 작용기는 무치환 에틸렌성 불포화 작용기보다 임체 장애 때문에 반응성이 적어, 경화가 더 천천히 일어난다. 더 빠른 생산 속도를 쓰는 방법에서는 고속 경화가 바람직하다.

[0066] 상기 경화성 조성물 속의 가교성 작용기 상당수가 치환된 에틸렌성 불포화 작용기이면 경화에 고에너지 복사원, 예를 들어 전자빔 조사 또는 플라스마 처리를 사용하는 것이 바람직하다.

[0067] 이 경화성 조성물은 무치환 에틸렌성 불포화 화합물을 치환된 에틸렌성 불포화 화합물보다 많이(또는 아예 치환된 에틸렌성 불포화 화합물 없이) 포함하는 것이 바람직한데, 이렇게 하면 기체 유동성이 향상되기 때문이다.

[0068] 바람직한 가교성 작용기는 아크릴레이트기인데, 이는 이들의 빠른 중합 속도, 특히 중합 반응을 위하여 자외선 광을 사용하였을 때의 빠른 속도 때문이다. 아크릴레이트기를 가진 많은 화합물은 또한 시중에서 쉽게 구입할 수 있다.

[0069] 상기 분별층의 네트워크 구조는 대부분 가교성 작용기 화합물이 무엇이냐에 따라 그리고 그 작용기, 예를 들어 문자 당 가지는 가교성 작용기의 수에 따라서 정해진다.

[0070] 단일 작용기 화합물의 포함 여부에 전적으로 (또는 부분적으로나마) 의존하지 않으면서 최종 분별층이 원하는 정도의 유연성을 가지도록 담보하려면 성분 (ii)(이작용기 화합물) 속에 대형 이작용기 화합물 및/또는 이작용기 화합물로서 해당 작용기들(즉 가교성 작용기)이 서로 멀리 떨어져 있는 화합물을 포함시킨다. 따라서 성분 (ii) 속의 경화성 화합물로는 예를 들어, 고분자량 이작용기 화합물을 쓸 수 있고, 가령 이작용기 화합물로서 상기 두 가교성 작용기가 큰 문자, 선택적으로는 선형 문자의 양 끝에 자리잡는 화합물을 쓸 수 있다. 이렇게 함으로써 단일 작용기 화합물을 포함할 필요 없이 상기 분별층에서 원하는 유연성을 달성할 수 있는데 희망할 경우 단일 작용기 화합물을 따로 포함시켜도 무방하다.

[0071] 분별층에 원하는 정도의 유연성을 부여하는데 적합한 이 고분자량 이작용기 화합물은 전형적으로 문자량이 적어도 500 Da, 더 바람직하게는 적어도 1000 Da, 특히 적어도 1200 Da, 그리고 더욱 특별히 적어도 1500 Da이다. 문자량이 20, 40 또는 십지어 60 kDa 이상까지 올라가는 화합물을 사용할 수도 있다. 바람직하게는 이 고분자량 이작용기 화합물의 문자량은 100 kDa 미만이다.

[0072] 이 경화성 조성물은 둘 이상의 반응성 작용기를 함유하는 고분자를 또한 포함할 수 있는데, 예를 들어 (메트)아

크릴화 폴리에스테르, (메트)아크릴화 폴리아미드, (메트)아크릴화 폴리우레탄, (메트)아크릴화 폴리아크릴레이트, 에폭시화 폴리에스테르, 에폭시화 폴리우레탄, 에폭시화 폴리아크릴레이트 등이다. 이러한 고분자는 분자량이 10000 kDa 미만인 것이 바람직하다.

[0073] 극성 기체와 증기(예를 들어 CO_2 , H_2S , H_2O , SO_2 등)의 분리를 위하여서는 이 경화성 조성물이 높은 옥시에틸렌 함량을 가지는 것이 바람직한데, 이에 대해서는 더 상세하게 후술한다.

[0074] 높은 옥시에틸렌 함량을 이루기 위해서는 상기 경화성 조성물 속에 단일 작용기, 이작용기 및/또는 다작용기 화합물(특히 이작용기 화합물)로서 옥시에틸렌 작용기가 풍부한 화합물, 예를 들어 적어도 10개의 옥시에틸렌기, 더 바람직하게는 적어도 15개, 특히 적어도 25개 또는 심지어 35개의 옥시에틸렌기를 가진 것을 사용할 수 있다.

[0075] 상기 경화성 조성물에 쓰이는 경화성 화합물의 옥시에틸렌기 수의 최대값에 대해서는 정해진 한계가 없지만, 복합막에 사용되는 조건 하에서 폴리옥시에틸렌 사슬의 결정화를 가능한 한 막아야 하는데, 이는 결정화된 형태에서는 복합막을 통과하는 기체 유량 속도가 심각하게 떨어지게 되기 때문이다.

[0076] 고온 용도(예를 들어 연도 가스(flu gas)나 수증기의 분리)에서는 실온 또는 그 아래 온도에서 결정화하는 매트릭스를 지닌 분별층을 유량 속도에 대한 부정적 효과 없이 사용할 수 있는데, 이는 복합막의 작동 온도가 분별층 속의 상기 폴리옥시에틸렌 사슬의 결정화 온도보다 높기 때문이다.

[0077] 옥시에틸렌 작용기를 다량으로 함유하는 경화성 화합물로부터 얻은 분별층에서 원하지 않는 결정화의 가능성은 상기 경화성 조성물 속에 옥시에틸렌기를 가지지 않는 경화성 조성물을 하나 이상 포함시킴으로써 줄일 수 있다.

[0078] 상기 경화성 조성물 속에 옥시에틸렌기가 없는 경화성 화합물이 존재하면 물론 분별층의 옥시에틸렌기 함량은 내려가고 만약 그 함량이 너무 낮으면 극성 기체와 비극성 기체를 분별층이 분리하는데 악영향을 끼칠 수 있다. 만약 극성 기체와 비극성 기체를 분리하려는 의도가 아니라면 아무런 문제가 없지만, 극성/비극성 기체의 분리가 목적이라면 복합막의 유연성과 극성과 비극성 기체 사이의 높은 선택성을 얻으려는 두 가지 목표의 균형을 잡아야 한다.

[0079] 바람직하게는 상기 경화성 조성물 속 비휘발성 성분(대개 성분 (i), (ii), (iii)과 (v))의 총 중량의 적어도 70 중량%를 차지하는데, 성분 (iv)도 또한 옥시에틸렌 작용기가 풍부한 화합물을 포함할 수 있다. 이 때 바람직한 최대값은 비휘발성 성분 총 중량의 96 중량%이다.

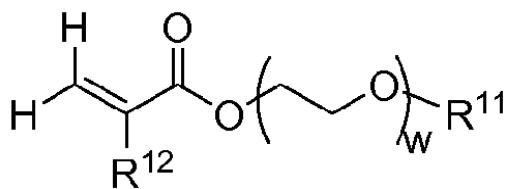
[0080] 상기 경화성 조성물 속에 옥시에틸렌기가 없는 경화성 화합물이 존재하면 공기 성분 분리와 탄화수소 분리 등의 분야에서 특히 유용할 수 있는데, 예를 들어 디비닐-폴리디메틸실록산과 같은 가교성 실리콘 고분자가 상기 경화성 조성물의 성분으로 쓸모 있을 수 있다.

[0081] 상기 경화성 화합물이나 단일 작용기 화합물에 존재할 수 있는 옥시에틸렌기는 선택적으로 연속적으로 이어진 사슬 또는 불연속적으로 이어진 사슬을 포함할 수 있다. 연속적으로 이어진 사슬의 바람직한 예는 화학식 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 인데 이 때 n 은 5 내지 500이다. 불연속적으로 이어진 사슬의 바람직한 예는 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-q}-\text{R}-$ $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-$ 인데 이 때 q 는 1 내지 $n-1$ 이고, n 은 5 내지 500이며, R 은 $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_x-$ 이고, 여기서 x 는 2보다 크고(예를 들어 x 는 3에서 6), $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (비스페놀 A) 또는 $-(\text{C}=\text{O})-$ 이다.

[0082] 상기 경화성 조성물 속 옥시에틸렌기의 중량%는 실시예에 도시한 대로 계산할 수 있다.

[0083] 적절한 단일 작용기 화합물의 예에는 아크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시에틸, 모노아크릴산 폴리에틸렌글리콜, 모노메타크릴산 폴리에틸렌글리콜, 아크릴산히드록시프로필, 메타크릴산히드록시프로필, 모노아크릴산 폴리프로필렌글리콜, 모노메타크릴산 폴리프로필렌글리콜, 아크릴산2-메톡시에틸, 아크릴산2-페녹시에틸, 메타크릴산2-페녹시에틸 및 이들의 조합이 포함된다.

[0084] 단일 작용기 화합물의 추가적 예는 아래 구조를 가지는 것인데, 여기서 w 는 1 내지 100이고 R^{11} 은 H 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 알킬기 또는 방향족기 또는 알콕시기나 에스테르기이고, R^{12} 는 H 나 메틸기이다.



[0085]

적절한 이작용기 화합물의 예에는 디아크릴산폴리(에틸렌글리콜), 폴리(에틸렌글리콜) 디비닐에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디알릴에테르, 디아크릴산 비스페놀 A 에톡시화물(Bisphenol A ethoxylate diacrylate), 디아크릴산 네오펜틸글리콜 에톡시화물, 디아크릴산 프로판디올 에톡시화물, 디아크릴산 부탄디올 에톡시화물, 디아크릴산 헥산디올 에톡시화물, 디아크릴산 폴리(에틸렌글리콜-co-프로필렌글리콜), 디아크릴산 폴리(에틸렌글리콜)-블록-폴리(프로필렌글리콜)-블록-폴리(에틸렌글리콜), 폴리에틸렌글리콜과 다른 구조 단위의 공중합체, 예를 들어 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리술폰의 공중합체의 디아크릴산화물 및 이들의 조합이 포함된다.

[0087]

적절한 다작용기 화합물의 예에는 트리아크릴산 글리세롤 에톡시화물, 트리아크릴산 트리메틸올프로판 에톡시화물, 트리아크릴산 트리메틸올프로판 에톡시화물, 테트라아크릴산 펜타에리트리톨 에톡시화물, 테트라아크릴산 디트리메틸올프로판 에톡시화물, 헥사아크릴산 디펜타에리트리톨 에톡시화물 및 이들의 조합이 포함된다.

[0088]

상기 조성물은 모든 적절한 수단을 써서 경화할 수 있다. 바람직하게는 이 조성물이 방사 경화성(radiation curable) 조성물이고 그 경화는 빛의 조사에 의하여 일어난다. 본 실시 형태에서는 이 조사가 상기 조성물의 중합을 일으킬 수 있는 파장과 강도를 제공할 수 있는 방사원이라면 어떠한 광원이라도 무방하다. 예를 들어 전자빔, 자외선, 가시광선, 적외선 복사를 조성물의 경화에 쓸 수 있는데, 이 중 적절한 복사는 조성물에 맞게 고르면 된다. 자외선 경화에는 수은 아크 램프가 특히 효과적이지만 발광 다이오드를 쓸 수도 있다.

[0089]

이 조성물의 경화는 조성물을 상기 다공성 지지층에 도포하고나서 바람직하게는 7초 이내, 더 바람직하게는 5초 이내, 가장 바람직하게는 3초 이내에 일어난다.

[0090]

바람직하게는 이 조성물이 방사 경화성 조성물이고 경화는 이 조성물을 30초 미만, 더 바람직하게는 10초 미만, 예를 들어 5초 미만 동안 조사하여 이루어진다. 이렇게 하면 방사 경화된 분별층을 낳는다.

[0091]

경화와 중합이라는 용어들은 본 명세서에서 서로 바꿔 쓰일 수 있다.

[0092]

적외선 복사에 의한 경화는 열경화로 알려져 있다. 이 경화에서는 적외선 복사를 이용하고, 조성물이 바람직하게는 에틸렌성 불포화 작용기를 가지는 단량체와 하나 이상의 열 반응성 자유 라디칼 개시제를 포함하는데, 이 개시제는 상기 경화성 조성물의 경화성 화합물 100 중량부당 0.01 내지 5 중량부로 포함되는 것이 전형적이다.

[0093]

열 반응성 자유 라디칼 개시제의 예에는 유기 과산화물, 예를 들어 과산화에틸 및/또는 과산화벤질, 히드로과산화물, 예를 들어 히드로과산화메틸, 아실로인, 예를 들어 벤조인, 일부 아조 화합물, 예를 들어 α, α' -아조비스이소부티로니트릴 및/또는 γ, γ' -아조비스(γ -시아노발레르산), 과황화물, 과산화아세트산화물, 예를 들어 과산화옥살산디메틸 및/또는 과산화옥살산디(3급부틸), 이황화물, 예를 들어 이황화디메틸티우람(dimethyl thiuram disulfide)과 케톤 과산화물, 예를 들어 메틸에틸케톤 과산화물이 포함된다. 약 30°C 내지 약 150°C의 온도 범위가 일반적으로 적외선 경화에 쓰인다. 약 40°C 내지 약 110°C의 온도 범위가 더욱 자주 쓰인다.

[0094]

바람직하게는 경화에 자외선을 사용한다. 예를 들어 적절한 파장대에는 UV-A(400에서 320 nm 초파), UV-B(320에서 280 nm 초파), UV-C(280에서 200 nm)가 있는데, 이 파장이 상기 조성물 속 어느 광 개시제의 흡수 파장과 부응하여야 한다는 전제 조건이 있다.

[0095]

적절한 자외선원에는 수은 아크등, 탄소 아크등, 저압 수은 램프, 중간 압력 수은 램프, 고압 수은 램프, 스월 유동(swirlflow) 플라스마 아크등, 할로겐화금속 램프, 제논 램프, 텅스텐 램프, 할로겐 램프, 레이저와 자외선 방출 다이오드가 있다. 특히 바람직한 것은 중간 압력 또는 고압 수은 증기 형태의 자외선 방출 램프이다. 나아가 할로겐화금속 등의 첨가제가 있어서 램프의 방출 스펙트럼을 변경할 수 있다. 대부분의 경우 방출 극대값이 200에서 450 nm인 램프가 특히 적당하다.

[0096]

조사원의 에너지 출력은 바람직하게는 20 내지 1000 W/cm, 더 바람직하게는 40 내지 500 W/cm이지만 원하는 노출량을 실현할 수 있는 한 더 크거나 작은 출력도 상관 없다. 노출 강도는 분별층의 최종 구조에 영향을 미치는 경화의 정도를 제어하는데 쓰일 수 있는 파라미터 중 하나이다. 바람직하게는 이 노출량이 고에너지 자외선

복사계(radiometer)(EIT-Instrument Markets사의 UV Power Puck(상표))가 정의하는 UV-B 영역에서 적어도 40 mJ/cm^2 , 더 바람직하게는 40 내지 600 mJ/cm^2 , 가장 바람직하게는 70 내지 220 mJ/cm^2 이다. 노출 시간은 자유로이 정할 수 있지만 바람직하게는 짧고 전형적으로는 2초 미만이다.

[0097] 고속 피복시 원하는 노출량에 이르려면 자외선 램프를 한 개보다 많이 써서 상기 경화성 조성물이 자외선 램프 둘 이상에 노출되도록 하여야 할 수도 있다. 둘 이상의 램프를 사용할 때 모든 램프가 같은 노출량이거나 각 램프의 설정이 다를 수도 있다. 예를 들어 제1 램프는 제2 램프 또는 후속 램프보다 고노출량으로 하거나, 제1 램프의 노출 강도가 낮을 수도 있다.

[0098] 광 개시제를 상기 경화성 조성물에 포함시킬 수 있는데, 경화에 자외선이나 가시광선 복사를 이용하는 경우는 대개 필요하다. 적절한 광 개시제는 이 분야에 라디칼형, 양이온형 또는 음이온형 광 개시제로 알려진 것들이다.

[0099] 라디칼 I형 광 개시제는 WO 2007/018425의 14쪽 23째 줄에서 15쪽 26째 줄까지에서 개시하고 있고, 이 문헌은 본 명세서에 참고 문헌으로 포함된다.

[0100] 라디칼 II형 광 개시제는 WO 2007/018425의 15쪽 27째 줄에서 16쪽 27째 줄까지에서 개시하고 있고, 이 문헌은 본 명세서에 참고 문헌으로 포함된다.

[0101] 아크릴레이트, 디아크릴레이트와 폴리아크릴레이트에 대해서는 라디칼 I형 광 개시제가 바람직하다. 특히 알파-히드록시알킬페논류, 예를 들어 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-(4-삼급부틸)페닐 프로판-1-온, 2-히드록시-[4'-(2-히드록시프로포시)페닐]-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시사이클로헥실페닐케톤과 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판온], 알파-아미노알킬페논류, 알파-술폰일알킬페논류 및 아실포스핀 산화물류, 예를 들어, 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀 산화물, 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스파네이트와 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 산화물이 바람직하다.

[0102] 바람직하게는 광 개시제의 성분 (i)+(ii)+(iii)에 대한 비율이 중량 기준으로 0.0001, 0.2와 1, 더 바람직하게는 0.001, 0.1과 1이다.

[0103] 광 개시제의 사용량을 최소화하는 것이 바람직한데, 다른 말로 하자면 경화 단계가 끝났을 때 모든 광 개시제는 반응한 것이 바람직하다. 한 종류의 광 개시제를 사용할 수도 있지만 여러 가지 다른 종류의 광 개시제를 조합하여 쓸 수도 있다. 양이온성 광 개시제는 화합물 중 에폭시, 옥세탄 또는 기타 고리 열림 반응성 헤테로고리 작용기나 비닐에테르 작용기를 아무 것이라도 가지고 있으면 매우 적절하다. 바람직한 양이온성 광 개시제는 헥사플루오로비소산 이온, 헥사플루오르화안티몬(V) 이온, 헥사플루오르화인 이온과 테트라플루오로붕산 이온 등의 비친핵성 음이온의 유기 염이다. 시중에서 구입할 수 있는 예로는 UVI-6974, UVI-6970, UVI-6990(유니온 카바이드사 제조), CD-1010, CD-1011, CD-1012(Sartomer Corp.에서 제조), Adekaoptomer SP-150, SP-151, SP-170, SP-171(Asahi Denka Kogyo Co에서 제조), Irgacure(상표) 250와 Irgacure 261(Ciba Specialty Chemicals Corp.), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064(Nippon Soda Co., Ltd.), DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103, TPS-103, MDS-103, MPM 03과 BBM 03(Midori Chemical Co., Ltd.)가 있다. 전술한 양이온성 광 개시제는 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 가장 바람직한 양이온성 광 개시제는 트리아릴술포늄 헥사플루오로안티몬산, 예를 들어 UVI-6947(유니온카바이드사)이다.

[0104] 경화에 자외선을 쓸 때 자외선 광원은 여러 가지 파장대에서 선택할 수 있다. 자외선 광원과 광 개시제의 조합은 충분한 복사광이 분별층 깊숙이 관통하여 광 개시제를 활성화하도록 최적화할 수 있다. 이 전형적인 예로는 Fusion UV Systems사에서 공급하는 출력이 600 W/인치(240 W/cm)인 H-전구(H-bulb)로서 방출 극대값이 220 nm, 255 nm, 300 nm, 310 nm, 365 nm, 405 nm, 435 nm, 55 nm와 580 nm 부근이다. 이를 대체할 수 있는 것으로는 다른 방출 스펙트럼을 가지는 V-전구와 D-전구가 있다. 바람직하게는 사용하는 자외선의 파장이 광 개시제의 흡수 영역에 부합하도록 자외선 광원과 광 개시제를 선택한다. 광 개시제와 광원 중에서 최적의 조합을 선택할 수 있다. 여러 가지 종류의 광 개시제를 적용하면 같은 세기의 광 조사로도 더 두꺼운 층을 경화시킬 수 있다.

[0105] 상기 경화성 조성물에 광 개시제를 포함시키지 않을 경우는 이 조성물을 전자빔 노출, 예를 50에서 300 keV의 노출로 유리하게 경화할 수 있다. 경화는 또한 플라스마나 코로나 노출로도 이루어질 수 있다.

[0106] 경화 속도는 상기 경화성 조성물에 아민 상승제(synergist)를 포함시켜 높일 수 있다. 아민 상승제는 반응성을 높이고 산소 억제를 늦춘다고 알려져 있다. 적절한 아민 상승제는 예를 들어 트리에틸아민, 메틸디에탄올아민,

트리에탄올아민 등의 자유 알킬 아민, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 4-디메틸아미노벤조산에틸 등의 방향족 아민 및 폴리알릴아민과 그 유도체 등의 고분자 아민이 있다. 에틸렌성 불포화 아민(예를 들어 (메트)아크릴화 아민)과 같은 경화성 아민 상승제가 바람직한데, 이는 이들을 사용하면 경화에 의하여 분별층의 일부가 되기 때문에 냄새가 덜 나기 때문이다. 아민 상승제의 양은 상기 조성물의 중합성 화합물 중량 기준으로 0.1~10 중량%인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.3~3 중량%이다.

[0107] 희망하는 경우 하나의 계면활성제나 계면활성제들의 조합을 상기 조성물에서 습윤제로서 또는 표면장력을 조절하기 위하여 포함할 수 있다. 시중에서 입수할 수 있는 계면활성제를 사용할 있는데, 예를 들어 방사 경화성 계면활성제가 있다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 계면활성제에는 비이온성 계면활성제, 이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제와 이들의 조합이 포함된다.

[0108] 바람직한 계면활성제는 WO 2007/018425의 20쪽 15째 줄에서 22쪽 6째 줄까지에서 개시하고 있고, 이 문헌은 본 명세서에 참고 문헌으로 포함된다. 플루오르화 계면활성제가 특히 바람직한데, 특히 Zonyl FSN(등록상표, E.I 듀퐁사 제조)가 있다.

[0109] 기체의 투과성은 분별층의 팽창성과 가소성에 영향을 끂는다. 가소성에 의하여 화합물들이 막을 통과하여 가소제로 작용한다. 습기 찬 환경에서는 물(수증기)이 막을 팽윤시킬 수 있지만 탄화수소 화합물, 알코올 등 기체 흐름 속의 불순물도 기여할 수 있다. 너무 많은 팽창/가소성은 비극성 기체에 대한 극성 기체의 선택성을 떨어뜨릴 수 있고, 막을 파괴할 수도 있다. 팽창 정도는 가교성 화합물의 종류와 비율, 가교의 정도(노출량, 광 개시제의 종류와 분량) 및 다른 성분들(예를 들어 사슬 전달제, 상승제)로 조절할 수 있다. 한 실시 형태에서는 적어도 두 가지 조성물을 다공성 지지층에 (동시에 또는 순차적으로) 피복한다. 따라서 이 피복은 한 차례보다 더 많이 이루어질 수 있고, 각 피복 단계 사이에 경화를 할 수도 않을 수도 있다. 이 결과 적어도 하나의 표층(top layer)과 적어도 하나의 바닥층(bottom layer)을 가지고, 바닥층이 표층보다 다공성 지지체에 가까운 복합막을 형성한다. 이 실시 형태에서는 상기 표층과 바닥층이 혹은 이들을 개재하는 다른 층과 더불어 분별층을 이루고 다공성 지지체는 이 복합막에 강도를 부여한다.

[0110] 본 발명의 조성물은 선택적으로 하나 이상의 티올 작용기를 가지는 중합성 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 사슬 전달제로 작용할 수 있는데, 사슬 전달제는 산소 억제에 덜 민감하고 전달제를 사용하면 비교적 고른 고분자 사슬 길이와 가교 밀도를 얻는다고 알려져 있다. 티올 화합물의 예에는 메르캅토아세트산, 메르캅토프로피온산, 메르캅토프로피온산알킬, 술폰산메르캅토프로필, 에틸디티오카르보나토-S-술포프로필 에스테르, 디메르캅토프로판술폰산, 메르캅토벤즈이미다졸술폰산이 포함된다. 바람직한 티올 화합물은 메르캅토에탄올, 메르캅토에틸에테르, 메르캅토벤즈이미다졸, 디티오아세트산에틸, 부탄티올과 에틸렌디옥시디에탄티올이 포함된다. 최적량은 조성물에 사용된 성분과 사슬 전달제의 종류(반응성)과 조사량에 크게 좌우된다. 따라서 최적량은 매 경우마다 달리 결정하는 것이 일반적이다. 다량의 사슬 전달제를 사용하면 부착성 문제가 생길 수 있다는 것을 발견하였다. 다층 분별층을 제조할 때 사슬 전달체는 표면 구조에 대한 영향력이 가장 클 것으로 예상되는 표층에 있는 것이 바람직하다. 다량의 사슬 전달제를 사용하면 가교 반응 속도를 너무 늦춰서 중합이 완료되지 않고 여전히 젖어 있는 분별층을 낳을 수 있다. 바람직하게는 이 사슬 전달제가 중합성 화합물 1 g 당 0.001 내지 1.0 mmol의 양으로 존재한다. 대부분의 화합물에서 바람직한 범위는 중합성 화합물 1 g 당 0.005 내지 0.1 mmol일 것이다. 만일 분별층이 한 층보다 더 많은 층으로 이루어진 때는 이 범위가 상기 사슬 전달제를 함유하는 층 또는 층들에 적용된다.

[0111] 다른 첨가제를 본 조성물에 포함시킬 수도 있는데, 여기에는 폴리(알킬렌 글리콜), 글리세롤에테르, T_g 가 낮은 고분자 격자(polymer lattice) 등의 가소제 및 하나 이상의 통상적인 첨가제, 예를 들어 산, pH 조정제, 보존제, 점도 개선제, 안정제, 분산제, 억제제, 소포제, 유기/무기 염류, 음이온성, 양이온성, 비이온성 및/또는 양쪽성 계면활성제 등을 본 발명의 목적에 맞게 포함시킬 수 있다.

[0112] 점도 개선제의 예에는 자유산 또는 염 형태의 폴리(메트)아크릴산, 폴리(에틸렌옥사이드)와 폴리(프로필렌옥사이드) 등의 폴리(알킬렌옥사이드), 폴리비닐알코올, 폴리비닐파롤리돈, 폴리(메트)아크릴산알킬, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드 및 이들의 공중합체가 포함된다. 점도 개선제의 바람직한 분자량은 10 kD에서 20000 kD, 바람직하게는 100 kD에서 10000 kD, 예를 들어 약 1000 kD 또는 약 8000 kD이다. 상기 점도 개선제의 바람직한 농도는 조성물의 나머지 성분들의 총 중량 기준으로 0.01 중량%에서 10 중량%, 더 바람직하게는 0.02 중량%에서 5 중량%, 특히 0.03 중량%에서 2 중량%이다.

[0113] 다른 실시 형태에서 상기 경화성 조성물은 점도 개선제를 가지지 않는다(예를 들어 결합제와 고분자량 가교성 화합물을 가지지 않는다). 이 실시 형태에서는 상기 비활성 액체와 경화성 조성물 양쪽의 점도가 낮고, 바람직

하게는 제조 방법 수행시 여러 가지 액체를 상기 지지체에 도포할 때 확실히 난류가 없거나 거의 없도록 조치한다.

[0114] 분별층의 옥시에틸렌기 함량이 적어도 60 중량%인 한, 전술한 첨가제(광 개시제, 아민 상승제, 계면활성제, 사슬 전달제, 가소제, 통상적인 첨가제)를 이 분야 당업자가 아는 범위에서 고를 수 있고, 이를 본 발명 조성물의 성분과 원하는 특성에 따라 조성물 중량의 바람직하게는 0 내지 20 중량%로 첨가할 수 있다. 전술한 성분 중 어느 것이라도 단독으로 또는 조합하여 쓸 수 있다. 첨가제를 물 속에 용해시키거나 분산하거나 고분자에 분산하거나 유탁액으로 하거나 유적(油滴)으로 전환하여 첨가할 수도 있다.

[0115] 본 발명의 공정은 원할 경우 추가 단계를 포함할 수 있는데, 예를 들어, 복합막의 세척 및/또는 건조와 다공성 지지체에서의 비활성 용매 제거, 예를 들어 증발로 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0116] 고강도 자외선을 사용하여 경화하면 상당량의 열이 생성된다. 따라서 과도한 가열을 막기 위하여 냉각용 공기 를 램프 및/또는 다공성 지지체/복합막에 가할 수 있다. 이렇게 하여도 상당한 양의 적외선이 자외선빔과 함께 조사된다. 한 실시 형태에서는 적외선 반사성의 석영판으로 여과한 자외선으로 경화를 수행한다.

[0117] 본 발명의 또 다른 측면에서는 표적 기체(target gas)를 함유하는 투입 기체(feed gas)를 상기 표적 기체가 풍부한 기체 스트림과 상기 표적 기체가 고갈된 기체 스트림으로 분리하기 위한 기체 분리 모듈을 제공하는데, 이 모듈은 하우징과 본 발명에 따른 복합막을 갖추고 있는 하나 이상의 카트리지를 포함한다.

[0118] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에서는 본 발명에 따른 복합막을 갖추고 있는 카트리지를 제공한다.

[0119] 상기 복합막(혹은 기체 분리 요소라고 이하 언급할 수도 있음)은 바람직하게는 튜브 형태 또는 더 바람직하게 판상이다. 튜브 형태의 복합막은 때때로 중공 섬유형이라고 불린다. 판상막은 예를 들어 나선 권취형, 평막형(Plate and Frame)과 봉지형(envelope) 카트리지에 적합하다.

[0120] 선호되는 기체 분리용 모듈은 본 발명의 복합막이 나선 권취 카트리지 형태로 나선으로 말려 있는 막을 포함한다. 이러한 나선 권취형 카트리지는 스페이서와 비투과성 외부 지지층을 더 포함하는 것이 바람직한데, 상기 스페이서는 복합막의 양면에, 상기 막과 비투과성 지지층의 사이에 자리잡음으로써 막의 한쪽 면에서는 투입물 통로(feed channel)를, 다른 쪽 면에서는 투과물 통로(permeate channel)의 경계를 짓는데, 이 때 상기 분리막, 스페이서와 비투과성 외부 지지층은 코어를 따라 나선으로 말려 있다.

[0121] 상기 스페이서는 상기 기체 통로에서 난류 형성을 복돋기 위하여 플라스틱 메쉬 또는 플라스틱 그물로 만드는 것이 전형적이지만 꼭 그래야 하는 것은 아니다. 나선 권취형 카트리지의 제조에서는 스페이서의 선택에 주의하여야 한다. 너무 촘촘한 메쉬를 사용하면 상기 투입물 통로나 투과물 통로에서 압력 강하가 생겨 카트리지 사용 중에 분리 성능을 악화할 수 있다. 마찬가지로 스페이서가 좁으면 상기 복합막 표면 부근에 농도차 편극(concentration polarization)을 일으키는 정체된 경계층(stagnant boundary layer)의 형성을 촉진할 수 있다. 비슷한 문제가 평막형 카트리지의 제조에 영향을 끼친다.

[0122] 메쉬 스페이서를 갖추고 있는 나선 권취형 카트리지에서 스페이서는 복합막을 지지하고 상기 투입물과 투과물 통로를 열어 놓은 채로 둘 수 있도록 충분히 튼튼하고 상기 통로에서 압력 강하와 농도차 편극 문제를 제한할 수 있게 충분히 열려 있는 것이 바람직하다.

[0123] 나선 권취형 카트리지의 제조에 관한 더 자세한 내용은 미국 특허 3,417,870과 4,746,430 그리고 5,096,584에서 찾을 수 있다.

[0124] 이 카트리지로서 투과물 측에 쓸기 가스(sweep gas)를 사용하여 기체를 분리할 경우 상기 카트리지에는 또한 복합막의 투과물 쪽에 상기 쓸기 가스를 카트리지 속으로 통과시킬 수 있는 투입구를 두는 것이 바람직하다.

[0125] 중공 섬유 카트리지는 보통 스페이서를 요하지 않는데, 왜냐하면 복합막은 포팅용 화합물(potting compound)에 의하여 열려 있는 형태를 유지하기 때문이다.

[0126] 이 중공 섬유 형태의 기체 분리 카트리지에 관하여 설명하면, 이 기체 분리 카트리지는

[0127] (a) 복합막으로 이루어진 벽과 하나 이상의 기체 출구를 갖춘 튜브형 기체 분리 요소;

[0128] (b) 외벽과 하나 이상의 기체 출구를 갖추고 있고, 상기 기체 분리 요소를 수용하는 하우징(housing);

[0129] (c) 상기 분리 요소벽과 상기 하우징의 외벽 사이의 빈 공간;

[0130] (d) 투입 기체를 상기 튜브형 기체 분리 요소나 상기 빈 공간 중 어느 하나에 도입하기 위한 하나 이상의 투입

구;를 포함하는 것이 바람직하고, 이 때

[0131] (i) 상기 복합막은 본 발명의 첫번째 측면에서 정의한 것이며,

[0132] (ii) 상기 카트리지는 상기 표적 기체가 상기 튜브형 기체 분리 요소의 내부와 상기 빈 공간의 사이에서 움직일 수 있는 실질적으로 유일한 방법이 상기 복합막의 벽을 통하는 경로가 되도록 제조된다.

[0133] 이러한 바람직한 중공 섬유형 기체 분리 카트리지에서 상기 표적 기체를 함유하는 상기 투입 기체는 상기 튜브형 기체 분리 요소나 상기 하우징의 빈 공간 중 어느 하나로 도입될 수 있다.

[0134] 따라서 첫째 실시 형태에서는 상기 표적 기체를 함유하는 이 투입 기체를 상기 튜브형 기체 분리 요소의 하나 이상의 투입구를 통하여 가까운 쪽 말단으로 끌어 들인다. 이 투입 기체를 이어서 상기 튜브 속에서 세로 방향으로 통과시키는데, 이 때 상기 표적 기체는 투입 기체 속의 다른 기체들보다 더 쉽게 상기 선택적인 복합막을 투과한다. 표적 기체가 고갈된 기체 스트림을 이어서 상기 튜브형 기체 분리 요소의 먼 쪽 말단의 출구를 통하여 상기 카트리지에서 배출할 수 있다. 계속하여 표적 기체가 농축된 기체 스트림을 상기 하우징의 먼 쪽 말단의 출구를 통하여 상기 카트리지에서 배출할 수 있다.

[0135] 둘째 실시 형태에서는 상기 표적 기체를 함유하는 상기 하우징의 가까운 쪽 말단 속으로 상기 하나 이상의 투입 구를 통하여 끌어 들인다. 이 투입 기체를 이어서 상기 하우징 속에서 세로 방향으로 통과시키는데, 이 때 상기 표적 기체는 투입 기체 속의 다른 기체들보다 더 쉽게 상기 선택적인 복합막을 투과한다. 표적 기체가 고갈된 기체 스트림을 이어서 상기 하우징의 먼 쪽 말단의 출구를 통하여 상기 카트리지에서 배출할 수 있다. 계속하여 표적 기체가 농축된 기체 스트림을 상기 튜브형 기체 분리 요소의 먼 쪽 말단의 출구를 통하여 상기 카트리지에서 배출할 수 있다.

[0136] 상기 튜브형 기체 분리 요소와 상기 빈 공간 사이를 이동하는 기체의 바람직하게는 적어도 95%, 더 바람직하게는 전부가 상기 복합막의 벽을 통하여 이동한다.

[0137] 따라서 바람직한 카트리지의 모양에는 평막형(plate-and-frame), 나선 권취형, 중공 섬유형, 튜브형과 봉지형(envelope type)이 포함된다. 카트리지 모양에 관한 더 자세한 정보는 S. P. Nunes와 K. V. Peinemann 편집 "Membrane Technology in the Chemical Industry" 76~78쪽과 101~103쪽 그리고 R. Baker 편집의 "Membrane Technology and Applications"(제2판) 139~155쪽에서 찾을 수 있다.

[0138] 본 명세서에서는 기체 분리, 특히 극성과 비극성 기체의 분리에 있어서 본 발명 복합막의 유용성을 강조하지만, 상기 복합막을 또한 다른 용도, 예를 들어 제강업에서 철 광석의 직접 환원을 위한 환원성 기체를 제공하거나 유기 용매의 탈수(예를 들어 에탄올 탈수), 투과 증발과 증기 분리에도 사용할 수 있다.

[0139] 본 발명의 복합막은 희망할 경우 기타 막과 함께 쓰이거나 다른 기체 분리 방법, 예를 들어 용매 흡수(Selexol, Rectisol, Sulfinol, Benifield 등), 아민 흡수(예를 들어 DEA, MDEA), 압력 순환식 흡착(pressure swing adsorption) 등의 물리 흡착 및 냉동 방법(cryogenic method)과 함께 쓰일 수 있다. 이 복합막은 표적 기체를 함유하는 투입 기체를 상기 표적 기체가 풍부한 기체 스트림과 상기 표적 기체가 고갈된 기체 스트림으로 분리하는데 특히 적합하다. 예를 들어, 극성과 비극성 기체를 포함하는 투입 기체를 극성 기체가 풍부한 기체 스트림과 극성 기체가 고갈된 기체 스트림으로 분리할 수 있다. 많은 경우 이 복합막은 상대적으로 비극성 기체, 예를 들어 알кан, H₂, N₂와 수증기에 비하여 극성 기체, 예를 들어 CO₂, H₂S, NH₃, SO_x와 질소 산화물, 특히 NO_x에 대한 투과성이 높다.

[0140] 상기 표적 기체는 예를 들어 본 복합막의 사용자에게 있어서 가치가 있고 이 사용자가 수집하고자 하는 기체일 수 있다. 혹은 이 표적 기체가 원하지 않는 기체, 예를 들어 오염원 또는 온실 가스여서 이 사용자가 환경 보호를 위하여 기체 스트림에서 분리해 내고자 하는 기체일 수 있다. 상기 복합막은 극성 기체의 제거에 의한 천연 가스(메탄이 대부분을 차지하는 혼합물)의 정제, 합성 가스의 정제, 수소 및 연도 가스로부터 이산화탄소의 제거에 특히 유용하다. 연도 가스는 벽난로, 오븐, 가마, 보일러, 연소 기관과 발전 플랜트에서 나오는 것이 전형적인 경우이다. 연도 가스의 조성은 태우는 물질에 달려 있지만 대개 공기에서 유래한 질소(전형적으로 % 보다 더 많음), 연소에서 유래한 이산화탄소(CO₂)와 수증기 및 산소가 대부분이다. 연도 가스는 또한 낮은 퍼센트값으로 입자상 물질, 일산화탄소, 질소산화물과 황산물 등의 오염원을 포함한다. 최근에 CO₂의 분리와 포획은 환경 문제(지구 온난화)와 관련하여 관심을 끌었다.

[0141] 본 발명의 복합막은 다음을 분리하는데 특히 유용하다: CO₂와 N₂를 함유하는 투입 기체를 이 투입 기체보다 CO₂

가 풍부한 기체 스트림과 이 투입 기체보다 CO_2 가 부족한 기체 스트림으로 분리, CO_2 와 CH_4 를 함유하는 투입 기체를 이 투입 기체보다 CO_2 가 풍부한 기체 스트림과 이 투입 기체보다 CO_2 가 부족한 기체 스트림으로 분리, CO_2 와 H_2 를 함유하는 투입 기체를 이 투입 기체보다 CO_2 가 풍부한 기체 스트림과 이 투입 기체보다 CO_2 가 부족한 기체 스트림으로 분리, H_2S 와 CH_4 를 함유하는 투입 기체를 이 투입 기체보다 H_2S 가 풍부한 기체 스트림과 이 투입 기체보다 H_2S 가 부족한 기체 스트림으로 분리, H_2S 와 H_2 를 함유하는 투입 기체를 이 투입 기체보다 H_2S 가 풍부한 기체 스트림과 이 투입 기체보다 H_2S 가 부족한 기체 스트림으로 분리.

[0142] 바람직하게는 이 복합막의 CO_2/CH_4 선택성($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$)이 10보다 크다. 바람직하게는 이 선택성을 상기 복합막을 부피비로 $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ 가 50:50인 혼합물에 투입 압력 2000 kPa로 노출시키는 단계를 포함하는 공정에 의하여 측정한다.

[0143] 바람직하게는 이 복합막의 CO_2/N_2 선택성($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$)이 35보다 크고, 특히 40보다 크다. 바람직하게는 이 선택성을 상기 복합막을 CO_2 와 N_2 에 별도로 투입 압력 2000 kPa씩에 노출시키는 단계를 포함하는 공정에 의하여 측정한다.

[0144] 【실시예】

[0145] 이하 본 발명을 비제한적인 실시예를 통하여 설명하는데, 이 실시예에서 모든 함량부 값과 백분율은 달리 언급하지 않으면 중량 기준이다.

[0146] 실시예 1 내지 6과 비교예 1과 2

[0147] 이하의 실시예는 경화성 조성물을 아래에서 설명하는 다공성 지지층에 도포하여 제조하였다.

[0148] (a) 다공성 지지층

[0149] 아래 실시예의 다공성 지지층을 다음과 같이 약칭한다.

표 1

약칭	설명
GMT-L-6과 GMT-NC-5	독일 GMT Membrantechnik GmbH의 한외여과 폴리아크릴로니트릴 분리막
Versapor	Pal1사의 미세여과 아크릴 공중합체 분리막
Supor200	Pal1사의 미세여과 폴리에테르술폰 분리막
PAN200	Sepro사의 한외여과 폴리아크릴로니트릴 분리막
GR70PP	Alfa Laval사의 한외여과 폴리술폰 분리막

[0151] (b) 경화성 조성물

[0152] 경화성 조성물을 가리킬 때는 아래와 같이 약칭한다(EO는 옥시에틸렌의 약칭이다).

표 2

약칭	설명	분자량 (총)	EO 분자량	EO %
PEG600DA	Aldrich사의 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트	700	574	82.0
CD9038	Sartomer사의 에톡시화(30) 비스페놀 A 디아크릴레이트	1660	1320	79.5%
CD553	Sartomer사의 메톡시화 폴리(에틸렌글리콜)(550) 모노아크릴레이트	636	528	83.0%
AQTWB	스미토모사의 가교된 폴리(옥시알킬렌)인 Aquacalk TWB(상표)			95%*
Additol(상표) HDMAP	Cytec Surface Specialties사의 광개시제			0%
Zonyl(상표) FSN-100	듀폰사의 수용성 비이온성 플루오르화 계면활성제			~60%*

[0154] * 추정값

[0155] 실시예에 사용된 경화성 조성물은 아래 표 3에서 기술한다.

표 3

성분명	EO %	경화성 조성물 A	경화성 조성물 B	경화성 조성물 C	경화성 조성물 D
PEG600DA	82.0	8.5	0	0	0
CD9038	79.5	0	10	8	2
CD553	83.0	0	0	0	6
Aquacalk TWB	95	1.5	0	2	2
Additol HDMAP	0	0.1	0.5	0.5	1
이소프로판올	무관함	4.5	6	6	6
Zonyl FSN-100	60	0.3	0.3	0.3	0.3
물	무관함	85.9	83.2	83.2	82.7
35°C에서의 점도 (mPa · s)		19.1	1.67	20.2	36.5
전체 옥시에틸렌의 중량%		82.5%	75.3%	78.1%	76.5%

[0157] 모든 양은 중량% 단위임.

[0158] 경화성 조성물 A의 옥시에틸렌 함량: EO 함량은 $\{(8.5 \times 0.82) + (1.5 \times 0.95) + (0.1 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 10.4 \times 100\% = 82.5\%$.

[0159] 경화성 조성물 B에서 옥시에틸렌 중량%는 $\{(10 \times 0.795) + (0.5 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 10.8 \times 100\% = 75.3\%$.

[0160] 경화성 조성물 C에서 옥시에틸렌 중량%는 $\{(8 \times 0.795) + (2 \times 0.95) + (0.5 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 10.8 \times 100\% = 78.1\%$.

[0161] 경화성 조성물 D에서 옥시에틸렌 중량%는 $\{(2 \times 0.795) + (6 \times 0.83) + (2 \times 0.95) + (1 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 11.3 \times 100\% = 76.5\%$.

실시예 1

[0163] 다공성 지지층(GM-L-6)의 긴 조각을 합지로 말은 것을 심으로 삼아 웹 형태로 하여 복합막 제조 유닛 속으로 밀어 넣었다(spliced into a roll of laminated paper as guide that was fed as a web through a composite membrane manufacturing unit). 이 웹은 분당 30 m의 속도로 움직였다. 슬라이드비드 코팅기(slide bead coating machine)를 갖추고 있는 조성물 도포 스테이션(application station)에서 그 슬롯 중 하나만을 써서 40°C의 경화성 조성물 A를 상기 움직이는 다공성 지지층에 연속적으로 도포하였다. 이 피복된 지지층을 광 조사원(D-전구를 끼운 Fusion UV Systems사 Light Hammer LH6을 사용, 100% 강도)에 통과시키고 이어서 40°C와 8% 상대 습도의 건조 영역에 통과시켰다. 건조된 이 복합막을 이어서 수집 스테이션(collecting station)에 옮겼다.

[0164] 이렇게 하여 얻은 복합막의 단면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하여 분별층이 1.5 μm 두께인 것을 발견하였다.

실시예 2

[0166] 상기 슬라이드비드 코팅기의 슬롯 두 개를 쓴 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 한 슬롯은 100 μm 두께로 비활성 액체(물)의 하부층(lower layer)을 상기 다공성 지지체에 도포하여 그 공극을 비활성 액체로 채웠고, 다른 슬롯은 15 μm 두께로 경화성 조성물 C의 층을 젓어 있는 상기 다공성 지지체에 도포하였다. 이렇게 하여 얻은 분별층은 그 두께가 0.925 μm 로 나왔다.

실시예 3 내지 6과 비교예 1과 2

[0168] 표 4 둘째 열에서 기술하는 다공성 지지층을 사용하고 경화성 조성물 C 층의 습윤 두께(wet thickness)를 셋째 열에 나타낸 것으로 한 것 외에는 실시예 2를 반복하였다. 이렇게 하여 얻은 분별층의 건조 두께는 넷째 열에

나타내었다.

표 4

번호	다공성 지지층	경화성 조성물 C의 두께	분별층 두께
실시예 3	GMT-L-6	6 μm	0.20 μm
실시예 4	GMT-L-6	4 μm	0.25 μm
실시예 5	GMT-NC-5	15 μm	0.8 μm
실시예 6	PAN200	15 μm	0.8 μm
비교예 1	Versapor	15 μm	형성 안 됨
비교예 2	GR70PP	15 μm	0.9 μm

[0170] 표 4의 설명: Versapor는 CO_2 기체 유량이 $154 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 이다.

[0171] GR70PP는 CO_2 기체 유량이 $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 미만이다.

[0172] 실시예 7 내지 18

[0173] 경화성 조성물 A나 C 대신에 경화성 조성물 B 또는 D를 사용한 것 외에는 실시예 1 내지 6을 반복하였다.

[0174] 시험과 그 결과

[0175] 실시예 1 내지 6과 비교예 1과 2에서 제조한 지지층과 복합막을 아래와 같이 시험하였다.

[0176] (A1) 다공성 지지층의 CO_2 기체 유량 측정

[0177] 조사할 상기 다공성 지지층의 시료를 넓이가 13.8 cm^2 인 Millipore사 분리막 세포(membrane cell) 속에 설치하였다. 실온 공급 압력 2.07 kPa의 CO_2 기체를 상기 다공성 지지체 재료의 한 쪽에 가하고 분리막의 반대쪽으로 스며 나오는 기체의 유속(J_{SCO_2})을 디지털 유량계로 측정하였다. 상기 지지체의 CO_2 기체 유량(Q_{SCO_2})을 2.07 kPa의 공급 압력하에서 다음 식을 써서 $\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 단위로 계산하였다.

$$Q_{\text{SCO}_2} = J_{\text{SCO}_2} / (A \times p)$$

[0179] 이 때, J_{SCO_2} 는 CO_2 의 유속(m^3/s 단위),

[0180] A는 막의 넓이(m^2 단위),

[0181] p는 공급 압력(kPa 단위)이다.

[0182] (A2) CO_2/N_2 선택성의 측정 방법

[0183] 상기 복합막들의 CO_2 기체 유량(Q_{CO_2})과 질소 기체 유량(Q_{N_2})을 (A1)에 기재한 것과 유사한 방법으로, 다만 2000 kPa의 공급 압력하에서 별도 측정하였다.

[0184] 이어서 아래 식으로 선택성($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$)을 계산하였다.

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = Q_{\text{CO}_2} / Q_{\text{N}_2}$$

[0186] (A3) CO_2/CH_4 선택성의 측정 방법

[0187] 투입 기체가 부피비 50:50인 CO_2 와 CH_4 의 혼합물이고 공급 압력이 2000 kPa인 것을 제외하고는 상기 일반적 방법인 (A1)을 따랐다. 이 복합막을 거쳐 스며 나오는 기체를 기체 크로마토그래피로 분석하여 CO_2/CH_4 의 비율을 측정하였다.

[0188] 이어서 아래 식으로 선택성($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$)을 계산하였다.

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = (I_{p\text{CO}_2} \times I_{f\text{CH}_4}) / (I_{p\text{CH}_4} \times I_{f\text{CO}_2})$$

[0190] 이 때, I_{pCO_2} 는 투과물 기체의 CO_2 피크 넓이,

[0191] I_{pCH_4} 는 투과물 기체의 CH_4 피크 넓이,

[0192] I_{fCO_2} 는 투입 기체의 CO_2 피크 넓이,

[0193] I_{fCH_4} 는 투입 기체의 CH_4 피크 넓이이다.

[0194] 이 시험 결과는 아래 표 5와 6에 나타내었다.

표 5

번호	다공성 지지층	다공성 지지층의 CO_2 기체 유량 Q_{sCO_2} ($10^{-5} m^3 / m^2 \cdot s \cdot kPa$)	옥시 에틸렌 작용기 (중량%)	분별층 두께 (μm)	분리막의 CO_2 기체 유량 Q_{CO_2} ($10^{-6} m^3 / m^2 \cdot s \cdot kPa$)	CO_2/N_2 선택성
실시예 1	GMT-L-6	34.5	82.5	1.5	0.32	63
실시예 2	GMT-L-6	34.5	78.1	0.925	0.45	62
실시예 3	GMT-L-6	34.5	78.1	0.20	1.02	51
실시예 4	GMT-L-6	34.5	78.1	0.25	1.29	49
실시예 5	GMT-NC-5	15.8	78.1	0.8	0.34	71
비교예 1	Versapor	154.0	78.1	< 0.1	> 3.0	< 2.0
비교예 2	GR70PP	< 1.5	78.1	0.9	0.003	71

[0196] 표 5로부터 공급 압력 $2.07 kPa$ 하에서 기체 유량이 $154 \times 10^{-5} m^3 (\text{STP}) / m^2 \cdot s \cdot kPa$ 인 다공성 지지체를 갖추고 있는 복합막을 사용한 비교예 1의 CO_2/N_2 선택성이 저조하다는 것을 볼 수 있다. 공급 압력 $2.07 kPa$ 하에서 CO_2 기체 유량이 $1.5 \times 10^{-5} m^3 (\text{STP}) / m^2 \cdot s \cdot kPa$ 미만인 다공성 지지체를 갖추고 있는 복합막을 사용한 비교예 2는 유속(flux rate)이 매우 나빴다. 그러나 본 발명에 따른 복합막은 CO_2/N_2 선택성의 희생 없이도 양호한 유속을 가지고 있었다.

[0197] 상기 실시예 중 일부에 대하여 CO_2/CH_4 혼합 기체 선택성을 혼합 기체 분석법을 써서 측정하였다.

표 6

번호	다공성 지지층	CO_2/CH_4 혼합 기체 선택성
실시예 2	GMT-L-6	14.5
실시예 3	GMT-L-6	10.5
실시예 4	GMT-L-6	12.5
실시예 5	GMT-NC-5	14.3
비교예 1	Versapor	1.2