

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
B01D 61/00

(45) 공고일자 1990년06월30일
(11) 공고번호 90-004583

(21) 출원번호	특1987-0003541	(65) 공개번호	특1987-0009741
(22) 출원일자	1987년04월14일	(43) 공개일자	1987년11월30일
(30) 우선권 주장	86-851758 1986년04월14일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리차드 지. 워터맨		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로드 다우센터 2030		
(72) 발명자	조긴더 엔. 에너다		
	미합중국 캘리포니아주 94517 클레이톤 몬타이레 플레이스 30		
	다렐 씨. 페이		
	미합중국 캘리포니아주 94563 오리다 라 쿠에스타 67		
	스테펜 이. 베일즈		
	미합중국 미시간주 48640 미들랜드 안드레 스트리트 4409		
	토마스 오. 자니스		
	미합중국 캘리포니아주 94509 안티오크 로블레스 드라이브 2312		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 홍정표 (책자공보 제1923호)

(54) 반투막

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

반투막

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 상당부분이 테트라할로비스페놀로부터 유도되는 폴리카보네이트를 주성분으로 하는 반투막에 관한 것이다. 본 발명은 또한 특정한 가스를, 예를들면, 질소로부터는 산소를, 메탄으로부터는 이산화탄소를 분리하기 위한 이들 반투막의 용도에 관한 것이다.

여러가지 공업에 있어서 극히 필요로 하고 있는 것은 가스상 스트림에서 다른 성분으로부터 한가지 성분을 분리하는 것이다. 이런 분리방법을 수행하는데 사용된 방법들중에는 압력 스윙 흡착법 및 막분리법이 있다. 막분리법에 있어서는 분리대상이 되는 성분들을 함유하는 기체 유동물을 막과 접촉시켜주는 것인데 이 방법에서 막은 두가지 영역으로 분할하고 있어서 막을 통과하는 물질만이 다른 영역과 서로 통하게 되어 있다는 점이다. 이런 막을 반투막이라 하는데 기체 혼합물중의 한가지 성분이 기체 유동물중의 한가지 이상의 성분들보다 훨씬 큰 속도로 선택적으로 막을 통과하게 된다. 기체 혼합물을 막과 접촉시켜주므로서 선택투과성이 물질을 막을 통해 다른 영역으로까지 우선적으로 이동시키게 된다. 여기서 주목해야할 것은 선택투과성인 물질이 분리되는 주체인 성분은 실제로 선택투과성인 물질보다 훨씬 느린 속도로 막을 통과한다는 점이다. 바로 이러한 투과속도의 차이를 이용해서 투과성 기체가 통과하는 영역에서 선택성이 없이 투과된 물질의 농도를 감소시키든지 기체 물질을 분리한다.

이런 분리조작에 있어서 상대적인 투과속도, 즉 선택투과성인 기체와 비선택투과성인 기체 사이의 투과속도의 차이가 바로 달성코자하는 분리조작에 있어서 주요한 인자인 것이다. 선택투과성 기체와 비선택투과성 기체와의 사이의 투과비가 크면 클수록 막의 성능은 좋아지기 때문에 이 비를 늘 수 있는 한 크게 해야 한다.

현재 셀룰로오스 트리아세테이트와 같은 아세테이트 에스테르와, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-4-메틸펜텐-1 같은 올리펜류로부터 유도된 막들을 사용해서 기체를 분리하고 있는데, 이런 분리조작들중에는 질소로부터 산소를, 메탄으로부터 이산화탄소를 분리하는 조작이 있다.

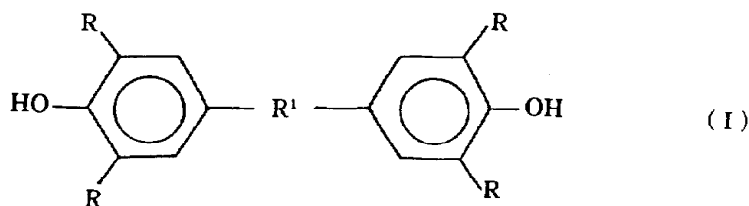
막에 사용된 물질 몇가지는 어떤 결점을 가지고 있는데, 그 한가지 문제점은 고온, 고압 같은 극심한 조건하에서는 성능이 없다는 것이다. 결과적으로 어떤 분리조작은 사용온도 조건과 압력 조건등에 따라 막을 사용하는데 제약을 받고 있다.

현재 필요로 하고 있는 것은 선택투과성 물질과 비선택투과성 물질과의 사이에 상대적인 막투과 속

도가 큰 막이다. 더욱이 보다 극심한 온도와 압력에도 견딜 수 있는 기계적인 강도가 큰 막을 필요로 하고 있다.

본 발명은 아래의 일반식(I)에 상응하는 비스페놀로부터 유도된 폴리카보네이트 중합체를 주성분으로 하는 두께가 얇은 식별층(여기에서, 이 식별층에 존재하는 일반식(I)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 25중량%는 오직 Br, Cl 또는 이들의 혼합인 R 그룹을 갖는다)으로 이루어지며, 주위온도에서의 산소와 질소에 대한 분리 계수가 최소한 6.1인 개량된 기체 분리막에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기식에서, R는 각각 독립적으로 H, Cl, Br 또는 C_1-C_4 알킬이고, R^1 은 $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, C_1-C_6 2가 탄화수소 라디칼, C_1-C_6 2가 플루오로카본 라디칼 또는 비활성적으로 치환된 C_1-C_6 2가 탄화수소 라디칼이다.

본 발명의 목적상 주위온도는 $20^\circ C$ 내지 $24^\circ C$ 의 온도이다.

본 발명의 또다른 특징은 (가) 막의 반대쪽에 저압이 걸리게 하고 막을 횡단한 압력차를 유지시키면서 특허청구의 범위 제1항 내지 제6항중 어느 한가지 청구항에 의한 막의 한쪽에 산소 및 질소를 함유하는 기체 혼합물을 접촉시키고, (나) 투과된 산소를 막의 반대쪽에서 분리하는 단계로된 산소와 질소를 함유하는 기체 혼합물로부터 산소를 분리하는 방법에 관한 것이다.

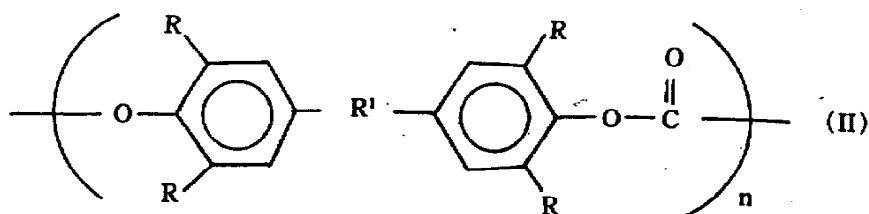
본 발명의 반투막은 산소와 질소 분리조작시에 놀랍게도 큰 분리계수를 나타내며 본 발명의 반투막은 메탄으로부터 이산화탄소를 분리할때 놀랍게도 큰 분리계수를 나타낸다. 본 발명의 막은 양호한 기계적인 특성을 가지고 있기 때문에 온도와 압력 같은 훨씬 극심한 조건하에서도 사용할 수 있다.

본 발명의 막을 비스페놀로부터 유도된 폴리카보네이트로 제조하는데 폴리카보네이트를 제조할때 사용하는 비스페놀의 상당부분은 테트라할로-치환된 것인데 특히 테트라할로-치환기가 방향족 고리 또는 페놀 고리의 3,5 위치에 존재하는 것이다. 테트라할로 비스페놀의 잔기중 상당부분이 존재하게 되면 제조된 막의 특성을 향상시켜 주게된다. 특히 이러한 막을 사용하면 산소/질소분리와 이산화탄소/메탄분리에 있어서 분리효율이 향상된다.

바람직하게는 식별층에 존재하는 일반식(I)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 30중량%는 오직 Br, Cl, 또는 이들의 혼합인 R 그룹을 가지는 것이다. 더욱 바람직하게는 식별층에 존재하는 일반식(I)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 50중량%가 오직 Br, Cl 또는 이들의 혼합인 R 그룹을 가지는 것이다. 더더욱이나 바람직한 것은 식별층에 존재하는 일반식(I)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 70%가 오직 Br, Cl 또는 이들의 혼합인 R 그룹을 가지는 것이다. 또 바람직한 것은 R이 Br, Cl 또는 이들의 혼합인 일반식(I)의 비스페놀로부터 폴리카보네이트를 유도하는 것이다. 테트라클로로비스페놀로부터 폴리카보네이트를 제조하는 구체적인 태양에 있어서 바람직한 것은 폴리카보네이트 기본골격중에 테트라클로로비스페놀에서 유도된 단위를 90중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95중량%, 특히 바람직하게는 100중량% 함유하는 것이다. R이 Br 또는 Cl 인 일반식(I)의 바람직한 비스페놀의 예로서는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판과 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판이 있는데 이중에서 가장 바람직한 것은 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이다.

본 발명에서 사용된 폴리카보네이트는 다음 일반식(II)에 상당하는 반복단위를 가진 것이 바람직하다.

[화학식 2]



상기식에서, R과 R^1 은 앞서 정의한 바와 같고, n은 50 이상의 정수이다.

R이 Br 또는 Cl이 아닌 일반식(I)의 범위내에 들어가는 비스페놀의 예로서는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 등이 있는데 일반식(I)에서 R 그룹이 C_1-C_4 알킬인 비스페놀에 있어서 메틸이 가장 바람직한 알킬이다.

이제까지 나온 일반식들에 있어서 R은 Cl, Br 또는 C_1-C_4 알킬인 것이 바람직하고 특히 Cl, Br 또는

메틸인 것이 바람직하며 훨씬 바람직한 것은 Cl과 Br인 것이고, 가장 바람직한 것은 특히 Br인 것이다.

R¹은 C₁-C₆ 2가 탄화수소인 것이 바람직하고 보다 바람직한 것은 C₁-C₆ 알킬리덴 라디칼이고, 더욱 바람직한 것은 프로필리덴 라디칼이다. 본 발명의 폴리카보네이트는 막형성에 적당한 특성을 가진 폴리카보네이트를 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다.[참조 Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Editor Mark et al, Interscience Division of John Wiley & Sons, N.Y., N.Y., 1969, Vol.10, pp714-725]. 본 발명의 중합체를 중합할 때는 중합체가 사용조건에 견딜 수 있는 충분한 기계적 강도를 가진 막을 형성할 수 있을 정도로 중합해야 한다. 바람직한 것은 중합체의 고점도가 0.40dl/g 이상인 것이고 바람직한 분자량은 60,000이상이다.

본 발명의 신규한 막은 어떠한 형태로도 가능하다. 특히 이 막을 균질막, 복합막, 또는 비대칭막 등으로 할 수도 있고, 더욱더 이 막을 평판, 중공관(hollow tube), 중공섬유(hollow fiber) 등의 형태로 할 수도 있다. 이러한 형태의 막을 제조하는 방법은 공지로 되어 있다. 반투막이란 것은 상이한 분자종(分子種)에 대해 상이한 투과성을 나타내는 막을 일컫는 것이므로 막 전체에 대해 상이한 투과성을 가진 분자와 이온을 분리하는데 사용되고 있다. 투과물질이란 기타 물질보다 훨씬 빠른 속도로 막을 투과하는 물질을 일컫는 것이며 비투과물질이란 존재하고 있는 기타 물질보다 훨씬 느린 속도로 투과하는 물질을 말한다.

본 발명의 막으로 바람직한 것은 비대칭막 또는 복합막인데 비대칭막이 가장 바람직하다.

균질막과 복합막은 치밀질이며 기공이 없는 얇은 식별층을 형성하여 주므로써 제조하게 된다. 이런 막이나 층은 일반적으로 막 전체를 통해 동일한 구조와 조성을 가지고 있다. 한가지 바람직한 예로서는 본 발명의 폴리카보네이트를 디메틸포름아미드, N-메틸 피롤리딘 또는 디메틸아세트아미드 같은 물혼화성 용매에 용해시킨다. 바람직하게는 이 용액중에 중합체를 5 내지 75중량% 함유하는 것이고, 더욱 바람직한 것은 10 내지 40중량%, 가장 바람직한 것은 15 내지 20중량% 함유하는 것이다. 이 용액은 평면위에서 용액을 캐스팅(casting)할 수 있을 정도의 충분한 점성을 가져야 하고 균질이어야 한다. 따라서 중합체를 표면상에서 캐스팅하며 균질막인 경우에는 최종 가공된 막을 쉽게 분리할 수 있는 표면상에서 캐스팅한다.

이런 조작을 쉽사리 실시할 수 있는 방법은 건조 및 경화 공정단계후에 성형된 필름으로부터 용해제 거되어버리는 지지면위에서 막 용액을 캐스팅하던지 표면 에너지가 작은 실리콘, 피복유리 같은 지지면이나 수은 같이 막이 부착하지 않은 면위에서 막을 캐스팅하는 것이다. 캐스팅을 할 때는 용액을 적당한 표면위에 부어두고 적당한 기구를 사용해서 사이징(sizing)하며 적당한 두께를 가진 용액이 되게 한다. 이렇게 한 후에는 캐스팅된 용액을 건조조건이나 경화조건에 노출시킨다. 이런 조건들을 사용하여 용매를 제거하므로써 균질상태의 얇은 중합체 식별층이 형성된다. 용액을 건조시킬 때는 진공에 노출시키던지, 고온에 노출시키던지, 용매를 증발시키던지, 또는 이들 방법을 조합해서 사용한다. 일반적으로 바람직한 것은 캐스팅된 용액을 100°C 이하의 온도에 노출시키는 것이다. 바람직한 예로서는 이러한 노출을 시킬 때는 진공오븐중에서 하던지 일정하게 높은 온도의 진공 조건하에서 실시하는 것이다. 바람직하게는 균질막의 두께가 0.5 내지 10.0mil(0.01 내지 0.25mm)인 것이고 가장 바람직한 두께는 1 내지 3mil(0.025 내지 0.08mm)이다.

복합막을 만들자면 균질의 얇은 식별층을 만든 다음 다공질 지지체에다 부착시킨다. 또 다른 방법으로서 다공질 지지체로서 막을 캐스팅하게 되는 표면을 사용하는 것인데, 이런 예에 있어서 복합막을 제조함에 있어서는 다공질 지지체위에다 균일 코우팅이 되게 용액을 캐스팅하여 이 지지체가 막의 지지층을 형성하도록 하는 것이다. 얇은 식별층이 형성되는 중합체가 다공질의 지지층과 층 자체의 기공속으로 침투하도록 하여 반투막의 소요의 두께를 초과하지 않도록 하는 것이 바람직하다. 복합막에 있어서는 막을 다공질의 기질이나 구조위에 지지시킨다. 이 다공질의 지지층의 특징은 다공질 층과 접해 있는 유체의 모든 성분을 이층을 통해 이동하도록 하는데 있다. 다공질 지지층은 식별층쪽으로 유체중의 몇가지 성분의 이동을 지연시키는 식별층으로 되어 있지만 일반적으로 이러한 2차 식별층이 필요한 것은 아니다. 한가지 예를 보자면 지지층을 다수의 구멍을 뚫어둔 금속판이나 중합체판으로 할 수는 있으나 이러한 구멍난 판은 막의 유효면적을 상당히 감소시키기 때문에 이로온 것은 아니다. 바람직한 예로서는 다공질 지지층으로서는 극히 다공성인 중합체 막이 있다. 이러한 중합체 지지층의 예로서는 셀룰로오스 에스테르와 미세다공질의 폴리술폰막이 있다. 이러한 막들은 밀리포어(MILLIPORE), 펠리콘(PELLICON) 및 다이아플로우(DIAFLOW)등의 상품명으로 시판되고 있다. 이런 지지막의 두께가 얇거나 변형력이 큰 것일 경우에는 프레임용 사용해서 반투막을 적당한 지지시켜줘야 한다. 그 한가지 특수한 예로서는 중합체로된 지지층으로는 폴리술폰, 셀룰로오스 아세테이트 또는 기타 몇가지 셀룰로오스 에스테르 같은 미세다공질 중합체로된 중공섬유가 있다. 이 중공섬유 자체는 섬유의 내면 또는 외면에 코우팅된 반투막층에 대한 적당한 지지체로 작용한다. 폴리술폰 중공섬유가 본 발명에 있어서 가장 사용하기에 바람직한 것이다. 얇은 식별층을 형성하는데 사용하는 용액을 다공질 지지체에서 캐스팅한 후에는 다공질 지지체와 미지 지체에서 캐스팅된 용액을 용매를 제거할 수 있는 조건에서 노출시켜 치밀한 표피를 형성시킨다. 이러한 조건들은 균질막 제조에 대해 앞서 기술한 바와 유사하다.

비대칭막을 제조하자면 앞서나온 바와 같이 용액을 캐스팅한 다음 캐스팅된 용액을 부분 경화시켜 용매 일부를 제거한 다음 부분적으로 건조된 막의 한면 또는 양면을 급냉용물과 접촉시킴으로써 막의 한면 또는 양면에 얇고 비다공질인 식별층을 형성시키는데, 이 경우에 있어서 조건은 치밀한 층으로부터 분리되어 나온 용매가 치밀층과 통하게 되므로써 막의 나머지 부분에 기공이 형성되어 버리도록 하는 것인데, 이와 같이 해서 비대칭막이 형성되는 것이다. 이러한 다공질층이 존재하므로써 분리될 성분을 함유하는 유체의 이동을 지연시키지 않는 얇은 식별층에 대한 지지체에다 반투과성의 얇은 식별층을 구성해주는 결과가 된다. 부분경화 단계는 균질막 제조에 관해 기술된 바 있는 경화단계와 유사한 방식으로 수행한다.

중공섬유막은 폴리카보네이트를 물혼화성 용매에 가해 용해시킨 적당한 용액으로부터 섬유를 방사하

여 만든다. 이러한 방사조작은 당분야에 공지로 되어 있고 균질막, 비대칭막 또는 복합막 등의 형태인 중공성유 제조시에는 이제까지 기술된 방법을 중공성유형태의 막에다 적용해야 되는데 이러한 방법을 채택하는 것도 당분야에 공지로 되어 있다.

일반적으로 복합 또는 비대칭형태의 막에 있는 얇은 식별층의 두께는 0.05μ 내지 10μ 인데 0.2μ 내지 2μ 인 것이 보다 바람직하다.

한가지 바람직한 예를들면 막을 어니일링(annealing)하여 사용하는 것인데 어니일링을 해주면 산소-질소 분리조작시 분리효율이 커진다. 막을 일정시간 동안 베타 전이온도 이상의 온도와 유리전이점(glass transition temperature) 이하의 온도범위에서 노출시켜 중합체를 부분적으로 치밀하게 해준다. 이런 과정을 진공에서 수행해도 된다. 테트라브로모 비스페놀 A의 경우에 있어서 온도범위는 185° 내지 230°C 가 바람직하다.

어떤 조건하에서는 막을 분리장치나 분리공정에 사용할 경우 막에 대해 지지체를 구성해주는 것이 특히 바람직하다. 한가지 예로서는 막의 주변부분을 막의 외부 가장자리를 지지하도록 하는 프레임 구조에다 부착하는 것이다. 이 막을 프레임 구조에 부착할 때는 클램프, 접착제, 또는 기타 공지된 방법을 사용한다. 프레임에 부착시킨 막을 용기에다 종래방법으로 밀폐식으로 접합시켜 프레이밍 지지체 내부에 있는 막 표면에 의하여 두개의 상이한 비관통성 격식을 용기내에 형성시키게 된다. 여기서 알 수 있는 것은 막을 지지하는 구조는 용기의 한 부분이 되거나 막의 외부 가장자리가 된다는 점이다.

한가지 예로서 본 발명은 산소와 질소를 함유한 기체 유동물을 본 발명의 막과 접촉시킬때 질소에 비해 산소막이 선택적으로 막을 통과하게 하는 조건하에서 접촉시켜 질소로부터 산소를 분리하는 방법에 관한 것이다. 바람직하게는 막의 한쪽부분과 서로 통해 있는 공간을 형성하는 용기에다 막을 밀폐식으로 접합시켜주므로써 막의 다른 쪽과 접해있는 투과성 산소가 막을 통해 비관통성 격실 쪽으로 질소의 막투과 속도보다 상당히 빠른 속도로 통과하도록 하는 것이다.

바람직하게는 산소와 질소를 공기 유동물의 일부로 이용하는 것이다. 바람직한 것은 막의 관통부분에 미치는 압력을 40psia(276kPa) 내지 200psia(1379kPa)로 하는 것이고 더 바람직한 것은 80(551kPa) 내지 120psia(827kPa)로 하는 것이다. 산소와 질소의 혼합기체가 막과 접촉하는 온도는 0° 내지 80°C 인데 5° 내지 45°C 가 바람직하다. 막에 대한 압력차를 40psia(276kPa) 내지 200psia(1379kPa)로 하는 것이 바람직한데 더욱 바람직한 것은 95psia(655kPa) 내지 120psia(827kPa)이다. 한가지 바람직한 예로서는 막의 형상을 중공성유형상으로 하는 것인데, 이 예에서 바람직한 것은 산소만이 선택적으로 중공성유속을 통과하도록 하고 산소가 풍부한 유동물을 중공성유의 끝에서 취하도록 하는 조건하에서 질소와 산소의 혼합가스와 중공성유의 외부에 있는 막을 접촉시키는 것이다. 이러한 산소가 풍부한 가스를 다시 연속적으로 한가지이상의 막과 접촉시켜 주어 산소를 훨씬 풍부하게 해준다.

마찬가지 방식으로 본 발명에 의한 막을 사용하여 메탄으로부터 이산화탄소를 분리할 수 있다.

이 예에서는 식별층에 존재하는 일반식(I)의 화합물로부터 유도되는 성분들중 최소한 35중량%가 R0I Br인 그룹을 가지는 것인데 여기서 기체분리막의 실온에서의 질소에 대한 산소의 분리계수는 최소한 6.4이다. 식별층을 R0I Br 그룹을 가지는 비스페놀로부터만 유도하는 이 예에 있어서의 20°C 에서의 분리계수는 최소한 7.0이다. R0I CI인 그룹을 가지는 비스페놀로부터만 식별층을 유도하는 예에서 20°C 에서의 분리계수는 최소한 6.4이다.

어떤예에 있어서 질소로부터 산소를 분리하는 조작은 저온, 바람직하게는 10°C 이하에서 실시하고 있다. 본 발명에서 사용하는 막의 분리계수는 놀랍게도 10°C 이하에서 큰 값을 가짐이 밝혀졌다. 이러한 분리계수는 10°C 이하에서 8.0 이상인 것이 바람직한데 더욱 바람직한 것은 8.5 이상이고 더더욱 바람직한 값은 9.0 이상인 것이다.

본 발명을 실시예에 따라 설명하는데 여기서 사용되는 첨가량은 별달리 언급이 없는한 모두가 중량부(parts by weigh) 및 중량%(percentages by weight)이다.

[실시예 1]

[테트라브로모비스페놀 A 100%로된 폴리카보네이트막]

[중합방법]

온도계, 교반기 및 유리 깔때기가 달린 1.0ℓ 용량의 삼구 둥근바닥 플라스크에 염화메틸렌 500cm³, 3,3',5,5'-테트라브로모 비스페놀 A 108.8g(0.2몰), p-3급 부틸페놀 0.3g(0.002몰) 및 피리딘 42cm³(0.52몰)을 넣고 여기서 생긴 투명한 회황색 용액을 10분간 질소분위기에서 교반했다. 완만한 교반을 계속하고 포스겐 23.5g(0.238몰)을 41분간 반응용액속으로 주입했다.

이어서 회황색의 혼탁한 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한후 다시 묽은 염산으로 두 번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 DOWEX[®] MSC 이온교환수지층 속을 통과시켜 정제한 후 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공중에서 80°C 에서 24시간 동안 건조처리하여 얻은 중합체의 염화메틸렌 중에서의 고유점도는 25°C 에서 0.428dr/g였고 Tg는 261°C 였다.

[필름제조 및 시험방법]

중합체 2g을 염화메틸렌 18g에 용해시켜 깨끗한 유리판 위에 얹어둔 조악한 유리제 필터 속을 통과시키고 캐스팅 블레이드(casting blade)로 처리했다. 시료가 건조할 때까지 도포해두었다가 유리판에서 떼어내어 80°C 에서 진공하에서 48시간 어니일링했다.

캐스팅된 필름에서 조그만 원판모양 시료를 떼어내어 평균 두께와 표준편차를 측정한 다음 고정체적-가변압력 기체 투과장치의 셀(cell)속에 필름을 넣었다. 막의 양쪽을 하루반 동안 배기처리하고

막의 한쪽을 184kPaG에서 질소로 가압처리한 후 하향압력의 증가되는 정도를 압력 변환기로 모니터링하여 싱글펜 기록계에서 기록했다. 기체투과계수를 시간-압력 곡선의 기울기로부터 계산했다.

다음과 같은 시험용 기체를 사용하고 각 기체에 대해 동일한 시험방법을 적용하여 시험한 결과는 표에 나와 있는 바와 같다 :

<시험용 기체> 질소, 메탄, 산소, 헬륨, 이산화탄소

[실시에 2]

[테트라클로로비스페놀 A 100%로된 폴리카보네이트막]

실시에 1에서와 유사한 장치(용량; 2.0ℓ)속에 염화메틸렌 1000cm³, 3,3',5,5'-테트라클로로비스페놀 A 183.2g(0.5몰), 및 피리딘 105cm³(1.30몰)을 넣고 여기서 생긴 용액을 질소분위기에서 10분간 교반했다. 완만한 교반을 계속하다가 포스겐 54g(0.55몰)을 반응 용액중으로 41분간 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 Dowex[®] MSC 이온교환수지층 속으로 통과시켜 정제한 후 헤파탄중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조시켜 얻는 중합체의 고유점도는 염화메틸렌중에서 25℃에서 0.72ar/g였다.

실시에 1에서와 같이 필름을 제조하여 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시에 3]

[테트라클로로비스페놀 A 30%와 비스페놀 A 70%로 된 폴리카보네이트막]

테트라클로로비스페놀 A 30%와 비스페놀 A 70%로부터 유도한 블록 공중합체인 고유점도 0.67의 폴리카보네이트로부터 실시에 1에서와 같이 만들어 투과특성을 시험했는데 그결과는 표에 나와있다.

[실시에 4]

[테트라브로모비스페놀 A 30%와 비스페놀 A 70%로된 폴리카보네이트막]

온도계, 교반기 및 유리제 깔때기가 부착된 2.0ℓ 용량의 삼구(三口)동근 바닥 플라스크에 테트라브로모비스페놀 A 70.14g(0.129몰)과 염화메틸렌 1.181ℓ를 넣고 혼합물을 5℃까지 냉각하여 250rpm에서 교반했다.

여기에다 포스겐 25.5g(0.258몰)을 5-6℃에서 8분간 첨가하고 5분 경과후 피리딘 20.9mℓ를 5-6℃에서 300rpm으로 교반하면서 6분 동안 첨가했다. 용액을 30분간 교반한 후 비스페놀 A 68.69g(0.301몰)을 첨가한 다음 피리딘 69.5mℓ를 5분간 첨가하고 온도를 13℃에서 24℃로 올렸다. 이어서 포스겐(17.0g)을 26-27℃에서 15분간 첨가한 다음 메탄올 5mℓ를 첨가했다.

HCl과 물(각각 490mℓ 및 120mℓ)의 혼합물을 200rpm 으로 교반하면서 5분간 첨가하고 상 분리가 양호하게 일어남을 관찰했다. 다시 HCl 15mℓ와 물 230mℓ로된 혼합물로 두번째 세척을 하였다.

중합체 용액 1체적을 헥산 4체적에다 가하여 주어 중합체를 침전시키고 공기건조시킨 다음 진공오븐중에서 120℃에서 건조시켜 얻은 중합체의 고유점도는 0.474였고 T_g는 181℃였다.

실시에 1에서와 같이 필름을 제조하여 투과 특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시에 5]

[본 발명의 실시예가 아님-비스페놀 A 100%로된 막]

실시에 1에서와 유사한 장치(용량 : 12.0ℓ)에다 염화메틸렌 7000cm³, 비스페놀 A 961g(4.2몰), p-3급 부틸페놀 12.66g 및 피리딘 882cm³(10.9몰)을 넣고 만든 용액을 질소분위기에서 10분간 교반한 다음 포스겐 446g(4.51몰)을 반응용액중으로 300분 동안 주입했다.

이어서 메탄올로 용액을 세정하고 묽은 염산으로 중화하여 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 Dowex[®] MSC이온교환수지층 속을 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리했다. 여기서 얻은 중합체의 25℃에서 염화메틸렌중에서의 고유점도는 0.61dr/g이었다.

실시에 1에서와 같이 필름을 제조하고 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시에 6]

[3,3',5,5'-테트라메틸 비스페놀 A 100%로된 폴리카보네이트막-본 발명의 양태가 아님]

실시에 1에서와 같은 장치에서 염화메틸렌 500cm³, 3,3',5,5'-테트라메틸 비스페놀 A 113.7g(0.4몰) 및 피리딘 110cm³(1.36몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반한 후 이 반응용액에다 140분에 걸쳐 포스겐 46g(0.46몰)을 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다수 유백색인 용액을 Dowex[®] MSC 이온교환수지 층을 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공에서 80℃에서 24시간 건조처리하여 얻는 중합체의 염화메틸렌중에서 25℃에서의 고유점유도가 0.456dr/g이었다.

실시에 1에서 기술한 바와 같이, 필름을 제조한 다음, 이의 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 7]

[3,3',5,5'-테트라메틸 비스페놀 A 50%와 비스페놀 A 50%로된 폴리카보네이트막-본 발명의 실시예가 아님]

테트라메틸 비스페놀 A 50몰%와 비스페놀 A 50몰%로부터 유도된 것으로 염화메틸렌중에서 25℃에서의 고유점도가 0.54dr/g인 폴리카보네이트의 필름을 실시예 1에서와 같이 만들어 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 8]

[3,3',5,5'-테트라메틸 비스페놀 A 30%와 비스페놀 A 70%로 된 폴리카보네이트막-본 발명의 실시예가 아님]

테트라메틸 비스페놀 A 30몰%와 비스페놀 A 70몰%로부터 유도된 것으로서 염화메틸렌중에서 25℃에서의 고유점도가 0.81dr/g인 폴리카보네이트의 필름을 실시예 1에서와 같이 만들어 그 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 9]

[3,3',5,5'-테트라클로로비스페놀 A 70%와 비스페놀 A 30%로된 폴리카보네이트막]

실시예 1에서와 유사한 장치(용량 : 2.0ℓ)에 염화메틸렌 1000cm³, 3,3',5,5'-테트라클로로비스페놀 A 117.7g(0.35몰), 비스페놀 A 34.2g(0.15몰) 및 피리딘 105cm³(1.30몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반한 후 포스겐 54g(0.55몰)을 반응용액중으로 70분에 걸쳐 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 Dowex[®] MSC 이온교환수지 층으로 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리했다.

실시예 1에서와 같이 하여 필름을 제조하고 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 10]

[3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A 70%와 비스페놀 A 30%로된 폴리카보네이트막]

실시예 1에서와 유사한 장치(용량 : 2.0ℓ)에 염화메틸렌 1000cm³, 3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A 190.4g(0.35몰), 비스페놀 A 34.2g(0.15몰) 및 피리딘 105(1.30몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반했다가 이 반응용액 속으로 포스겐 64g(0.65몰)을 60분에 걸쳐 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 Dowex[®] MSC이온교환수지 층으로 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리하여 얻은 중합체의 염화메틸렌중에서 25℃에서의 고유점도는 0.53dr/g이었다.

실시예 1에서와 같이 필름을 제조하여 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 11]

[3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A 15%와 비스페놀 A 85%로된 폴리카보네이트막-본 발명의 실시예가 아님]

실시예 1에서와 유사한 장치에 염화메틸렌 1000cm³, 3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A 40.8g(0.075몰), 비스페놀 A 97.0g(0.425몰) 및 피리딘 105cm³(1.30몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반했다가 이 반응용액 속으로 포스겐 53g(0.54몰)을 39분간 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 다음 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 Dowex[®] MSC이온교환수지 층으로 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리하여 얻은 중합체의 염화메틸렌중에서 25℃에서 고유점도는 1.15dr/g이었다.

실시예 1에서와 같이 필름을 제조하여 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 12]

[3,3',5,5'-테트라클로로비스페놀 A 15%와 비스페놀 A 85%로된 폴리카보네이트막-본 발명의 실시예가 아님]

실시예 1에서와 유사한 장치(용량 : 2.0ℓ)에 염화메틸렌 1000cm³, 3,3',5,5'-테트라클로로비스페놀 A 25.2g(0.075몰), 비스페놀 A 9.70g(0.425몰) 및 피리딘 105cm³(1.30몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반했다가 이 반응용액 속으로 포스겐 55g(0.56몰)을 44분간 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다.

다소 유백색인 용액을 MSC 이온교환수지층 속으로 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리하여 얻은 중합체는 염화메틸렌중에서 25℃에서의 고유점도가 0.819dr/g였다.

실시예 1에서와 같이해서 필름을 제조하여 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 13]

[3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A 50%와 비스페놀 A 50%로된 폴리카보네이트막]

실시예 1에서와 유사한 장치(용량 : 2.0ℓ)에 염화메틸렌 500㎤, 3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A 54.4g(0.10몰), 54.4g(0.10몰), 비스페놀 A 22.8g(0.10몰) 및 피리딘 42㎤(0.52몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반했다가 이 반응용액 속으로 포스겐 28g(0.28몰)을 36분간 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 MSC 이온교환수지층 속으로 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리해서 얻은 중합체는 염화메틸렌중에서 25℃에서의 고유점도가 0.39dr/g이었고 T_g 는 203℃였다.

실시예 1에서와 같이 해서 필름을 만들어 투과특성을 시험했는데 그 결과는 표에 나와 있다.

[실시예 14]

[3,3',5,5'-테트라클로로 비스페놀A 50%와 비스페놀 A 50%로 된 폴리카보네이트막]

실시예 1에서와 유사한 장치에 염화메틸렌 500㎤, 3,3',5,5'-테트라클로로비스페놀 A 36.16g(0.10몰), 비스페놀 A 22.8g(0.10몰), 및 피리딘 42.0㎤(0.52몰)을 넣고 만든 용액을 질소 분위기에서 10분간 교반했다가 이 반응용액 속으로 포스겐 28g(0.28몰)을 48분간 주입시켰다.

이어서 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 염산으로 중화한 후 다시 묽은 염산으로 두번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 MSC 이온교환수지층 속으로 통과시켜 정제하고 메탄올중에서 침전시켰다. 침전된 중합체를 진공하에서 80℃에서 24시간 건조처리하여 얻은 중합체는 염화메틸렌 중에서 25℃에서의 고유점도가 0.51dr/g였고 T_g 는 177℃였다.

실시예 1에서와 같이 하여 필름을 제조하고 투과특성을 시험했는데, 단 이 경우에 있어서 필름에 잔존하는 용매를 완전히 제거하기 위해 필름을 어니일링처리하지 않았다. 따라서 막의 투과특성에 대해 잔존 용매의 저해 현상이 나타났다. 시험결과는 표에 나와 있다.

[표 1]

실시예	비스페놀	% ¹	P ² O	P ² N	$\alpha^3\text{O}_2/\text{N}_2$	P ⁴ CO ₂	P ⁴ CO ₂	$\alpha^5\text{O}_2/\text{CH}_2$
1	테트라브로모 비스페놀 A	100	0.8	0.108	7.4	3.6	0.103	34.8
2	테트라클로로 비스페놀 A	100	1.448	0.231	6.3	2.6	0.103	25.2
3	테트라클로로 비스페놀 A	30	0.8	0.131	6.1	3.6	0.113	31.8
4	테트라브로모 비스페놀 A	30	0.8	0.125	6.4	3.6	0.112	32.1
5 ²	비스페놀 A	0	1.1	0.208	5.3	5.5	0.228	24.1
6 ²	테트라브로모 비스페놀 A	100	3.9	0.78	5.0	16.3	0.610	26.7
7 ²	테트라메틸 비스페놀 A	50	1.4	0.233	6.0	5.7	0.241	23.7
8 ²	테트라메틸 비스페놀 A	30	1.3	0.224	5.8	5.7	0.206	28.8
9	테트라클로로 비스페놀 A	70	1.34	0.228	6.1			
10	테트라브로모 비스페놀 A	70	0.93	0.14	6.7			
11 ²	테트라브로모 비스페놀 A	15	1.09	0.19	5.7			
12 ²	테트라클로로 비스페놀 A	15	1.02	0.21	4.9			
13	테트라브로모 비스페놀 A	50	0.98	0.15	6.4	4.61	0.16	29
14	테트라클로로 비스페놀 A	50	1.24	1.23	5.4	5.49	0.22	25

1. 잔류물은 비스페놀 A이다.
2. 본 발명의 실시대상이 아님
3. 실시예 5는 비스페놀 A 100%된 폴리카보네이트이다.
4. P는 $\text{막}(\text{m}^3\text{-cm}^2\text{-S-cmHg}) \times 10^{10}$ 에서의 침투량이다.
5. (1)는 주위온도에서의 분리인자이다.

[실시예 15]

[3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A 50%와 3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A 50%로된 폴리카보네이트 막 온도계, 교반기 및 깔때기가 부착된 1ℓ 용량의 삼구(三口) 플라스크에다 3,3',5,5'-테트라브로모 비스페놀 A 54.4g(0.1몰), 3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A 28.4g(0.1몰), 피리딘 50cm³ 및 염화 메틸렌 400cm³를 넣고 완만한 교반을 시작하고 여기에다 포스겐 23g을 51/2시간 동안 주입시켰다. 여기서 얻은 핑크색의 혼탁한 용액을 메탄올로 세정하고 묽은 HCl로 중화한 후 다시 묽은 HCl로 두 번째 세척을 했다. 다소 유백색인 용액을 MSC 이온교환수지층 속으로 통과시키고 메탄올중에서 침전시켰다. 여기서 얻는 중합체의 염화메틸렌 중에서 25℃에서의 고유점도 η_{inh} 는 0.48dl/g이었다.

이 시료 2g을 염화메틸렌 18g중에 용해하고 유리판위에다 여과하여 부어두고 캐스팅 블레이드로 처리했다.

시료를 도포한채로 건조시킨 다음 유리판에서 떼어내어 80℃ 및 760mmHg에서 48시간 어닐링 처리했다.

이 투명한 시료로부터 조그만 원판모양의 시편을 떼어내어 시험결과 다음과 같은 투과도와 선택도를 가지고 있었다.

$$PO_2 = 1.87 \times 10^{-10} \text{cm}^3 - \text{cm/cm}^2 - \text{sec} - \text{cmHg}$$

$$PN_2 = 0.27 \times 10^{-10} \text{cm}^3 - \text{cm/cm}^2 - \text{sec} - \text{cmHg} \quad aO_2/N_2 = 6.9$$

$$PCH_4 = 0.23 \times 10^{-10} \text{cm}^3 - \text{cm/cm}^2 - \text{sec} - \text{cmHg}$$

$$PCD_2 = 7.01 \times 10^{-10} \text{cm}^3 - \text{cm/cm}^2 - \text{sec} - \text{cmHg} \quad aCO_2/CH_4 = 30.5$$

$$PHe = 18.24 \times 10^{-10} \text{cm}^3 - \text{cm/cm}^2 - \text{sec} - \text{cmHg}$$

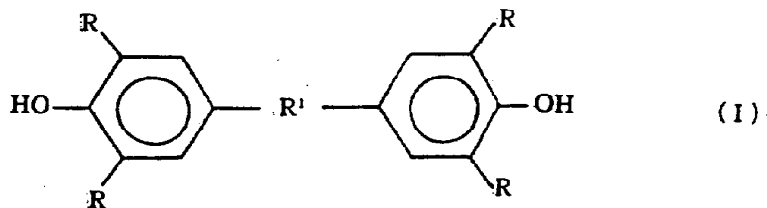
$$PCH_4 = 0.24 \times \text{cm}^3 - \text{cm/cm}^2 - \text{sec} - \text{cmHg} \quad aHe/CH_4 = 79$$

* P는 투과도임.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(1)에서 상응하는 비스페놀로부터 유도된 카르보네이트 중합체를 주성분으로 하는 두께가 얇은 식별층(여기에서, 이 식별층에 존재하는 일반식(1)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 25중량%는 Br, Cl 또는 이들의 혼합물인 R 그룹을 갖는다)으로 이루어지며 주위온도에서의 산소와 질소에 대한 분리계수가 최소한 6.1인 기체 분리막.



상기식에서 R은 각각 독립적으로 H, Cl, Br 또는 C₁-C₄ 알킬이고 R¹은 -CO-, -S-, -SO₂-, -O- 또는 C₁-C₆ 2가 탄화수소 라디칼, C₁-C₆ 2가 플루오로카본 라디칼 또는 비활성적으로 치환된 C₁-C₆ 2가 탄화수소 라디칼이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 식별층에 존재하는 일반식(1)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 30중량%가 Br, Cl 또는 이들의 혼합물인 R 그룹을 함유하는 기체 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서, 식별층에 존재하는 일반식(1)의 비스페놀로부터 유도된 성분들중 최소한 50중량%가 Br, Cl 또는 이들의 혼합물인 R 그룹을 함유하는 기체 분리막.

청구항 4

제3항에 있어서, 식별층에 존재하는 일반식(1)의 비스페놀로부터 유도된 성분들의 100중량%가 Br, Cl 또는 이들의 혼합물인 R 그룹을 함유하는 기체 분리막.

청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, R¹이 C₁₋₆가 탄화수소 라디칼인 기체 분리막.

청구항 6

제4항에 있어서, 일반식(1)로부터 유도된 성분이 테트라브로모 비스페놀 A이고 주위온도에서의 기체 분리막의 분리계수가 최소한 7.0인 기체 분리막.

청구항 7

(가) 막의 반대쪽에 저압이 걸리게 하고 막을 횡단한 압력차를 유지시키면서 특허청구의 범위 제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 의한 막의 한쪽에 산소 및 질소를 함유하는 기체 혼합물을 접촉시키고, (나) 투과된 산소를 막의 반대쪽에서 분리하는 단계로 이루어짐을 특징으로 하여, 산소와 질소를 함유하는 기체 혼합물로부터 산소를 분리하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 기체 혼합물과 막을 0° 내지 80℃의 온도에서 접촉시키고 막을 횡단한 압력차를 40psia(276kPa) 내지 200psia(1379kPa) 사이로 유지시키는 분리방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 막을 횡단한 압력차를 95psia(655kPa) 내지 120psia(827kPa) 사이로 유지시키는 분리방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 기체 혼합물과 막을 5° 내지 45℃의 온도에서 접촉시키는 분리방법.