



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0023971
(43) 공개일자 2018년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 61/36 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01) *B01D 71/46* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 61/362 (2013.01)
B01D 67/0088 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7002786

(22) 출원일자(국제) 2016년07월01일

심사청구일자 **없음**

(85) 번역문제출일자 2018년01월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/040655

(87) 국제공개번호 WO 2017/004496

국제공개일자 2017년01월05일

(30) 우선권주장

62/187,524 2015년07월01일 미국(US)

62/203,657 2015년08월11일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

안드라시츠 마이클 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

시츠 데이비드 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 20 항

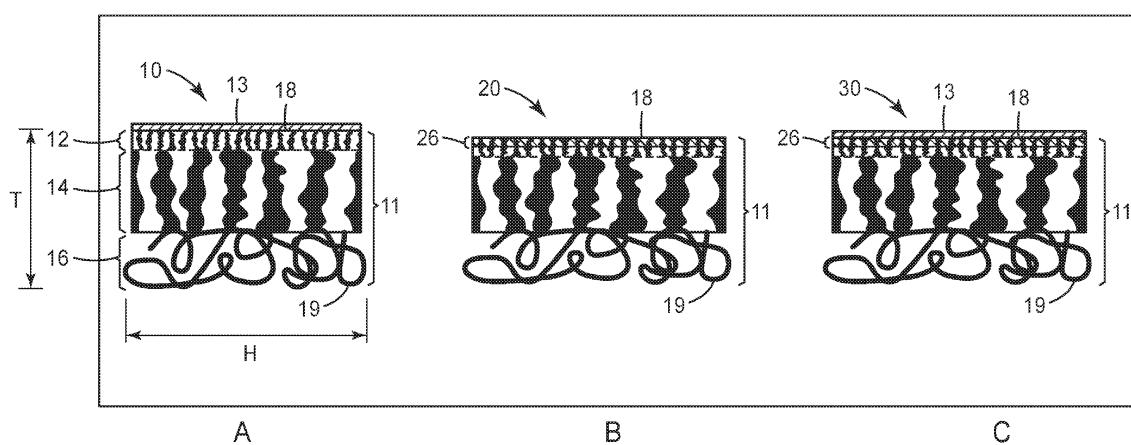
(54) 발명의 명칭 **중합체성 이오노머 분리막 및 사용 방법**

(57) 요약

제1 유체 (예를 들어, 제1 액체) 및 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)를 포함하는 혼합물로부터 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)를 선택적으로 분리하는 (예를 들어, 투과증발시키는) 분리막으로서, 분리막은 고도로 풀루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I)에 따른 반복 펜던트 기를 갖는 중합체성 이오노머를 포함한다:

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



$-O-R_f-[SO_2-N^+(Z^+)-SO_2-R-]_m-[SO_2]_n-Q$

상기 식에서,

R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

R 은 유기 연결기이고;

Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}O^-$ 이고;

Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

x 는 1 내지 4이고;

m 은 0 내지 6이고;

n 은 0 또는 1이되;

단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 한다.

(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2013.01)

B01D 69/10 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

B01D 71/32 (2013.01)

B01D 71/46 (2013.01)

B01D 2323/30 (2013.01)

B01D 2323/345 (2013.01)

B01D 2323/46 (2013.01)

B01D 2325/42 (2013.01)

(72) 발명자

편체부쉬 에릭 에프

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

셔크 라이언 씨

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

제우 진성

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

한슨 에릭 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

데이비드 모세스 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

미즈노 가즈히코

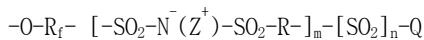
일본 141-8684 도쿄 시나가와구 기타시나가와
6-7-29

명세서

청구범위

청구항 1

제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 공급물 혼합물로부터 제1 액체를 선택적으로 투과증발(pervaporating)시키는 방법으로서, 공급물 혼합물을, 중합체성 이오노머를 포함하는 분리막과 접촉시키는 단계를 포함하며, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):



(상기 식에서,

R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

R 은 유기 연결기이고;

Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}O^-$ 이고;

Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

x 는 1 내지 4이고;

m 은 0 내지 6이고;

n 은 0 또는 1이되;

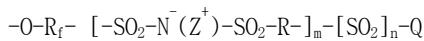
단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 가지며;

중합체성 이오노머는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이되;

단, m 이 0이고 Q 가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 액체는 알코올이고 제2 액체는 가솔린인, 방법.

청구항 2

제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 공급물 혼합물로부터 제1 유체를 선택적으로 분리하기 위한 투과증발 막을 포함하는 카트리지로서, 분리막은 중합체성 이오노머를 포함하고, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):



(상기 식에서,

R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

R 은 유기 연결기이고;

Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}O^-$ 이고;

Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

x 는 1 내지 4이고;

m 은 0 내지 6이고;

n 은 0 또는 1이되;

단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 가지며;

중합체성 이오노머는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이되;

단, m 이 0이고 Q 가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 액체는 알코올이고 제2 액체는 가솔린인, 카트리지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 분리막은 중합체성 이오노머가 배치되는 기재(substrate)를 추가로 포함하는, 방법 또는 카트리지.

청구항 4

제3항에 있어서,

기재는 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재이고;

중합체성 이오노머는 다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 층을 형성하는, 방법 또는 카트리지.

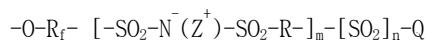
청구항 5

제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 공급물 혼합물로부터 제1 액체를 선택적으로 투과증발시키기 위한 분리막으로서, 복합막은

서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및

다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 층을 형성하는 중합체성 이오노머를 포함하며;

중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):



(상기 식에서,

R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

R 은 유기 연결기이고;

Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}O^-$ 이고;

Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

x 는 1 내지 4이고;

m 은 0 내지 6이고;

n 은 0 또는 1이되;

단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 가지며;

중합체성 이오노머는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이되;

단, m 이 0이고 Q 가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 액체는 알코올이고 제2 액체는 가솔린인, 분리막.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 다공성 기재는 중합체성 다공성 기재인, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
다공성 기재는 나노다공성 층(nanoporous layer)을 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
다공성 기재는 미세다공성 층(microporous layer)을 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 거대다공성 층(macroporous layer)을 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 주 표면들 중 하나로부터 다른 것까지 측정되는 두께가 5 μm 내지 500 μm 의 범위인, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 0.5 나노미터 (nm) 내지 1000 μm 의 범위의 평균 크기를 갖는 기공을 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴-함유 중합체를 추가로 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 13

제12항에 있어서, (메트)아크릴-함유 중합체는 중합체성 이오노머와 혼합되는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 14

제12항에 있어서, (메트)아크릴-함유 중합체 및 중합체성 이오노머는 개별적인 층에 있는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 중합체를 추가로 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 16

제15항에 있어서, 에폭시 중합체는 중합체성 이오노머와 혼합되는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 17

제15항에 있어서, 에폭시 중합체 및 중합체성 이오노머는 개별적인 층에 있는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 중합체성 이오노머와 혼합된 이온성 액체; 또는
- (b) 분리막 상에 배치된 무정형 불소화합물계 필름

중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 19

제18항에 있어서, 무정형 불소화합물계 필름은 플라즈마-침착된 불소화합물계 필름인, 방법, 카트리지 또는 막.

청구항 20

제18항에 있어서, 무정형 불소화합물계 필름은 100°C 이상의 Tg를 갖는 무정형 유리질 퍼플루오로중합체를 포함하는, 방법, 카트리지 또는 막.

발명의 설명

배경기술

[0001] 분리막이 공지되어 있지만, 효과적인 복합막이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

[0002] 본 발명은 분리막 (예를 들어, 복합막) 및 분리 기술에서의 그러한 막의 사용 방법을 제공한다. 일반적으로, 분리막은 중합체성 이오노머를 포함하고, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식:

[0003] $-O-R_f-[SO_2-N(Z^+)-SO_2-R]_m-[SO_2]_n-Q$

[0004] (상기 식에서,

[0005] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

[0006] R 은 유기 연결기이고;

[0007] Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

[0008] Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}^-$ 이고;

[0009] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

[0010] x 는 1 내지 4이고;

[0011] m 은 0 내지 6이고;

[0012] n 은 0 또는 1이되;

[0013] 단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 갖는다.

[0014] 소정 실시 형태에서, 분리막은, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재(substrate) (즉, 하나 이상의 층을 포함할 수 있는 지지 기재); 및 다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 층을 형성하는 중합체성 이오노머를 포함하는 복합막일 수 있다.

[0015] 소정 실시 형태에서, 층은 연속 층이다. 소정 실시 형태에서, 복합막은 비대칭 복합막이다. 비대칭인 복합막의 경우, 제1 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양은 제2 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양보다 많다.

[0016] 그러한 막은 제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 혼합물로부터 제1 액체를 선택적으로 투과증발(pervaporating)시키는 데 특히 유용한데, 이는 일반적으로 중합체성 이오노머는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이기 때문이다.

[0017] 본 발명의 분리막은 플렉스-연료(flex-fuel) 엔진과 같은 시스템의 부품일 수 있는 카트리지에 포함될 수 있다.

[0018] 본 발명은 또한 방법을 제공한다. 예를 들어, 본 발명은 제1 액체 (예를 들어, 에탄올)와 제2 액체 (예를 들어, 가솔린)의 혼합물로부터 제1 액체 (예를 들어, 에탄올)를 투과증발시켜 분리하는 방법을 제공하며, 이 방법은 혼합물을 본 명세서에 기재된 바와 같은 분리막 (예를 들어, 복합막, 및 바람직하게는 비대칭 복합막)과 접촉시키는 단계를 포함한다.

- [0019] 용어 "중합체" 및 "중합체성 재료"에는, 유기 단일중합체, 예를 들어, 블록, 그래프트, 랜덤 및 교호 공중합체와 같은 공중합체, 삼원공중합체 등, 및 이들의 블렌드 및 변형이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 게다가, 달리 구체적으로 한정되지 않는다면, 용어 "중합체"는 재료의 모든 가능한 기하학적 배열을 포함할 것이다. 이러한 배열에는 아이소택틱, 신디오택틱, 및 어택틱 대칭이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0020] 본 명세서에서, 용어 "포함한다" 및 그의 변형은 이를 용어가 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 청구범위에서 나타날 경우 제한적 의미를 갖지 않는다. 그러한 용어는 언급된 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 그룹을 포함하지만, 임의의 다른 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 그룹을 배제하지 않음을 암시하는 것으로 이해될 것이다. "~로 이루어지는"은 어구 "~로 이루어지는" 앞에 오는 것은 무엇이든 포함하며 그에 제한됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 이루어지는"은 열거된 요소들이 필요하거나 필수적이고, 다른 요소들은 전혀 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다. "~로 본질적으로 이루어지는"은 어구 앞에 열거된 임의의 요소들을 포함하며 열거된 요소들에 대해서 본 명세서에 명시된 활성 또는 작용을 방해하거나 그에 기여하지 않는 다른 요소들에 제한됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 열거된 요소가 필요하거나 필수적이지만, 다른 요소가 임의적이고, 그것이 열거된 요소의 움직임 또는 동작에 실질적으로 영향을 미치는지 여부에 따라 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다.
- [0021] 단어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은, 소정 상황 하에서, 소정 이익을 줄 수 있는 본 발명의 청구 대상(claim)을 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 청구 대상이 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 청구 대상의 언급은 다른 청구 대상이 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 다른 청구 대상을 본 발명의 범주로부터 배제하고자 하는 것은 아니다.
- [0022] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 단수 엔티티(entity)만을 지칭하도록 의도되는 것이 아니라, 일반적인 부류를 포함하며, 그의 구체적인 예가 예시를 위해 사용될 수 있다. 용어 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 용어 "적어도 하나"와 상호교환적으로 사용된다. 목록에 뒤따르는 어구 "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 항목들 중 임의의 하나, 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "또는"이라는 용어는 일반적으로, 명백하게 그 내용이 달리 언급되지 않는 한, "및/또는"을 포함하는 통상적인 의미로 사용된다.
- [0024] 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 모두, 또는 열거된 요소들 중 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.
- [0025] 또한 본 명세서에서, 모든 수치는 용어 "약"으로, 그리고 소정 상황에서 바람직하게는 용어 "정확하게"로 수식되는 것으로 가정된다. 측정량과 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "약"은, 그 측정의 목적 및 사용되는 측정 장비의 정확도에 상응하여 측정을 실시하고 소정 수준으로 주의를 기울이는 당업자에 의해 예측될 수 있는 바와 같은, 측정량에서의 변동을 지칭한다. 본 명세서에서, 숫자 "이하" (예컨대, 50 이하)는 그 숫자(예컨대, 50)를 포함한다.
- [0026] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 종점뿐만 아니라 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예컨대, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다).
- [0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실온"은 20°C 내지 25°C 또는 22°C 내지 25°C의 온도를 지칭한다.
- [0028] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시되는 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예들의 목록을 통하여 지침이 제공되며, 이 예들은 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 언급된 목록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1의 A, B, 및 C는 본 발명의 예시적인 다공성 기재 및 비대칭 복합막의 개략 단면도이다. 다공성 기재의 다공성 구조는 축척에 맞지 않으며 실제 구조를 나타내는 것이 아니다.
- 도 2는 본 발명의 예시적인 복합막을 포함하는 모듈의 사시도이다.
- 도 3은 본 발명의 예시적인 복합막을 포함하는 예시적인 연료 분리 시스템의 예시이다.

도 4는 진공 투과증발 시험 장치의 예시이다.

도 5는 실시예 38 및 실시예 39에 사용된 PE2 기재 (미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 멤브레인즈 인크.(Sepro Membranes Inc.)로 이전에 알려진, 나노스톤 워터(Nanostone Water)로부터의 폴리에테르 설폰 기재)의 SEM 단면 이미지 (400x 배율)이다. 층 1은 나노다공성 층(nanoporous layer)이고, 층 2는 미세다공성 층(microporous layer)이고, 층 3은 거대다공성 층(macroporous layer)이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고(freeze fractured) 히타치(Hitachi) S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

도 6은 도 5에 나타낸 기재의 층 1 및 층 2의 2000x 배율에서의 SEM 단면 이미지이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고 히타치 S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

도 7은 샘플 38에 기재된 바와 같이 3 마이크로미터 두께로 중합체성 이오노머 (층 4)로 코팅된 PE2 기재의 SEM 단면 이미지이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고 히타치 S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

도 8은 실시예 41에 따라 제조된 복합막의 SEM 단면 이미지이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고 히타치 S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

도 9는 실시예 42에 따라 제조된 복합막의 SEM 단면 이미지이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고 히타치 S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

도 10은 실시예 45에 따라 제조된 복합막의 SEM 단면 이미지이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고 히타치 S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

도 11은 실시예 51에 따라 제조된 복합막의 SEM 단면 이미지이다. 샘플을 액체 질소 중에서 동결 파쇄시키고 히타치 S4500 FESEM 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 이미지화하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 중합체성 이오노머를 포함하는 분리막을 제공한다.

[0031] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 독립형(free-standing) 분리막일 수 있다.

[0032] 소정 실시 형태에서, 분리막은 다공성 기재 및 중합체성 이오노머를 포함하는 복합막 (바람직하게는, 비대칭 복합막)이다. 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 갖는다. 중합체성 이오노머는 오직 복수의 기공의 적어도 일부분 내에만 배치될 수 있거나 (기공-충전 중합체 층을 형성함), 또는 중합체성 이오노머는 표면 상에 배치될 수 있거나 (상부 코팅 중합체 층을 형성함), 또는 중합체성 이오노머는 표면 내에 및 그 상에 배치될 수 있다.

[0033] 복합막이 비대칭 복합막인 소정 실시 형태에서, 제1 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양은 제2 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양보다 많다. 따라서, 복합막은 다공성 기재의 두께에 걸친 중합체성 이오노머 (기공-충전 중합체)의 양과 관련하여 비대칭이다.

[0034] 그러한 분리막은 투과증발, 가스 분리, 증기 투과(vapor permeation), 나노여과, 유기 용매 나노여과, 및 이들의 조합 (예를 들어, 투과증발과 증기 투과의 조합)을 포함하는 다양한 분리 방법에 사용될 수 있다. 그러한 분리 방법은 제1 유체 (즉, 액체 및/또는 증기)와 제2 유체 (즉, 액체 및/또는 증기)의 공급물 혼합물로부터 제1 유체 (즉, 액체 및/또는 증기)를 분리하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 분리막은 제1 유체와 제2 유체의 공급물 혼합물로부터 제1 유체를 분리하는 투과증발 방법에 특히 유용하다.

[0035] 소정 실시 형태에서, 본 발명의 분리막은 복합막이며, 이는 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재 (즉, 하나 이상의 다공성 층의 형태일 수 있는 지지 기재); 및 다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 층을 형성하는 중합체성 이오노머를 포함한다. 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머 층은 바람직하게는 연속 층이다. 비대칭 복합막에서, 제1 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양은 제2 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양보다 많다.

[0036] 도 1은, 중합체성 이오노머가 오직 다공성 기재(11)의 제1 주 표면(18) 상에 층(13)으로만 코팅되어 있는 다공성 기재를 포함하는 제1 예시적인 비대칭 복합막(10) (도 1의 A); 중합체성 이오노머가 오직 다공성 기재(11)의 기공의 일부분에만 코팅되어 주 표면(18)에 인접하게 기공-충전 중합체 층(26)을 형성하는 다공성 기재를 포함

하는 제2 예시적인 비대칭 복합막(20) (도 1의 B); 및 중합체성 이오노머가 제1 주 표면(18) 상에 층(13)으로 코팅될 뿐만 아니라 다공성 기재의 기공의 일부분에 코팅되어 주 표면(18)에 인접하게 기공-충전 중합체 층(26)을 형성하는 예시적인 비대칭 복합막(30) (도 1의 C)의 예시를 제공하며, 이를 모두는 수직 단면으로 도시되어 있다.

[0037] 도 1에 도시된 예시적인 다공성 기재(11)는 나노다공성 층(12), 미세다공성 층(14), 및 거대다공성 층(16) (도 1의 A)을 포함하는 3개의 층을 포함하며, 이는 제1 주 표면(18) 및 제2 주 표면(19)을 갖는다. 본 발명의 복합막에 사용하기에 적합한 다공성 기재는 나노다공성 층(12) 또는 거대다공성 층(16) 중 어느 것도 필요로 하지 않은 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 다공성 기재(11)에서, 기공들은 수직으로 (즉, 다공성 기재(11)의 두께 "T" (도 1의 A 참조)에 걸쳐) 상호 연결된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 다공성 기재(11)의 기공들은 치수 "H" (도 1의 A 참조)를 따라 (예를 들어, 미세여과막에서와 같이) 수평으로 상호 연결된다. 그러한 실시 형태에서, 기공-충전 중합체성 이오노머에 의해 형성되는 기공-충전 중합체 층(26) (도 1의 B 및 C)은 바람직하게는 연속 층이다. 다공성 기재(11)의 기공들이 모두 (치수 "H"를 따라) 수평으로 상호 연결되지는 않은 경우, 층(26)은 불연속적이다 (즉, 기공-충전 중합체는 다공성 기재 내에 복수의 이산된 영역들을 형성한다). 치수 "H"는 일반적으로 다공성 기재의 평면을 지칭하며, (수직 단면으로 도시된) 기재의 수평 슬라이스 내의 모든 다양한 수평 치수의 예시임이 이해될 것이다. 층(26)이 연속적이든 불연속적이든, 비대칭 복합막의 경우, 제1 주 표면(18)에 또는 그에 인접해 있는 기공-충전 중합체성 이오노머의 양은 제2 주 표면(19)에 또는 그에 인접해 있는 중합체의 양보다 많다.

[0039] 도 1의 A를 참조하면, 중합체성 이오노머는 기재(11)의 상부 표면(18) 상에 코팅(13)을 형성한다 (즉, 기재의 상부 표면을 덮는다). 도 1의 C를 참조하면, 중합체성 이오노머는 기재의 기공 내에 존재하여 층(26)을 형성하는 것에 더하여 기재(11)의 상부 표면(18) 상에 코팅(13)을 형성한다 (즉, 기재의 상부 표면을 덮는다). 이러한 코팅 층(13)은 연속적이거나 불연속적일 수 있다.

[0040] 따라서, 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 제1 주 표면(18)의 적어도 일부분을 형성하는 기공-충전 중합체 층(26) (도 1의 C)의 형태이다. 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 제1 주 표면을 코팅하는 노출된 주 표면, 및 다공성 기재의 서로 반대편에 있는 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에 배치된 반대편 주 표면을 갖는 기공-충전 중합체 층의 형태이다. 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머 층의 노출된 주 표면은 다공성 기재의 제1 주 표면을 전부 코팅한다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 연속 층은 실질적으로 연속적인 층뿐만 아니라 완전히 연속적인 층을 지칭한다. 즉, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 다공성 기재의 제1 주 표면을 코팅하거나 덮는 중합체성 이오노머 층에 대한 임의의 언급은 다공성 기재의 제1 주 표면의 전부, 실질적으로 전부, 또는 단지 일부분을 코팅하는 중합체성 이오노머 층을 포함한다. 복합막이 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체, 예를 들어 알코올)와 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체, 예를 들어 가솔린)의 혼합물로부터 원하는 양의 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)를 선택적으로 분리할 수 있도록 (예를 들어, 투과증발시킬 수 있도록) 충분한 다공성 기재의 제1 주 표면이 코팅되는 경우, 중합체성 이오노머 층은 다공성 기재의 제1 주 표면의 실질적으로 전부를 코팅하는 (즉, 실질적으로 연속적인) 것으로 간주된다. 특히, (중합체성 이오노머의 "연속 층"을 갖는) 분리막의 플럭스(flux) 및 선택률(selectivity)은 막이 사용되는 특정 시스템을 위해 충분하다.

[0042] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머 층 (층(13) 및/또는 기공-충전 층(26) 둘 모두)은 두께가 10 nm 내지 50,000 nm (50 마이크로미터) 또는 20,000 nm의 범위이다. 더욱 구체적으로, 중합체성 이오노머 층의 두께는, 1 nm 충분으로, 10 nm와 20,000 nm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 중합체성 이오노머 층의 두께는 11 nm 내지 5999 nm, 또는 20 nm 내지 6000 nm, 또는 50 nm 내지 5000 nm 등의 범위일 수 있다.

[0043] 본 발명의 분리막은 (메트)아크릴-함유 중합체 및/또는 에폭시 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 추가적인 중합체는 (메트)아크릴-함유 중합체 또는 에폭시 중합체 중 어느 것도 없는 동일한 분리막에 비해 개선된 내구성 및/또는 성능을 제공한다.

[0044] 본 발명의 분리막은 (a) 중합체성 이오노머와 혼합된 이온성 액체; 또는 (b) 분리막 상에 배치된 무정형 불소화합물계 필름 중 적어도 하나를, 전형적으로 공급물 혼합물이 들어오는 쪽의 막 상에 추가로 포함할 수 있다. 그러한 분리막은 이온성 액체 또는 무정형 불소화합물계 필름 중 어느 것도 없는 동일한 분리막에 비해 개선된 성능 (예를 들어, 플럭스) 및/또는 내구성을 나타낸다.

[0045] 투과증발

- [0046] 투과증발은, 공급물 또는 상류 측에서는 액체와 그리고 "투과물"(permeate) 또는 하류 측에서는 증기와 접촉해 있는 막을 수반하는 공정이다. 보통, 공정을 위한 추진력을 제공하기 위해 진공 및/또는 불활성 기체가 막의 증기 측에 적용된다. 전형적으로, 하류 압력은 투과물의 포화 압력보다 낮다.
- [0047] 증기 투과는, 액체 대신에 증기가 막의 공급물 측에서 접촉되는 점을 제외하고는 투과증발과 아주 유사하다. 투과증발 분리에 적합한 막은 전형적으로 증기 투과 분리에 또한 적합하기 때문에, 용어 "투과증발"의 사용은 "투과증발" 및 "증기 투과" 둘 모두를 포함할 수 있다.
- [0048] 투과증발은 가솔린의 탈황, 유기 용매의 탈수, 방향(aroma) 화합물 또는 성분의 단리, 및 수용액으로부터의 휘발성 유기 화합물의 제거에 사용될 수 있다. 본 발명의 소정 실시 형태에서, 비대칭 복합막은 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 투과증발시키는 데 사용된다.
- [0049] 본 명세서에 기재된 분리막은 제1 유체와 제2 유체를 포함하는 혼합물로부터 제1 유체를 선택적으로 투과증발시키는 데 특히 유용한데, 일반적으로 중합체성 이오노머는 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)보다 제1 유체에 대해서 투과성이기 때문이다.
- [0050] 소정 실시 형태에서, 제1 액체는 제2 액체보다 더 극성인 액체이다. 제2 액체는 비극성 액체일 수 있다.
- [0051] 소정 실시 형태에서, 제1 액체는 물, 알코올 (예를 들어, 에탄올, 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 또는 부탄올), 또는 유기 황-함유 화합물 (예를 들어, 티오펜, 테트라하이드로티오펜, 벤조티오펜, 2-메틸티오펜, 또는 2,5-다이메틸티오펜)일 수 있다.
- [0052] 소정 실시 형태에서, 제2 액체는 가솔린, 지방족 또는 방향족 탄화수소 (예를 들어, 벤젠, 헥산, 또는 사이클로헥산), 또는 에테르 (예를 들어, 메틸-tert-부틸에테르, 에틸-tert-부틸에테르)일 수 있다.
- [0053] 소정 실시 형태에서, 제1 액체는 알코올이고, 제2 액체는 가솔린이다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에서, 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 선택적으로 투과증발시키기 위한 비대칭 복합막이 제공된다. 이러한 비대칭 복합막은, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 기공 중 적어도 일부 내에 배치되어 소정 두께를 갖는 연속 층을 형성하는 기공-충전 중합체를 포함하며, 제1 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 그에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많고, 중합체는 가솔린보다 알코올에 대해 더 투과성이다.
- [0054] 중합체성 이오노머
- [0055] 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):
- [0056]
$$-O-R_f-\left[-SO_2-N^-(Z^+)-SO_2-R\right]_m-[SO_2]_n-Q$$
- [0057] (상기 식에서,
- [0058] R_f 는 폐플루오르화된 유기 연결기이고;
- [0059] R 은 유기 연결기이고;
- [0060] Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;
- [0061] Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}\circ$ 이고;
- [0062] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;
- [0063] x 는 1 내지 4이고;
- [0064] m 은 0 내지 6이고;
- [0065] n 은 0 또는 1이되;
- [0066] 단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 갖는다.
- [0067] 중합체성 이오노머는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이다.

- [0068] 소정 실시 형태에서, m 이 0이고 Q가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 액체는 알코올이고 제2 액체는 가솔린이다.
- [0069] 본 명세서에서, "고도로 플루오르화된" 골격 (즉, 가장 긴 연속 사슬)은, 골격의 총 중량을 기준으로 40 중량 퍼센트 (중량%) 이상의 불소를 함유하는 것이다.
- [0070] 펜던트 기의 수는 중합체성 이오노머의 당량에 의해 결정될 수 있다. 당량 (EW)은 이오노머의 총 산 함량의 척도이며 산 또는 산 염의 몰당 중합체의 그램 (g/mol)으로서 정의된다. 더 낮은 당량의 중합체는 총 산 또는 산 염 함량이 더 높을 것이다. 전형적으로, 화학식 I에서, 산 또는 염 기는 살포산 ($-SO_3^-X^+$), 살포이미드 ($-SO_2N^-$ (Z^+) SO_2-), 또는 살포아미드 ($-SO_2NH_2$)이다.
- [0071] 소정 실시 형태에서, 당량은 400 그램/몰 (g/mol) 이상, 또는 600 g/mol 이상, 또는 700 g/mol 이상이다. 소정 실시 형태에서, 당량은 1600 g/mol 이하, 또는 1200 g/mol 이하, 또는 1000 g/mol 이하이다.
- [0072] 화학식 I에서, R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이다. 소정 실시 형태에서, R_f 는 $-(CF_2)_t-$ 이고, 여기서 t 는 1 내지 6, 또는 2 내지 4이다. 소정 실시 형태에서, R_f 는 $-CF_2-[C(CF_3)F-O-CF_2-CF_2]-$ 이다.
- [0073] 화학식 I에서, R 은 유기 연결기이다. R 은 (부분 또는 완전) 플루오르화되거나 비플루오르화될 수 있다. R 은 방향족, 지방족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 소정 실시 형태에서, R 은 비플루오르화된 방향족 기 (예를 들어, 페닐)이다. 소정 실시 형태에서, R 은 플루오르화된, 선택적으로 퍼플루오르화된 지방족 기 (예를 들어, $-(CF_2)_r-$, 여기서 r 은 1 내지 6, 또는 2 내지 4임)이다.
- [0074] 화학식 I에서, Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이다. 적합한 1가 양이온의 예에는 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , 및 NR_4^+ (여기서, R 은 H 또는 C1-4 알킬 기임)가 포함된다. 적합한 다가 양이온의 예에는 Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , 및 Al^{3+} 이 포함된다.
- [0075] 화학식 I에서, Q는 H, F, $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}$ 이다. Q가 $-O^-Y^+$ 인 경우, Y^+ 는 H^+ , 또는 1가 양이온, 또는 다가 양이온이다. 예시적인 양이온은 Z^+ 에 대해 상기에 기재된 바와 같다. Q가 $-C_xF_{2x+1}$ 인 경우, x는 1 내지 4이다.
- [0076] 화학식 I에서, m 은 0 내지 6, 또는 2 내지 4이다.
- [0077] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 II):
- [0078] $-O-R_f-[SO_2]-Q$
- [0079] (상기 식에서,
- [0080] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기 (화학식 I에 대해 상기에 기재된 바와 같음)이고;
- [0081] Q는 $-NH_2$ 또는 $-O^-Y^+$ 이고;
- [0082] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온 (화학식 I에 대해 상기에 기재된 바와 같음)임)에 따른 반복 펜던트 기를 갖되;
- [0083] 단, Q가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 액체는 알코올이고 제2 액체는 가솔린이다.
- [0084] 화학식 II의 중합체성 이오노머의 예에는 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 것들, 또는 듀Pont(듀폰)으로부터 상표명 나피온(NAFION)으로 구매가능한 것들이 포함된다.
- [0085] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 III):
- [0086] $-O-R_f-[SO_2-N^-(Z^+)-SO_2-R-]_m-Q$
- [0087] (상기 식에서,

- [0088] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기 (화학식 I에 대해 상기에 기재된 바와 같음)이고;
- [0089] R은 유기 연결기 (화학식 I에 대해 상기에 기재된 바와 같음)이고;
- [0090] Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온 (화학식 I에 대해 상기에 기재된 바와 같음)이고;
- [0091] Q는 H, F, $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}\circ$ 이고;
- [0092] Y^+ 는 H^+ , 또는 1가 양이온, 또는 다가 양이온 (화학식 I에 대해 상기에 기재된 바와 같음)이고;
- [0093] x는 1 내지 4이고;
- [0094] m은 1 내지 6임)에 따른 반복 펜던트 기를 갖는다.
- [0095] 화학식 III의 중합체성 이오노머의 예에는 미국 특허 출원 공개 제2013/0029249호에 기재된 것들이 포함된다.
- [0096] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이다.
- [0097] 중합체성 이오노머는 가교결합될 수 있다. 예를 들어, 이것은 (예를 들어, 나노다공성 층의 형태일 수 있는) 다공성 (기재) 막에 그래프팅될 수 있다. 또는, 이것은 가교결합되고 다공성 기재 (예를 들어, 나노다공성 층)에 그래프팅될 수 있다.
- [0098] 선택적인 기재
- [0099] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 독립형 필름이다. 즉, 분리막은 지지 기재를 갖지 않는 중합체성 이오노머이다. 따라서, 중합체성 이오노머는 독립형 막이다.
- [0100] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는, 다공성이 아닐 수 있는 기재의 표면 상에 층을 형성한다. 적합한 기재는 전형적으로 중합체성 이오노머를 위한 기계적 지지체를 제공한다. 기재는 필름, 막, 섬유, 폼(foam), (예를 들어, 편직, 직조, 또는 부직) 웨브 등의 형태일 수 있다.
- [0101] 기재는 하나의 층 또는 다수의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 2개, 3개, 4개, 또는 그보다 많은 층이 있을 수 있다.
- [0102] 일부 실시 형태에서, 기재는 소수성이다. 다른 실시 형태에서, 기재는 친수성이다.
- [0103] 지지 기재에 사용될 수 있는 재료는 사실상 유기 재료 (예를 들어, 하기에 열거된 유기 중합체), 사실상 무기 재료 (예를 들어, 알루미늄, 강, 및 소결 금속 및/또는 세라믹 및 유리), 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 기재는 중합체성 재료, 세라믹 및 유리 재료, 금속 등, 또는 이들의 조합 (즉, 혼합물 및 공중합체)으로부터 형성될 수 있다.
- [0104] 본 발명의 분리막 (예를 들어, 복합막)에서, 고온 가솔린 환경을 견디며 분리막에 충분한 기계적 강도를 제공하는 재료가 바람직하다. 서로에 대해 양호한 접착성을 갖는 재료가 특히 바람직하다.
- [0105] 소정 실시 형태에서, 기재는 다공성 기재이다. 소정 실시 형태에서, 기재는 바람직하게는 중합체성 다공성 기재이다. 소정 실시 형태에서, 기재는 바람직하게는 세라믹 다공성 기재이다.
- [0106] 다공성 기재 그 자체는 비대칭일 수 있거나 대칭일 수 있다. 다공성 기재가 (중합체성 이오노머와 조합되기 전에) 비대칭인 경우, 제1 주 표면 및 제2 주 표면은 상이한 기공 모폴로지(morphology)를 갖는 다공성 구조를 갖는다. 예를 들어, 다공성 기재는 그의 두께에 걸쳐 상이한 크기의 기공을 가질 수 있다. 유사하게, 다공성 기재가 (중합체성 이오노머와 조합되기 전에) 대칭인 경우, 주 표면들은 기공 모폴로지가 동일한 다공성 구조를 갖는다. 예를 들어, 다공성 기재는 그의 두께에 걸쳐 동일한 크기의 기공을 가질 수 있다.
- [0107] 기재가, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재인 경우, 중합체성 이오노머는 다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 중합체 층을 형성한다. 소정 실시 형태에서, 중합체 층은 두께가 10 nm 내지 50 마이크로미터 (50,000 nm)의 범위이다.
- [0108] 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 표면 상에 층을 형성한다. 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 기공의 적어도 일부분을 충전한다 (즉, 중합체성 이오노머는 기공-충전 중합체이다). 소정 실시 형태에서, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 기공의 적어도 일부분을 충전할 뿐만 아니라 다공성 기재의 표면 상에 층을 형성한다. 따라서, 중합체성 이오노머는 본 발명의 분리막의 다공성 기재의 기

공 내에 제한되지 않는다.

[0109] 도 1의 A를 참조하면, 제1 주 표면(18) 및 제2 주 표면(19)에서 상이한 기공 모풀로지를 갖는 비대칭 기재가 나타나 있다. 더욱 구체적으로, 전체 기재가 그의 두께 "T"에 걸쳐 상이한 크기의 기공을 갖도록 각각 상이한 기공 크기의 3개의 층이 존재한다. 소정 실시 형태에서, 나노다공성 층(12) 단독이 다공성 기재로서의 기능을 할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 다공성 기재는 대칭일 것이다.

[0110] 적합한 다공성 기재에는, 예를 들어, 필름, 다공성 막, 직조 웨브, 부직 웨브, 중공 섬유 등이 포함된다. 예를 들어, 다공성 기재는 필름, 다공성 필름, 미세여과막, 한의여과막, 나노여과막, 직조 재료, 및 부직 재료를 포함하는 하나 이상의 층으로 제조될 수 있다.

[0111] 본 발명의 분리막의 지지 기재에 사용하기에 적합한 중합체성 재료에는, 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리아이소프렌, 폴리부타다이엔, 플루오르화된 중합체 (예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 에틸렌-코-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체 (ECTFE), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)), 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르 (PET), 폴리아미드 (예를 들어, 다양한 나일론), 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리(에테르 설폰), 폴리(설폰), 폴리(페닐렌 설폰), 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 폴리(비닐 아세테이트), 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리(포스파젠), 폴리(비닐 에스테르), 폴리(비닐 에테르), 폴리(비닐 알코올), 폴리카르보네이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 셀룰로오스 및 그의 유도체 (예를 들어, 셀룰로오스 아세테이트 및 셀룰로오스 니트레이트) 등, 또는 이들의 조합 (즉, 혼합물 또는 공중합체)이 포함된다.

[0112] 적합한 폴리올레핀에는, 예를 들어, 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(1-부텐), 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체, 알파 올레핀 공중합체 (예를 들어, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥тен, 및 1-데센의 공중합체), 폴리(에틸렌-코-1-부텐), 폴리(에틸렌-코-1-부텐-코-1-헥센) 등, 또는 이들의 조합 (즉, 혼합물 또는 공중합체)이 포함된다.

[0113] 적합한 플루오르화된 중합체에는, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체 (예를 들어, 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)), 클로로트라이플루오로에틸렌의 공중합체 (예를 들어, 에틸렌-코-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체), 폴리테트라플루오로에틸렌 등, 또는 이들의 조합 (즉, 혼합물 또는 공중합체)이 포함된다.

[0114] 적합한 폴리아미드에는, 예를 들어, 폴리(이미노(1-옥소헥사메틸렌)), 폴리(이미노아디포일이미노 헥사메틸렌), 폴리(이미노아디포일이미노데카메틸렌), 폴리카프로락탐 등, 또는 이들의 조합이 포함된다.

[0115] 적합한 폴리이미드에는, 예를 들어, 폴리(파로멜리트이미드), 폴리에테르이미드 등이 포함된다.

[0116] 적합한 폴리(에테르 설폰)에는, 예를 들어, 폴리(다이페닐에테르 설폰), 폴리(다이페닐설폰-코-다이페닐렌 옥사이드 설폰) 등, 또는 이들의 조합이 포함된다.

[0117] 적합한 폴리에테르에는, 예를 들어, 폴리에테르에테르 케톤 (PEEK)이 포함된다.

[0118] 소정 실시 형태에서, 특히 본 명세서에 기재된 선택적인 (메트)아크릴-함유 재료의 경우, 기재 재료는 감광성 또는 비-감광성일 수 있다. 감광성 다공성 기재 재료는 광개시제로서 작용할 수 있으며, UV 방사선과 같은 방사선 공급원 하에서 중합을 개시하는 라디칼을 생성할 수 있어서, 선택적인 (메트)아크릴-함유 중합성 재료가 다공성 기재에 공유 결합할 수 있다. 적합한 감광성 재료에는, 예를 들어, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌설폰, PEEK, 폴리이미드, PPS, PET, 및 폴리카르보네이트가 포함된다. 감광성 재료는 바람직하게는 나노다공성 층을 위해 사용된다.

[0119] 적합한 다공성 기재는 매우 다양한 크기의 기공을 가질 수 있다. 예를 들어, 적합한 다공성 기재는 나노다공성 막, 미세다공성 막, 미세다공성 부직/직조 웨브, 미세다공성 직조 웨브, 미세다공성 섬유, 나노섬유 웨브 등을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 기재는 상이한 기공 크기들 (예를 들어, 미세기공, 나노기공 등)의 조합을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 기재는 미세다공성이다.

[0120] 일부 실시 형태에서, 다공성 기재는 10 마이크로미터 (μm) 미만의 평균 기공 크기를 가질 수 있는 기공을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 다공성 기재의 평균 기공 크기는 5 μm 미만, 또는 2 μm 미만, 또는 1 μm 미만일 수 있다.

[0121] 다른 실시 형태에서, 다공성 기재의 평균 기공 크기는 10 nm (나노미터) 초과일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 기재의 평균 기공 크기는 50 nm 초과, 또는 100 nm 초과, 또는 200 nm 초과이다.

[0122] 소정 실시 형태에서, 다공성 기재는 0.5 nm 내지 1000 μm 의 범위의 평균 크기를 갖는 기공을 포함한다. 일부

실시 형태에서, 다공성 기재는 평균 기공 크기가 10 nm 내지 10 μm 의 범위, 또는 50 nm 내지 5 μm 의 범위, 또는 100 nm 내지 2 μm 의 범위, 또는 200 nm 내지 1 μm 의 범위일 수 있다.

[0123] 소정 실시 형태에서, 다공성 기재는 나노다공성 층을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 나노다공성 층은 다공성 기재의 제1 주 표면에 인접해 있거나 다공성 기재의 제1 주 표면을 한정한다. 소정 실시 형태에서, 나노다공성 층은 0.5 나노미터 (nm) 내지 100 nm의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함한다. 본 발명에 따르면, 나노다공성 층 내의 기공의 크기는, 1 nm의 증분으로, 0.5 nm와 100 nm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 나노다공성 층 내의 기공의 크기는 0.5 nm 내지 50 nm, 또는 1 nm 내지 25 nm, 또는 2 nm 내지 10 nm 등의 범위일 수 있다. 전형적으로 분자량 컷-오프(Molecular Weight Cut-Off; MWCO)가 기공 크기에 상호 관련시키는 데 사용된다. 즉, 나노기공의 경우, 텍스트란, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알코올, 단백질, 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트)와 같은 중합체 표준물 (90% 초과로 보유)의 분자량을 사용하여 기공 크기를 특성화할 수 있다. 예를 들어, 다공성 기재의 한 공급처는, 폴리비닐 알코올을 사용하는 ASTM E1343-90-2001과 같은 표준 시험을 사용하여, 기공 크기를 평가한다.

[0124] 소정 실시 형태에서, 다공성 기재는 미세다공성 층을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 미세다공성 층은 다공성 기재의 제1 주 표면에 인접해 있거나 다공성 기재의 제1 주 표면을 한정한다. 소정 실시 형태에서, 미세다공성 층은 0.01 μm 내지 20 μm 의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함한다. 본 발명에 따르면, 미세다공성 층 내의 기공의 크기는, 0.05 μm 의 증분으로, 0.01 μm 와 20 μm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 미세다공성 층 내의 기공의 크기는 0.05 μm 내지 10 μm , 또는 0.1 μm 내지 5 μm , 또는 0.2 μm 내지 1 μm 등의 범위일 수 있다. 전형적으로, 미세다공성 층 내의 기공은, 평균 또는 최대 기공 크기에 대해 수은 기공률 측정(mercury porosimetry)에 의해, 최대 기공에 대해 버블 포인트(bubble point) 기공 크기 측정에 의해, 평균/최대 기공 크기에 대해 주사 전자 현미경법 (SEM) 및/또는 원자력 현미경법 (AFM)에 의해 측정될 수 있다.

[0125] 소정 실시 형태에서, 다공성 기재는 거대다공성 층을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 거대다공성 층은 다공성 기재의 제1 주 표면에 인접해 있거나 다공성 기재의 제1 주 표면을 한정한다. 소정 실시 형태에서, 거대다공성 층은 2개의 미세다공성 층들 사이에 끼워지며, 예를 들어 쓰리엠 퓨리피케이션 인크.(3M Purification Inc.)로부터 입수되는 BLA020 막이다.

[0126] 소정 실시 형태에서, 거대다공성 층은 1 μm 내지 1000 μm 의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함한다. 본 발명에 따르면, 거대다공성 층 내의 기공의 크기는, 1 μm 의 증분으로, 1 μm 와 1000 μm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 거대다공성 기재 내의 기공의 크기는 1 μm 내지 500 μm , 또는 5 μm 내지 300 μm , 또는 10 μm 내지 100 μm 등의 범위일 수 있다. 전형적으로, 거대다공성 층 내의 기공의 크기는 주사 전자 현미경법, 또는 광학 현미경법에 의해서, 또는 부직물용 기공 크기 측정기(Pore Size Meter for Nonwovens)를 사용하여 측정될 수 있다.

[0127] 적어도 거대기공은 미세다공성 또는 나노다공성 구조와 비교하여 더 적은 증기 이송 저항성을 제공할 뿐만 아니라 거대다공성 층은 추가적인 강성(rigidity) 및 기계적 강도를 제공할 수 있기 때문에, 거대다공성 층이 전형적으로 바람직하다.

[0128] 선택되는 다공성 기재의 두께는 막의 의도된 응용에 따라 좌우될 수 있다. 일반적으로, 다공성 기재의 두께 (도 1의 A에서 "T")는 10 마이크로미터 (μm) 초과일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 기재의 두께는 1,000 μm 초과, 또는 5,000 μm 초과일 수 있다. 최대 두께는 의도된 사용에 따라 좌우되지만, 종종 10,000 μm 이하일 수 있다.

[0129] 소정 실시 형태에서, 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 가지며, 서로 반대편에 있는 주 표면들 중 하나로부터 다른 것까지 측정되는 두께가 5 μm 내지 500 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 다공성 기재의 두께는, 25 μm 의 증분으로, 5 μm 와 500 μm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 다공성 기재의 두께는 50 μm 내지 400 μm , 또는 100 μm 내지 300 μm , 또는 150 μm 내지 250 μm 등의 범위일 수 있다.

[0130] 소정 실시 형태에서, 나노다공성 층은 두께가 0.01 μm 내지 10 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 나노다공성 층의 두께는, 50 nm의 증분으로, 0.01 μm 와 10 μm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 나노다공성 층의 두께는 50 nm 내지 5000 nm, 또는 100 nm 내지 3000 nm, 또는 500 nm 내지 2000 nm 등의 범위일 수 있다.

[0131] 소정 실시 형태에서, 미세다공성 층은 두께가 5 μm 내지 300 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 미세다공성

층의 두께는, 5 μm 의 증분으로, 5 μm 와 300 μm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 미세다공성 층의 두께는 5 μm 내지 200 μm , 또는 10 μm 내지 200 μm , 또는 20 μm 내지 100 μm 등의 범위일 수 있다.

[0132] 소정 실시 형태에서, 거대다공성 층은 두께가 25 μm 내지 500 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 거대다공성 층의 두께는, 25 μm 의 증분으로, 25 μm 와 500 μm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 거대다공성 기재의 두께는 25 μm 내지 300 μm , 또는 25 μm 내지 200 μm , 또는 50 μm 내지 150 μm 등의 범위일 수 있다.

[0133] 소정 실시 형태에서, 다공성 기재 내에 어디든지 1 내지 4개의 층이 임의의 조합으로 존재할 수 있다. 각각의 층의 개별 두께는 5 nm 내지 1500 μm 두께의 범위일 수 있다.

[0134] 소정 실시 형태에서, 각각의 층은 0.5% 내지 95%의 범위의 기공률을 가질 수 있다.

선택적인 (메트)아크릴-함유 및/또는 에폭시 첨가제

[0135] 본 발명의 분리막은 (메트)아크릴-함유 중합체 및/또는 에폭시 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 그러한 분리막은 (메트)아크릴-함유 중합체 또는 에폭시 중합체가 없는 동일한 분리막에 비해 개선된 내구성을 나타낸다. 개선된 내구성은 기계적 손상 (예를 들어, 마모, 스크래치, 또는 침식, 또는 막 접힘 시의 균열 발생) 감소, 파울링(fouling) 감소, 및/또는 화학적 공격 감소에 의해 입증될 수 있다.

[0136] 소정 실시 형태에서, (메트)아크릴-함유 중합체 및/또는 에폭시 중합체는 중합체성 이오노머와 혼합될 수 있다. 이들은 중합체성 이오노머 내에 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성할 수 있다.

[0137] 소정 실시 형태에서, (메트)아크릴-함유 중합체 및/또는 에폭시 중합체는 중합체성 이오노머의 층과는 별개의 층을 형성한다. 예를 들어, (메트)아크릴-함유 중합체는 다공성 기재 내의 기공-충전 중합체일 수 있고 중합체 성 이오노머는 다공성 기재의 상부에 코팅될 수 있다. 유사하게, 에폭시 중합체는 다공성 기재 내의 기공-충전 중합체일 수 있고 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 상부에 코팅될 수 있다. 그러한 다층 코팅을 사용하여 제조된 막은 본 명세서에서 하이브리드 막(hybrid membrane)으로 지칭된다.

[0138] 소정 실시 형태에서, (아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체로 지칭되는) (메트)아크릴-함유 중합체를 위한 시재료는 (메트)아크릴-함유 단량체 및/또는 올리고머를 포함한다. 적합한 (메트)아크릴-함유 단량체 및/또는 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 실리콘 다이아크릴레이트, 실리콘 헥사-아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 하이드록실메타크릴레이트, 1H,1H,6H,6H-페플루오로하이드록실다이아크릴레이트, 우레탄 다이아크릴레이트, 우레탄 헥사-아크릴레이트, 우레탄 트라이아크릴레이트, 중합체성 4작용성 아크릴레이트, 폴리에스테르 펜타-아크릴레이트, 에폭시 다이아크릴레이트, 폴리에스테르 트라이아크릴레이트, 폴리에스테르 테트라-아크릴레이트, 아민-개질된 폴리에스테르 트라이아크릴레이트, 알코올화된 지방족 다이아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트라이아크릴레이트, 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (AMPS)의 군으로부터 선택될 수 있다. 그러한 단량체 및/또는 올리고머의 다양한 조합이 기공-충전 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0139] 소정 실시 형태에서, (메트)아크릴-함유 단량체 및/또는 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 실리콘 다이아크릴레이트, 실리콘 헥사-아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 하이드록실메타크릴레이트, 1H,1H,6H,6H-페플루오로하이드록실다이아크릴레이트, 및 폴리에스테르 테트라-아크릴레이트의 군으로부터 선택될 수 있다. 그러한 단량체 및/또는 올리고머의 다양한 조합이 기공-충전 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0140] 소정 실시 형태에서, 출발 단량체 및/또는 올리고머는 하기 중 하나 이상을 포함한다:

[0141] (a) 다이(메트)아크릴-함유 화합물, 예를 들어, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화된 (10) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화된 (3) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화된 (30) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데하이드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이아크릴레이트, 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄을 다이아크릴레이트, 트

라이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 트라이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트;

- [0143] (b) 트라이(메트)아크릴-함유 화합물, 예를 들어 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화된 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 에톡실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화된 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화된 (9) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화된 (20) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 프로포실화된 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 프로포실화된 (3) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로포실화된 (5.5) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로포실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 프로포실화된 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 및 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트;

- [0144] (c) 더 고작용성의 (메트)아크릴-함유 화합물 (즉, 3작용성보다 고작용성), 예를 들어 다이트라이메틸올프로판테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에톡실화된 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 핵사아크릴레이트;

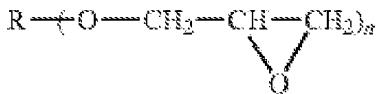
- [0145] (d) 올리고머성 (메트)아크릴 화합물, 예를 들어, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 전술한 것들의 폴리아크릴아미드 유사체, 및 이들의 조합 (그러한 화합물은, 예를 들어, 미국 펜실베이니아주 액스턴 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company), 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼스 코포레이션(UCB Chemicals Corporation), 및 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)와 같은 공급업체로부터 광범위하게 입수 가능함);

- [0146] (e) 퍼플루오로알킬 메트(아크릴)-함유 화합물, 예를 들어 1H,1H,6H,6H-퍼플루오로하이드록실다이아크릴레이트, 1H,1H-2,2,3,3,4,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 및 퍼플루오로사이클로헥실)메틸 아크릴레이트;

- [0147] (f) 하전된 메트(아크릴)-함유 화합물, 예를 들어 아크릴산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (AMPS), 및 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트라이메틸암모늄 클로라이드 용액; 및

- [0148] (g) 극성 (메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 (HEMA) 및 글리세롤 메타크릴레이트.

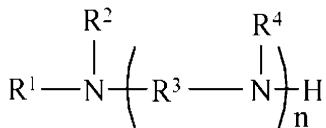
- [0149] 소정 실시 형태에서, 에폭시 중합체는 하나 이상의 에폭시 수지(들) 및 하나 이상의 경화제로부터 형성되는 것들을 포함한다. 에폭시는 하기 일반 화학식 IV를 갖는다:



- [0150]

- [0151] 상기 식에서, R 은 하나 이상의 지방족 기, 지환족 기, 및/또는 방향족 탄화수소 기를 포함하고, 선택적으로 R 은 인접한 탄화수소 기들 사이에 적어도 하나의 에테르 결합을 추가로 포함하고; n 은 1 초과의 정수이다. 일반적으로, n 은 글리시딜 에테르 기의 수이며, 접착제에 존재하는 화학식 I의 제1 에폭시 수지 중 적어도 하나에 대해 1 초과이어야 한다. 일부 실시 형태에서, n 은 2 내지 4이다.

- [0152] 경화제는 예폭시 수지를 가교결합할 수 있는 화합물이다. 전형적으로, 이를 경화제는 1차 및/또는 2차 아민이다. 아민은 지방족, 지환족, 또는 방향족일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유용한 아민 경화제에는 하기 일반화학식 V를 갖는 것들이 포함된다:



- [0153]

- [0154] 상기 식에서, R^1 , R^2 , 및 R^4 는 독립적으로 수소, 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소, 및 15개 이하의 탄소 원자를 함유하는 폴리에테르로부터 선택되고; R^3 은 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 또는 15개 이하의 탄소 원자를 함유하는 폴리에테르를 나타내고; n 은 2 내지 10이다.

- [0155] 예시적인 에폭시 수지에는 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 노볼락 수지의 글리시딜 에테르뿐만 아니라 지방족 또는 지환족 다이올의 글리시딜 에테르가 포함된다. 구매 가능한 글리시딜 에테르의 예에는 일본 도쿄 소재의 나가세 캠텍스(Nagase Chemtex)로부터 상표명 EX-512, EX521의 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 일본 도쿄 소재의

나가세 켐텍스 코포레이션(Nagase Chemtex Corp.)으로부터 상표명 EX614B의 소르비톨 폴리글리시딜 에테르, 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르 (예를 들어, 독일 로스바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Hexion Specialty Chemicals GmbH)로부터 상표명 에폰(EPON) 828, 에폰 1001, 에폰 1310 및 에폰 1510으로 입수가능한 것들, 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 D.E.R.로 입수가능한 것들 (예를 들어, D.E.R. 331, 332, 및 334))가 포함된다.

[0156] 아민 경화제의 예에는 에틸렌 아민, 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 다이아민, 프로필렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌-다이아민, 트라이에틸렌 테트라민 ("TETA"), 테트라에틸렌 펜타민 ("TEPA"), 헥사에틸렌 헵타민 등이 포함된다. 구매가능한 아민 경화제에는 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 상표명 안카민(ANCAKINE)으로 입수가능한 것들이 포함된다. 아민 경화제 중 적어도 하나는 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도될 수 있는 폴리에테르 아민을 포함하는, 하나 이상의 아민 모이어티(moiety)를 갖는 폴리에테르 아민이다. 사용될 수 있는 적합한 폴리에테르 아민에는 헌츠맨(Huntsman)으로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로, 그리고 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.로부터 상표명 안카민으로 입수가능한 것들이 포함된다. 적합한 구매가능한 폴리에테르아민에는 헌츠맨에 의해 상표명 제파민으로 판매되는 것들이 포함된다. 적합한 폴리에테르 다이아민에는 D, ED, 및 DR 시리즈의 제파민이 포함된다. 이들에는 제파민 D-230, D-400, D-2000, D-400, HK-511, ED- 600, ED-900, ED-2003, EDR-148, 및 EDR-176이 포함된다. 적합한 폴리에테르 트라이아민에는 T 시리즈의 제파민이 포함된다. 이들에는 제파민 T-403, T-3000, 및 T-5000이 포함된다.

선택적인 이온성 액체

[0158] 소정 실시 형태에서, 본 발명의 분리막은 하나 이상의 중합체성 이오노머와 혼합된 하나 이상의 이온성 액체를 추가로 포함한다.

[0159] 그러한 복합막은 이온성 액체를 갖지 않는 동일한 분리막에 비해 개선된 성능 (예를 들어, 플러스)을 나타낸다. 개선된 성능은 양호한 에탄올 선택률을 유지하면서 증가된 플러스에 의해 입증될 수 있다.

[0160] 이온성 액체 (즉, 액체 이온성 화합물)는 분리 조건 하에서 액체인 화합물이다. 이것은 중합체성 이오노머와 혼합하거나, 기재에 적용하거나, 저장하거나, 운송하는 동안 액체일 수 있거나 액체가 아닐 수 있다. 소정 실시 형태에서, 원하는 액체 이온성 화합물은 100°C 미만의 온도에서 액체이고, 소정 실시 형태에서, 실온에서 액체이다.

[0161] 이온성 액체는 양이온(들) 및 음이온(들)이 불량하게 배위된 염이다. 이온들 중 적어도 하나는 유기 이온이고, 이온들 중 적어도 하나는 비편재화된 전하(delocalized charge)를 갖는다. 이는 안정한 결정 격자의 형성을 방지하고, 원하는 온도에서, 종종 실온에서 그리고 정의에 의하면 적어도 100°C 미만에서 액체로서 존재하는 그러한 재료를 초래한다.

[0162] 소정 실시 형태에서, 이온성 액체는 4차 암모늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 티아졸륨, 트라이아졸륨, 피리디늄, 피페리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 피롤리디늄, 포스포늄, 트라이알킬설포늄, 피롤, 및 구아니늄으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함한다.

[0163] 소정 실시 형태에서, 이온성 액체는 Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, CH_3SO_3^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, PF_6^- , $\text{N}(\text{CN})_4^-$, $\text{C}(\text{CN})_4^-$, BF_4^- , Ac^- , SCN^- , HSO_4^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$, 및 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^-$ 로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함한다.

[0164] 소정 실시 형태에서, 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (Emim-BF_4^-), 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 트라이플루오로메탄 설포네이트 (Emim-TFSA), 3-메틸-N-부틸-피리디늄 테트라플루오로보레이트, 3-메틸-N-부틸-피리디늄 트라이플루오로메탄설포네이트, N-부틸-피리디늄 테트라플루오로보레이트, 1-부틸-2,3-다이메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-부틸-2,3-다이메틸이미다졸륨 트라이플루오로메탄설포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-메틸-3-프로필이미다졸륨 클로라이드, 1-메틸-3-헥실이미다졸륨 클로라이드, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 클로라이드, 1-메틸-3-데실이미다졸륨 클로라이드, 1-메틸-3-도데실이미다졸륨 클로라이드, 1-메틸-3-헥사데실이미다졸륨 클로라이드, 1-메틸-3-옥타데실이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸피리디늄 브로마이드, 1-에틸피리디늄 클로라이드, 1-부틸피리디늄 클로라이드, 및 1-벤질피리디늄 브로마

이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 요오다이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 닉트레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 요오다이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 닉트레이트, 1-부틸피리디늄 브로마이드, 1-부틸피리디늄 요오다이드, 1-부틸피리디늄 닉트레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸설페이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트라이플루오로아세테이트, 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 비스(트라이플루오르메틸설포닐)이미드 ($Bmim\text{-}Tf_2N$), 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0165] 선택적인 불소화합물계 필름

소정 실시 형태에서, 본 발명의 복합막은 분리막 상에 배치된 무정형 불소화합물계 필름을 추가로 포함한다. 전형적으로, 필름은 공급물 혼합물이 들어오는 쪽의 분리막 상에 배치된다. 그러나, 중합체성 이오노머를 추가로 보호하기 위하여 분리막의 양측 주 표면 상에 무정형 불소화합물계 필름을 포함하는 것이 가능하다.

소정 실시 형태에서, 그러한 분리막은 무정형 불소화합물계 필름이 없는 동일한 분리막에 비해 개선된 내구성을 나타낸다. 개선된 내구성은 기계적 손상 (예를 들어, 마모, 스크래치, 또는 침식, 또는 막 접힘 시의 균열 발생) 감소, 파울링 감소, 화학적 공격 감소, 및/또는 분리 조건 하에서 가솔린 또는 에탄올/가솔린 혼합물에 노출된 후의 성능 저하 감소에 의해 입증될 수 있다.

소정 실시 형태에서, 그러한 분리막은 무정형 불소화합물계 필름이 없는 동일한 분리막에 비해 개선된 성능을 나타낸다. 개선된 성능은 증가된 풀렉스에 의해 입증될 수 있다.

소정 실시 형태에서, 그러한 무정형 불소화합물계 필름은 전형적으로 두께가 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 또는 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 이 상이다. 소정 실시 형태에서, 그러한 무정형 불소화합물계 필름은 전형적으로 두께가 $5\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 또는 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하이다.

소정 실시 형태에서, 무정형 불소화합물계 필름은 미국 특허 출원 공개 제2003/0134515호에 기재된 바와 같은 플라즈마-침착된 불소화합물계 필름이다.

소정 실시 형태에서, 플라즈마-침착된 불소화합물계 필름은, 선형, 분지형, 또는 환형 포화 퍼플루오로카본; 선형, 분지형, 또는 환형 불포화 퍼플루오로카본; 선형, 분지형, 또는 환형 포화 부분 플루오르화 탄화수소; 선형, 분지형, 또는 환형 불포화 부분 플루오르화 탄화수소; 카르보닐 플루오라이드; 퍼플루오로하이포플루오라이드; 퍼플루오로에테르 화합물; 산소-함유 플루오라이드; 할로겐 플루오라이드; 황-함유 플루오라이드; 질소-함유 플루오라이드; 규소-함유 플루오라이드; 무기 플루오라이드 (예를 들어, 알루미늄 플루오라이드 및 구리 플루오라이드); 및 희가스-함유 플루오라이드 (예를 들어, 제논 디아플루오라이드, 제논 테트라플루오라이드, 및 크립톤 헥사플루오라이드)로부터 선택되는 하나 이상의 플루오르화된 화합물로부터 유도된다.

소정 실시 형태에서, 플라즈마-침착된 불소화합물계 필름은 CF_4 , SF_6 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{14} , C_7F_{16} , C_8F_{18} , C_2F_4 , C_3F_6 , C_4F_8 , C_5F_{10} , C_6F_{12} , C_6F_6 , C_7F_{14} , C_8F_{16} , CF_3COF , $CF_2(COF)_2$, C_3F_7COF , CF_3OF , C_2F_5OF , CF_3COOF , CF_3OCF_3 , $C_2F_5OC_2F_5$, $C_2F_4OC_2F_4$, OF_2 , SOF_2 , SOF_4 , NOF , ClF_3 , IF_5 , BrF_5 , BrF_3 , CF_3I , C_2F_5I , N_2F_4 , NF_3 , NOF_3 , SiF_4 , Si_2F_6 , XeF_2 , XeF_4 , KrF_2 , SF_4 , SF_6 , 모노플루오로벤젠, 1,2-다이플루오로벤젠, 1,2,4-트라이플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 펜타플루오로피리딘, 및 펜타플루오로톨레넴으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오르화된 화합물로부터 유도된다.

소정 실시 형태에서, 플라즈마-침착된 불소화합물계 필름은 하나 이상의 플루오르화된 화합물과 조합된 하나 이상의 탄화수소 화합물로부터 유도된다. 적합한 탄화수소 화합물의 예에는 아세틸렌, 메탄, 부타다이엔, 벤젠, 메틸사이클로펜타다이엔, 펜타다이엔, 스티렌, 나프탈렌, 및 아줄렌이 포함된다.

전형적으로, 플루오로카본 필름 플라즈마 침착은 압력, 출력, 가스 농도, 가스의 유형, 및 전극의 상대적 크기와 같은 가공 조건에 따라 1 나노미터/초 (nm/sec) 내지 100 nm/sec 의 범위의 속도로 일어난다. 일반적으로, 출력, 압력, 및 가스 농도가 증가함에 따라 침착 속도가 증가한다. 전형적으로, 플라즈마는 1 피트/분 (fpm) (0.3 미터/분 (m/min)) 이상 및 종종 300 fpm (90 m/min) 이하의 전형적인 이동 웨브 속도를 이용하고 500 와트 이상 및 종종 8000 와트 이하의 RF 전력 수준을 이용하여 발생된다. 예를 들어, 플루오르화된 화합물 및 선택적인 탄화수소 화합물의 가스 유량은 전형적으로 10 $sccm$ (표준 세제곱센티미터/분) 이상 및 종종 5000 $sccm$ 이하이다. 일부 실시 형태에서, 플루오르화된 화합물은 아르곤, 질소, 헬륨 등과 같은 불활성 기체에 의해 운

반된다.

[0175] 소정 실시 형태에서, 무정형 불소화합물계 필름은 100°C 이상의 Tg (유리 전이 온도)를 갖는 무정형 유리질 퍼플루오로중합체를 포함한다.

[0176] 적합한 무정형 유리질 퍼플루오로중합체의 예에는 퍼플루오로-2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔 (PDD)과 폴리테트라플루오로에틸렌 (TFE)의 공중합체 (예를 들어, 듀폰 컴퍼니(DuPont Company)로부터 상표명 텤플론(TEFLON) AF2400 및 텤플론 AF1600으로 입수가능한 공중합체), 2,2,4-트라이플루오로-5-트라이플루오로메톡시-1,3-다이옥솔 (TTD)과 TFE의 공중합체 (예를 들어, 솔베이 컴퍼니(Solvay Company)로부터 상표명 하이플론(HYFLON) AD60 및 하이플론 AD80으로 입수가능한 공중합체), 및 TFE와 환형 퍼플루오로-부테닐비닐 에테르의 공중합체 (예를 들어, 일본 소재의 아사히 글래스(Asahi Glass)로부터 상표명 사이탑(CYTOP)으로 입수가능한 공중합체)가 포함된다.

[0177] 소정 실시 형태에서, 그러한 무정형 유리질 퍼플루오로중합체는 퍼플루오로-다이옥솔 단일중합체 또는 공중합체, 예를 들어 퍼플루오로-2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔 (PDD)과 폴리테트라플루오로에틸렌 (TFE)의 공중합체, 및 2,2,4-트라이플루오로-5-트라이플루오로메톡시-1,3-다이옥솔 (TTD)과 TFE의 공중합체이다.

[0178] 소정 실시 형태에서, 그러한 무정형 유리질 퍼플루오로중합체는 용액으로부터 침착된다. 무정형 유리질 퍼플루오로중합체의 침착에 사용하기 위한 예시적인 용매에는 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 플루오리너트 (FLUORINERT) FC-87, FC-72, FC-84, 및 FC-770뿐만 아니라, 노벡(NOVEC) HFE-7000, HFE-7100, HFE-7200, HFE-7300, 및 HFE-7500으로 입수가능한 것들이 포함된다.

분리막의 제조 방법

[0180] 본 명세서에 기재된 중합체성 이오노머 및 선택적인 첨가제는 적합한 양의 액체 (예를 들어, 탈이온수 또는 유기 용매) 중의 용액 또는 분산액으로부터 전형적으로 적용된다. 유기 용매가 사용되는 경우, 유기 용매에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 다이부틸 세베케이트, 글리세롤 트라이아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 및 1-메톡시-2-프로판올 등이 포함될 수 있다.

[0181] 중합체성 이오노머가 표면 상에 실질적으로 남아 있거나, 기재 기공에 침투하거나, 또는 둘 모두의 조합이 되도록, 코팅 용액 또는 분산액의 농도, 중합체성 이오노머의 입자 크기 및/또는 분자량, 및 기재 기공 구조를 주의 깊게 선택함으로써, 제어될 수 있다. 단지 경미한 양만 세척되어 제거되고 폐기되도록, 모든 적용된 재료에 대한 후속적인 건조, (예를 들어, UV 또는 e-빔 조사(irradiation)에 의한) 경화, 가교결합, 또는 그레프팅이 바람직하다.

[0182] 경화성 기공-충전 중합체 조성물 (즉, "기공-충전 중합체 코팅 용액" 또는 간단히 "기공-충전 코팅 용액")이 선택적인 재료를 위해 사용되는 경우 (예를 들어, 경화성 (메트)아크릴레이트를 사용하는 경우), 그러한 코팅 조성물은 적합한 양의 액체 (예를 들어, 탈이온수 또는 유기 용매) 중의 하나 이상의 단량체 및/또는 올리고머와 선택적인 첨가제를 사용하여 제조될 수 있다. 유기 용매가 사용되는 경우, 유기 용매에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 다이부틸 세베케이트, 글리세롤 트라이아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 1-메톡시-2-프로판올 등이 포함될 수 있다. 바람직하게는, 기공 내로의 용이한 용액 포화 또는 확산을 위해 유기 용매는 휘발성 유기 용매이다.

[0183] 기공-충전 코팅 용액은 딥 코팅, 그라비어 코팅, 다이 코팅, 슬롯 코팅 등과 같은 다양한 기술에 의해, 선택된 다공성 기재에 적용될 수 있다. 단량체 및/또는 올리고머 농도는 0.5% 내지 100%의 범위일 수 있다. 예를 들어, 다공성 기재는 탈이온수 중 기공-충전 중합체의 단량체 및/또는 올리고머의 기공-충전 코팅 용액으로 포화될 수 있다. 전형적으로, 기재는 조사 전에 또는 후에 액체 (예를 들어, 휘발성 유기 용매)로부터 분리될 수 있다. 바람직하게는, 용액으로부터 제거 시에, 기재는 UV 조사와 같은 조사에 노출될 수 있다. 이는, 예를 들어 이동 벨트 상에서 수행될 수 있다. 임의의 미경화 기공-충전 코팅 용액을 세척하여 제거하고, 이어서 복합막을 건조할 수 있다.

[0184] 이온성 액체를 코팅 조성물에 혼합하고 1회 통과로 다공성 지지체에 적용할 수 있거나, 또는 용매에 용해된 이온성 액체를 중합체성 이오노머 코팅된 막 상에 오버코팅할 수 있다. 이온성 액체는 중합체성 이오노머 층 내로 확산될 것이다.

[0185] 중합체성 이오노머 조성물을 기재 내에 또는 그 상에 코팅한 후에 무정형 플루오로카본 필름을 적용할 수 있다. 플루오로카본 필름은 용액으로부터 형성되거나 또는 플라즈마 불소화에 의해 침착될 수 있다.

- [0186] 구매가능한 다공성 기재에는 기재의 기공을 충전하고/하거나 코팅하는 습윤제(humectant), 예를 들어 글리세롤이 제공될 수 있다. 전형적으로, 이는 작은 기공이, 예를 들어, 건조 공정 및 저장 동안 붕괴되는 것을 방지하기 위해 수행된다. 이러한 습윤제는 사용 전에 세척되어 제거될 수 있거나 그렇지 않을 수도 있다. 그러나, 전형적으로, 습윤제는 기공-충전 코팅 용액으로 기공을 충전하는 공정에 의해 세척되어 제거된다. 바람직하게는, 기재는 습윤제 없이 입수되며 사용된다. 구매가능한 다공성 기재는 또한 물 및/또는 방부제(들)로 적셔진 채로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 건조 기재가 사용된다.
- [0187] 용도
- [0188] 복합막, 특히 비대칭 복합막일 수 있는 본 발명의 분리막은 다양한 분리 방법에 사용될 수 있다. 그러한 분리 방법에는 투과증발, 증기 투과, 가스 분리, 나노여과, 유기 용매 나노여과, 및 이들의 조합 (예를 들어, 투과증발과 증기 투과의 조합)이 포함된다. 본 발명의 분리막은 투과증발 방법에 특히 유용하다. 투과증발은 가솔린의 탈수, 유기 용매의 탈수, 방향 성분의 단리, 및 수용액으로부터의 휘발성 유기 화합물의 제거에 사용될 수 있다.
- [0189] 본 발명의 바람직한 방법은 복합막, 특히 비대칭 복합막일 수 있는 분리막을 투과증발, 특히 알코올 및 가솔린 혼합물로부터의 알코올의 투과증발에 사용하는 것을 수반한다.
- [0190] 잘 알려진 분리 기술이 본 발명의 복합막과 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 나노여과 기술은 미국 특허 출원 공개 제2013/0118983호 (리빙스턴(Linvingston) 등), 미국 특허 제7,247,370호 (차일즈(Childs) 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2002/0161066호 (레미기(Remigy) 등)에 기재되어 있다. 투과증발 기술은 미국 특허 제7,604,746호 (차일즈 등) 및 유럽 특허 EP 0811420호 (아포스텔(Apostel) 등)에 기재되어 있다. 가스 분리 기술은 문헌[*Journal of Membrane Sciences*, vol. 186, pages 97-107 (2001)]에 기재되어 있다.
- [0191] 소모 분리(depletion separation) 동안 투과증발 분리 속도는 전형적으로 일정하지 않다. 투과증발 속도는 선택된 재료 (이 경우에, 에탄올)의 공급물 농도가 더 낮은 때인 분리의 종료 근처에서보다 선택된 재료의 공급물 농도가 더 높을 때 더 높으며, 이러한 속도는 전형적으로 농도와 선형의 관계가 아니다. 높은 공급물 농도에서 분리 속도가 높고 선택된 재료의 공급물 농도 및 풀러스가 급격히 감소하지만, 소모의 한계에 도달함에 따라 이러한 농도 및 풀러스는 매우 느리게 변화한다.
- [0192] 본 발명의 분리 방법에 사용되는 전형적인 조건은 -20°C (또는 20°C 또는 실온) 내지 120°C (또는 95°C)의 연료 온도, 10 파운드/제곱인치 (psi) (69 kPa) 내지 400 psi (2.76 MPa) (또는 100 psi (690 kPa))의 연료 압력, 0.1 리터/분 (L/min) 내지 20 L/min의 연료 유량, 및 20 토르 (2.67 kPa) 내지 주위 압력 (즉, 760 토르 (101 kPa))의 진공 압력을 포함한다.
- [0193] 분리막의 성능은 종합체성 이오노미의 특성에 의해 주로 결정된다.
- [0194] 투과증발 막의 효율은 그의 선택률 및 그의 비풀러스(specific flux)의 함수로서 표시될 수 있다. 선택률은 투과물 내의 더 불량한 투과 성분의 농도에 대한 더 우수한 투과 성분의 농도의 비를 분리할 공급물 혼합물 내의 상응하는 농도 비로 나눈 것으로서 보통 주어진다.
- [0195]
$$\alpha = (y_w/y_i)/(x_w/x_i)$$
- [0196] 상기 식에서, 각각, y_w 및 y_i 는 투과물 내의 각 성분의 함량이고, x_w 및 x_i 는 공급물 내의 각 성분의 함량이다. 때때로, 공급물 성분이 비교적 일정한 경우에 투과물 농도가 분리 효율로서 정의된다.
- [0197] 경막(trans-membrane) 풀러스는 공급물의 조성의 함수이다. 이것은 보통 막 면적당 그리고 단위 시간당 투과물 양, 예를 들어, 킬로그램/제곱미터/시간 ($kg/m^2/hr$)으로서 주어진다.
- [0198] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 종합체성 이오노미는 30% 내지 100%의 범위의 알코올 선택률을 나타낸다. 이와 관련하여, "알코올 선택률"은 분리막의 출구 측으로 확산하는 가솔린/알코올 혼합물 내의 알코올의 양을 의미한다. 본 발명에 따르면, 종합체성 이오노미의 고온화합물 (예를 들어, 알코올) 선택률은, 1%의 증분으로, 30%와 100% 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 알코올 선택률은 31% 내지 99%, 또는 40% 내지 100%, 또는 50% 내지 95% 등의 범위일 수 있다.
- [0199] 소정 실시 형태에서, 분리막 내의 종합체성 이오노미는, 10 $g/m^2/hr$ 의 증분으로, 0.2 $kg/m^2/hr$ (소정 실시 형태에서, 0.3 $kg/m^2/hr$) 내지 30 $kg/m^2/hr$ 의 범위의 (예를 들어, 알코올/가솔린 혼합물로부터의) 평균 알코올 투과

물 풀럭스를 나타낸다 E10 (10% 에탄올) 내지 E2 (2% 에탄올) 표준물의 평균 에탄올 풀럭스는 $0.2 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 내지 $20 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 의 범위를 포함한다. 그러한 풀럭스 측정을 위해 사용되는 바람직한 가공 조건은 -20°C (또는 20°C) 내지 120°C (또는 95°C)의 공급물 온도, 20 토르 (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 투과물 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 400 psi (2.76 MPa) (또는 100 psi (690 kPa))의 공급물 압력, 및 2% 내지 20%의 공급물 가솔린 중 에탄올 농도를 포함한다.

[0200] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 분리막 내의 중합체성 이오노머는, $10 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 의 증분으로, (실시에 부분의 방법 1 및/또는 방법 2에 따른) 하기에 열거된 상한 내지 하한 사이의 평균 에탄올 투과물 풀럭스를 나타낼 수 있다. 소정 실시 형태에서, 평균 에탄올 투과물 풀럭스는 $310 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 이상, 또는 $350 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 이상, 또는 $500 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 이상일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 평균 에탄올 투과물 풀럭스는 $30 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 이하, 또는 $20 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 이하, 또는 $10 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 이하일 수 있다. 예를 들어, 평균 에탄올 투과물 풀럭스는 $310 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 내지 $20 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$, 또는 $350 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 내지 $30 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$, 또는 $500 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 내지 $10 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 등의 범위일 수 있다. 분리막이 5 리터 부피의 카트리지 내에 조립되어 카트리지가 시스템 요구를 충족시키기 위해 요구되는 양의 풀럭스를 생성할 경우, 중합체성 막이 $320 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 의 평균 투과물 풀럭스를 나타내는 것이 바람직할 수 있다. 시스템 요구는 에탄올 풀럭스를 필요로 하는 내연 기관에 의해 한정된다. 일례는 문헌[Japan Society of Automotive Engineers technical paper JSAE 20135048 titled "Research Engine System Making Effective Use of Bio-ethanol-blended Fuels."]이다.

[0201] 그러한 풀럭스 측정에 사용되는 바람직한 가공 조건은 -20°C (또는 20°C) 내지 120°C (또는 95°C)의 공급물 온도, 20 토르 (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 투과물 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 400 psi (2.76 MPa) (또는 100 psi (690 kPa) 이하)의 공급물 압력을 포함한다. 예를 들어, 이러한 가공 조건은 2% 내지 20%의 공급물 가솔린 중 알코올 (예를 들어, 에탄올) 농도에 대해 적합할 것이다.

[0202] 본 발명의 분리막은 카트리지 (즉, 모듈), 특히 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 분리하기 위한 카트리지 내에 포함될 수 있다. 적합한 카트리지에는, 예를 들어, 나선형-권취 모듈, 플레이트 앤드 프레임(plate and frame) 모듈, 관형 모듈, 중공 섬유 모듈, 주름형 카트리지 등이 포함된다.

[0203] 도 2는 지지 판(122), 및 지지 판(122) 상에 권취된 본 발명의 예시적인 복합막(124)을 포함하는 예시적인 모듈(120)(구체적으로, 나선형-권취 모듈)의 예시이다. 사용 동안, 분리할 액체들의 혼합물 (예를 들어, 알코올 및 가솔린 혼합물)이 모듈(120)로 들어가고 화살표(126) 방향을 따라 복합막(124) 내로 유동한다. 혼합물이 복합막 충들을 지나서 유동함에 따라, 중합체성 이오노머에 덜 투과성인 액체 (예를 들어, 가솔린)는 중합체성 이오노머에 의해 흡수되지 않는 반면, 더 투과성인 액체 (예를 들어, 알코올 및/또는 방향족 물질)는 중합체성 이오노머 내에 흡수되어 그것을 통과한 후에, 화살표(128) 방향을 따라 지지 판(122)의 중심 밖으로 유동한다. 예를 들어, 알코올/가솔린 혼합물로부터 분리된 (전형적으로 적은 양의 가솔린을 갖는) 고농도의 알코올은 증기 및/또는 액체로서 화살표(128) 방향을 따라 지지 판(122)의 중심 밖으로 유동하고, 복합막으로 들어오는 혼합물 내에 존재하는 것보다 더 낮은 농도의 알코올을 갖는 얻어지는 혼합물은 화살표(129) 방향을 따라 복합막 밖으로 유동한다.

[0204] 소정 실시 형태에서, 예시적인 카트리지는 200 밀리리터 (mL) 또는 500 mL 내지 5.000 리터 (L)의 범위의 부피를 갖는다. 본 발명에 따르면, 카트리지의 부피는, 10 mL의 증분으로, 200 mL 또는 500 mL와 5.000 L 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 카트리지 부피는 210 mL 내지 4.990 L, 또는 510 mL 내지 4.990 L, 또는 300 mL 내지 5.000 L, 또는 600 mL 내지 5.000 L, 또는 1.000 L 내지 3.000 L 등의 범위일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 카트리지는 1.000 L의 부피를 갖는다. 소정 실시 형태에서, 카트리지는 0.800 L의 부피를 갖는다.

[0205] 본 발명의 분리막을 포함하는 카트리지는, 플렉스-연료 엔진과 같은 엔진에 사용될 수 있거나 그러한 엔진과 조합하여 사용될 수 있는 연료 분리 시스템에 포함될 수 있다. 막 투과증발 방법 (PV 방법)을 이용하여, 에탄올을 함유하는 가솔린으로부터 고 에탄올 분율 가솔린을 분리하는 예시적인 연료 분리 시스템이 도 3에 나타나 있다. 전형적으로, 가솔린은 주 연료 저장 탱크(133)로부터 (엔진 냉각기(132)에 연결된) 열교환기(131)를 통과한 후에 막 분리 유닛(130)의 입구로 도입된다. 막 분리 유닛(130)으로부터의 저 에탄올 분율 연료는 라디에이터(134)를 통과할 때 냉각된 후에 주 연료 저장 탱크(133)로 반환된다. 막 분리 유닛(130)으로부터 나온 에탄

을 풍부 증기는 전형적으로 응축기(136)를 통과하며, 응축기에서 진공 펌프(138)에 의해 생성된 음압 하에 응축되고, 이어서, 예탄을 탱크(139)에 수집된다.

[0206] 소정 실시 형태에서, 연료 분리 시스템은, 본 발명의 분리막을 포함하는 하나 이상의 카트리지 - 이는 직렬 또는 병렬로 있을 수 있음 - 를 포함한다.

[0207] 예시적인 실시 형태

[0208] 실시 형태 1은 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체) 및 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)를 포함하는 공급물 혼합물로부터 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)를 선택적으로 분리하는 (예를 들어, 투과증발시키는) 방법이고, 이 방법은 공급물 혼합물을, 중합체성 이오노머를 포함하는 분리막과 접촉시키는 단계를 포함하며, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):

[0209] $-O-R_f-[SO_2-N^-(Z^+)-SO_2-R-]_m-[SO_2]_n-Q$

[0210] (상기 식에서,

[0211] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

[0212] R 은 유기 연결기이고;

[0213] Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

[0214] Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}\circ$ 이고;

[0215] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

[0216] x 는 1 내지 4이고;

[0217] m 은 0 내지 6이고;

[0218] n 은 0 또는 1이되;

[0219] 단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 가지며;

[0220] 중합체성 이오노머는 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)보다 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)에 대해 더 투과성이 되;

[0221] 단, m 이 0이고 Q 가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)는 알코올이고 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)는 가솔린이다.

[0222] 실시 형태 2는 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체) 및 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)를 포함하는 공급물 혼합물로부터 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)를 선택적으로 분리하는 (예를 들어, 투과증발시키는) 분리막이고, 이 분리막은 중합체성 이오노머를 포함하며, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):

[0223] $-O-R_f-[SO_2-N^-(Z^+)-SO_2-R-]_m-[SO_2]_n-Q$

[0224] (상기 식에서,

[0225] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

[0226] R 은 유기 연결기이고;

[0227] Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

[0228] Q 는 H , F , $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}\circ$ 이고;

[0229] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;

- [0230] x는 1 내지 4이고;
- [0231] m은 0 내지 6이고;
- [0232] n은 0 또는 1이되;
- [0233] 단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 가지며;
- [0234] 중합체성 이오노머는 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)보다 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)에 대해 더 투과성이 되;
- [0235] 단, m이 0이고 Q가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)는 알코올이고 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)는 가솔린이다.
- [0236] 실시 형태 3은, 분리막은 독립형 막인, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 방법 또는 카트리지이다.
- [0237] 실시 형태 4는, 분리막은 중합체성 이오노머가 배치되는 기재를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 방법 또는 카트리지이다.
- [0238] 실시 형태 5는, 기재는 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재이고;
- [0239] 중합체성 이오노머는 다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 중합체 층을 형성하는, 실시 형태 4에 따른 방법 또는 카트리지이다.
- [0240] 실시 형태 6은 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체) 및 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)를 포함하는 공급물 혼합물로부터 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)를 선택적으로 분리하는 (예를 들어, 투과증발시키는) 분리막이고, 복합막은
- [0241] 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및
- [0242] 다공성 기재 내에 및/또는 그 상에 소정 두께를 갖는 층을 형성하는 중합체성 이오노머를 포함하며;
- [0243] 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 I):
- $$-O-R_f-[-SO_2-N^-(Z^+)-SO_2-R-]_m-[SO_2]_n-Q$$
- [0244] (상기 식에서,
- [0245] R_f는 폐플루오르화된 유기 연결기이고;
- [0246] R은 유기 연결기이고;
- [0247] Z⁺는 H⁺, 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;
- [0248] Q는 H, F, -NH₂, -O⁻Y⁺, 또는 -C_xF_{2x+1}o]고;
- [0249] Y⁺는 H⁺, 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;
- [0250] x는 1 내지 4이고;
- [0251] m은 0 내지 6이고;
- [0252] n은 0 또는 1이되;
- [0253] 단, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니어야 함)에 따른 반복 펜던트 기를 가지며; 중합체성 이오노머는 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)보다 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)에 대해 더 투과성이되;
- [0254] 단, m이 0이고 Q가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)는 알코올이고 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)는 가솔린이다.
- [0255] 실시 형태 7은, 다공성 기재는 중합체성 다공성 기재인, 실시 형태 5 또는 실시 형태 6에 따른 막, 카트리지,

또는 방법이다.

- [0257] 실시 형태 8은, 다공성 기재는 세라믹 다공성 기재인, 실시 형태 5 또는 실시 형태 6에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0258] 실시 형태 9는, 다공성 기재는 비대칭 또는 대칭인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 8 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0259] 실시 형태 10은, 다공성 기재는 나노다공성 층을 포함하는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 9 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0260] 실시 형태 11은, 나노다공성 층은 다공성 기재의 제1 주 표면에 인접해 있거나 그를 한정하는, 실시 형태 10에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0261] 실시 형태 12는, 다공성 기재는 미세다공성 층을 포함하는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 11 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0262] 실시 형태 13은, 미세다공성 층은 다공성 기재의 제2 주 표면에 인접해 있거나 그를 한정하는, 실시 형태 12에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0263] 실시 형태 14는, 다공성 기재는 거대다공성 층을 포함하는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0264] 실시 형태 15는, 거대다공성 층은 다공성 기재의 제2 주 표면에 인접해 있거나 그를 한정하는, 실시 형태 14에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0265] 실시 형태 16은, 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 주 표면들 중 하나로부터 다른 것까지 측정되는 두께가 5 μm 내지 500 μm 의 범위인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0266] 실시 형태 17은, 나노다공성 층은 두께가 0.01 μm 내지 10 μm 의 범위인, 실시 형태 10 또는 실시 형태 11에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0267] 실시 형태 18은, 미세다공성 층은 두께가 5 μm 내지 300 μm 의 범위인, 실시 형태 12 또는 실시 형태 13에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0268] 실시 형태 19는, 거대다공성 층은 두께가 25 μm 내지 500 μm 의 범위인, 실시 형태 14 또는 실시 형태 15에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0269] 실시 형태 20은, 다공성 기재는 0.5 나노미터 (nm) 내지 1000 μm 의 범위의 평균 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 19 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0270] 실시 형태 21은, 나노다공성 층은 0.5 나노미터 (nm) 내지 100 nm의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 10, 실시 형태 11, 및 실시 형태 17 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0271] 실시 형태 22는, 미세다공성 층은 0.01 μm 내지 20 μm 의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 12, 실시 형태 13, 및 실시 형태 18 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0272] 실시 형태 23은, 거대다공성 층은 1 μm 내지 1000 μm 의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 14, 실시 형태 15, 및 실시 형태 19 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0273] 실시 형태 24는, 다공성 기재는 중합체성 다공성 기재인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 23 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0274] 실시 형태 25는, 다공성 기재는 세라믹 다공성 기재인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 23 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0275] 실시 형태 26은, 다공성 기재는 비대칭 또는 대칭인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 25 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0276] 실시 형태 27은, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 제1 주 표면 상에 중합체 층을 형성하고 중합체 조성물의 대부분은 다공성 기재의 표면 상에 있는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 26 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카

트리지, 또는 방법이다.

[0277] 실시 형태 28은, 중합체성 이오노머는 기공 중 적어도 일부 내에 배치되어 다공성 기재 내에 소정 두께를 갖는 층을 형성하는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 27 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0278] 실시 형태 29는, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 제1 주 표면의 적어도 일부분을 형성하는 기공-충전 중합체 층의 형태인, 실시 형태 28에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0279] 실시 형태 30은, 중합체성 이오노머의 양과 관련하여 비대칭 또는 대칭인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 29 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0280] 실시 형태 31은, 다공성 기재의 제1 주 표면에, 그 상에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양은 다공성 기재의 제2 주 표면에, 그 상에 또는 그에 인접해 있는 중합체성 이오노머의 양보다 많은, 실시 형태 30에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0281] 실시 형태 32는, 중합체성 이오노머는 다공성 기재의 제1 주 표면을 코팅하는 노출된 주 표면, 및 다공성 기재의 서로 반대편에 있는 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에 배치된 반대편 주 표면을 갖는 기공-충전 중합체 층의 형태인, 실시 형태 29 내지 실시 형태 31 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0282] 실시 형태 33은, 기공-충전 중합체 층의 노출된 주 표면은 다공성 기재의 제1 주 표면을 전부 코팅하는, 실시 형태 32에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0283] 실시 형태 34는, 중합체 층은 두께가 10 nm 내지 50 마이크로미터 (50,000 nm)의 범위인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 33 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0284] 실시 형태 35는, 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)는 알코올인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 34 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0285] 실시 형태 36은, 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)는 가솔린, 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 에테르인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 35 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0286] 실시 형태 37은, 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)는 알코올이고, 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)는 가솔린인, 실시 형태 36에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0287] 실시 형태 38은, 중합체 층은 연속 층을 형성하는, 실시 형태 5 내지 실시 형태 37 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0288] 실시 형태 39는, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 II):

[0289] $-O-R_f-[SO_2]-Q$

[0290] (상기 식에서,

[0291] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

[0292] Q 는 $-NH_2$ 또는 $-O^-Y^+$ 이고;

[0293] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온임)에 따른 반복 펜던트 기를 갖되;

[0294] 단, Q 가 $-O^-Y^+$ 인 경우, 제1 유체 (예를 들어, 제1 액체)는 알코올이고 제2 유체 (예를 들어, 제2 액체)는 가솔린인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 38 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.

[0295] 실시 형태 40은, 중합체성 이오노머는 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 (화학식 III):

[0296] $-O-R_f-[SO_2-N^-(Z^+)-SO_2-R-]_m-Q$

[0297] (상기 식에서,

[0298] R_f 는 퍼플루오르화된 유기 연결기이고;

[0299] R 은 유기 연결기이고;

- [0300] Z^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;
- [0301] Q는 H, F, $-NH_2$, $-O^-Y^+$, 또는 $-C_xF_{2x+1}O$ 고;
- [0302] Y^+ 는 H^+ , 1가 양이온, 또는 다가 양이온이고;
- [0303] x는 1 내지 4이고;
- [0304] m은 1 내지 6임)에 따른 반복 펜던트 기를 갖는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 38 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0305] 실시 형태 41은, 중합체성 이오노머는 30% 내지 100%의 범위의 알코올 선택률을 나타내는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 40 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0306] 실시 형태 42는, 중합체성 이오노머는 $-20^{\circ}C$ 내지 $120^{\circ}C$ 의 범위의 공급물 온도, 20 토르 (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 범위의 투과물 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 400 psi (2.76 MPa)의 범위의 공급물 압력, 및 2% 내지 20%의 범위의 공급물 가솔린/알코올 혼합물 중 알코올 농도를 사용하여, $310 g/m^2/hr$ 내지 $30 kg/m^2/hr$ 의 범위의 평균 알코올 투과물 (예를 들어, 알코올/가솔린 혼합물로부터의 알코올) 플러스를 나타내는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 41 중 어느 한 실시 형태에 따른 막, 카트리지, 또는 방법이다.
- [0307] 실시 형태 43은, (메트)아크릴-함유 중합체를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 42 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0308] 실시 형태 44는, (메트)아크릴-함유 중합체는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 실리콘 다이아크릴레이트, 실리콘 혼사-아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 하이드록실메타크릴레이트, 1H, 1H, 6H, 6H-페플루오로하이드록실다이아크릴레이트, 우레탄 다이아크릴레이트, 우레탄 혼사-아크릴레이트, 우레탄 트라이아크릴레이트, 중합체성 4작용성 아크릴레이트, 폴리에스테르 펜타-아크릴레이트, 에폭시 다이아크릴레이트, 폴리에스테르 트라이아크릴레이트, 폴리에스테르 테트라-아크릴레이트, 아민-개질된 폴리에스테르 트라이아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 다이아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트라이아크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (AMPS), 및 그러한 단량체 및/또는 올리고머의 조합의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 (메트)아크릴-함유 단량체 및/또는 올리고머로부터 유도되는, 실시 형태 43에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0309] 실시 형태 45는, (메트)아크릴레이트 중합체는 중합체성 이오노머와 혼합되는, 실시 형태 43 또는 실시 형태 44에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0310] 실시 형태 46은, (메트)아크릴레이트 중합체 및 중합체성 이오노머는 개별적인 층에 있는, 실시 형태 43 또는 실시 형태 44에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0311] 실시 형태 47은, 에폭시 중합체를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 46 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0312] 실시 형태 48은, 에폭시 중합체는 중합체성 이오노머와 혼합되거나 에폭시 중합체 및 중합체성 이오노머는 개별적인 층에 있는, 실시 형태 47에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0313] 실시 형태 49는,
- [0314] (a) 중합체성 이오노머와 혼합된 이온성 액체; 또는
- [0315] (b) 분리막 상에 배치된 무정형 불소화합물계 필름
- [0316] 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 48 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0317] 실시 형태 50은, 무정형 불소화합물계 필름은 플라즈마-침착된 불소화합물계 필름인, 실시 형태 49에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.
- [0318] 실시 형태 51은, 무정형 불소화합물계 필름은 $100^{\circ}C$ 이상의 T_g 를 갖는 무정형 유리질 페플루오로중합체를 포함

하는, 실시 형태 49에 따른 방법, 카트리지, 또는 막이다.

[0319] 실시예

[0320] 본 발명의 목적 및 이점이 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이를 실시예에 언급된 특정 재료 및 이의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 세부 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이를 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0321] 하기 실시예에서 다공성 기재 상에 코팅된 모든 중합체성 이오노머에 대해, 중합체성 이오노머는 기재의 나노다공성 층에 적용된다.

재료

[0323] 에탄올, 미국 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 소재의 디엘아이 인크.(DLI Inc.)

[0324] 헥산, 이엠디 케미칼스, 인크.(EMD Chemicals, Inc.)

[0325] E10 가솔린, 10% 에탄올과의 블렌드 가솔린

[0326] 3M PFSA 825EW, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 및 $F-SO_2-CF_2CF_2CF_2-0-CF=CF_2$ (공단량체 A)의 비가 825 g/mol의 당량을 초래하도록 선택되는, 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 실시예에 따라 제조됨

[0327] 3M PFSA 725EW, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 및 $F-SO_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-0-CF=CF_2$ (공단량체 A)의 비가 725 g/mol의 당량을 초래하도록 선택되는, 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 실시예에 따라 제조됨

[0328] 3M PFSA 1000 EW, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 및 $F-SO_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-0-CF=CF_2$ (공단량체 A)의 비가 1000 g/mol의 당량을 초래하도록 선택되는, 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 실시예에 따라 제조됨

[0329] 3M PFIA, 미국 특허 출원 공개 제2013/0029249A1호, 실시예 3에 따라 제조됨

[0330] 캡톤(KAPTON) 폴리이미드 필름, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰

[0331] 염화리튬, 미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)

[0332] PA350, 폴리아크릴로니트릴 기재, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 멤브레인즈 인크.로 이전에 알려진 나노스톤 워터, 입수된 그대로 사용함

[0333] PE2, 폴리에테르설폰 기재, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 멤브레인즈 인크.로 이전에 알려진 나노스톤 워터로부터 입수함, 입수된 그대로 사용함

[0334] PE5, 폴리에테르설폰 기재, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 멤브레인즈 인크.로 이전에 알려진 나노스톤 워터로부터 입수함, 입수된 그대로 사용함

[0335] NaCl, 미국 뉴저지주 갑스타운 소재의 이엠 사이언스(EM Science)

[0336] KCl, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치

[0337] CH_3CO_2Cs , 세슘 아세테이트, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치

[0338] $ZnCl_2$, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사

[0339] $FeSO_4 \cdot H_2O$, 미국 뉴저지주 필스버그 소재의 제이티 베이커(JT Baker)

[0340] $AlCl_3$, 미국 뉴저지주 갑스타운 소재의 이엠 사이언스

[0341] 나파온 2020, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)

[0342] SR344, 폴리에틸렌글리콜 400 다이아크릴레이트, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니

[0343] SR610, 폴리에틸렌글리콜 600 다이아크릴레이트, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니

[0344] SR603, 폴리에틸렌글리콜 400 다이메타크릴레이트, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니

[0345] EX512, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 일본 소재의 나가세 챕텍스 코포레이션

- [0346] EX521, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 일본 소재의 나가세 캠텍스 코포레이션
- [0347] 제파민 D400, 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠맨 코포레이션
- [0348] 텤플론 AF2400, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 컴퍼니
- [0349] HFE-7200, 노벡 용매, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
- [0350] DP760, 에폭시 접착제, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
- [0351] HMIM-B(CN)₄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트, 독일 다름슈타트 소재의 메르크 카게아아(Merck KGaA)
- [0352] EMIM-TFSA, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트라이플루오로메탄설포네이트, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치
- [0353] EMIM-BF₄, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치
- [0354] EMIM-Tf₂N, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치
- [0355] C₆F₁₄, PF-5060, 퍼플루오로헥산, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
- [0356] C₃F₈, PFG-3218, 퍼플루오로프로판, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
- [0357] O₂, 초고순도 산소 (99.999%), 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 옥시젠 서비스 컴퍼니(Oxygen Service Company)
- [0358] 폴리아크릴산, 50% 수용액, MW 5000, 미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사
- [0359] 포토1173, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, TCI-EP, 일본 도쿄 소재의 도쿄 코쿄 컴퍼니 리미티드(Tokyo Kogyo Co. Ltd)
- [0360] **방법**
- [0361] **방법 1**
- [0362] 도 4에 도시된 시험 장치 및 하기 기술을 사용하여, 에탄올/가솔린 혼합물로부터 에탄올 및 가솔린을 분리하는 막의 능력을 결정하였다. 막 샘플을 스테인리스 강 셀(cell)(미국 코네티컷주 페어필드 소재의 제너럴 일렉트릭 컴퍼니(General Electric Co.)로부터 입수한 세파(SEPA) CF II) 상에 장착하였다. 유효 막 표면적은 140 cm²였다. E10 가솔린 (10% 에탄올)의 공급 원료를 열교환기에 의해 가열하고 500 mL/min의 유량으로 막 셀을 통해 펌핑하였다. 막 셀의 입구 및 출구에서의 공급 원료의 입구 및 출구 온도를 열전쌍으로 모니터링하였다. 액체 질소로 냉각된 냉각 트랩(cold trap)에 투과물을 수집하였다. 진공 펌프에 연결된 조절기에 의해 막 셀 진공을 제어하였다. 하기 조건 하에 시험을 수행하였다: 70°C 공급 원료 온도 및 200 토르 진공. 총 투과물 질량 플러스를 다음과 같이 계산하였다:
- $$\text{플러스} = \frac{m}{A \times t}$$
- [0363] 상기 식에서, *m*은 킬로그램 (kg) 단위의 투과물의 질량이고; *A*는 제곱미터 (m²) 단위의 유효 막 면적이고; *t*는 시간 (h) 단위의 투과물 수집 지속 시간이다. 애질런트(Agilent) 모델 7890C 기체 크로마토그래프를 사용하는 기체 크로마토그래피 (GC)에 의해 투과물 및 공급 원료의 에탄올 함량을 측정하였다. 기지의 농도의 에탄올을 GC를 통해 진행시키고 GC 반응 면적을 측정함으로써 얻어지는 보정선(calibration line)을 사용하여 알코올 함량을 결정하였다. 이어서, GC로부터 투과물 및 공급 원료의 반응 면적 측정치를 얻고, 이어서 보정선을 사용하여, 에탄올%를 결정하였다. 막 질량 플러스를 투과물 중 에탄올 농도와 곱한 것으로서 에탄올 질량 플러스를 계산하였다.
- [0364] 투과물을 1회 측정에 대해 10분마다 수집하였고, 각각의 막 시험에 대해 5회의 측정을 행하였다. 마지막 3회 측정의 평균 데이터를 사용하여 막 성능을 나타내었다.

[0366] **방법 2**

처음의 시험 용기를 약 1.1 리터의 가솔린으로 충전한 후에 연속 방식으로 시험 장치를 작동시킨 점을 제외하고는, 상기 방법 1에서와 같이 에탄올/가솔린 혼합물로부터 에탄올을 분리하는 막의 능력을 결정하였다. 시험은 120분 동안 수행하였다. 공급물 스트림의 유량은 500 mL/min으로 유지하였다. 막 투과물 측에서의 진공은 200 토르 (26.7 kPa)로 설정하였고, 막 셀의 입구 및 출구에서의 평균 가솔린 온도는 70°C로 유지하였다. 투과물 샘플을 10분마다 수집하였고, 공급물 에탄올 함량을 10분마다 모니터링하였다. 시험 시간의 함수로서 연료 에탄올 소모 곡선을 그렸다. 에탄올 소모 곡선의 추세선(trend line)을 연장하여 2 중량%에 도달하는 시간을 얻었다. 평균 에탄올 플러스를 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{플러스} = m(c_0 - 2\%) / t / A$$

[0368] [0369] 상기 식에서, m 은 공급물 가솔린의 초기 충전 질량이고, c_0 은 초기 에탄올 함량이고; t 는 공급물 에탄올이 2 중량%에 도달하는 시간이고, A 는 시험 셀의 활성 막 면적이다. 수집된 투과물 및 그의 에탄올 함량 모두로부터 평균 투과물 에탄올을 계산하였다.

[0370] **방법 3**

[0371] 76 mm 디스크의 막 샘플 하나를 잘라내고 내용매성 교반 셀 (이엠디-밀리포어 컴퍼니(EMD-Millipore Company)로부터 입수함)에 장착하였다. 혼산 (이엠디 케미칼스, 인크.) 중 에탄올 (미국 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 소재의 디엘아이 인크.)의 혼합물 약 10 중량%를 함유하는 용매 혼합물 약 100 그램을 셀에 충전하였다. 에탄올 및 혼산 혼합물을 실온 및 실압에서 유지하였고, 약 15 mmHg (2.0 kPa)의 진공을 투과물 측에 가하였다. 액체 질소 트랩을 사용하여 투과물 증기를 응축시켰다. 샘플을 60분 동안 시험하였고 방법 1에서와 같이 GC를 사용하여 출발 혼합물, 최종 혼합물 및 투과물 중의 에탄올 함량을 측정하였다.

[0372] **방법 4**

[0373] 교반 셀에서의 에탄올 분리를, 공급 원료를 하나의 적외선 램프로 70°C까지 가열한 점을 제외하고는, 방법 3에서와 같이 교반 셀에서 수행하였다. 가솔린 비등을 피하기 위해 셀을 질소에 의해 300 kPa로 가압하였다. 격막 진공 펌프에 의해 216 토르의 진공을 투과물 측에 가하였다. 각각의 막 샘플을 45분 동안 시험하였다. 방법 3에서의 GC를 사용하여 측정된 출발 공급 원료 혼합물, 최종 혼합물, 및 수집된 투과물 중의 에탄올 함량으로부터 에탄올 플러스를 계산하였다.

[0374] **방법 5**

[0375] 막 샘플을 80°C의 온도 설정을 갖는 오토클레이브의 챔버 내에 담갔다. 140시간의 노출 시간 후에, 압력을 해제하고 샘플을 주위 조건에서 꺼내 건조시켰다. 고온 가솔린 노출된 막의 성능을 방법 1에서와 같이 평가하였다.

[0376] **실시예**[0377] **실시예 1 내지 실시예 6; 이오노머 단독, 지지체 없음**

[0378] 슬롯 다이를 사용하여 히라노(Hirano) 코팅 라인 상에서 듀폰 캡톤 폴리이미드 필름 상으로 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 20 중량% 고형물 분산액을 캐스팅함으로써 3M PFSA 825EW 이오노머의 필름을 제작하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동하는 동안, 80°C, 100°C, 140°C 및 140°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 이어서, 건조 필름을 가열된 룰과 3분 동안 접촉시켜 200°C에서 추가로 어닐링하였다. 이어서, 생성된 필름을 캡톤 라이너로부터 떼어내고 이온 교환을 위해 염화리튬의 1 몰 용액에 넣었다. 필름을 탈이온수로 3회 헹구고 실온에서 건조되게 하였다. 방법 3에서의 교반 셀을 사용하여 이를 필름을 플러스 및 선택률에 대해 평가하였고, 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

[0379]

[표 1]

실시 예	반복	이오노며	이오노며 두께 (μm)	반대 이온	지지체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)	최종 농도 (%)
1	3	825 EW	5	Li+	없음	91%	2.14	3.1%
2	2	825 EW	10	Li+	없음	96%	1.87	3.7%
3	2	825 EW	15	Li+	없음	100%	1.61	4.4%
4	4	825 EW	20	Li+	없음	98%	1.30	5.1%
5	2	825 EW	30	Li+	없음	99%	0.93	5.8%
6	1	825 EW	50	Li+	없음	99%	0.75	2.6%

[0380]

실시예 7; 나노다공성 기재 상의 725 EW 이오노며, H⁺ 형태

[0382]

슬롯 다이를 사용하여 히라노 코팅 라인에서 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 12.5 중량% 고형물 분산액을 코팅함으로써 PA350 (폴리아크릴로니트릴) 나노다공성 기재 상으로 3M PFSA 725 EW 이오노며의 2 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 2).

[0383]

실시예 8; 나노다공성 기재 상의 725 EW 이오노며, Li⁺ 형태

[0384]

실시예 7에 기재된 막을 1 M LiCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 2).

[0385]

실시예 9; 나노다공성 기재 상의 725 EW 이오노며, Na⁺ 형태

[0386]

실시예 7에 기재된 막을 1 M NaCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 2).

[0387]

실시예 10; 나노다공성 기재 상의 725 EW 이오노며, K⁺ 형태

[0388]

실시예 7에 기재된 막을 1 M KCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 2).

[0389]

실시예 11; 나노다공성 기재 상의 725 EW 이오노며, Cs⁺ 형태

[0390]

실시예 7에 기재된 막을 0.25 M CsCH₃CO₂에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 2).

[0391]

[표 2]

실시 예	이오노며	이오노며 두께 (μm)	반대 이온	지지체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
7	725EW	2	H ⁺	PA350	85.1%	2.43
8	725 EW	2	Li ⁺	PA350	74.5%	2.65
9	725 EW	2	Na ⁺	PA350	93.9%	1.41
10	725 EW	2	K ⁺	PA350	42.9%	0.41
11	725 EW	2	Cs ⁺	PA350	61.2%	0.46

[0392]

실시예 12; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노며, H⁺ 형태

[0394]

슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 12.5 중량% 고형물 분산액을 코팅함으로써 PA350 나노다공성 기재 상으로 3M PFSA 825 EW 이오노며의 2 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0395]

실시예 13; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노며, Li⁺ 형태

[0396]

실시예 12에 기재된 막을 1 M LiCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0397]

실시예 14; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노며, Na⁺ 형태

[0398]

실시예 12에 기재된 막을 1 M NaCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0399] 실시예 15; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, K⁺ 형태

실시예 12에 기재된 막을 1 M KC1에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0401] 실시예 16; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, Cs⁺ 형태

실시예 12에 기재된 막을 0.25 M CH₃CO₂Cs에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0403] 실시예 17; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, Zn⁺² 형태

실시예 12에 기재된 막을 0.5 M ZnCl₂에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0405] 실시예 18; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, Fe⁺² 형태

실시예 12에 기재된 막을 0.25 M FeSO₄·H₂O에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[0407] 실시예 19; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, Al⁺³ 형태

실시예 12에 기재된 막을 0.25 M AlCl₃에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 3).

[표 3]

실시예	이오노머	이오노머 두께 (μm)	반대 이온	지지체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
12	825 EW	2	H ⁺	PA350	92.2%	1.84
13	825 EW	2	Li ⁺	PA350	69.1%	3.25
14	825 EW	2	Na ⁺	PA350	96.8%	1.56
15	825 EW	2	K ⁺	PA350	91.6%	0.59
16	825 EW	2	Cs ⁺	PA350	66.6%	0.57
17	825 EW	2	Zn ⁺²	PA350	93.6%	2.68
18	825 EW	2	Fe ⁺²	PA350	91.4%	1.96
19	825 EW	2	Al ⁺³	PA350	97.5%	2.09

[0410]

[0411] 실시예 20; 나노다공성 기재 상의 1000 EW 이오노머, H⁺ 형태

슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 12.5 중량% 고형물 분산액을 캐스팅함으로써 PA350 나노다공성 기재 상으로 3M PFSA1000 EW 이오노머의 2 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 4).

[0413] 실시예 21; 나노다공성 기재 상의 1000 EW 이오노머, Li⁺ 형태

실시예 12에 기재된 막을 1 M LiCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 4).

[0415] 실시예 22; 나노다공성 기재 상의 1000 EW 이오노머, Na⁺ 형태

실시예 12에 기재된 막을 1 M NaCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 4).

[0417] 실시예 23; 나노다공성 기재 상의 1000 EW 이오노머, K⁺ 형태

실시예 12에 기재된 막을 1 M KC1에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 4).

[0419] 실시예 24; 나노다공성 기재 상의 1000 EW 이오노머, Cs⁺ 형태

[0420] 실시예 12에 기재된 막을 0.25 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$ 에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 4).

[0421] [표 4]

실시예	이오노머	이오노머 두께 (μm)	반대 이온	지지체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
20	1000 EW	2	H^+	PA350	73.2%	1.88
21	1000 EW	2	Li^+	PA350	71.1%	3.25
22	1000 EW	2	Na^+	PA350	96.3%	1.45
23	1000 EW	2	K^+	PA350	19.8%	0.61
24	1000 EW	2	Cs^+	PA350	53.9%	0.69

[0422]

실시예 25; 나노다공성 기재 상의 PFIA 이오노머, H^+ 형태

슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 12.5 중량% 고형물 분산액을 캐스팅함으로써 PA350 나노다공성 기재 상으로 3M PFIA 이오노머의 2 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 5).

[0425] 실시예 26; 나노다공성 기재 상의 PFIA 이오노머, Li^+ 형태

[0426] 실시예 12에 기재된 막을 1 M LiCl 에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 5).

실시예 27; 나노다공성 기재 상의 PFIA 이오노머, Na^+ 형태

[0428] 실시예 12에 기재된 막을 1 M NaCl 에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 5).

실시예 28; 나노다공성 기재 상의 PFIA 이오노머, K^+ 형태

[0430] 실시예 12에 기재된 막을 1 M KCl 에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 5).

실시예 29; 나노다공성 기재 상의 PFIA EW 이오노머, Cs^+ 형태

[0432] 실시예 12에 기재된 막을 0.25 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$ 에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 5).

[0433] [표 5]

실시예	이오노머	이오노머 두께 (μm)	반대 이온	지지체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
25	620 EW PFIA	2	H^+	PA350	70.4%	3.41
26	620 EW PFIA	2	Li^+	PA350	46.7%	3.40
27	620 EW PFIA	2	Na^+	PA350	93.7%	2.01
28	620 EW PFIA	2	K^+	PA350	30.2%	0.93
29	620 EW PFIA	2	Cs^+	PA350	14.8%	0.85

[0434]

실시예 30; 나노다공성 기재 상의 퍼플루오로 아미드 (PFA) 이오노머, H^+ 형태

슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 10 중량% 고형물 분산액을 캐스팅함으로써 PA350 나노다공성 기재 상으로 3M 퍼플루오로-셀론아미드 이오노머 (화학식 II (여기서, $R_f = \text{C}_4\text{F}_8$ 이고 $Q = \text{NH}_2$ 임), 미국 특허 출원 공개 제2013/0029249A1호, 실시예 1에 따라 제조함)의 2 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 6).

실시예 31; 나노다공성 기재 상의 퍼플루오로 폐닐 이미드 (PFPI) 이오노머, H^+ 형태

[0438] 슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 10 중량% 고형물

분산액을 캐스팅함으로써 PA350 나노다공성 기재 상으로 페플루오로 폐닐 이미드 이오노머 (화학식 III (여기서, $R_f = C_4F_8$ 이고, $R = 벤질$ 이고, $Q = H$ 임), 미국 특허 출원 공개 제2013/0029249A1호에 따라 제조하며, 벤질설포닐 클로라이드를 4-브로모벤질설포닐 클로라이드 대신 사용하여 실시예 2에 따라 합성함)의 2 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 6).

[0439] [표 6]

실시예	이오노머	이오노머 두께 (μm)	반대 이온	지자체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
30	PFA	2	H^+	PA350	71.4%	2.55
31	PFPI	2	H^+	PA350	66.0%	2.82

[0440] [0441] 실시예 32; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, 0.5 마이크로미터

슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 10 중량% 고형물 분산액을 캐스팅함으로써 PA350 나노다공성 기재 상으로 3M PFSA 825 EW 이오노머의 0.5 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 막을 1 M LiCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 7).

[0442] [0443] 실시예 33; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, 1.0 마이크로미터

3M PFSA 825EW의 1.0 마이크로미터 층을 실시예 32에 기재된 바와 같이 코팅하고 이온 교환시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 7).

[0444] [0445] 실시예 34; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, 1.5 마이크로미터

3M PFSA 825EW의 1.5 마이크로미터 층을 실시예 32에 기재된 바와 같이 코팅하고 이온 교환시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 7).

[0446] [0447] 실시예 35; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, 2.0 마이크로미터

3M PFSA 825EW의 2.0 마이크로미터 층을 실시예 32에 기재된 바와 같이 코팅하고 이온 교환시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 7).

[0448] [0449] 실시예 36; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, 3.0 마이크로미터

3M PFSA 825EW의 3.0 마이크로미터 층을 실시예 32에 기재된 바와 같이 코팅하고 이온 교환시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 7).

[0450] [0451] 실시예 37; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, 4.5 마이크로미터

3M PFSA 825EW의 4.5 마이크로미터 층을 실시예 32에 기재된 바와 같이 코팅하고 이온 교환시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 7).

[0452] [0453] [표 7]

실시예	이오노머	이오노머 두께 (μm)	반대 이온	지자체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
32	825 EW	0.5	Li^+	PA350	86.70%	3.72
33	825 EW	1	Li^+	PA350	80.60%	3.8
34	825 EW	1.5	Li^+	PA350	84.30%	3.61
35	825 EW	2	Li^+	PA350	86.80%	3.47
36	825 EW	3	Li^+	PA350	90.00%	3.08
37	825 EW	4.5	Li^+	PA350	92.60%	2.51

[0454] [0455] 실시예 38; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, H^+ 형태

슬롯 다이를 사용하는 히라노 코팅 라인을 사용하여 에탄올 (75 중량%) 및 물 (25 중량%) 중 10 중량% 고형물 분산액을 캐스팅함으로써 PE2 (폴리에테르 설폰) 나노다공성 기재 상으로 3M PFSA 825 EW 이오노머의 3 마이크로미터 층을 코팅하였다. 상기 라인이 2 미터/분으로 이동함에 따라, 40°C, 40°C, 60°C, 및 70°C로 설정된 4개

의 온도 제어 오븐에서 용매를 증발시켰다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 8).

[0457] 실시예 39; 나노다공성 기재 상의 825 EW 이오노머, Li⁺ 형태

[0458] 실시예 38에 기재된 막을 1 M LiCl에 30분 동안 담가서 이온 교환시킨 후에 탈이온수에서 헹구고 이어서 실온에서 하룻밤 건조되게 하였다. 샘플을 선택률 및 플럭스에 대해 방법 1로 시험하였다 (표 8).

[0459] [표 8]

실시예	이오노머	이오노머 두께 (μm)	반대 이온	지지체	선택률 (%)	에탄올 플럭스 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$)
38	825 EW	3	H ⁺	PE2	86.69%	2.02
39	825 EW	3	Li ⁺	PE2	94.07%	1.25

[0460] [0461] 실시예 40 내지 실시예 46은 다양한 이오노머를 갖는 얇은 이오노머 코팅을 갖는 막을 예시한다.

[0462] 실시예 40

[0463] 1 중량 퍼센트 (1 중량%) 3M PFSA 725EW를 용매 혼합물 (75 중량% EtOH 및 25 중량% 탈이온수)에 분산시켰다. 마이어 로드(Mayer rod) #6을 사용하여 폴리아크릴로니트릴 나노다공성 기재 PA350을 상기 용액으로 코팅하고, 용매를 실온에서 2시간 이상 동안 증발되게 하였다. 건조된 코팅된 막 표면 상에 아이소옥탄을 적하하였고 즉각적으로 흡수되는 것으로 나타났다. 아이소옥탄의 침투는, 이러한 기재에 적용된 PFSA 725 EW가 연속적인 선택적 코팅 막을 형성하기에 충분하지 않았음을 나타내는 것으로 여겨진다. 이 막에는 다른 시험을 수행하지 않았다.

[0464] 실시예 41

[0465] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA 1000EW인 점을 제외하고는, 실시예 40에서와 같이 막을 제조하였다. 막을 통한 아이소옥탄 흡수는 관찰되지 않았다. (도 8에서의) SEM 단면 이미지는 다공성 지지체(2) 상에 침착된 연속 층(1) (약 0.18 μm 두께)을 나타낸다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0466] 실시예 42

[0467] 코팅 용액이 1.0 중량% 나파온 2020인 점을 제외하고는, 상기 실시예 40에서와 같이 복합막을 제조하였다. 막을 통한 아이소옥탄 흡수는 관찰되지 않았다. (도 9에서의) SEM 단면 이미지는 다공성 기재(2) 상에 침착된 연속 층(1) (약 0.2 μm 두께)을 나타낸다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0468] 실시예 43

[0469] 기재를 위해 PE5를 입수한 그대로 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 42에서와 같이 복합막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0470] 실시예 44

[0471] 코팅 용액이 5.0 중량% 나파온 2020인 점을 제외하고는, 상기 실시예 42에서와 같이 복합막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0472] 실시예 45

[0473] 4.0 중량% 3M PFSA 1000EW 및 96.0 중량% 용매 혼합물 (75 중량% EtOH 및 25 중량% 탈이온수)을 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다. 파일럿 라인(pilot line)에서 슬롯 다이를 사용하여 나노다공성 측에서 PA350 기재의 상부에 코팅 용액을 적용하였다. 라인 속도는 4.0 미터/분으로 설정하였고, 코팅 조건은 0.2 μm 두께의 건조 박막 코팅을 목표로 하였다. 코팅된 막을, 상이한 구역에서 25 내지 40°C의 온도를 갖는 7.62 미터 길이의 오븐에 통과시켜 건조시켰다. 복합막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0474] 파일럿 라인에서 생성된 복합막을 통한 아이소옥탄 흡수는 관찰되지 않았다. 막의 SEM 단면 이미지 (도 10)는 다공성 기재(2) 상에 침착된 (목표에 가까운 두께를 갖는) 연속 층(1)을 나타낸다.

[0475] 실시예 46

[0476] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA 1000EW 및 99.0 중량% 용매 혼합 (75 중량% EtOH 및 25 중량% 탈이온수)을 함유한 점을 제외하고는, 상기 실시예 45에서와 같이 복합막을 제조하였다. 라인 속도는 6.0 미터/분 (m/min)으로 설정하였고, 용액 공급 속도는 11.68 그램/분 (g/min)으로 설정하였다. 코팅 조건은 0.05 μm 건조 필름 두께를 목표로 하였다. 건조된 복합막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

[0477] 실시예 47 내지 실시예 55는 이오노머 및 아크릴레이트로부터 제조된 하이브리드 막을 예시한다.

실시예 47

[0479] 코팅 용액은 용매 혼합물 (75 중량% EtOH 및 25 중량% 탈이온수) 중에 0.83 중량% 3M PFSA-1000EW, 15.50 중량% SR344 (폴리에틸렌글리콜 400 다이아크릴레이트), 및 SR344에 대해 1.10 중량%로 첨가된 광개시제 포토1173을 함유하였다.

[0480] 혼합된 용액을, 마이어 로드 #6을 사용하여 나노다공성 측에서 PA350에 적용하였다. 실온에서의 용매 증발 5분 후에, 코팅된 막을 질소 퍼지 하에 H 벌브 및 알루미늄 반사기가 구비된 600 와트 퓨전(Fusion) UV 시스템에서 경화시켰다. 라인 속도는 6.1 m/min으로 설정하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 48

[0482] UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0483] 물로 적신 깨끗한 와이퍼(wiper)를 사용하는 와이핑 시험에 의해 코팅이 쉽게 손상되는 실시예 45의 이오노머 막과는 대조적으로, 실시예 47 및 실시예 48의 하이브리드 복합막은 둘 모두 와이핑 시험을 견뎌내었다.

실시예 49

[0485] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA-1000EW, 5.0 중량% SR344, 및 SR344에 대해 0.03 중량%의 포토1173을 함유하였고 UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 50

[0487] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA-1000EW, 10.3 중량% SR344, 및 SR344에 대해 0.04 중량%의 포토1173을 함유하였고 UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 51

[0489] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA-1000EW, 19.9 중량% SR344, 및 SR344에 대해 0.05 중량%의 포토1173을 함유하였고 UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고 결과가 표 9에 나타나 있다. 하이브리드 막의 과단면 (도 11)을 SEM에 의해 이미지화하였다. UV 경화된 아크릴레이트에 의해 아마도 형성되는 약 2 μm 두께의 더 두꺼운 기공-충전 층(2) 및 PFSA-1000EW 및 UV 경화된 아크릴레이트 둘 모두에 의해 아마도 형성되는 약 0.2 μm 의 더 얇은 상부 층(1)이 다공성 기재(3) 상에 침착된 상태로, 2개의 별개의 2개의 코팅 층이 관찰되었다.

실시예 52

[0491] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA-1000EW, 40.0 중량% SR344, 및 SR344에 대해 0.06 중량%의 포토1173을 함유하였고 UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 53

[0493] 코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA-1000EW, 20.0 중량% SR610 (폴리에틸렌글리콜 600 다이아크릴레이트), 및

SR610에 대해 0.05 중량%의 포토1173을 함유하였고 UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0494] 실시예 54

코팅 용액이 1.0 중량% 3M PFSA-1000EW, 20.2 중량% SR6030P (폴리에틸렌 글리콜 400 다이메타크릴레이트), 및 SR6030P에 대해 0.05 중량%의 포토1173을 함유하였고 UV 경화 속도를 18.2 m/min으로 설정한 점을 제외하고는, 실시예 47에서와 같이 하이브리드 복합막을 제조하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0496] 실시예 55는 하이브리드 막을 제조하는 오버코팅 방법을 예시한다.

[0497] 실시예 55

2.04 그램 (g) SR610, 0.25 g 폴리아크릴산 (50% 수용액, MW 5000), 0.12 g 광개시제 포토1173, 및 17.66 g 용매 혼합물 (EtOH/H₂O, 75/25 질량비)을 혼합하여 용액을 제조하였다. 어떠한 이오노머도 함유하지 않은 용액을, 마이어 로드 #6을 사용하여 실시예 45에서의 막의 상부에 적용하였다. UV 경화 전에 용매를 실온에서 증발시켰다. 질소 불활성 환경 하에 H 벌브 및 알루미늄 반사기가 구비된 퓨전 UV 시스템에서 경화를 수행하였고, 라인 속도는 6.02 미터/분으로 설정하였다. 방법 1에서와 같이 가솔린을 사용한 투과증발에 의해 막을 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다. 알 수 있는 바와 같이, 이러한 하이브리드 막은 실시예 45에서의 이오노머 막보다 37% 더 높은 에탄올 플럭스를 나타내었다.

[0499] 실시예 56 내지 실시예 60은 이오노머 및 에폭시로부터 제조된 하이브리드 막을 예시한다.

[0500] 실시예 56

3M PFSA 이오노머 EW825를 EtOH/H₂O (75/25 질량비) 중에 분산시켜 30 중량% PFSA-825EW 스톡 용액을 제조하였다. 제파민 D400 및 에폭시 EX614B (소르비톨 폴리글리시딜 에테르)를 MEK에 용해시켜 각각 20 중량% 아민 및 에폭시 스톡 용액을 제조하였다.

상기 스톡 용액을 EtOH와 혼합하여 9.0 중량% 3M PFSA-825EW, 1.0 중량% EX614B 및 0.62 중량% 제파민 D400을 함유하는 최종 코팅 용액을 얻었다. 마이어 로드를 사용하여 코팅 용액을 4 μm의 목표 건조 코팅 두께로 PA350의 나노다공성 면에 적용하였다. 코팅된 막을 1시간 동안 80°C의 대류 오븐에서 건조 및 열처리한 후에 방법 4로 평가하였다. 그 시험 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0503] 실시예 57

코팅 용액이 4.0중량% 3M PFSA-825EW를 함유하고 목표 건조 코팅 두께가 5 μm인 점을 제외하고는, 실시예 56에서와 같이 막을 제조하였다. 시험 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0505] 실시예 58

코팅 용액이 2.33 중량% 3M PFSA-825EW, 1.00 중량% EX512 (폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르) 및 0.62 중량% 제파민 D400을 함유한 점을 제외하고는, 실시예 56에서와 같이 막을 제조하였다. 목표 건조 코팅 두께는 5 μm 이었다. 시험 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0507] 실시예 59

코팅 용액이 9.00 중량% 3M PFSA-825EW, 1.00 중량% EX521 (폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르) 및 0.59 중량% 제파민 D400을 함유한 점을 제외하고는, 실시예 56에서와 같이 막을 제조하였다. 목표 건조 코팅 두께는 4 μm 이었다. 시험 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0509] 실시예 60

코팅 용액이 오직 9.0 중량% 3M PFSA-825EW만을 함유하고 에폭시/아민 성분은 함유하지 않은 점을 제외하고는, 실시예 56에서와 같이 막을 제조하였다. 목표 건조 코팅 두께는 2 μm이었다. 시험 결과가 표 9에 나타나 있다.

코팅 면이 안으로 향하도록 접고 접은 선을 따라 임의의 균열이 형성되었는지 관찰하여 실시예 56 내지 실시예 60의 내균열성을 평가하였다. 실시예 60의 막에서는 심한 균열이 관찰되었고, 실시예 57 및 실시예 58의 막에

서는 균열이 관찰되지 않았으며, 실시예 56 및 실시예 59의 막에서는 작은 균열이 관찰되었다.

[0512] 실시예 61 내지 실시예 71은 PFSA//RTIL (실온 이온성 액체)로부터 제조되는 막을 예시한다.

실시예 61

[0514] 용매 혼합물 (75 중량% EtOH 및 25 중량% 탈이온수) 중에서 1.25 중량% 3M PFSA-1000EW, 1.25 중량% EMIM-Tf₂N (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드; RTIL)을 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다. 마이어 로드 #6을 사용하여 나노다공성 측에서 PA350에 코팅 용액을 적용하고 용매를 실온에서 2시간 이상 동안 증발되게 하고, 이어서 8.0 kPa 진공 하에 80°C에서 추가로 건조시켰다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 62

[0516] 코팅 용액이 어떠한 RTIL 첨가제도 없이 오직 2.5 중량% 3M PFSA-1000EW만을 함유한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 63

[0518] 코팅 용액이 2.5 중량% 3M PFSA-1000EW 및 2.5 중량% EMIM-Tf₂N을 함유한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 64

[0520] 1.25 중량% 3M PFSA-EW725, 1.25 중량% EMIM-Tf₂N, 및 용매 혼합물 (에탄올/물, 75/25 질량비)을 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 65

[0522] 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물 중에서 1.25 중량% 나파온 2020, 0.50 중량% 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (EMIM-BF4)를 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. EMIM-BF4 대 나파온 2020 설피산의 몰 비는 2.0이었다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 66

[0524] 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물 중에서 1.25 중량% 나파온 2020, 0.50 중량% 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트라이플루오로메탄설포네이트 (EMIM-TFSA)를 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. EMIM-TFSA 대 나파온 2020 설피산의 몰 비는 2.0이었다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 67

[0526] 1.25 중량% 나파온 2020, 0.71 중량% 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트 (HMIM-B(CN)₄) 및 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물을 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. EMIM-TFSA 대 나파온 2020 설피산의 몰 비는 2.0이었다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 68

[0528] 1.5 중량% 3M PFSA-825EW, 3.5 중량% EMIM-Tf₂N 및 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물을 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 코팅 용액 중의 총 고형물 함량은 5 중량%이었고, RTIL 대 PFSA-825EW 작용기의 몰 비는 4.92이었다. 막을 방법 1 및 방법 2에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 각각 표 9 및 표 10에 나타나 있다.

실시예 69

[0530] 2.0 중량% 3M PFSA-825EW, 3.0 중량% EMIM-Tf₂N 및 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물을 혼합하여

코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 코팅 용액 중의 총 고형물 함량은 5 중량%로 유지되었고, RTIL 대 PFSA-825EW 작용기의 몰 비는 3.16이었다. 막을 방법 1 및 방법 2에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 각각 표 9 및 표 10에 나타나 있다.

[0531] 실시예 70

2.5 중량% 3M PFSA-825EW, 2.5 중량% EMIM-Tf₂N 및 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물을 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 코팅 용액 중의 총 고형물 함량은 5 중량%로 유지되었고, RTIL 대 PFSA-825EW 작용기의 몰 비는 2.11이었다. 막을 방법 2에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 10에 나타나 있다.

[0533] 실시예 71

3.5 중량% 3M PFSA-825EW, 1.5 중량% EMIM-Tf₂N 및 75 중량% 에탄올과 25 중량% 물의 용매 혼합물을 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 61에서와 같이 막을 제조하였다. 코팅 용액 중의 총 고형물 함량은 5 중량%로 유지되었고, RTIL 대 PFSA-825EW 작용기의 몰 비는 0.90이었다. 막을 방법 2에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 10에 나타나 있다.

[0535] 실시예 72

6.00 중량% 3M PFSA-1000EW, 3.12 중량% EMIM-TFSA, 및 60 중량% 에탄올과 40 중량% 탈이온수의 용매 혼합물을 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다. 용액은 EMIM-TFSA/PFSA-1000EW 몰 비가 2.0이었다. 코팅 용액을 파일럿 라인에서 슬롯 다이를 사용하여 PA350 기재에 적용하였다. 라인 속도는 6.0 미터/분으로 설정하였고, 이 코팅 조건은 0.2 μm 두께의 건조 박막 코팅을 목표로 하였다. 코팅된 막을, 상이한 구역에서 25 내지 40°C의 온도를 갖는 7.6 미터 길이의 오븐에 통과시켜 건조시켰다. 건조된 복합막을 방법 1 및 방법 2에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 각각 표 9 및 표 10에 나타나 있다.

[0537] 실시예 73

1.00 중량% PFSA-1000EW, 0.52 중량% EMIM-TFSA, 60 중량% 에탄올과 40 중량% 탈이온수의 용매 혼합물을 혼합하여 코팅 용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 72에서와 같이 막을 제조하였다. 목표 두께는 0.1 μm 이었다. 건조된 복합막을 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 74 내지 실시예 77은 제2 무정형 퍼플루오로증합체 상부 코팅 층을 갖는 PFSA 막을 예시한다.

[0540] 실시예 74

실시예 73에서의 막을, 마이어 로드 #5를 사용하여 3M 노베 용매 HFE7200 중의 0.5 중량% 테플론 AF2400으로 코팅하였다. 건조 AF2400 제2 층 코팅 두께 목표는 0.034 μm 이었다. 용매를 주위 조건에서 2시간 이상 동안 증발시켰다. 이중층 코팅된 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

실시예 73 및 실시예 74의 막 둘 모두를 방법 1에서와 같이 4회 시험하여 막 성능 안정성을 평가하였고, 그 결과가 표 13에 나타나 있다. 제2 층 코팅이 없는 막은 반복 시험 (즉, 시험 1 내지 시험 4에 대한 막의 순차적으로 반복된 시험)에 걸쳐 에탄올 선택률의 급격한 감소를 나타낸 반면, 실시예 74의 AF2400 코팅된 막은 이러한 성능 내구성 시험에서 일정한 에탄올 선택률을 제공하였다.

하기 절차 및 재료를 사용하여 실시예 74의 막으로부터 나선형-권취 모듈을 제조하였다. (미국 텔라웨어주 미들타운 소재의 델스타 테크놀로지스, 인크.(Delstar Technologies Inc.)로부터) 제품명 N01328_60PPS-NAT (또는 PPS P861)로 입수가능한 폴리페닐렌 설파이드 압출 메시를 공급물 스페이서로서 사용하였다. (미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 인더스트리얼 네팅(Industrial Netting)으로부터) 상표명 WS0300으로 입수가능한 폴리에스테르 직조 메시의 하나의 시트 및 (미국 텔라웨어주 미들타운 소재의 델스타 테크놀로지스, 인크.로부터) 제품명 N02413/19_45PBTNAT (또는 PBT P864)로 입수가능한 폴리부틸렌 테레프탈레이트 비대칭 압출 메시의 하나의 시트를 서로 적층하였고, 이를 투파물 스페이서로서 사용하였다. 7개의 막 시트 (실시예 74) (540 mm 길이)를 미리 잘라내고 (25.4 cm 폭), 한 쪽 단부로부터 약 255 mm에서 부직 측을 밖이 되게 접어 한 쪽 단부가 다른 쪽 단부에서 약 15 mm만큼 돌출되게 하였다. 각각의 막 폴더(folder)에 공급물 스페이서를 삽입하였다. 21:3:8 중량비로, (미국 콜럼버스 소재의 모멘티브 컴퍼니(Momentive Company)로부터) 상표명 에폭 828로 입수 가능한 2작용성 비스페놀 A 에폭시 수지, 트라이에틸렌테트라아민 (영국 헤이샵 소재의 알파 에이사), 및 (프랑

스 세르기 폰토와즈 세덱스 비디 드 포아즈 소재의 쓰리엠 프랑스(3M France)로부터) 상표명 스카치-웰드(SCOTCH-WELD) – DP760으로 입수 가능한 에폭시 접착제로부터 기공 실런트를 혼합하였다. 돌출 단부에서는 20 mm의 폭으로 그리고 에지에서는 30 mm 폭으로 기공 실런트를 막의 부직 층에 브러시로 적용하였다. 이어서, 공급물 스페이서를 갖는 막 폴더들을, 접힌 에지가 투과물 수집 판으로 향하고 투과물 스페이서가 투과물 수집 판을 향하여 다소 돌출되도록 하여 적층하였다. DP760 에폭시 접착제를 적용하여 각각의 막 폴더들 사이에 투과물 스페이서를 밀봉하여, 투과물 스페이서가 투과물 수집 판에 대해 개방된 채로 유지되게 하였다. 막 폴더와 투과물 스페이서의 적층물을 스테인리스 강 투과물 수집 판 (13 mm 외경 및 51 cm 길이의 치수)에 감아서 모듈을 형성하였다. 수집 판은 대략 50 내지 75%의 개방 면적/천공 (15.24 cm 길이)을 가졌다. 이어서, 모듈을 80 °C에서 2시간 동안 오븐에서 경화시켰다. 이어서, 완전성(integrity) 시험을 수행하기 전에 모듈을 2개의 단면에서 트리밍하여 공급물 스페이서를 노출시켰다. 모듈은 진공 완전성 (1.3 kPa 미만)을 나타내었으며, 이는 모듈이 잘 밀봉되었음을 나타낸다. 모듈은 활성 막 면적이 0.70 m^2 이고 총 부피가 0.76 리터였다. 모듈을 소정 조건 (70°C의 연료 온도, 및 2 리터/분의 유량, 및 2.67 kPa의 투과물에 대한 진공 압력) 하에서의 성능 평가를 위해 스테인리스 강 용기에 넣었고, 이 모듈은 0.82 kg/hr의 평균 에탄올 플럭스 및 67.2%의 평균 투과물 에탄올 선택률을 제공하였다.

[0544] 실시예 75

실시예 45에서의 막을 AF2400으로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 74에서와 같이 이중층 코팅된 막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0546] 실시예 76

제2 층 코팅을 위해 0.1 중량% AF2400 용액을 사용하고 그의 코팅 두께는 0.011 μm 인 점을 제외하고는, 실시예 74에서와 같이 이중층 코팅된 막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0548] 실시예 77

제2 층 코팅을 위해 0.5 중량% AF2400 용액을 사용하고 그의 목표 코팅 두께는 0.057 μm 인 점을 제외하고는, 실시예 74에서와 같이 이중층 코팅된 막을 제조하였다. 막을 상기 방법 1에서의 투과증발에 의해 시험하였고, 그 결과가 표 9에 나타나 있다.

[0550]

[표 9]

실시 예	총 투과물 플럭스 (kg/m ² .h)	공급물 EtOH (중량%)	투과물 EtOH (중량%)	EtOH 플럭스 (kg/m ² .h)
41	4.00	8.6%	76.6%	3.06
42	4.71	8.9%	71.0%	3.35
43	0.96	9.3%	87.9%	0.85
44	3.43	8.8%	77.3%	2.64
45	2.71	8.3%	95.4%	2.59
46	6.00	8.9%	60.5%	3.63
47	4.86	8.7%	70.0%	3.40
48	5.00	9.2%	70.0%	3.50
49	5.29	8.7%	71.4%	3.77
50	5.29	8.7%	68.3%	3.61
51	5.71	8.6%	63.4%	3.62
52	4.00	9.0%	69.1%	2.76
53	6.29	8.8%	60.1%	3.78
54	7.00	8.7%	61.4%	4.30
55	5.14	8.8%	68.9%	3.55
56	-	-	82.3%	1.85
57	-	-	79.3%	1.13
58	-	-	84.9%	0.93
59	-	-	77.9%	1.76
60	-	-	67.0%	1.99
61	5.00	8.8%	68.7%	3.43
62	3.57	8.4%	81.8%	2.92
63	4.43	8.7%	76.1%	3.37
64	4.14	8.6%	78.3%	3.24
65	5.57	8.4%	67.4%	3.76
66	4.86	8.8%	70.4%	3.42
67	5.76	8.8%	61.5%	3.54
68	5.86	7.7%	64.4%	3.77
69	5.14	8.5%	68.7%	3.53
70	-	-	-	-
71	-	-	-	-
72	4.71	8.0%	80.5%	3.79
73	5.00	8.9%	71.1%	3.55
74	6.00	8.6%	67.3%	4.03
75	4.57	8.9%	77.8%	3.55
76	5.14	9.0%	68.0%	3.50
77	6.00	8.6%	64.5%	3.86

[0551]

[표 10]

실시 예	투과물 EtOH (중량%)	EtOH 플럭스 (kg/m ² .h)
68	51.6%	1.95
69	49.3%	1.64
70	75.0%	1.61
71	80.2%	1.54
72	82.9%	1.72

[0553]

실시 예 78

[0555]

4개 구역화된 오븐(four zoned oven)에서 온도가 40°C, 50°C, 60°C, 및 70°C인 점을 제외하고는, 실시 예 73에서와 같이 막 률을 제조하였다. 불소 가스 공급원으로서 C₆F₁₄, C₆F₁₄/O₂ 및 C₃F₈을 사용하여 미국 특허 출원 공개 제2003/0134515호에 따라 막 률을 플라즈마 처리하였다. 무정형 플루오로카본 필름을 막의 PFSA 코팅된 쪽에만 침착하였다. 공정 조건이 표 11에 나타나 있으며, 방법 1에서의 투과증발에 의해 막을 시험하였고 그 결과가 표 12에 나타나 있다.

[0556]

C₆F₁₄로부터의 플라즈마 플루오로카본 필름 코팅은 성능을 변화시키지 않았다. C₆F₁₄/O₂ 및 C₃F₈로부터의 필름은 에탄을 선택률을 다양한 정도로 감소시켰다. C₆F₁₄/O₂ 또는 C₃F₈을 공급원 가스로서 사용하는 1000 와트 및 0.76 미터/분과 같은 플라즈마 침착 조건 하에서, 베이스 막의 PFSA 코팅 층은 에칭될 가능성이 있으며, 이는 과도한 투과물 플럭스를 야기하였고 에탄을 선택성을 야기하지 않았다.

[0557]

실시 예 78-17의 막을 방법 1에서의 4회 연속 시험으로 평가하여 막 성능 안정성을 평가하였고, 그 결과가 표 13에 나타나 있다. 실시 예 74와 유사하게, 플라즈마 플루오로카본 필름 침착된 막은 에탄을 선택률의 감소를 나

타내지 않았다.

[0558] 일부 플라즈마 플루오로카본 필름 침착된 막을 또한 장기간 성능 안정성에 대해 방법 5로 평가하였고, 그 결과가 표 14에 나타나 있다. 대부분의 막은 그의 140시간의 고온 가솔린 노출 후에 상당한 에탄을 선택률 변화를 가졌다. 그러나, 실시예 78-2에서의 막은 투파물 에탄올의 변화가 15% 미만으로 가장 안정한 성능을 가졌다.

[표 11]

실시예	가스 1	가스 2	가스 1 (sccm)	가스 2 (sccm)	출력 (와트)	라인 속도 (미터/분)	압력 (Pa)
78-1	-	-	-	-	-	-	-
78-2	C ₆ F ₁₄	-	600	-	1000	0.76	0.55
78-3	C ₆ F ₁₄	-	600	-	500	0.76	0.55
78-4	C ₆ F ₁₄	-	600	-	200	0.76	0.55
78-5	C ₆ F ₁₄	-	600	-	1000	3.05	0.93
78-6	C ₆ F ₁₄	-	600	-	500	3.05	0.93
78-7	C ₆ F ₁₄	-	600	-	200	3.05	0.93
78-8	C ₆ F ₁₄	-	600	-	1000	9.14	1.67
78-9	C ₆ F ₁₄	-	600	-	500	9.14	1.67
78-10	C ₆ F ₁₄	-	600	-	200	9.14	1.67
78-11	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	1000	0.76	0.64
78-12	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	500	0.76	0.64
78-13	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	200	0.76	0.64
78-14	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	1000	3.05	0.99
78-15	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	500	3.05	0.99
78-16	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	200	3.05	0.99
78-17	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	1000	9.14	1.60
78-18	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	500	9.14	1.60
78-19	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	200	9.14	1.60
78-20	C ₃ F ₈	-	600	-	1000	0.76	0.84
78-21	C ₃ F ₈	-	600	-	500	0.76	0.84
78-22	C ₃ F ₈	-	600	-	200	0.76	0.84
78-23	C ₃ F ₈	-	600	-	1000	3.05	1.13
78-24	C ₃ F ₈	-	600	-	500	3.05	1.13
78-25	C ₃ F ₈	-	600	-	200	3.05	1.13
78-26	C ₃ F ₈	-	600	-	1000	9.14	1.84
78-27	C ₃ F ₈	-	600	-	500	9.14	1.84
78-28	C ₃ F ₈	-	600	-	200	9.14	1.84

[0560]

[표 12]

실시예	총 투파물 플럭스 (kg/m ² .h)	공급물 EtOH (중량%)	투파물 EtOH (중량%)	EtOH 플럭스 (kg/m ² .h)
78-1	5.00	8.2%	82.8%	4.13
78-2	5.29	8.7%	82.3%	4.35
78-3	4.57	7.8%	86.4%	3.95
78-4	5.00	8.4%	83.5%	4.17
78-5	4.86	9.0%	86.3%	4.19
78-6	4.86	8.5%	84.0%	4.08
78-7	5.43	8.4%	81.5%	4.42
78-8	5.36	8.5%	82.3%	4.41
78-9	5.43	8.9%	80.4%	4.36
78-10	5.71	8.1%	80.1%	4.58
78-11	>100	-	-	-
78-12	5.71	8.4%	72.8%	4.16
78-13	5.86	8.7%	77.5%	4.54
78-14	5.57	8.5%	81.6%	4.54
78-15	5.71	8.5%	79.0%	4.51
78-16	5.86	8.7%	77.3%	4.53
78-17	5.86	8.4%	80.1%	4.69
78-18	5.86	8.7%	77.3%	4.53
78-19	6.00	8.1%	80.0%	4.79
78-20	>100	-	-	-
78-21	6.00	8.5%	75.0%	4.50
78-22	2.57	3.5%	74.8%	1.93
78-23	6.29	7.9%	73.4%	4.61
78-24	5.86	8.6%	75.1%	4.40
78-25	6.29	8.5%	73.6%	4.62
78-26	5.57	8.5%	76.2%	4.24
78-27	5.86	8.3%	78.9%	4.62
78-28	5.71	8.5%	76.2%	4.36

[0562]

[0563]

[표 13]

실시예	내구성 시험	총 투과물 플렉스 (kg/m ² .h)	공급물 EtOH (중량%)	투과물 EtOH (중량%)	EtOH 플렉스 (kg/m ² .h)
73	시험 1	5.00	8.9%	71.1%	3.55
	시험 2	6.00	9.1%	59.8%	3.59
	시험 3	7.43	9.2%	47.5%	3.53
	시험 4	12.00	9.4%	31.8%	3.82
74	시험 1	5.57	8.8%	65.0%	3.61
	시험 2	5.43	8.7%	65.8%	3.57
	시험 3	5.57	9.0%	63.0%	3.51
	시험 4	5.71	8.8%	61.4%	3.51
78-17	시험 1	5.57	8.4%	80.6%	4.49
	시험 2	5.43	8.5%	82.3%	4.47
	시험 3	5.29	8.5%	81.9%	4.33
	시험 4	5.29	8.7%	82.5%	4.36

[0564]

[표 14]

실시예	140 시간의 고온 가속린 노출	총 투과물 플렉스 (kg/m ² .h)	공급물 EtOH (중량%)	투과물 EtOH (중량%)	EtOH 플렉스 (kg/m ² .h)
78-2	전	5.29	8.7%	82.3%	4.35
	후	5.71	8.9%	72.7%	4.15
78-3	전	4.57	7.8%	86.4%	3.95
	후	6.71	8.5%	64.3%	4.31
78-4	전	5.00	8.4%	83.5%	4.17
	후	7.43	8.7%	43.5%	3.18
78-8	전	5.36	8.5%	82.3%	4.39
	후	8.43	-	53.8%	4.53
78-17	전	6.29	8.4%	78.6%	4.94
	후	10.43	8.5%	46.6%	4.85
78-25	전	6.29	8.5%	73.6%	4.62
	후	9.71	-	52.6%	5.11

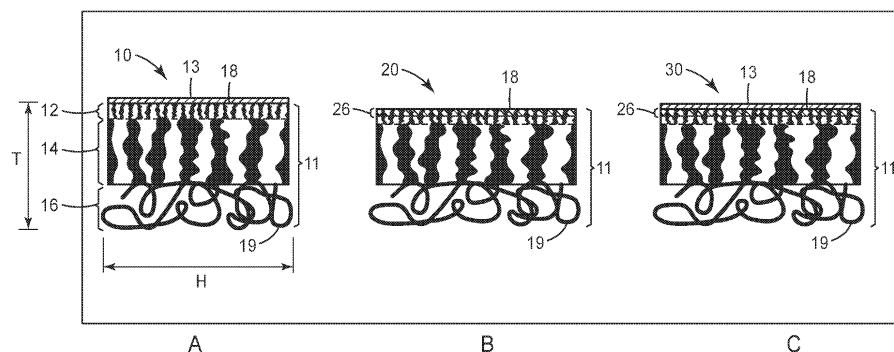
[0566]

[0567]

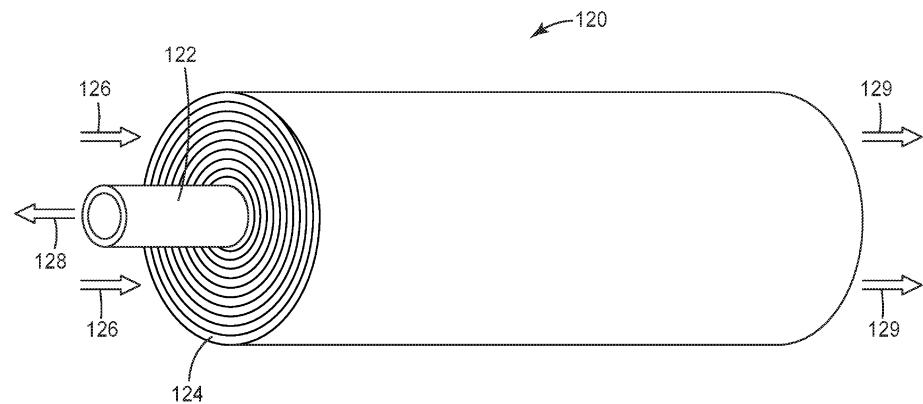
본 명세서에서 인용된 특허, 특허 문헌 및 간행물의 완전한 개시 내용은 마치 각각이 개별적으로 포함된 것처럼 전체적으로 참고로 포함되어 있다. 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시 형태들 및 실시예들에 의해 부당하게 제한되도록 의도되지 않고, 그러한 실시예들 및 실시 형태들은 단지 예로서 제시되며, 이때 본 발명의 범주는 하기와 같이 본 명세서에 기재된 청구범위에 의해서만 제한되도록 의도됨을 이해하여야 한다.

도면

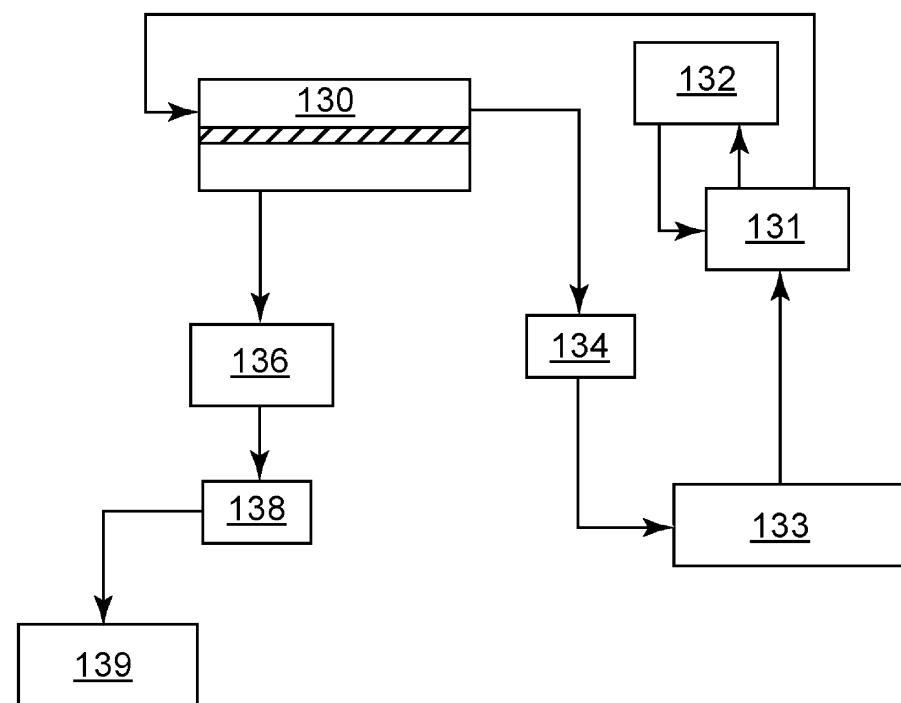
도면1



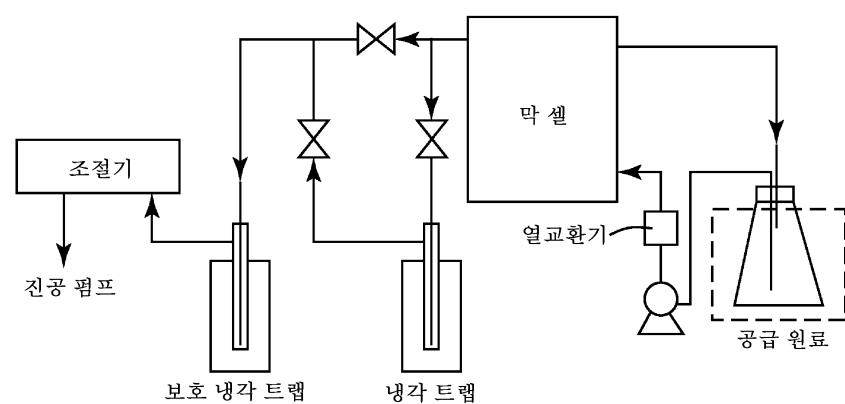
도면2



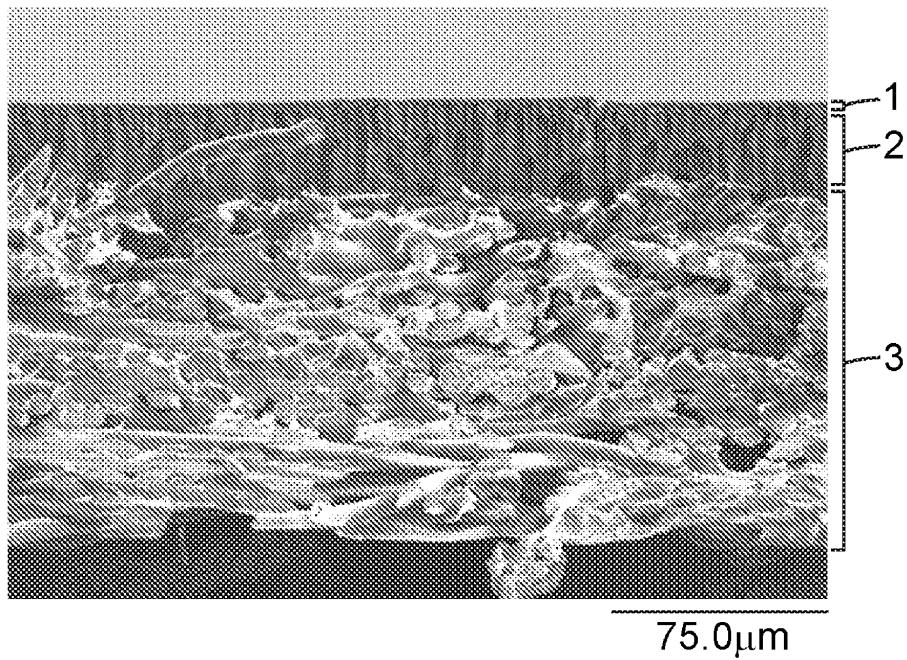
도면3



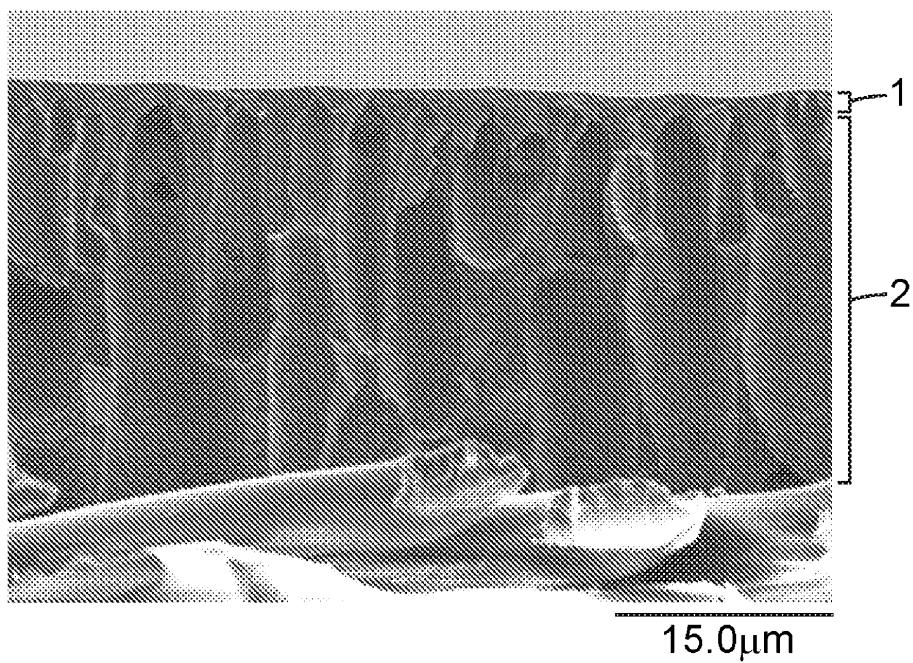
도면4



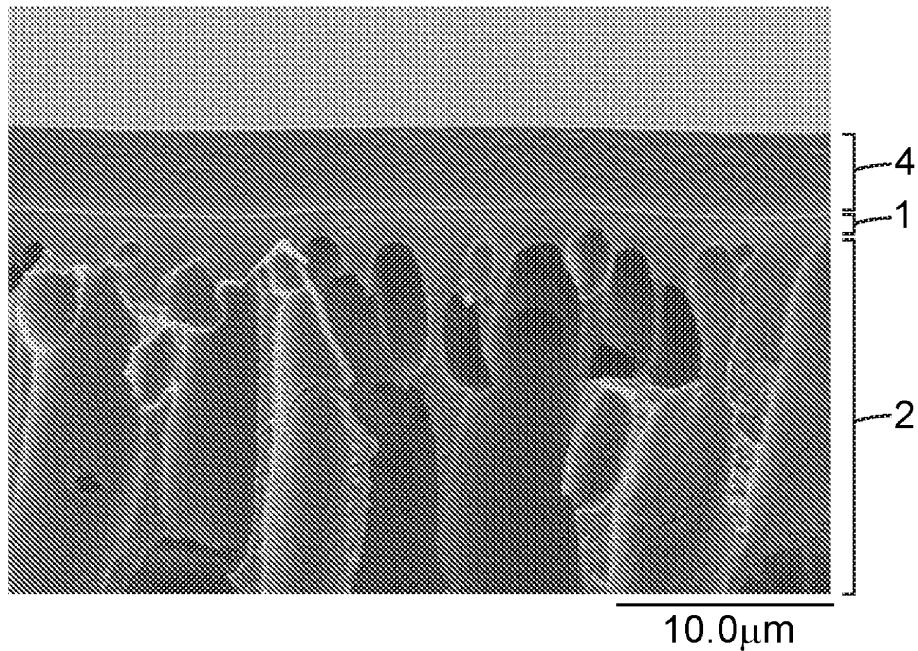
도면5



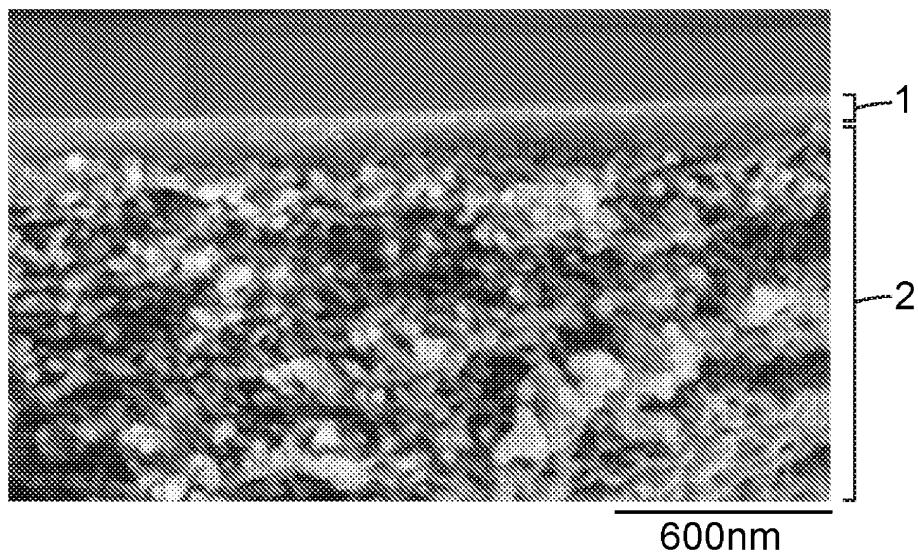
도면6



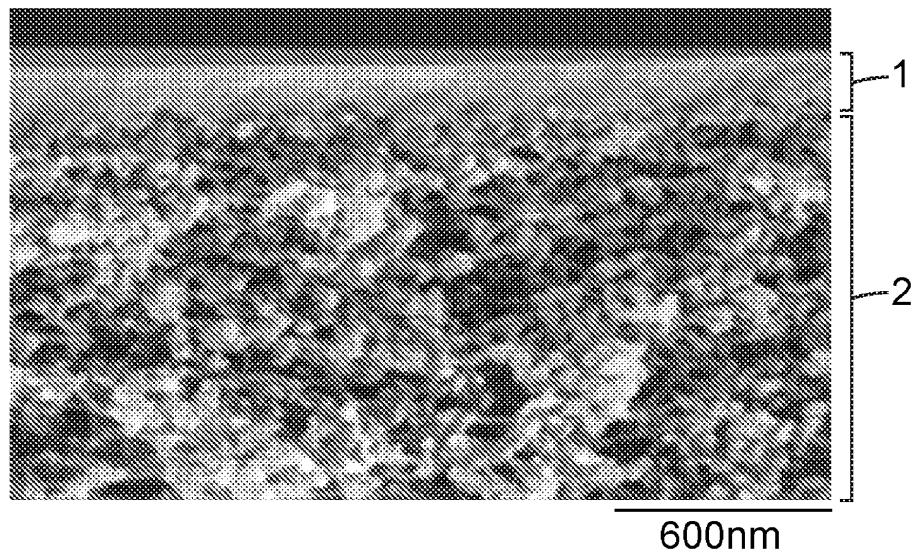
도면7



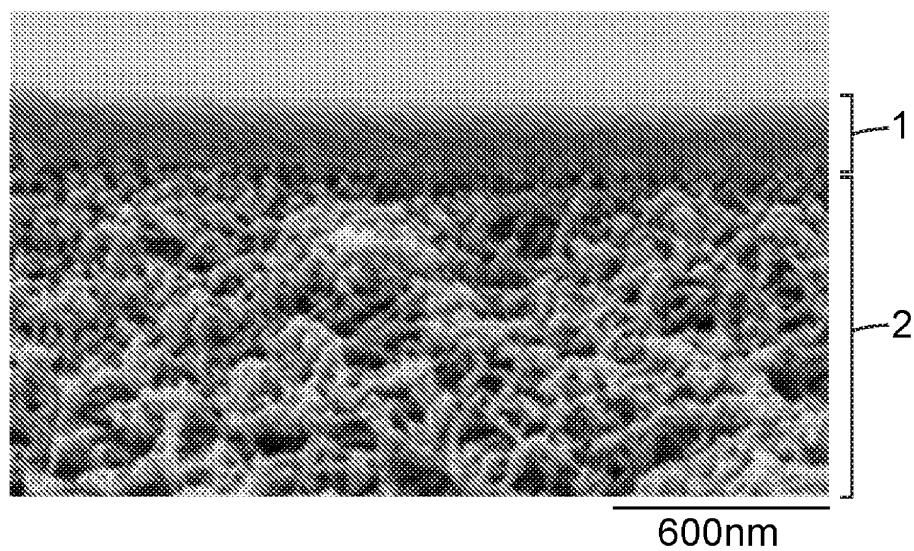
도면8



도면9



도면10



도면11

