

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 25일 (25.01.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/016845 A1

(51) 국제특허분류:

B01D 71/06 (2006.01) **B01D 69/06** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) **B01D 69/08** (2006.01)
B01D 63/08 (2006.01) **B01D 71/64** (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01) **B01D 53/22** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007715

(22) 국제출원일: 2017년 7월 18일 (18.07.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0091348 2016년 7월 19일 (19.07.2016) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUN-

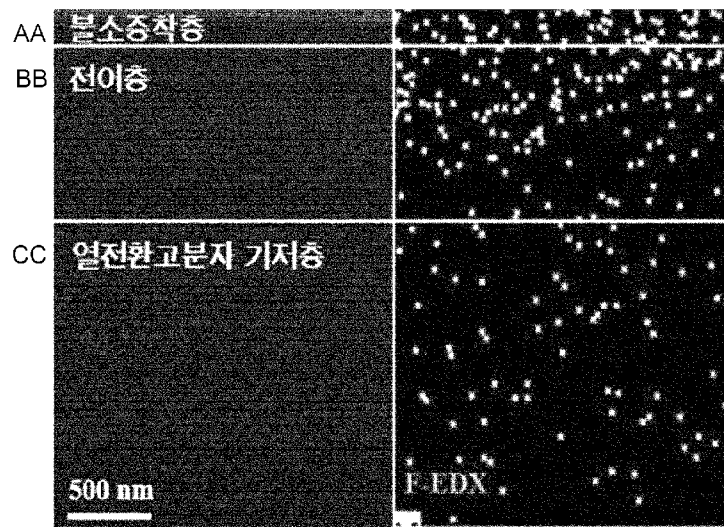
DATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763
서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이영무 (LEE, Young Moo); 06602 서울시 서초구 서초대로65길 13-10, 109동 1101호, Seoul (KR). 정종근 (SEONG, Jong Geun); 04763 서울시 성동구 왕십리로 222 한양대학교 퓨전테크센터 907-3호, Seoul (KR). 조혜진 (JO, Hye Jin); 32921 충청남도 논산시 광석면 천동길 116, Chungcheongnam-do (KR). 도유성 (DO, Yu Seong); 31054 충청남도 천안시 서북구 입장면 성진로 718, 1동 505호, Chungcheongnam-do (KR). 이종명 (LEE, Jongmyeong); 08817 서울시 관악구 신림로11길 97-19, Seoul (KR). 이원희 (LEE, Won Hee); 04036 서울시 마포구 양화로 45, 103동 1502호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT LAW FIRM); 06779 서울시 서초구 동산로 23 베텔회관 8층, Seoul (KR).

(54) Title: THERMALLY REARRANGED POLYMER GAS SEPARATION MEMBRANE HAVING FLUORINATED CROSS-LINKED STRUCTURE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막 및 그 제조방법



AA ... Fluorine deposition layer

BB ... Transition layer

CC ... Thermally rearranged polymer base layer

(57) Abstract: The present invention relates to a thermally rearranged polymer gas separation membrane having a fluorinated cross-linked structure, and a preparation method therefor. The thermally rearranged polymer gas separation membrane having a fluorinated cross-linked structure, prepared by the present invention, has fluorine atoms distributed in a thermally rearranged polymer membrane having a cross-linked structure, so as to have a concentration gradient with the surface, and is formed into a three-layer structure comprising: a fluorine deposition layer; a transition layer; and a thermally rearranged polymer base layer, thereby having remarkably increased selectivity compared with that of a conventional commercialized gas separation membrane and, particularly, enabling helium

[다음 쪽 계속]

WO 2018/016845 A1



(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

to be separated with a high purity and recovery rate in a natural gas well and the like even through a small membrane area, and thus the membrane can be commercialized.

(57) 요약서: 본 발명은 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막은, 가교구조의 열전환 고분자 막에 표면으로부터 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어, 불소 증착층; 전이층; 및 열전환 고분자 기저층; 으로 이루어진 3 층 구조로 형성됨으로써, 종래 상용화된 기체분리막에 비하여 선택도가 현저하게 상승되며, 특히 작은 막면적으로도 천연가스 유정 등에서 헬륨을 높은 순도와 회수율로 분리할 수 있어 상업화가 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가교구조의 열전환 고분자 막을 직접 불소화 시키되, 상기 막에 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어 3층 구조로 형성된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막을 제조하고, 이를 기체분리에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 막(membrane)에 기초한 기체분리는 그 중요성에 부응하여 급속도로 성장하는 분리기술로 각광받고 있다. 이러한 막을 이용한 기체분리는 전통적인 분리공정에 비하여 에너지 소비와 운전비용이 낮으면서도 높은 수준으로 공정상의 유용성을 제공하는 등 여러 가지 장점을 갖는다. 특히, 1980년대 이래로 유기고분자 막을 이용한 기초 연구가 많이 수행되었지만, 전통적인 고분자는 미세기공이 거의 없이 고분자 사슬 공간에 효율적인 패킹을 부여하는 일반적인 속성에 기인하여 상대적으로 낮은 물질 투과율을 보인다. 따라서 상기 전통적인 고분자 소재들을 기반으로 하는 기체분리막을 불소로 처리함으로써 기체투과도 또는 선택도를 향상시키고자 하는 다양한 시도가 있었으나, 선택도 등의 한계로 인하여 상용화에 이르지 못하는 못하였다(특허문헌 1, 2).

[3]

- [4] 또한, 최근에는 미세다공성 유기고분자로 알려진 높은 수준의 자유 부피를 갖는 고분자가 작은 기체분자에 대한 흡착능과 더불어 향상된 확산능 때문에 분리공정에서 가장 유력한 후보 중의 하나로 떠오르고 있다. 따라서 고분자 사슬 공간의 효율적인 패킹을 저지하는 비틀린 영역을 갖는 단단한 사다리 형태의 구조에 기초한 고유의 미세다공성 고분자가 상대적으로 높은 기체 투과도와 선택도를 나타낸다는 사실에 주목하여 기체분리막으로 응용할 수 있는 유기고분자를 개발하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[5]

- [6] 이러한 연구들 중에서 열적, 기계적, 화학적 특성이 우수한 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈이미다졸 또는 폴리벤즈티아졸 등 강성의 유리상 전방향족 유기고분자들을 기체분리막으로 응용하고자 하는 시도가 주목을 받고 있다. 그런데 이 유기고분자들은 대부분 일반적인 유기용매에 난용성이어서 간단하고 실용적인 용매 캐스팅법에 의하여 막을 제조하는데 어려움이 있었는데, 용매 캐스팅법으로 히드록시폴리이미드와 같은 전구체 막을 제조한 후, 열전환에 의하여 고분자 사슬 내 폴리벤즈옥사졸 등의 반복단위를 도입한 기체분리막이

개발되었으나, 상업화 관점에서 여전히 선택도가 만족스럽지 못하거나 그 분리대상도 특정 기체에 한정되어 있었다(특허문헌 3, 4).

[7]

[8] 그러므로 본 발명자 등은, 가교구조를 가지면서 고분자 사슬 내 폴리벤즈옥사졸 등의 반복단위가 도입된 열전환 고분자 막을 직접 불소화 시키되, 상기 막 내에 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포시킬 수 있으면, 종래 상용화된 기체분리막에 비하여 선택도가 현저하게 상승됨으로써 상업화도 가능할 것임에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[9]

[10] (선행기술문헌)

[11] (특허문헌)

[12] 특허문헌 1 미국등록특허공보 제4,657,564호

[13] 특허문헌 2 미국등록특허공보 제4,828,585호

[14] 특허문헌 3 한국등록특허공보 제10-0932765호

[15] 특허문헌 4 한국공개특허공보 제10-2006-0085845호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

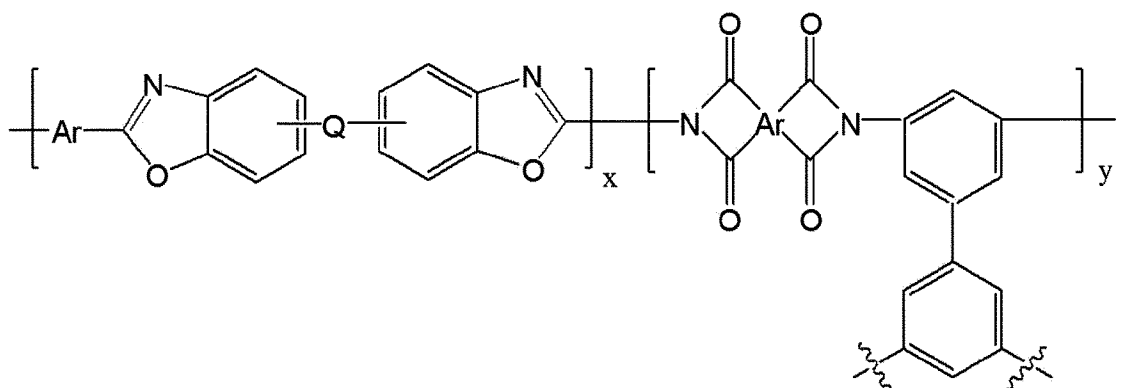
[16] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 선택도가 매우 높은, 가교구조의 열전환 고분자 막에 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어 3층 구조로 형성된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

[17] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 하기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 열전환 고분자 막이며,

[18] 상기 막은 표면으로부터 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어, 불소 중착층; 전이층; 및 열전환 고분자 기저층;으로 형성된 것을 특징으로 하는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막을 제공한다.

[19] [화학식1]



[20] (상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의

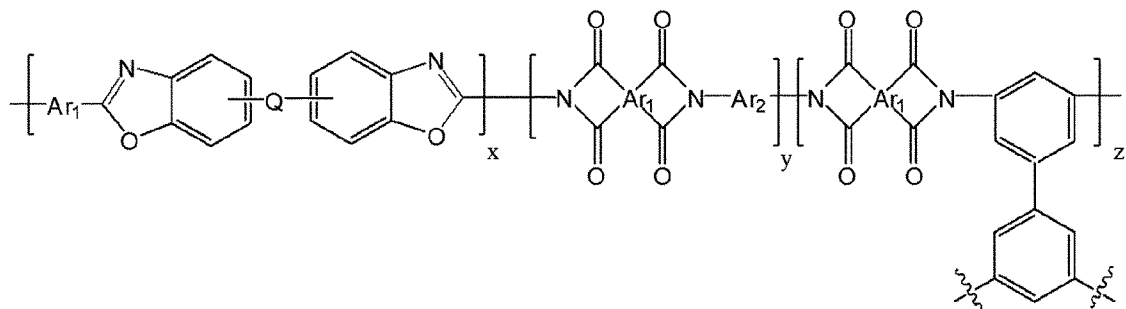
아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[21] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10),

C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

[22] x, y는 각각 반복단위 내 몰비로서 x 및 y는 모두 0보다 크고, x+y=1 이다

[23] [화학적식2]



[24] (상기 화학식 2에서, Ar₁은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[25] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

[26] Ar₂는 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[27] x, y, z는 각각 반복단위 내 몰비로서 x, y 및 z는 모두 0보다 크고, x+y+z=1 이다

[28] 상기 기체분리막은 평막, 중공사막 또는 나뉜형막인 것을 특징으로 한다.

[29] 상기 기체분리막은 He/N₂, He/CH₄, He/CO₂, He/H₂, H₂/CO₂, H₂/N₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄, O₂/N₂, 또는 N₂/CH₄ 혼합기체를 대상으로 하는 것을 특징으로 한다.

[30] 또한, 본 발명은 I) 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체를 합성하는 단계; II) 상기 공중합체를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 캐스팅하거나, 또는 상기 공중합체, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 도프용액을 방사하여 제막하는 단계; III) 상기 막의 열적 가교반응에 의하여 가교구조를

갖는 막을 얻는 단계; IV) 상기 가교구조의 막을 열전환 하는 단계; 및 V) 상기 가교구조의 열전환된 막을 직접 불소화하는 단계;를 포함하는 상기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법을 제공한다.

[31] 상기 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체는 산이무수물, 오르쏘-히드록시 디아민 및 공단량체로서 3,5-디아미노벤조산을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법에 의하여 합성하는 것을 특징으로 한다.

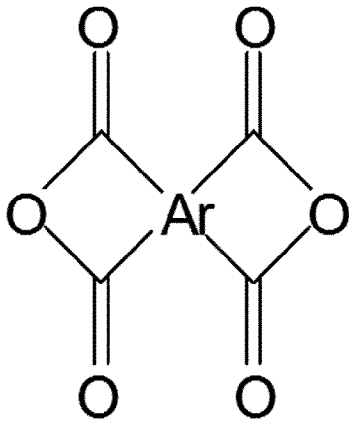
[32] 상기 공단량체로서 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민을 추가로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[33] 상기 산이무수물은 하기 <일반식 1> 또는 <일반식 2>로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[34]

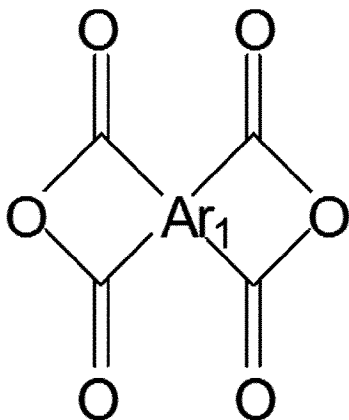
[35] <일반식 1>

[36]



[37] <일반식 2>

[38]

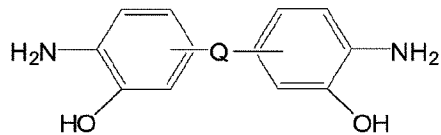


[39] (상기 <일반식 1>에서 Ar은 상기 <화학식 1>에서, 상기 <일반식 2>에서 Ar₁은 상기 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[40] 상기 오르쏘-히드록시 디아민은 하기 <일반식 3>으로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[41] <일반식 3>

[42]



[43] (상기 <일반식 3>에서 Q는 상기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[44] 상기 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민은 하기 <일반식 4>로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[45] <일반식 4>



[47] (상기 <일반식 4>에서 Ar_2 는 상기 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[48] 상기 공비 열 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 톨루엔 또는 자일렌을 첨가하고 교반하여 180~200°C에서 6~24시간 동안 이미드화 반응을 수행하는 것을 특징으로 한다.

[49] 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), γ -부티로락탐(GBL), 프로피온산(PA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[50] 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP)과 프로피온산(PA)의 혼합물(NMP : PA = 99:1~50:50 몰 %)인 것을 특징으로 한다.

[51] 상기 첨가제는 아세트산, 테트라히드로퓨란, 아세톤, 1,4-디옥산, 트리클로로에탄, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 2-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2-펜탄올, 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[52] 상기 고분자 용액은 그 농도가 10~30 중량%인 것을 특징으로 한다.

[53] 상기 도프용액은 상기 공중합체 10~30 중량%, 유기용매 20~80 중량% 및 첨가제 5~30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[54] 상기 도프용액은 점도가 1,000 내지 100,000 cp인 것을 특징으로 한다.

[55] 상기 열적 가교반응은 상기 (II) 단계에서 얻어진 막을 불활성 가스 분위기에서 1~20°C/min 승온속도로 250~350°C까지 승온한 후 0.1~6시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 한다.

[56] 상기 열전환은 상기 (III)단계에서 얻어진 가교구조의 막을 불활성 가스 분위기에서 1~20°C/min의 승온속도로 350~450°C까지 승온한 후 0.1~6시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 한다.

[57] 상기 V) 단계의 직접 불소화는 1 ppm 내지 1 부피%의 불소가스를 함유하는 혼합가스를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[58] 상기 혼합가스는 불소가스와 질소, 아르곤 또는 헬륨의 희석가스를 포함하는

것을 특징으로 한다.

- [59] 상기 직접 불소화는 1분~24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [60] 본 발명에 따라 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막은, 가교구조의 열전환 고분자 막에 표면으로부터 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어, 불소 증착층; 전이층; 및 열전환 고분자 기저층;으로 이루어진 3층 구조로 형성됨으로써, 종래 상용화된 기체분리막에 비하여 선택도가 현저하게 상승되며, 특히 작은 막면적으로도 천연가스 유정 등에서 헬륨을 높은 순도와 회수율로 분리할 수 있어 상업화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [61] 도 1은 본 발명의 실시예 8로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 절단면을 초점 이온 빔-주사전자현미경-에너지 분산 X-선 분석(FIB-SEM-EDX)을 통하여 확인한 이미지.
- [62] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 5 및 6으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 표면으로부터 최대 2 μ m까지 S 변수[S parameter, 부분자유부피(fractional free volume, FFV)에 비례하는 값] 변화를 도플러 확장 에너지 분석(DBES)을 통하여 비교예 2(PTFE 막)와 함께 나타낸 그래프[실시예 1(●), 실시예 2(■), 실시예 3(▲), 실시예 5(◆), 실시예 6(★), 비교예 2(◇)]
- [63] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3, 5 및 6으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 표면으로부터 최대 1 μ m까지 τ_3 (열전환 고분자의 모래시계형 기공분포에서 허리 부분의 기공크기에 비례하는 값) 및 기공의 반경 변화를 저속선 양전자 소멸 분석(SB-PALS)을 통하여 비교예 1과 함께 나타낸 그래프[실시예 1(●), 실시예 2(■), 실시예 3(▲), 실시예 5(◆), 실시예 6(★), 비교예 1(◇)]
- [64] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 천연가스 분리성능(He/CH₄, H₂/CH₄)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 도시한 그래프.
- [65] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 천연가스 분리성능(N₂/CH₄, CO₂/CH₄)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 도시한 그래프.
- [66] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 공기 분리성능(O₂/N₂)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 도시한 그래프.
- [67] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환

고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 수소 분리성능(H_2/CO_2 , H_2/N_2)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 도시한 그래프.

[68] 도 8은 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(a) 및 비교예 3으로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(b)의 내부 모폴로지를 확대 촬영한 주사전자현미경(SEM) 이미지.

[69] 도 9는 본 발명의 실시예 15로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(a) 및 비교예 4로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(b)을 전자 프로브 X-선 마이크로분석기(Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA)로 촬영한 이미지.

[70] 도 10은 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막의 표면으로부터 최대 $1\mu m$ 까지 S 변수[S parameter, 부분자유부피(fractional free volume, FFV)에 비례하는 값] 변화를 도플러 확장 에너지 분석(DBES)을 통하여 비교예 2와 함께 나타낸 그래프.

[71] 도 11은 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막의 표면으로부터 최대 $1\mu m$ 까지 τ_3 (열전환 고분자의 모래시계형 기공분포에서 허리 부분의 기공크기에 비례하는 값) 및 기공의 반경 변화를 저속선 양전자 소멸 분석(SB-PALS)을 통하여 비교예 2와 함께 나타낸 그래프.

[72] 도 12는 본 발명의 실시예 16 및 비교예 3으로부터 제조된 중공사막을 사용하여 혼합기체(1%헬륨/99%메탄) 피드에서 스테이지-컷(stage-cut)에 따른 permeate의 회수율 및 순도를 나타낸 그래프[실시예 16: 붉은 선, 비교예 3: 검은 선]

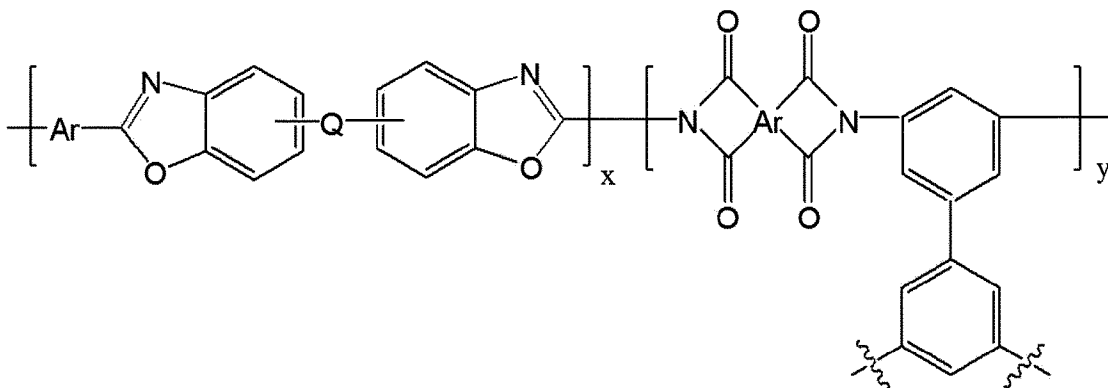
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[73] 이하에서는 본 발명에 따른 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막 및 그 제조방법에 관하여 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[74] 먼저, 본 발명에서는 하기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 열전환 고분자 막이며, 상기 막은 표면으로부터 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어, 불소 증착층; 전이층; 및 열전환 고분자 기저층;으로 형성된 것을 특징으로 하는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막을 제공한다.

[75] <화학식 1>

[76]



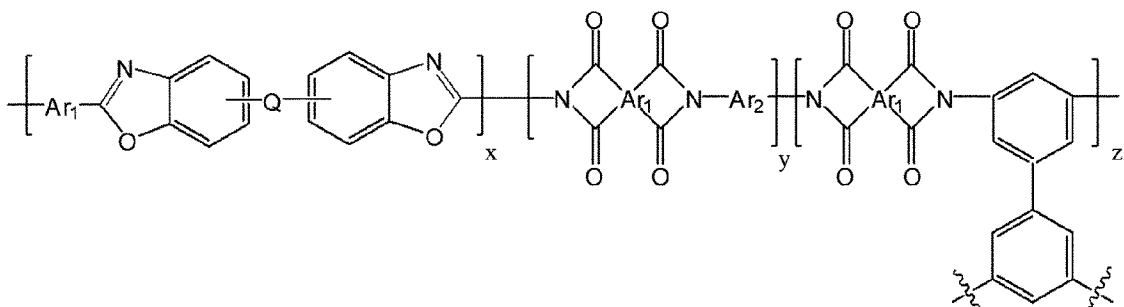
[77] (상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[78] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

[79] x, y는 각각 반복단위 내 몰비로서 x 및 y는 모두 0보다 크고, x+y=1 이다)

[80] <화학식 2>

[81]



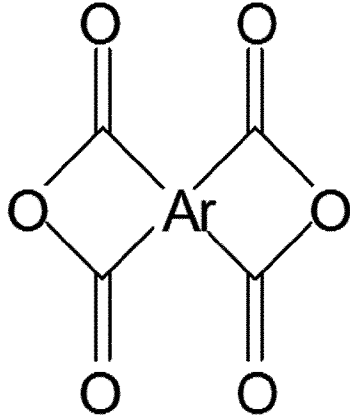
[82] (상기 화학식 2에서, Ar₁은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

[83] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

[84] Ar₂는 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)

- q ($1 \leq q \leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 $CO-NH$ 로 연결되어 있고,
- [85] x, y, z 는 각각 반복단위 내 물비로서 x, y 및 z 는 모두 0보다 크고, $x+y+z=1$ 이다)
- [86] 또한, 본 발명에 따른 상기 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 형태는 평막일 수 있고, 중공사막 또는 나권형막일 수도 있다. 실제로, 본 발명에서는 후술하는 실시예에 개시되는 바와 같이 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막으로서 평막 및 중공사막을 모두 제조하였다.
- [87] 본 발명에서 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막은 다양한 기체를 분리대상으로 할 수 있으며, 특히 He/N_2 , He/CH_4 , He/CO_2 , He/H_2 , H_2/CO_2 , H_2/N_2 , H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , 또는 N_2/CH_4 혼합기체를 분리대상으로 한다.
- [88] 상기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 열전환 고분자 막으로서 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체는, 산이무수물과 오르쏘-히드록시 디아민을 반응시켜 얻은 폴리아믹산을 이미드화 시킴으로써 제조되는 오르쏘-히드록시 폴리아미드의 합성을 기본으로 한다. 게다가 상기 <화학식 1>의 y 측 또는 <화학식 2>의 z 측 구조단위에서 보는 것처럼 열적 가교반응에 의하여 가교구조를 형성하기 위해서는 카르복실산과 같은 작용기를 갖는 디아민 화합물로부터 유래한 폴리아미드 공중합체의 구조를 가져야 한다. 또한, 열전환 과정에서 방향족 이미드 연결고리의 오르쏘-히드록시기가 이미드 고리의 카르보닐기를 공격하여 카르복시-벤즈옥사졸 구조의 중간체를 형성한 후, 이어지는 열처리에 의하여 탈카르복시화(decarboxylation)함으로써 폴리벤즈옥사졸 구조로 전환되는 것이다.
- [89]
- [90] 즉, 본 발명에서는 I) 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체를 합성하는 단계; II) 상기 공중합체를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 캐스팅하거나, 또는 상기 공중합체, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 도프용액을 방사하여 제막하는 단계; III) 상기 막의 열적 가교반응에 의하여 가교구조를 갖는 막을 얻는 단계; IV) 상기 가교구조의 막을 열전환 하는 단계; 및 V) 상기 가교구조의 열전환된 막을 직접 불소화하는 단계;를 포함하는 상기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법을 제공한다.
- [91] 통상 폴리아미드를 합성하기 위해서는 먼저 산이무수물과 디아민을 반응시켜 폴리아믹산을 얻어야 하는바, 본 발명에서도 산이무수물로서 하기 <일반식 1> 또는 <일반식 2>로 표시되는 화합물을 사용한다.
- [92] <일반식 1>

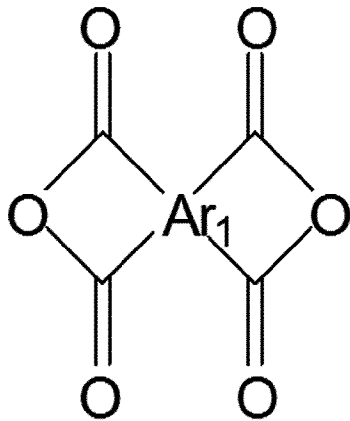
[93]



[94]

<일반식 2>

[95]



[96] (상기 <일반식 1>에서 Ar은 상기 <화학식 1>에서, 상기 <일반식 2>에서 Ar₁은 상기 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

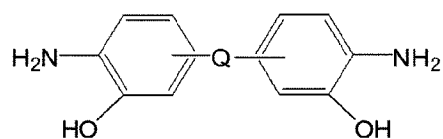
[97] 폴리아미드를 합성하기 위한 단량체로서 산이무수물은 상기 <일반식 1> 또는 <일반식 2>에서 정의한 바와 같은 것이라면 어느 것이든지 제한 없이 사용할 수 있으나, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴프탈산이무수물(6FDA) 또는 4,4'-옥시디프탈산무수물(ODPA)을 사용하는 것이 바람직하다.

[98] 또한, 본 발명에서는 궁극적으로 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합체 구조를 갖는 것이므로, 오르쏘-히드록시 폴리아미드를 열전환하여 폴리벤즈옥사졸 단위를 도입할 수 있음에 착안하여 오르쏘-히드록시 폴리아미드를 합성하고자 오르쏘-히드록시 디아민으로서는 하기 <일반식 3>으로 표시되는 화합물을 사용한다.

[99]

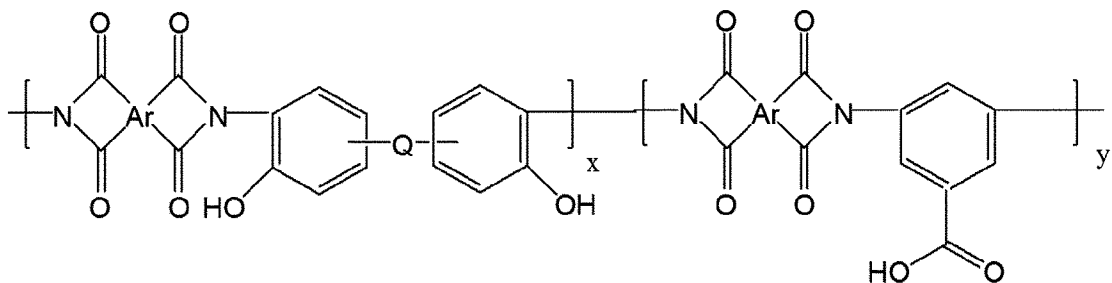
<일반식 3>

[100]



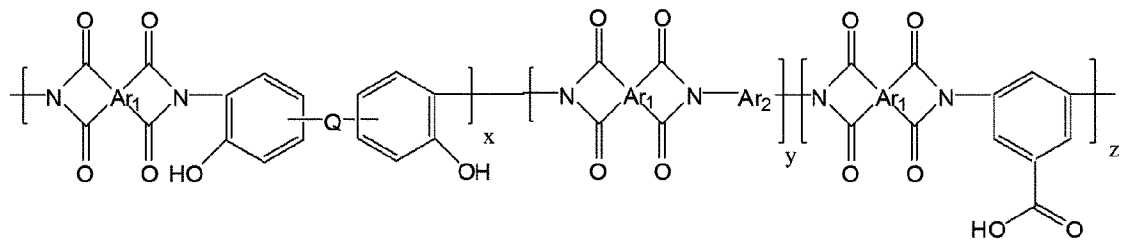
[101] (상기 <일반식 3>에서 Q는 상기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

- [102] 오르쏘-히드록시 디아민으로서는 상기 <일반식 3>에서 정의한 바와 같은 것이라면 어느 것이든지 제한 없이 사용할 수 있으나, 반응이 용이한 3,3-디히드록시벤지딘(HAB) 또는 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(APAF)을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [103] 또한, 본 발명에서는 공단량체로서 3, 5-디아미노벤조산을, 또는 하기 <일반식 4>로 표시되는 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민과 3, 5-디아미노벤조산을 함께 사용하여 상기 <일반식 1> 또는 <일반식 2>의 산이무수물 및 <일반식 3>의 오르쏘-히드록시 디아민과 반응시킴으로써 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체를 합성할 수 있다.
- [104] <일반식 4>
- [105]
$$\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}_2-\text{NH}_2$$
- [106] (상기 <일반식 4>에서 Ar_2 는 상기 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)
- [107] 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민으로서는 상기 <일반식 4>에서 정의한 바와 같은 것이라면 어느 것이든지 제한 없이 사용할 수 있으나, 저가의 것일수록 대량생산시 전체 공정의 비용이 줄어들어 바람직하며, 2,4,6-트리메틸-페닐렌디아민(DAM)을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.
- [108] 즉, <일반식 1>의 산이무수물, <일반식 3>의 오르쏘-히드록시 디아민 및 3, 5-디아미노벤조산을, 또는 <일반식 2>의 산이무수물, <일반식 3>의 오르쏘-히드록시 디아민, <일반식 4>의 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민 및 3, 5-디아미노벤조산을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 유기용매에 용해 및 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법(azeotropic thermal imidization)에 의하여 하기 <화학식 3> 또는 <화학식 4>로 표시되는 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체를 합성한다.
- [109] [화학식3]



- [110] (상기 <화학식 3>에서 Ar, Q, x 및 y는 상기 <화학식 1>에서 정의한 바와 같다)

[111] [화학식4]



[112] (상기 <화학식 4>에서 Ar₁, Q, Ar₂, x, y 및 z는 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[113] 이때, 공비 열 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 톨루엔 또는 자일렌을 첨가하고 교반하여 180~200°C에서 6~24시간 동안 이미드화 반응을 수행하게 되는데, 이 동안에 이미드 고리가 생성되면서 방출된 물은 톨루엔 또는 자일렌의 공비혼합물로서 분리된다.

[114] 이어서, 상기 합성된 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 캐스팅하거나, 또는 상기 공중합체, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 도프용액을 방사하여 제막함으로써 평막 또는 중공사막 형태의 막을 얻을 수 있다.

[115] 이때, 상기 유기용매로서는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), γ-부티로락탐(GBL), 프로피온산(PA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있으며, N-메틸피롤리돈(NMP)을 더욱 바람직하게 사용한다.

[116] 특히, 상기 유기용매로서 N-메틸피롤리돈(NMP)과 프로피온산(PA)의 혼합물(NMP : PA = 99:1~50:50 몰 %)을 사용한 도프용액을 방사하여 중공사를 형성하는 경우에는, N-메틸피롤리돈(NMP)과 프로피온산(PA)의 혼합물이 루이스 산-염기 복합체를 이루어 팽윤효과에 의해 중공사 형성시 선택층의 자유부피를 증가시킬 수 있어 바람직하다.

[117] 아울러 상기 도프용액을 구성하는 첨가제로서는 아세트산, 테트라히드로퓨란, 아세톤, 1,4-디옥산, 트리클로로에탄, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 2-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2-펜탄올, 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥시드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하고, 특히 에틸렌글리콜은 중공사막 표면의 결함 발생을 억제하는 성질이 뛰어나 더욱 바람직하다.

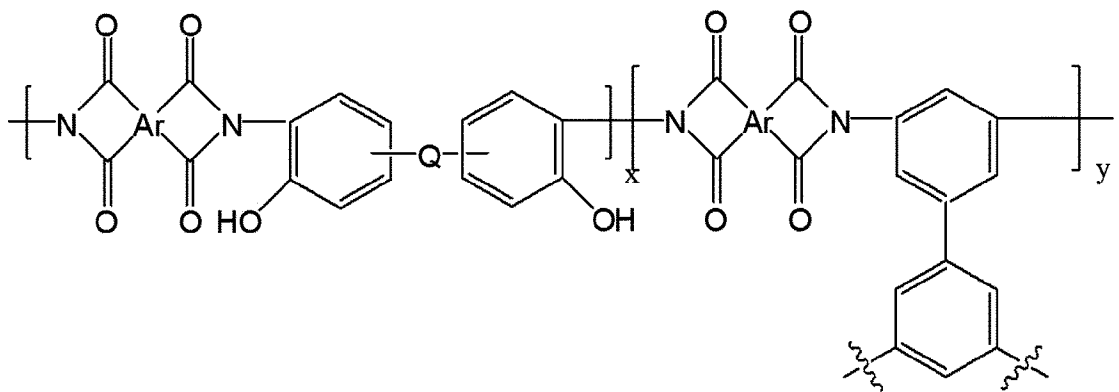
[118] 또한, 상기 고분자 용액은 그 농도가 10~30 중량%인 것이 바람직한데, 고분자 용액의 농도가 10 중량% 미만이면, 그로부터 제조되는 막의 기계적 강도가 떨어질 수 있고, 고분자 용액의 농도가 30 중량%를 초과하면 점도가 너무 높아 결함없는 균일한 막을 얻기가 어렵다.

[119] 한편, 상기 도프용액의 조성으로는 상기 <화학식 3> 또는 <화학식 4>로

표시되는 폴리이미드 공중합체 10~30 중량%, 상술한 유기용매 20~80 중량% 및 상술한 첨가제 5~30 중량%를 포함하는 것이 바람직한데, 상기 폴리이미드 공중합체의 함량이 10 중량% 미만이면 도프용액의 점도가 낮아 중공사막의 기공 크기가 증가함으로써 선택도가 떨어질 수 있고, 그 함량이 30 중량%를 초과하면 균일한 상의 도프용액을 얻기 어려울 수 있으므로, 도프용액 중의 폴리이미드 공중합체의 함량은 10~30 중량%로 조절하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 상기 도프용액은 점도가 1,000 내지 100,000 cp인 것을 사용하여야 중공사막을 제조하기 용이하고, 제조된 중공사막의 기계적 물성도 양호하다.

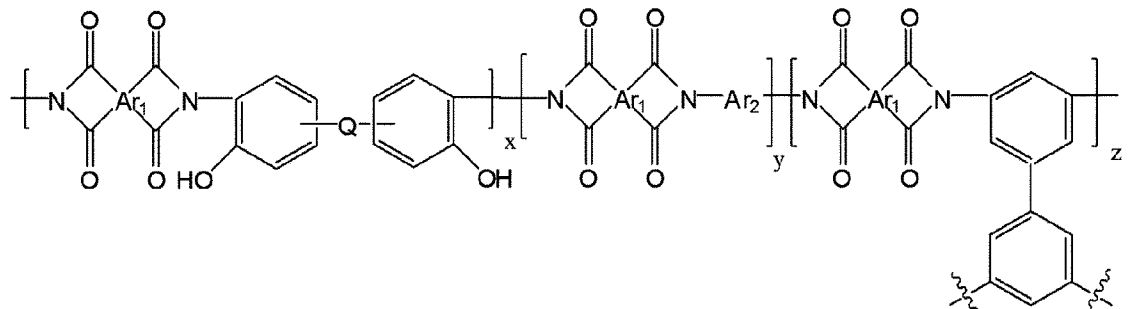
[120] 다음으로, 상기 (II) 단계에서 얻어진 막의 열적 가교반응에 의하여 하기 <화학식 5> 또는 <화학식 6>으로 표시되는 가교구조의 막을 얻는다.

[121] <화학식 5>



[122] (상기 <화학식 5>에서 Ar, Q, x 및 y는 상기 <화학식 1>에서 정의한 바와 같다)

[123] <화학식 6>



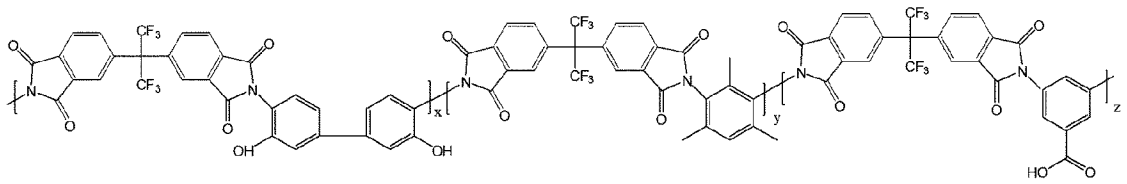
[124] (상기 <화학식 6>에서 Ar₁, Q, Ar₂, x, y 및 z는 상기 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[125] 상기 열적 가교반응은 상기 (II) 단계에서 얻어진 막을 불활성 가스 분위기에서 1~20°C/min 승온속도로 250~350°C까지 승온한 후 0.1~6시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행된다.

[126] 이어서, 상기 (III) 단계에서 얻어진 가교구조의 막을 불활성 가스 분위기에서 1~20°C/min의 승온속도로 350~450°C까지 승온한 후 0.1~6시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 열전환 하여 상기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 열전환 고분자 막을 얻는다.

- [127] 마지막으로, 본 발명의 핵심적인 기술적 특징의 하나로서 상기 가교구조의 열전환 고분자 막을 직접 불소화하여 목적물인 불소화 열전환 고분자 기체분리막을 제조한다.
- [128] 상기 직접 불소화 공정에서 고농도의 불소가스를 가교구조의 열전환 고분자막에 직접 주입하면 고분자막에 손상이 생길 수 있으므로, 불소가스에 희석가스를 혼합한 혼합가스를 사용하는데, 상기 희석가스로서는 직접 불소화 공정에서 부반응이 생기지 않도록 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 가스를 바람직하게 사용한다.
- [129] 따라서 상기 직접 불소화 공정은 1 ppm 내지 1 부피%의 불소가스를 함유하는 혼합가스를 이용하여 1분~24시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 직접 불소화 공정의 온도 및 압력은 특별히 한정하지 않으나, 불소의 높은 반응성과 경제성을 고려하면, 상온 및 상압에서 수행하는 것으로 충분하다.
- [130] 본 발명에 따른 직접 불소화 공정에 의하여 가교구조를 갖는 열전환 고분자막의 고분자 사슬과 불소 원자의 직접적인 상호작용이 생김에 따라, 상기 막의 표면으로부터 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어, 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막은 불소 증착층, 전이층 및 열전환 고분자 기저층으로 형성되고 그 기공이 제어됨으로써, 종래 상용화된 기체분리막에 비하여 선택도가 현저하게 상승될 수 있다. 이하에서는 본 발명에 따른 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막을 제조하기 위한 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.
- [131]
- [132] [실시예 1] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(평막)의 제조
- [133] <카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체의 합성>
- [134] 3,3-디히드록시벤지딘(HAB) 5.0 mmol, 2,4,6-트리메틸-페닐렌디아민(DAM) 4.5 mmol 및 3,5-디아미노벤조산(DABA) 0.5 mmol을 무수 NMP 10ml에 용해시켜 0°C로 냉각하고, 여기에 무수 NMP 10ml에 용해시킨 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴프탈산이무수물(6FDA) 10 mmol을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 0°C에서 15분 교반한 다음 상온으로 승온하여 밤새 방치한 후, 폴리아믹산 점성 용액을 얻었다. 이어서 폴리아믹산 용액에 오르쏘-자일렌 20ml를 첨가한 후 강력하게 교반 및 가열하여 180°C에서 6시간 이미드화를 수행하였다. 이 과정에서 이미드 고리의 생성에 의해 방출된 물은 자일렌 공비혼합물로서 분리되었다. 이렇게 얻어진 갈색 용액을 상온으로 냉각, 증류수에 침적, 온수로 수회 세척 및 120°C의 컨벡션 오븐에서 12시간 건조하는 일련의 과정을 거쳐 하기 화학식 7로 표시되는 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체를 합성하였다.

[135] [화학식7]



[136] 상기 <화학식 7>에서 x, y, z 는 반복단위 내 몰비로서 $x=0.5, y=0.45, z=0.05$ 이다. 상기 <화학식 7>로 표시되는 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체가 합성되었음을 다음과 같이 FT-IR 데이터로 확인하였다. $\nu(\text{O-H})$ at 3460 cm^{-1} , (C-H) at 2920 and 2980 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ at 1784 and 1725 cm^{-1} , Ar (C-C) at 1619 and 1573 cm^{-1} , imide $\nu(\text{C-N})$ at 1359 cm^{-1} , (C-F) at $1295\text{-}1140 \text{ cm}^{-1}$, imide (C-N-C) at 1099 cm^{-1} .

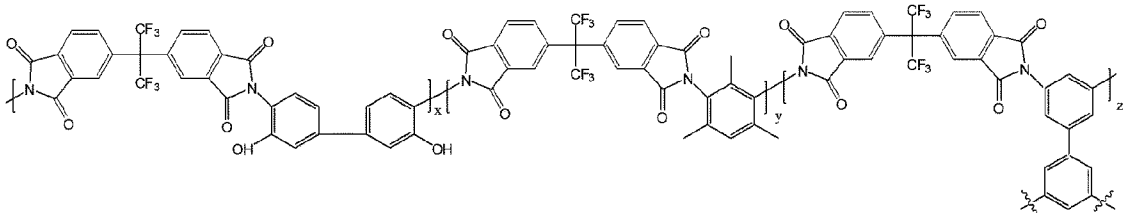
[137] <카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체의 제막>

[138] 상기 합성된 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체를 NMP에 용해시켜 15 중량%의 고분자 용액을 준비하고 유리판에 캐스팅한 후, 80°C 진공오븐에서 건조하여 평막으로 제막하였다.

[139] <열적 가교반응>

[140] 상기 제막된 평막을 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 300°C 까지 승온한 후, 300°C 에서 1시간 동안 등온 상태를 유지하여 하기 <화학식 8>로 표시되는 가교구조의 막을 얻었다.

[141] [화학식8]

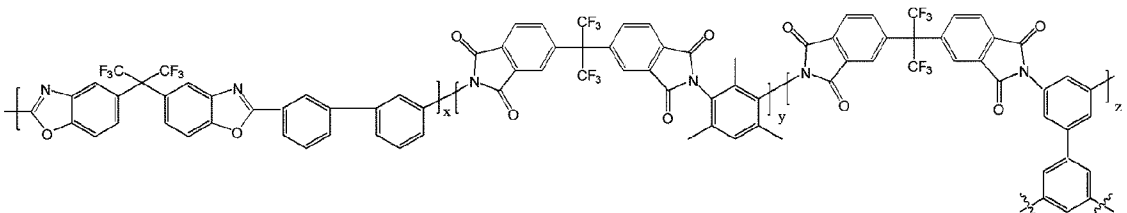


[142] 상기 <화학식 8>에서 x, y, z 는 상기 <화학식 7>에서 정한 값과 같다.

[143] <열전환>

[144] 상기 열적 가교반응에 의하여 얻어진 가교구조의 막을 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 425°C 까지 승온한 후, 425°C 에서 0.5시간 동안 등온 상태를 유지하여 하기 <화학식 9>로 표시되는 가교구조의 열전환 고분자 막을 얻었다.

[145] [화학식9]



[146] 상기 <화학식 9>에서 x, y, z 는 상기 <화학식 7>에서 정한 값과 같다.

[147] <직접 불소화 공정>

[148] 상기 <화학식 9>로 표시되는 가교구조의 열전환 고분자 막을 불소화 반응이 일어나는 오븐 안에 넣어 고정시킨 후 25°C, 1기압 조건하에서, 불소가스가 500 ppm의 농도를 갖는 고순도의 질소가스로 희석된 혼합가스를 30분 동안 주입하여 직접 불소화함으로써 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막을 제조하였다.

[149]

[150] [실시예 2 내지 7] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(평막)의 제조

[151] 직접 불소화 공정 시간을 각각 60분, 90분, 120분, 150분, 300분, 500분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막을 제조하였다.

[152]

[153] [실시예 8] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(평막)의 제조

[154] 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체를 합성함에 있어서 산이무수물로서 4,4'-옥시디프탈산무수물(ODPA)을 사용하고, 직접 불소화 공정을 300분 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막을 제조하였다.

[155]

[156] [비교예 1] 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(평막)의 제조

[157] 직접 불소화 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 가교구조의 열전환 고분자 막을 제조하였다.

[158]

[159] [비교예 2] 테플론(PTFE) 막

[160] 상용화된 테플론(Teflon, PTFE) 평막을 구입하여 비교 대상으로 하였다.

[161]

[162] [실시예 9] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(중공사막)의 제조

[163] <카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체의 합성>

[164] 상기 실시예 1에 개시한 것과 동일하게 상기 <화학식 7>로 표시되는 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체를 합성하였다.

[165] <카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체의 제막>

[166] 상기 합성된 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리아미드 공중합체 25 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)과 프로피온산(PA)의 혼합물(NMP : PA = 50:50 물 %) 65 중량%에 부가하고, 첨가제로서 에틸렌글리콜 10 중량%를 혼합한 후 35°C에서 12시간 동안 교반하여 균일한 도프용액을 얻었다. 상기 도프용액 내의 기포를 12시간 동안 상온 및 감압 하에서 제거한 후 금속필터(공경 60 μ m)를 이용하여 이물질을 제거하였다. 다음으로, 상기 도프용액을 보어용액과 함께 이중 방사노즐로 공급 및 토출하는데, 이때 기어펌프를 거쳐 나오는 도프용액 파이프라인 및 노즐의 온도는 60°C로 유지하였고, 도프용액의 토출유량은 1.0

ml/min로, 에어 캡은 5 cm로 설정하였으며, 보어용액(내부응고제)은 물을 사용하였다. 방사노즐로부터 토출된 도프용액은 80°C의 물이 채워진 응고조(제1 배스) 내로 자연방사하여 상전이가 일어나도록 하였다. 이어서 상전이가 완료된 중공사를 40°C의 물이 채워진 세척조(제2 배스 내지 제4 배스)에서 잔류용매를 충분히 제거한 후 15 m/min 속도로 권취하였다. 상기 권취한 중공사는 35°C의 물이 채워진 세정조에서 3일 동안 잔류용매를 완전히 제거한 후 에탄올로 1시간 동안 추가 세정한 다음 상온에서 24시간 자연건조하여 중공사막을 제조하였다.

[167] <열적 가교반응>

[168] 상기 제막된 중공사막의 열적 가교반응을 실시예 1에 개시한 것과 동일한 방법으로 수행하여 가교구조를 갖는 중공사막을 얻었다.

[169] <열전환>

[170] 상기 가교구조를 갖는 중공사막의 열전환을 실시예 1에 개시한 것과 동일한 방법으로 수행하여 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 얻었다.

[171] <직접 불소화 공정>

[172] 상기 가교구조의 열전환 고분자 중공사막의 직접 불소화 공정 조건은 실시예 1에 개시한 것과 동일하게 따르되, 직접 불소화 공정 시간을 3분 동안 수행하여 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 제조하였다.

[173]

[174] [실시예 10 내지 14] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(중공사막)의 제조

[175] 직접 불소화 공정 시간을 각각 5분, 7분, 15분, 30분, 45분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 과정을 거쳐 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 제조하였다.

[176]

[177] [실시예 15] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(중공사막)의 제조

[178] 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체를 합성함에 있어서 산이무수물로서 4,4'-옥시디프탈산무수물(ODPA)을 사용하고, 직접 불소화 공정을 300분 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 과정을 거쳐 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 제조하였다.

[179]

[180] [실시예 16] 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(중공사막)의 제조

[181] 직접 불소화 공정 시간을 1분으로 한정된 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 과정을 거쳐 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 제조하였다.

[182]

[183] [비교예 3] 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(중공사막)의 제조

[184] 직접 불소화 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 제조하였다.

[185]

[186] [비교예 4] 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막(중공사막)의 제조

[187] 직접 불소화 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 가교구조의 열전환 고분자 중공사막을 제조하였다.

[188]

[189] 하기 표 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예에 따른 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 기계적 물성을 나타내었다. 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 7로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막은 직접 불소화 공정 시간이 500분임에도 불구하고, 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막에 비하여 인장강도, 신장률 및 탄성률 등의 물성 값에 큰 변화가 없는 것으로 보아, 직접 불소화 공정을 거친 이후에도 가교구조의 열전환 고분자 막은 결함 없이 기계적 성질을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[190] [표1]

샘플	막 두께(μm)	인장강도(Mpa)	신장률(%)	탄성률(Mpa)
실시예 1	59 $\pm$ 4.2	99 $\pm$ 4.1	21 $\pm$ 1.8	644 $\pm$ 32.9
실시예 2	58 $\pm$ 1.2	100 $\pm$ 1.8	23 $\pm$ 1.0	664 $\pm$ 30.3
실시예 3	61 $\pm$ 6.8	107 $\pm$ 6.4	23 $\pm$ 3.5	684 $\pm$ 9.3
실시예 6	65 $\pm$ 2.9	95 $\pm$ 4.5	20 $\pm$ 1.7	644 $\pm$ 12.3
실시예 7	57 $\pm$ 3.7	100 $\pm$ 4.9	21 $\pm$ 2.2	662 $\pm$ 42.7
비교예 1	55 $\pm$ 2.4	101 $\pm$ 5.9	23 $\pm$ 1.3	661 $\pm$ 31.4

[191] 또한, 본 발명에 따른 직접 불소화 작용을 시각적으로 확인하기 위하여 고분자 반복단위 내에 불소 원자를 함유하지 않는 가교구조의 열전환 고분자를 대상으로 측정하였는바, 도 1에는 본 발명의 실시예 8로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 절단면을 초점 이온 빔-주사전자현미경-에너지 분산 X-선 분석(FIB-SEM-EDX)을 통하여 확인한 이미지를 나타내었다.

[192] 도 1에서 보는 바와 같이, 초록색 점들은 기공을 통해 침투하여 치환된 불소 라디칼로서 막의 표면으로부터 최대 깊이 1 μm 까지 침투하되, 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어 불소 증착층, 전이층 및 열전환 고분자 기저층의 3층 구조로 형성됨을 확인할 수 있었다.

[193]

[194] 또한, 도 2에는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 5 및 6으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 표면으로부터 최대 2 μm 까지 S 변수[S parameter, 부분자유부피(fractional free volume, FFV)에 비례하는 값] 변화를 도플러 확장 에너지 분석(DBES)을 통하여 비교예 2(PTFE 막)와 함께 그래프로 나타내었다[실시예 1(●), 실시예 2(■), 실시예 3(▲), 실시예 5(◆), 실시예 6(★),

비교예 2(◇)].

- [195] 도 2에 나타낸 S 변수의 변화 경향으로부터 도 1에서 살펴 본 불소 증착층, 전이층 및 열전환 고분자 기저층의 3층 구조로 형성된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 구조를 거듭 확인할 수 있었다. 즉, 각 층에서 S 변수의 감소 정도는 직접 불소화 공정 시간이 길어질수록 커지고 열전환 고분자 기저층은 거의 유사하므로, 직접 불소화 공정 시간이 길어지면 표면으로부터 서로 다른 2개의 층 각각의 깊이는 증가하는데, 이는 곧 직접 불소화 공정 시간이 길어질수록 불소가 막 내부로 깊게 침투한다는 의미를 내포하는 것이다.
- [196]
- [197] 아울러 도 3에는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 5 및 6으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 표면으로부터 최대 1 μ m까지 τ_3 (열전환 고분자의 모래시계형 기공분포에서 허리 부분의 기공크기에 비례하는 값) 및 기공의 반경 변화를 저속선 양전자 소멸 분석(SB-PALS)을 통하여 비교예 1과 함께 그래프로 나타내었다[실시예 1(●), 실시예 2(■), 실시예 3(▲), 실시예 5(◆), 실시예 6(★), 비교예 1(◇)].
- [198] 도 3으로부터는 도 1, 2를 통하여 확인한 불소 증착층, 전이층 및 열전환 고분자 기저층 각각에서 기공 분포가 연속적으로 다양해지는 것을 자세히 알 수 있다. 즉, 최소점까지는 불소 증착층으로 표면에서부터 불소가 위로 갈수록 듬성듬성 쌓이기 때문에 기공분포가 위로 갈수록 커지고, 막의 기공을 따라 투과된 불소는 표면에서부터 농도 구배가 생기도록 치환되므로 전이층에서는 깊어질수록 열전환 고분자 기저층과 비슷한 거동을 보이며, 이는 직접 불소화 공정 시간이 길어질수록 더욱 분명해진다.
- [199]
- [200] 한편, 도 4에는 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 천연가스 분리성능(He/CH₄, H₂/CH₄)을, 도 5에는 또 다른 천연가스 분리성능(N₂/CH₄, CO₂/CH₄)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 각각 그래프로 나타내었다. 도 4 및 도 5로부터 도 1 내지 3에서 확인한 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 다양한 기공 분포가 천연가스 분리성능 개선에 미치는 영향을 불소화 공정 시간에 따라 자세히 확인할 수 있다. 우선, 불소화 공정 이후에 가교구조의 열전환 고분자 막은 미불소화 막 대비 확연한 분리성능을 나타내는데, 불소화 공정 시간에 관계없이 모두 2008년 Robeson 성능한계선을 상회하거나 또는 근접해 있음을 확인할 수 있다. 특히 30분 처리된 실시예 1의 성능이 가장 우수한 천연가스 분리성능을 보임을 확인할 수 있다.
- [201]
- [202] 또한, 도 6에는 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환

고분자 막의 공기 분리성능(O_2/N_2)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 그래프로 나타내었다. 도 6 역시 도 4 및 도 5에서 확인한 분리성능 개선과 불소화 공정 시간에 따른 영향이 일치함을 확인할 수 있다.

[203]

[204] 또한, 도 7에는 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 막 및 비교예 1로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 막의 수소 분리성능(H_2/CO_2 , H_2/N_2)을 2008년 Robeson 성능한계선(2008 Robeson upper bounds)과 함께 그래프로 나타내었다. 도 7 역시 도 4 내지 6에서 확인한 분리성능 개선과 불소화 공정 시간에 따른 영향이 일치함을 확인할 수 있다.

[205]

[206] 또한, 도 8에는 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(a) 및 비교예 3으로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(b)의 내부 모폴로지를 확대촬영한 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타내었다. 도 8에서 보는 바와 같이, 직접 불소화 공정을 수행함으로써 유효선택층이 300nm 정도 두꺼워지는 것을 확인할 수 있다.

[207]

[208] 또한, 도 9에는 본 발명의 실시예 15로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(a) 및 비교예 4로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(b)을 전자 프로브 X-선 마이크로분석기(Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA)로 촬영한 이미지를 나타내었다. 도 9(a)의 화살표로 표시한 부분에서처럼 내부 주변에 불소가 치환된 부분이 두드러진 것을 확인하였다.

[209]

[210] 또한, 도 10에는 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막의 표면으로부터 최대 $1\mu m$ 까지 S 변수[S parameter, 부분자유부피(fractional free volume, FFV)에 비례하는 값] 변화를 도플러 확장 에너지 분석(DBES)을 통하여 비교예 2와 함께, 그리고 도 11에는 본 발명의 실시예 13으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막의 표면으로부터 최대 $1\mu m$ 까지 τ_3 (열전환 고분자의 모래시계형 기공분포에서 허리 부분의 기공크기에 비례하는 값) 및 기공의 반경 변화를 저속선 양전자 소멸 분석(SB-PALS)을 통하여 비교예 2와 함께 그래프로 나타내었는바, 중공사막의 형태로 제작된 경우에도 상술한 평막 형태의 것처럼 불소 원자가 막의 표면으로부터 농도 구배를 갖도록 분포되어 불소 증착층, 전이층 및 열전환 고분자 기저층의 3층 구조로 형성됨으로써 동일한 경향을 나타냄을 확인하였다.

[211]

[212] 또한, 본 발명으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막의 기체분리 성능을 확인하기 위하여 다양한 기체의 투과율 및 선택도를 측정한다.

결과를 표 2 및 3에 각각 나타내었다.

[213] [표2]

구분	기체 투과율 (GPU) ^a					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
실시예 9	402	299	31	6.0	3.3	155
실시예 10	403	260	20	3.7	1.3	95
실시예 11	338	252	27	6.4	4.3	125
실시예 12	410	280	27	6.1	3.5	136
실시예 13	463	270	27	7.0	4.0	106
실시예 14	394	228	21	5.0	3.0	81
비교예 3	665	944	196	51	37	830

[214] ^a 1 GPU= 10⁻⁶ cm³(STP)/(s cm² cmHg)

[215] [표3]

구분	선택도 ^b							
	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	He/H ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄ 4	O ₂ /N ₂	N ₂ /CH ₄
실시예 9	67	122	2.59	1.34	1.93	47	5.19	1.83
실시예 10	112	300	4.25	1.55	2.73	71	5.49	2.68
실시예 11	53	78	2.70	1.34	2.01	29	4.23	1.49
실시예 12	67	115	3.02	1.46	2.07	38	4.53	1.71
실시예 13	65	105	4.39	1.71	2.56	24	3.83	1.61
실시예 14	82	140	4.88	1.73	2.83	29	4.33	1.71
비교예 3	13	18	0.80	0.70	1.14	23	3.80	1.40

[216] ^b 선택도는 두 기체의 투과율의 비

[217] 상기 표 2 및 3에서 보는 바와 같이, 본 발명으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막은 비교예 3으로부터 제조된 미불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막에 비하여 선택도가 현저하게 상승된 것을 알 수 있으며,

특히 실시예 10(직접 불소화 공정 시간이 5분)의 경우에는 다양한 기체에 대하여 우수한 분리성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

[218]

[219] 또한, 직접 불소화 공정 시간을 최소화한 경우의 기체분리성능도 확인하기 위하여, 실시예 16으로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(직접 불소화 공정 시간 1분)과 실시예 9로부터 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 중공사막(직접 불소화 공정 시간 3분)의 기체분리성능을 하기 표 4 및 5에 비교하여 나타내었다.

[220] [표4]

구분	기체 투과율 (GPU) ^a					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
실시예 9	402	299	31	6.0	3.3	155
실시예 16	678	487	25	3.27	0.85	110

[221] ^a 1 GPU= 10⁻⁶ cm³(STP)/(s cm² cmHg)

[222] [표5]

구분	선택도 ^b							
	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	He/H ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	N ₂ /CH ₄
실시예 9	67	122	2.59	1.34	1.93	47	5.19	1.83
실시예 16	207	800	6.15	1.39	4.4	130	7.7	3.9

[223] ^b 선택도는 두 기체의 투과율의 비

[224] 상기 표 5에서 보는 바와 같이, 직접 불소화 공정 시간을 1분으로 최소화하여도 메탄에 대한 헬륨의 선택도 등이 매우 우수하여 1분 정도의 직접 불소화 공정만으로도 선택도가 현저하게 상승함을 확인할 수 있다.

[225]

[226] 아울러 도 12에는 본 발명의 실시예 16 및 비교예 3으로부터 제조된 중공사막을 사용하여 혼합기체(1%헬륨/99%메탄) 피드에서 스테이지-컷(stage-cut)에 따른 permeate의 회수율 및 순도를 나타내었는바[실시예 16: 붉은 선, 비교예 3: 검은 선], 직접 불소화 공정을 수행함으로 인하여 동일한 스테이지-컷(stage-cut)에서 더 높은 순도의 헬륨을 더 많이 회수할 수 있음을 알 수 있으며, 이는 일정한 양의 헬륨을 회수할 때 작은 막면적으로도 고순도로 회수 가능함을 의미하는 것이다.

[227]

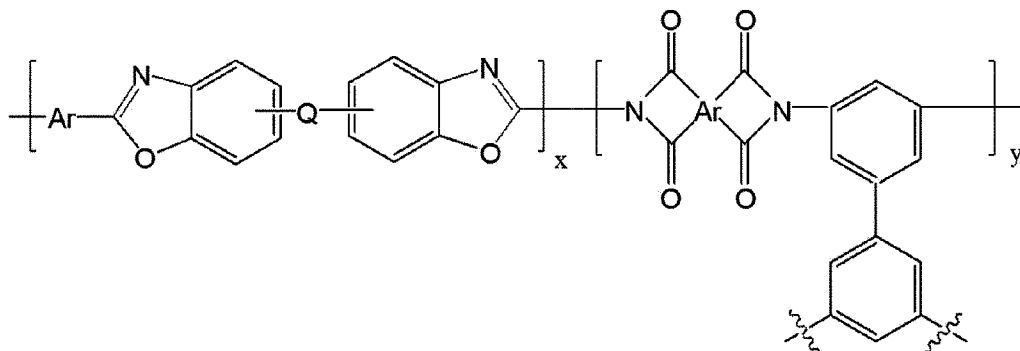
[228] 그러므로 본 발명에 따라 제조된 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막은, 가교구조의 열전환 고분자 막에 표면으로부터 불소 원자가 농도

구배를 갖도록 분포되어, 불소 증착층; 전이층; 및 열전환 고분자 기저층;으로 이루어진 3층 구조로 형성됨으로써, 종래 상용화된 기체분리막에 비하여 선택도가 현저하게 상승되며, 특히 작은 막면적으로도 천연가스 유정 등에서 헬륨을 높은 순도와 회수율로 분리할 수 있어 상업화가 기대된다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 가교구조의 열전환 고분자 막이며,
상기 막은 표면으로부터 불소 원자가 농도 구배를 갖도록 분포되어, 불소 증착층; 전이층; 및 열전환 고분자 기저층;으로 형성된 것을 특징으로 하는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막.

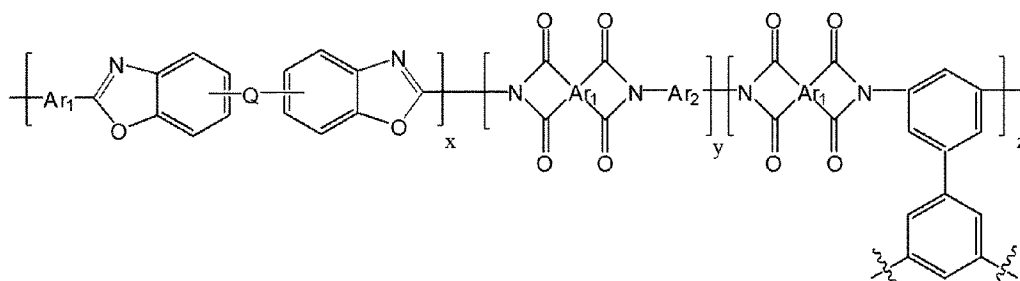
<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고, Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

x, y는 각각 반복단위 내 몰비로서 x 및 y는 모두 0보다 크고, x+y=1 이다)

<화학식 2>



(상기 화학식 2에서, Ar₁은 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 4가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤p≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤P≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO-NH, C(CH₃)(CF₃), 또는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

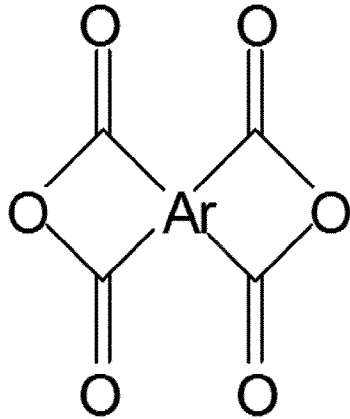
Ar₂는 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 6 내지 24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 2가의 탄소수 4 내지 24의 복소환기에서 선택되는 방향족 고리기이고, 상기 방향족 고리기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상이 단일결합, O, S, CO, SO₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p (1≤P≤10), (CF₂)_q (1≤q≤10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 CO-NH로 연결되어 있고,

x, y, z는 각각 반복단위 내 몰비로서 x, y 및 z는 모두 0보다 크고, x+y+z=1 이다)

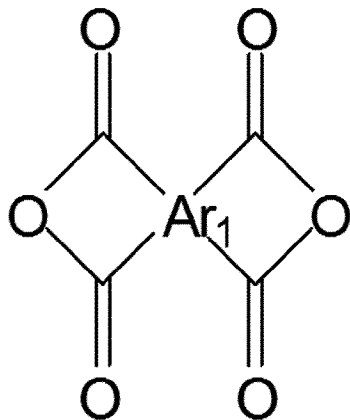
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기체분리막은 평막, 중공사막 또는 나뉜형막인 것을 특징으로 하는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 기체분리막은 He/N₂, He/CH₄, He/CO₂, He/H₂, H₂/CO₂, H₂/N₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄, O₂/N₂, 또는 N₂/CH₄ 혼합기체를 대상으로 하는 것을 특징으로 하는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막.
- [청구항 4] I) 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체를 합성하는 단계;
 II) 상기 공중합체를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 캐스팅하거나, 또는 상기 공중합체, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 도프용액을 방사하여 제막하는 단계;
 III) 상기 막의 열적 가교반응에 의하여 가교구조를 갖는 막을 얻는 단계;
 IV) 상기 가교구조의 막을 열전환 하는 단계; 및
 V) 상기 가교구조의 열전환된 막을 직접 불소화하는 단계;를 포함하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 카르복실산을 갖는 오르쏘-히드록시 폴리이미드 공중합체는 산이무수물, 오르쏘-히드록시 디아민 및 공단량체로서 3,5-디아미노벤조산을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻은 후, 공비 열 이미드화법에 의하여 합성하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 공단량체로서 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민을 추가로 사용하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 산이무수물은 하기 <일반식 1> 또는 <일반식 2>로

표시되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기재분리막의 제조방법.

<일반식 1>



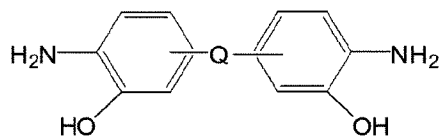
<일반식 2>



(상기 <일반식 1>에서 Ar은 제1항의 <화학식 1>에서, 상기 <일반식 2>에서 Ar₁은 제1항의 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 오르쏘-히드록시 디아민은 하기 <일반식 3>으로 표시되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기재분리막의 제조방법.

<일반식 3>



(상기 <일반식 3>에서 Q는 제1항의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다)

[청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 카르복실산기를 함유하지 않는 방향족 디아민은

하기 <일반식 4>로 표시되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.

<일반식 4>

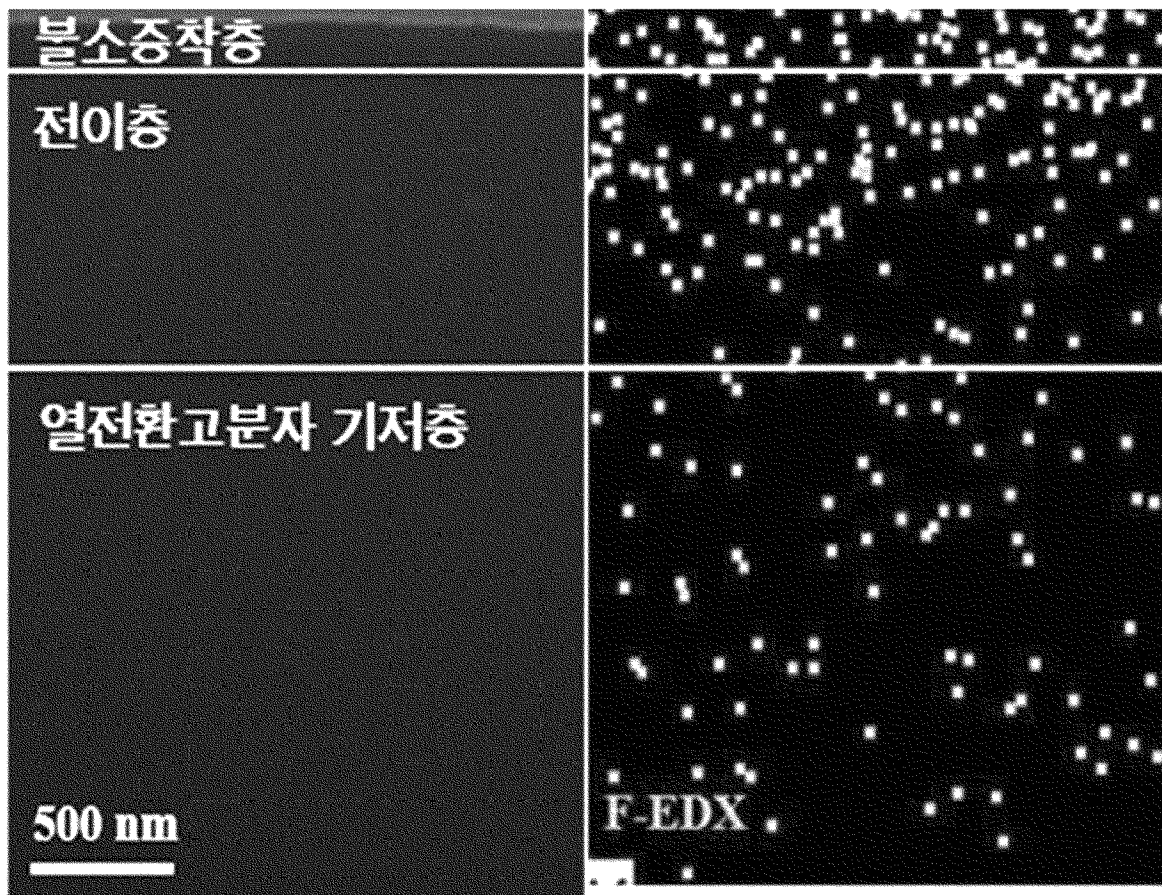


- [청구항 10] (상기 <일반식 4>에서 Ar_2 는 제1항의 <화학식 2>에서 정의한 바와 같다) 제5항에 있어서, 상기 공비 열 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 톨루엔 또는 자일렌을 첨가하고 교반하여 180~200°C에서 6~24시간 동안 이미드화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제4항에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), γ -부티로락탐(GBL), 프로피온산(PA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP)과 프로피온산(PA)의 혼합물(NMP : PA = 99:1~50:50 몰 %)인 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제4항에 있어서, 상기 첨가제는 아세트산, 테트라히드로퓨란, 아세톤, 1,4-디옥산, 트리클로로에탄, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 2-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2-펜탄올, 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥시드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 14] 제4항에 있어서, 상기 고분자 용액은 그 농도가 10~30 중량%인 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 15] 제4항에 있어서, 상기 도프용액은 상기 공중합체 10~30 중량%, 유기용매 20~80 중량% 및 첨가제 5~30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 도프용액은 점도가 1,000 내지 100,000 cp인 것을

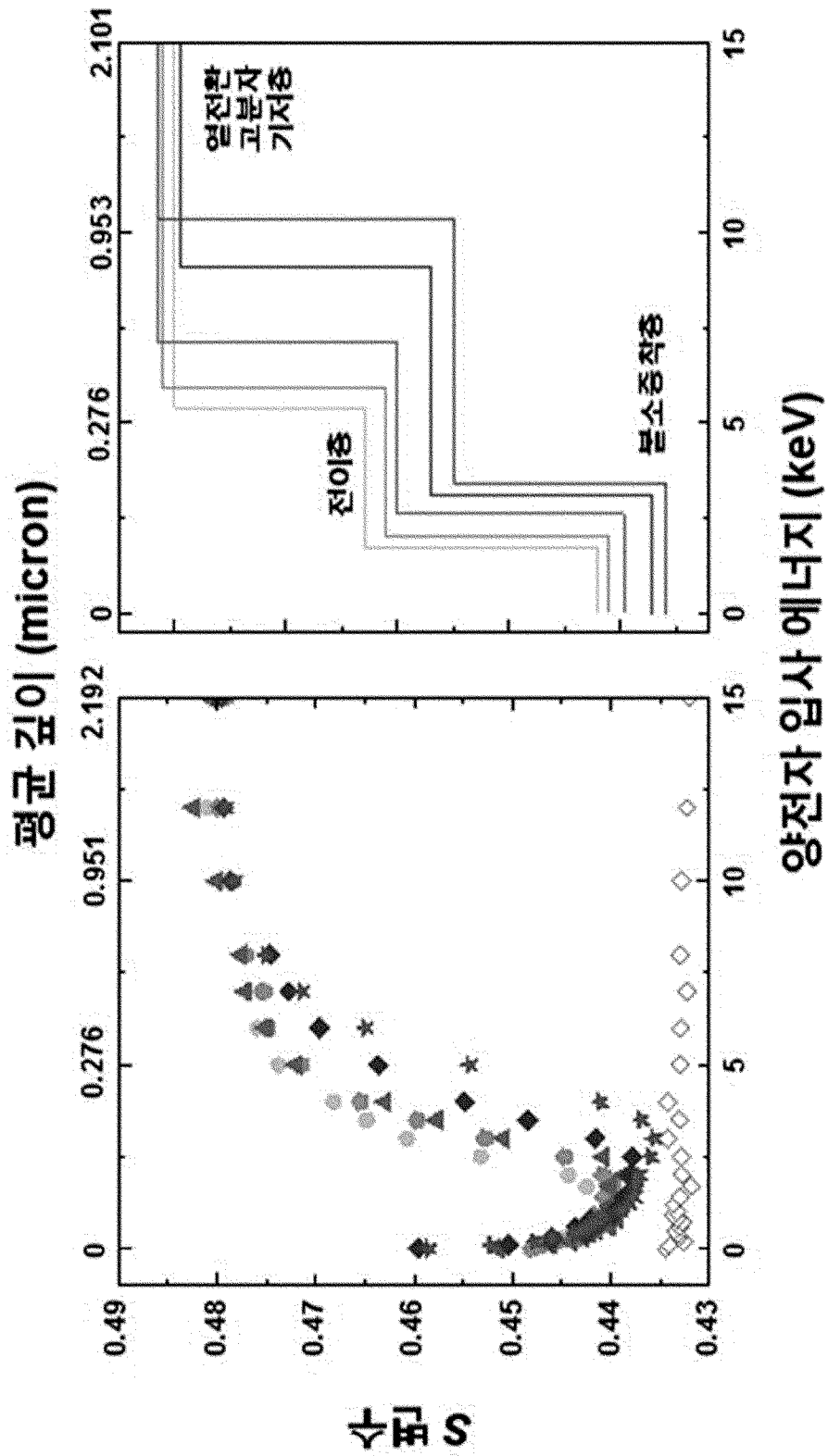
특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.

- [청구항 17] 제4항에 있어서, 상기 열적 가교반응은 상기 (II) 단계에서 얻어진 막을 불활성 가스 분위기에서 1~20°C/min 승온속도로 250~350°C까지 승온한 후 0.1~6시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 18] 제4항에 있어서, 상기 열전환은 상기 (III) 단계에서 얻어진 가교구조의 막을 불활성 가스 분위기에서 1~20°C/min의 승온속도로 350~450°C까지 승온한 후 0.1~6시간 동안 등온 상태를 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 19] 제4항에 있어서, 상기 V) 단계의 직접 불소화는 1 ppm 내지 1 부피%의 불소가스를 함유하는 혼합가스를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 20] 제19항에 있어서, 상기 혼합가스는 불소가스와 질소, 아르곤 또는 헬륨의 희석가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.
- [청구항 21] 제19항에 있어서, 상기 직접 불소화는 1분~24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 <화학식 1> 또는 <화학식 2>로 표시되는 반복단위를 갖는 불소화 가교구조의 열전환 고분자 기체분리막의 제조방법.

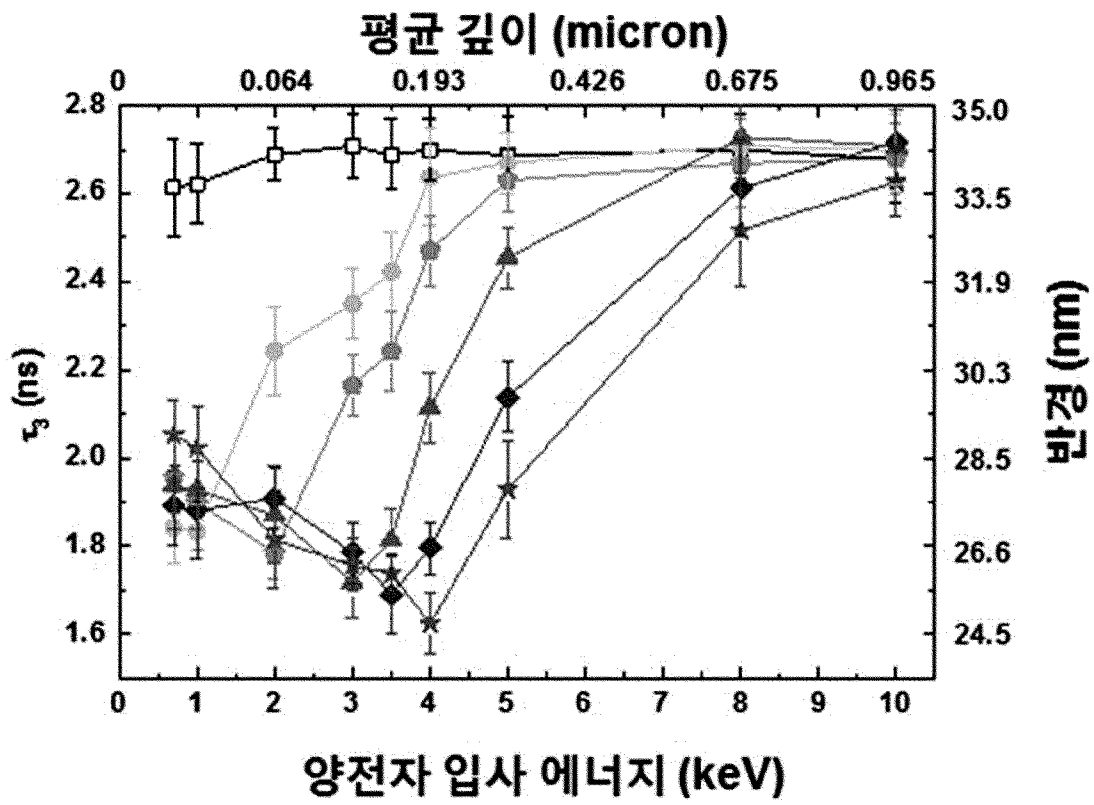
[도1]



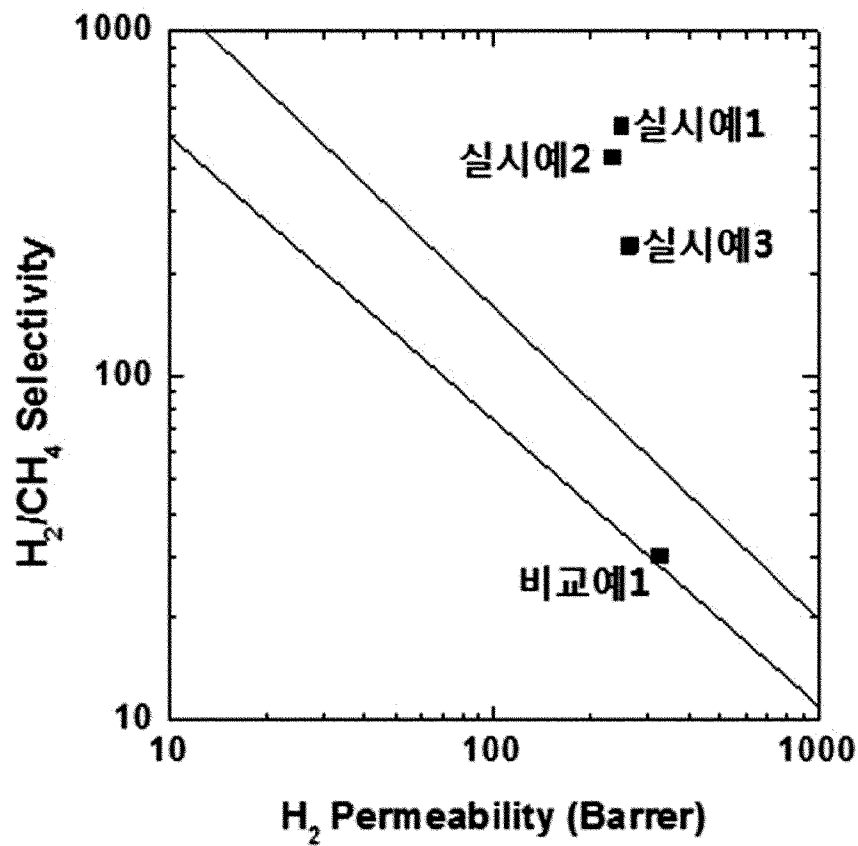
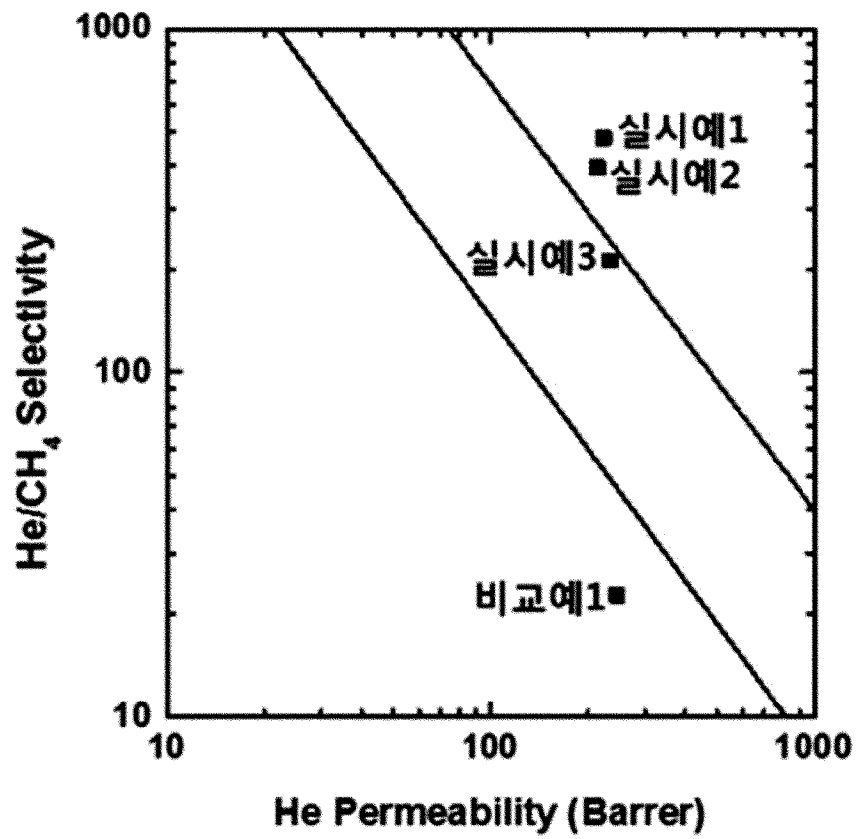
[도2]



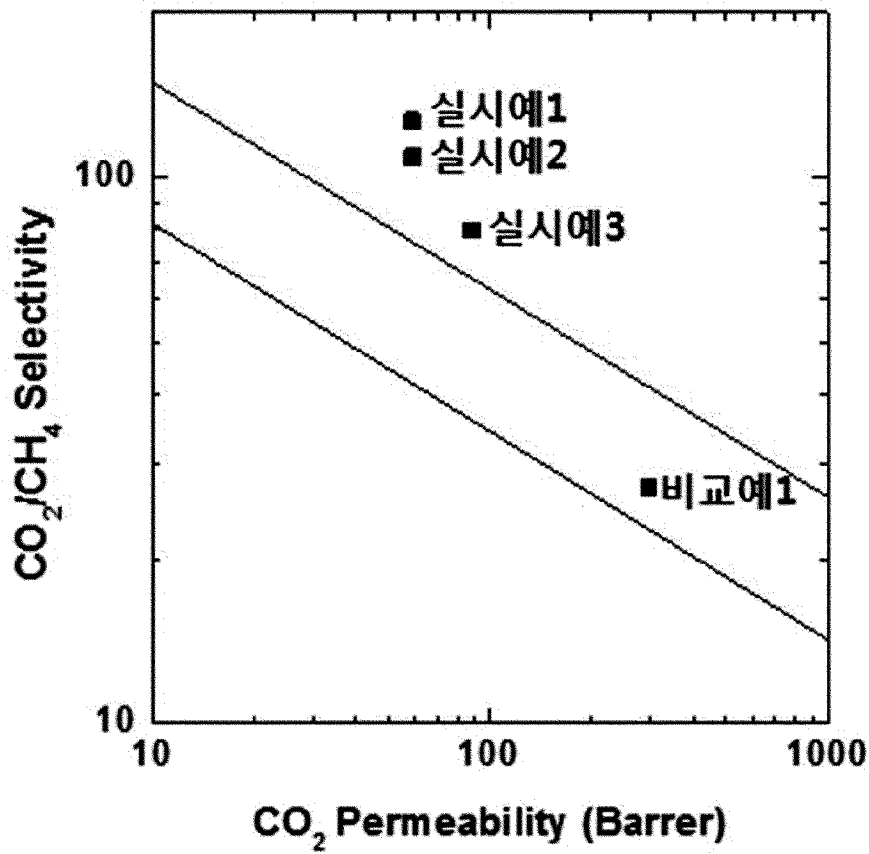
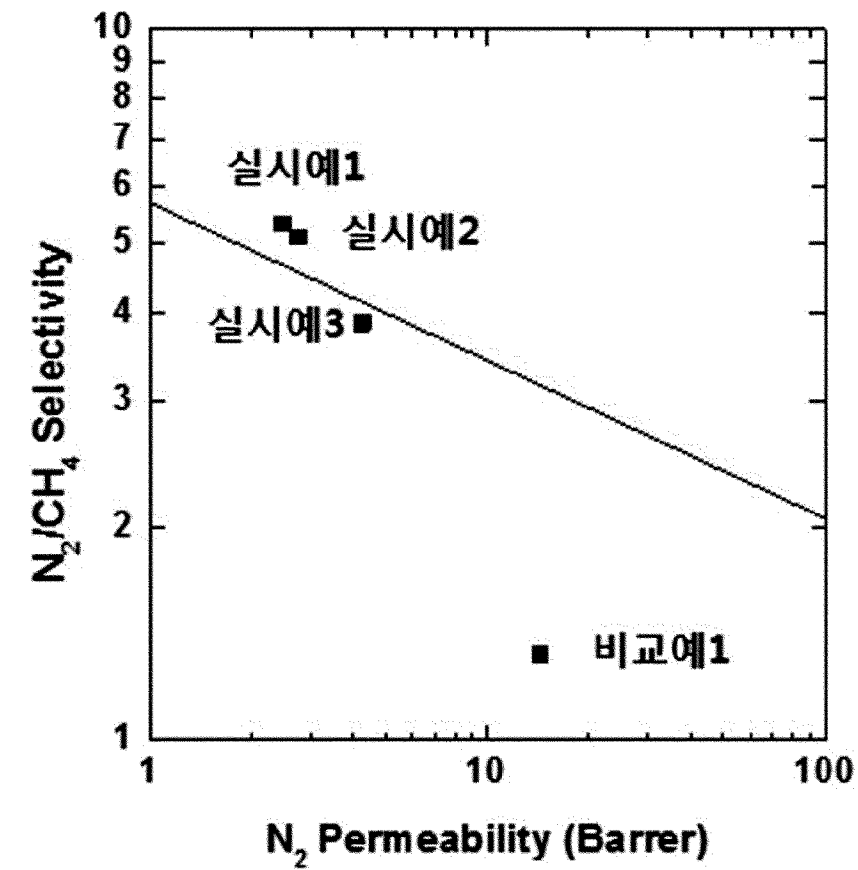
[도3]



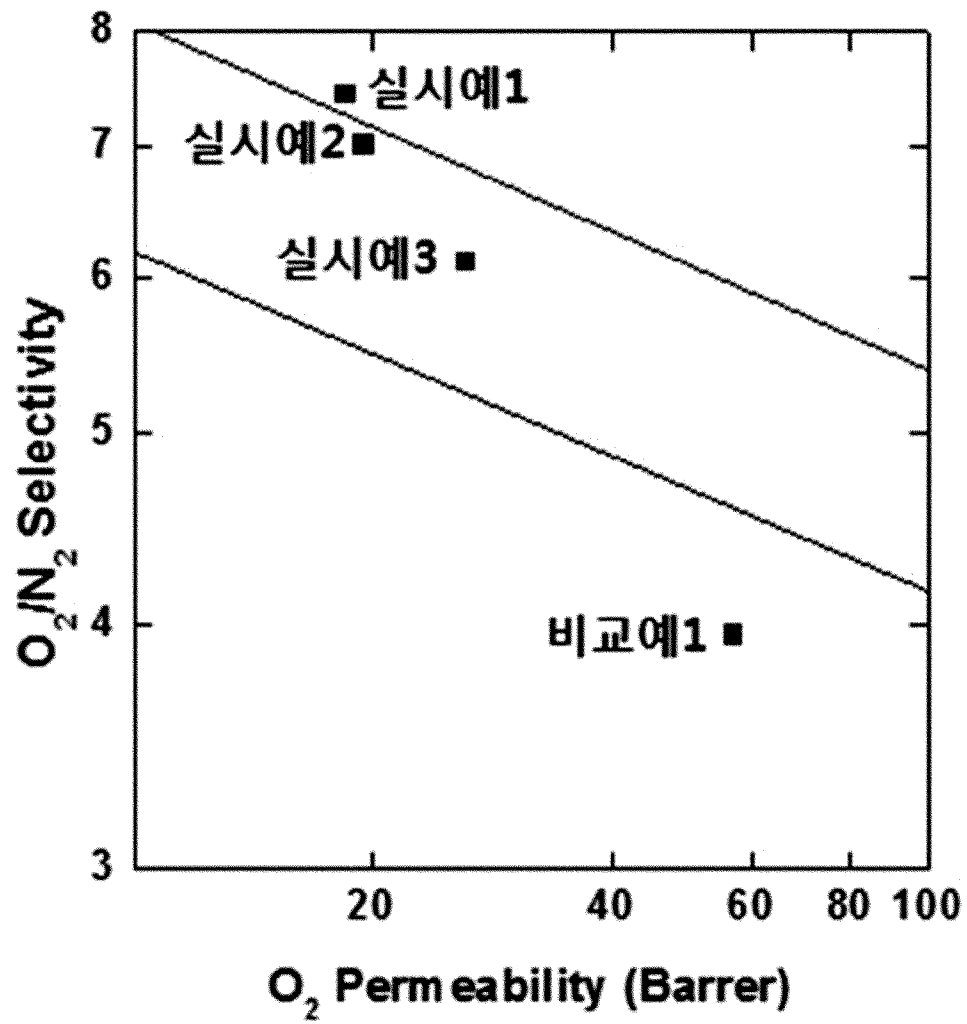
[도4]



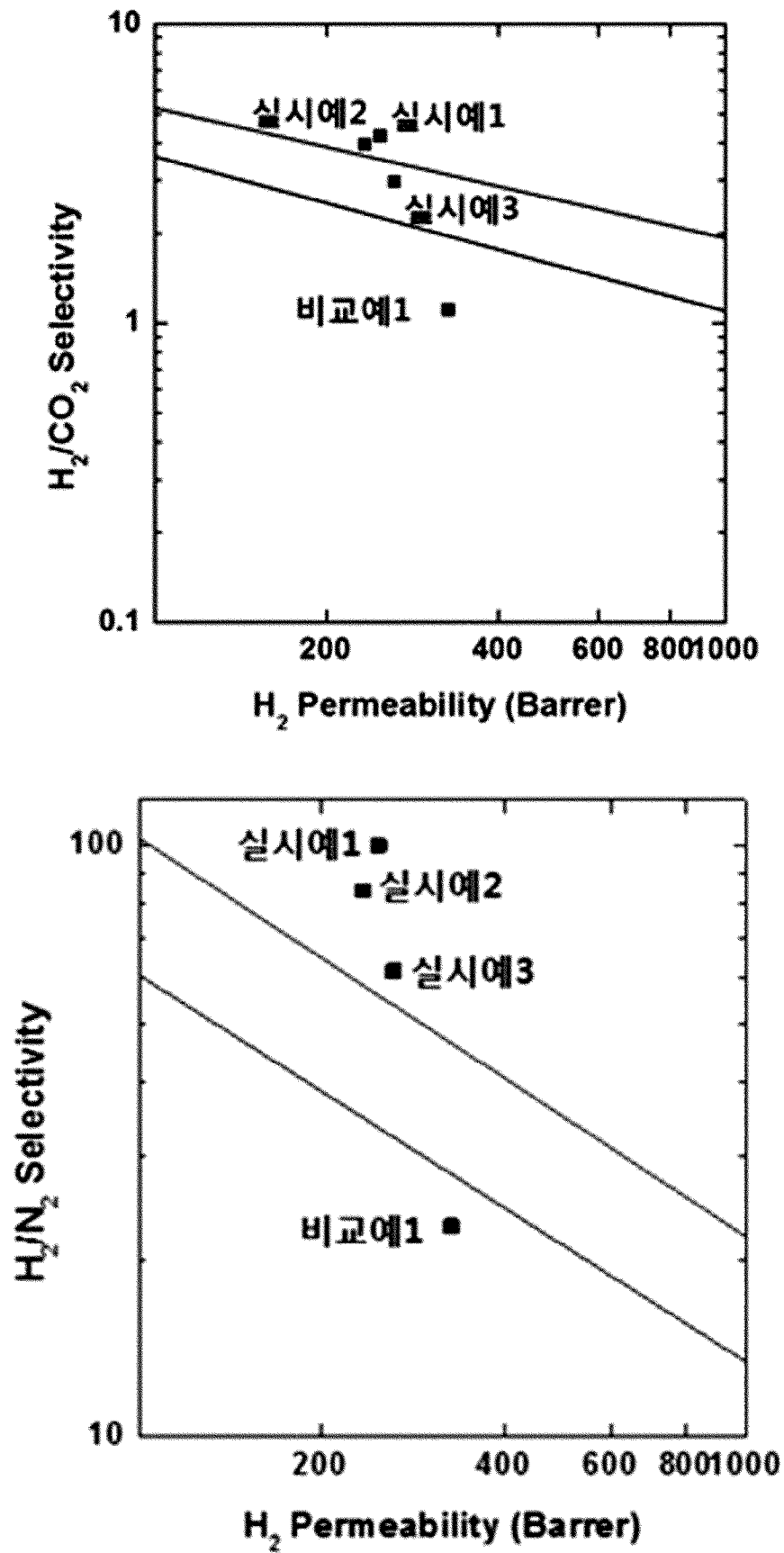
[도5]



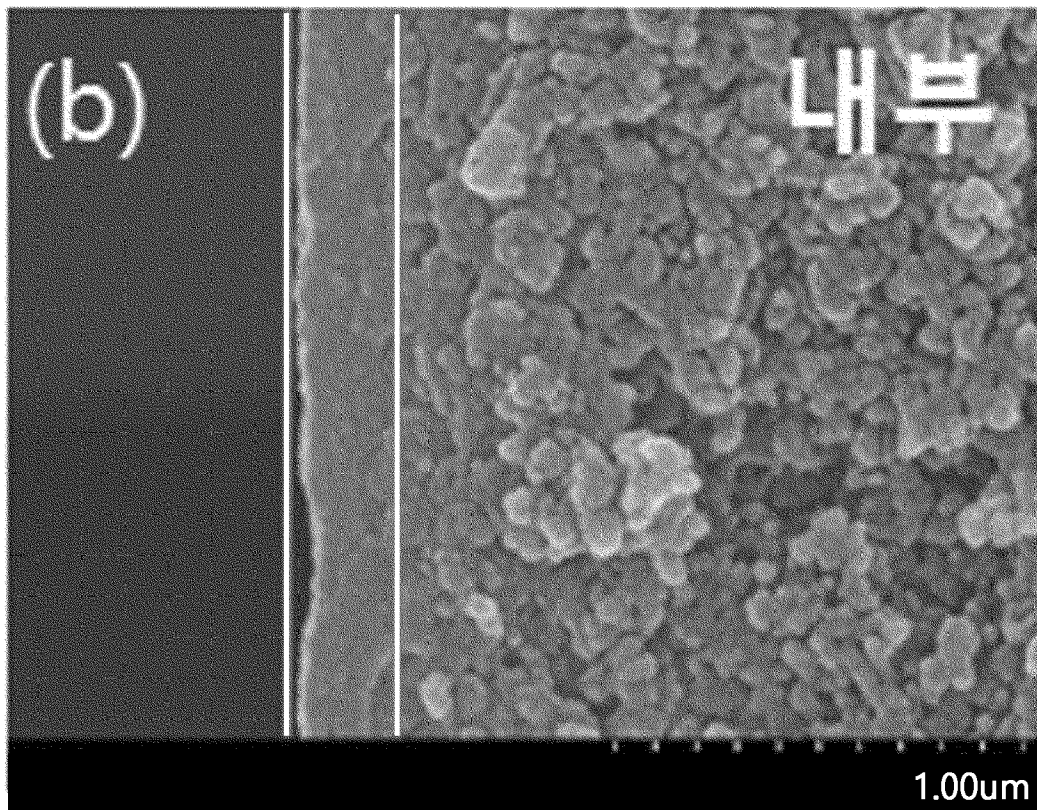
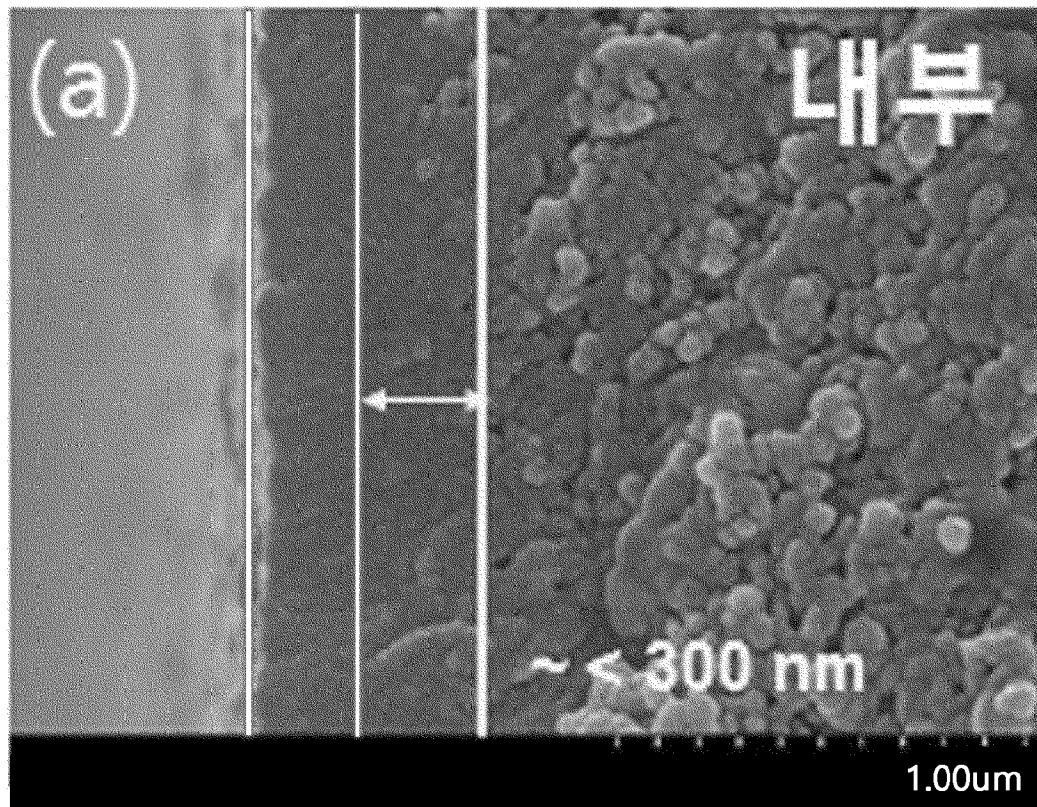
[도6]



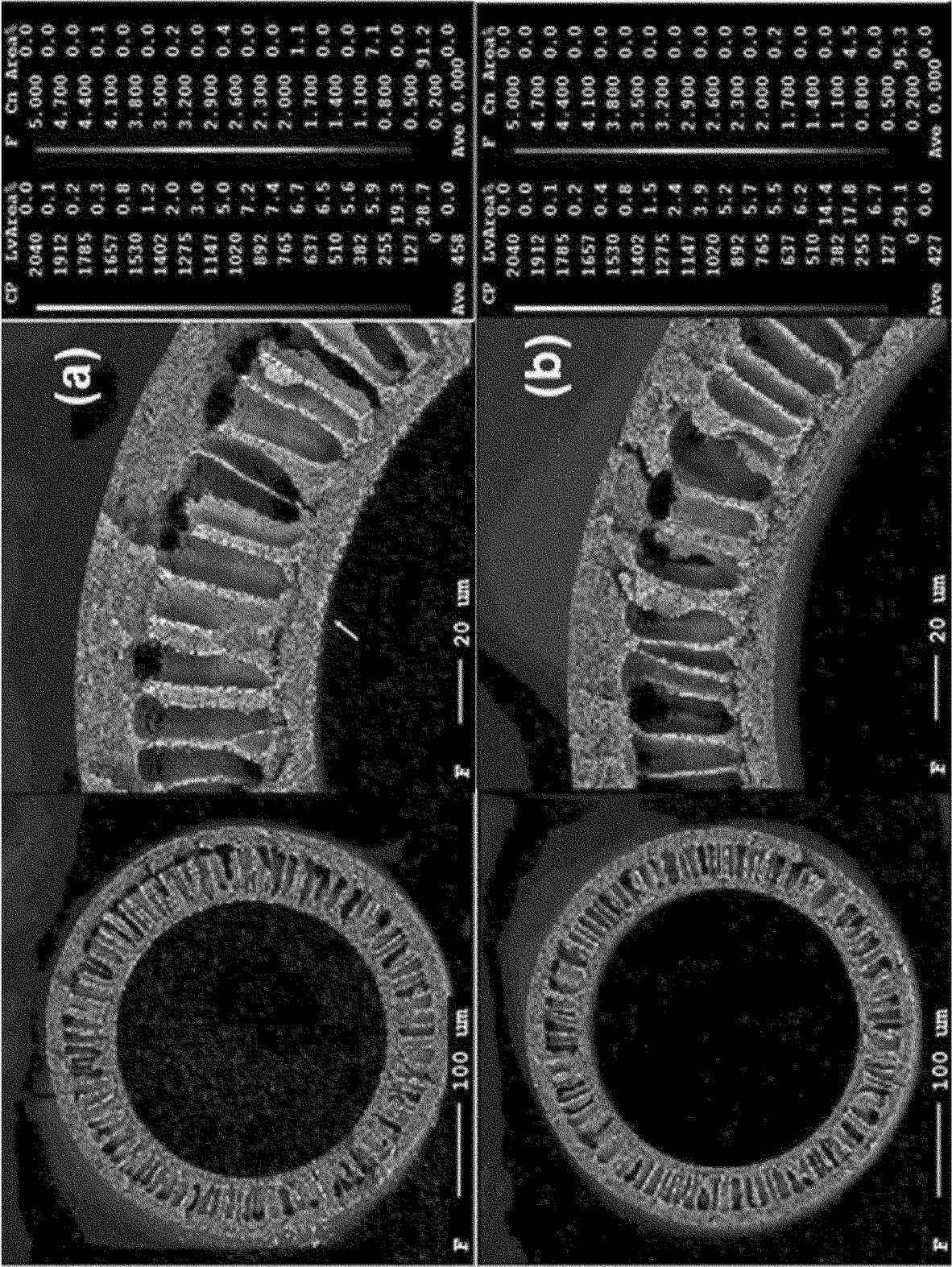
[도7]



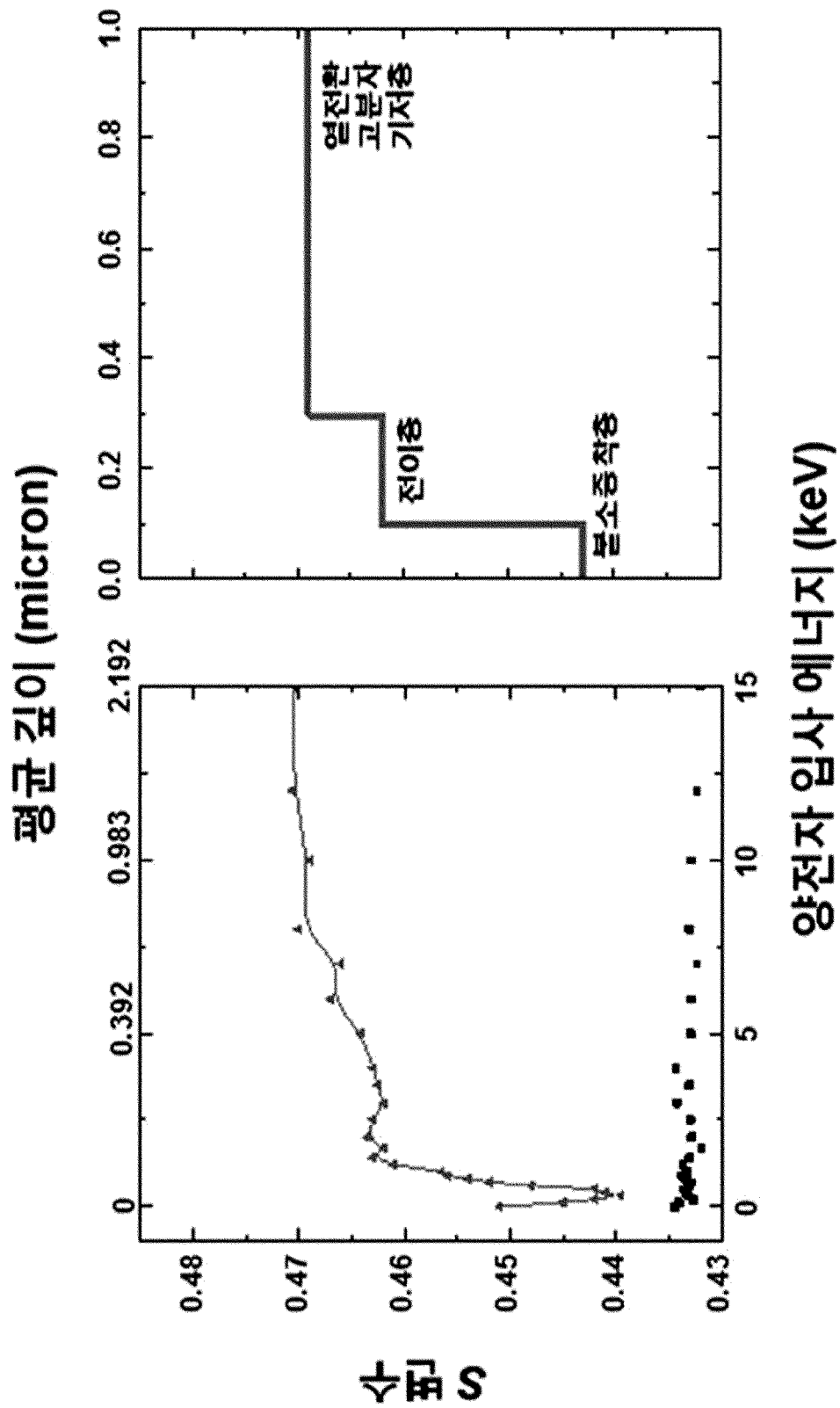
[도8]



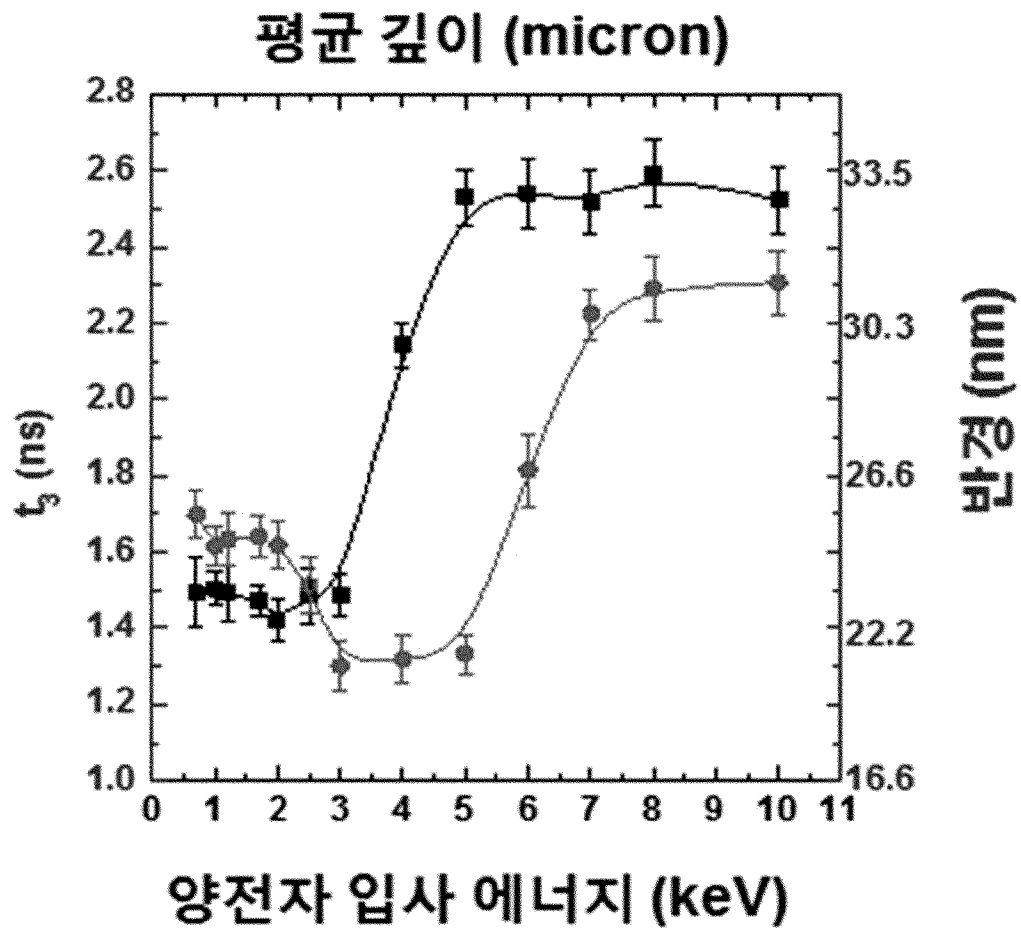
[도9]



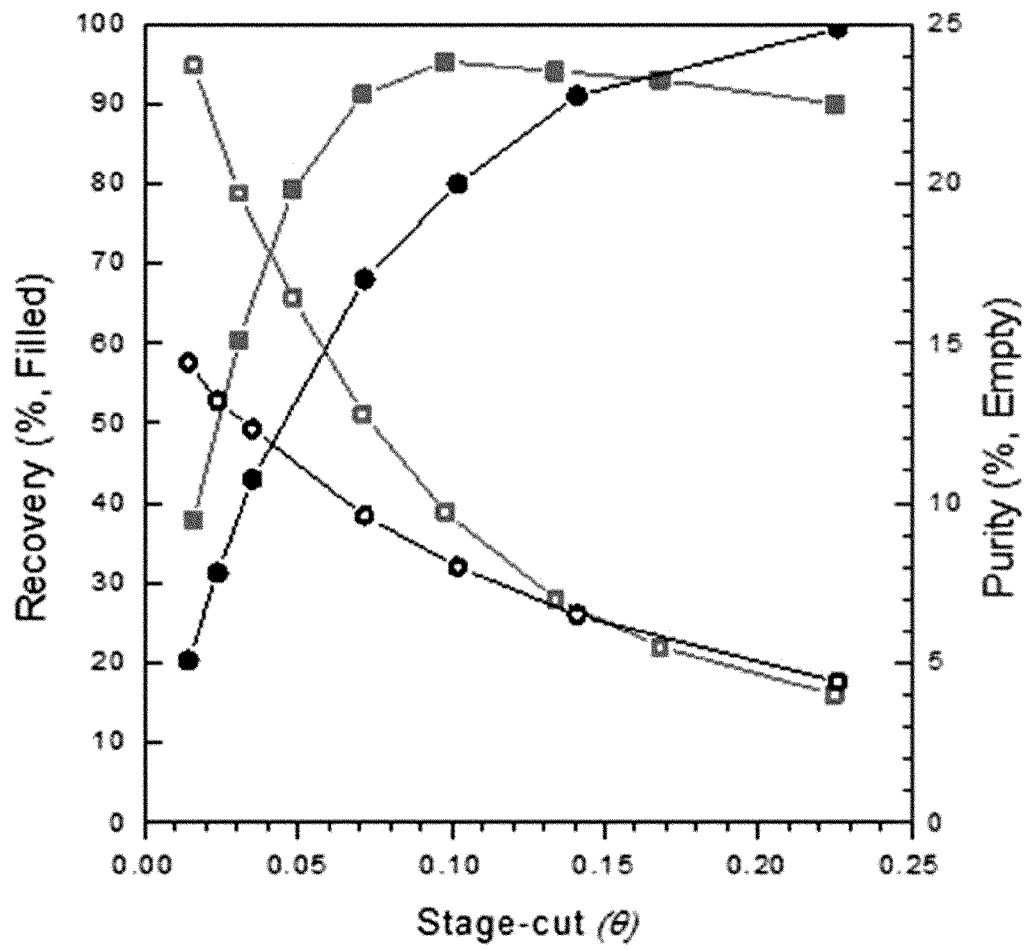
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007715**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 63/08(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i, B01D 69/06(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 71/64(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 71/06; B01D 53/22; B01D 71/64; C08G 73/10; B01D 71/00; B01D 71/62; B01D 67/00; B01D 63/08; B01D 63/02; B01D 69/06; B01D 69/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyimide, membrane, membrane, fluorine, polyelectrolyte, benzoxazole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0056329 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 26 May 2015 See claims 1, 7.	1-3
A		4-21
Y	JP 2006-224098 A (UBE IND. LTD.) 31 August 2006 See paragraphs [0044], [0048], [0051].	1-3
Y	KR 10-2015-0056330 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 26 May 2015 See claims 1, 13.	1-3
Y	KR 10-2015-0056409 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 26 May 2015 See claim 1.	1-3
A	KR 10-2015-0144848 A (POSCO et al.) 29 December 2015 See the entire document.	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 OCTOBER 2017 (26.10.2017)

Date of mailing of the international search report

27 OCTOBER 2017 (27.10.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0056329 A	26/05/2015	CA 2930843 A1	21/05/2015
		CN 105899580 A	24/08/2016
		EP 3070113 A1	21/09/2016
		KR 10-1599898 B1	04/03/2016
		KR 10-1772647 B1	29/08/2017
		US 2016-0271570 A1	22/09/2016
		WO 2015-072692 A1	21/05/2015
JP 2006-224098 A	31/08/2006	JP 2006-224097 A	31/08/2006
		JP 2012-086223 A	10/05/2012
		JP 5119596 B2	16/01/2013
		JP 5119597 B2	16/01/2013
		JP 5240372 B2	17/07/2013
		US 2006-0231485 A1	19/10/2006
		US 2010-0116131 A1	13/05/2010
		US 7628841 B2	08/12/2009
		US 7833313 B2	16/11/2010
KR 10-2015-0056330 A	26/05/2015	CA 2930843 A1	21/05/2015
		CN 105899580 A	24/08/2016
		EP 3070113 A1	21/09/2016
		KR 10-1599898 B1	04/03/2016
		US 2016-0271570 A1	22/09/2016
		WO 2015-072692 A1	21/05/2015
KR 10-2015-0056409 A	26/05/2015	CA 2930848 A1	21/05/2015
		CN 105848768 A	10/08/2016
		EP 3069784 A1	21/09/2016
		KR 10-1557326 B1	06/10/2015
		KR 10-1557363 B1	08/10/2015
		KR 10-1572512 B1	27/11/2015
KR 10-2015-0144848 A	29/12/2015	WO 2015-072694 A1	21/05/2015
		NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 63/08(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i, B01D 69/06(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 71/64(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 71/06; B01D 53/22; B01D 71/64; C08G 73/10; B01D 71/00; B01D 71/62; B01D 67/00; B01D 63/08; B01D 63/02; B01D 69/06; B01D 69/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리이미드, 막, 멤브레인, 불소, 폴리아미산, 벤즈옥사졸

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0056329 A (한양대학교 산학협력단) 2015.05.26 청구항 1, 7 참조.	1-3
A		4-21
Y	JP 2006-224098 A (UBE IND. LTD.) 2006.08.31 단락 [0044], [0048], [0051] 참조.	1-3
Y	KR 10-2015-0056330 A (한양대학교 산학협력단) 2015.05.26 청구항 1, 13 참조.	1-3
Y	KR 10-2015-0056409 A (한양대학교 산학협력단) 2015.05.26 청구항 1 참조.	1-3
A	KR 10-2015-0144848 A (주식회사 포스코 등) 2015.12.29 전체 문헌 참조.	1-21

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 10월 26일 (26.10.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 10월 27일 (27.10.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



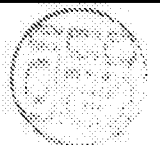
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0056329 A	2015/05/26	CA 2930843 A1 CN 105899580 A EP 3070113 A1 KR 10-1599898 B1 KR 10-1772647 B1 US 2016-0271570 A1 WO 2015-072692 A1	2015/05/21 2016/08/24 2016/09/21 2016/03/04 2017/08/29 2016/09/22 2015/05/21
JP 2006-224098 A	2006/08/31	JP 2006-224097 A JP 2012-086223 A JP 5119596 B2 JP 5119597 B2 JP 5240372 B2 US 2006-0231485 A1 US 2010-0116131 A1 US 7628841 B2 US 7833313 B2	2006/08/31 2012/05/10 2013/01/16 2013/01/16 2013/07/17 2006/10/19 2010/05/13 2009/12/08 2010/11/16
KR 10-2015-0056330 A	2015/05/26	CA 2930843 A1 CN 105899580 A EP 3070113 A1 KR 10-1599898 B1 US 2016-0271570 A1 WO 2015-072692 A1	2015/05/21 2016/08/24 2016/09/21 2016/03/04 2016/09/22 2015/05/21
KR 10-2015-0056409 A	2015/05/26	CA 2930848 A1 CN 105848768 A EP 3069784 A1 KR 10-1557326 B1 KR 10-1557363 B1 KR 10-1572512 B1 WO 2015-072694 A1	2015/05/21 2016/08/10 2016/09/21 2015/10/06 2015/10/08 2015/11/27 2015/05/21
KR 10-2015-0144848 A	2015/12/29	없음	