

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B01D 61/00

(45) 공고일자 1991년04월20일  
(11) 공고번호 91-002361

(21) 출원번호	특1985-0005799	(65) 공개번호	특1986-0001606
(22) 출원일자	1985년08월12일	(43) 공개일자	1986년03월20일
(30) 우선권 주장	84-640058 1984년08월13일 미국(US)		
(71) 출원인	몬산토 캄파니 아놀드 하베이 콜		
	미합중국 미조리주 63167, 세인트루이스시 노스린 드버그 불바드 800		
(72) 발명자	메나헴 알프레드 크라우스		
	미합중국 미시간 48105, 안아보르 워터스에지 603		
	친 느곡 트란		
	미합중국, 미조리 63074, 에스 티. 안, 제날딘에버뉴 4231		
(74) 대리인	임석재		

**심사관 :** 홍정표 (책자공보 제2259호)

**(54) 복합유체분리막의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

복합유체분리막의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개선된 유체투과성을 갖는 복합유체분리막과 그 제조방법에 관한 것이다.

종래의 기체분리막으로는 2가지의 유형이 있으며 그중 하나는 균일하고 얇은 분리층과 다공성 하부구조로 구성된 비대칭형구조의 분리막으로 이들은 미국특허 제4,230,463호와 같이 건조된 역삼투막을 갖는 것으로 피복된 것이거나 또는 다성분막들로 구성된 것이다.

분리층과 지지층이 동일한 중합체로 제조된 이러한 구조물들은 여러분야에서 흡족하게 사용되고는 있다 하더라도 다소의 중요한 제한성이 있다. 이러한 제한성은 주로 제조상의 난점과 동작조건들을 악화시키는 막의 저항이나 공급되는 오염물질들에 관한 것이다.

커먼 솔루션 스피닝(Common Solution Spining) 또는 캐스팅 메소드로 양질의 비대칭성막을 제조하는 것은 서로 연관된 복잡한 과정을 거쳐야 하므로 때로는 불가능하게 된다.

또한 비대칭성구조를 한 막들은 쉽게 조밀화하는 경향이 있기 때문에 여러가지 오염물질과 주공급성분의 운동에 따라 투과성을 상실하게 된다.

또다른 하나의 유형으로는 서로 상이한 물질 및 상이한 방법으로 제조된 막과 다공성기질을 포함하는 복합막이 있다. 이러한 막들은 개별적으로 상이한 층들의 제조에 사용된 선택된 물질에 의해 상당한 유연성과 층의 두께를 개별적으로 조절할 수 있는 장점을 제공한다.

예를들어, 우수한 유체전달 특성을 갖는 막하거나(고무상) 또는 부서지기 쉬운 막들은 다공성지지체나 또는 기질로서 이들을 지지할수 있으므로 유체전달 및 기계적 특성이 우수한 복합막을 제공할수 있게 된다.

미국특허 제316,607호, 제3,657,113호와, 제3,775,303호는 다공성지지체위에 층적된 막들을 갖는 기체분리막에 관한 것으로, 이와같은 물위에서 초박막의 중합체 필름을 캐스팅한후 다공성지지체위에 펴입하는 기술은 발전되어 오고 있으나 필름의 취급이 매우 어렵고 다수의 공정을 거쳐 제조되어야 하기 때문에 이 기술은 실용화하기 매우 어려운 것이다.

기체를 분리하기 위한 이러한 복합막들도 문제가 있는 것은 아니었다. 예를들면 미국특허 제3,980,456호는 공기중의 산소를 분리하기 위한 복합막 필름의 제조에 관한 것으로, 이막은 미소다공성 폴리카보네이트판으로된 지지체위에 별도로 형성시킨 즉 미리 제조한 폴리(페닐렌 옥사이드) 80%와 오르가노폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 20%로된 초박의 분리막을 적층시킨 것이다.

이러한 분리막을 제조함에 있어서 불순물의 극소입자 즉 크기가 3×10미터 이하인 입자들을 제조지역에서 배제한다는 것은 실제로 불가능한 것임을 이 특허는 기재하고 있다.

이러한 미립자들은 초박막들이 갖는 작은 구멍과 비교해서 크기가 커 미리 제조된 초박막층들 밑이나 초박막층과 초박막층의 통공사이에서 쌓일수도 있어 이와같은 틈들이 막의 효율을 저하시키기 때문에 이들을 피복하기 위해 초박막위에 미리 제조된 오르가노폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 밀폐물질의 사용과 박리됨을 방지하기 위한 접착제로서 다공성 폴리카보네이트 지지체와 초박막사이에 미리 제조된 오르가노폴리실록산-폴리카보네이트층의 사용에 대해 기재하고 있어 이와같은 방법에 의한 복합막들의 제조는 재질면이나 적층기술면에서 복잡한 것이었다.

본 발명의 복합막들은 서로 밀접한 관계를 갖는 다공성지지체와 피막들로 구성된 것으로, 이러한 상호관련성은 다공성 분리막, 피막과 복합막에 대해 유체의 상대분리계수로 편리하게 표현할수 있다.

실제에 있어서 일정한 막에대한 일정한 기체상들에 관한 분리계수는 그쌍의 기체들 각각에 대한 투과상수나 투과율계산을 위한 충분한 자료를 제공하는 수많은 기술을 이용하여 결정할수 있다.

투과상수, 투과율 및 분리계수를 결정하는데 유용한 많은 기술중의 몇가지는 메크닉스 오브 케미스트리볼륨 VII, 멤브레인즈 인세퍼에이션, 12장, 296면에서 322면에 기술되어있는 바와같다.

본 발명에서의 고유분리계수란 기질을 관통하여 흐르는 유체에 대한 비다공성 기질에 대한 분리계수로 기질이 최대한 이룰수 있는 분리계수를 의미한다.

이러한 기질들은 연속통공을 갖거나 또는 비다공성기질일 수 있다. 기질의 고유분리계수는 그 기질로된 비교적 두꺼운 밀집막의 분리계수를 측정함으로써 근사값을 얻을수 있으나, 고유분리계수를 측정함에 있어서는 통공의 존재, 밀집막내의 미립자의 존재, 막제조시 변화에 기인한 불균일한 분자배열등과 같은 결함들이 밀집막의 제조시에 도입됨으로써 여러가지 문제점이 존재한다. 결과적으로 측정된 고유분리계수는 막내의 통공 또는 다른 결함때문에 고유분리계수보다 낮아질수 있다는 것이다.

따라서 여기에서 사용된 측정된 고유분리계수는 기질의 비교적 두꺼운 밀집막을 견고한 상태에서의 분리계수를 의미하는 것이다.

본 발명에서의 용매는 다공성지지체에 사용하는 주입용매로 분리층을 구성하는 중합체에 대해 약  $\pm 2$  이내의 용해도 상수를 갖는 액체용매를 의미하며 용해도 상수는 저어널 오브 어플라이드 케미스트리, 볼륨 3에 정의되어 있다.

최소한의 침입(주입)(minimum intrusion)이란 다공성지지체의 통공내로 들어가 분리층의 일부를 형성하는 중합체의 양에 관한 것으로 투과성의 개선으로 정의할수 있으며 본 발명에 의한 복합막은 용매의 주입없이 형성시킨 복합막과 비교해서 적어도 50% 또는 그 이상의 투과성이 개선되었음을 나타낸다.

따라서 본 발명은 다공성지지체의 통공에 용매를 사전주입시킴으로써 분리층 중합체의 최소한 침입 및 균일한 두께의 분리층이 형성될수 있게 개선시킨 유체투과성을 갖는 복합유체분리막과 그 제조방법에 관한 것으로, 판상, 관 또는 유공섬유형태의 다공성지지체에 분리층 중합체에 사용가능한 용매 또는 희박용액이면서 분리층 중합체용액과 혼합될수 있는 비교적 증기압이 높은 액체를 주입시킨 후 주입된 다공성지지체의 일면 또는 양표면에 중합체용액을 즉시 가하는 것으로, 주입용매와 중합체용액을 형성하는 용매는 휘발하므로써 막을 형성한다. 이와같은 방법으로 실시예에서와 같이 유체를 분리하는 막을 제조할수 있는 것이다.

본 발명을 실시하는데 있어서, 다공성기질내의 통공에 용매를 주입시킨후 다공성지지체의 표면에 중합체용액을 가하여 박막의 분리층을 형성시키는데 이때 기질 통공내의 용매는 중합체용액이 통공내로 유입되는 것을 방지한다.

주입용매와 다공성기질은 되도록 낮은 계면장력을 갖도록 하는 것이 바람직하며, 지지체에 주입된 용매와 중합체 피복용액사이에 존재하는 낮은 계면장력으로 인해 분리층을 그대로 형성하게 된다.

예를들어 접촉각이  $90^\circ$  이거나 또는 그 이하인 경우, 계면장력이 낮으면 중합체 피복용액의 퍼짐과 다공성 지지체 표면의 습윤을 촉진시킨다.

피복용액의 정확한 농도/점도의 선택은 실제적으로 두꺼운 균일한 분리층들을 제조하는데 중요한 것이다.

예를들어 농도가 너무 낮으면 흡착이 저하되어 불완전한 막을 형성하게 되며 용액의 농도가 너무 높으면 피복용액의 흐름이 저하되어 분리층이 두꺼워지는 결과를 초래한다.

또한 주입용매와 중합체용매를 선택함에 있어서도 이를 개개의 용매를 비슷한 비점범위에 있는 용매로 선택하는 것도 중요한 것이다.

용매들의 비점범위가 너무 낮은 경우에는 피복되기 전에 다공성지지체의 주입용매의 휘발이 발생하고 피복용액의 휘발은 농도 즉, 피막의 두께를 증가시킨다.

한편, 비점범위가 비교적 높은 경우에는 중합체용액의 체류시간이 길어짐으로써 확산에 의한 중합체가 다공성지지체내로 침투되는 결과를 초래한다. 바람직한 주입용매의 비점범위는 대기압하에서 약  $40^\circ\text{C}$ -약 $100^\circ\text{C}$ 의 범위이나, 분리층과 다공성기질의 종류에 대한 선택된 중합체에 따라 비점범위가 큰 용매들도 사용할수 있다.

본 발명에 사용된 방법으로는 다공성지지체의 통공내로 중합체용액의 체적흐름을 저지할수 있는데 이는 주입용매로 채워진 모세관들에는 견인력(driving force)가 없기 때문이다. 다공성지지체 통공내로의 중합체 물질의 침투는 확산에 의해 일어날수 있는데, 이 확산의 발생은 진행이 느리나 적합한 휘발성용매들을 사용할 때에는 용매들의 신속한 휘발에 의해 중합체용액의 점도가 급히 증가하기 때문에 더 이상 확산되는 것을방지한다.

전형적으로 고결분리층(Consolidated Separating Layer)은 주입용매와 분리층 중합체용액 용매를 결합사용함으로써 얻어지며 막의 고결화는 1초 내지 5분 이내에 된다. 분리층의 만족할 만한 고결화는 주입용매와 중합체용액 용매 중량비당 적어도 약 90% 휘발될때 얻을 수 있다.

일반적으로 유기중합체 또는 무기물과 혼합된 유기중합체들을 분리층의 제조에 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 적합한 대표적인 중합체로는 치환된 중합체나 비치환중합체, 가교결합중합체나 비가교결합중합체와 다음에 열거한 중합체들로부터 선택되는 것이다.

폴리설펜, 폴리에테르설펜, 아크릴로니트릴스티렌 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체와 스티릴-비닐(벤질할라이드 공중합체)와 같은 스티렌을 포함하는 공중합체를 포함하는 폴리(스티렌); 폴리카르보네이트; 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트-부티레이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스등과 같은 셀룰로오스중합체; 아릴폴리아미드와 아릴폴리아미드를 포함하는 폴리아미드와 폴리이미드; 폴리에테르; 폴리(페닐렌 옥사이드), 치환된 폴리(페닐렌 옥사이드)와 폴리(크실렌 옥사이드)와 같은 폴리(아릴렌 옥사이드); 폴리(에스터아미드-디이소시아네이트); 폴리우레탄; 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(아릴 테트라카탈레이트), 폴리(아크알레이트), 폴리(페닐렌 테레프탈레이트)등등과 같은 폴리(아크알레이트)를 포함하는 폴리에스테르; 폴리설파이드, 전술한 바와는 다른 알파올레핀 불포화기를 갖는 단량체 클로린 중합체, 즉 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(부텐-1), 폴리(4-메틸펜텐-1)과 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(비닐 알코올)과 같은 폴리비닐, 폴리(비닐 아세테이트)와 폴리(비닐 프로피오네이트), 폴리(비닐 피리딘), 폴리(비닐 피리리돈), 폴리(비닐 에테르), 폴리(비닐 케톤)과 같은 폴리(비닐 에스테르), 폴리(비닐 포르말)과 폴리(비닐 부티랄), 폴리(비닐 아미드), 폴리(비닐 아민), 폴리(비닐 우레탄), 폴리(비닐 우레아), 폴리(비닐 포스페이트)와 폴리(비닐 설페이트)와 같은 폴리(비닐 알데하이드); 폴리(비닐 실란); 폴리알킬; 폴리(벤조벤즈 이미다졸); 폴리하이드라지드; 폴리옥사디아졸; 폴리트리아졸; 폴리(벤즈 이미다졸); 폴리(카르보디이미드); 등과 파라설포페닐메타아릴에테르의 아크릴로니트릴-비닐 브로마이드-나트륨염의 공중합체와 같은 전술한 것들로부터 반복되는 단위체를 구성하는 블록 공중합체를 포함하는 공중합체와 전술한 바와같은 어떠한 것을 포함하는 그라프트공중합체나 폴리머브랜드중에서 선택된다.

치환된 중합체를 제공하는 대표적인 치환기들로는 불소, 염소, 브롬과 하이드록실기와 같은 할로겐과 저급 알킬기; 저급 알콕시기; 모노사이클릭아릴; 저급 알릴기와 이와 유사한 것들을 포함하는 것들이다.

분리층 용액중 중합체의 중량퍼센트는 매우 광범위한 범위로 다양하게 할 수 있으나 일반적으로는 약 0.1wt% 내지 약 10wt% 이내의 범위이다.

분리층을 형성하는 중합체물질이 포함된 용액은 다공성지지체와 분리층간의 적합한 접촉이 이루어질 수 있도록 용매가 주입된 다공성지지체를 충분히 적실 수 있는 특성이 있어야 한다.

분리층을 형성하는 중합체물질이 포함된 용액에 대한 적합한 용매로는 분리층을 형성하는 중합체물질의 피복용액을 형성하는데 충분한 용해도를 갖는 것들로 일반적으로 액체알칸, 알코올, 캐톤 및 비치환된 알칸, 알코올, 캐톤등과 이들의 혼합물들에서 선택할 수 있다.

본 발명의 다공성지지체의 제조에 있어서 적합한 것들은 유기중합체, 무기물과 혼합된 유기중합체 또는 무기물질들이다.

대표적으로는 적합한 중합체로는 치환 또는 비치환, 가교결합 또는 비가교결합 중합체 및 공중합체들뿐아니라 이들의 혼합물들이다.

다공성지지체에 적합한 대표적인 중합체는 분리층을 형성하는데 적합하게 사용된 동일한 중합체로 제조된 다공성막으로된 물질들이다. 또다른 적합한 다공성지지체 또는 다공성기질로는 다공성유리, 다공성금속, 다공성세라믹등과 같은 무기물질들이다.

다공성기질과 분리층으로된 복합막에는 투과성을 더욱 개선시키기 위해 고투과성의 비선택성 중합체로된 하나 또는 그 이상의 추가층들을 그대로 피복시킬 수 있다.

일정한 하나의 기체쌍 a와 b에 대한 막의 분리계수(a/b),  $\alpha$ 는 기체 a에 대한 막의 투과상수(Pa)와 기체 b에 대한 막의 투과상수(Pb)의 비로 정의되며, 분리계수  $\alpha$ 는 기체혼합물중의 기체 a에 대한 두께가 1인막의 감소된 투과율( $P_a/l$ )과 기체 b에 대한 동일한 막의 감소된 투과율( $P_b/l$ )의 비와 동일하며 여기에서 투과율 P/l 표준온도와 표준압(STP)하에서 부분압을 1cmHg씩 감소시킬때 단위두께를 갖는 막의 면적 1cm<sup>2</sup>을 초당 통과하는 기체의 체적으로  $P=\text{cm}^3\text{-cm}/\text{cm}^2\text{-sec-cmHg}$ 로 표현된다.

다음의 실시예에서 본 발명을 좀더 구체적으로 설명한다.

#### [실시예]

다음은 본 발명을 나타내는 11개의 실시예를 포함하는 12개의 실시예를 구체적으로 설명한 것이다.

실시예 2는 실시예 1과 같은 종류의 중합체용액과 다공성지지체로된 복합기체 분리막을 제조함에 있어서 주입용매를 사용하지 아니한 비교를 목적으로한 대조예이다.

실시예 1과 실시예 2의 결과를 비교한바에 의하면 다공성기질에 주입용매로 1,2-디클로로-에탄올 사용한 실시예 1의 투과성은 CO<sub>2</sub>에 대하여 17 내지 60의 범위를 갖는데 비하여 실시예 2의 투과성은 CO<sub>2</sub>에 대하여 단지 3.5임을 알 수 있다. CO<sub>2</sub>에 대한 실질적으로 개선된 투과성은 CO<sub>2</sub> 대 메탄에 대한 분리계수에 있어 약간의 감소를 가져왔다. 즉 대조군의 분리계수  $\alpha$ 가 27인데 비하여 용매를 주입한

기질에 대한 분리계수는 11 내지 22로 감소한 것이다.

실시에 1 내지 3은 메탄에서 이산화탄소를 분리시키기 위하여 실시예 1과 3에서와 같이 여러가지 중합체용액에 동일한 종류의 주입용매와 다공성 폴리프로필렌 지지체를 사용한 것이다.

실시에 4는 산소와 질소의 분리를 위해 주입용매로 헵탄올, 지지체로는 분리층을 형성하는 실리콘 구조의 중합체용액 피막을 갖는 다공성 폴리프로필렌을 사용한 것이고, 실시예 5 내지 8과 실시예 12는 메탄에서 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위한 다공성지지체, 중합체용액과 주입용매의 다양한 결합을 보여주는 것이다. 실시예 9와 실시예 10은 메탄으로부터 수소를 분리하기 위한 본 발명의 복합막들을 구체적으로 설명하는 것임에 반하여 실시예 11은 질소로부터 산소를 분리하기 위한 본 발명에 따른 복합막을 설명하는 것이다.

본 발명에서는 실시예에서와 같이 여러가지 가스를 분리하기 위해 다양한 중합체용액과 주입용매를 사용하기 때문에 실시예 따라 투과율과 분리계수  $\alpha$ 가 다르나, 본 발명에 따른 11개의 실시예는 중합체용액을 사용하기전에 용매를 다공성지지체의 통공에 주입시킴으로써 분리계수  $\alpha$ 가 최소한의 세크리파이스(Sacrifice)를 갖는 투과율이 개선된 복합물을 제공한다.

본 발명의 실시예 1과 3 내지 실시예 12에서 제조된 복합막은 다공성지지체의 통공에 용매를 완전히 주입시킨후, 용매의 휘발이 일어나기 전에 주입된 다공성지지체를 적당한 용매로 용해시킨 1%-2%(wt)의 분리중합체용액으로 피복시킨 다음, 과량의 용액을 막으로부터 제거하고 진공오븐에서 실온으로부터 약 40℃의 온도범위로 건조시켜 모든 용매를 휘발시킴으로서 제조되는 것이다.

실시에 1 내지 실시예 12에서 제조된 복합막의 성능실험은 표준실험실에서 실시하는데 여기에서 막의 일면은 5-20파스칼(30-200  $\mu$ Hg)의 압력하에 또다른 일면의 시험기체 혼합물의 압력이 대략 66,600-200,000파스칼(50-50cmHg)이 되도록 위치시켜 고정한다.

표준실험실에 공급되는 유체의 성분은 실시예 4와 11의 경우는 공기이며 실시예 1 내지 3, 실시예 5 내지 8과 실시예 12는 CO<sub>2</sub>와 메탄이 용량비로 25:75인 것을 사용하고 실시예 10과 실시예 11은 수소와 메탄의 용량비가 약 25% : 75%인 것을 사용한다.

압력의 평형이 이루어진후 투과성은 시간이 경과함에 따른 압력이 낮은 막위의 압력상승에 의해 결정된다. 선택성은 투과된 기체의 성분을 측정하여 공급된 기체성분과 비교하는 것에 따라 결정된다.

다음의 가시적 정성실험은 본 발명에 의한 용매주입방법의 효과를 보여주는 것이다.

즉, 메탄올에 티몰블루 0.2%(wt/vol)를 용해한 용액을 제조하여 2개의 다공성 폴리프로필렌 디스크들의 한면에 사용하였다.

디스크중의 하나는 건조시킨 것이고 다른 하나는 메탄올을 주입시킨 것이다. 염료는 사용한후 과잉의 염료용액은 제거하고 디스크들을 건조하였다.

메탄올을 주입시키지 않은 디스크에서는 염료가 전.후면 균일하게 분포된 반면, 메탄올을 주입시킨 디스크에서는 전면이 후면보다 명확히 염색되어 있음을 알수 있어 이는 통공내로, 염색용액의 흐름을 억제시킨 것임을 나타내는 것이다.

[표]

실시에	다공성지지체	중합체 용액	주입용매	(P/I) CO <sub>2</sub> X 10 <sup>6</sup>	$\alpha$ CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
1	다공성 폴리프로필렌	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -5%CH <sub>3</sub> OH에 용해시킨 2% 셀룰로오즈 트리아세테이트	1, 2-디클로로에탄	17-60	11-22
2	"	"	없음(대조구)	3.5	27
3	"	CHCl <sub>3</sub> 에 용해시킨 4% PPO(실리콘 사진피복)	1, 2-디클로로에탄	18	8
4	"	1%A-1100(-02) 실리콘 형성	헵탄	(P/I) O <sub>2</sub> = 322	$\alpha$ O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 1.7
5	"	THF에 용해시킨 1.7% 폴리[(트리플루오로 에톡시)포스파젠]	THF	128	8.5
6	"	THF에 용해시킨 1% 폴리포스파젠(실리콘 사진피복)	디옥산	153	7.6
7	바이코오 다공성유리관 (코닝 7930)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -5%CH <sub>3</sub> OH에 용해시킨 2% 셀룰로오즈 트리아세테이트	1, 2-디클로로에탄	18	17
8	"	" (실리콘상부피복)	"	11	27
9	"	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -5%CH <sub>3</sub> OH에 용해시킨 2% 셀룰로오즈 트리아세테이트	"	(P/I) O <sub>3</sub> = 17	$\alpha$ H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 34
10	"	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -5%CH <sub>3</sub> OH에 용해시킨 2% PES (실리콘상부피복)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH	(P/I) H <sub>2</sub> = 7	$\alpha$ H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 17
11	"	시클로헥산에 용해시킨 1% 폴리메틸펜텐	시클로헥산	(P/I) O <sub>2</sub> = 22	$\alpha$ O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 2.5
12	"	THF에 용해시킨 1.7% 폴리[(트리플루오로 에톡시)포스파젠]	THF	47	2.3

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

다공성지지체중의 통공에 휘발성용매를 주입시키고, 유체분리능이 있는 중합체로된 용액으로 다공성 지지체의 일면 또는 양면상에 분리층을 형성하되 분리층을 형성하는 중합체용매 용액과 주입된 용매가 다공성기질중의 통공내로 확산되기전에 동시에 휘발시켜 분리층을 다공성지지체상에 그대로 형성 시킴을 특징으로 하는 복합유체분리막의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 주입용매는 분리층을 형성하는 중합체 용해도의  $\pm 2$  이내의 용해도를 갖는것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 휘발은 1초 내지 5분이내에 신속하게 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 주입용매와 분리층을 형성하는 중합체용액의 용매는 50℃ 이하 정도의 차이가 있는 비점을 갖는 것임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 주입용매의 비점은 대기압하에서 40-100℃임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

다공성지지체중의 통공에 휘발성용매를 주입시킨다음, 유체분리에 대한 투과성이 높은 중합체용액으로 다공성지지체의 일면 또는 양면에 그대로 중간층을 형성하되, 중간층을 형성하는 중합체용매와 주입된 용매를 동시에 휘발시켜중간층상에 분리층을 그대로 형성함을 특징으로 하는 복합유체분리막의 제조방법.