



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0008564
(43) 공개일자 2018년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/82 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01) B01D 71/76 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
B32B 3/26 (2006.01) C08F 4/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/82 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7035638

(22) 출원일자(국제) 2016년05월06일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년12월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/031140

(87) 국제공개번호 WO 2016/182889

국제공개일자 2016년11월17일

(30) 우선권주장

62/159,646 2015년05월11일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

컴팩트 멤브레인 시스템즈, 인코포레이티드
미국, 텔라웨어 19804, 뉴포트, 워터 스트리트
335

(72) 발명자

상구안, 닝

미국 뉴저지 08003 체리힐 1612 메이플라워 레인

루젠버그, 로버트, 다니엘

미국 텔라웨어 19810 월밍턴 2103 앤슨 로드

페이링, 앤드류, 에드워드

미국 텔라웨어 19806 월밍턴 1203 웰크로스 예비
뉴

(74) 대리인

윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 알켄-알칸 분리 멤브레인용 코폴리머

(57) 요약

본 발명은 특정 퍼플루오르화 술포닐 플루오르 모노머, 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머, 및 플루오르화 비닐 및 에틸렌 중 어느 하나 또는 둘 모두로부터 유래된 코폴리머에 관한 것이다. 이러한 코폴리머의 11족 금속 술포네이트 이오노머, 특히 은 이오노머는 알칸으로부터 올레핀을 분리하는 멤브레인에 유용하다.

(52) CPC특허분류

B01D 69/02 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/32 (2013.01)
B01D 71/76 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)
B32B 27/322 (2013.01)
B32B 3/266 (2013.01)
C07C 7/144 (2013.01)
C08F 4/00 (2013.01)

(30) 우선권주장

62/159,668 2015년05월11일 미국(US)
62/262,169 2015년12월02일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

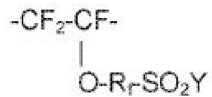
화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 의 모노머; 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머; 플루오르화 비닐 및 에틸렌 중 어느 하나 또는 둘 모두;로부터 유래된 반복 단위를 필수적으로 함유하고,

상기 R_f 는 퍼플루오로알킬렌, 또는 2 내지 20개의 탄소 원자 함유 퍼플루오로알킬렌을 함유하는 에테르이며, 상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위는 총 반복 단위의 적어도 1 몰%이고, 상기 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유래된 반복 단위는 총 반복 단위의 적어도 1 몰%이며, 상기 플루오르화 비닐 및 에틸렌 둘 모두로부터 유래된 반복 단위는 총 반복 단위의 적어도 1 몰%인, 코폴리머.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위는 하기 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는, 코폴리머.



여기서, Y는 플루오르, -OH, 또는 -OM이며, M은 1가 금속 양이온이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Y는 M이고, M은 1가 은 이온(Ag^+)인 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머는 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔인)를 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 의 단 하나의 유형의 모노머로부터의 반복 단위가 존재하는 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위가 폴리머 중의 총 반복 단위의 10몰% 내지 40몰%이고, 상기 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유도된 반복 단위가 폴리머 중의 총 반복 단위의 5몰%

내지 30몰%이며, 상기 에틸렌 및 플루오르화 비닐로부터 유래된 총 반복 단위가 폴리머 중의 총 반복 단위의 10 몰% 내지 60몰%인 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 8

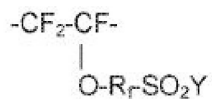
제7항에 있어서,

상기 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머는 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔) 이고, 상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위는 하기의 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는, 코폴리머.



여기서, Y는 플루오르, -OH, 또는 -OM이며, M은 1가 금속 양이온이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 Y는 M이고, M은 1가 은 이온(Ag^+)인 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 의 모노머; 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머; 플루오르화 비닐 및 에틸렌 중 어느 하나 또는 둘 모두;로부터 유래된 반복 단위를 필수적으로 함유하며, 상기 R_f 는 퍼플루오로알킬렌, 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌을 함유하는 에테르인 것을 특징으로 하는, 코폴리머.

청구항 12

분리를 수행하기 위해 멤브레인을 사용하여 가스 스트림 중의 알칸으로부터 알켄을 분리하는 방법으로서,

상기 개선은 제2항, 제3항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항의 코폴리머의 10족 금속 이오노머의 치밀층(dense layer)을 적어도 하나 포함하는 멤브레인을 사용하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 분리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 11족 금속은 은(silver)인 것을 특징으로 하는, 분리 방법.

청구항 14

제2항, 제3항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항의 코폴리머의 11족 금속 이오노머의 치밀층을 적어도 하나 이상 포함하는 멤브레인.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 11족 금속은 은(silver)인 것을 특징으로 하는, 멤브레인.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알켄과 알칸의 분리용 멤브레인에 유용한 11족 금속 이오노머로 만들어질 수 있는 코폴리머에 관한 것이다.

미국 정부의 권리

[0003] 본원은 미국 에너지국 지원금 DE-SC0004672와 DE-SC0007510에 따른 보조를 받았다.

[0004] 미국 정부는 본원에 대해 권리를 갖는다.

배경 기술

[0005] 바다공성의 그러나 투과성의 멤브레인은 오랫동안 다양한 유형의 화학물질을 분리하는데 사용되어 왔다. 예를 들어, 특정 유형의 반투과성의 멤브레인은 해수로부터 물, 또는 질소로부터 산소, 또는 메탄으로부터 이산화탄소, 또는 알칸으로부터 알켄을 분리하는데 사용되어 왔다.

[0006] 알칸으로부터 알켄의 분리는 플루오르화 폴리머의 은 이오노머를 사용해서 수행될 수 있다. 일반적으로, 아마도 플루오로폴리머는 비플루오르화 폴리머보다 산화에 대해 더 안정적이기 때문에, 플루오르화 폴리머의 11족 금속 이오노머는 보통 비플루오르화 폴리머보다 더 안정하다. 또한, 예를 들어 술폰산 또는 카르복실기와 같은 플루오로 치환체를 함유하는 폴리머의 경우 매우 강산 (종종 “초강산(super acids)” 이라고 불린다)인 경향이 있기 때문에, 은 염(silver salts)은 더 안정할 수 있다.

[0007] 정유 공장 또는 올레핀 중합 공장에서는 종종 알켄과 알칸의 혼합물을 사용하며, 알칸으로부터 알켄을 분리하려는 요구가 있다. 이들 두 유형의 화합물들이 유의한 끓는점 차이를 나타낸다면, 분리는 비교적 쉬울 수 있으나, 유사한 끓는점을 갖는 화합물의 분리는, 특히 끓는점이 낮은 경우에는 보다 어렵고, 비용이 많이 든다. 예를 들어, 프로판은 -44.5°C 에서 끓고, 프로필렌은 -47.8°C 에서 끓는다. 이러한 두 화합물을 액화증류법을 통해 분리하는 것은 높은 에너지 비용 때문에 매우 고가이다. 그러므로, 더 저렴하고, 덜 에너지 집약적인 분리방법이 요구된다.

[0008] Erikson 등의 미국 특허 제5,191,151호는 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene, TFE)와 술폰산에 대한 말단 전구체 그룹을 갖는 퍼플루오로비닐 에테르(perfluorovinyl ether)의 폴리머의 은 이오노머인 멤브레인을 사용하여 저급 알칸(1 내지 6개의 탄소원자 함유)으로부터 저급 알켄(2 내지 4개의 탄소원자 함유)을 분리하는 내용을 기재하고 있다. 그러나 본 발명에 따른 코폴리머는 상기 특허문헌에 언급되어 있지 않다.

[0009] Feiring 등의 미국 특허 출원 제2015/0025293호는 퍼플루오르화 폴리머의 은 이오노머인 멤브레인의 사용에 대해 기재하고 있다. 그러나 본 발명에 따른 코폴리머는 상기 문헌에 언급되어 있지 않다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 의 모노머; 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머; 플루오르화 비닐 및 에틸렌 중 어느 하나 또는 둘 모두;로부터 유래된 반복 단위를 필수로 함유하며, 상기 R_f 는 퍼플루오로알킬렌(perfluoroalkylene), 또는 2 내지 20개의 탄소 원자 함유 퍼플루오로알킬렌을 함유하는 에테르이며, 상기 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위는 총 반복 단위의 적어도 1 몰%이고, 상기 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유래된 반복 단위는 총 반복 단위의 적어도 1 몰%이며, 상기 플루오르화 비닐 및 에틸렌 둘 모두로부터 유래된 반복 단위는 총 반복 단위의 적어도 1 몰%인, 코폴리머를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 $-\text{SO}_2\text{F}$ 기가 술폰산 또는 금속 술포네이트 염과 같은 다른 기로 전환된 코폴리머를 제공하며, 이러한 코폴리머를 포함하는 층을 하나 이상 포함하는 멤브레인, 및 이러한 멤브레인을 사용하여 알칸으로부터 알켄을 분리하는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 명세서에서는 특정 용어들이 사용되고 그 중 일부는 아래에 정의된다.
- [0013] 기체 상태에서 알켄 및 알칸의 분리에서의 “구동력(driving force)”은 일반적으로 멤브레인의 제1(“공급”)층 상의 알켄의 분압이 제2(“생산”)층의 알켄의 분압보다 높다는 것을 의미한다. 예를 들어, 이는 여러가지 방법 또는 이들의 조합에 의하여 달성될 수 있다. 첫째는 제1층의 알켄의 분압을 높이기 위하여 제1층을 가압하는 것이고, 둘째는 제2층의 알켄의 분압을 낮추기 위해 질소와 같은 불활성 기체에 의해 제2층을 스위핑(sweeping)하는 것이며, 셋째는 제2층의 알켄의 분압을 낮추기 위해 진공 펌프를 이용하여 제2층의 압력을 감소시키는 것이다. 이들과 구동력을 가하는 것들로 당해 기술 분야에 알려진 다른 알려진 방법들이 사용될 수 있다.
- [0014] 가스 분리는 하기의 수학적 관계에 의해 어느 정도 정량화될 수 있다.
- [0015] $Q_a \propto F_a(P_{1a}-P_{2a})$
- [0016] 여기서, Q_a 는 멤브레인을 통과하는 성분 “a”의 유속이고, F_a 는 멤브레인을 통과하는 성분의 투과도며, P_{1a} 는 제1(공급)층의 분압이고, P_{2a} 는 제2(생산)층의 분압이다.
- [0017] 11족 금속 이오노머를 적어도 하나 이상 포함하는 멤브레인이란 금속 이오노머의 얇은 비다공성의 층 및 11족 금속 이오노머 층을 물리적으로 지지하거나 강화하는 적어도 하나 이상의 중합(polymeric) 층으로 구성되는 멤브레인을 의미한다. 바람직하게는 11족 금속 이오노머 층은 약 0.1 μ m 내지 1.0 μ m의 두께를 가지며, 더 바람직하게는 약 0.2 μ m 내지 약 0.5 μ m의 두께를 가진다. 다른 층(들)은 바람직하게는 분리되는 알켄 및 알칸에 대해 상대적으로 투과성이 있어야 하며, 그 자체가 알켄 및 알칸을 분리하는 경향이 있다면 그 다른 층들이 많지는 않아야 한다.
- [0018] 본 명세서 기재된 11족 금속 이오노머는 화학식 $CF_2=CF(OR_f)SO_2F$ 의 모노머; 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머; 플루오르화 비닐(VF) 및 에틸렌(E) 중 어느 하나 또는 둘 모두;로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 코폴리머로부터 제조되며, 여기서 R_f 는 퍼플루오로알킬렌, 또는 2 내지 20개의 탄소 원자 함유 퍼플루오로알킬렌을 함유하는 에테르이다. 제조된 폴리머는 술폰산, 금속 술포네이트 염 등으로 쉽게 전환될 수 있는 술포닐플루오라이드기 ($-SO_2F$)를 함유한다. 예를 들어, 미국 특허 출원 제14/334,605호, 미국 가출원 제62/159,646호, 제659,668호 및 제62/262,169호(상기 가출원 각각의 PCT 출원), A van Zyl 등, Journal of Membrane Science, 133, (1997), pp. 15-26, O. L. Eriksen 등, Journal of Membrane Science, 85 (1993), pp. 89-97 및 A. J. van Zyl, Journal of Membrane Science, 137 (1997), pp. 175-185 및 미국 특허 제5,191,151호에 기재되어 있다. 따라서 $CF_2=CF(OR_f)SO_2F$ 로부터 유래된 폴리머에서 반복 단위는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.
- [0019]
$$\begin{array}{c} -CF_2-CF- \\ | \\ O-R_f-SO_2Y \end{array}$$
- [0020] 여기서, Y는 플루오르, -OH, 또는 -OM이며, M은 금속 양이온, 바람직하게는 1가 금속 양이온이다. 바람직한 금속 양이온들로는 Na^+ 및/또는 K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온, Cu^+ 및/또는 Ag^+ 와 같은 11족 금속 양이온이 있다. 11족 금속 양이온들이 더 바람직하며, 특히 은이 더 바람직하다.
- [0021] 또 다른 유형의 유용한 모노머는, 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머이다. 고리형 퍼플루오르화 모노머는 올레핀의 이중 결합이 고리내에 있거나, 이중 결합이 고리 바깥(exo-)에 있는 퍼플루오르화 올레핀을 의미하며 여기서 이중 결합의 한쪽 말단은 고리 탄소원자에 있다. 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머는 중합과정에서 폴리머의 메인 사슬 중 고리형 구조를 형성하는 두개의 올레핀 결합을 갖는 비고리형 퍼플루오르화 화합물을 의미한다(예를 들어, 참고문헌으로서 본원에 포함되는, N. Sugiyama, *Perfluoropolymers Obtained by Cyclooligomerization and Their Applications*, in J. Schiers, Ed., *Modern Fluoropolymers*. John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 541-555를 참조). 이러한 고리형 및 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 화합물은 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole)), 퍼플루오로(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란)(perfluoro(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane)), 퍼플루오로알케닐 퍼플루오로비닐 에테르

(perfluoroalkenyl perfluorovinyl ether), 및 2,2,4-트리플루오로-5-트리플루오로메톡시-1,3-디옥솔(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole)을 포함한다. 바람직하게는 하나의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유도된 반복 단위가 폴리머에 존재한다. 물론 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유도된 반복 단위의 정확한 구조는 사용되는 특정 모노머에 의해 결정될 것이다.

[0022] 에틸렌 및 플루오르화 비닐로부터 유래된 반복 단위는 통상 유사한 플루오르화 폴리머에서 수득되며, 각각 CH_2CH_2 - 와 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 이다.

[0023] 폴리머 내에 존재하는 반복 단위의 적어도 1몰% (바람직하게는, 적어도 약 5몰%)가 각각의 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 와, 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유래된다. 폴리머 내에 존재하는 반복 단위의 적어도 1몰% (바람직하게는 적어도 약 5몰%)가 에틸렌 및 플루오르화 비닐로부터 유래된 총 반복 단위로부터 유래된다. 바람직하게는 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위는 폴리머 중의 총 반복 단위의 10몰% 내지 40몰%, 더 바람직하게는 25몰% 내지 40몰%이다. 바람직하게는 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유래된 반복 단위가 폴리머 중의 총 반복 단위의 5몰% 내지 30몰%, 더 바람직하게는 10몰% 내지 25몰%이다. 바람직하게는 에틸렌 및 플루오르화 비닐로부터 유도된 총 반복 단위가 폴리머 중의 총 반복 단위의 10몰% 내지 60몰%, 더 바람직하게는 20몰% 내지 50몰%이다. 하나의 바람직한 형태에서, 폴리머 중의 모든 반복 단위는 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$, 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머, 및 에틸렌(E) 및 플루오르화 비닐(VF) 중 어느 하나 또는 둘 모두로부터 유래된 것들을 필수적으로 포함한다. 또 하나의 바람직한 형태에서, 코폴리머는 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 로부터 유래된 반복 단위, 하나 이상의 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머로부터 유래된 반복 단위, 및 플루오르화 비닐(VF) 및/또는 에틸렌(E)으로부터 유래된 반복 단위 필수적으로 포함한다.

[0024] 다른 유용한 코모노머(comonomers)는 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene), 플루오르화 비닐리덴(vinylidene fluoride) 및 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene)을 포함한다.

[0025] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 형태의 바람직한 특정 모노머는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 를 포함한다. 바람직하게는 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머는 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole)), 퍼플루오로(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란)(perfluoro(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane)), 퍼플루오로알케닐 퍼플루오로비닐 에테르(perfluoroalkenyl perfluorovinyl ether), 및 2,2,4-트리플루오로-5-트리플루오로메톡시-1,3-디옥솔(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole)를 포함하며, 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole))이 더 바람직하다. 바람직하게는 이들 바람직한 모노머, 술폰닐 플루오라이드 함유 모노머 및 바람직한 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머의 각 유형 중 하나는 플루오르화 비닐 및 에틸렌 중 적어도 하나 이상과 공중합되어 바람직한 코폴리머를 형성한다. 본 단락에서 언급된 바람직한 모노머들중 어떠한 것도 또 다른 바람직한 코모노머 및 적어도 하나 이상의 플루오르화 비닐(VF) 및 에틸렌(E)과 결합되어 바람직한 코폴리머를 형성할 수 있다. 또한 바람직하게는, 플루오르화 비닐(VF) 및 에틸렌(E) 중 하나만 코폴리머를 형성하는데 사용될 수 있다.

[0026] 또한 바람직하게는, 단일 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 유형의 모노머 및 단일 고리형 또는 고리형성이 가능한 퍼플루오르화 모노머를 포함하는 폴리머는, 코폴리머가 플루오르화 비닐(VF) 및 에틸렌(E) 중 어느 하나만 함유하고 있다면, 폴리머에 대한 C, H 및 S의 원소 분석을 통하여 반복 단위의 몰%를 분석할 수 있다. 이는 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 유형의 모노머가 코폴리머 내의 유일한 황(S)의 근원이고, Y가 F일 경우에 플루오르화 비닐 또는 에틸렌은 코폴리머 내의 유일한 수소의 근원이기 때문이다. 만약 에틸렌(E) 및 플루오르화 비닐(VF) 둘 모두로부터 유래된 반복 단위가 코폴리머에 존재한다면, 원소 분석과 에틸렌 및 플루오르화 비닐 유도 반복 단위의 몰비를 쉽게 측정할 수 있는 ^1H NMR을 결합하여 코폴리머 내의 반복 단위의 몰비를 측정하는데 사용할 수 있다. 코폴리머 내의 반복 단위의 비율을 결정하기 위한 모든 계산은 표준의, 널리 알려진, 화학 양론 방법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0027] 폴리머는 예를 들어 미국 특허 출원 제14/334,605호, 미국 가출원 제62/159,646호, 제62/159,668호 및 제62/262,169호 (현재 상기 가출원 각각의 PCT 출원)를 참조하여 통상적인 액체 (중중 수분) 상 자유 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0028] 바람직하게는 본 명세서에 기재된 다양한 형태의 코폴리머 (정확하게 "Y"가 지칭하는 것을 고려하여, 특히 "Y"

가 11족 금속 양이온인 경우)는 소위 "유리질(glassy)" 코폴리머다. 이는 10℃/min의 가열 및 냉각 속도를 사용하여 ASTM Test 03418-12e1을 사용하는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)로 두번째 열(second heat)에서 측정하였을 때, 폴리머가 3J/g 이상의 용해열을 가지며 약 30℃ 이상의 용점을 갖지 않는 것을 의미한다. 또한, 유리질 폴리머는 약 40℃ 이상, 더욱 바람직하게는 약 40℃의 유리 전이 온도(Glass Transition Temperature, Tg)를 갖는다. 유리 전이 온도는 ASTM Test D3418-12e1에 따라 10℃/min의 가열 및 냉각 속도로 측정되며, 유리 전이 온도는 두번째 열(second heat)에서 전이의 중간점(변곡점)으로 한다. 바람직하게는 유리 전이 온도는 약 220℃보다 낮다. 예를 들어, 유리 전이 온도가 너무 높으면 폴리머를 용해시켜 코팅 또는 층을 형성하기 어려울 수 있기 때문이다.

[0029] 상술한 바와 같이, 원래 형성된 술폰닐플루오라이드 함유 폴리머는 개질되어 술폰산 함유 폴리머 또는 폴리머의 금속 술포네이트 염인 이오노머를 형성 할 수 있다. 11족 금속 이오노머, 특히 은 이오노머는 알칸으로부터 알켄을 분리하기 위한 멤브레인에 특히 유용하다(미국 특허 출원 제14/334,605호, 미국 가출원 제62/159,646호, 제62/159,668호 및 제62/262,169호 (현재 상기 가출원 각각의 PCT 출원), A. van Zyl, *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 133, (1997), pp. 15-26, O.1. Eriksen, *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 85 (1993), pp. 89-97, A.J. van Zyl, *Journal of Membrane Science*, 137 (1997), pp. 175-185, 및 미국 특허 제 5,191,151호). 본 발명의 코폴리머의 적어도 하나 이상의 11족 금속 이오노머의 고밀도 층을 함유하는 멤브레인은 알칸으로부터 알켄을 분리하는데 우수한 투과도 및/또는 선택도를 갖는 것으로 나타났다. 알켄/알칸 혼합물로부터의 알켄의 분리는 기체 또는 액체 상 중 어느 하나의 혼합물로 수행될 수 있다. 바람직하게는 알켄/알칸 혼합물을 기체 상에서 및/또는 가습 기체 스트림을 사용하여 멤브레인 분리를 수행할 수 있다. 이러한 분리를 수행하기 위하여, 구동력은 일반적으로 멤브레인을 전체에 걸쳐 적용된다.

[0030] 실시예에서, 하기의 약어들이 사용되었다:

[0031] HFPO - hexafluoropropylene oxide (HFPO 다이머 퍼옥사이드의 제조는 미국 특허 제7,112,314호참조).

[0032] PDD - perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole)

[0033] SEFVE - $\text{CF}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

[0034] PPSF- $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

[0035] VF- vinyl fluoride ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$)

[0036] 알켄/알칸 분리에 대한 투과도 및 선택도 측정

[0037] 투과도(GPU, $\text{sec}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ 단위로 기록함)와 선택도를 측정하기 위하여 다음의 절차를 적용하였다. 47 mm의 평면 디스크 멤브레인을 더 큰 평면 시트 3인치 복합 멤브레인으로부터 편칭하였다. 그 다음 상기 47mm의 디스크를 공급 포트(feed port), 잔류물 포트(retentate port), 스위프 입구 포트(sweep inlet port), 및 투과 포트(permeate port)로 구성된 스테인리스 스틸 직교류(cross flow) 시험 셀에 배치한 후, 네 개의 육각 볼트를 사용하여 총 유효 단면적이 13.85 cm^2 인 시험 셀에 멤브레인을 단단히 고정하였다.

[0038] 상기 셀을 공급 라인, 잔류물 라인, 스위프 라인, 및 투과 라인으로 구성된 시험 장치에 배치하였다. 원료는 올레핀(알켄) (프로필렌) 기체 및 파라핀(알칸) (프로판) 기체의 혼합물로 구성된다. 각각의 기체는 분리된 실린더로부터 공급되었다. 올레핀의 경우, 폴리머 등급 프로필렌 (99.5 vol% 순도)을 사용하였고, 파라핀은 99.9 vol% 순도의 프로판을 사용하였다. 그런 다음, 상기 두 기체는 임의 조성의 혼합물을 제조할 수 있는 질량유량계에 각각 공급되었다. 표준 혼합 조성물은 총 기체 유속 200mL/min에서 20 vol% 올레핀 및 80 몰% 파라핀이었다. 상기 혼합 기체를 물 기포액위계(water bubbler) 통해 공급하여 기체 혼합물이 90% 이상의 상대 습도를 갖도록 가습하였다. 배압 조절기를 잔류물 라인(retentate line)에서 사용하여 멤브레인에 대한 공급 압력을 조절한다. 배압 조절기에서 기체가 배출된 후, 공급 압력은 보통 60 psig (0.41 MPa)로 유지되었다.

[0039] 스위프 라인은 가습된 순수한 질소 스트림으로 구성되었다. 질소는 실린더로부터 질량유량계로 연결되었다. 질량유량계를 유속 300mL/min으로 설정하였다. 상대 습도가 90% 이상이 되도록 질소를 물 기포액위계(water bubbler)에 공급하였다. 기포액위계를 통과한 다음, 투과 포트를 통해 임의의 투과 기체를 운반하도록 질소를 멤브레인의 스위프 포트로 공급하였다.

[0040] 투과 라인은 멤브레인을 통과하는 투과 기체, 및 수증기 뿐만 아니라 스위프(sweep) 기체로 구성되었다. 유동 측

정이 이루어질 수 있도록 투과물을 3 방향의 밸브에 연결하였다. GS-GasPro 모세관 컬럼 (0.32mm, 30m)을 구비한 Varian® 450 GC 가스 크로마토그래프 (GC)가 투과 스트림(stream) 내의 올레핀과 파라핀의 비율을 분석하는데 사용되었다. 투과 측면의 압력은 전형적으로 1.20 내지 1.70 psig (8.3 내지 11.7 kPa)이지만, 본 예에서는 0.0 내지 0.3 psig ("0" 내지 2.1 kPa)이다. 시험은 상온에서 수행되었다.

[0041] 시험 동안 다음 사항들이 기록되었다: 공급 압력, 투과 압력, 온도, 스위프-인(sweep-in) 유속 (질소+수증기) 및 전체 투과 유속 (투과물 + 질소 + 수증기).

[0042] 기록된 결과들로부터 다음 사항들이 측정되었다: 공급 유량 및 공급 압력에 기초한 모든 개별 공급 분압; 측정된 투과량에 기초한 모든 개별 투과 유량; 스위프 유량; 및 가스 크로마토그래프(GC)의 조성; 투과 유량 및 투과 압력에 기초한 모든 개별 투과 분압. 이들로부터 각 성분의 막차분압차(transmembrane partial pressure difference)를 계산하였다. 하기 식으로부터 투과도(Q_i)가 계산되었다.

[0043] $Q_i = F_i / (A \cdot \Delta p_i)$

[0044] 여기서, Q_i 는 'i' 성분(species)의 투과도이고, F_i 는 'i' 성분의 투과 유속이며, Δp_i 는 'i' 성분의 막차분압차이고, A는 멤브레인의 면적 (13.85 cm^2)이다.

[0045] 실시예 1

[0046] PDD/VF/SEFVE (공급비 100:100:150) 코폴리머의 합성 및 가수분해

[0047] 150mL의 스테인리스 스틸 압력 용기로 5분 동안 아르곤을 배출한 후, 자기 교반 막대(magnetic stirring bar), 3.66g PDD, 10.04g SEFVE, 12mL의 Vertrel ®XF, 0.6mL의 HFPO 다이머(dimer) 퍼옥사이드 수용액 (0.12M)을 첨가한 다음, 0°C에서 비닐 플루오르화 가스(vinyl fluoride gas) 0.69g을 충전했다. 반응 혼합물을 압력 용기에 밀봉하고, 상온에서 물중탕으로 교반하였다. 3시간의 반응 후, 반응 용기를 주위 공기로 개방하고, 10mL 아세톤 및 40mL 메탄올을 반응 혼합물에 첨가하였다. 침전물과 같이 생성된 겔을 유리 접시에 옮기고, 오븐에서 100°C의 온도로 밤새 건조시켜 무색 고체 PDD/VF/SEFVE 삼원코폴리머(terpolymer) 5.5g (T_g 37°C)을 수득하였다.

[0048] 250mL의 둥근바닥 플라스크에 상기에서 합성된 3.75g의 터폴리머(terpolymer), 20mL의 탈이온수, 60mL의 메탄올, 1.85g의 암모늄 카보네이트 및 자기 교반 막대를 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반 후 50-60°C에서 유지하였다. 밤샘 반응 후, 맑은 용액을 얻었다. 80mL의 2.0M 염산을 혼합물에 첨가하고 혼합물 중의 메탄올을 가열하에 증발시켜 침전물과 같은 겔을 형성하였다. 액체를 따라내고 2.0M 염산 50mL를 가한 후 30분간 교반하였다. 액체를 따라내고 탈이온수 80mL를 가한 후 30분간 교반하였다. 액체를 따라낸 후, 수세를 2회 반복하고, 고체 잔여물은 60°C의 진공 오븐에서 3시간 동안 건조시켰다. 유리 술폰산기를 함유하는 갈색 고체 (2.7g)을 수득하였다.

[0049] 실시예 2

[0050] PDD/VF/SEFVE (공급비 100:200:150) 코폴리머의 합성 및 가수분해

[0051] 150mL의 스테인리스 스틸 압력 용기로 5분 동안 아르곤을 배출한 후, 자기 교반 막대(magnetic stirring bar), 3.66g PDD, 10.04g SEFVE, 15mL의 Vertrel ®XF, 0.6mL의 HFPO 다이머(dimer) 퍼옥사이드 수용액 (0.12M)을 첨가한 다음, 0°C에서 비닐 플루오르화 가스(vinyl fluoride gas) 1.38g을 충전했다. 반응 혼합물을 압력 용기에 밀봉하고, 상온에서 물중탕으로 교반하였다. 5.5시간의 반응 후, 반응 용기를 주위 공기로 개방하고, 10mL 아세톤 및 40mL 메탄올을 반응 혼합물에 첨가하였다. 침전물과 같이 생성된 겔을 유리 접시에 옮기고, 오븐에서 100°C의 온도로 밤새 건조시켜 무색 고체 PDD/VF/SEFVE 삼원코폴리머(terpolymer) 9.1g (T_g 18°C)을 수득하였다. 분석. 실측치: C, 24.92; H, 0.55; S, 5.01. 고유 점도 (Novec® HFE-7200, 25°C): 0.389 dL/g. 원소 분석으로부터, 폴리머 조성은 PDD 21%, VF 43%, SEFVE 37%인 것으로 추정되었다.

[0052] 250mL의 둥근바닥 플라스크에 상기에서 합성된 5.8g의 터폴리머(terpolymer), 20mL의 탈이온수, 80mL의 메탄올, 2.0g의 암모늄 카보네이트 및 자기 교반 막대를 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반 후 50-60°C에서 유지하였다. 밤샘 반응 후, 맑은 용액을 얻었다. 80mL의 2.0M 염산을 혼합물에 첨가하고 혼합물 중의 메탄올을 가열하에 증발시켜 침전물과 같은 겔을 형성하였다. 액체를 따라내고 2.0M 염산 50mL를 가한 후 30분간 교반하였다. 액체를 따라내고 탈이온수 80mL를 가한 후 30분간 교반하였다. 액체를 따라낸 후, 수세를 2회 반복하고, 고체 잔여물은 60°C의 진공 오븐에서 3시간 동안 건조시켰다. 유리 술폰산기를 함유하는 갈색 고체 (4.6g)을 수득하였다.

[0053] **실시예 3**

[0054] PDD/VF/PPSF (공급비 100:100:150) 코폴리머의 합성 및 가수분해

[0055] 150mL의 스테인리스 스틸 압력 용기로 5분 동안 아르곤을 배출한 후, 자기 교반 막대(magnetic stirring bar), 3.66g PDD, 6.3g PPSF, 12mL의 Vertrel®XF, 0.6mL의 HFPO 다이머(dimer) 퍼옥사이드 수용액 (0.12M)을 첨가한 다음, 0℃에서 비닐 플루오르화 가스(vinyl fluoride gas) 0.96g을 충전했다. 반응 혼합물을 압력 용기에 밀봉하고, 상온에서 물중탕으로 교반하였다. 밤샘 반응 후, 반응 용기를 주위 공기로 개방하고, 10mL 아세톤 및 40mL 메탄올을 반응 혼합물에 첨가하였다. 침전물과 같이 생성된 겔을 유리 접시에 옮기고, 오븐에서 100℃의 온도로 밤새 건조시켜 무색 고체 PDD/VF/PPSF 삼원코폴리머(terpolymer) 6.0g (Tg 58℃)을 수득하였다.

[0056] 250mL의 둥근바닥 플라스크에 상기에서 합성된 4.0g의 터폴리머(terpolymer), 20mL의 탈이온수, 60mL의 메탄올, 1.5g의 암모늄 카보네이트 및 자기 교반 막대를 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반 후 50-60℃에서 유지하였다. 밤샘 반응 후, 맑은 용액을 얻었다. 80mL의 2.0M 염산을 혼합물에 첨가하고 혼합물 중의 메탄올을 가열 하에 증발시켜 침전물과 같은 겔을 형성하였다. 액체를 따라내고 2.0M 염산 50mL를 가한 후 30분간 교반하였다. 액체를 따라내고 탈이온수 80mL를 가한 후 30분간 교반하였다. 액체를 따라낸 후, 수세를 2회 반복하고, 고체 잔여물은 60℃의 진공 오븐에서 3시간 동안 건조시켰다. 유리 숄폰산기를 함유하는 연한 갈색 고체 (3.0g)을 수득하였다.

[0057] **실시예 4**

[0058] 멤브레인 형성 및 테스트

[0059] 2%의 폴리머 용액을 조제하기 위해 이소프로판올에 실시예 1의 폴리머 0.200g 및 질산은 20중량%를 사용하여 용액을 제조하였다. 기판(substrate)은 Fluorinert® 770에 대한 Teflon® AF2400 0.3 중량% 수용액을 Nanostone Water 사에 의해 제조된 PAN350 멤브레인(Nanostone Water, 10250 Valley View Rd., Eden Prairie, MN 53344, USA)에 3M 사(3M Corp. 3M Center, Sty. Paul, MN, USA)로부터 구입가능한 Fluorinert® 770 중의 듀폰사(DuPont Co, Wilmington, DE 19898, USA)로부터 구입가능한 0.3 wt %의 Teflon® AF2400 용액 (Teflon® AF에 대한 더 상세한 정보는, 본원에 참고문헌으로 포함되는, P.R. Resnick, et 211., *Teflon AF Amorphous Fluoropolymers*, J. Schiers, Ed., *Modern Fluoropolymers*, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 397-420을 참고)을 도포하여 준비하였다. (PAN350 멤브레인은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 재질인 것으로 여겨지고, 포미세다공성 멤브레인 것으로 여겨진다.) 은 이오노머의 코팅은 상대습도 <30%에서 진행되었다. 실시예 2 및 3의 폴리머로부터 유사한 멤브레인을 제조하였다. 투과도와 선택도의 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0060]

폴리머	투과도(GPU)		선택도
	프로판	프로필렌	
실시예 1	2.70	125.81	46.7
실시예 2	4.65	282.44	60.8
실시예 3	2.5	161.56	75.3

[0061] **실시예 5**

[0062] PDD/에틸렌/SEFVE 코폴리머의 합성 및 가수분해

[0063] Ace Glass 압력관(60mL)로 구성된 압력 반응기를 흠 후드(fume hood)에 조립하였다. 상기 압력관은 PTFE #25 및 #7의 Ace-thread 상부(top-) 및 측면(side-) 추가 포트를 각각 구비하고 있다. 상부 포트 플러그를 관통하여 구멍이 뚫려있고, 상기 상부 포트는 1/4" 스테인리스 스틸 유니온 크로스(Parker®) 밸브에 연결된다. 열전쌍은 반응기를 3-way 스테인리스 스틸 입구 밸브로 연결하고 1/4" 스테인리스 스틸 튜브를 압력계 및 릴리프 밸브(100 psig)로 연결하는 교차 연결구를 통해 장착되었다. 상기 반응기를 자기적으로 교반하고 작동 전에 80 psig 질소로 누출 테스트를 하였다. 압력이 가해질 때 반응기의 앞에 폴리카보네이트 안전 쉴드를 위치시켰다. 측면 포트를 통해 Perkadox® 16 (150-mg) 및 Vertrel® HFE-4310 (18-mL)을 추가했다. 반응기는 액체 질소를 사용하여 -40℃ 이하로 냉각하였다. SEFVE (10.5-g) 및 PDD (7.5-g)를 측면 포트를 통해 실린지로 첨가하였다. 교반된 반응기는 비등(가스 발생)을 나타내는 버블링(bubbling)이 관찰될 때까지 간단히 비워서 냉각하면서 탈기시킨 다음, 반응기를 아르곤으로 역충전 하였다. 최종 탈기 후 반응기가 진공으로 남아있는 상태에서 탈기를 2회

더 반복한 다음, 반응기를 오일 중탕 가열로 가온하면서 에틸렌을 증분하여 첨가하였다. 반응기를 43 내지 45℃에서 5시간 동안 교반하면서 일정한 50 psig 에틸렌 압력을 유지하였다. 반응기를 감압시키고, 내용물을 질소로 퍼지(purge)하여 타르를 칠한 250-mL 광구(widemouth) 병으로 옮겼다. 상기 병을 느슨하게 덮고 여분의 모노머와 용매를 진공 오븐 건조 (65℃)하여 일정한 무게(수율= 7.8-g)로 조심스럽게 제거 하였다. 얻어진 폴리머는 무색 투명하였다. 고유 점도는 Novec® HFE-7200의 Ubbelohde 점도계로 25℃에서 측정하였으며 0.28-dL/g였다. 반사율 FTIR 분광법 결과, 폴리머 내의 SO₂F 및 CH 기의 지표인 1466cm⁻¹ 및 2850cm⁻¹에서의 흡광도를 나타냈다. 분석. 실측치: C, 25.67; H, 0.79; S, 4.47. 원소 분석으로부터, 폴리머 조성은 PDD 28%, 에틸렌 42%, SEFVE 30%인 것으로 추정된다.

[0064]

폴리머 가수분해. 폴리머 4.04g을 메탄올 75mL 및 Novec® HFE-7200 8mL의 혼합물에 용해된 KOH 2.5g으로 가수분해시켰다. 폴리머는 3시간동안 60℃까지 가열하면서 가수분해됨에 따라 용해되었다. 생성된 용액은 투명하고 약간 황색이었다. 상기 용액을 큰 접시에 부어 용매를 천천히 증발시켰다. 접시에서 폴리머를 제거한 후, 필터 깔때기에서 물로 세척하고, 산을 1-M 질산의 3 개의 연속 부분으로 교환하고, 물로 세척하여 과량의 산을 제거하였다. 백색 폴리머를 진공 오븐에서 건조시켰으며(50℃), 반사율 FTIR은 1466cm⁻¹에서의 SO₂F 흡광도가 사라짐을 나타냈다. 15 g의 가수분해되고 산 교환 된 폴리머 15g을 이소프로판올에 약 5%로 용해시키고, 1.5 g의 Amberlyst® 15 이온 교환 수지로 1.5 시간 동안 부드럽게 롤 분쇄하여 산 교환이 완전해지도록 하였다. 용액을 주사기 여과 (1-μm 유리 섬유)하고, 여과된 용액의 고체 함량을 고온 건조 (110℃)하여 중량 측정에 의해 결정하였다. 용액 분취액을 과량의 이소프로판올로 희석하고 (약 3배) 0.0200-M 수산화 나트륨 수용액으로 페놀프탈레인 종점(end-point)까지 적정하였다. 당량은 폴리머 유리 산에 대하여 1157g/mole이었다.