(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01D 71/82

(45) 공고일자 1996년04월09일
(11) 공고번호 특1996-0004618

(21) 출원번호	특1991-0010884	(65) 공개번호	특1992-0000366
(22) 출원일자	1991년06월28일	(43) 공개일자	1992년01월29일
(30) 우선권주장	173117/90 1990년06월30일 일본(JP)		
	170382/91 1991년06월17일 일본(JP)		
(71) 출원인 유니온 카바이드 인더스트리얼 개시즈 테크놀로지 코포레이션 티모티 엔. 비숍
미합중국 06817-0001 코네티컷 데인베리 올드 리지베리 로우드 39

(72) 발명자 추치다 에이순
일본국 토쿄 네리마구 세키초-미나미 2-10-10
니시데 히로유키
일본국 토쿄 나카노구 사기노미야 2-16-6
가와카미 히로유시
일본국 토쿄 하치오지시 마추가야 51-1-201
이노우에 와카나
일본국 사이타마켄 코시가아시 아사카쵸 3-43-31

(74) 대리인 남상선

심사관 : 주영식 (책자공보 제4407호)

(54) 산소투과 중합막

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

산소투과 중합막

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산업적 응용, 임상적 응용, 및 다른 응용을 위한 산소-또는 질소-농후 공기생성 방법에 사용될 산소-투과성 중합막에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 재빨리 그리고 가역적으로 산소를 흡착 및 탈착할 수 있는 금속 착물을 함유하는 중합막에 관한 것이다.

산소는 산업적 규모, 특히 철강 및 다른 금속, 및 유리의 제조시, 화학적 산화 및 연소시, 그리고 폐수처리시에 아주 다양하게 사용되는 화합물중 하나이다. 또한, 산소는 산소흡입에 의해 폐병 환자를 치료하는 것을 포함하는, 임상치료의 분야에서 매우 광범위한 용도를 갖는다. 다른 한편으로, 질소는 예를 들면 식품 보존을 위해, 발효 공정에서 및 전자회로 제작시에 질소 분위기를 유지하는데에 편리하도록 광범위하게 사용되는 화합물이다. 상기 이유로 인해, 대기로부터 산소 및 질소를 농축시키기 위한 방법의 개량은 산업체의 각종 분야에 대해 광범위한 효과를 갖는 중요한 문제이다. 공기로부터 산소 및 질소의 농촉을 위한 산업적 방법으로서 저온분리 및 흡착이 사용된다면, 에너지-절약 측면으로 막 분리가 기대되는 것으로 생각된다.

막분리의 성패는 공기로부터의 질소에 비해 산소투과를 선택적이며 효과적으로 허용할 수 있는 막 재료를 발견하는데에 따라 전적으로 좌우된다. 대기중의 산소를 투과 및 농축시킬수 있는 통상적으로 입수가능한 막(산소투과막으로서 공지됨)이란 실리콘 및 실리콘 폴리카보네이트등의 막을 말하다. 실제로 이들중 몇몇이 사용된다. 이들은 높은 산소-투과 선택(O_2/N_2)값 (산소-투과계수/질소-투과계수)을 갖지는 않지만, 즉 상기 값이 대략 2이지만, 높은 투과계수 (10^{-8}[㎤.(STP).㎝/㎠.sec.㎝Hg])을 나타낸다. 이러한 특징을 사용하여 막을 모듀울 다단계공정 및 다른 시스템에 혼입하여 대략 30%의 산소농도를 갖는 산소-농후 공기를 수득한다. 산업적 응용 및 임상적 응용을 위해 유용한 고도의 산소-농후 공기를 단일 연속투과막 공급에 의해 수득하기 위해서는 분리막이 최소한 5의 (O_2/N_2)값을 가져야 한다.

선택(O_2/N_2)값을 증가시키기 위한 첫번째 필요조건은 막에 관해 산소를 질소보다 더 가용성으로 만드는 것이다.

본 발명자들은 지금까지 산소분자를 빠르고 가역적으로 흡착 및 탈착할 수 있는 금속착물의 합성을 연구하여 왔다. 그결과, 본 발명자들은 심지어는 고체-상 중합체에서도 산소분자를 선택적으로, 재빨리 그리고 가역적으로 흡착 및 탈착할 수 있는 금속착물의 절대적인 필요조건을 발견하였다. 본 발명자들은 신규의 착물을 성공적으로 합성하였으며 산소-농후 막을 위한 이들의 용도를 발견하였다 ; (참조, 특허 공개 공보 번호 17130/1987).

고도의 산소-농후 공기는 산업적 응용 및 임상적 응용을 위해 유용하며, 고도의 질소-농후 공기중 대부분 양은 산업체의 대부분 분야에서 불활성 기체로서 사용된다. 만일 이들을 경제적인 1단계 공급에 의해 연속적으로 얻고자한다면, 분리막은 수개월동안 성능을 유지하는데에 충분히 긴 막 수명 및 최소한 5의 선택 (O_2/N_2)값을 가져야 한다.

본 발명자들은 지금까지 산소분자를 재빠르게 그리고 가역적으로 흡착 및 탈착할 수 있는 금속착물의 합성을 연구하여 왔다. 결과적으로, 본 발명자들은 심지어는 고체상에서도 산소분자를 선택적으로, 재빨리 그리고 가역적으로 흡착 및 탈착할 수 있는 신규의 금속착물을 성공적으로 합성하였다. 또한, 본 발명자들은 고분자량 고체상 막중에 혼입된 금속착물이 비가역적인 산화로부터 유지되며 산소의 안정하며 선택적인 투과를 허용한다는 것을 발견하였다.

그리고, 상기 착물을 혼입하는 중합막이 공기분리에 사용되는 경우에는 상기 목적이 항상 만족수럽게 달성되지 못하였다. (O_2/N_2)값이 목적 값인 5를 초과한다면, 투과성은 20일 이하의 연속투과시 50%로까지 감소된다.

상기에 비추어, 본 발명자들은 더욱더 집중적인 연구를 하였다. 본 발명자들은 특정 조건하에서 플루오로-함유 중합체막중에 상기 금속착물을 분리시켜 담황색의 안정한 막을 성공적으로 생성하였다.

따라서, 본 발명은 하기와 같은 산소-투과 중합막에 관한 것이다 :

1. (a)(i) 플루오로알킬 아크릴레이트 또는 (ii) 플루오로알킬 메타아크릴레이트와 비닐방향족 아민의 공중합체 ; (b)(1) 포르피린, (2) 시프 염기, (3) 시클리덴, 및 (4) 아민-유사 거대고리 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드 ; 및 (c) 전기금속(II) 이온으로 이루어진 착물에 의해 특성화된 산소투과 중합막.

2. 플루오로알킬 아크릴레이트 또는 플루오로알킬 메타아크릴레이트에서의 알킬그룹이 2 내지 11개의 탄소원자 및 최소한 3개의 플루오로 원자를 함유하는 상기 1의 막.

3. 리간드가 포르피린인 상기 1의 막.

4. 포르피린이 메소-테트라키스(α, α, α, α-O-피발아미도페닐)포르피리나토인 상기 3의 막.

5. 전기금속(II)이 코발트(II)인 상기 1의 막.

6. 비닐방향족 아민이 비닐 아미다졸 또는 비닐 피리딘인 상기 1의 막.

7. 전이금속(II)가 착물 1g당 약 0.01 내지 1.7mmole을 구성하는 상기 1의 막.

8. (a)(i) 공중합체가 비닐 이미다졸 또는 비닐 피리딘과 (ii) 플루오로 알킬 아클리레이트 또는 플루오로알킬 메타아크릴레이트(여기서, 플루오로알킬 아크릴레이트 또는 플루오로알킬 메타아크릴레이트에서의 알킬그룹은 2 내지 11개의 탄소원자 및 최소한 3개의 플루오로 원자를 함유함)로 이루어지고, (b) 리간드가 메소-테트라키스-(α, α, α, α-O-피발아미도페닐)포르피리나토이며, (c) 전기금속(II)이온이 코발트(II)인 상기 1의 막.

9. 코발트(II)가 착물 1g당 0.01 내지 0.20mmole를 구성하는 상기 8의 막.

상기 막들은 1단계 투과에 의해 70% 이상의 대기중 산소농도를 갖는 산소-농후공기를 포함할 수 있으며 10이상의 선택(O_2/N_2)값을 갖는것으로 발견되었다. 통상적으로, 산소를 가역적으로 흡착 및 탈착할 수 있는 금속착물은 낮은 산화값을 갖는 금속, 및 방향족 아민과 결합된 공액계를 갖는 리간드로 이루어진 바람직하게, 본 발명은 제1성분으로서 메소-테트라키스(α, α, α, α-O-피발아미도페닐) 포르피리나토 전이금속(II) 및 제2성분으로서 플루오로알킬 아크릴레이트 또는 플루오로알킬 메타아크릴레이트와 비닐 방향족 아민의 공중합체로 이루어진 착물을 사용한다.

금속착물을 구성하는 리간드로서, 상기에 언급한 것들중 어느것이 사용될 수 있다.

포스피린의 다른 예로는 "PRIXDME", 포로토포르피린 IX 디메틸 에스테르를 들 수 있다.

시프 염기의 예로는 "살렌", 비스(살리실리덴이미나토)에틸렌디아민, 및 "3-메톡시살트멘", N, N'-비스(3-메톡시살리실리덴이미나토)테트라메틸에틸렌디아민을 들 수 있다.

시클리덴의 예로는 "라쿠나르 메틸, 메틸-C_6-시클리덴", 2, 3, 10, 11, 13, 19-헥사메틸-3, 10, 14, 18, 21, 25-헥사아자비시클로[10.7.7]헥사코사-1, 11, 13, 18, 25-헥사아자비시클로[10.7.7]헥사코사-1, 11, 13, 18, 25-헥산$_k{}^4$N, 및 "라쿠나르 페닐, 벤질-메타실릴-시클리덴", 3,11-디벤질-2, 12-디페닐-3, 11, 15, 19, 22, 26-헥사아자트리시클로[11.7.7.$1^{5.9}$]-옥타코사-1, 5, 7, 9(28), 12, 14, 19, 21, 26-노나엔$_k{}^4$을 들 수 있다.

아민-유사 거대고리화합물로는 "라쿠나르 Me_2(P-실릴렌)Me_2 malMeDPT" 7, 19-디아세틸-6, 20-디케토-8, 13, 18-트리메틸-26, 33-디옥사-9, 13, 17-트리아자트리시클로[23.8.2$^{28.31}$.$1^{1.5}$.-$1^{21.25}$]헵타트리아콘타-1, 3, 5(36), 7, 18, 21, 23, 25(37), 28, 30, 34-운데카에나토-$_k{}^3$N-K^{20}, 및 "salMeDPT", 비

스(살리실리덴이미나토)-N-메틸-디프로필렌트리아민을 들 수 있다.

전이금속(II)이온, 특히 코발트(II)는 O_2와 가역적으로 상호작용할 수 있는 착물을 형성한다.

방향족 아민은 O_2와의 가역적인 상호작용을 착물을 "활성화시키는", 착물에서의 축 염기로서 작용한다.

피리딘 또는 이미다졸의 유도체와 같은 아민잔기는 고분자량 중합체중에서 늘어져있는 그룹으로서 존재할 수 있다.

만일 장기간 안정성을 갖는 산소착물을 형성하고자한다면, 착물의 변형을 조정해야 한다. 주로, 비가역적인 산화에 의해 기인하는 착물의 변형의 하기와 같이 진행된다 :

$CoP(II)-O_2+H_2O \rightarrow CoP(III)-OH+HO_2$

중합 막을 통한 수분투과는 막의 물-분자 확산가능성, 수분 흡착성 및 표면 방수성에 의해 좌우되어진다. 따라서, 중합막을 통한 물의 투과는 조절할 수 있으며, 착물안정성은 중합재료의 물리적 상수에 있어서 유리 전이점이 높으며 표면 자유 에너지가 낮은 중합재료에 의해 지지된 착물을 함유함으로써 개선되는 것으로 예상된다. 본 발명에 사용된 플루오로그룹 함유 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트 유형의 중합 리간드는 우수한 표면 방수성을 나타낸다. 이러한 리간드는 플루오로 분사의 벌키구조에 기인하는 조밀하며 경질의 환경과 결합되어 착물의 안정성을 증가시킨다.

따라서, 본 발명은 상기의 발견을 기초로하여 완벽하게 되었다. 본 발명은 특정 전이금속 착물이 플루오로-함유 중합재료중에 균일하게 분산된, 신규의 산소-농후 중합막을 제공한다. 실험은, 본 발명의 산소-농후막(1) 5 이상의 선택(O_2/N_2)값을 달성시키며 (2) 착물이 그의 산소-결합 능력을 50% 이하까지 유지하는 기간 또는 막 수명을 3개월이상 갖는다는 것을 나타낸다. 또한, 막은 탁월한(3) 내구성을 갖는다.

본 발명에서 사용하기 위해, 포스피린 화합물의 금속착물은 리간드로서 메소-테트라키스(α, α, α, α-o-피발아미도페닐) 포르피리나토 전이금속(II) 및 리간드로서 비닐방향족 아민과 플루오로알킬 아크릴레이트 또는 플루오로알킬메타아크릴레이트(여기서, 알킬그룹은 2 내지 11개의 탄소원자 및 최소한 3개의 플루오로원자를 함유함)의 공중합체(이는 100, 000 내지 300, 000의 분자량을 가짐), 즉 폴리(헥사플루오로부틸아크릴레이트-N-비닐이미다졸)로 이루어진 것이 바람직하다. 만일 알킬그룹이 단지 1개의 탄소원자를 함유한다면, 얻어진 막은 단단하고 깨지기 쉬우며 기체 투과용막으로 적당하지 않을 것이다. 상기와 같은 의미가 12개 이상의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹에도 적용된다. 플루오로의 수가 3이하이면, 막은 부적당한 방수효과를 가질것이다. 착물을 구성하는 금속이온 및 리간드 잔기는 1 : 1 내지 1 : 20의 몰비를 갖는것이 유리하다.

포르피리나토 금속 및 리간드는 아세톤과 같은 유리용매중에 균일하게 분리 용해하고, 철저히 탈산소화한다음 혼합한다. 상기 혼합용액은 산소-유리대기중에서 테프론 시이트에 걸쳐 캐스팅하고 용매는 서서히 증발시킨다. 용매 캐스팅으로서 알려진 상기 과정은 중합막을 생성시킨다. 상기 경우에서, 포르피리나토 금속함량은 약 1 내지 약 20중량%로부터 선택되는 것이 바람직하다. 만일 상기 금속함량이 1%이하라면 산소-선택 효과가 제한되지만, 21%이상의 금속함량은 생성 막을 무르게 한다. 막의 제조를 위해, 용액으로부터 산소를 사전에 완전히 제거하는 것이 바람직하다.

사용될 메소-테트라키스(α, α, α, α-o-피발아미도페닐) 포르피리나토전이금속(II)은 포르피리나토 코발트, 철 또는 망간일 수 있으며, 코발트가 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 산소 투과막의 두께는 특별히 제한되지는 않지만 통상적으로 약 1 내지 100㎛의 범위로부터 선택된다. 본 발명의 막은 5이상의 (O_2/N_2) 값에서 높은 선택성을 갖는 산소투과를 허용한다. 예를들면 70%이상의 산소농도의 공기는 1단계 농축에 의해 수득할 수 있다. 산소-투과 막을 통한 기체투과는 저진공법 또는 아이소타시법에 따른 통상의 기체투과성 측정기구를 사용하여 측정할 수 있다.

[실시예]

본 발명은 물론 어떠한 제한도 갖지않는 실시예와 관련하여 하기에 더욱더 상세히 설명될 것이다.

또한, 비록 실시예를 대상으로 특별히 조밀한 막이 다루어진다 할지라도, 본 발명의 막은 본 발명의 정의 및 범위내에서 벗어남이 없이 다공성 막에도 허용될 수 있다.

[실시예 1]

200㎎의 메소-테트라키스(α, α, α, α-o-피발아미도페닐) 포르피리나토코발트(이후에는 "CoP"로 약칭함)을 함유하는 200㎖의 아세톤 용액속으로 그리고 또한 1g의 폴리(테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트-코-N-비닐이미다졸(TFM1m)을 함유하는 180㎖의 아세톤 용액속으로 질소기체를 0.5시간에 걸쳐 주입한다. 3단계 튜브를 사용하여 2가지 용액을 진공하에서 연속적으로 탈기한다.

완전한 탈기를 수행함에 이어, 용액을 혼합하고, 혼합용액의 전체량이 약 70㎖로 감소될때까지 용매를 진공하에서 감압시킨다. 이어서, 진공하의 용매를 건조 상자속으로 옮기고, 상자는 질소로 청소하고, 감압하의 용액은 개방 질소 분위기에서 16㎝×16㎝ 크기의 테트라플루오로에틸렌 시이트에 걸쳐 캐스팅한다.

건조 상자안의 압력이 24시간에 걸쳐 60, 50, 30 및 10㎝Hg로 감소될 때까지 아세톤 용액을 점진적으로 감소시킨다. 최종적으로, 적당한 물리적 강도를 갖는 2중량%의 CoP를 함유하는 중합막(50 내지 60㎛ 두께, 붉은색이며 투명함)을 얻는다.

막에서의 포르피리나토 착물의 가역적인 산소 흡착 및 탈착은 육안 스펙트럼에서의 변화로부터 입증할 수 있다 ; (산소 결합된 형 : 545nm, 산소제거된 형 : 528nm).

상기와 같이 제조한 중합막을 저진공법에 따라 10mmHg의 공급압에서 산소 투과성에 대해 시험한다. 투과계수는 5.5×10^{-10} ㎤.(STP).㎝/㎠.sec.㎝Hg이며 O_2/N_2 는 12인데, 이는 산소의 효과적인 투과를 달성시킨다.

또한, 막에서의 착물의 수명은 회전압력과 육안 스펙트럼 기술에 의해 측정한다. 회전압력에서, 산소흡착-탈착은 천정에 고정시킨 착물막(10㎛ 두께)에 대한 압력변화(760-76mmHg)를 반복함으로써 수행한다. 공급공기는 10-95%의 습도 및 10-40℃의 측정온도에 맞춘다. 회전후, 산소 결합능력은 육안 스팩트럼으로부터 계산한다. 상기 결과는 플루오르-유리 리간드 폴리(옥틸메타아크릴레이트-코-N-비닐아미다졸)(OMAIm)을 사용한 막의 결과와 비교한다. 10% 습도에서 막수명(τ)은 TFMIm에 대해 102일이고 OMAIm에 대해 25일이다. 공급공기의 습도가 증가하면 막수명(τ)간의 차이가 증가한다. 95% 습도에서, OMAIm의 (τ)값은 13일까지 감소되는 반면에 TFMIm의 (τ)값은 75일이다. 또한, 공급공기 습도에 따라 달라지는 산소투과성을 갖는 유사한 결과가 얻어진다. 플루오로 함유 중합 연기중에 균일하게 분산된 포르피라나토 착물로 이루어진 착물막이 수개월에 걸쳐 안정하게 산소결합 능력을 유지시킬 수 있다는 것을 실험적으로 입증하였다.

[실시예 2]

리간드를 폴리(헥사플루오로부틸 메타아크릴레이트-코-N-비닐 아미다졸)(HFMIm)로 대체한다는 것 외엔 2중량%의 CoP를 함유하며 50 내지 60㎛의 두께를 갖는 중합막을 실시예 1에서 설명한 바와 같은 방법에 따라 형성한다. 선행 실시예에 사용한 방법과 같은 방법에 따라 막의 투과성을 시험한다. 투과계수는6.8×10^{-10} ㎤.(STP).㎝/㎠.sec.㎝Hg이고, 는 α 는 100이며 효과적인 산소생성이 실현된다. 실시예 1에서와 같은 방법으로 막수명(τ)을 시험한다. 육안스팩트럼과 산소 투과측정에 의해 결정한 HFMIm 착물막의 수명(τ)은 4개월인데, 이는 연속적인 투과를 위해 충분히 우수한 막 성능을 나타낸다.

[실시예 3]

리간드로서 폴리(옥타플루오로페닐 아크릴레이트-코-N-비닐메틸아미다졸)을 사용한다는 것외에 실시예 1의 과정을 반복한다. 약 20중량%의 CoP를 함유하는 상기 결과 얻은 막의 투과성은 실시예 1에서와 같은 방법으로 측정한다. 투과계수는 8.6×10^{-10} ㎤.(STP).㎝/㎠.sec.㎝Hg이고, α 는 70이며 효과적인 산소생성이 실현된다. 실시예 1에서와 같은 방법으로 막 수명(τ)을 평가한다. 육안 스팩트럼 및 산소 투과측정에 의해 결정한 OFAIm 착물막의 수명(τ)은 4개월인데, 이는 연속투과를 견디는데 충분한 막 성능을 갖는다는 것을 나타낸다.

[실시예 4]

리간드로서 폴리(옥타플루오로펜틸 아크릴레이트-코-N-4-비닐피리딘)(OFAPy)를 사용한다는 것외엔 실시예 1의 과정을 반복하여 약 50중량%의 CoP를 함유하는 막을 얻는다. 실시예 1과 유사하게 수행된 투과시험은 막이 효과적으로 산소를 생성할 수 있다는 것을 나타내는데, 막은 5.0×10^{-10} ㎤.(STP).㎝/㎠.sec.㎝Hg의 투과계수 및 9의 α 를 갖는다. 육안 스팩트럼과 산소투과 측정에 의해 결정한 OFAPy 착물막의 수명(τ)은 4개월인데, 이는 막이 연속투과를 위해 충분한 성능을 갖는다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1. (a)(i) 플루오로알킬 아크릴에이트 또는 (ii) 플루오로알킬 메타아크릴레이트와 비닐방향족 아민의 공중합체 ; (b)(1) 포르피린, (2) 시프 염기, (3) 시클리덴, 및 (4) 아민-유사 거대고리 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드 ; 및 (c) 전기금속(II) 이온으로 이루어진 착물에 의해 특성화된 산소-투과 중합막.

청구항 2

제1항에 있어서, 플루오로알킬 아크릴레이트 또는 플우오로알킬 메타아크릴레이트에서의 알킬그룹이 2 내지 11개의 탄소원자 및 최소한 3개의 플루오로 원자를 함유함을 특징으로하는 막.

청구항 3

제1항에 있어서, 포르피린이 메소-테트라키스(α , α , α , α -O-피발아미도페닐)포르피리나토임을 특징으로 하는 막.