



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0104019
(43) 공개일자 2016년09월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) **B01D 61/36** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) **B01D 69/12** (2006.01)
B01D 71/40 (2006.01) **B01D 71/48** (2006.01)
B01D 71/52 (2006.01) **B01D 71/70** (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 61/362 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7020409
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년07월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/072310
- (87) 국제공개번호 WO 2015/103063
국제공개일자 2015년07월09일
- (30) 우선권주장
61/921,640 2013년12월30일 미국(US)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
조우 진성
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
설크 라이언 씨
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
세츠 데이비드 스콧
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

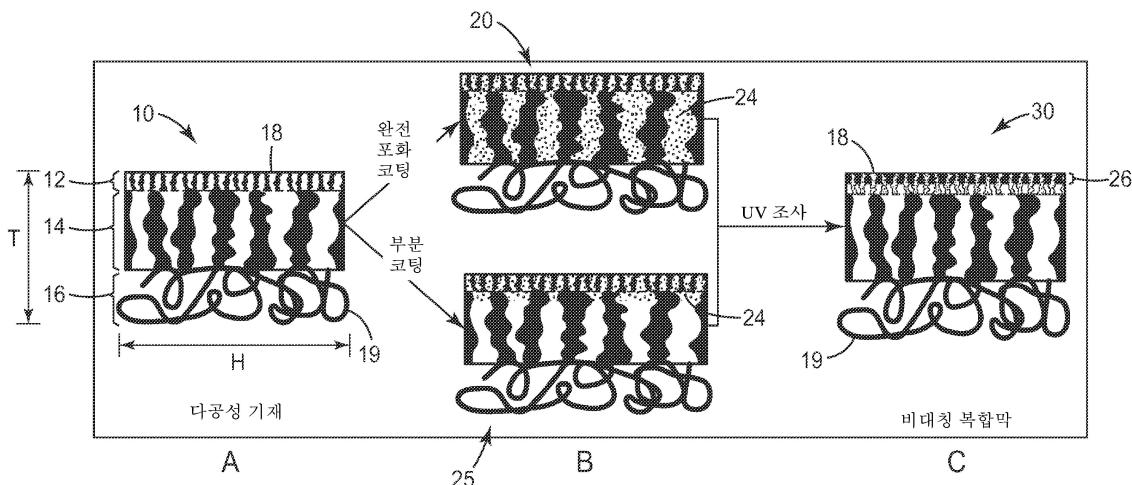
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 복합막 및 사용 방법

(57) 요약

제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 혼합물로부터 제1 액체를 선별적으로 투과증발시키기 위한 복합막. 복합막은, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재를 포함한다. 다공성 기재 내에 두께를 갖는 층을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 기공-충전 중합체가 배치된다. 중합체는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이지만 제1 액체 또는 제2 액체에 용해성이 아니다. 복합막은 다공성 기재의 두께에 걸친 기공-충전 중합체의 양과 관련하여 비대칭이거나 대칭일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

B01D 71/40 (2013.01)

B01D 71/48 (2013.01)

B01D 71/52 (2013.01)

B01D 71/70 (2013.01)

B01D 2323/30 (2013.01)

B01D 2323/345 (2013.01)

B01D 2323/46 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알코올 및 가솔린 공급물 혼합물로부터 알코올을 선별적으로 투과증발(pervaporating)시키기 위한 비대칭 복합막으로서,

서로 반대편에 있는 제1 주 표면(major surface) 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공(pore)을 포함하는 다공성 기재(porous substrate); 및

다공성 기재 내에 두께를 갖는 층을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체 - 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많음 - 를 포함하며,

기공-충전 중합체는 가솔린보다 알코올에 대해 더 투과성이지만 알코올 또는 가솔린에 용해성이 아닌, 비대칭 복합막.

청구항 2

제1항에 있어서, 층은 연속 층인, 비대칭 복합막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 다공성 기재는 중합체성 다공성 기재인, 비대칭 복합막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 나노다공성 층(nanoporous layer)을 포함하는, 비대칭 복합막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 미세다공성 층(microporous layer)을 포함하는, 비대칭 복합막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 거대다공성 층(macroporous layer)을 포함하는, 비대칭 복합막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 주 표면들 중 하나로부터 다른 것까지 측정된 두께가 $5 \mu\text{m}$ 내지 $500 \mu\text{m}$ 의 범위인, 비대칭 복합막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기재는 0.5 나노미터 (nm) 내지 $1000 \mu\text{m}$ 의 범위의 평균 크기를 갖는 기공을 포함하는, 비대칭 복합막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체를 위한 시재료는 에틸렌계 불포화 단량체 및/또는 올리고머를 포함하는, 비대칭 복합막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 기공-충전 중합체는 다공성 기재의 제1 주 표면의 적어도 일부분을

형성하는 기공-충전 중합체 층의 형태인, 비대칭 복합막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 기공-충전 중합체는 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, 비대칭 복합막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 기공-충전 중합체는 30% 내지 100%의 범위의 알코올 선별률을 나타내는, 비대칭 복합막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 기공-충전 중합체는 20°C 내지 90°C의 범위의 공급물 온도, 20 토르(Torr) (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 범위의 투과 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 100 psi (690 kPa)의 범위의 공급물 압력, 및 2% 내지 20%의 범위의 공급물 혼합물 중 알코올 농도를 사용할 때 $310 \text{ g/m}^2/\text{시간}$ 내지 $30 \text{ kg/m}^2/\text{시간}$ 의 범위의 평균 알코올 투과 풀러스(average alcohol permeate flux)를 나타내는, 비대칭 복합막.

청구항 14

알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 분리하기 위한 카트리지로서, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 비대칭 복합막을 포함하는, 카트리지.

청구항 15

에탄올 및 가솔린의 혼합물로부터 에탄올을 분리하는 방법으로서, 혼합물을 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 비대칭 복합막과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원

본 출원은, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되는, 2013년 12월 30일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 61/921,640호의 이익을 주장한다.

배경 기술

[0003] 분리막이 공지되어 있지만, 효과적인 복합막이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 복합막 및 분리 기술에서의 그러한 막의 사용 방법을 제공한다. 일반적으로, 복합막은, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면(major surface) 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공(pore)을 포함하는 다공성 기재(porous substrate) (즉, 하나 이상의 층을 포함할 수 있는 지지 기재); 및 다공성 기재 내에 두께를 갖는 층을 형성하도록 복수의 기공 중 적어도 일부 내에 배치된 기공-충전 중합체를 포함한다. 소정 실시 형태에서 층은 연속 층이다. 비대칭인 복합막의 경우, 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양보다 많다.

[0005] 그러한 막은 제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 혼합물로부터 제1 액체를 선별적으로 투과증발(pervaporation)시키는 데 특히 유용한데, 일반적으로 기공-충전 중합체는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이기 때문이다. 게다가, 기공-충전 중합체는 제1 액체 또는 제2 액체에 용해성이 아니다.

[0006] 일 실시 형태에서, 본 발명은 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 선별적으로 투과증발시키기 위한 비대칭 복합막을 제공한다. 비대칭 복합막은, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포

함하는 다공성 기재; 및 다공성 기재 내에 두께를 갖는 층을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체 - 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양보다 많음 - 를 포함하며, 중합체는 가솔린보다 알코올에 대해 더 투과성이지만 알코올 또는 가솔린에 용해성이 아니다.

[0007] 그러한 막은, 플렉스-연료(flex-fuel) 엔진과 같은 시스템의 일부일 수 있는 카트리지 내에 포함될 수 있다.

[0008] 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 분리하는 방법을 제공하는 데, 상기 방법은 혼합물을 본 명세서에 기재된 바와 같은 복합막 (바람직하게는, 비대칭 복합막)과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0009] 용어 "중합체" 및 "중합체성 재료"에는, 유기 단일중합체, 예를 들어, 블록, 그래프트, 워크 및 교호 공중합체와 같은 공중합체, 삼원공중합체 등, 및 이들의 블랜드 및 변형이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 게다가, 달리 구체적으로 한정되지 않는다면, 용어 "중합체"는 재료의 모든 가능한 기하학적 배열을 포함할 것이다. 이러한 배열에는 아이소택틱, 신디오팩틱, 및 어택틱 대칭이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0010] 용어 "포함한다" 및 그의 변형은 이들 용어가 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 청구범위에서 나타날 경우 제한적 의미를 갖지 않는다. 그러한 용어는 언급된 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 군을 포함하지만, 임의의 다른 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 군을 배제하지 않음을 시사하는 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 발명에 명시된 활성 또는 작용을 방해하거나 그에 기여하지 않는 다른 요소들에 제한됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 열거된 요소들이 필요하거나 필수적이지만, 다른 요소들은 선택적이고, 열거된 요소들의 활성 또는 작용에 실질적으로 영향을 미치는지 미치지 않는지에 따라 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다.

[0011] 단어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은, 소정 상황하에서, 소정 이익을 줄 수 있는 본 발명의 청구물을 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황하에서, 다른 청구물이 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 청구물의 언급은 다른 청구물이 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 다른 청구물을 본 개시 내용의 범주로부터 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0012] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 오직 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 구체적인 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함하고자 하는 것이다. 용어 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 용어 "적어도 하나"와 상호교환가능하게 사용된다. 목록에 뒤따르는 어구, "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 임의의 하나의 항목 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.

[0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로, 명백하게 그 내용이 달리 언급되지 않는 한, "및/ 또는"을 포함하는 통상적인 의미로 사용된다.

[0014] 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 모두, 또는 열거된 요소들 중 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.

[0015] 또한 본 명세서에서, 모든 수치는 용어 "약"으로, 그리고 소정 실시 형태에서 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, 수치 "이하" (예를 들어, 50 이하)는 그 수치 (예를 들어, 50)를 포함한다.

[0016] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 설명은 종점들과 더불어 그 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다).

[0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실온"은 20°C 내지 25°C 또는 22°C 내지 25°C의 온도를 지칭한다.

[0018] 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, 열거된 목

록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

도면의 간단한 설명

[0019]

도 1은 본 발명의 예시적인 다공성 기재(10) 및 비대칭 복합막(30)의 단면도이다

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 에탄올 농도에 대한 GC 반응 면적의 그래프이다 ($y = 45948x$; $R^2 = 0.9988$).

도 6은 실시예 1의 복합막을 제조하는 데 사용되는 다공성 기재의 작은 기공 면의 SEM 사진 (3000x)이다.

도 7은 실시예 1의 복합막을 제조하는 데 사용되는 다공성 기재의 큰 기공 면의 SEM 사진 (3000x)이다.

도 8은 실시예 1에 따른 복합막의 조사된(irradiated) 기공-충전된 면의 SEM 사진 (3000x)이다.

도 9는 실시예 1에 따른 복합막의 조사되지 않은 면의 SEM 사진 (3000x)이다.

도 10은 실시예 6에 따른 다공성 기재의 단면의 TEM 이미지이다.

도 11은 실시예 6에 따른 비대칭 복합막의 단면의 TEM 이미지이다.

도 12는 실시예 23에 따라 제조된 본 발명의 비대칭 복합막의 단면 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

본 발명은 다공성 기재 및 기공-충전 중합체를 포함하는 복합막 (바람직하게는, 비대칭 복합막)을 제공한다. 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 갖는다. 기공-충전 중합체는 적어도 일부의 기공 내에 배치된다.

[0021]

복합막이 비대칭 복합막인 소정 실시 형태에서, 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많다. 따라서, 복합막은 다공성 기재의 두께에 걸친 기공-충전 중합체의 양과 관련하여 비대칭이다.

[0022]

그러한 복합막은 투과증발, 기체 분리, 증기 투과, 및 유기 용매 나노여과를 포함하는 다양한 분리 방법에 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 비대칭 복합막은 투과증발 방법에 특히 유용하다.

[0023]

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 면에 적용된다. 전형적으로, 하류 압력은 투과물의 포화 압력보다 낮다.

[0024]

증기 투과는, 액체 대신에 증기가 막의 공급물 면에서 접촉되는 점을 제외하고는 투과증발과 아주 유사하다. 투과증발 분리에 적합한 막은 전형적으로 증기 투과 분리에 또한 적합하기 때문에, "투과증발"은 "투과증발" 및 "증기 투과" 둘 모두를 포함할 수 있다.

[0025]

투과증발은 가솔린의 탈황, 유기 용매의 탈수, 방향 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.

[0026]

고도로 선별적인 막에 대한 요구가 있다. 전통적인 복합막은 하부의 다공성 기재 상에 지지된 선별적인 얇은 중합체 코팅을 포함한다. 그러한 선별적인 층은 분리할 혼합물 내의 하나 이상의 성분을 흡수할 것이고, 이는 그의 팽윤을 유발한다. 팽윤은 기계적 강도를 감소시킬 뿐만 아니라 막 성능에 영향을 줄 것이다. 화학적 가교결합 밀도 또는 불투과성인 물리적 영역의 도입이 재료 팽윤을 어느 정도 억제할 수 있지만, 이는 투과성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 효과적인 투과증발 성능 및 기계적 강도를 갖는 막을 생성하는 것은 난제이다. 또한, 결합 또는 핀홀(pinhole)을 유발하지 않고서 매우 얇은 코팅을 적용하는 것은 어렵다. 본 발명의 하나 이상의 복합막은 이러한 문제들 중 하나 이상을 해결하였으며 특성들의 적절한 균형을 제공한다.

[0027]

일반적으로, 본 발명의 복합막은, 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 두께를 갖는 층을 형성하도록 복수의 기공 중 적어도 일부 내에 배치된 기공-충전 중합체를 포함한다. 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체 층은 바람직하게는 연속 층이다. 비대칭인 복합막에서, 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양보다 많다.

[0028] 도 1을 참조하면, 예시적인 다공성 기재(10) (도 1의 A) 및 예시적인 비대칭 복합막(30) (도 1의 C)의 예시가, 중간체(20, 25) (도 1의 B)와 함께, 수직 단면으로 나타나 있다. 예시적인 다공성 기재(10)는, 제1 주 표면(18) 및 제2 주 표면(19)을 갖는, 나노다공성 층(nanoporous layer; 12), 미세다공성 층(microporous layer; 14), 및 거대다공성 층(macroporous layer; 16) (도 1의 A)을 포함하는 3개의 층을 포함한다. 가공 동안, 다양한 중간체가 형성될 수 있다. 중간체의 2가지 예가 도 1의 B에 20 및 25로서 나타나 있다. 다공성 기재(10)는 경화성 기공-충전 중합체 조성물(24)로 완전히 포화되어 중간체(20) (도 1의 B의 상측 패널)를 형성할 수 있거나, 또는 다공성 기재(10)는 경화성 기공-충전 중합체 조성물(24)로 단지 부분적으로만 포화되어 중간체(25) (도 1의 B의 하측 패널)를 형성할 수 있다. 즉, 경화성 기공-충전 중합체 조성물(24)은 적어도 일부의 복수의 기공 내에 배치될 수 있다. 일단 경화성 (즉, 중합성 및/또는 가교결합성) 기공-충전 중합체 조성물(24)이 자외 방사선원과 같은 방사선원에 노출되고, 경화되고 (즉, 중합되고/되거나 가교결합되고), 미경화 기공-충전 중합체 조성물이 세척되어 제거되면 (존재하는 경우), 기공-충전 중합체 층(26)이 형성된다. 즉, 다공성 기재가 초기에 (중간체(20)에서와 같이) 완전히 포화되든지 또는 (중간체(25)에서와 같이) 단지 부분적으로만 포화되든지, 기공-충전 중합체는, 경화되고 미경화 부분이 세척되어 제거된 때에, 중합체 층(26)을 형성한다. 소정 실시 형태에서, 이러한 중합체 층(26)은 두께를 가지며, 제1 주 표면(18)에서의 또는 그에 인접한 중합체의 양이 제2 주 표면(19)에서의 또는 그에 인접한 중합체의 양보다 많도록, 다공성 기재(10) 내에 형성되고, 그에 의해 본 발명의 예시적인 비대칭 복합막(30) (도 1의 C)을 형성한다.

[0029] 다공성 기재(10)에서, 기공들은 수직으로 (즉, 다공성 기재(10)의 두께 "T" (도 1의 A 참조)에 걸쳐) 상호연결된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 다공성 기재(10)의 기공들은 치수 "H" (도 1의 A 참조)를 따라 (예를 들어, 미세여과 막에서와 같이) 수평으로 상호연결된다. 그러한 실시 형태에서, 기공-충전 중합체(24)에 의해 형성되는 기공-충전 중합체 층(26) (도 1의 C)은 바람직하게는 연속 층이다. 다공성 기재(10)의 기공들이 모두 (치수 "H"를 따라) 수평으로 상호연결되지는 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)에서의 또는 그에 인접한 기공-충전 중합체의 양이 제2 주 표면(19)에서의 또는 그에 인접한 중합체의 양보다 많다.

[0030] 구체적인 예로서, 실시예 23에 따른 본 발명의 비대칭 복합막(240)의 단면 이미지를 나타내는 도 12를 참조한다. 이러한 실시 형태에서, 비대칭 복합막(240)은 나노다공성 기재(242)의 하나의 층을 포함한다. 기공-충전 중합체는 연속 층(244)으로 나타나 있다.

[0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 연속 층은 실질적으로 연속적인 층뿐만 아니라 완전히 연속적인 층을 지칭한다. 실질적으로 연속인 층은 비대칭 복합막이 제1 액체 (예를 들어, 알코올)와 제2 액체 (예를 들어, 가솔린)의 혼합물로부터 원하는 양의 제1 액체를 선별적으로 투과증발시킬 수 있기에 충분히 연속적인 층이다. 특히, (기공-충전 중합체의 "연속 층"을 갖는) 복합막의 플럭스(flux) 및 선별률(selectivity)은 막이 사용되는 특정 시스템을 위해 충분하다.

[0032] 그러한 막은 제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 혼합물로부터 제1 액체를 선별적으로 투과증발시키는 데 특히 유용한데, 일반적으로 기공-충전 중합체는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이기 때문이다. 게다가, 기공-충전 중합체는 제1 액체 또는 제2 액체에 용해성이 아니다.

[0033] 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.

[0034] 소정 실시 형태에서, 제2 액체는 가솔린, 벤젠, 에스테르 (예를 들어 메틸-tert-부틸에테르, 에틸-tert-부틸에테르), 또는 헥산, 사이클로헥산일 수 있다.

[0035] 소정 실시 형태에서, 제1 액체는 알코올이고, 제2 액체는 가솔린이다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에서, 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 선별적으로 투과증발시키기 위한 비대칭 복합막이 제공된다. 이러한

비대칭 복합막은, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및 두께를 갖는 연속 층을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체 - 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많음 - 를 포함하며, 중합체는 가솔린보다 알코올에 대해 더 투과성이지만 알코올 또는 가솔린에 용해성이 아니다.

[0036] 다공성 기재

다공성 기재 그 자체는 비대칭일 수 있거나 대칭일 수 있다. 다공성 기재는 하나의 층 또는 다수의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 2개, 3개, 4개, 또는 그보다 많은 층이 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 기재는 소수성이다. 다른 실시 형태에서, 다공성 기재는 친수성이다.

다공성 기재가 (기공-충전 중합체와 조합되기 전에) 비대칭인 경우, 제1 주 표면 및 제2 주 표면은 상이한 기공 모풀로지(morphology)를 갖는다. 예를 들어, 다공성 기재는 그의 두께에 걸쳐 상이한 크기의 기공을 가질 수 있다. 유사하게, 다공성 기재가 (기공-충전 중합체와 조합되기 전에 대칭인 경우), 주 표면들은 기공 모풀로지가 동일한 다공성 구조를 갖는다. 예를 들어, 다공성 기재는 그의 두께에 걸쳐 동일한 크기의 기공을 가질 수 있다.

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.

적합한 다공성 기재에는, 예를 들어, 필름, 다공성 막, 직조 웨브, 부직 웨브, 중공 섬유 등이 포함된다. 예를 들어, 다공성 기재는 필름, 다공성 필름, 미세여과막, 한외여과막, 나노여과막, 직조 재료, 및 부직 재료를 포함하는 하나 이상의 층으로 제조될 수 있다. 전술한 지지체 각각에 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, 다공성 기재는 중합체성 재료, 세라믹 및 유리 재료, 금속 등, 또는 이들의 조합(즉, 혼합물 및 공중합체)으로부터 형성될 수 있다.

본 발명의 복합막에서, 고온 가솔린 환경을 견디며 복합막에 충분한 기계적 강도를 제공하는 재료가 바람직하다. 서로에 대해 양호한 접착성을 갖는 재료가 특히 바람직하다. 소정 실시 형태에서, 다공성 기재는 바람직하게는 중합체성 다공성 기재이다.

적합한 중합체성 재료에는, 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리아이소프렌, 폴리부타다이엔, 플루오르화된 중합체 (예를 들어, 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF), 에틸렌-코-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체 (ECTFE), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)), 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르, 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.

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.

적합한 플루오르화된 중합체에는, 예를 들어, 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 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.

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

적합한 폴리이미드에는, 예를 들어, 폴리(페로멜리트이미드), 폴리에테르이미드 등이 포함된다.

- [0047] 적합한 폴리(에테르 설폰)에는, 예를 들어, 폴리(다이페닐에테르 설폰), 폴리(다이페닐설폰-코-다이페닐렌 옥사이드 설폰) 등, 또는 이들의 조합이 포함된다.
- [0048] 적합한 폴리에테르에는, 예를 들어, 폴리에테르에테르 케톤 (PEEK)이 포함된다.
- [0049] 그러한 재료는 감광성일 수 있거나 또는 비감광성일 수 있다. 감광성 다공성 기재 재료는 광개시제로서 작용할 수 있으며, UV 방사선과 같은 방사선원에서 중합을 개시하는 라디칼을 생성할 수 있어서, 충전된 중합체가 다공성 기재에 공유 결합할 수 있다. 따라서, 충전된 중합체를 기재에 강력하게 유지하는 데에 기공-충전 중합체 내의 가교결합이 필요하지 않은데, 왜냐하면 이것은 중합체가 기재 벽에 결합되거나 속박되게 할 수 있기 때문이다. 적합한 감광성 재료에는, 예를 들어, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌설폰, PEEK, 폴리이미드, 및 PPS가 포함된다. 감광성 재료는 바람직하게는 나노다공성 층을 위해 사용된다.
- [0050] 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.
- [0051] 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.
- [0052] 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.
- [0053] 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.
- [0054] 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 nm 내지 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(메틸메타크릴레이트)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.
- [0055] 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 내지 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.
- [0056] 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 퓨리피베이션 인크.(3M Purification Inc.)로부터 입수되는 BLA020 막이다.
- [0057] 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 내지 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 μ

m, 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 측정기를 사용하여 측정될 수 있다.

[0058] 적어도 거대기공은 미세다공성 또는 나노다공성 구조와 비교하여 더 적은 증기 수송 저항성을 제공할 뿐만 아니라 거대다공성 층은 추가적인 강성(rigidity) 및 기계적 강도를 제공할 수 있기 때문에, 거대다공성 층이 전형적으로 바람직하다.

[0059] 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.

[0060] 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 측정된 두께가 5 μm 내지 500 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 다공성 기재의 두께는, 25 μm 의 중분으로, 5 μm 내지 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.

[0061] 소정 실시 형태에서, 나노다공성 층은 두께가 0.01 μm 내지 10 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 나노다공성 층의 두께는, 50 nm의 중분으로, 0.01 μm 내지 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.

[0062] 소정 실시 형태에서, 미세다공성 층은 두께가 5 μm 내지 300 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 미세다공성 층의 두께는, 5 μm 의 중분으로, 5 μm 내지 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.

[0063] 소정 실시 형태에서, 거대다공성 층은 두께가 25 μm 내지 500 μm 의 범위이다. 본 발명에 따르면, 거대다공성 층의 두께는, 25 μm 의 중분으로, 25 μm 내지 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.

[0064] 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.

[0065] 소정 실시 형태에서, 각각의 층은 0.5% 내지 95%의 범위의 다공률을 가질 수 있다.

기공-충전 중합체

[0067] 일반적으로, 기공-충전 중합체는 사용 동안 접촉하게 되는 액체에 불용성이다. 더욱 구체적으로, 기공-충전 중합체는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이지만, 제1 액체 또는 제2 액체에 용해성이 아니다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 미미한 양의 중합체가 액체에 용해성이더라도, 중합체는 제1 액체(특히, 알코올) 또는 제2 액체(특히, 가솔린)에 불용성인 것으로 여겨진다.

[0068] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 다공성 기재의 제1 주 표면(18)의 적어도 일부분을 형성하는 기공-충전 중합체 층(26) (도 1의 C)의 형태이다. 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 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, 기공-충전 중합체 층의 노출된 주 표면은 다공성 기재의 제1 주 표면을 전부 코팅한다.

[0069] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는, 기재의 기공 내에 존재하는 것에 더하여, 기재의 상부 표면 상에 코팅을 형성한다 (즉 기재의 상부 표면을 덮는다). 이러한 코팅 층은 1 마이크로미터 두께일 수 있다. 이러한 상부 코팅 층은 연속적이거나 불연속적일 수 있다.

[0070] 즉, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 다공성 기재의 제1 주 표면을 코팅하거나 덮는 기공-충전 중합체 층에 대한 임의의 언급은 다공성 기재의 제1 주 표면의 전부, 실질적으로 전부, 또는 단지 일부분을 코팅하는 기공-충전 중합체 층을 포함한다. 복합막이 제1 액체 (예를 들어, 알코올)와 제2 액체 (예를 들어, 가솔린)의 혼합물

로부터 원하는 양의 제1 액체를 선별적으로 투과증발시킬 수 있기에 충분히 다공성 기재의 제1 주 표면이 코팅될 때, 기공-충전 중합체 층은 다공성 기재의 제1 주 표면의 실질적으로 전부를 코팅하는 (즉, 실질적으로 연속적인) 것으로 간주된다.

[0071] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체 층은 두께가 10 nm 내지 20,000 nm의 범위이다. 더욱 구체적으로, 기공-충전 중합체 층의 두께는, 1 nm의 증분으로, 10 nm 내지 20,000 nm 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 기공-충전 중합체 층의 두께는 11 nm 내지 5999 nm, 또는 20 nm 내지 6000 nm, 또는 50 nm 내지 5000 nm 등의 범위일 수 있다.

[0072] 기공-충전 중합체는 가교결합될 수 있다. 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.

[0073] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 알코올 (예를 들어, 에탄올)의 존재하에 팽윤될 수 있지만, 가솔린에서는 그렇지 않다. 기공-충전 중합체가 알코올의 존재하에 팽윤되는 경우, 생성되는 알코올-팽윤된 중합체는 젤로 지칭될 수 있다.

[0074] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체를 위한 시재료는 중합성 재료, 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체 및/또는 올리고머를 포함한다.

[0075] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체를 위한 시재료는 (메트)아크릴레이트-함유 단량체 및/또는 올리고머를 포함한다. 적합한 (메트)아크릴레이트-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, 알콕실화된 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.

[0076] 소정 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트-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.

[0077] 소정 실시 형태에서, 출발 단량체 및/또는 올리고머는 하기 중 하나 이상을 포함한다:

[0078] (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 트라이메틸올프로판다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이아크릴레이트, 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 및 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트;

[0079] (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), 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 프로폭실화된 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 프로폭실화된 (3) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로폭실화된 (5.5) 글리세릴 트라이아크릴레이트, 프로폭실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 프로폭실화된 (6) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트), 및 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트;

- [0080] (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 헥사아크릴레이트;
- [0081] (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 엑스턴 소재의 사토미 컴퍼니(Sartomer Company), 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼스 코포레이션(UCB Chemicals Corporation), 및 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 광범위하게 입수가능함);
- [0082] (e) 퍼플루오로알킬 메트(아크릴)-함유 화합물, 예를 들어 1H,1H,6H,6H-퍼플루오로하이드록실다이아크릴레이트, 1H,1H-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 및 퍼플루오로사이클로헥실)메틸 아크릴레이트;
- [0083] (f) 하전된 메트(아크릴)-함유 화합물, 예를 들어 아크릴산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설퐤산 (AMPS), 및 [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트라이메틸암모늄 클로라이드 용액; 및
- [0084] (g) 극성 메트(아크릴)-함유 화합물, 예를 들어 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 (HEMA), N-비닐 아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, (메트)아크릴아미드, 및 글리세롤 메타크릴레이트.
- [0085] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 중합체 또는 공중합체이다.
- [0086] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 다량의 가교결합된 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 비대칭 복합막은 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및 두께를 갖는 연속 층을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체 - 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많음 - 를 포함할 수 있으며, 기공-충전 중합체는 다량의 가교결합된 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0087] 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 첨가제, 예를 들어, 중합체성 첨가제, 미립자, 광개시제, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0088] 일부 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 하나 이상의 중합체성 첨가제 (즉, 중합체이며 추가로 중합가능하지 않은 첨가제)를 포함할 수 있다. 그러한 중합체성 첨가제의 예에는 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴아미드 또는 그의 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올, 폴리(에틸렌-코-비닐 알코올) (EVAL), 폴리(N-비닐피롤리돈), 및 이들의 조합 (즉, 이들의 혼합물 또는 공중합체)이 포함된다. 선택적인 중합체성 첨가제는 바람직하게는 기공-충전 중합체와의 강한 친화력을 가져서 후자가 전자에 의해 보강된다. 중합체성 첨가제는 바람직하게는 중합성 시재료를 갖는 기공 내로 들어가고, 그에 의해 상호침투 중합체 네트워크를 형성한다. 기공-충전 중합체의 팽윤은 그러한 상호침투 중합체 네트워크의 형성 (중합체 규모로 하나의 중합체가 다른 중합체 네트워크와 뒤얽힘)에 의해 추가로 억제되는 것으로 여겨진다. 중합체성 첨가제의 (중량 평균) 분자량은 전형적으로 1,000 내지 500,000로 다양하다. 중합체성 첨가제의 양은, 기공-충전 중합체 + 중합체성 첨가제의 총량을 기준으로, 0.20 중량% 이상, 또는 1% 이상, 또는 2.5% 이상일 수 있다. 중합체성 첨가제의 양은, 기공-충전 중합체 + 중합체성 첨가제의 총량을 기준으로, 5 중량% 이하, 또는 25% 이하, 또는 75% 이하일 수 있다.
- [0089] 일부 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 미립자 또는 복수의 미립자를 포함할 수 있다. 적합한 미립자의 예에는 콜로이드성 실리카, 콜로이드성 티타니아, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 바나디아, 콜로이드성 크로미아, 콜로이드성 산화철, 콜로이드성 산화안티몬, 콜로이드성 산화주석, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 소정 실시 형태에서, 그러한 미립자는 입자 크기가 2 nm 내지 50 nm일 수 있다. 그러한 미립자는 충전된 중합체의 붕괴를 방지하기 위한 브릿지로서 사용될 수 있고/있거나 특정 액체 (예를 들어, 에탄올)에 대해 선별적일 수 있다.
- [0090] 기공-충전 중합체에 포함될 수 있는 다른 선택적인 첨가제에는 광개시제가 포함된다. (메트)아크릴레이트의 자유-라디칼 중합을 개시하기 위한 예시적인 광개시제에는, 예를 들어, 벤조인 및 그의 유도체, 예를 들어 알파-메틸벤조인; 알파-페닐벤조인; 알파-알릴벤조인; 알파-벤질벤조인; 벤조인 에테르, 예를 들어, 벤질 다이메틸케탈 (예를 들어, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 651로 입수가능함), 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르;

아세토페논 및 그의 유도체, 예를 들어 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 다로큐르(DAROCUR) 1173으로 입수가능함) 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 이르가큐어 184로 입수가능함); 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로파논 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 이르가큐어 907로 입수가능함); 2-벤질-2-(다이메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-

[0091] 부타논 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 이르가큐어 369로 입수가능함)이 포함된다. 다른 유용한 광개시제에는 피발로인 에틸 에테르, 아니소인 에틸 에테르; 안트라퀴논류, 예를 들어 안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 1,4-다이메틸 안트라퀴논, 1-메톡시안트라퀴논, 벤즈안트라퀴논; 할로메틸트라이아진; 벤조페논 및 그의 유도체; 요오도늄 염 및 설포늄 염; 티타늄 착물, 예를 들어 비스(에타₅-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스[2,6-다이플루오로-3-(1H-파롤-1-일)페닐]티타늄 (상표명 CGI 784로 입수함); 4-브로모메틸니트로벤젠; 모노- 및 비스-아실포스핀 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스로부터 이르가큐어 1700, 이르가큐어 1800, 이르가큐어 1850, 및 다로큐르 4265로 입수가능함)이 포함된다.

복합막의 제조 방법

[0093] 잘 알려진 기술이 본 발명의 비대칭 복합막을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0094] 전형적으로, 경화성 기공-충전 중합체 조성물 (즉, "기공-충전 중합체 코팅 용액" 또는 간단히 "기공-충전 코팅 용액")은 적합한 양의 액체 (예를 들어, 탈이온수 또는 유기 용매) 중의 하나 이상의 단량체 및/또는 올리고머와 선택적인 첨가제에 의해 제조될 수 있다. 유기 용매가 사용되는 경우, 다이부틸 세바케이트, 글리세롤 트라이아세테이트, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 기공 내로의 용이한 용액 포화 또는 확산을 위해 유기 용매는 휘발성 유기 용매이다.

[0095] 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. 극성 기 또는 하전된 기를 갖는 단량체, 예를 들어 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (AMPS)을 코팅 용액에 첨가하여 에탄올 선별률을 증가시킬 수 있다.

[0096] 예를 들어, 다공성 기재는 탈이온수 중 기공-충전 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 등)의 단량체 및/또는 올리고머의 기공-충전 코팅 용액으로 포화될 수 있다. 전형적으로, 기재는 조사 (irradiation) 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.

[0097] 구매 가능한 다공성 기재에는 기재의 기공을 충전하고/하거나 코팅하는 습윤제, 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 세척되어 제거되지 않을 수 있다. 그러나, 전형적으로, 습윤제는 기공-충전 코팅 용액으로 기공을 충전하는 공정에 의해 세척되어 제거된다.

[0098] 본 발명의 바람직한 비대칭 복합막을 제조하기 위해 적합한 방법이 국제 특허 공개 WO 2010/002501호 (조우 (Zhou) 등)에 기재되어 있다.

용도

[0100] 본 발명의 복합막, 특히 비대칭 복합막은 투과증발, 증기 투과, 기체 분리, 나노여과 및 유기 용매 나노여과를 포함하는 다양한 분리 방법에 사용될 수 있다. 본 발명의 복합막, 특히 비대칭 복합막은 투과증발 방법에 특히 유용하다. 투과증발은 가솔린의 탈황, 유기 용매의 탈수, 방향 성분의 단리, 및 수용액으로부터의 휘발성 유기 화합물의 제거에 사용될 수 있다.

[0101] 본 발명의 바람직한 방법은 투과증발, 특히 알코올 및 가솔린 혼합물로부터의 알코올의 투과증발에서 복합막, 특히 비대칭 복합막을 사용하는 것을 수반한다.

[0102] 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. 기체 분리 기

술은 문헌[*Journal of Membrane Sciences*, vol. 186, pages 97-107 (2001)]에 기재되어 있다.

[0103] 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 플럭스가 급격히 감소하지만, 소모의 한계에 도달함에 따라 이러한 농도 및 플럭스는 매우 느리게 변화한다.

[0104] 본 발명의 분리 방법에 사용되는 전형적인 조건은 실온 내지 95°C의 연료 온도, 10 파운드/제곱인치 (psi) (69 kPa) 내지 100 psi (690 kPa)의 연료 압력, 0.1 리터/분 (L/min) 내지 20 L/min의 연료 유량, 및 20 토르(Torr) (2.67 kPa) 내지 주위 압력 (즉, 760 토르 (101 kPa))의 진공 압력을 포함한다.

[0105] 복합막의 성능은 다공성 (지지) 막의 기공 내에 앵커링된 기공-충전 중합체의 특성에 의해 주로 결정된다.

[0106] 투과증발 막의 효율은 그의 선별률 및 그의 비플럭스(specific flux)의 함수로서 표시될 수 있다. 선별률은, 투과물 내의 더 불량한 투과 성분의 농도에 대한 더 우수한 투과 성분의 농도의 비를, 공급물 혼합물 내의 상용하는 농도 비로 나눈 것으로서 보통 주어진다.

$$\alpha = (y_w/y_i)/(x_w/x_i)$$

[0108] 상기 식에서, 각각, y_w 및 y_i 는 투과물 내의 각각의 성분의 함량이고, x_w 및 x_i 는 공급물 내의 각각의 성분의 함량이다. 때때로, 공급물 성분이 비교적 일정한 경우에 투과물 농도가 분리 효율로서 정의된다.

[0109] 경막(trans-membrane) 플럭스는 공급물의 조성의 함수이다. 이것은 보통 막 면적당 그리고 단위 시간 당 투과물 양, 예를 들어, 킬로그램/제곱미터/시간 (kg/m^2 /시간)으로서 주어진다.

[0110] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 기공-충전 중합체는 30% 내지 100%의 범위의 알코올 선별률을 나타낸다. 이와 관련하여, "알코올 선별률"은, 비대칭 복합막의 배출 면으로 확산하는 가솔린/알코올 혼합물 내의 알코올의 양을 의미한다. 본 발명에 따르면, 기공-충전 중합체의 알코올 선별률은, 1%의 증분으로, 30% 내지 100% 사이의 임의의 범위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 알코올 선별률은 31% 내지 99%, 또는 40% 내지 100%, 또는 50% 내지 95% 등의 범위일 수 있다.

[0111] 소정 실시 형태에서, 복합막 내의 기공-충전 중합체는, 10 g/m^2 /시간의 증분으로, 0.3 kg/m^2 /시간 내지 30 kg/m^2 /시간의 범위의 (예를 들어, 알코올/가솔린 혼합물로부터의) 평균 알코올 투과 플럭스(average alcohol permeate flux)를 나타낸다. E10 (10% 에탄올) 내지 E2 (2% 에탄올) 표준물로부터의 평균 에탄올 플럭스는 0.2 kg/m^2 /시간 내지 20 kg/m^2 /시간의 범위를 포함한다. 그러한 플럭스 측정을 위해 사용되는 바람직한 가공 조건은: 20°C 내지 95°C의 공급물 온도, 20 토르 (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 투과 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 100 psi (690 kPa)의 공급물 압력, 및 2% 내지 20%의 공급물 가솔린 중 에탄올 농도를 포함한다.

[0112] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 복합막 내의 기공-충전 중합체는, 10 g/m^2 /시간의 증분으로, (실시예 부분의 방법 1 및/또는 방법 2에 따른) 하기에 열거된 상한 내지 하한 사이의 평균 에탄올 투과 플럭스를 나타낼 수 있다. 소정 실시 형태에서, 평균 에탄올 투과 플럭스는 310 g/m^2 /시간 이상, 또는 350 g/m^2 /시간 이상, 또는 500 g/m^2 /시간 이상일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 평균 투과 플럭스는 30 kg/m^2 /시간 이하, 또는 20 kg/m^2 /시간 이하, 또는 10 kg/m^2 /시간 이하일 수 있다. 예를 들어, 평균 투과 플럭스는 310 g/m^2 /시간 내지 20 kg/m^2 /시간, 또는 350 g/m^2 /시간 내지 30 kg/m^2 /시간, 또는 500 g/m^2 /시간 내지 10 kg/m^2 /시간 등의 범위일 수 있다. 비대칭 복합막이 0.3 내지 5 리터 부피의 카트리지 내에 조립되어 카트리지가 시스템 요구를 충족시키기 위해 요구되는 양의 플럭스를 생성할 경우, 기공-충전 중합체가 320 g/m^2 /시간의 평균 투과 플럭스를 나타내는 것이 바람직할 수 있다. 시스템 요구는 에탄올 플럭스를 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.

[0113] 그러한 플럭스 측정을 위해 사용되는 바람직한 가공 조건은: 20°C 내지 95°C의 공급물 온도, 20 토르 (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 투과 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 100 psi (690 kPa)의 공급물 압력, 및 2% 내지

20%의 공급물 가솔린 중 에탄올 농도를 포함한다.

[0114] 본 발명의 복합막은 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.

[0115] 도 2는 지지 관(122), 및 지지 관(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, 기공-충전 중합체에 덜 용해성인 액체 (예를 들어, 가솔린)는 기공-충전 중합체에 의해 흡수되지 않는 반면, 더 투과성인 액체 (예를 들어, 알코올)는 기공-충전 중합체 내에 흡수되어 그 것을 통과한 후에, 화살표(128) 방향을 따라 지지 관(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 관(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.

[0116] 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 중분으로, 200 mL 또는 500 mL 내지 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.

[0117] 본 발명의 비대칭 복합막을 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 에탄올 풍부 증기는 전형적으로 응축기(136)를 통하여, 응축기에서 진공 펌프(138)에 의해 생성된 음압하에 응축되고, 이어서, 에탄올 탱크(139)에 수집된다.

예시적인 실시예

[0118] 실시 형태 1은, 제1 액체 및 제2 액체를 포함하는 혼합물로부터 제1 액체를 선별적으로 투과증발시키기 위한 복합막으로서, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및 다공성 기재 내에 두께를 갖는 충을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체를 포함하며, 기공-충전 중합체는 제2 액체보다 제1 액체에 대해 더 투과성이지만 제1 액체 또는 제2 액체에 용해성이 아닌, 복합막이다. 복합막은 다공성 기재의 두께에 걸친 기공-충전 중합체의 양과 관련하여 비대칭이거나 대칭일 수 있다.

[0119] 실시 형태 2는, 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양이 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많은 비대칭 복합막인, 실시 형태 1의 복합막이다.

[0120] 실시 형태 3은, 제1 액체가 알코올인, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 복합막이다.

[0121] 실시 형태 4는, 제2 액체가 가솔린, 벤젠, 에스테르, 또는 헥산인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 하나에 따른 복합막이다.

[0122] 실시 형태 5는, 제1 액체가 알코올이고, 제2 액체가 가솔린인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 하나에 따른 복합막이다.

[0123] 실시 형태 6은, 기공-충전 중합체 층이 연속 층인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나에 따른 복합막이다.

[0124] 실시 형태 7은, 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 선별적으로 투과증발시키기 위한 비대칭 복합막으로서, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및 다공성 기재 내에 두께를 갖는 충을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체 - 제1 주 표

면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양은 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많음 - 를 포함하며, 기공-충전 중합체는 가솔린보다 알코올에 대해 더 투과성이지만 알코올 또는 가솔린에 용해성이 아닌, 비대칭 복합막이다.

- [0126] 실시 형태 8은, 기공-충전 중합체 층이 연속 층인, 실시 형태 7에 따른 비대칭 복합막이다.
- [0127] 실시 형태 9는, 다공성 기재가 중합체성 다공성 기재인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0128] 실시 형태 10은, 다공성 기재가 (예를 들어, 기재의 두께에 결친 기공 크기와 관련하여) 비대칭 또는 대칭인, 실시 형태 9에 따른 복합막이다.
- [0129] 실시 형태 11은, 다공성 기재가 나노다공성 층을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 10 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0130] 실시 형태 12는, 나노다공성 층이 다공성 기재의 제1 주 표면에 인접해 있거나 다공성 기재의 제1 주 표면을 한정하는, 실시 형태 11에 따른 복합막이다.
- [0131] 실시 형태 13은, 다공성 기재가 미세다공성 층을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0132] 실시 형태 14는, 미세다공성 층이 다공성 기재의 제2 주 표면에 인접해 있거나 다공성 기재의 제2 주 표면을 한정하는, 실시 형태 13에 따른 복합막이다.
- [0133] 실시 형태 15는, 다공성 기재가 거대다공성 층을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 14 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0134] 실시 형태 16은, 거대다공성 층이 다공성 기재의 제2 주 표면에 인접해 있거나 다공성 기재의 제2 주 표면을 한정하는, 실시 형태 15에 따른 복합막이다.
- [0135] 실시 형태 17은, 다공성 기재는 서로 반대편에 있는 주 표면들 중 하나로부터 다른 것까지 측정된 두께가 5 μm 내지 500 μm 의 범위인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 16 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0136] 실시 형태 18은, 나노다공성 층은 두께가 0.01 μm 내지 10 μm 의 범위인, 실시 형태 11 또는 실시 형태 12에 따른 복합막이다.
- [0137] 실시 형태 19는, 미세다공성 층은 두께가 5 μm 내지 300 μm 의 범위인, 실시 형태 13 또는 실시 형태 14에 따른 복합막이다.
- [0138] 실시 형태 20은, 거대다공성 층은 두께가 25 μm 내지 500 μm 의 범위인, 실시 형태 15 또는 실시 형태 16에 따른 복합막이다.
- [0139] 실시 형태 21은, 다공성 기재가 0.5 나노미터 (nm) 내지 1000 μm 의 범위의 평균 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 20 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0140] 실시 형태 22는, 나노다공성 층이 0.5 나노미터 (nm) 내지 100 nm의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 11, 실시 형태 12, 및 실시 형태 21 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0141] 실시 형태 23은, 미세다공성 층이 0.01 μm 내지 20 μm 의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 13, 실시 형태 14, 및 실시 형태 21 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0142] 실시 형태 24는, 거대다공성 층이 1 μm 내지 1000 μm 의 범위의 크기를 갖는 기공을 포함하는, 실시 형태 15, 실시 형태 16, 및 실시 형태 21 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0143] 실시 형태 25는, 기공-충전 중합체가 다공성 기재에 가교결합되거나, 그래프팅되거나, 또는 둘 모두인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 24 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0144] 실시 형태 26은, 기공-충전 중합체가 나노다공성 기재에 가교결합되고/되거나 그래프팅된, 실시 형태 1 내지 실시 형태 25 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0145] 실시 형태 27은, 기공-충전 중합체를 위한 시재료가 에틸렌계 불포화 단량체 및/또는 올리고머를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 따른 복합막이다.

- [0146] 실시 형태 28은, 중합체를 위한 시재료가 (메트)아크릴레이트-함유 단량체 및/또는 올리고머를 포함하는, 실시 형태 27에 따른 복합막이다.
- [0147] 실시 형태 29는, (메트)아크릴레이트-함유 단량체 및/또는 올리고머가 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, 알콕실화된 지방족 다이아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트라이아크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (AMPS), 및 그러한 단량체들 및/또는 올리고머들의 조합의 군으로부터 선택되는, 실시 형태 28에 따른 복합막이다.
- [0148] 실시 형태 30은, (메트)아크릴레이트-함유 단량체 및/또는 올리고머가 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, 폴리에스테르 테트라-아크릴레이트, 및 그러한 단량체들 및/또는 올리고머들의 조합의 군으로부터 선택되는, 실시 형태 29에 따른 복합막이다.
- [0149] 실시 형태 31은, (메트)아크릴레이트-함유 단량체 및/또는 올리고머가 하기 중 하나 이상으로부터 선택되는, 실시 형태 28에 따른 복합막이다:
- [0150] (a) 다이(메트)아크릴-함유 화합물;
- [0151] (b) 트라이(메트)아크릴-함유 화합물;
- [0152] (c) 더 고작용성의 (메트)아크릴-함유 화합물;
- [0153] (d) 올리고머성 (메트)아크릴 화합물;
- [0154] (e) 페플루오로알킬 메트(아크릴)-함유 화합물;
- [0155] (f) 하전된 메트(아크릴)-함유 화합물; 및
- [0156] (g) 극성 메트(아크릴)-함유 화합물.
- [0157] 실시 형태 32는, 기공-충전 중합체가 알코올의 존재하에서는 팽윤되지만 가솔린에서는 그렇지 않은, 실시 형태 1 내지 실시 형태 31 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0158] 실시 형태 33은, 기공-충전 중합체가 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 중합체 또는 공중합체인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 30 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0159] 실시 형태 34는, 기공-충전 중합체가 다량의 가교결합된 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 30 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0160] 실시 형태 35는, 기공-충전 중합체가 다공성 기재의 제1 주 표면의 적어도 일부분을 형성하는 기공-충전 중합체 충의 형태인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 34 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0161] 실시 형태 36은, 기공-충전 중합체가 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 충의 형태인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 35 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0162] 실시 형태 37은, 기공-충전 중합체 충의 노출된 주 표면이 다공성 기재의 제1 주 표면을 전부 코팅하는, 실시 형태 36에 따른 복합막이다.
- [0163] 실시 형태 38은, 기공-충전 중합체 충은 두께가 10 nm 내지 20,000 nm의 범위인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 37 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0164] 실시 형태 39는, 기공-충전 중합체가 30% 내지 100%의 범위의 알코올 선별률을 나타내는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 38 중 어느 하나에 따른 복합막이다.
- [0165] 실시 형태 40은, 기공-충전 중합체가 20°C 내지 95°C의 범위의 공급물 온도, 20 토르(Torr) (2.67 kPa) 내지 760

토르 (101 kPa)의 범위의 투과 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 100 psi (690 kPa)의 범위의 공급물 압력, 및 2% 내지 20%의 범위의 공급물 가솔린/알코올 혼합물 중 알코올 농도를 사용할 때, 310 g/m²/시간 내지 30 kg/m²/시간의 범위의 평균 알코올 투과 (예를 들어, 알코올/가솔린 혼합물로부터의 알코올) 풀러스를 나타내는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 37 중 어느 하나에 따른 복합막이다.

[0166] 실시 형태 41은, 복합막으로서, 서로 반대편에 있는 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재; 및 두께를 갖는 연속 층을 형성하도록 적어도 일부의 기공 내에 배치된 기공-충전 중합체를 포함하며, 기공-충전 중합체는 다량의 가교결합된 다작용성 (메트)아크릴레이트 (즉 메타크릴레이트 및 아크릴레이트)를 포함하는 복합막이다. 복합막은, 제1 주 표면에 또는 제1 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양이 제2 주 표면에 또는 제2 주 표면에 인접해 있는 기공-충전 중합체의 양보다 많은 비대칭 막일 수 있다.

[0167] 실시 형태 42는, 기공-충전 중합체가 중합체성 첨가제, 미립자, 및 광개시제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 41 중 어느 하나에 따른 복합막이다.

[0168] 실시 형태 43은, 기공-충전 중합체가 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴아미드 또는 그의 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올, 폴리(에틸렌-코-비닐 알코올) (EVAL), 폴리(N-비닐페롤리돈), 및 이들의 조합으로부터 선택되는 중합체성 첨가제를 포함하는, 실시 형태 42에 따른 복합막이다.

[0169] 실시 형태 44는, 알코올 및 가솔린 혼합물로부터 알코올을 분리하기 위한 카트리지로서, 실시 형태 1 내지 실시 형태 43 중 어느 하나에 따른 비대칭 복합막을 포함하는, 카트리지이다.

[0170] 실시 형태 45는, 200 밀리리터 (mL), 또는 500 mL 내지 5.000 리터 (L)의 범위의 부피를 갖는 실시 형태 44에 따른 카트리지이다.

[0171] 실시 형태 46은 1.000 리터의 부피를 갖는 실시 형태 45에 따른 카트리지이다.

[0172] 실시 형태 47은 실시 형태 44 내지 실시 형태 46 중 어느 하나에 따른 카트리지를 포함하는 연료 분리 시스템이다.

[0173] 실시 형태 48은, 제1 액체 및 제2 액체의 혼합물로부터 제1 액체를 분리하는 방법으로서, 혼합물을 실시 형태 1 내지 실시 형태 43 중 어느 하나에 따른 비대칭 복합막과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법이다.

[0174] 실시 형태 49는, 제1 액체가 알코올이고 제2 액체가 가솔린인, 실시 형태 48에 따른 방법이다.

[0175] 실시 형태 50은, 하기 조건하에서 수행되는, 실시 형태 49에 따른 방법이다: 20°C 내지 95°C의 범위의 공급물 온도, 20 토르 (2.67 kPa) 내지 760 토르 (101 kPa)의 범위의 투과 진공 압력, 10 psi (69 kPa) 내지 100 psi (690 kPa)의 범위의 공급물 압력, 및 2% 내지 20%의 범위의 공급물 가솔린/알코올 혼합물 중 알코올 농도.

실시예

[0177] 본 발명의 목적 및 이점이 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이를 실시예에 인용된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이를 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며 첨부된 청구범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

시험 절차

방법 1

[0180] 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 제네랄 일렉트릭 컴퍼니(General Electric Co.)로부터 입수한, 세파(Sepa) CF II) 상에 탑재하였다. 유효 막 표면적은 140 cm²였다. E10 가솔린 (10% 에탄올, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 마라톤 오일 컴퍼니(Marathon Oil Co.)로부터 입수함)의 공급 원료를 열교환기에 의해 가열하고 300 내지 500 mL/min의 유량으로 막 셀을 통하여 펌핑하였다. 막 셀의 입구 및 출구에서의 공급 원료의 입구 및 출구 온도를 온도계로 측정하였다. 액체 질소로 냉각된 냉각 트랩(cold trap)에 투파물을 수집하였다. 진공 펌프에 연결된 조절기에 의해 막 셀 진공을 제어하였다. 3가지 조건에서 시험을 수행하였다: 70°C 공급 원료 온도 및 200 토르 (26.7 kPa) 진공, 50°C 공급 원료 온도 및 85 토르 (11.3 kPa) 진공, 및 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 21 내지 22°C. 총 투파물 질량 풀러스를 다음과 같이 계산하였다:

[0181] 풀력스 = $m/(A \times t)$, 상기 식에서, m 은 킬로그램 (kg) 단위의 투과물의 질량이고; A 는 제곱미터 (m^2) 단위의 유효 막 면적이고; t 는 시간 (h) 단위의 투과물 수집 지속 시간이다. 휴렛 팩커드(Hewlett Packard) 모델 5890A 또는 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 도 5에 나타나 있는 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 풀력스를 투과물 중 에탄올 농도와 곱한 것으로서 에탄올 질량 풀력스를 계산하였다.

[0182] 방법 2

[0183] 처음의 시험 용기를 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. 막 셀의 입구에서의 가솔린 공급물 스트림이 2.0 중량% 미만으로 될 때까지 시험을 행하였다. 공급물 스트림의 유량은 500 mL/min으로 유지하였다. 막 투과 면에서의 진공은 200 토르 (26.7 kPa)로 설정하였고 막 셀의 입구 및 출구에서의 평균 가솔린 온도는 70°C로 유지하였다. 투과물 샘플을 5 내지 10분마다 수집하였다. 전체 시험 시간에 걸쳐 수집된 모든 투과물 샘플로부터 얻은 에탄올에 기초하여 평균 총 질량 풀력스를 계산하였다.

[0184] 실시예 1

[0185] 미세다공성 나일론 기재 (BLA020, 미국 코네티컷주 메리텐 소재의 쓰리엠 퓨리피케이션 인크.(3M Purification Inc.)로부터 입수함)를 사용하여 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 이러한 다공성 기재는 평균 기공 크기가 0.2 마이크로미터인 한 쪽 면 상의 촘촘한/작은 표면을 갖고 평균 기공 크기가 0.65 마이크로미터인 반대편 면 상의 성진/큰 표면을 갖는 것으로 설명된다. 도 6은 막의 작은 기공 표면의 SEM 현미경 사진이다. 도 7은 막의 큰 기공 표면의 SEM 현미경 사진이다.

[0186] 20.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 400 다이아크릴레이트 (SR344, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토미로부터 입수함)를 80.0 중량%의 탈이온수 내에 혼합하여 기공-충전 중합체 용액을 제조하였다. BLA020 다공성 기재 (15 cm × 25 cm)를 기공-충전 중합체 용액이 담긴 폴리에틸렌 백에 넣어서 다공성 기재를 완전히 포화시키고 함침시켰다. 기공-충전된 기재를 백에서 꺼내고, 촘촘한/작은 기공 면이 위로 향하도록 하여 알루미늄 패널 (32 mm 두께 × 38 cm 폭 × 51 cm 길이) 상에 테이핑하였다. 패널을 6.1 미터/분 (m/min)의 라인 속도로 진행하는 이동 벨트 상에서 자외선 (UV) 챔버 내로 공급하였다. 챔버는 불활성 질소 분위기에서 가동하였고, SR344 아크릴레이트를 중합하고 가교결합하기 위한 UV 공급원으로서 알루미늄 반사기를 갖는 퓨전(Fusion) H 램프를 구비하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 플레이트로부터 떼어내고 탈이온수로 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하고 이어서 실온에서 건조하였다. 도 8은 생성된 복합막의 조사된 기공-충전된 작은 기공 표면의 SEM 현미경 사진이다. 도 9는 복합막의 조사되지 않은 큰 기공 표면의 SEM 현미경 사진이다.

[0187] 복합막을, 가솔린 공급물 온도를 20 토르 진공에서 대략 27 내지 31°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였고, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0188] 실시예 2

[0189] 상기 실시예 1에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 생성된 복합막을, 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 대략 21 내지 22°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였고, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0190] 실시예 3

[0191] 30분 동안 초음파 조(ultrasonic bath)를 사용하여 30.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 400 다이아크릴레이트 (SR344), 2.0 중량%의 티타늄 (IV) 옥사이드 (APS 분말 32 나노미터 입자 크기, 미국 매사추세츠주 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 입수함)를 68.0 중량%의 탈이온수 중에 혼합하여 기공-충전 중합체 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 2에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 챔버 내로의 라인 속도는 3.05 미터/분 (m/min)으로 설정하였다. 생성된 복합막을, 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 대략 21 내지 22°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였고, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0192] 실시예 4

- [0193] 30 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 400 다이아크릴레이트 (SR344)와 날코(Nalco) 2326 (암모니아 안정화된 콜로이드 성 실리카, SiO_2 로서의 14.5% 콜로이드성 실리카; 입자 크기 5 nm; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Company)로부터 입수함)을 탈이온수 중에서 혼합하여 기공-충전 중합체 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 용액은 30.0 중량%의 SR344, 5.0 중량%의 실리카 나노입자 및 65.0 중량%의 탈이온수를 함유하였다.
- [0194] UV 챔버 내로의 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. 생성된 복합막을, 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 대략 21 내지 22°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였고, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0195] 실시예 5
- [0196] 30.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 400 다이아크릴레이트 (SR344)와 날코 2326 (암모니아 안정화된 콜로이드성 실리카, SiO_2 로서의 14.5% 콜로이드성 실리카; 입자 크기 5 nm; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수함)을 탈이온수 중에서 혼합하여 기공-충전 중합체 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 용액은 30.0 중량%의 SR344, 10.0 중량%의 실리카 나노입자 및 60 중량%의 탈이온수를 함유하였다.
- [0197] UV 챔버 내로의 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. 생성된 복합막을, 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 대략 21 내지 22°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였고, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0198] 실시예 6A
- [0199] 폴리에테르셀론 나노다공성 기재 (PES900C/D, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 맴브레인스 인크.(Sepro Membranes Inc.)로부터 입수함)를 기재로서 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 기공-충전 중합체 용액은 40 중량%의 SR344를 60 중량%의 탈이온수 내에 혼합하여 제조하였다. 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. 생성된 복합막을, 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공 및 300 mL/min의 공급 원료 유량에서 대략 21 내지 22°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다. 도 10 및 도 11은 나노다공성 기재 (도 10) 및 생성된 복합막 (도 11)의 단면의 투과 전자 현미경사진 (TEM)이다.
- [0200] 실시예 6B
- [0201] 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 대략 53°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 실시예 6A에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0202] 실시예 7A
- [0203] 라인 속도를 6.1 m/min으로 설정한 점을 제외하고는 상기 실시예 6A에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0204] 실시예 7B
- [0205] 라인 속도를 6.1 m/min으로 설정한 점을 제외하고는 상기 실시예 6B에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0206] 실시예 8A
- [0207] 폴리아크릴로니트릴 나노다공성 기재 (PAN450, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 맴브레인스 인크.로부터 입수함)를 기재로서 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 6A에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0208] 실시예 8B
- [0209] 가솔린 공급물 온도를 20 토르 (2.67 kPa) 진공에서 대략 53°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 실시예 8A에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0210] 실시예 9
- [0211] 폴리에테르셀론 나노다공성 기재 (PES2, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 맴브레인스 인크.로부터

입수함)를 기재로서 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 22.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 600 다이아크릴레이트 (SR610, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수함)를 10.0 중량%의 염화나트륨 (NaCl) 탈이온수 용액 내에 혼합하여 기공-충전 용액을 제조하였다. 알루미늄 반사기 대신에 이색성(dichroic) 반사기를 사용하였다. 라인 속도는 6.1 m/min으로 설정하였다. 생성된 복합막을, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0212] 실시예 10

표준 공기 분위기에서 UV 조사를 수행한 점을 제외하고는 상기 실시예 9에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 분위기 중에 대략 20%의 산소가 존재하였다. 생성된 복합막을, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0214] 실시예 11

폴리에테르설폰 나노다공성 기재 (PES5, 미국 캘리포니아주 오션사이드 소재의 세프로 멤브레인스 인크.로부터 입수함)를 기재로서 사용하여 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 실리콘 다이아크릴레이트 (미국 조지아주 스미르나 소재의 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)로부터 입수한 에베크릴(EBECRYL) 350 ("EB350"))를 기공-충전 중합체로서 사용하였다. 초과량의 EB350을 기재의 표면에 도포하고 막대를 사용하여 고르게 펴다. 종이 타월을 사용하여 과도한 표면 용액을 닦아내기(blotting) 전에 3분의 확산 시간을 허용하였다. 이색성 반사기를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 기공-충전된 기재의 UV 조사를 수행하였다. 라인 속도는 6.1 m/min으로 설정하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 가솔린 공급물 온도를 대략 50°C로 유지한 점을 제외하고는 상기 방법 1을 사용하여 시험하였다. 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0216] 실시예 12

10.0 중량%의 트라이아크릴레이트 (SR454, 에톡실화된 3-트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수함)와 90.0 중량%의 EB350을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다. 생성된 복합막을, 상기 방법 2를 사용하여 또한 시험하였으며, 결과가 하기 표 2에 보고되어 있다.

[0218] 실시예 13

20.0 중량%의 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트 (TMPTA, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수함)와 80.0 중량%의 EB350을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다. 생성된 복합막을, 상기 방법 2를 사용하여 또한 시험하였으며, 결과가 하기 표 2에 보고되어 있다.

[0220] 실시예 14

20.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 200 다이아크릴레이트 (SR259, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수함)와 80.0 중량%의 EB350을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0222] 실시예 15

20.0 중량%의 SR344와 80.0 중량%의 EB350을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0224] 실시예 16

- [0225] 20.0 중량%의 SR610과 80.0 중량%의 EB350을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0226] 실시예 17
- [0227] 30.0 중량%의 글리세롤 트라이아세테이트 (GTA, 미국 위싱턴주 레드몬드 소재의 유니바 유에스에이(Univar USA)로부터 입수함)와 70.0 중량%의, TMPTA (20.0%)와 EB350 (80.0%)의 블렌드를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0228] 실시예 18
- [0229] 30.0 중량%의 GTA와 70.0 중량%의, SR259 (20.0%)와 EB350 (80.0%)의 블렌드를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0230] 실시예 19
- [0231] 50.0 중량%의 GTA와 50.0 중량%의, SR259 (20%)와 에베크릴 E350 (80%)의 블렌드를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0232] 실시예 20
- [0233] 50.0 중량%의 다이부틸 세바케이트 (미국 노스캐롤라이나주 그린스버러 소재의 베텔루스 퍼포먼스 머티어리얼스, 인크.(Vertellus Performance Materials, Inc.)로부터 입수한 DBS)와 50.0 중량%의 EB350을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0234] 실시예 21
- [0235] 폴리에테르셀론 나노다공성 기재 (PES2)를 기재로서 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 40.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 400 다이메타크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토미로부터 입수한 SR6030P)와 60.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 중합체 용액을 제조하였다. 알루미늄 반사기 대신에 이색성 반사기를 사용하였다. 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0236] 실시예 22
- [0237] 40.0 중량%의 SR6030P와 60.0 중량%의 DBS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 21에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0238] 실시예 23
- [0239] 40.0 중량%의 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 550 모노아크릴레이트 (CD553, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토미로부터 입수함)와 60.0 중량%의 DBS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 22에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. 알루미늄 반사기를 UV 챔버에 사용하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다. 도 12는 조사된 기공-충전된 생성된 복합막의 단면의 SEM 현미경 사진이다. 상부의, 조사된/경화된

층의 두께를 측정하였는데 대략 200 나노미터였다.

[0240] 실시예 24

40.0 중량%의 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 550 모노아크릴레이트 (CD552, 미국 펜실베이니아주 액스턴 소재의 사토미로부터 입수함)와 60.0 중량%의 DBS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 23에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0242] 실시예 25

폴리에테르설휠 나노다공성 기재 (PES5)를 기재로서 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 21에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 40.0 중량%의 2-하이드록실 메타크릴레이트 (HEMA, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수함)와 60.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조하였다. 라인 속도는 6.1 m/min으로 설정하였다. 이색성 반사기를 사용하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0244] 실시예 26

20.0 중량%의 SR344와 80.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 25에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 폴리에테르설휠 나노다공성 기재 (PES5)를 기재로서 사용하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0246] 실시예 27

20.0 중량%의 SR344와 79.9 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 26에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 0.1 중량%의 광개시제 (1-[4-(2-하이드록시에폭시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 이르가큐어(등록상표) 2959, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 입수함)를 중합체 용액에 첨가하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0248] 실시예 28

10.0 중량%의 SR454와 90.0 중량%의 GTA를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 11에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 종이 타월을 사용하여 과도한 표면 용액을 닦아내기 전에 3분의 확산 시간을 허용하였다. 실시예 11에서와 같이 기공-충전된 기재의 UV 조사율을 수행하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0250] 실시예 29

10.0 중량%의 1H, 1H, 6H, 6H-페플루오로헥실다이아크릴레이트 (FHDA, 미국 사우스캐롤라이나주 웨스트 콜럼비아 소재의 오크우드 프로덕츠(Oakwood Products)로부터 입수함)와 90.0 중량%의 GTA를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 28에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 조사 전에 종이 타월을 사용하여 과도한 표면 용액을 닦아내기 전에 1분의 확산 시간을 허용하였다. 라인 속도는 6.1 m/min으로 설정하였다. 이색성 반사기를 사용하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0252] 실시예 30

50.0 중량%의 FHDA와 50.0 중량%의 GTA를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 29에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

- [0254] 실시예 31
- [0255] 80.0 중량%의 폴리프로필렌 글리콜 900 다이아크릴레이트 (PPG900DA, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 입수함)와 20.0 중량%의 GTA를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 29에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0256] 실시예 32
- [0257] 80.0 중량%의 PPG900DA와 20.0 중량%의 SR344를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 31에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0258] 실시예 33
- [0259] 20.0 중량%의 SR610과 80.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 25에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0260] 실시예 34
- [0261] 20.0 중량%의 SR610과 78.0 중량%의 탈이온수 및 2.0 중량%의 염화나트륨 (NaCl)을 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 33에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0262] 실시예 35
- [0263] 20.0 중량%의 SR610과 77.8 중량%의 탈이온수 및 2.0 중량%의 염화나트륨 (NaCl) 및 0.2 중량%의 N,N'-메틸렌 비스아크릴아미드 (BIS, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수함)를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 34에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0264] 실시예 36
- [0265] 15.0 중량%의 SR610과 78.4 중량%의 탈이온수 및 6.0%의 NaCl 및 0.6 중량%의 BIS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 34에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다. 생성된 복합막을, 상기 방법 2 (70°C)를 사용하여 또한 시험하였으며, 결과가 하기 표 2에 보고되어 있다.
- [0266] 실시예 37
- [0267] 15.0 중량%의 SR415 (에톡실화된 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토미로부터 입수함)와 78.4 중량%의 탈이온수 및 6%의 NaCl 및 0.6 중량%의 BIS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 34에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.
- [0268] 실시예 38
- [0269] 10.0 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트 (PEGMMA, Mn 약 2080, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치로부터 입수함)와 89.2 중량%의 탈이온수 및 0.8 중량%의 BIS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 34에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기

방법 1 (50°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0270] 실시예 39

20.0 중량%의 폴리에스테르 아크릴레이트 (CN2622, 미국 펜실베이니아주 액스턴 소재의 사토머로부터 입수함)와 80.0 중량%의 GTA를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 33에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0272] 실시예 40

20.0 중량%의 SR610과 77.4 중량%의 탈이온수 및 2.5 중량%의 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (AMPS, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마 알드리치로부터 입수함) 및 0.1 중량%의 이르가큐어 2959를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 38에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 폴리에테르설폰 나노다공성 기재 (PES2)를 기재로서 사용하였다. 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. 표준 공기 분위기에서 UV 조사를 수행하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0274] 실시예 41

20.0 중량%의 SR610과 77.5 중량%의 탈이온수 및 2.5 중량%의 AMPS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 40에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0276] 실시예 42

10 중량%의 SR610과 84.5 중량%의 탈이온수 및 5.0 중량%의 AMPS 및 0.1 중량%의 이르가큐어 2959를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 40에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 라인 속도는 18.3 m/min이었다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 에탄올 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0278] 실시예 43

20.0 중량%의 SR610과 75.0 중량%의 탈이온수 및 5.0 중량%의 AMPS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 40에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0280] 실시예 44

5.0 중량%의 SR344와 90.0 중량%의 탈이온수 및 5.0 중량%의 AMPS를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 40에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 라인 속도는 6.1 m/min이었다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 탈이온수 중에서 세척하여 임의의 미경화 중합체 용액을 제거하였고, 이어서 건조하였고, 상기 방법 1 (70°C)을 사용하여 시험하였으며, 결과가 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0282] 실시예 45

폴리에테르설폰 나노다공성 기재 (PES5)를 기재로서 사용하여 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. 60.0 중량%의 SR415 (미국 펜실베이니아주 액스턴 소재의 사토머로부터 입수함) 및 40.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조하였다. 초과량의 상기 용액을 기재의 표면에 도포하고 메이어(Mayer) 막대 #8을 사용하여 고르게 했다. 종이 타월을 사용하여 과도한 표면 용액을 닦아내기 전에 1분의 확산 시간을 허용하였다. 실시예 1에서와 같이 기공-충전된 기재의 UV 조사를 수행하였다. 라인 속도는 12.2 m/min으로 설정하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 50°C에서 2시간 이상 동안 탈이온수 중에서 세척하였고, 이어서, 건조하였고, 70°C 공급 원료 온도에서 방법 1을 사용하여 시험하였다. 그 결과가 표 1에 보고되어 있다.

- [0284] 실시예 46
- [0285] 60.0 중량%의 SR415, 5.0 중량%의 폴리아크릴산 (중량 평균 분자량 (MW) 대략1800, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수함)과 35.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 45에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 50°C에서 2시간 이상 동안 탈이온수 중에서 세척하였고, 이어서, 건조하였고, 70°C 공급 원료 온도에서 방법 1을 사용하여 시험하였으며, 결과가 표 1에 보고되어 있다. 폴리아크릴산의 존재하에서, 투과물 에탄을 농도 및 에탄을 질량 플럭스 둘 모두가 증가하였다.
- [0286] 실시예 47
- [0287] 60.0 중량%의 SR610, 및 40.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 45에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 50°C에서 2시간 이상 동안 탈이온수 중에서 세척하였고, 이어서, 건조하였고, 70°C 공급 원료 온도에서 방법 1을 사용하여 시험하였으며, 결과가 표 1에 보고되어 있다.
- [0288] 실시예 48
- [0289] 60.0 중량%의 SR610, 5.0 중량%의 폴리아크릴산 (중량 평균 MW 대략1800) 및 35.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 45에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 50°C에서 2시간 이상 동안 탈이온수 중에서 세척하였고, 이어서, 건조하였고, 70°C 공급 원료 온도에서 방법 1을 사용하여 시험하였으며, 결과가 표 1에 보고되어 있다. 폴리아크릴산의 존재하에서, 또한 투과물 에탄을 농도 및 에탄을 질량 플럭스 둘 모두가 증가하였다.
- [0290] 실시예 49
- [0291] 60.0 중량%의 SR610, 5.0 중량%의 폴리아크릴산 (중량 평균 MW 대략 5000, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 입수함)과 35.0 중량%의 탈이온수를 혼합하여 기공-충전 용액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 45에서와 같이 비대칭 기공 충전된 막을 제조하였다. UV 경화된 기공-충전된 기재를 50°C에서 2시간 이상 동안 탈이온수 중에서 세척하였고, 이어서, 건조하였고, 70°C 공급 원료 온도에서 방법 1을 사용하여 시험하였으며, 결과가 표 1에 보고되어 있다.

[0292]

[표 1]

실시 예 번호	총 질량 플럭스 (kg/m ² / h)	공급물 에탄올 농도	투과물 에탄올 농도	에탄올 질량 플럭스 (kg/m ² / h)
1	5.49	9.3%	34.1%	1.87
2	1.85	8.0%	39.3%	0.73
3	0.55	8.9%	50.3%	0.28
4	1.45	9.5%	43.5%	0.63
5	1.15	10.7%	49.5%	0.57
6A	1.39	8.6%	59.6%	0.83
6B	5.59	9.3%	66.6%	3.72
7A	0.73	11.2%	75.5%	0.55
7B	3.08	9.2%	78.4%	2.41
8A	2.03	9.0%	54.9%	1.11
8B	6.43	9.7%	49.9%	3.21
9	9.10	9.0%	57.7%	5.25
10	5.84	7.2%	68.3%	3.99
11	6.64	7.6%	42.1%	2.80
12	4.47	7.7%	57.0%	2.55
13	2.78	8.8%	65.1%	1.81
14	0.65	9.4%	95.2%	0.62
15	0.51	7.4%	84.4%	0.43
16	0.89	9.5%	94.6%	0.84
17	3.60	9.9%	60.0%	2.16
18	0.86	8.7%	89.5%	0.77
19	2.63	9.1%	63.6%	1.67
20	5.38	10.6%	62.6%	3.37
21	6.79	7.7%	52.6%	3.57
22	8.10	7.4%	62.9%	5.09
23	11.14	7.5%	39.6%	4.41
24	6.28	7.8%	50.0%	3.14
25	1.90	8.5%	39.8%	0.76
26	7.24	9.1%	58.4%	4.23
27	5.31	9.8%	55.8%	2.96
28	0.80	8.6%	82.2%	0.66
29	1.37	9.2%	77.8%	1.07
30	0.51	9.7%	93.3%	0.48
31	19.74	8.3%	23.7%	4.68
32	1.32	8.4%	82.5%	1.09
33	5.36	7.8%	63.1%	3.38
34	7.42	9.1%	61.0%	4.53
35	5.75	9.3%	64.6%	3.71
36	4.48	9.5%	70.0%	3.14
37	3.80	9.7%	71.6%	2.72
38	0.92	8.8%	74.5%	0.69
39	4.10	7.3%	63.9%	2.62
40	11.93	9.3%	51.4%	6.13
41	6.13	8.7%	65.4%	4.01
42	3.50	8.1%	74.6%	2.61
43	5.43	8.5%	71.2%	3.87
44	1.88	8.1%	78.6%	1.48
45	4.40	9.2%	55.9%	2.48
46	4.60	9.0%	59.1%	2.70
47	3.90	8.9%	62.6%	2.41
48	4.29	8.9%	69.7%	2.99
49	4.70	9.2%	68.0%	3.20

[0293]

[표 2]

실시 예 번호	총 질량 플럭스 (kg/m ² / h)	투과물 에탄올 농도	평균 에탄올 질량 플럭스 (kg/m ² / h)
12	6.79	45.2%	3.07
13	3.36	57.2%	1.93
36	4.46	59.6%	2.66

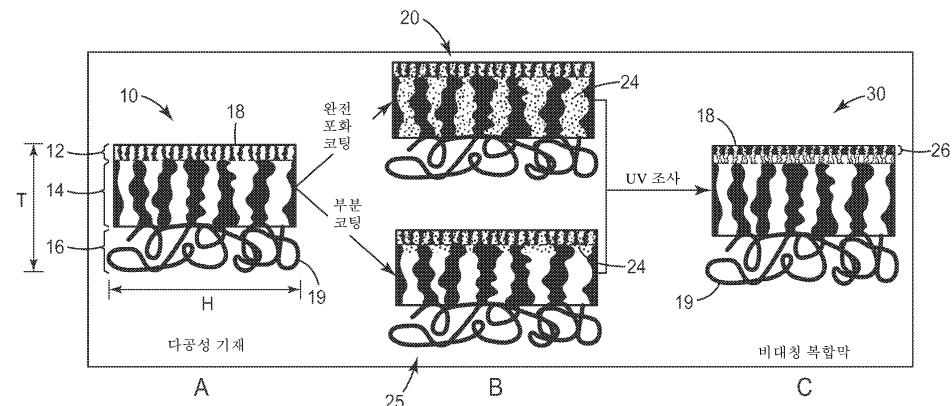
[0295]

[0296]

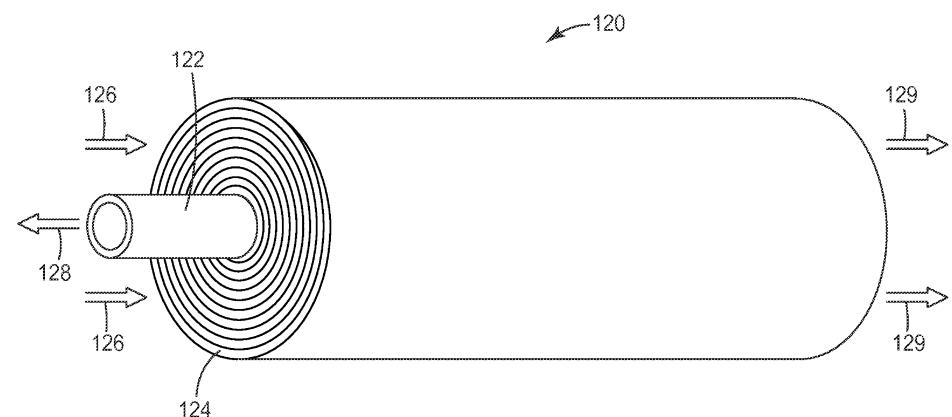
본 명세서에 인용된 특허, 특허 문헌, 및 간행물의 개시 내용 전부는, 마치 각각이 개별적으로 포함된 것처럼 전체적으로 참고로 포함된다. 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어나지 않고서 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시 형태들 및 실시 예들에 의해 부당하게 제한되도록 의도되지 않고, 그러한 실시 예들 및 실시 형태들은 단지 예로서 제시되며, 이때 본 발명의 범주는 하기와 같이 본 명세서에 기재된 청구범위에 의해서만 제한되도록 의도됨을 이해하여야 한다.

도면

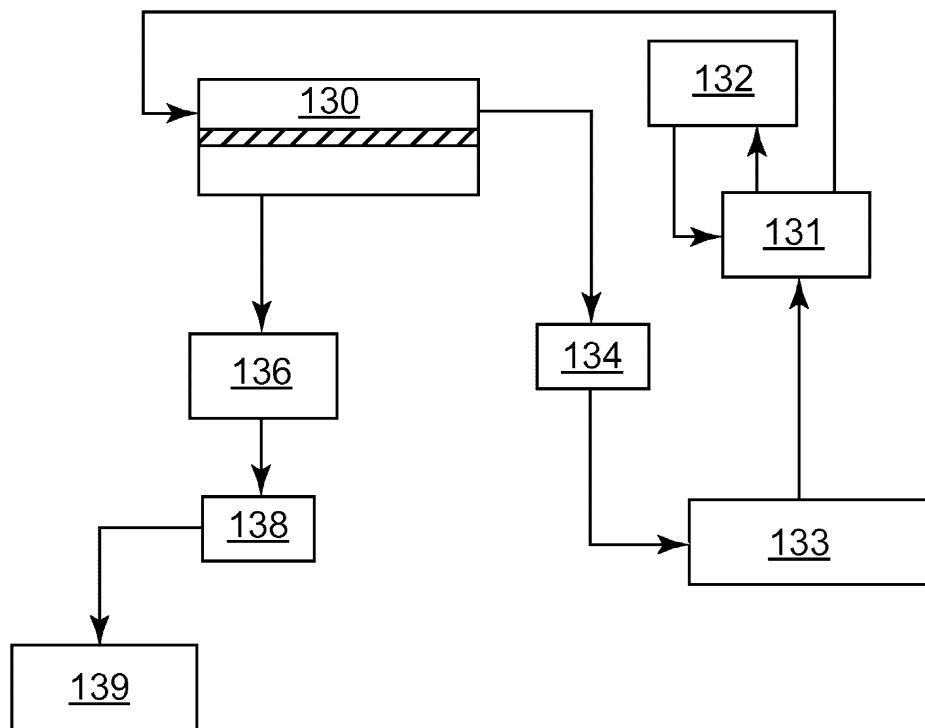
도면1



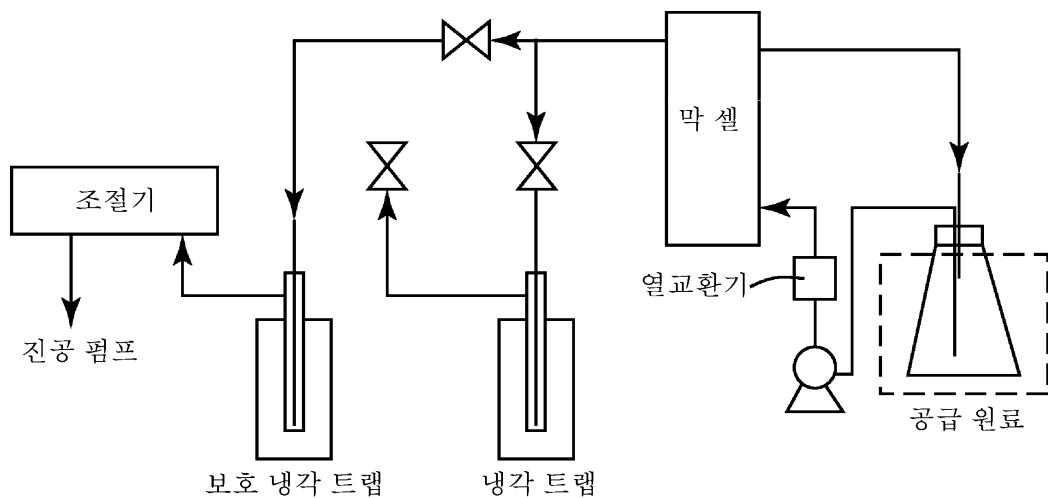
도면2



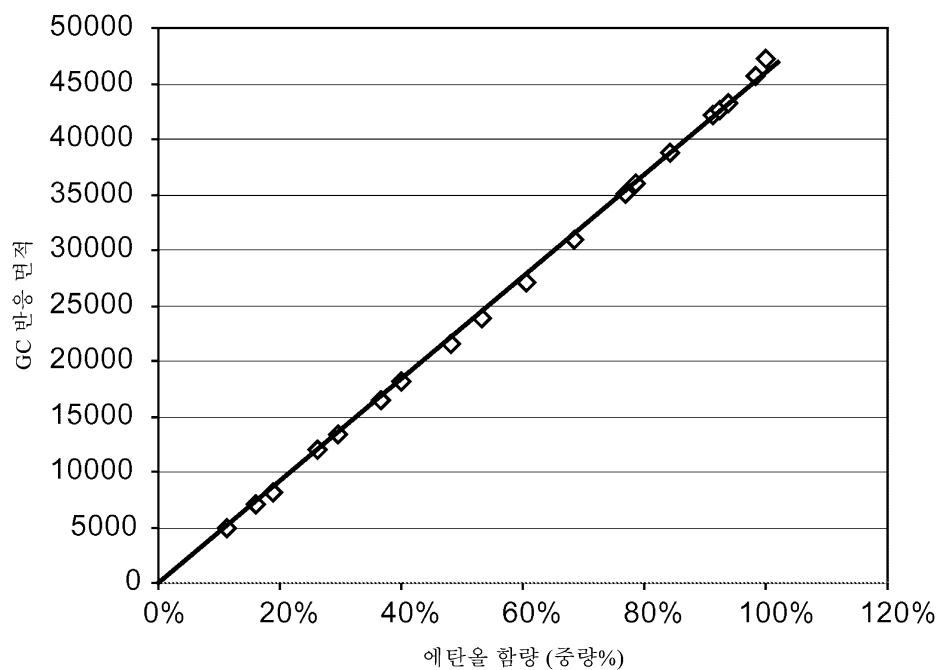
도면3



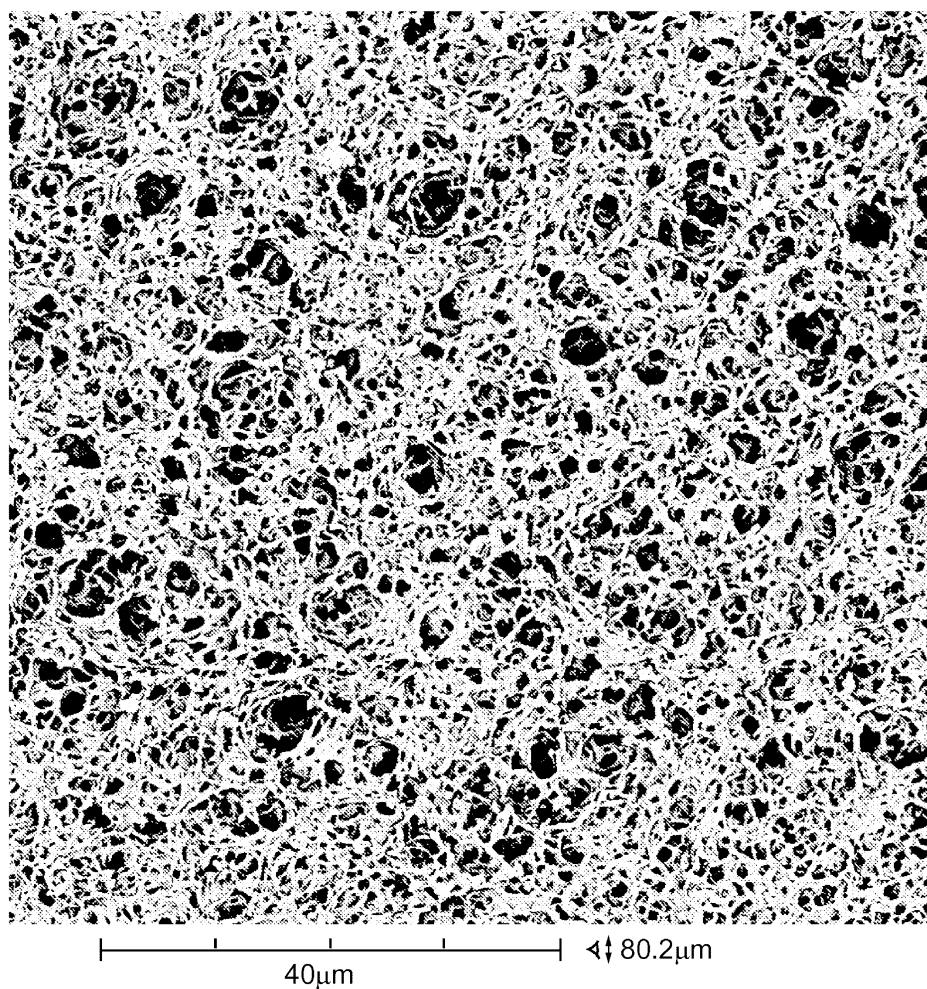
도면4



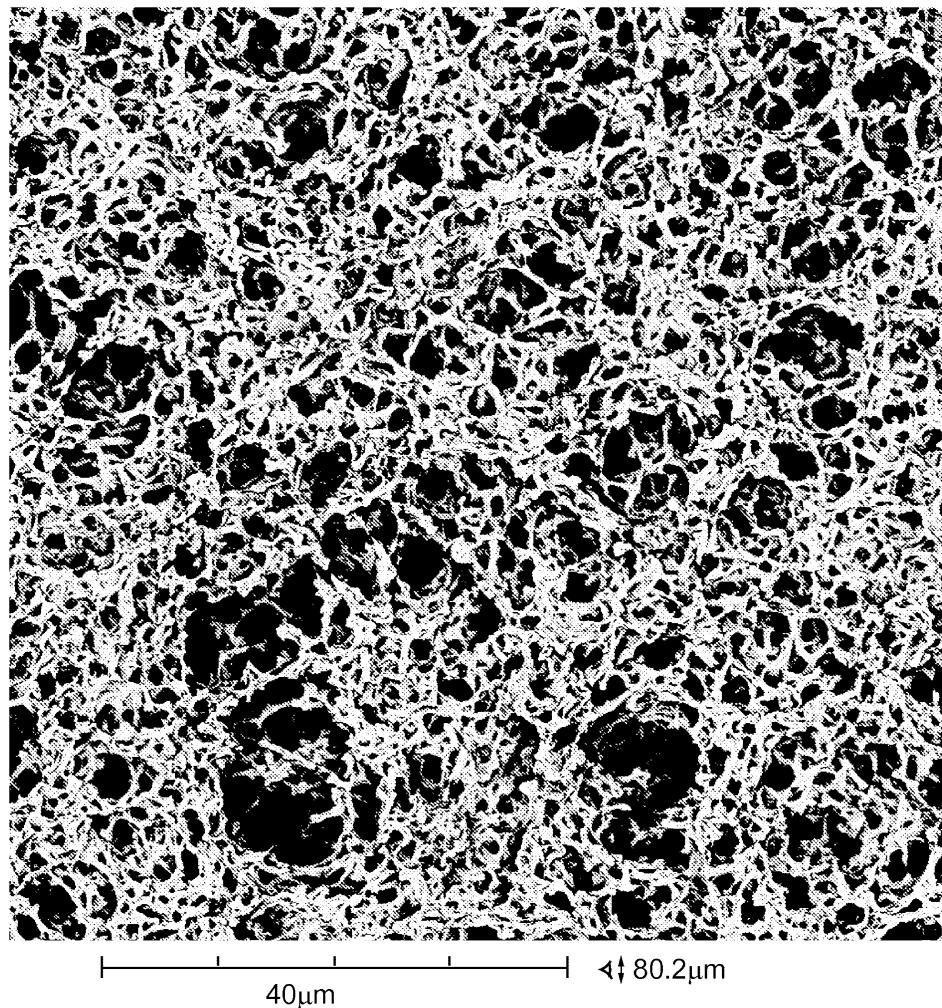
도면5



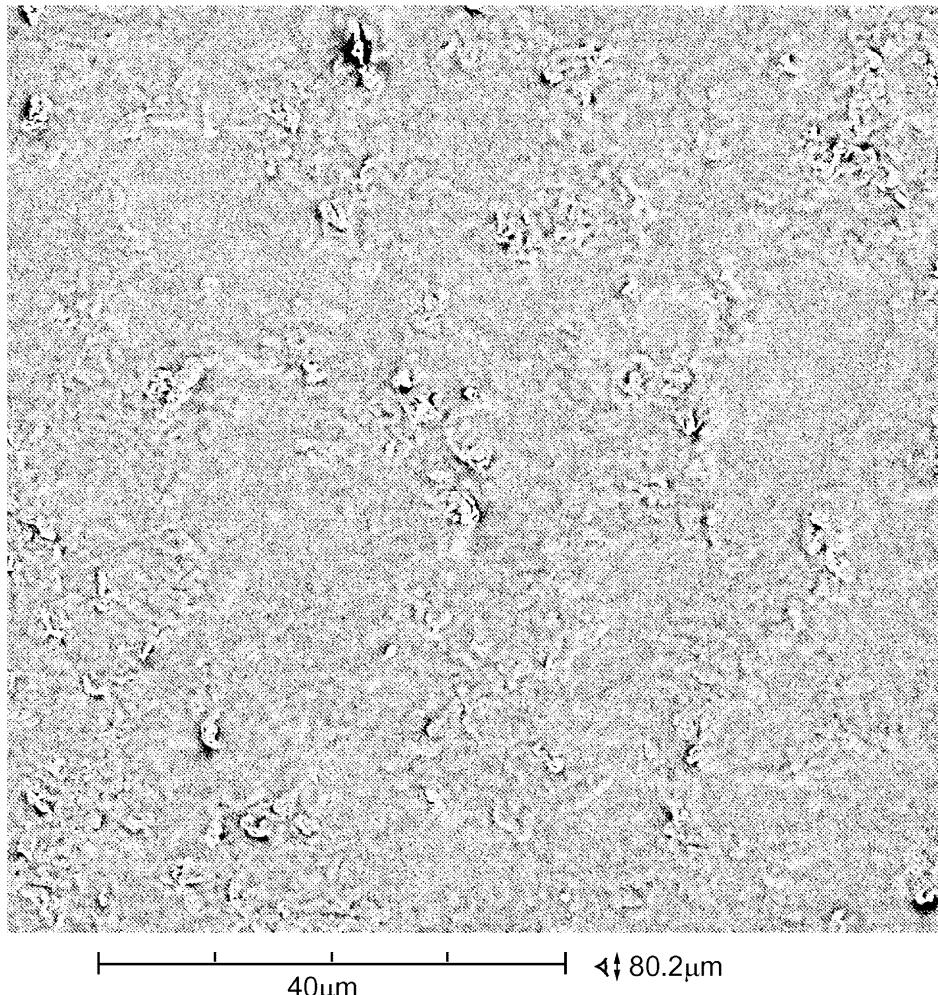
도면6



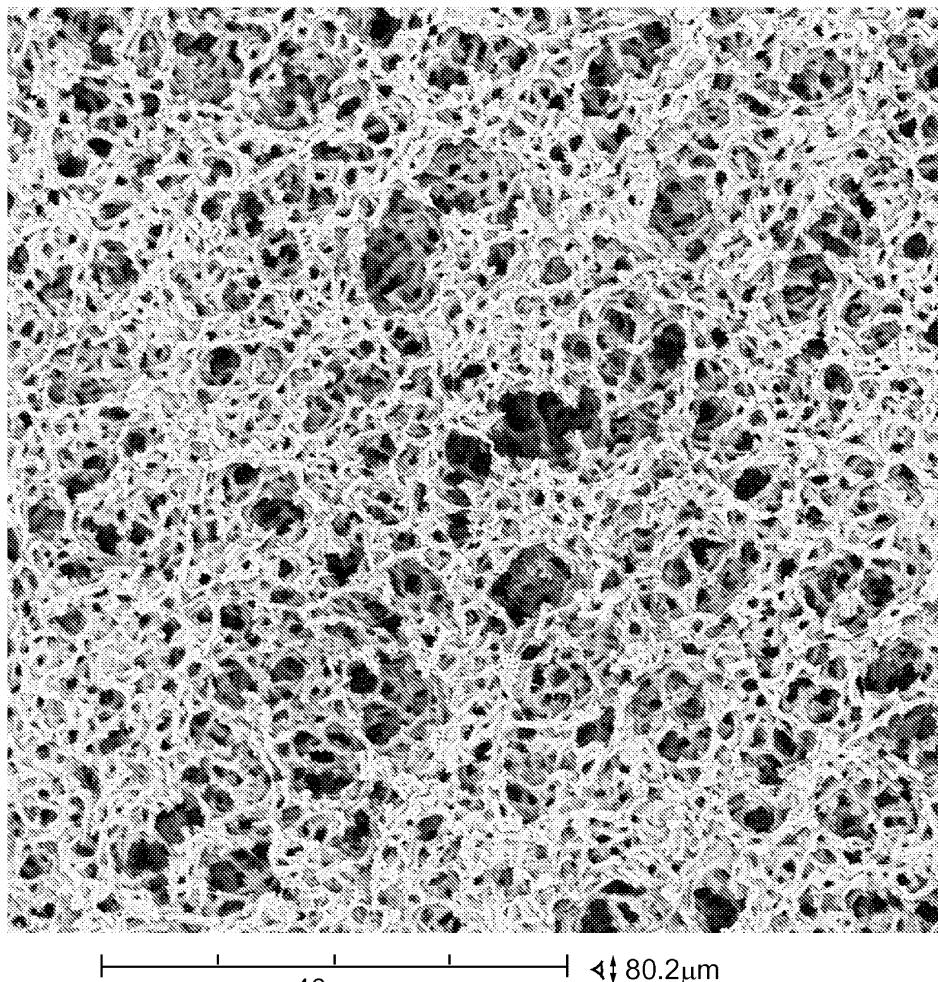
도면7



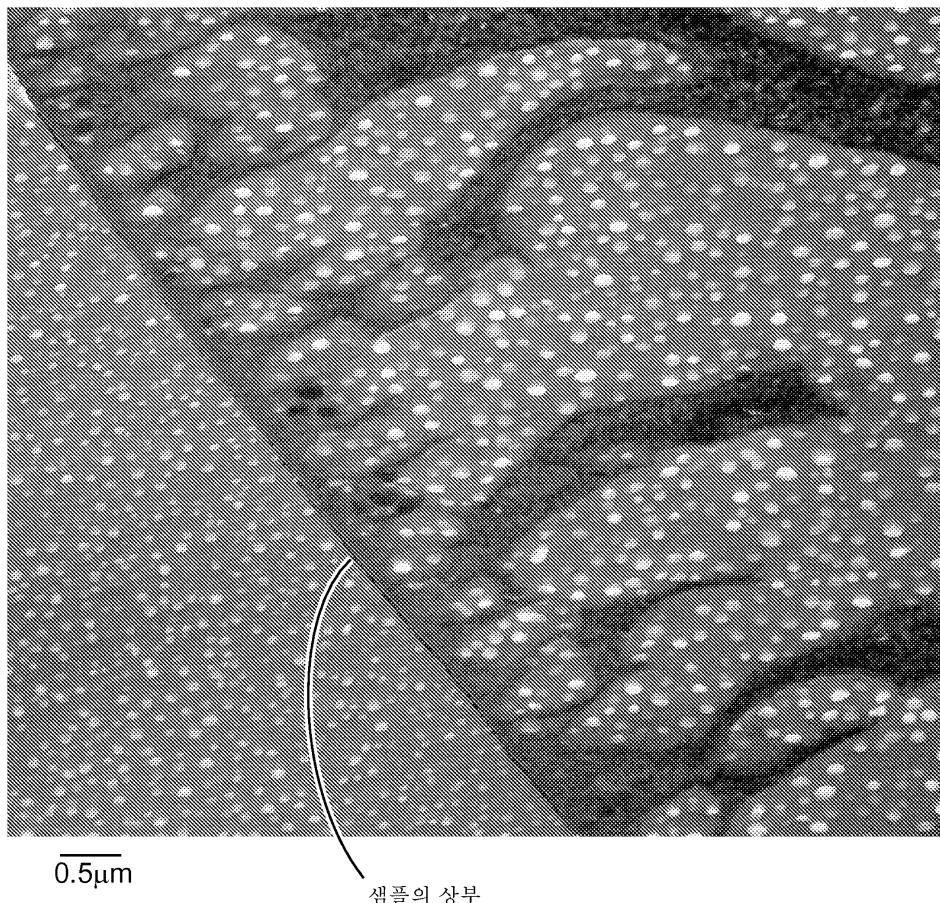
도면8



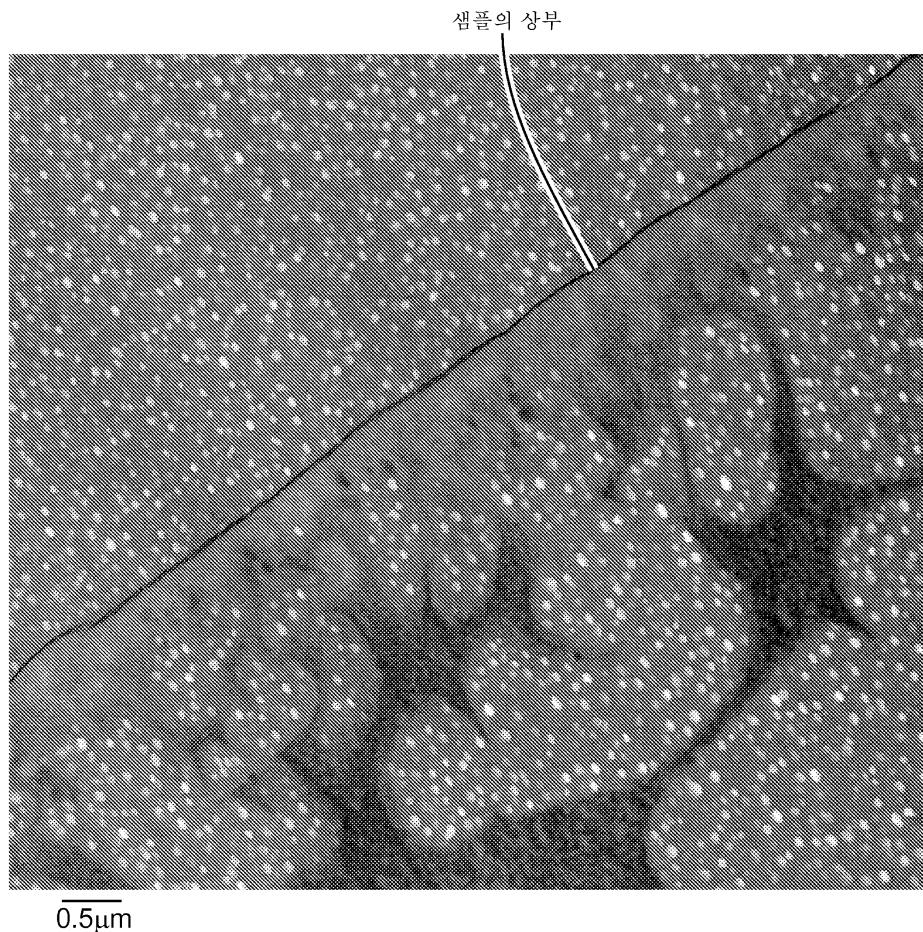
도면9



도면10



도면11



도면12

