

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 6일 (06.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/116121 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 71/56 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 63/04 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015349
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 27일 (27.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0190354 2015년 12월 30일 (30.12.2015) KR
- (71) 출원인: **코오통인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 13837 경기도 과천시 코오롱로 11, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **오영석 (OH, Young Seok)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154번길 30, Gyeonggi-do (KR). **이진형 (LEE, Jin Hyung)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154번길 30, Gyeonggi-do (KR). **안웅전 (AHN, Woong Jeon)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154

번길 30, Gyeonggi-do (KR). **김경주 (KIM, Kyoung Ju)**; 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 154번길 30, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 천지 (CHEON JEE INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM)**; 06301 서울시 강남구 논현로 28길 47 2층 (도곡동, 정우빌딩), Seoul (KR).

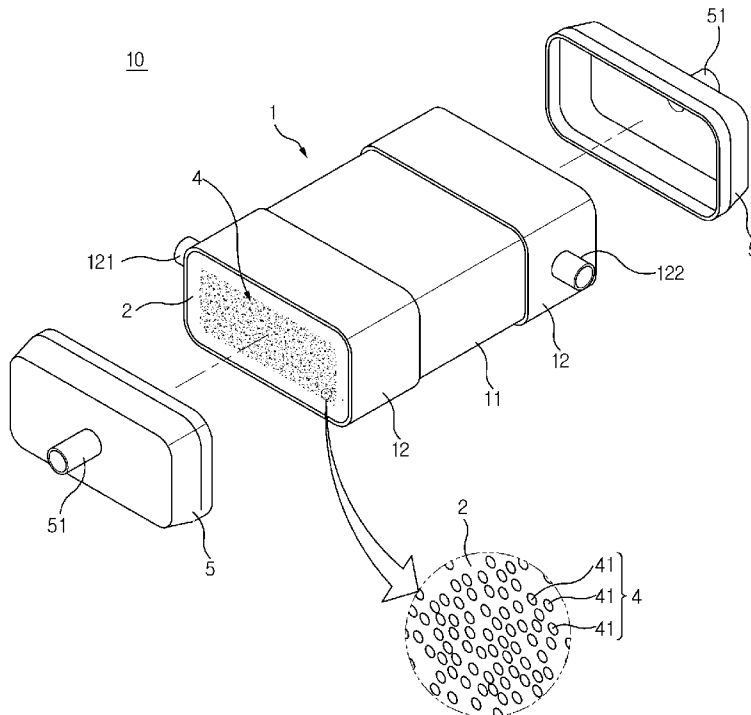
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HOLLOW FIBER MEMBRANE AND HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 중공사막 및 이를 포함하는 중공사막 모듈



(57) Abstract: The present invention relates to a hollow fiber membrane and a hollow fiber membrane module comprising the same, wherein the hollow fiber membrane comprises a para-aramid dissolved in an organic solvent. The hollow fiber membrane has excellent strength, and thus, the disconnection of the hollow fiber membrane can be prevented and long-term durability can be secured.

(57) 요약서: 본 발명은 중공사막 및 이를 포함하는 중공사막 모듈에 관한 것으로서, 상기 중공사막은 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함한다. 상기 중공사막은 강도가 우수하여, 중공사막의 단선을 방지하고, 장기 내구성을 확보할 수 있다.

WO 2017/116121 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 중공사막 및 이를 포함하는 중공사막 모듈 기술분야

- [1] 본 발명은 중공사막 및 이를 포함하는 중공사막 모듈에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 강도가 우수하여, 중공사막의 단선을 방지하고, 장기 내구성을 확보할 수 있는 중공사막 및 이를 포함하는 중공사막 모듈에 대한 것이다.
- [2] 상기 중공사막 모듈은 수분 교환 모듈, 열교환 모듈, 기체 분리 모듈 또는 수처리 모듈 등일 수 있다.

배경기술

- [3] 연료 전지란 수소와 산소를 결합시켜 전기를 생산하는 발전형 전지이다. 상기 연료 전지는 건전지나 축전지 등 일반 화학전지와 달리 수소와 산소가 공급되는 한 계속 전기를 생산할 수 있고, 열손실이 없어 내연기관보다 효율이 2배가량 높다는 장점이 있다. 또한, 수소와 산소의 결합에 의해 발생하는 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환하기 때문에 공해물질 배출이 낮다. 따라서, 상기 연료 전지는 환경 친화적일 뿐만 아니라 에너지 소비 증가에 따른 자원 고갈에 대한 걱정을 줄일 수 있다는 장점을 갖는다. 이러한 연료 전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 크게 고분자 전해질형 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC), 인산형 연료 전지(PAFC), 용융 탄산염형 연료 전지(MCFC), 고체 산화물형 연료 전지(SOFC), 및 알칼리형 연료 전지(AFC) 등으로 분류할 수 있다. 이들 각각의 연료 전지는 근본적으로 동일한 원리에 의해 작동하지만 사용되는 연료의 종류, 운전 온도, 촉매, 전해질 등이 서로 다르다. 이 가운데서 상기 고분자 전해질형 연료 전지는 다른 연료 전지에 비해 저온에서 동작한다는 점, 및 출력밀도가 커서 소형화가 가능하기 때문에 소규모 거치형 발전장비뿐만 아니라 수송 시스템에서도 가장 유망한 것으로 알려져 있다.
- [4] 상기 고분자 전해질형 연료 전지의 성능을 향상시키는데 있어서 가장 중요한 요인 중 하나는, 막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly: MEA)의 고분자 전해질 막(Polymer Electrolyte Membrane 또는 Proton Exchange Membrane: PEM)에 일정량 이상의 수분을 공급함으로써 함수율을 유지하도록 하는 것이다. 상기 고분자 전해질 막이 건조되면 발전 효율이 급격히 저하되기 때문이다. 상기 고분자 전해질 막을 가습하는 방법으로는, 1) 내압용기에 물을 채운 후 대상 기체를 확산기(diffuser)로 통과시켜 수분을 공급하는 버블러(bubbler) 가습 방식, 2) 연료 전지 반응에 필요한 공급 수분량을 계산하여 솔레노이드 밸브를 통해 가스 유동관에 직접 수분을 공급하는 직접 분사(direct injection) 방식, 및 3) 고분자 분리막을 이용하여 가스의 유동층에 수분을 공급하는 가습 막 방식 등이 있다. 이들 중에서도 상기 배기 가스 중에 포함되는 수증기만을 선택적으로 투과시키는 막을 이용하여 수증기를 고분자 전해질 막에 공급되는 가스에

제공함으로써 상기 고분자 전해질 막을 가습하는 가습 막 방식이 가습기를 경량화 및 소형화할 수 있다는 점에서 유리하다.

- [5] 상기 가습 막 방식에 사용되는 선택적 투과막은 모듈을 형성할 경우 단위 체적당 투과 면적이 큰 중공사막이 바람직하다. 즉, 상기 중공사막을 이용하여 가습기를 제조할 경우 접촉 표면적이 넓은 중공사막의 고집적화가 가능하며 소용량으로도 연료 전지의 가습이 충분히 이루어질 수 있고, 저가 소재의 사용이 가능하며, 연료 전지에서 고온으로 배출되는 미반응 가스에 포함된 수분과 열을 회수하여 가습기를 통해 재사용할 수 있다는 이점을 갖는다.

- [6] 그러나, 상기 중공사막은 일정한 힘이 막에 가해지면 파단이 일어나 본래의 역할을 수행하지 못한다. 따라서, 상기 중공사막의 파단 강도를 높이기 위한 기술들이 적용되는데, 일 예로 브레이드 보강재를 사용하여 중공사막을 제조하는 기술이 있다. 구체적으로, 브레이드와 같은 보강재를 사용하고, 상기 보강재 위에 고분자를 코팅하여 강도가 향상된 막을 제조할 수 있다. 그러나, 상기 브레이드의 가격에 의하여 상기 중공사막의 단가가 상승하고 공정이 용이하지 않다는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은 강도가 우수하여, 중공사막의 단선을 방지하고, 장기 내구성을 확보할 수 있는 중공사막을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 상기 중공사막을 포함하는 중공사막 모듈을 제공하는 것이다.

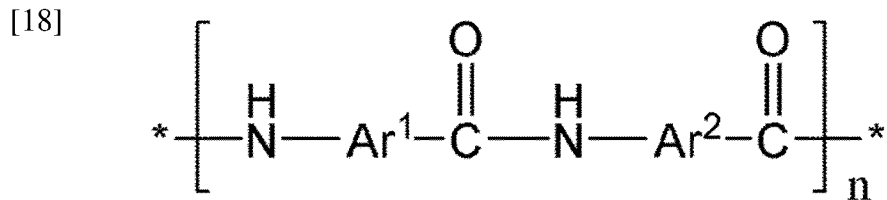
과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함하는 중공사막을 제공한다.
- [10] 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드는 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 100ml에 1 기압, 30°C에서 1 시간 동안 10g 이상 용해될 수 있다.
- [11] 상기 파라-아라미드는 2가의 방향족 화합물이 아미드 결합에 의하여 연결된 방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)로서, 상기 아미드 결합이 상기 방향족 화합물의 파라 위치에 결합될 수 있다.
- [12] 상기 방향족 화합물은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 치환기는 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [14] 상기 방향족 화합물은 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭 방향족 화합물일 수 있다.
- [15] 상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭 방향족 화합물은 피롤,

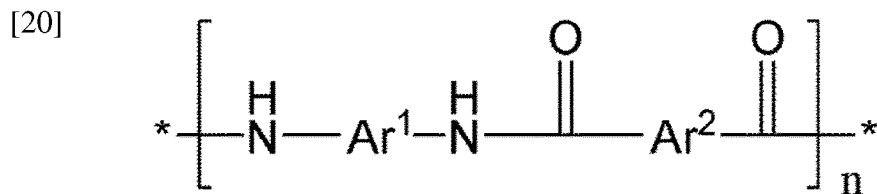
티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 페닐벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 및 인돌린으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[16] 상기 파라-아라미드는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[17] [화학식 1]



[19] [화학식 2]



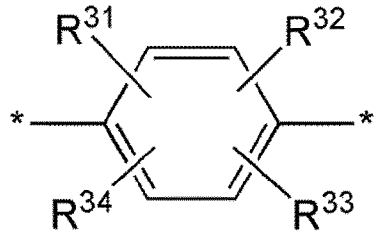
[21] (상기 화학식 1 또는 화학식 2에 있어서, 상기 Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 2가의 방향족 화합물, 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 및 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 Ar¹ 및 Ar² 중 적어도 하나 이상은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물이고, 상기 n은 50 내지 100,000의 정수이다)

[22] 상기 파라-아라미드는 상기 방향족 화합물 100 몰부에 대하여 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물을 5 내지 100 몰부로 포함할 수 있다.

[23] 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[24] [화학식 3]

[25]



[26]

(상기 화학식 3에서, 상기 R^{31} 내지 R^{34} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R^{31} 내지 R^{34} 중 적어도 하나 이상은 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다)

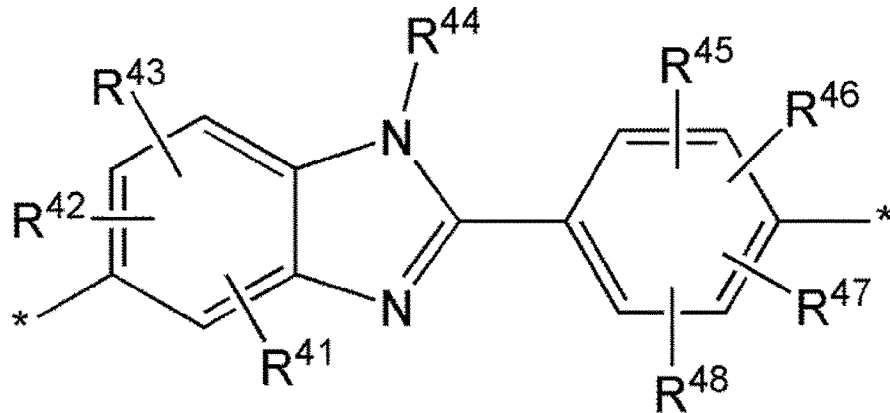
[27]

상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[28]

[화학식 4]

[29]



[30]

(상기 화학식 4에서, 상기 R^{41} 내지 R^{48} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다)

[31]

상기 중공사막은 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드의 제 1 고분자와, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴렌설폰, 폴리아릴렌에테르설폰, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로-디옥사-메틸-옥탄설폰산 공중합체, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 이루어는 군에서 선택되는 어느 하나의 제 2 고분자의 블렌드(blend) 고분자일 수 있다.

[32]

상기 제 1 고분자는 상기 제 2 고분자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 100 중량부로 포함될 수 있다.

[33]

상기 중공사막은 내경이 0.1mm 내지 3.0mm이고, 외경이 0.2mm 내지 5.0mm일

수 있다.

- [34] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 제1 유체 유입구와 제1 유체 유출구 및 제2 유체 유입구와 제2 유체 유출구를 포함하는 하우징부, 그리고 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함하는 중공사막을 복수개로 포함하며, 상기 제1 유체가 상기 중공사막 내부로 흐르고 상기 제2 유체가 상기 중공사막 외부로 흐르도록 상기 하우징 내부에 배치된 중공사막 다발을 포함하는 중공사막 모듈을 제공한다.

- [35] 상기 중공사막 모듈은 수분 교환 모듈, 열교환 모듈, 기체 분리 모듈 및 수처리 모듈로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명의 중공사막은 강도가 우수하여, 중공사막의 단선을 방지하고, 장기 내구성을 확보할 수 있다.

[37]

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 중공사막 모듈을 일부 분해한 사시도이다.

- [39] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 중공사막 모듈을 일부 분해한 사시도이다.

- [40] 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 중공사막 모듈을 일부 분해한 사시도이다.

- [41] 도 4는 도 2의 중공사막 모듈을 A-A'선을 기준으로 절단한 일부 단면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 본 발명의 일 실시예에 따른 중공사막은 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함한다.

- [43] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 중공사막 모듈은 제1 유체 유입구와 제1 유체 유출구 및 제2 유체 유입구와 제2 유체 유출구를 포함하는 하우징부, 그리고 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함하는 중공사막을 복수개로 포함하며, 상기 제1 유체가 상기 중공사막 내부로 흐르고 상기 제2 유체가 상기 중공사막 외부로 흐르도록 상기 하우징 내부에 배치된 중공사막 다발을 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

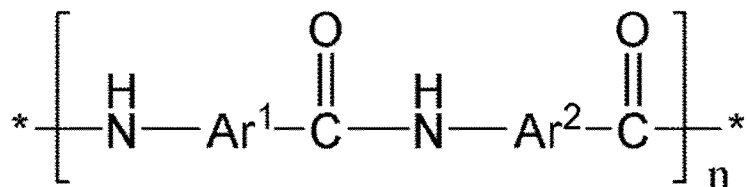
- [45] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의

- 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [46] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 할로젠 원자는 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 의미한다.
- [47] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 알킬기는 1차 알킬기, 2차 알킬기 및 3차 알킬기를 포함한다.
- [48] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 모든 화합물 또는 치환기는 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, 치환된이란 수소가 할로젠 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 티오기, 메틸티오기, 알콕시기, 나이트릴기, 알데하이드기, 에폭시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 케톤기, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 알릴기, 벤질기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.
- [49] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 알킬기는 직쇄 또는 분쇄의 탄소수 1 내지 10인 알킬기, 알콕시기는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 32인 시클로알킬기, 아릴기는 탄소수 6 내지 30인 아릴기, 헤테로아릴기는 탄소수 2 내지 30인 헤테로아릴기를 의미한다.
- [50] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 방향족 화합물은 1개 이상의 벤젠고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30의 일환식 또는 다환식 화합물 및 이의 유도체를 의미하며, 예를들면 벤젠고리, 벤젠고리에 알킬 결사슬이 붙은 톨루엔 또는 자일렌 등, 2개 이상의 벤젠고리가 단일결합으로 결합한 바이페닐 등, 벤젠고리가 시클로알킬기 또는 헤테로시클로알킬기와 축합한 플루오렌, 크산텐 또는 안트라퀴논 등, 2개 이상의 벤젠고리가 축합한 나프탈렌 또는 안트라센 등일 수 있다.
- [51] 또한, 상기 방향족 화합물은 헤테로 원자를 방향족 고리 내에 포함하는 헤테로 아릴렌도 포함하며, 헤테로 원자로 질소 원자를 포함하는 피리딘 또는 피롤 등, 할로젠 원자로 산소 원자를 포함하는 퓨란 등일 수 있다.
- [52] 본 명세서에서 화학식의 양 말단에 표시된 *는 인접하는 다른 화학식과 연결됨을 표시한 것이다.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따른 중공사막은 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함한다.
- [54] 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드가 용해될 수 있는 유기 용매로는 구체적으로, N,N-디메틸 아세트아미드(dimethyl acetamide), N,N-디메틸 포름아미드(dimethyl formamide), N-메틸(methyl)-2-피롤리돈(pyrrolidone), 디메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide), 술폴란(sulfolane), 또는 1,3-디메틸(dimethyl)-2-이미다졸리디논 등을 예로 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [55] 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드는

N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 100ml에 1 기압, 30°C에서 1 시간 동안 10g 이상 용해될 수 있고, 바람직하게 20 내지 30g 용해될 수 있다. 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드가 N,N-디메틸포름아마이드 100ml에 1 기압, 30°C에서 1 시간 동안 10g 이상 용해되지 못하는 경우, 고분자 용액의 상분리, 제막시 필터 및 노즐이 막히는 문제가 있을 수 있다.

- [56] 상기 파라-아라미드는 2가의 방향족 화합물이 아미드 결합에 의하여 연결된 방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)로서, 상기 아미드 결합이 상기 방향족 화합물의 파라(para) 위치에 결합된 것이다. 즉, 상기 아미드 결합이 상기 방향족 화합물의 메타(meta) 위치에 결합된 메타-아라미드와는 구분되는 것이다.
- [57] 상기 중공사막은 상기 메타-아라미드에 비하여 강도가 우수한 파라-아라미드를 포함함에 따라 강도가 향상되어, 상기 중공사막의 단선을 방지하고, 장기 내구성을 확보할 수 있다. 그러나, 상기 파라-아라미드는 메타-아라미드와는 달리 유기 용매에 용해되지 않아서 중공사막으로 제조될 수 없다는 문제가 있다. 본 발명에서는 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해 가능하도록 그 구조를 개선함으로써, 상기 파라-아라미드를 포함하는 중공사막을 제조한 것이다.
- [58] 본 발명의 일 예시에서, 상기 유기 용매에 용해 가능한 파라-아라미드를 이루는 상기 방향족 화합물은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함할 수 있다. 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기는 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게 니트릴기일 수 있다.
- [59] 본 발명의 다른 일 예시에서, 상기 유기 용매에 용해 가능한 파라-아라미드를 이루는 상기 방향족 화합물은 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭 방향족 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭 방향족 화합물은 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 페닐벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 및 인돌린으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게 페닐벤즈이미다졸일 수 있다.
- [60] 더욱 구체적으로, 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [61] [화학식 1]

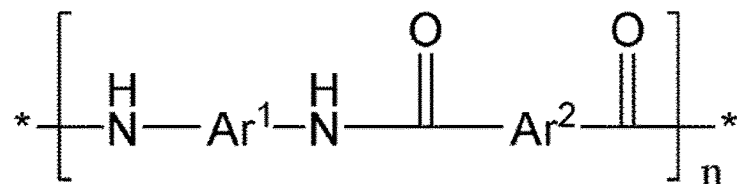
[62]



[63]

[화학식 2]

[64]



[65]

상기 화학식 1 또는 화학식 2에 있어서, 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 2가의 방향족 화합물, 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 및 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[66]

이때, 상기 Ar^1 및 Ar^2 중 적어도 하나 이상은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물이다. 즉, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 파라-아라미드는 그 구조 내에 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물을 반드시 하나 이상 포함하는 것이다.

[67]

이 경우, 상기 파라-아라미드는 상기 방향족 화합물 100 몰부에 대하여 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물을 5 내지 100 몰부로 포함할 수 있고, 바람직하게 30 내지 100 몰부로 포함할 수 있다. 상기 파라-아라미드가 상기 방향족 화합물 100 몰부에 대하여 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물을 5 몰부 미만으로 포함하는 경우 생성된 파라 아라미드 고분자의 용해도가 크게 저하될 수 있다.

[68]

상기 방향족 화합물은 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 펜안트라센, 플루오렌, 피렌, 페날렌, 인덴, 바이페닐렌, 다이페닐메틸렌, 테트라하이드로나프탈렌, 다이하이드로안트라센, 테트라페닐메틸렌, 트리페닐메틸렌 및 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

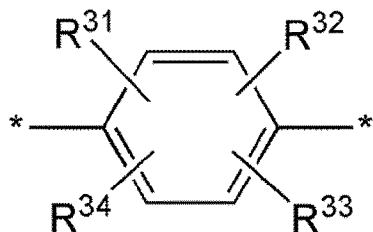
[69]

상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[70]

[화학식 3]

[71]



[72]

상기 화학식 3에서, 상기 R^{31} 내지 R^{34} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R^{31} 내지 R^{34} 중 적어도 하나 이상은 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다. 즉, 상기 R^{31} 내지 R^{34} 중 적어도 하나 이상은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 것이다.

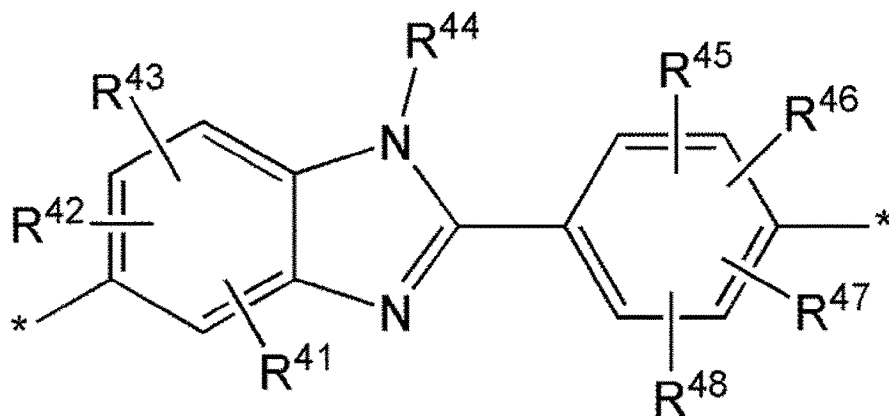
[73]

상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭 방향족 화합물은 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 페닐벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 및 인돌린으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[74]

[화학식 4]

[75]



[76]

상기 화학식 4에서, 상기 R^{41} 내지 R^{48} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[77]

한편, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에서, 상기 n 은 50 내지 100,000의 정수이고, 바람직하게 100 내지 30,000의 정수이다. 이에 따라, 상기

파라-아라미드의 중량 평균 분자량은 5,000 내지 1,000,000g/mol일 수 있고, 바람직하게 10,000 내지 300,000g/mol일 수 있다. 상기 파라-아라미드의 중량 평균 분자량이 10,000g/mol 미만인 경우 파단 강도가 낮을 수 있고, 300,000g/mol을 초과하는 경우 용해도에 문제가 있을 수 있다.

- [78] 한편, 상기 중공사막은 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드의 제 1 고분자와 함께 종래 일반적으로 사용되는 중공사막용 제 2 고분자를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 제 1 고분자와 상기 제 2 고분자는 서로 공중합되거나, 블렌드(blend)될 수 있고, 바람직하게 상기 제 1 고분자와 상기 제 2 고분자 블렌드된 것일 수 있다.
- [79] 상기 제 2 고분자는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴렌설폰, 폴리아릴렌에테르설폰, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로-디옥사-메틸-옥탄설폰산 공중합체, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 이루어는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [80] 이 때, 상기 제 1 고분자는 상기 제 2 고분자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 100 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게 1 내지 100 중량부로 포함될 수 있다. 상기 제 1 고분자의 함량이 상기 제 2 고분자 100 중량부에 대하여 1 중량부 미만인 경우 강도 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [81] 상기 파라-아라미드를 포함하는 중공사막은 내경이 0.1mm 내지 3.0mm이고, 외경이 0.2mm 내지 5.0mm이고, 바람직하게 내경이 0.3mm 내지 1.3mm 이고, 외경이 0.4mm 내지 2.0mm일 수 있다.
- [82] 한편, 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드는 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [83] 먼저, 유기 용매에 무기염을 용해시킨 다음 여기에, 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물을 포함하는 제 1 단량체와, 상기 방향족 화합물을 포함하는 제 2 단량체를 첨가하여 용해시킨다.
- [84] 이때, 상기 제 1 단량체는 상기 방향족 화합물의 파라 위치에 각각 아민기를 포함하는 방향족 디아민이고, 상기 제 2 단량체는 상기 방향족 화합물의 파라 위치에 각각 카르복실산기를 포함하는 방향족 디카르복실산이거나, 반대로 상기 제 2 단량체는 상기 방향족 화합물의 파라 위치에 각각 아민기를 포함하는 방향족 디아민이고, 상기 제 1 단량체는 상기 방향족 화합물의 파라 위치에 각각 카르복실산기를 포함하는 방향족 디카르복실산일 수 있다. 이 경우 상기 화학식 2로 표시되는 파라-아라미드가 제조될 수 있다. 또는 상기 제 1 단량체와 상기 제 2 단량체는 상기 방향족 화합물의 파라 위치에 각각 아민기와 카르복실산기를 포함하는 화합물일 수도 있다. 이 경우 상기 화학식 1로 표시되는 파라-아라미드가 제조될 수 있다. 이때, 상기 카르복실산기는 산염화물 또는

산무수물 형태일 수도 있다.

- [85] 상기 유기 용매의 구체적인 예로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N,N,N',N'-테트라메틸 우레아(TMU), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 또는 이들의 혼합물을 들 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)인 것이 보다 바람직하다.
- [86] 상기 무기염은 방향족 폴리아미드의 중합도를 증가시키기 위하여 첨가하는 것으로서, 그 구체적인 예로는 CaCl_2 , LiCl , NaCl , KCl , LiBr 및 KBr 등과 같은 할로젠화 알칼리 금속염 또는 할로젠화 알칼리 토금속염을 들 수 있다. 이들 무기염은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물의 형태로 첨가될 수 있다.
- [87] 상기 무기염의 첨가량은 상기 유기 용매 100중량부에 대하여 1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [88] 다음으로, 상기 제 1 단량체와 상기 제 2 단량체를 중합 반응시키면 상기 파라-아라미드를 제조할 수 있다. 상기 중합 반응시 상기 제 1 단량체와 상기 제 2 단량체 사이에서 상기 아민기와 상기 카르복실산기가 반응하여 아미드 결합이 형성되면서 중합체가 형성된다.
- [89] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 중공사막 모듈은 제1 유체 유입구와 제1 유체 유출구 및 제2 유체 유입구와 제2 유체 유출구를 포함하는 하우징부, 그리고 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드를 포함하는 중공사막을 복수개로 포함하며, 상기 제1 유체가 상기 중공사막 내부로 흐르고 상기 제2 유체가 상기 중공사막 외부로 흐르도록 상기 하우징 내부에 배치된 중공사막 다발을 포함한다.
- [90] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 중공사막 모듈을 일부 분해한 사시도이고, 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 중공사막 모듈을 일부 분해한 사시도이고, 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 중공사막 모듈을 일부 분해한 사시도이다. 도 4는 도 2의 중공사막 모듈을 A-A'선을 기준으로 절단한 일부 단면도이다. 상기 도 1 내지 도 4에 도시된 중공사막 모듈은 수분 교환 모듈을 일 실시예로서 도시한 것이다. 그러나, 상기 중공사막 모듈은 상기 수분 교환 모듈에 한정되지 않으며, 열교환 모듈, 기체 분리 모듈 또는 수처리 모듈 등일 수 있다.
- [91] 이하, 도 1 내지 도 4를 참조하여 상기 중공사막 모듈에 대하여 설명한다.
- [92] 상기 도 1 내지 도 4를 참조하면, 상기 중공사막 모듈(10)은 하우징부(1), 중공사막 다발(4) 및 포팅부(2)를 포함한다.
- [93] 상기 하우징부(1)는 상기 중공사막 모듈(10)의 외형을 이룬다. 상기 하우징부(1)는 하우징 몸체(11)와 하우징 캡(5)들을 포함할 수 있고, 이들이 결합된 일체형일 수도 있다. 상기 하우징 몸체(11)와 상기 하우징 캡(5)들은 폴리카보네이트 등의 경질 플라스틱이나 금속으로 이루어질 수 있다. 또한, 상기 하우징 몸체(11)와 상기 하우징 캡(5)들은 폭 방향 단면 형상이 도 1 및 2에서 도시된 바와 같이 각형이거나, 또는 도 3에서 도시된 바와 같이 원형일 수 있다. 상기 각형은 사각형, 정사각형, 사다리꼴, 평행사변형, 오각형, 육각형 등일 수

있으며, 상기 각형은 모서리가 라운드진 형태일 수도 있다. 또한, 상기 원형은 타원형일 수도 있다.

- [94] 상기 하우징 몸체(11)의 양단에는 상기 하우징 몸체(11)의 둘레를 확장시켜 주는 둘레부(12)들을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 둘레부(12)의 개방된 양단은 포팅부(2)에 매립되고, 상기 포팅부(2)는 상기 둘레부(12)에 의하여 감싸진다. 상기 둘레부(12)들에는 각각 제2 유체가 공급되는 제2 유체 유입구(121)와 제2 유체가 배출되는 제2 유체 유출구(122)가 형성되어 있다.
- [95] 상기 하우징부(1)의 내부에는 수분을 선택적으로 통과시키는 복수의 중공사막(41)로 이루어진 중공사막 다발(4)이 내장된다. 여기서 상기 중공사막(41)은 상기한 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드를 포함하는 중공사막이 사용된다.
- [96] 상기 포팅부(2)는 상기 중공사막 다발(4)의 양단부에서 상기 중공사막(41)들을 결속하면서 상기 중공사막(41)들의 사이의 공극을 메운다. 상기 포팅부(2)는 상기 하우징 몸체(11)의 양단부의 내측면에 접하여 상기 하우징 몸체(11)를 기밀시킬 수 있다. 상기 포팅부(2)의 재질은 공지된 바에 따른 것으로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략한다.
- [97] 상기 포팅부(2)는 상기 하우징 몸체(11)의 양단 내부 각각에 형성됨으로써 상기 중공사막 다발(4)은 그 양단부가 상기 하우징 몸체(11)에 고정된다. 이로써 상기 하우징 몸체(11)는 양단이 상기 포팅부(2)에 막히어 그 내부에는 상기 제2 유체가 통과하는 유로가 형성된다.
- [98] 한편, 상기 하우징 캡(5)은 상기 하우징 몸체(11)의 각 양단에 결합된다. 상기 각 하우징 캡(5)에는 제1 유체 유입구(51) 및 제1 유체 유출구(52)가 형성되어 있다. 상기 일측 하우징 캡(5)의 유체 유입구(51)로 유입된 제1 유체는 중공사막(41)의 내부 관로를 통과하고, 타측 하우징 캡(5)의 유체 유출구(51)로 빠져나가게 된다.
- [99] 상기 도 4를 참조하면, 상기 포팅부(2)는 상기 둘레부(12)의 끝단(12a)의 대략 중간 부분에서 상기 하우징 몸체(11)의 중심을 향하여 오름 경사지게 형성될 수 있고, 상기 중공사막(41)들은 상기 포팅부(2)를 관통하여 상기 포팅부(2)의 끝단에서 관로가 노출된다. 상기 포팅부(2)에 의하여 가려지지 아니한 상기 둘레부(12)의 끝단(12a)에는 실링부재(S)가 대어지고, 상기 하우징 캡(5)이 이를 가압하며 상기 하우징 몸체(11)에 결합될 수 있다.
- [100] 상기 중공사막 모듈(10)은 복수의 중공사막 다발(4)들 및 상기 복수의 중공사막 다발(4)들을 구획하는 격벽(9)을 포함할 수 있다. 상기 격벽(9)에는 유체 유통구(8)가 형성되어 상기 제2 유체가 상기 유체 유통구(8)를 통하여 상기 격벽(9)을 통과하여 상기 중공사막 다발(4)들의 외부로 흐를 수 있도록 한다.
- [101] 또한, 상기 격벽(9)은 복수개일 수 있고, 상기 복수개의 격벽(9)들은 상기 복수의 중공사막 다발(4)들 각각을 둘러싸도록 배치되어 상기 중공사막 다발(4)들을 구획할 수 있다.
- [102] 상기 제1 유체는 상기 일측의 하우징 캡(5)의 제1 유체 유입구(51)를 통하여

상기 하우징부(1) 내로 공급되어 상기 중공사막(41)들의 내부로 흘러, 상기 타측의 하우징 캡(5)의 제1 유체 유출구(52)를 통하여 상기 중공사막 모듈(10) 외부로 배출된다. 다만, 상기 제1 유체는 상기 제1 유체 유출구(52)로 유입되어 상기 제1 유체 유입구(51)로 배출되는 방향으로 흐르는 것도 가능하다. 한편, 상기 제2 유체는 상기 하우징 몸체(11)의 제2 유체 유입구(121)를 통하여 상기 하우징 몸체(11)의 일측 돌레부(12)로 공급된 후, 상기 격벽(9)의 일측 유체 유통구(8)를 통하여 상기 격벽(9)을 통과하여 상기 중공사막(41)들의 외부로 흘러 상기 격벽(9)의 타측 유체 유통구(8)를 통하여 상기 하우징 몸체(11)의 타측 돌레부(12)로 배출된 후, 상기 하우징 몸체(11)의 제2 유체 유출구(122)를 통하여 상기 하우징부(1) 외부로 배출된다. 다만, 상기 제2 유체는 상기 제2 유체 유출구(122)로 유입되어 상기 제2 유체 유입구(121)로 배출되는 방향으로 흐르는 것도 가능하다. 즉, 상기 제1 유체와 제2 유체는 서로 반대 방향으로 흐를 수도 있고, 같은 방향으로 흐를 수도 있다. 상기 제1 유체와 상기 제2 유체는 각각 중공사막(41)의 내부와 외부로 흐르면서 상기 중공사막(41)을 통하여 수분 등의 물질 또는 열 등을 교환하게 된다.

[103] 상기 제1 유체는 저습의 유체이며 상기 제2 유체는 고습의 유체일 수 있고, 상기 제2 유체가 저습의 유체이고, 상기 제1 유체가 고습의 유체일 수도 있다.

[104] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[105]

[106] [제조예 1: 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드의 제조]

[107] (제조예 1-1: 니트릴기가 치환된 방향족 화합물을 포함하는 파라-아라미드의 제조)

[108] 3 중량부의 CaCl_2 를 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 유기 용매를 질소 분위기 하에서 반응기 내에 넣고, 파라-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 100 몰부와 시아노-파라-페닐렌디아민(cyano-p-phenylenediamine) 100 몰부를 상기 반응기에 넣고 녹여서 혼합용액을 제조하였다.

[109] 이어서 상기 혼합 용액이 담긴 반응기에 테레프탈로일 디클로라이드 100몰부를 첨가한 후, 중합 반응시켜 니트릴기가 치환된 방향족 화합물을 포함하는 파라-아라미드 공중합체를 제조하였다.

[110] (제조예 1-2: 페닐벤즈이미다졸을 포함하는 파라-아라미드의 제조)

[111] 5중량부의 CaCl_2 를 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 유기용매를 질소 분위기 하에서 반응기 내에 넣고, 5,4'-디아미노-2-페닐벤즈이미다졸(5,4'-diamino-2-phenylbenzimidazole) 100 몰부를 상기 반응기에 넣고 녹여서 혼합용액을 제조하였다.

[112] 이어서, 상기 혼합 용액이 담긴 반응기에 테레프탈로일 디클로라이드

100몰부를 첨가하여 페닐벤즈이미다졸을 포함하는 파라-아라미드 공중합체를 제조하였다.

[113]

[114] **[제조예 2: 중공사막의 제조]**

[115] **(제조예 2-1)**

[116] 상기 제조예 1-1에서 제조된 파라-아라미드 20 중량부, 폴리비닐피롤리돈 5 중량부, 그리고 75 중량부의 용매(dimethylacetamide; DMAC)를 반응 용기에 투입하고 70°C의 온도에서 6 시간 동안 교반하여 중공사막을 제조하기 위한 도프를 준비하였다. 또한, 건습식 방사를 위한 코어 응고액으로는 물과 DMAC를 각각 50 중량% 혼합하여 준비하였다. 상기의 도프와 응고액을 2중 관형 노즐에 주입하여 중공사막(외경 600 μ m, 내경 500 μ m)을 제조하였다.

[117] **(제조예 2-2)**

[118] 상기 제조예 2-1에서, 상기 제조예 1-1에서 제조된 파라-아라미드를 대신하여 상기 제조예 1-2에서 제조된 파라-아라미드를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2-1과 동일하게 실시하여 중공사막을 제조하였다.

[119] **(제조예 2-3)**

[120] 상기 제조예 1-1에서 제조된 파라-아라미드 10 중량부, 폴리설폰 10 중량부, 폴리비닐피롤리돈 5 중량부 그리고 75 중량부의 용매(dimethylacetamide; DMAC)를 반응 용기에 투입하고 70°C의 온도에서 6 시간 동안 교반하여 중공사막을 제조하기 위한 도프를 준비하였다. 또한, 건습식 방사를 위한 코어 응고액으로는 물과 DMAC를 각각 50 중량% 혼합하여 준비하였다. 상기의 도프와 응고액을 2중 관형 노즐에 주입하여 중공사막(외경 600 μ m, 내경 500 μ m)을 제조하였다.

[121]

[122] **[실시예: 중공사막 모듈의 제조]**

[123] **(실시예 1)**

[124] 상기 제조예 2-1에서 제조된 중공사막 14,000개를 하나의 다발로 각형 하우징(가로 250mm, 세로 250mm, 높이 500mm) 내부에 배치시켰다.

[125] 상기 하우징 양단에 포팅부 형성용 캡을 씌우고, 상기 중공사막 다발의 사이 공간 및 상기 중공사막 다발과 상기 하우징 사이 공간에 포팅용 조성물을 주입한 후, 경화시켜 실(seal)하였다. 상기 포팅부 형성용 캡을 제거한 후, 상기 경화된 중공사막 포팅용 조성물의 끝단의 절단하여 상기 중공사막 다발의 끝단이 상기 포팅부 절단부에 드러나도록 하여 포팅부를 형성한 후, 상기 하우징의 양단부에 하우징 캡을 씌워 수분 교환 모듈을 제조하였다.

[126] **(실시예 2)**

[127] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 2-1에서 제조된 중공사막을 대신하여 상기 제조예 2-2에서 제조된 파라-아라미드를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 중공사막 모듈을 제조하였다.

[128] (실시예 3)

[129] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 2-1에서 제조된 중공사막을 대신하여 상기 제조예 2-3에서 제조된 파라-아라미드를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 중공사막 모듈을 제조하였다.

[130] (비교예)

[131] 폴리설폰 중공사막(외경 900um, 내경 800um) 14,000개를 하나의 다발로 각형 하우징(가로 250mm, 세로 250mm, 높이 500mm) 내부에 배치시켰다.

[132] 상기 하우징 양단에 포팅부 형성용 캡을 씌우고, 상기 중공사막 다발의 사이 공간 및 상기 중공사막 다발과 상기 하우징 사이 공간에 포팅용 조성물을 주입한 후, 경화시켜 실(seal)하였다. 상기 포팅부 형성용 캡을 제거한 후, 상기 경화된 중공사막 포팅용 조성물의 끝단의 절단하여 상기 중공사막 다발의 끝단이 상기 포팅부 절단부에 드러나도록 하여 포팅부를 형성한 후, 상기 하우징의 양단부에 하우징 캡을 씌워 수분 교환 모듈을 제조하였다.

[133]

[134] [실험예 1: 제조된 중공사막의 성능 측정]

[135] 상기 제조예 2-1 내지 2-3에서 제조된 중공사막에 대하여, 만능시험기(universal test machine, UTM)를 사용하여 파단 강도를 측정하였고, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[136] [표1]

	제조예2-1	제조예2-2	제조예2-3
파단강도(g/fiber)	3080	2650	1650

[137]

[138] 상기 표 1을 참고하면, 기존 폴리설폰만을 사용하여 제조한 중공사막의 파단 강도가 150g/fiber인 것과 비교하면 상기 제조예 2-1 내지 2-3에서 제조된 중공사막의 경우 그 강도가 매우 큰 폭으로 증가했음을 알 수 있다.

[139]

[140] [실험예 2: 제조된 중공사막 모듈의 성능 측정]

[141] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 중공사막 모듈의 중공사막 내부와 외부에 각각 50g/sec의 건조공기를 유입하고 중공사막 외부는 온도 70°C, 습도 90% 로 고정하고, 중공사막 내부는 온도 40°C, 습도 10%로 고정하여 기체-기체 가습을 실시하였다.

[142] 가습 성능은 상기 중공사막 내부를 흐르는 공기가 가습되어 나오는 지점의 온도와 습도를 측정하여 노점(Dew Point)으로 환산하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[143] [표2]

구분	비교예	실시예1	실시예2	실시예3
가습성능(°C)	52	50	49	53

[144]

[145] 상기 표 1을 참조하면, 상기 실시예에서 제조된 중공사막 모듈은 비교예에서 제조된 수분 교환 모듈에 비하여 가습 성능이 유사하거나 소폭 더 우수함을 알 수 있다.

[146]

[147] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

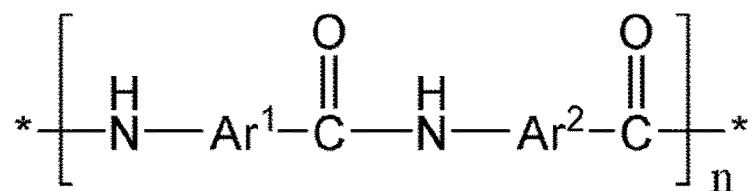
산업상 이용가능성

[148] 본 발명의 중공사막은 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함함으로써 강도가 우수하여 중공사막의 단선을 방지하고 장기 내구성을 확보할 수 있다.

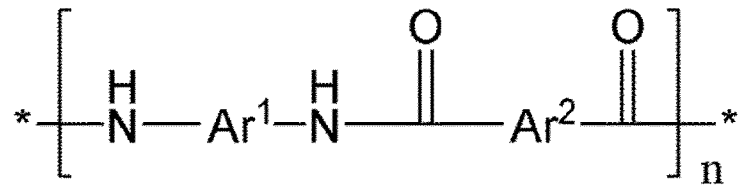
[149]

청구범위

- [청구항 1] 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함하는 중공사막.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드는
N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 100ml에 1 기압,
30°C에서 1 시간 동안 10g 이상 용해되는 것인 중공사막.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 파라-아라미드는 2가의 방향족 화합물이 아미드 결합에 의하여
연결된 방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)로서, 상기 아미드 결합이
상기 방향족 화합물의 파라 위치에 결합된 것인 중공사막.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 방향족 화합물은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록
하는 치환기를 포함하는 것인 중공사막.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 치환기는 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및
이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 중공사막.
- [청구항 6] 제 3 항에 있어서,
상기 방향족 화합물은 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭
방향족 화합물인 것인 중공사막.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 헤테로시클릭 방향족 화합물은
피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린,
이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진,
인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸,
퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘,
바이피리딘, 벤즈이미다졸, 페닐벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘,
피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 및 인돌린으로
이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 중공사막.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 파라-아라미드는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 것인
중공사막.
- [화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 또는 화학식 2에 있어서,
 상기 Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 2가의 방향족 화합물, 상기
 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의
 방향족 화합물 및 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭
 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,
 상기 Ar¹ 및 Ar² 중 적어도 하나 이상은 상기 파라-아라미드를 유기 용매에
 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의 방향족 화합물 또는 질소를
 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물이고,
 상기 n은 50 내지 100,000의 정수이다)

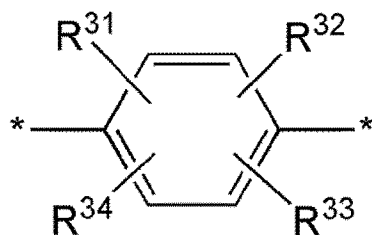
[청구항 9]

제 8 항에 있어서,
 상기 파라-아라미드는 상기 방향족 화합물 100 몰부에 대하여 상기
 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는 2가의
 방향족 화합물 또는 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭
 방향족 화합물을 5 내지 100 몰부로 포함하는 것인 중공사막.

[청구항 10]

제 8 항에 있어서,
 상기 파라-아라미드를 유기 용매에 용해되도록 하는 치환기를 포함하는
 2가의 방향족 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 중공사막.

[화학식 3]



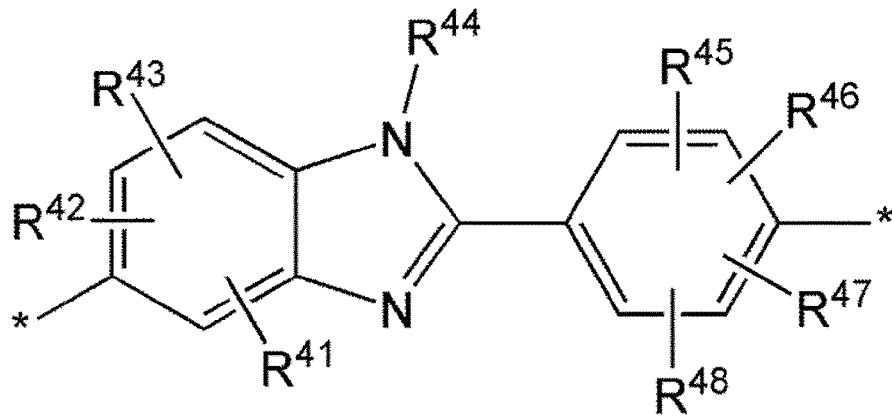
(상기 화학식 3에서,
 상기 R³¹ 내지 R³⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자,
 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기,
 헤테로아릴기, 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및
 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,
 상기 R³¹ 내지 R³⁴ 중 적어도 하나 이상은 니트릴기, 술폰산기,
 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서
 선택되는 어느 하나이다)

[청구항 11]

제 8 항에 있어서,

상기 질소를 헤테로 원자로 포함하는 2가의 헤테로시클릭 방향족 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것인 중공사막.

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

상기 R⁴¹ 내지 R⁴⁸는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 알콕시기, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 니트릴기, 술폰산기, 클로라이드기, 플루오로메틸기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다)

[청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 중공사막은 상기 유기 용매에 용해되는 파라-아라미드의 제 1 고분자와,
폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴렌설폰, 폴리아릴렌에테르설폰, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴,
테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로-디옥사-메틸-옥틴설폰산 공중합체, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 이루어는 군에서 선택되는 어느 하나의 제 2 고분자의 블렌드(blend) 고분자인 것인 중공사막.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 제 1 고분자는 상기 제 2 고분자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 100 중량부로 포함되는 것인 중공사막.

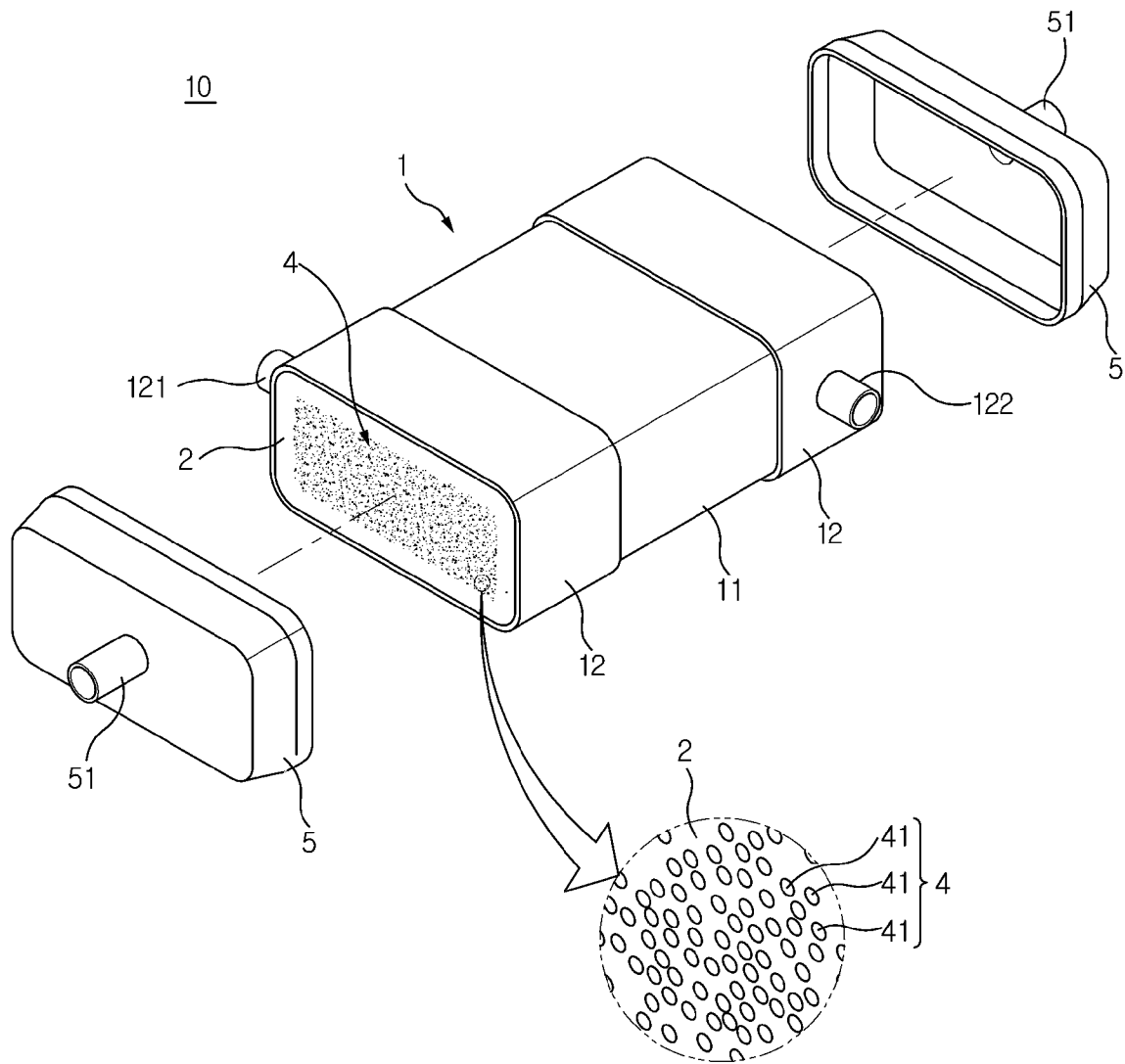
[청구항 14] 제 1 항에 있어서,
상기 중공사막은 내경이 0.1mm 내지 3.0mm이고, 외경이 0.2mm 내지 5.0mm인 중공사 막.

[청구항 15] 제1 유체 유입구와 제1 유체 유출구 및 제2 유체 유입구와 제2 유체 유출구를 포함하는 하우징부, 그리고
유기 용매에 용해되는 파라-아라미드(para-aramid)를 포함하는 중공사막을 복수개로 포함하며, 상기 제1 유체가 상기 중공사막 내부로 흐르고 상기 제2 유체가 상기 중공사막 외부로 흐르도록 상기 하우징

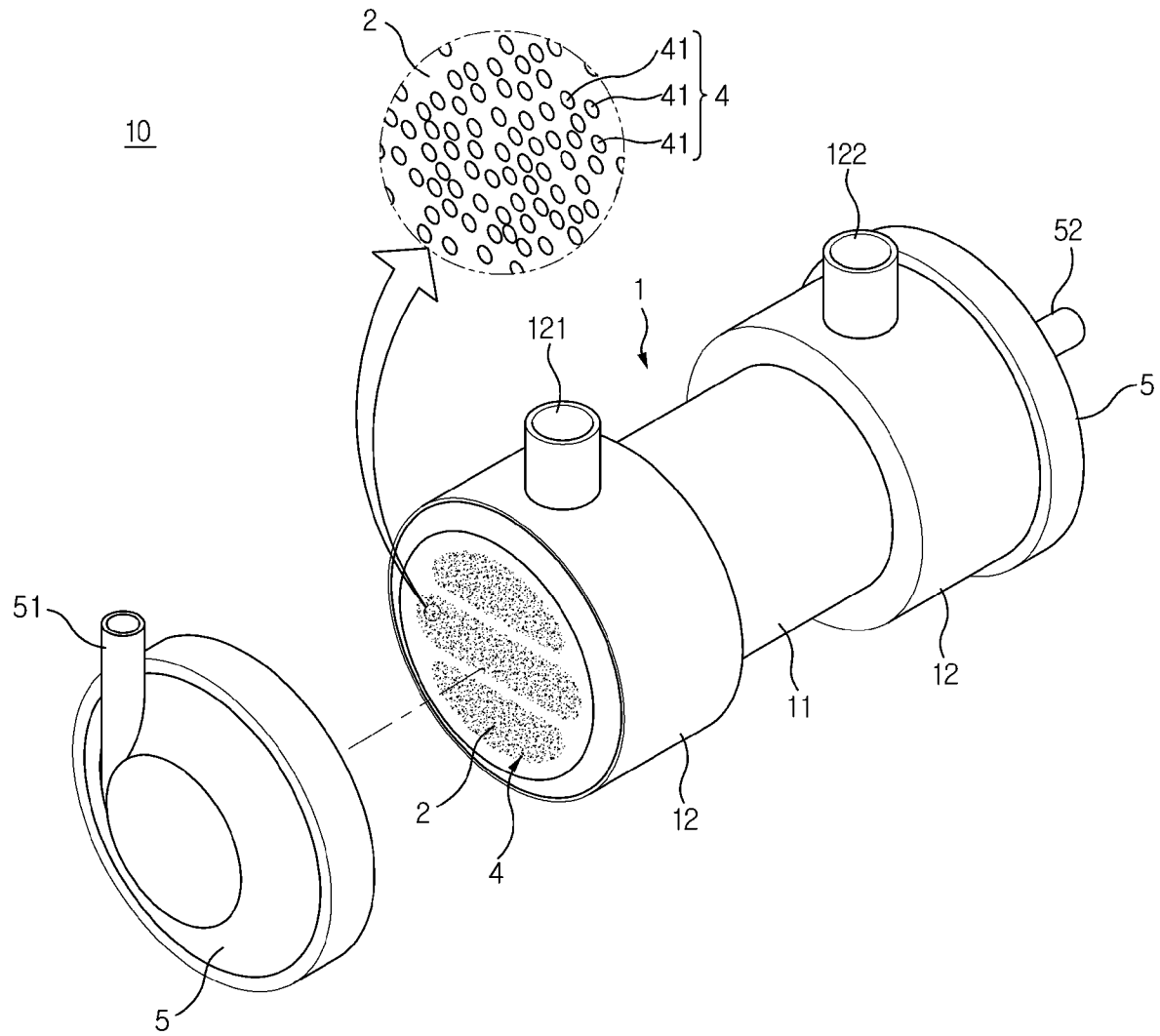
내부에 배치된 중공사막 다발
을 포함하는 중공사막 모듈.

- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 중공사막 모듈은 수분 교환 모듈, 열교환 모듈, 기체 분리 모듈 및
수처리 모듈로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 중공사막
모듈.

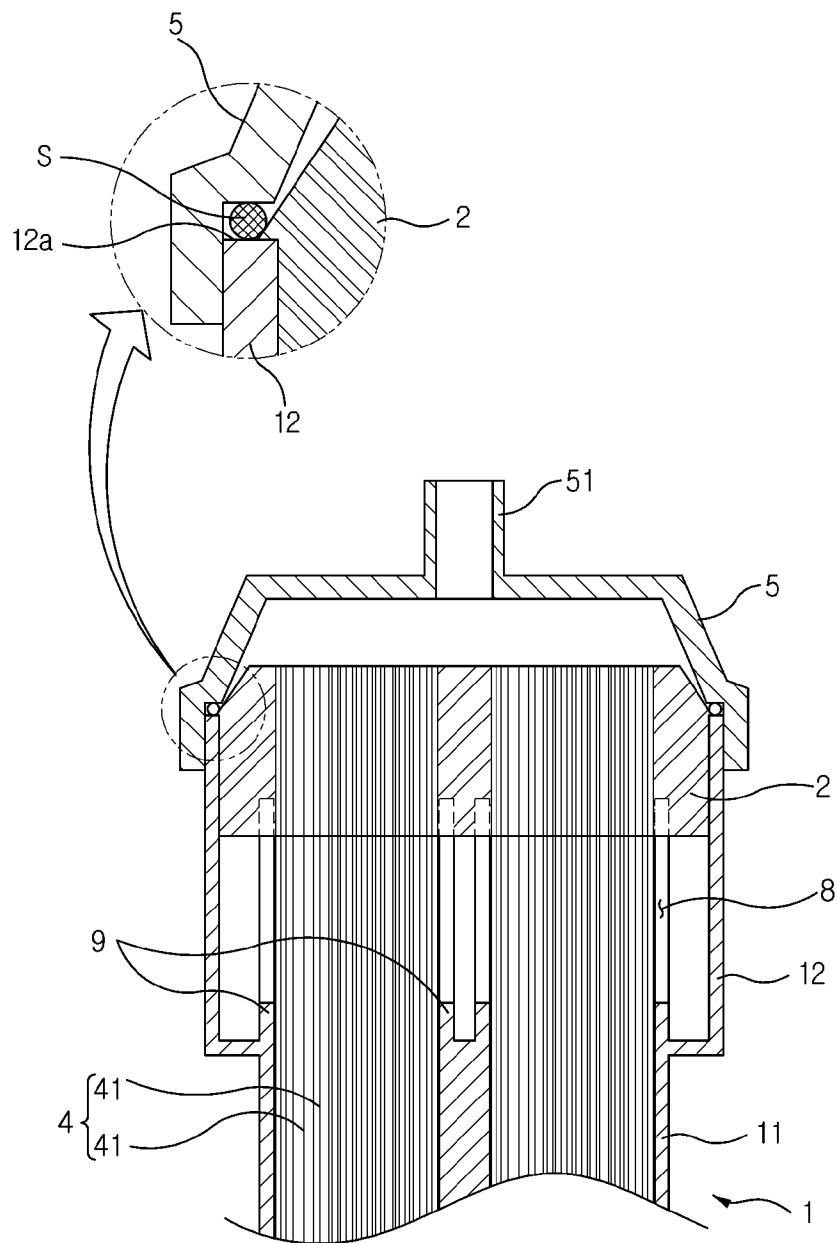
[도1]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/56(2006.01)i, B01D 63/04(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i, C02F 1/44(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 71/56; C08G 69/32; B01D 63/00; B01D 69/12; B01D 63/02; C08G 73/18; C08L 77/10; C08G 69/38; C08G 69/28; B01D 71/34; C08L 39/06; B01D 63/04; B01D 69/08; B01D 53/22; C02F 1/44

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: hollow fiber membrane, para-aramid, organic solvent, substituent, nitrogen, heterocyclic aromatic, hollow membrane module

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103521091 A (CHUZHOU PINCHUANG BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 22 January 2014 See paragraphs [0005], [0020], [0027], [0044]; and claims 1-4.	1-3,6,7,12-14
Y		4,5,8-10,15,16
A		11
Y	KR 10-1997-0006356 A (KOLON CORPORATION) 19 February 1997 See claims 1, 3, 27.	4,5,8-10
Y	JP 2003-236347 A (ASAHI GLASS ENGINEERING CO., LTD.) 26 August 2003 See paragraphs [0013]-[0018]; and figure 1.	15,16
A	KR 10-2014-0051980 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 02 May 2014 See the entire document.	1-16
A	KR 10-2010-0114767 A (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 26 October 2010 See the entire document.	1-16



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

12 APRIL 2017 (12.04.2017)

Date of mailing of the international search report

14 APRIL 2017 (14.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015349

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 103521091 A	22/01/2014	NONE	
KR 10-1997-0006356 A	19/02/1997	CA 2224873 A1	30/01/1997
		CN 1187831 A	15/07/1998
		EP 0837896 A1	14/10/1998
		JP 11-508938 A	03/08/1999
		JP 3856833 B2	13/12/2006
		KR 10-0171994 B1	30/03/1999
		US 5728799 A	17/03/1998
		WO 97-03109 A1	30/01/1997
JP 2003-236347 A	26/08/2003	JP 3908052 B2	25/04/2007
KR 10-2014-0051980 A	02/05/2014	CN 103732654 A	16/04/2014
		CN 103732654 B	24/08/2016
		CN 103764718 A	30/04/2014
		CN 103764718 B	17/08/2016
		CN 103827173 A	28/05/2014
		CN 103827173 B	24/08/2016
		EP 2736949 A1	04/06/2014
		EP 2736949 B1	26/08/2015
		EP 2736958 A1	04/06/2014
		EP 2736958 B1	18/05/2016
		JP 2014-521804 A	28/08/2014
		JP 2014-521805 A	28/08/2014
		JP 2014-524968 A	25/09/2014
		JP 5976804 B2	24/08/2016
		JP 6045084 B2	14/12/2016
		JP 6049030 B2	21/12/2016
		KR 10-2014-0051979 A	02/05/2014
		KR 10-2014-0066166 A	30/05/2014
		US 2013-203957 A1	08/08/2013
		US 8716434 B2	06/05/2014
		WO 2013-019571 A1	07/02/2013
		WO 2013-019572 A1	07/02/2013
		WO 2013-109311 A1	25/07/2013
KR 10-2010-0114767 A	26/10/2010	KR 10-1067338 B1	23/09/2011
		US 2012-0041100 A1	16/02/2012
		US 8604121 B2	10/12/2013
		WO 2010-120020 A1	21/10/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 71/56(2006.01)i, B01D 63/04(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 71/56; C08G 69/32; B01D 63/00; B01D 69/12; B01D 63/02; C08G 73/18; C08L 77/10; C08G 69/38; C08G 69/28; B01D 71/34; C08L 39/06; B01D 63/04; B01D 69/08; B01D 53/22; C02F 1/44

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: 중공사막, 파라-아라미드, 유기 용매, 치환기, 질소, 헤테로시클릭 방향족, 중공사막 모듈

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 103521091 A (CHUZHOU PINCHUANG BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 2014.01.22 단락 [0005], [0020], [0027], [0044]; 및 청구항 1-4 참조.	1-3, 6, 7, 12-14
Y		4, 5, 8-10, 15, 16
A		11
Y	KR 10-1997-0006356 A (주식회사 코오롱) 1997.02.19 청구항 1, 3, 27 참조.	4, 5, 8-10
Y	JP 2003-236347 A (ASAHI GLASS ENGINEERING CO., LTD.) 2003.08.26 단락 [0013]-[0018]; 및 도면 1 참조.	15, 16
A	KR 10-2014-0051980 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2014.05.02 전체 문헌 참조.	1-16
A	KR 10-2010-0114767 A (경북대학교 산학협력단) 2010.10.26 전체 문헌 참조.	1-16

☐ 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 04월 12일 (12.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 14일 (14.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



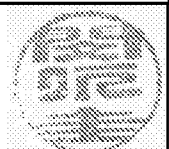
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 103521091 A	2014/01/22	없음	
KR 10-1997-0006356 A	1997/02/19	CA 2224873 A1 CN 1187831 A EP 0837896 A1 JP 11-508938 A JP 3856833 B2 KR 10-0171994 B1 US 5728799 A WO 97-03109 A1	1997/01/30 1998/07/15 1998/10/14 1999/08/03 2006/12/13 1999/03/30 1998/03/17 1997/01/30
JP 2003-236347 A	2003/08/26	JP 3908052 B2	2007/04/25
KR 10-2014-0051980 A	2014/05/02	CN 103732654 A CN 103732654 B CN 103764718 A CN 103764718 B CN 103827173 A CN 103827173 B EP 2736949 A1 EP 2736949 B1 EP 2736958 A1 EP 2736958 B1 JP 2014-521804 A JP 2014-521805 A JP 2014-524968 A JP 5976804 B2 JP 6045084 B2 JP 6049030 B2 KR 10-2014-0051979 A KR 10-2014-0066166 A US 2013-203957 A1 US 8716434 B2 WO 2013-019571 A1 WO 2013-019572 A1 WO 2013-109311 A1	2014/04/16 2016/08/24 2014/04/30 2016/08/17 2014/05/28 2016/08/24 2014/06/04 2015/08/26 2014/06/04 2016/05/18 2014/08/28 2014/08/28 2014/09/25 2016/08/24 2016/12/14 2016/12/21 2014/05/02 2014/05/30 2013/08/08 2014/05/06 2013/02/07 2013/02/07 2013/07/25
KR 10-2010-0114767 A	2010/10/26	KR 10-1067338 B1 US 2012-0041100 A1 US 8604121 B2 WO 2010-120020 A1	2011/09/23 2012/02/16 2013/12/10 2010/10/21