



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월04일

(11) 등록번호 10-2073447

(24) 등록일자 2020년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/08 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)(52) CPC특허분류
B01D 69/087 (2013.01)
B01D 71/56 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7006721

(22) 출원일자(국제) 2013년08월14일

심사청구일자 2018년05월31일

(85) 번역문제출일자 2015년03월17일

(65) 공개번호 10-2015-0046138

(43) 공개일자 2015년04월29일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/071916

(87) 국제공개번호 WO 2014/030585

국제공개일자 2014년02월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-181875 2012년08월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010104983 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

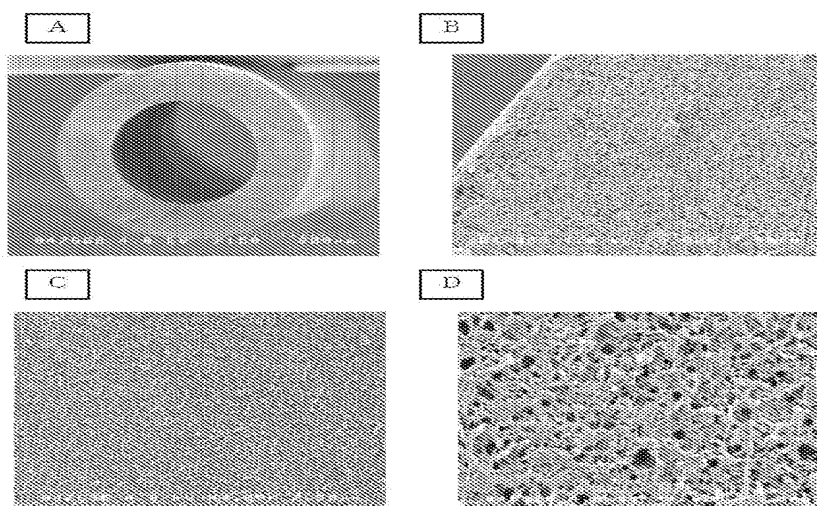
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 미세 공경 다공질 폴리아미드 중공 사막 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 목적은, 미세 입자의 투과를 효과적으로 저지할 수 있고, 뛰어난 투수량을 가지고, 또한 막 표면이 친수성에서 뛰어나, 금속 원소 등의 불순물의 용출이 적은 폴리아미드 중공 사막을 제공하는 것이다. TIPS 법에 의한 특정의 제조 조건에서 제조한 폴리아미드 중공 사막은, (1) 막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하, (2) 외압 투수량이 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이상, 또한 (3) 50nm의 입자의 저지율이 90% 이상이라는 특성을 구비할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01D 2323/12 (2013.01)

B01D 2323/42 (2013.01)

(72) 발명자

무라타, 테루미

일본국 611-0021 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23
유니티카 가부시끼가이샤 나이

이노우에, 쿠니코

일본국 611-0021 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23
유니티카 가부시끼가이샤 나이

(56) 선행기술조사문헌

US20120196345 A1

JP2012183501 A

JP2012020231 A

US20090166291 A1

JP2010240535 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

이하의 (1) ~ (4)의 특성을 구비하는 폴리아미드 중공 사막:

- (1) 메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2- : -NHCO-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지로 이루어지고,
- (2) 막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하이며,
- (3) 외압 투수량이 $50L/(m^2 \cdot atm \cdot h)$ 이상이며,
- (4) 10nm의 입자의 저지율이 90% 이상이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

폴리아미드 수지가, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 46, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11, 및 폴리아미드 MXD 6으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 폴리아미드 중공 사막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

5nm의 입자의 저지율이 90% 이상인, 폴리아미드 중공 사막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

외압 투수량이 $150L/(m^2 \cdot atm \cdot h)$ 이상인, 폴리아미드 중공 사막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

외압 투수량이 $250L/(m^2 \cdot atm \cdot h)$ 이상인, 폴리아미드 중공 사막.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 폴리아미드 중공 사막은 은, 알루미늄, 비소, 금, 붕소, 바륨, 베릴륨, 비스무트, 칼슘, 카드뮴, 세륨, 코발트, 크로뮴, 구리, 디스프로슘, 어븀, 유로퓸, 철, 갈륨, 가돌리늄, 게르마늄, 하프늄, 수은, 홀름, 인듐, 이리듐, 칼륨, 란타넘, 리튬, 루테튬, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 나트륨, 나이오븀, 네오디뮴, 니켈, 인, 납, 팔라듐, 프라세오디뮴, 백금, 레늄, 로듐, 루테튬, 안티모니, 스칸듐, 셀레늄, 규소, 사마륨, 주석, 스트론튬, tantalum, 텅스텐, 텔루륨, 타이타늄, 탈륨, 툴륨, 바나듐, 텅스텐, 이트륨, 이터븀, 아연 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하고,

상기 포함되는 금속의 함량은 상기 포함되는 금속의 종류별로 각각 10ppm 이하인, 폴리아미드 중공 사막.

청구항 7

모듈 케이스에, 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 중공 사막이 수용되어진, 중공 사막 모듈.

청구항 8

하기 제 1 ~ 3 공정을 포함하는, 폴리아미드 중공 사막의 제조 방법:

메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2- : -NHCO- = 4:1 \sim 10:1$ 의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지를 23 ~ 35 질량%의 범위의 농도로, 150℃ 이상의 비점을 갖고 또한 100℃ 미만의 온도에서는 해당 폴리아미드 수지와 상용하지 않는 유기 용매인 술폴란과 디메틸술폰의 혼합 용매에 용해된 제막 원액을 조제하는 제 1 공정,

이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐을 이용하여, 외측의 환상 노즐로부터 상기 제막 원액을 토출함과 함께 내측의 노즐로부터 내부액을 토출하고, 다가 알코올 또는 다가 알코올과 물의 혼합액을 포함하는 응고욕 중으로 침지시켜, 중공 사막을 형성하는 제 2 공정, 및 제 2 공정에서 형성된 중공 사막으로부터 유기 용매를 제거하는 제 3 공정.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 혼합 용매에서, 술폴란 : 디메틸술폰의 질량비가 100 : 50 ~ 1000인, 제조 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지의 농도가, 23 ~ 28 질량%의 범위인, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 공업, 식품 공업, 의약품 공업, 의료품 공업 등의 분야에서 이용할 수 있는 미세 공경에서 뛰어난 투수량과 분리능, 이물의 고보완성을 갖고, 또한 막 표면이 친수성이 뛰어나, 금속 원소 등의 불순물의 용출이 적은 폴리아미드 중공 사막, 및 그 제조 방법에 관한다. 더욱이 본 발명은, 해당 폴리아미드 중공 사막을 이용한 중공 사막 모듈에 관한다.

배경 기술

[0002] 최근, 한외 여과막이나 정밀 여과막 등의 다공질 여과막은, 레지스트액의 이물 여과 등의 반도체 공업 분야, 음료수 제조, 상하수 처리 등의 수처리 분야, 혈액 정화 등의 의료 분야, 바이러스 제거 등 제약 분야, 식품 공업 분야 등, 많은 산업 분야에서의 이용이 되고 있으며, 다양한 공경을 갖는 다공질 여과막이 개발되고 있다. 예를 들면, 반도체 분야에 있어서는, 미세화 기술의 눈부신 진보에 의해, 그 제조 공정에서 사용되는 포토레지스트, 세정액, 초순수 등의 고순도 약품의 청정도에 대한 요구가 높아졌고, 그에 따라 미립자의 이물 포착에 요구되는 성능도 한 층 높아지고 있다. 또, 제약 분야에서는 바이러스 제거에의 요구가 증대되고 있으며, 10nm ~ 50nm 정도의 공경을 갖는 바이러스 제거막의 이용이 진행되고 있다. 특히, 그러한 미립자 포착의 다공질 여과막으로서 다용되는 공경이 nm ~ μ m 오더의 여과막은, 유기 고분자 용액의 상 분리를 이용해 제작되는 경우가 많다. 이 수법은 많은 유기 고분자 화합물에 대해 적용할 수 있고, 공업화도 용이하기 때문에, 현재, 여과막의 공업적 생산의 주류로 되어 있다.

[0003] 다공질 여과막의 제조법은, 크게 비용매 투기 상 분리법(NIPS법)과 열 투기 상 분리법(TIPS법)으로 나눌 수 있다. NIPS법에서는, 균일한 고분자 용액은, 비용매의 침입에 의해 상 분리를 일으킨다. 한편, TIPS법은 비교적 새로운 방법이며, 고온에서 용해된 균일한 고분자 용액을 1상 영역과 2상 영역의 경계인 바이노달(binodal)선 이하의 온도로 냉각시킴으로써 상 분리를 투기하고, 고분자의 결정화나 유리 전이에 의해 구조를 고정한다.

[0004] 종래, 다공질 여과막의 소재로는, 일반적으로 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리불화비닐리덴(Polyvinylidene fluoride), 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 아세트산셀룰로오스 등이 이용되는 것이 많았다. 그러나, 폴리올레핀, 폴리불화비닐리덴, 폴리술폰, 폴리에테르술폰 등은, 소수성이 강하기 때문에 물의 유량이 작아지는 것이나 단백질 등의 소수성 물질을 흡착하는 성질로부터, 소수성 물질이 많은 액에서는 용이하게 파울링하고 투수량이 저하하는 문제가 있었다. 제약, 식품 공업의 분야에서는 단백질의 흡착에 의해 유용 단백질의 손실이나 맛의 변화 등의 중대한 문제도 있었다. 한편, 친수성의 이물에 대해서는 포착 성능이

낮아지고, 제거 대상이 친수성 물질의 경우에는 제거 성능이 나빠질 문제가 있었다. 또, 폴리아크릴로니트릴, 아세트산셀룰로오스 등은 비교적 친수성이 높은 수지이지만, 막 강도가 낮아지다가, 고온에 약하고, 내약품성도 낮기 때문에, 사용 온도나 사용 pH역이 매우 좁은 문제가 있었다.

[0005] 그리하여, 종래, 비교적 친수성이 높고, 내약품성도 강한 폴리아미드계 수지를 이용하여 다공질막을 제조하는 방법이 검토되어 왔다. 그렇지만, 폴리아미드는 실온에서는 강산인 개미산, 진한 황산이나 고가의 함불소 용매에만 용해하지 않기 때문에, NIPS법을 이용하는 제법으로는 이들의 용매가 사용되어 왔다. 예를 들면, 특허문헌 1 ~ 4에 기재의 방법에서는, 개미산을 용매로 이용한 제막법이 개시되어 있지만, 안전 위생상 문제가 있었다. 또, 특허문헌 5에는, 폴리아미드 6을 폴리카프로락톤과 혼합하여 헥사플루오로이소프로판올에 용해한 것을 캐스트하고, 거기에서 카프로락톤을 추출하여 다공질화하는 방법이 개시되어 있지만, 사용하는 용매도 추출 제거하는 고분자도 고가의 것으로 실용적이지 않았다.

[0006] 한편, TIPS법을 이용하는 방법도 검토되어, 비특허문헌 1에서는 폴리아미드 12와 폴리에틸렌글리콜의계에서 다공질막을 제작할 수 있다는 것이 보고되어 있다. 또, 특허문헌 6에서는 폴리아미드 11과 탄산에틸렌 또는 탄산프로필렌 또는 술폴란(Sulfolane)의 계에서 다공질막을 제작할 수 있다는 것이 보고되어 있다. 또, 비특허문헌 2에서는, 폴리아미드 6 및 폴리아미드 12의 다공질막이 트리에틸렌글리콜을 용매로써 제작할 수 있다는 것이 기재되어 있다. 그렇지만, 이들은 모두 다공질막의 형성이 된 것에 지나지 않고, 투수량이 높은 중공 사막에의 가공, 미세 공경의 제어는 되지 않았다.

[0007] 거기에서, 본 발명자들은, 폴리아미드 중공 사막 및 그 제조 방법에 대하여 예의 검토한 결과, 제막 용매로써 한정된 임의의 종의 용매를 사용해, TIPS법에 의해 제막하는 것으로, 친수성, 투수성, 분리성, 강도 등에서의 뛰어난 성능을 구비한 폴리아미드 중공 사막이 제작될 수 있다는 것을 현출해, 그 기술 내용에 있어서, 특허문헌 7 및 8에 개시했다. 그렇지만, 특허문헌 7 및 8의 기술에서는, 제조된 폴리아미드 중공 사막의 표면 공경이 100 μ m로 크기 때문에, 공경을 보다 미세화 시킨 중공 사막을 요구하는 요망에 충족하지 못해, 더욱 개선이 요구되고 있다.

[0008] 또, 폴리올레핀을 비롯한 대부분의 수지에는, 중합시에 사용한 촉매가 미량 잔존하고 있거나, 수지 펠렛에 투입시의 미끄러짐성을 이롭게 하기 위해 사용한 활제 등의 첨가제가 포함된 것이 일반적이다. 이들의 불순물은 미량이나, 중공 사막으로 사용할 때 용출물로 분리액을 오염시켜버리는 문제가 있다. 그래서, 이러한 중공 사막은, 반도체 산업이나 제약 산업에서 사용이 곤란한 경우가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특개소 57-105212호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특개소 58-65009호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 미국특허 4340479호
(특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 미국특허 4477598호
(특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특개 2000-1612호 공보
(특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 미국특허 4247498호
(특허문헌 0007) 특허문헌 7 : 일본 특개 2010-104983호 공보
(특허문헌 0008) 특허문헌 8 : 일본 특개 2012-20231호 공보

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : 저널 오브 멤브레인 사이언스(Journal of membrane science) 108, 219 - 229(1995)
(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2 : 「막 기술 제 2판」마르셀 멀더(Marcel Mulder) 저, 요시카와 마사카즈, 마츠우라 츠요시, 츠토무 나카가와 감수, 발행 (주)아이피시 - 95 페이지(1997)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은, 상기와 같은 문제점을 해결하고, 미세 입자의 투과를 효율적으로 저지할 수 있고, 뛰어난 투수량을 가지고, 또한 막 표면이 친수성에서 뛰어나, 금속 원소 등의 불순물의 용출이 적은 폴리아미드 중공 사막을 제공하는 것을 기술적 과제로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, TIPS법에 의한 특정의 제조 조건, 즉 하기 제 1 공정 ~ 제 3 공정을 거쳐 폴리아미드 중공 사막을 제조함으로써, 폴리아미드 중공사막에, (1)막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하, (2)외압 투수량이 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이상, 또한 (3)50nm의 입자의 저지율이 90% 이상이라는 특성을 구비하게 할 수 있음을 현출했다.

[0013] 제 1 공정 : 메틸렌기와 아미드기를 $-\text{CH}_2-$: $-\text{NHCO}-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지를 21 ~ 35 질량%의 범위의 농도에서, 150°C 이상의 비점을 갖고 또한 100°C 미만의 온도에서는 해당 폴리아미드 수지와 상용하지 않는 유기 용매에 용해된 제막 원액을 조제한다.

[0014] 제 2 공정 : 이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐을 이용해, 외측의 환상 노즐로부터 상기 제막 원액을 토출함과 동시에 내측의 노즐로부터 내부액을 토출하고, 다가 알코올 또는 다가 알코올과 물의 혼합액을 포함한 응고욕 중에 침지시켜 중공 사막을 형성한다.

[0015] 제 3 공정 : 제 2 공정에서 형성된 중공 사막으로부터 유기 용매를 제거한다.

[0016] 본 발명은, 이러한 지견에 근거하여 더욱 검토를 거듭함으로써 완성한 것이다. 즉, 본 발명은, 하기에 열거하는 태양의 폴리아미드중공 사막, 폴리아미드중공 사막의 제조 방법, 및 중공 사막 모듈을 제공한다.

[0017] 항 1. 이하의 (1) ~ (4)의 특성을 구비한 폴리아미드 중공 사막:

[0018] (1) 메틸렌기와 아미드기를 $-\text{CH}_2-$: $-\text{NHCO}-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지로 이루어지고,

[0019] (2) 막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하이며,

[0020] (3) 외압 투수량이 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이상이며,

[0021] (4) 50nm의 입자의 저지율이 90% 이상이다.

[0022] 항 2. 제 1항에 있어서,

[0023] 폴리아미드 수지가, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 46, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11, 및 폴리아미드 MXD 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인, 폴리아미드 중공 사막.

[0024] 항 3. 제 1항에 있어서,

[0025] 5nm의 입자의 저지율이 90% 이상인, 폴리아미드 중공 사막.

[0026] 항 4. 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

[0027] 외압 투수량이 $150\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이상이며, 또한 10nm의 입자의 저지율이 90% 이상인, 폴리아미드 중공 사막.

[0028] 항 5. 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

[0029] 외압 투수량이 $250\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이상이며, 또한 20nm의 입자의 저지율이 90% 이상인, 폴리아미드 중공 사막.

[0030] 항 6. 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

[0031] 금속 원소의 함유량이, 각각의 금속 원소마다 10ppm 이하인, 폴리아미드 중공 사막.

[0032] 항 7. 모듈 케이스에, 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 중공 사막이 수용되어진, 중공

사막 모듈.

[0033] 항 8. 하기 제 1 ~ 3 공정을 포함하는, 폴리아미드 중공 사막의 제조 방법:

[0034] 메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지를 21 ~ 35 질량%의 범위의 농도로, 150℃ 이상의 비점을 갖고 또한 100℃ 미만의 온도에서는 해당 폴리아미드 수지와 상용하지 않는 유기 용매에 용해시킨 제막 원액을 조제하는 제 1 공정,

[0035] 이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐을 이용하여, 외측의 환상 노즐로부터 상기 제막 원액을 토출함과 동시에 내측의 노즐로부터 내부액을 토출하고, 다가 알코올 또는 다가 알코올과 물의 혼합액을 포함하는 응고욕 중으로 침지시켜, 중공 사막을 형성하는 제 2 공정, 및 제 2 공정에서 형성된 중공 사막으로부터 유기 용매를 제거하는 제 3 공정.

[0036] 항 9. 제 8항에 있어서,

[0037] 상기 제 1 공정에 있어서, 제막 원액의 조제에 사용되는 유기 용매가, 비프로톤성 극성 용매인, 제조 방법.

[0038] 항 10. 제 9항에 있어서,

[0039] 비프로톤성 극성 용매가, 술폴란, 디메틸술폰, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤, 탄산에틸렌, 및 탄산프로필렌으로부터 선택되는 적어도 1종인, 제조 방법.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막에 의하면, 친수성이 높고, 미세한 입자를 제거할 수 있고, 금속 원소 등의 용출이 적고, 또한 고유량(高流量)에서의 처리에 사용 가능한 중공 사막 모듈을 얻을 수 있다. 또, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 특성의 폴리아미드에 기초한 수소 결합이나 친수성 상호 작용에 의한 친수성 성분으로 이루어진 이물의 특이적인 흡착 제거 효과, 소수성 성분을 흡착하기 어려움에 따른 유량 저하의 억제 효과를 갖고, 반도체 공업, 식품 공업, 의약품 공업, 의료품 공업 등의 분야에서 적절하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] [도 1] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 외압 투수량을 측정하는 장치의 개략도이다.

[도 2] 본 발명의 중공 사막을 제조하기 위한 중공사 제조용 이중 관상 노즐(방사구금)의 단면 구조를 나타내는 도이다.

[도 3] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막을 제조하는 방법의 일 실시태양을 나타내는 장치도이다.

[도 4] 실시예 1에서 얻은 폴리아미드 중공 사막의 주사형 전자 현미경 사진이다. A에는 단면도, B에는 단면 확대도, C에는 내표면을 관찰한 사진, D에는 외표면을 관찰한 사진을 나타낸다.

[도 5] A에는 실시예 15에서 얻은 크로스 플로우형 중공 사막 모듈의 외관을 관찰한 사진을, B에는 실시예 16에서 얻은 데드 엔드형 중공 사막 모듈의 외관을 관찰한 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 1. 폴리아미드 중공 사막

[0043] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, (1) 메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지로 이루어지고, (2) 막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하이며, (3) 외압 투수량이 $50L/(m^2 \cdot atm \cdot h)$ 이상이며, (4) 50nm의 입자의 저지율이 90% 이상이라는 특징을 갖는다. 이하, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막에 대해 상술한다.

[0044] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지에 의해 형성된다. 이러한 폴리아미드 수지를 사용함으로써, 소망의 미세 공경을 가지고, 높은 친수성을 갖는 중공 사막을 형성하는 것이 가능해진다. 해당 폴리아미드 수지에서의 메틸렌기와 아미드기의 몰비로는, 보다 친수성을 높이고, 미세 공경을 보다 효율적으로 형성시킨다고 하는 관점으로부터, 바람직하게는 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 7:1, 보다 바람직하기로는 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 5:1을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서,

방향환을 갖는 폴리아미드의 -CH-기 또는 -C= 기는, -CH₂-기로 간주하여 메틸렌기의 몰비를 계산하는 것으로 한다.

[0045] 본 발명에 사용되는 폴리아미드 수지로는, 구체적으로는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 46, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11, 폴리아미드 MXD6 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 46, 폴리아미드 610, 폴리아미드 MXD6을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 폴리아미드 중공 사막은, 1종의 폴리아미드 수지에 의해 형성되어도 좋고, 또 2종 이상의 폴리아미드 수지의 폴리머 블렌드(polymer blend)에 의해 형성되어도 좋다.

[0046] 본 발명에 사용되는 폴리아미드 수지는, 섬유 형상으로 성형 가능함을 한도로 하고, 가교의 유무는 상관 없다. 비용 저감의 관점에서는, 가교되지 않은 폴리아미드 수지가 바람직하다.

[0047] 본 발명에 사용되는 폴리아미드 수지는, 금속을 함유하는 중합 촉매를 사용하지 않고 합성시킨 것이 바람직하고, 또, 산화 방지제, 활제, 가수 분해 억제제, 말단 봉지제, 가소제, 중합 개시제 등의 첨가물이 첨가되지 않은 것이 바람직하다. 이러한 폴리아미드 수지를 이용함으로써, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막이 여과막으로 사용될 때의 불순물의 용출을 비정상하게 낮추는 것이 가능해진다. 이러한 관점으로부터, 본 발명에 사용된 폴리아미드 수지의 적절한 예로는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 11 등이 있으며, 물을 중합 개시제로 한 개환 중합에 의해 중합된 것을 들 수 있다.

[0048] 또, 폴리아미드 수지의 상대 점도로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 2.0 ~ 6.2, 바람직하게는 3.0 ~ 5.5를 들 수 있다. 이러한 상대 점도를 구비한 폴리아미드 수지를 사용함으로써, 중공 사막상의 성형성, 상 분리의 제어를 용이하게 할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 상대 점도는, 96% 황산을 이용해, 폴리아미드 수지 농도 1g/dl 에서 용해하고, 250℃의 조건에서 우베로테 점도계(Ubbelohde viscometer)에 의해 측정된 값이다.

[0049] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 막 표면의 친수성에 뛰어나며, 막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하이다. 막 표면의 물에 대한 접촉각으로써, 바람직하게는 70° 이하, 더욱 바람직하게는 40 ~ 65° 를 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 물에 대한 접촉각은, 막의 표면에 1.8μl 양의 순수의 물방울을 부드럽게 접촉시켜, 막의 표면에 형성된 물방울의 끝점에서의 접선과 막 표면과의 이루는 각도를 접촉각계로 측정해, θ/2법으로 요구되는 값이다. 따라서, 이 값이 작을수록 친수성이 높다고 할 수 있다.

[0050] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 막 표면의 물에 대한 접촉각이 80° 이하라는 특성을 구비함으로써, 소수성 물질의 흡착을 억제할 수 있고, 막의 여과 성능이 단시간에 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또, 상기 접촉각을 구비함으로써, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막을 건조 상태에서 물의 여과에 제공하고도, 표면 장력에 의한 물의 투과가 저해되는 것을 억제할 수 있다. 더욱이, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 해당 접촉각의 범위를 갖춤으로써, 유기 용제계에서의 여과에 있어서는, 친수성의 이물을 특이적으로 흡착 제거할 수 있다.

[0051] 또, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 투과 성능의 하나로 외압 투수량이 50L/(m² · atm · h) 이상 2500L/(m² · atm · h) 이하이다. 외압 투수량은 공경에 의해서도 변하지만, 공경 5nm의 입자를 90% 이상 저지하는 성능을 가진 중공 사막에 있어서는, 50L/(m² · atm · h) 이상인 것이 바람직하고, 100L/(m² · atm · h) 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공경 5nm의 입자를 10% 이상 투과시키지만 공경 10nm의 입자를 90% 이상 저지하는 성능을 가진 중공 사막에 있어서는, 150L/(m² · atm · h) 이상인 것이 바람직하고, 200L/(m² · atm · h) 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공경 10nm의 입자를 10% 이상 투과시키지만 공경 20nm의 입자를 90% 이상 저지하는 성능을 가진 중공 사막에 있어서는, 250L/(m² · atm · h) 이상인 것이 바람직하고, 350L/(m² · atm · h) 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공경 20nm의 입자를 10% 이상 투과시키지만 공경 50nm의 입자를 90% 이상 저지하는 성능을 가진 중공 사막에 있어서는, 500L/(m² · atm · h) 이상인 것이 바람직하고, 1000L/(m² · atm · h) 이상인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 이렇게 높은 외압 투수 성능을 갖고 있으므로, 처리액의 유량을 높게 설정할 수 있고, 여과 효율을 높일 수 있다.

[0052] 본 명세서에 있어서, 폴리아미드 중공 사막의 외압 투수량은, 외압식 여과에 의해 측정된 값이며, 구체적으로는, 폴리아미드 중공 사막을 9 ~ 12cm로 절단하고, 양단의 중공 부분에 내경에 맞는 지름의 주사 바늘을 삽입하고, 일방의 주사 바늘을 캡(20)에서 봉지하고, 다른 쪽의 주사 바늘을 배출구부(21)에 연결시켜, 도 1에 나타난 것과 같은 장치에 세트한 후, 소정 시간(시간) 송액 펌프(14)에서 순수를 거치면서, 출구 밸브(18)의 밸브를 조정하고 0.05MPa의 일정의 압력으로 유지시켜, 막을 투과하고 받침 접시(19)에 쌓인 물의 용량(L)을

투과 수량으로 측정해, 이하의 식에 의해 산출되는 값이다. 덧붙여 입구압은 도 3의 입구 압력계(15)로 측정되며, 출구압은 도 3의 출구 압력계(17)로 측정된다.

[0053] 외압 투수량 = 투과 수량(L)/[외경(m) × 3.14 × 길이(m) × {(입구압(atm) + 출구압(atm))/2} × 시간(h)]

[0054] 또, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 여과 성능으로써, 50nm의 입자의 저지율이 90% 이상이다. 본 발명의 폴리아미드 중공 사막이 구비한 50nm의 입자의 저지율로, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상을 들 수 있다.

[0055] 또, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막에서의 여과 성능의 적절한 예로, 20nm의 입자의 저지율이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 예시된다. 더욱이, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막에서의 여과 성능의 보다 적절한 예로, 10nm의 입자의 저지율이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 예시된다. 특히, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막에서의 여과 성능의 보다 한 층 적절한 예로, 10nm의 입자의 저지율이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 예시된다. 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 이렇게 미소한 입자를 분리할 수 있도록 세공 구조를 가지고 있으며, 미세 입자의 제거가 가능하게 되어 있다.

[0056] 본 명세서에 있어서, 각 입경의 입자의 저지율은, 소정의 평균 입경을 갖는 금 콜로이드 입자를 이용해 여과 시험을 한 경우에, 제거된 금 콜로이드 입자의 비율로부터 산출된다. 금 콜로이드 입자는, 입자경의 분포가 매우 좁기 때문에, 금 콜로이드를 이용해 여과 시험에 의해 중공 사막의 입자의 저지율을 정확하게 반영할 수 있다. 금 콜로이드 입자를 이용한 여과 시험은, 구체적으로는, 소정의 평균 입자경을 갖는 금 콜로이드를 10ppm 포함한 수분산액에, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄을 2mmol/l을 첨가해, 여과 압력 0.3MPa, 여과 온도 25℃의 조건에서 정압 데드 엔드 여과를 실시하고, 여액을 적산 여과량 0.005(m³/m²) 마다 선별해, 2번째의 분취액의 파장 524nm의 흡광도를 측정해, 다음 식으로부터 각 입경의 입자의 저지율을 산출할 수 있다.

[0057] 입자의 저지율(%) = {(여과 원액의 흡광도 - 여액의 흡광도)/여과 원액의 흡광도} × 100

[0058] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막이 구비한 파단 강도에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 5 ~ 30MPa, 바람직하게는 7 ~ 25MPa, 더욱 바람직하게는 9 ~ 20MPa를 들 수 있다. 또, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막이 구비한 파단 신도에 대해서도, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 50 ~ 300%, 바람직하게는 80 ~ 250%, 더욱 바람직하게는 100 ~ 230%를 들 수 있다. 더욱이, 발명의 폴리아미드 중공 사막이 구비한 인장 탄성률에 대해서도, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 50 ~ 250MPa, 바람직하게는 50 ~ 200MPa, 더욱 바람직하게는 70 ~ 170MPa를 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 파단 강도, 파단 신도, 및 인장 탄성률은, JIS L-1013에 준거해, 시장(試長) 50mm, 인장 속도 50mm/min, 측정 수=5 에서 측정되는 값이다.

[0059] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 내경 및 외경에 대해서는, 특별히 제한되지 않고, 사용 목적 등에 따라 적절하게 설정되지만, 내경으로는, 예를 들면 800 ~ 100μm, 바람직하게는 600 ~ 150μm, 더욱 바람직하게는 450 ~ 200μm 을 들 수 있고, 외경으로는, 예를 들면 1800 ~ 250μm, 바람직하게는 1500 ~ 300μm, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 400μm을 들 수 있다.

[0060] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 금속 함유량은, 각각의 금속 원소마다, 예를 들면 10ppm 이하이며, 5ppm 이하인 것이 바람직하고, 1ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이렇게, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 금속 원소 등의 불순물의 함유량이 적기 때문에, 여과막으로 사용될 때의 불순물의 용출이 매우 적다. 여기에서 말하는 금속으로는, 은, 알루미늄, 비소, 금, 붕소, 바륨, 베릴륨, 비스무트, 칼슘, 카드뮴, 세륨, 코발트, 크로뮴, 구리, 디스프로슘, 어븀, 유로퓸, 철, 갈륨, 가돌리늄, 게르마늄, hafnium, 수은, 홀름, 인듐, 이리듐, 칼륨, 란타넘, 리튬, 루테튬, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 나트륨, 나ियो븀, 네오디뮴, 니켈, 인, 납, 팔라듐, 프라세오디뮴, 백금, 레늄, 로듐, 루테튬, 안티모니, 스칸듐, 셀레늄, 규소, 사마륨, 주석, 스트론튬, 탄탈럼, 터븀, 텔루륨, 타이타늄, 탈륨, 툴륨, 바나듐, 텅스텐, 이트륨, 이터븀, 아연, 지르코늄 을 들 수 있다.

[0061] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 금속 함유량은, 중공 사막의 건조 시료를 질산, 황산, 개미산, 트리클로로아세트산 등의 실온에서 폴리아미드를 용해하는 용매에 용해시켜, 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 분석법에 의해 측정하여 얻어진 값을 말한다.

[0062] 2. 폴리아미드 중공 사막의 제조 방법

[0063] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, TIPS법에 의한 특정의 제조 조건을 채용함으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 하기 제 1 ~ 3 공정을 거쳐 제조된다.

- [0064] 제 1 공정 : 메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지를 21 ~ 35 질량%의 범위의 농도에서, 150℃ 이상의 비점을 갖고 또한 100℃ 미만의 온도에서는 해당 폴리아미드 수지와 상용하지 않는 유기 용매에 용해시킨 제막 원액을 조제한다.
- [0065] 제 2 공정 : 이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐을 이용해, 외측의 환상 노즐로부터 상기 제막 원액을 토출함과 동시에 내측의 노즐로부터 내부액을 토출하고, 다가 알코올 또는 다가 알코올과 물의 혼합액을 포함하는 응고욕 중에 침지시켜, 중공 사막을 형성한다.
- [0066] 제 3 공정 : 제 2 공정에서 형성된 중공 사막으로부터 유기 용매를 제거한다.
- [0067] 이하, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 제조 방법에 대해 공정별로 상술한다.
- [0068] 제 1 공정
- [0069] 제 1 공정에서는, 메틸렌기와 아미드기를 $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4:1 ~ 10:1의 몰비로 갖는 폴리아미드 수지를 21 ~ 35 질량%의 범위의 농도에서, 150℃ 이상의 비점을 갖고 또한 100℃ 미만의 온도에서는 해당 폴리아미드 수지와 상용하지 않는 유기 용매에 용해시킨 제막 원액을 조제한다.
- [0070] 150℃ 이상의 비점을 갖고 또한 100℃ 미만의 온도에서는 폴리아미드 수지와 상용하지 않는 유기 용매로는, 예를 들면, 비프로톤성 극성 용매, 글리세린에스테르류, 글리콜류, 유기산 및 유기산에스테르류, 고급 알코올류, 글리콜류 등을 들 수 있다. 비프로톤성 극성 용매의 구체예로는, 술포란, 디메틸술포, 디메틸설폭시드, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등을 들 수 있다. 글리세린에스테르류의 구체예로는, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다. 글리콜류의 구체예로는, 글리세린, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥실렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜(분자량 100 ~ 600), 1, 3-부탄디올 등을 들 수 있다. 유기산 및 유기산 에스테르류의 구체예로는, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 프탈산디이소프로필, 프탈산디부틸, 프탈산부틸벤질, 사리틸산메틸, 올레인산, 파르미틴산, 스티아린산, 라우린산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 강도가 높고, 균질하고 미세한 공경을 갖는 폴리아미드 중공 사막을 얻는다는 관점으로부터, 바람직하게는 비프로톤성 극성 용매, 더욱 바람직하게는 술포란, 디메틸술포, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 특히 바람직하게는 술포란, 디메틸 술포를 들 수 있다. 이들의 유기 용매는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0071] 상기 유기 용매의 중에서도, 특히, 술포란과 디메틸술포의 혼합 용매는, 미세한 공경을 형성하는데에 특히 효과적이며, 본 발명에서 적절하게 사용된다. 술포란과 디메틸술포의 혼합 용매를 사용하는 경우, 그 혼합비로는, 예를 들면, 술포란 : 디메틸술포의 질량비가, 100 : 50 ~ 1000, 바람직하게는 100 : 100 ~ 500, 더욱 바람직하게는 100 : 200 ~ 400을 들 수 있다.
- [0072] 또, 폴리아미드 중공 사막의 공경제어나 성능 향상을 위해, 필요에 따라 이들의 상기 유기 용매에는, 증점제, 계면 활성제, 아미드계 첨가제 등을 첨가해도 좋다.
- [0073] 폴리아미드 수지를 상기 유기 용매에 용해할 때의 농도는, 21 ~ 35 질량%의 범위 내에서 설정하면 좋지만, 바람직하게는 21 ~ 30 질량%, 더욱 바람직하게는 23 ~ 28 질량%이다. 이러한 농도 범위를 만족함으로써, 외압 투수량과 입자의 저지율을 전술한 범위 내에서 충족시키는 것이 가능해진다.
- [0074] 또, 폴리아미드 수지를 상기 유기 용매에 용해하면서, 용매의 온도를 100℃ 이상으로 해 둘 필요가 있다. 구체적으로는, 그 계의 상 분리 온도의 10℃ ~ 50℃ 높은 온도, 바람직하게는 20℃ ~ 40℃ 높은 온도에서 용해시키는 것이 좋다. 그 계의 상 분리 온도로는, 수지와 용매를 충분히 높은 온도에서 혼합한 것을 서서히 냉각하고, 액-액상 분리 또는 결정 석출에 의한 고-액상 분리가 일어나는 온도이다. 상 분리 온도의 측정은, 핫 스테이지를 구비한 현미경 등을 사용하는 것으로 적절하게 실시할 수 있다.
- [0075] 제 2 공정
- [0076] 제 2 공정에서는 이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐을 이용해, 외측의 환상 노즐로부터 상기 제막 원액을 토출함과 동시에 내측의 노즐로부터 내부액을 토출하고, 다가 알코올 또는 다가 알코올과 물의 혼합액을 포함하는 응고욕 중에 침지시켜, 중공 사막을 형성한다.
- [0077] 여기에서, 중공사 제조용 이중 관상 노즐로는, 용융 방사에서의 심초형의 복합 섬유를 제작할 때에 이용되는 것

과 같은 이중 환상 구조를 가진 구금(口金)을 이용할 수 있다. 중공사 제조용 이중 관상 노즐의 단면 구조의 일례를 도 2에 나타낸다. 중공사 제조용 이중 관상 노즐의 외측의 환상 노즐의 지름, 내측의 노즐의 지름에 대해서는, 폴리아미드 중공 사막의 내경과 외경에 따라서 적절하게 설정하면 좋다.

[0078] 또, 제 2 공정에 있어서, 중공사 제조용 이중 관상 노즐의 내측의 노즐로부터 토출된 내부액에 대해서는, 폴리아미드 수지에 대해 불활성인 것을 한도로 해서, 액체와 기체의 구별을 상관하지 않지만, 액체는, 제막 원액의 점성이 낮은 사상 형성이 어려운 조건에서도 방사가 가능하기 때문에 적절하게 사용된다. 내부액으로 사용되는 액체는, 폴리아미드 수지에 대해 불활성인 것을 한도로서 특별히 제한하지 않지만, 폴리아미드 중공사 내 표면의 구멍을 크게 하고 싶은 경우에는 해당 폴리아미드 수지와 친화성의 높은 양 용매를, 폴리아미드 중공사 내 표면의 구멍을 작게 하고 싶은 경우에는 빈 용매를 사용할 수 있다. 이러한 양 용매의 구체적인 예로서는, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 200, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤, 프로필렌글리콜, 벤질알코올, 1, 3-부탄디올, 술포란 등을 들 수 있다. 또, 이러한 빈 용매의 구체예로서는, 폴리에틸렌글리콜(300 ~ 600), 고급 지방산류, 유동 파라핀 등을 들 수 있다. 이들의 용매는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 또, 제막 원액의 점성이 높고, 예사성이 뛰어난 경우에는, 불활성 가스 등의 기체를 유입하는 방법을 이용해도 좋다.

[0079] 이들의 내부액 중에서도, 글리세린, 1, 3-부탄디올, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 200, 술포란은, 폴리아미드 중공사의 외압 투수량과 입자의 저지율을 전술한 범위 내에서 충족시키는 데에 특히 적절하게 사용된다.

[0080] 게다가, 공경을 10nm 이하로 미세하게 하는 때에는, 빈 용매를 사용 또는 혼합 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 빈 용매의 구체예로서는, 폴리에틸렌글리콜 300, 폴리에틸렌글리콜 400 이 바람직하다. 이들을 사용 또는 혼합 사용함으로써, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 높은 투수량을 유지한 채 공경을 작게 할 수 있고, 보다 미세한 입자를 포착하는 것이 가능해진다.

[0081] 본 제 2 공정에 있어서, 응고욕으로서 다가 알코올 또는 다가 알코올과 물의 혼합액을 포함하는 응고욕을 사용한다. 이러한 응고욕을 채용함으로써, 상기 특성의 폴리아미드 중공사를 형성하는 것이 가능해진다. 응고욕에 사용되는 다가 알코올로서는, 구체적으로는, 글리세린, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디글리세린, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜(200 ~ 400), 1, 3-부탄디올 등을 들 수 있다. 이들 다가 알코올의 중에서도, 글리세린, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1, 3-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 200은, 폴리아미드 중공사의 외압 투수량과 입자의 저지율을 전술한 범위 내에서 충족시키는 데에 특히 적절하게 사용된다. 이들의 다가 알코올은, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0082] 또, 응고욕으로써, 다가 알코올과 물의 혼합액을 사용하는 경우, 이들의 혼합비에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 다가 알코올 : 물의 질량비가, 25 ~ 80 : 75 ~ 20, 바람직하게는 40 ~ 70 : 60 ~ 30을 들 수 있다.

[0083] 응고욕의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 통상, $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 를 들 수 있다. 응고욕의 온도를 변화시킴으로써, 결정화 속도를 변화시킬 수 있기 때문에, 공경 크기, 투수량, 강도를 변화시킬 수 있다. 일반적으로는, 응고욕의 온도가 낮으면 공경 크기는 작아지고 투수량은 저하하고 강도가 향상하는 경향을 보이며, 응고욕의 온도가 높으면 공경 크기가 커지고 투수량은 향상해 강도는 저하하는 경향이 보이지만, 제막 원액에 포함되는 용매와 내부 액과의 용해성이나 수지 자체의 결정화 속도에 의해서도 달라질 수 있다. 폴리아미드 중공사의 외압 투수량과 입자의 저지율을 전술한 범위 내에서 충족시키기 위해서는 응고욕은 저온도가 바람직하지만, 조건에 따라 반드시 저온도인 필요는 없다. 응고욕의 온도가 상기 범위 내에 있으면, 폴리아미드 중공사의 외압 투수량과 입자의 저지율을 전술한 범위 내에서 충족시키면서, 막의 강도를 높이고, 게다가 온도 제어에 필요한 에너지를 저감할 수도 있다.

[0084] 또, 중공사 제조용 이중 관상 노즐의 외측의 환상 노즐로부터 상기 제막 원액을 토출시킬 때의 유량에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 2 ~ 20g/분, 바람직하게는 3 ~ 15g/분, 더욱 바람직하게는 4 ~ 10g/분을 들 수 있다. 또, 내부액의 유량에 대해서는, 중공사 제조용 이중 관상 노즐의 내측 노즐의 지름, 사용하는 내부액의 종류, 제막 원액의 유량 등을 감안하여 적절하게 설정시키지만, 예를 들면 제막 원액의 유량에 대하여, 0.1 ~ 2배, 바람직하게는 0.2 ~ 1배, 더욱 바람직하게는 0.4 ~ 0.7배를 들 수 있다.

[0085] 이렇게 제 2 공정을 실시함으로써, 중공사 제조용 이중 관상 노즐로부터 토출된 제막 원액이 응고욕 중에서 응

고하여 폴리아미드 중공 사막이 형성된다.

[0086] 제 3 공정

[0087] 제 3 공정에서는, 제 2 공정에서 형성된 중공 사막으로부터 유기 용매를 제거한다. 중공 사막으로부터 유기 용매를 제거하는 방법에 대해서는, 특별히 제한되지 않고, 드라이어로 건조시켜 유기 용매를 휘산시키는 방법이어도 좋지만, 추출 용매에 침지하여 중공 사막 내부에서 상 분리를 일으키고 있는 유기 용매를 추출 제거하는 방법이 바람직하다. 유기 용매의 추출 제거에 사용되는 추출 용매로서는, 저렴하고 비점이 낮은 추출 후에 비점의 차이 등으로 용이하게 분리할 수 있는 것이 바람직하고, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 디에틸에테르, 헥산, 석유에테르, 톨루엔 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 더욱 바람직하게는 물을 들 수 있다. 또, 프탈산 에스테르, 지방산 등의 물에 불용의 유기 용매를 추출할 때는, 이소프로필알코올, 석유에테르 등을 적절하게 이용할 수 있다. 또, 추출 용매에 중공 사막을 침지하는 시간으로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 0.2 시간 ~ 2개월간, 바람직하게는 0.5 시간 ~ 1개월간, 더욱 바람직하게는 2시간 ~ 10일간을 들 수 있다.

[0088] 폴리아미드 중공사에 잔류하는 유기 용매를 효과적으로 추출 제거하기 위해, 추출 용매를 교체하거나, 교반하거나 해도 좋다. 특히 본 발명의 폴리아미드 중공 사막을, 반도체 공업, 식품 공업, 정수용으로 사용할 경우에는, 불순물(메탈), 유기 용매 등의 잔존이 문제가 되기 때문에, 본 제 3 공정은 시간을 갖고 철저히 실시하는 것이 바람직하다.

[0089] 이렇게 제 3 공정을 실시함으로써, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막이 제조된다.

[0090] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 제조는, 전술한 제 1 ~ 3 공정을 거치면 좋고, 그 제조에 사용되는 장치에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는, 도 3과 같은 건습식 방식에 이용할 수 있는 일반적인 장치를 들 수 있다.

[0091] 도 3에 나타내는 장치를 예로 들어, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막의 제조 과정을 이하에 개설했다. 제 1 공정에서 조제된 제막 원액은, 컨테이너(3)에 수용된다. 또는, 컨테이너(3) 중에서 제 1 공정을 실시하고, 제막 원액을 조제해도 좋다. 컨테이너(3)에 수용된 제막 원액과, 내부액 도입구(5)로부터 도입된 내부액은, 각각 정량 펌프(4)에 의해 계량되고, 중공사 제조용 이중 관상 노즐(방사구금)(6)으로 송액된다. 중공사 제조용 이중 관상 노즐(방사구금)(6)으로부터 토출된 제막 원액은, 조그마한 에어 챔을 통해 응고욕(7)으로 도입되고, 냉각 고화된다. 제막 원액이 냉각 고화되는 과정에서, 열 유도의 상 분리가 일어나, 해도 구조를 가진 폴리아미드 중공 사막(8)을 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 폴리아미드 중공 사막(8)을 권취기(9)로 권취하면서, 보빈을 설치하고 있는 보빈 권취기(10)에서 권취를 실시한다. 보빈에서의 권취와 동시에 세정용 샤워(11)에서, 응고욕의 용매 및, 중공 사막에 잔존하는 해도 구조의 도 성분인 유기 용매, 및 중공부에 흘러들어난 내부액을 제거함으로써, 폴리아미드 중공 사막을 얻는다.

[0092] 3. 폴리아미드 중공 사막을 이용한 중공 사막 모듈

[0093] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막은, 여과필터로서 적절하게 사용되기 위해, 피 처리액 유입구나 투과액 유출구 등을 구비한 모듈 케이스에 수용되어, 중공 사막 모듈로서 사용된다.

[0094] 구체적으로는, 중공 사막 모듈은, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막을 다발로 하고, 모듈 케이스에 수용하고, 폴리아미드 중공 사막의 단부의 일방 또는 쌍방을 포팅(potting)제에 의해 봉지하고 고착시킨 구조이면 좋다. 중공 사막 모듈에는, 피 처리액의 유입구 또는 여액의 유출구로써, 폴리아미드 중공 사막의 외벽면측을 통하는 통로와 연결한 개구부와, 폴리아미드 중공 사막의 중공 부분과 연결한 개구부가 설치되어 있으면 좋다.

[0095] 중공 사막 모듈의 형상은, 특별히 제한되지 않고, 데드 앤드 형 모듈이어도, 크로스 플로우형 모듈이어도 좋다. 중공 사막 모듈의 형상으로써, 구체적으로는, 중공 사막 다발을 U자형으로 구부러서 충전하고, 중공 사막 다발의 단부를 봉지 후 커트하여 개구한 데드 앤드형 모듈; 중공 사막 다발의 일단의 중공 개구부를 히트 실링(heat seal) 등에 의해 닫힌 것을 끈게 충전하고, 개구해 있는 쪽의 중공 사막 다발의 단부를 봉지 후 커트하여 개구시킨 데드 앤드형 모듈; 중공 사막 다발을 끈게 충전하고, 중공 사막 다발의 양단부를 봉지하고 일부분을 커트하여 개구부를 노출시킨 데드 앤드형 모듈; 중공 사막 다발을 끈게 충전하고, 중공 사막 다발의 양단부를 봉지하고, 중공 사막 다발의 양단의 봉지부를 커트하고, 필터 케이스의 측면에 2개소의 유로를 만든 크로스 플로우형 모듈 등을 들 수 있다.

[0096] 모듈 케이스에 삽입한 폴리아미드 중공 사막의 충전율은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 모듈 케이스 내

부의 체적에 대한 중공 부분의 체적을 넣은 폴리아미드 중공 사막의 체적이 30 ~ 90 체적%, 바람직하게는 35 ~ 75 체적%, 더욱 바람직하게는 40 ~ 65 체적%를 들 수 있다. 이러한 충진율을 만족함으로써, 충분한 여과 면적을 확보하면서, 폴리아미드 중공 사막의 모듈 케이스의 충전 작업을 용이하게 하고, 중공 사막의 사이를 유체가 흐르기 용이하게 할 수 있다.

[0097] 중공 사막 모듈의 제조에 사용되는 포팅제에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리아미드, 실리콘 수지, 멜라민 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 페놀 수지, 폴리아미드, 폴리우레아 수지 등을 들 수 있다. 이들의 포팅제 중에서도, 경화했을 때의 수축이나 팽윤이 적고, 경도가 너무 딱딱하지 않은 것이 바람직하다. 포팅제의 적절한 예로써, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리아미드, 실리콘 수지, 폴리에틸렌을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리아미드를 들 수 있다. 이들의 포팅제는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0098] 중공 사막 모듈에 사용하는 모듈 케이스의 재질에 대해서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카르보네이트, 폴리알릴레이트, 폴리페닐렌설파이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리카르보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 더욱 바람직하게는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌을 들 수 있다.

[0099] 본 발명의 폴리아미드 중공 사막을 이용한 중공 사막 모듈은, 반도체 공업, 식품 공업, 의약품 공업, 의료품 공업 등의 분야에서, 물의 정화, 이물의 제거 등에 사용된다. 특히, 반도체 공업에서의 포토 레지스트의 여과에 있어서는, 마이크로칩 상의 배선평의 1/10 이상의 이물은 결함을 일으킬 가능성이 있다고 여겨지고 있으며(비특허문헌: M. Yang, D. L. Tolliver, The Journal of Environmental sciences 32 (4), 35-42 (1989)), 배선의 미세화가 진행된 최근에는, 미세하게 고친수성을 나타내는 본 발명의 폴리아미드 중공 사막 모듈은, 극히 효과적이다. 또, 의약품 공업의 분야에서는, 혈액 제제나 바이오 의약품의 제조 과정에서의 바이러스의 제거가 중요한 과제로 되어 있으며, 예를 들면, 파르보바이러스와 같은 20 ~ 25nm 정도의 소형의 바이러스의 제거에는, 본 발명의 폴리아미드 중공 사막 모듈은 적절하게 사용된다.

[0100] 실시예

[0101] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 덧붙여, 실시예 중, 중공 사막에 대한서의 각 물성 값은, 이하의 방법에 의해 측정했다.

[0103] <접촉각>

[0104] 협화 계면 과학제의 자동 접촉각계 DM-500를 사용해, 물에 대한 접촉각을 상술한 방법에 의해 측정했다.

[0105] <외압 투수량>

[0106] 도 1에 나타난 장치를 이용해, 외압 투수량을 상술한 방법에 의해 측정했다.

[0107] <입자의 저지율>

[0108] 이하의 나타난 각 입경의 금 콜로이드 입자를 이용하여, 입자의 저지율을 상술한 방법에 의해 측정했다.

[0109] 50nm : 상품명 「Gold colloid-50nm」 (브리티시·바이오셀·인터내셔널사제)

[0110] 20nm : 상품명 「Gold colloid-20nm」 (브리티시·바이오셀·인터내셔널사제)

[0111] 10nm : 상품명 「Gold colloid-10nm」 (브리티시·바이오셀·인터내셔널사제)

[0112] 5nm : 상품명 「Gold colloid-5nm」 (브리티시·바이오셀·인터내셔널사제)

[0113] <폴리아미드 중공 사막의 내경 및 외경>

[0114] 폴리아미드 중공 사막의 내경 및 외경은, 폴리아미드 중공 사막의 횡단면을 광학 현미경에서 200배로 확대 관찰하여 측정해, $n = 3$ 의 평균 값으로서 산출했다.

[0115] <폴리아미드 중공 사막의 금속 원소 함유량>

[0116] 건조시킨 폴리아미드 중공 사막 0.5g을 질산 5ml과 혼합해, 150℃ 10분, 180℃ 15분의 가열 조건에서 마이크로

과 습식 분해에 의해 분해시켰다. 이것을 시료로써, 서모피서사이언티픽제 iCAP6500Duo ICP발광 분광 분석 장치에 의해, 금속 원소 함유량을 측정했다.

[0117] 실시예 1

[0118] 폴리아미드 6의 칩(유니타카(주)제 A1030BRT, 상대 점도 3.53) 260g, 술포란 (동경화성(주)제) 197g, 디메틸술포(동경화성(주)제) 543g을 180℃에서 1.5시간 교반하고 용해시켜 제막 원액을 조제했다. 제막 원액을 정량 펌프를 통하여 방사구금(이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐)로 송액해, 5g/분으로 압출했다. 방사구금의 공경은 외경 1.5mm, 내경 0.6mm의 것을 이용했다. 내부액으로는 글리세린을 2.0g/분의 송액 속도로 흘렸다. 압출시킨 방사 원액은 10mm의 에어 갭을 통하여, 5℃의 50 질량% 프로필렌글리콜 수용액으로 이루어진 응고욕에 투입하여 냉각 고화시켜, 20m/분의 권취 속도로 감았다. 얻어진 중공사는 24시간, 물에 침지하여 용매를 압출하고, 그 후 50℃의 열풍 건조기에서 1시간 건조시켜 폴리아미드 중공 사막을 얻었다.

[0119] 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 외경 550 μ m, 내경 300 μ m였다. 성능은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 52°이며, 외압 투과량은 450L/(m²·atm·h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 93%였다. 얻어진 중공 사막의 파단 강도는 12MPa, 파단 연신율은 200%, 탄성률은 80.0MPa였다. 또, 얻어진 중공 사막의 전자 현미경 사진을 도 4에 나타낸다. 단면에는 치밀하면서 크기가 가지런한 구멍이 존재하는 매크로 보이드가 없다는 것이 관찰되며, 내표면, 외표면 공통으로 많은 치밀한 구멍이 관찰되었다.

[0120] 이 폴리아미드 중공 사막에 포함되는 금속 원소의 함유량을 ICP 발광 분광 분석에 의해 측정한 결과를 표 2에 나타낸다. 그 결과, 대부분의 금속 원소가 검출되지 않고, 많이 함유되는 금속 원소에서도 4ppm 정도로 저농도였다.

[0121] 실시예 2

[0122] 응고욕을 5℃의 50 질량% 글리세린으로 변하게 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 52°이며, 투수량은 410L/(m²·atm·h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 98%였다.

[0123] 실시예 3

[0124] 응고욕을 글리세린과 에틸렌글리콜의 등중량 혼합물로 변하게 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 52°이며, 외압 투수량은 200L/(m²·atm·h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 94%였다.

[0125] 실시예 4

[0126] 제막 원액을 10g/분으로 압출하고, 내부액을 4g/분으로 송액하고, 권취 속도 40m/분으로 감은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 얻었다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은, 외경 540 μ m, 내경 290 μ m였다. 성능은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 52°이며, 외압 투수량은 560L/(m²·atm·h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 90%였다.

[0127] 실시예 5

[0128] 제막 원액의 용매를 술포란 740g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 53°이며, 외압 투수량은 400L/(m²·atm·h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 61%, 20nm의 입자의 저지율은 98%였다.

[0129] 실시예 6

[0130] 제막 원액의 용매를 γ -부티로락톤 740g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 53°이며, 외압 투수량은 350L/(m²·atm·h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 85%, 20nm의 입자의 저지율은 94%였다.

[0131] 실시예 7

[0132] 제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6의 칩을 230g, 용매를 술포란 770g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이

53°이며, 외압 투수량은 $720\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 10nm의 입자의 저지율은 81%, 20nm의 입자의 저지율은 97%였다.

[0133] 실시예 8

제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6의 칩을 210g, 용매를 술포란 211g, 디메틸술포란 579g 으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 50°이며, 외압 투수량은 $940\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 20nm의 입자의 저지율은 20%, 50nm의 입자의 저지율은 99%였다.

[0135] 실시예 9

제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6의 칩을 300g, 용매를 술포란 187g, 디메틸술포 513g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 55°이며, 외압 투수량은 $70\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 5nm의 입자의 저지율은 93%, 10nm의 입자의 저지율은 99%였다.

[0137] 실시예 10

제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6의 칩을 350g, 용매를 술포란 173g, 디메틸술포 477g으로 하고, 제막 원액을 4g/분으로, 내부액을 2.5g/분으로 흐르게 하여 제막한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 외경 $490\mu\text{m}$, 내경 $320\mu\text{m}$ 이며, 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 55°이며, 외압 투수량은 $53\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 5nm의 입자의 저지율은 98%, 10nm의 입자의 저지율은 100%였다.

[0139] 실시예 11

제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6의 칩을 280g, 용매를 술포란 192g, 디메틸술포 528g으로 하고, 제막 원액을 4g/분으로, 내부액을 글리세린 : 폴리에틸렌글리콜 300 = 75 : 25로 변경하여 2.5g/분으로 흐르게 하여 제막한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 외경 $500\mu\text{m}$, 내경 $300\mu\text{m}$ 이며, 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 54°이며, 외압 투수량은 $280\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 5nm의 입자의 저지율은 93%, 10nm의 입자의 저지율은 100%였다.

[0141] 실시예 12

제막 원액을 8g/분으로, 내부액을 5g/분으로 흐르게 하여, 권취 속도 40m/분으로 제막한 것 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 외경 $500\mu\text{m}$, 내경 $310\mu\text{m}$ 였다. 성능은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 52°이며, 외압 투수량은 $310\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 5nm의 입자의 저지율은 92%, 10nm의 입자의 저지율은 100%였다.

[0143] 실시예 13

내부액을 폴리에틸렌글리콜 200으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 중공 사막을 제작했다. 얻어진 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 51°이며, 외압 투수량은 $550\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, $10\mu\text{m}$ 의 입자의 저지율은 91%였다.

[0145] 실시예 14

내부액을 술포란으로 바꾼 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 53°이며, 외압 투수량은 $330\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 10nm의 입자의 저지율은 94%였다.

[0147] 실시예 15

응고욕을 100 질량% 프로필렌글리콜로 바꾼 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 52°이며, 외압 투수량은 $550\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 10nm의 입자의 저지율은 94%였다.

h)이며, 10nm의 입자의 저지율은 92%였다.

[0149] 실시예 16

[0150] 제막 원액의 조제에서의 폴리아미드 수지로서 폴리아미드 610의 칩(도레이(주)제 CM2001)을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 68° 이며, 외압 투수량은 $200\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 10nm의 입자의 저지율은 99%였다.

[0151] 실시예 17

[0152] 제막 원액의 조제에서의 폴리아미드 수지로서 폴리아미드 MXD 6의 칩(미쓰비시가스화학(주)제 S6121)을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 72° 이며, 외압 투수량은 $320\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이며, 10nm의 입자의 저지율은 95%였다.

[0153] 비교예 1

[0154] 제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 수지로서 폴리아미드 12의 칩(아르케마사제 릴산 AECNOTL, 상대 점도 2.25)을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 95° 로 높고, 외압 투수량은 $30\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 로 낮았다. 10nm의 입자의 저지율은 100%였다.

[0155] 비교예 2

[0156] 제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6을 190g, 술포란을 216g, 디메틸술포를 594g을 이용하여 실시한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 51° 이며, 외압 투수량은 $1170\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 로 높았지만, 50nm의 입자의 저지율은 76%였다.

[0157] 비교예 3

[0158] 제막 원액의 조제에 있어서, 폴리아미드 6을 410g, 술포란을 157g, 디메틸술포를 433g을 이용하여 실시한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 55° 였다. 덧붙여, 외압 투수량의 측정을 했지만, 0.3MPa까지 압력을 가해도 물이 통하지 않았다.

[0159] 비교예 4

[0160] 응고욕을 5°C 의 물로 바꾼 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작했다. 얻어진 폴리아미드 중공 사막은 표 1에 나타난 것처럼 접촉각이 55° 이며, 외압 투수량은 $20\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 로 낮았다. 10nm의 입자의 저지율은 99%였다.

[0161] 비교예 5-17

[0162] 제막 원액의 용매를, 1-프로판올(비교예 5), 이소프로판올(비교예 6), n-부탄올(비교예 7), 테트라히드로퓨란(비교예 8), 클로로포름(비교예 9), 아세톤(비교예 10), 메틸에틸케톤(비교예 11), 메틸이소부틸케톤(비교예 12), 헥산(비교예 13), 톨루엔(비교예 14), 시클로헥산(비교예 15), 피리딘(비교예 16), 또는 아세트산에틸(비교예 17)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 폴리아미드 중공 사막을 제작을 시험 했지만, 어느 용매도, 폴리아미드 수지를 용해시키기에는 비점이 낮고, 비점보다 5°C 낮은 온도에서 교반시켜도 어느것도 균일하게 용해시킬 수 없었고, 폴리아미드 중공 사막을 작성할 수 없었다.

[0163] <폴리아미드 중공 사막의 물성치의 요약>

[0164] 실시예 1 ~ 17 및 비교예 1 ~ 4의 폴리아미드 중공사막의 제조 조건 및 각 물성치를 표 1로 요약하여 나타낸다. 이들의 결과로부터, 제막 원액, 내부액, 및 응고욕으로서, 특정의 조성의 것을 채용함으로써, 물에 대한 접촉각이 80° 이하, 외압 투수량이 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 이상, 또한 50nm의 입자의 저지율이 90% 이상으로 하는 고성능의 폴리아미드 중공 사막을 얻을 수 있는 것이 분명해졌다(실시예 1 - 17 참조).

표 1

| | 폴리아미드 | | 유기용매 | | 내부액 | 권취 속도 (m / 분) | 응고욕 | 접촉각 (°) | 외압투수량 [L / (m ² ·atm·h)] | 저지율(%) | | | |
|-------|-------|------|--------------|--------------|-------------------------|------------------|--------------------------|------------|--|--------|------|------|------|
| | 종류 | 사용량 | 종류 | 사용량 | | | | | | 5nm | 10nm | 20nm | 50nm |
| 실시예1 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 60%프로필렌글리콜 | 52 | 450 | 62 | 93 | 100 | 100 |
| 실시예2 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 50% 글리세린 | 52 | 410 | 75 | 98 | 100 | 100 |
| 실시예3 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 글리세린 : 에틸렌글리콜 = 1 : 1 | 52 | 200 | 68 | 94 | 100 | 100 |
| 실시예4 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 40 | 60% 프로필렌글리콜 | 52 | 560 | 59 | 90 | 100 | 100 |
| 실시예5 | PA6 | 260g | 술포란 | 740g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 53 | 400 | 25 | 61 | 98 | 100 |
| 실시예6 | PA6 | 260g | r- 부티로락톤 | 740g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 53 | 350 | 52 | 85 | 94 | 99 |
| 실시예7 | PA6 | 230g | 술포란 | 770g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 53 | 720 | 50 | 81 | 97 | 100 |
| 실시예8 | PA6 | 210g | 디메틸술폰 술포란 | 579g 211g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 50 | 1530 | 5 | 12 | 20 | 99 |
| 실시예9 | PA6 | 300g | 디메틸술폰 술포란 | 513g 187g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 55 | 70 | 93 | 99 | 100 | 100 |
| 실시예10 | PA6 | 350g | 디메틸술폰 술포란 | 477g 173g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 55 | 53 | 98 | 100 | 100 | 100 |
| 실시예11 | PA6 | 280g | 디메틸술폰 술포란 | 528g 192g | 글리세린 : PEG300 =75:25 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 54 | 280 | 93 | 100 | 100 | 100 |
| 실시예12 | PA6 | 280g | 디메틸술폰 술포란 | 528g 192g | 글리세린 : PEG300 =75:25 | 40 | 60% 프로필렌글리콜 | 52 | 310 | 92 | 100 | 100 | 100 |
| 실시예13 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | PEG200 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 51 | 550 | 62 | 91 | 99 | 100 |
| 실시예14 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 술포란 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 53 | 330 | 70 | 94 | 100 | 100 |
| 실시예15 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 100% 프로필렌글리콜 | 52 | 550 | 71 | 92 | 100 | 100 |
| 실시예16 | PA610 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 68 | 200 | 85 | 99 | 100 | 100 |
| 실시예17 | MXD6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 72 | 320 | 75 | 95 | 100 | 100 |
| 비교예1 | PA12 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 95 | 30 | 91 | 100 | 100 | 100 |
| 비교예2 | PA6 | 190g | 디메틸술폰 술포란 | 594g 216g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 51 | 1170 | 2 | 5 | 35 | 76 |
| 비교예3 | PA6 | 410g | 디메틸술폰 술포란 | 433g 157g | 글리세린 | 20 | 60% 프로필렌글리콜 | 55 | 0 | - | - | - | - |
| 비교예4 | PA6 | 260g | 디메틸술폰 술포란 | 543g 197g | 글리세린 | 20 | 물 | 55 | 20 | 96 | 99 | 100 | 100 |

PA6은, 폴리아미드 6 (-CH₂- : -NHCO- =5:1)을 나타낸다.

PA610은, 폴리아미드 610 (-CH₂- : -NHCO- =7:1)을 나타낸다.

MXD6은, 폴리아미드 MXD6 (-CH₂- , -CH- , -C = : -NHCO- =6:1)을 나타낸다.

PA12는, 폴리아미드 12 (-CH₂- : -NHCO- =11:1)을 나타낸다.

[0165]

표 2

ICP 에 의한 원소 분석 결과

| 원소 | 농도(ppm) | 원소 | 농도(ppm) | 원소 | 농도(ppm) | 원소 | 농도(ppm) | 원소 | 농도(ppm) |
|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|
| A g | 0.0 | A l | 0.0 | A s | 0.0 | A u | 0.0 | B | 0.0 |
| B a | 0.0 | B e | 0.0 | B i | 0.0 | C a | 2.6 | C d | 0.0 |
| C e | 0.0 | C o | 0.0 | C r | 1.0 | C u | 0.2 | D y | 0.0 |
| E r | 0.0 | E u | 0.0 | F e | 4.4 | G a | 0.0 | G d | 0.0 |
| G e | 0.0 | H f | 0.0 | H g | 0.0 | H o | 0.0 | I n | 0.0 |
| I r | 0.0 | K | 0.2 | L a | 0.0 | L i | 0.0 | L u | 0.0 |
| M g | 0.6 | M n | 0.0 | M o | 0.0 | N a | 3.6 | N b | 0.0 |
| N d | 0.0 | N i | 0.0 | P | 0.0 | P b | 0.0 | P d | 0.0 |
| P r | 0.0 | P t | 0.0 | R e | 0.0 | R h | 0.0 | R u | 0.0 |
| S b | 0.0 | S c | 0.0 | S e | 0.0 | S i | 1.4 | S m | 0.0 |
| S n | 0.0 | S r | 0.0 | T a | 0.0 | T b | 0.0 | T e | 0.0 |
| T i | 0.1 | T l | 0.0 | T m | 0.0 | V | 0.0 | W | 0.0 |
| Y | 0.0 | Y b | 0.0 | Z n | 0.3 | Z r | 0.0 | | |

[0166]

[0167]

실시예 18 : 크로스플로우형 모듈의 제작

[0168]

실시예 1에서 얻어진 중공 사막을 250mm 길이로 절단해, 50본을 다발로 하여 양단을 히트 실러를 이용하여 융착 봉지했다. 모듈 케이스는 양단으로부터 각각 35mm의 부분으로 출입 수구를 구비한 염화비닐제의 외경 20mm, 내경 17mm, 길이 140mm의 원통형 파이프를 제작했다. 다음으로 모듈 케이스와 동일한 외내경으로 25mm 길이의 PTFE제 포트, 산유렉크(주)제의 2액형 폴리우레탄포팅제를 평평하게 한 컵 가득 넣고, 상기 모듈 케이스의 편단을 상부로 장착하고, 막 다발을 위로부터 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)제 포트의 바닥에 닿을 때까지 밀어 넣었다. 그 상태로 10시간 정치해, 편단을 포팅했다. 고화 후, PTFE제 포팅을 당기면서 뽑아내, 모듈 케이스로부터 나와있는 폴리우레탄 수지를 막 다발마다 절단해, 중공부를 노출시켰다. 타방의 막 다발의 단부도 마찬가지로 포팅하여 절단함으로써, 양단에 중공부가 노출한 상태로 했다. 양단에 출입 수구를 구비한 캡을 덮어 접착해, 크로스플로우형 모듈을 제작할 수 있었다(도 5의 A 참조). 이 크로스플로우형 모듈의 유효 막장은 115mm × 50본 이었다.

[0169]

실시예 19 : 데드 앤드형 모듈의 제작

[0170]

실시예 1에서 얻은 중공 사막을 200mm 길이로 절단해, 50본을 묶어 U자상으로 구부리고, 단부를 히트 실러를 이용해 융착 봉지했다. 모듈 케이스는 염화 비닐제의 외경 20mm, 내경 17mm, 길이 60mm의 원통형 파이프를 제작했다. 다음으로 모듈 케이스와 동일한 외내경으로 25mm 길이의 PTFE제 포트에, 산유 렉크(주)제의 2액형 폴리우레탄 포팅제를 평평하게 한 컵 가득 넣고, 상기 필터 케이스의 편단을 상부에 장착해, U자형막 다발의 봉지 부분을 위로부터 PTFE제 포트의 바닥에 닿을 때까지 밀어넣었다. 이 상태에서 10시간 정치하고, 포팅했다. 고화 후, PTFE제 포트를 당기면서 밀어 빼낸 후, 모듈 케이스로부터 나오는 폴리우레탄 수지를 막 다발별로 절단해, 중공부를 노출시켰다. 모듈 케이스의 양단에 출입 수구를 구비한 캡을 씌워 접착해, 데드 앤드형 모듈을 제작할 수 있었다(도 5의 B 참조). 이 데드 앤드형 모듈의 유효 막장은 80mm × 50본 이었다.

부호의 설명

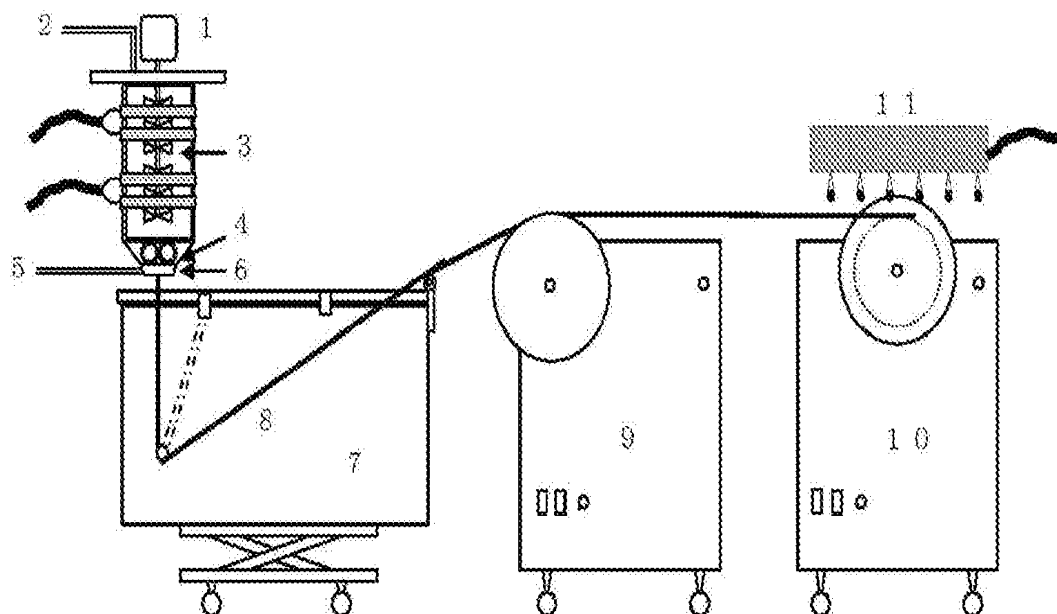
[0171]

1 교반 모터

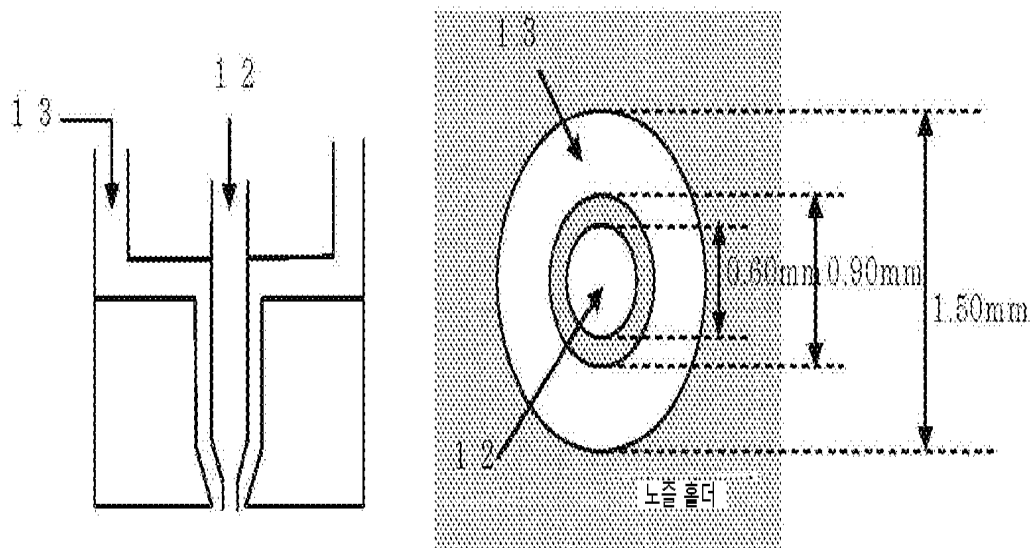
| | |
|----|---------------------------------|
| 2 | 가압 가스 유입구 |
| 3 | 컨테이너 |
| 4 | 정량 펌프 |
| 5 | 내부액 도입구 |
| 6 | 중공사 제조용 이중 관상 노즐(방사구금) |
| 7 | 응고욕 |
| 8 | 폴리이미드 중공 사막 |
| 9 | 권취기 |
| 10 | 보빈 권취기 |
| 11 | 세정용 샤워 |
| 12 | 내측의 노즐(내부액의 토출에 사용되는 노즐 부분) |
| 13 | 외측의 환상 노즐(제막 원액 토출에 사용되는 노즐 부분) |
| 14 | 송액 펌프 |
| 15 | 입구 압력계 |
| 16 | 중공 사막 |
| 17 | 출구 압력계 |
| 18 | 출구 밸브 |
| 19 | 받침 |
| 20 | 캡 |
| 21 | 배출구부 |

도면

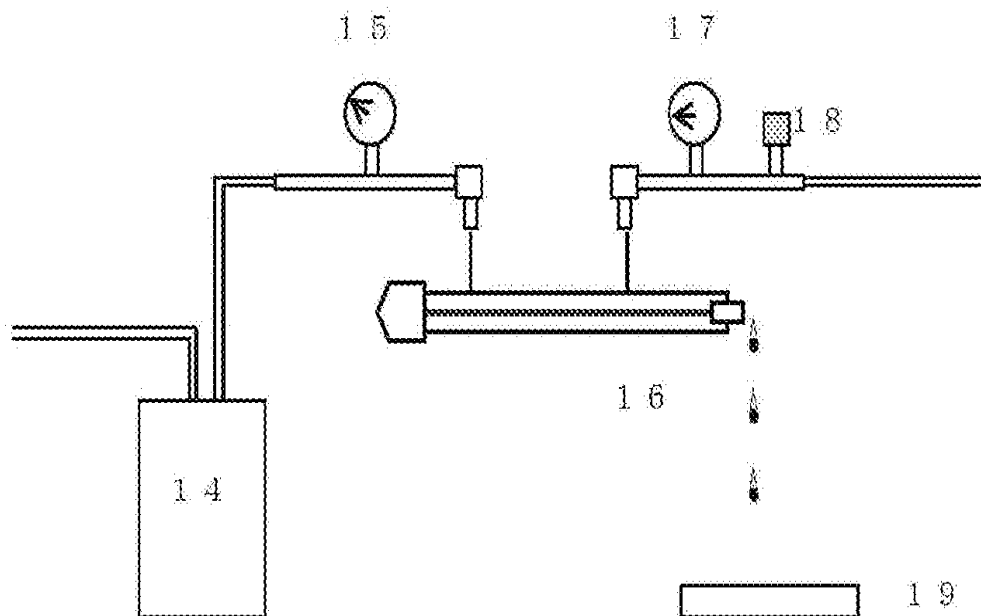
도면1



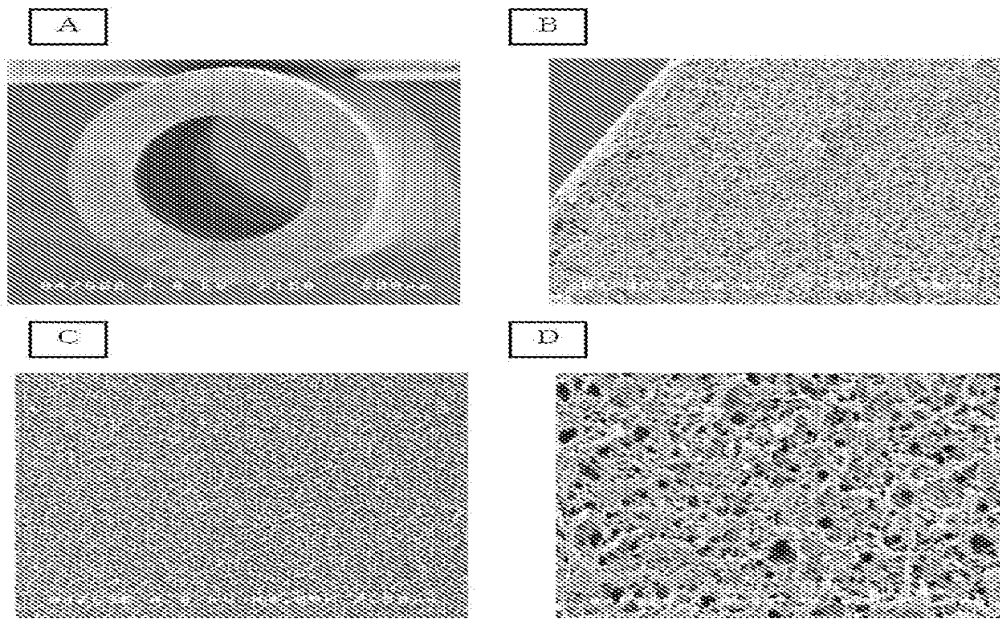
도면2



도면3



도면4



도면5

