(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01D 71/10

(45) 공고일자 2003년01월24일
(11) 등록번호 10-0355726
(24) 등록일자 2002년09월25일

(21) 출원번호 10-1997-0700345
(22) 출원일자 1997년01월18일
번역문제출일자 1997년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US1995/09836
(86) 국제출원일자 1995년07월19일
(81) 지정국 국내특허 : 중국 일본 대한민국 EA 유라시아특허 : 러시아
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴

(65) 공개번호 특1997-0704507
(43) 공개일자 1997년09월06일
(87) 국제공개번호 WO 1996/02317
(87) 국제공개일자 1996년02월01일

(30) 우선권주장 08/277,806 1994년07월20일 미국(US)

(73) 특허권자 밀리포어 코포레이션
미국 01730 메사추세츠주 베드포드 애쉬비 로드 80
(72) 발명자 턱첼리, 로날드
미국 01890 매사추세츠주 윈체스터 하일랜드 애비뉴 56
맥그래이스, 폴, 브이.
미국 01730 매사추세츠주 베드포드 크레슨트 애비뉴 30
(74) 대리인 김성기, 주성민

심사관 : 이승실

(54) 셀룰로스계한외여과막

명세서

<1> <발명의 배경>

<2> 본 발명은 고강도 한외 여과막 및 그러한 막의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 내염기성 미공질 중합체 지지체 및 셀룰로스 또는 셀룰로스 에스테르 중합체 한외 여과 박층으로부터 제조된 고장도 셀룰펄스계 한외 여과막에관한 것이다.

<3> 미공질 및 개방 한외 여과막은 통상, 중합체 재료로부터 제조되고 작은 크기의 개방 세공 또는 도관을 함유하는 실질적으로 연속적인 매트릭스 구조를 갖는 얇은 시트 및 중공 섬유를 함유한다. 미공질막의 세공을 위한 세공 크기 범위는 통상, 약 0.05 내지 약 10 미크론의 범위인 것으로 이해한다. 복합 한외 여과(UF)막은 미리-존재하는 미공질 막 지지체 상에 형성된 UF 막이다. 복합막은 부직포 폴리에스테르 지지체와 같은 종래의 부직포 배면 재료 상에 동일한 중합체 용액으로부터 주형된 UF 막보다 양호한 통합성(보다 높은 버블 포인트)을 갖는다. 예를들면, 미국 특허 제4,824,568호는 0.22 미크론의 PVDF 미공질 지지체 상에 코팅된 폴리비닐리덴 불화물(PVDF) 또는 폴리에테르술폰 용액의 복합체인 고 버블 포인트 막을 기재한다. PVDF 용액은 PVDF 지지체의 일부를 또한 연화시키는 용매를 기재로 한다. 현재, 복합 구조의 이층(離層)을 방지하기 위해서는 상기 용매 접착이 필수적인 것으로 밝혀졌다. 그러나, 공개 번호가 제0596411A2호인 유럽 특허 출원 제93,117 495.7호는 그러한 용매계의 사용이 미공질 지지체를 연화시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다고 교시하고 있다. PVDF의 사용은 또한, PVDF가 0.5N NaOH와 같은 통상의 세척제 및 소독제에 의해 공격받기 때문에 불리하다. 따라서, 이들 PVDF 계 복합체를 혈청, 발효 액체 배지와 같은 불결한 막을 유출시키는 방법, 또는 이어서 NaOH를 사용하여 세척 및 소독해야 하는 기타의 단백질 분리 방법에서 사용하기에는 적합하지 않다.

<4> 현재, 셀룰로스로 이루어진 한외 여과막을 저 단백질 접착 및 저 오염 특성이 필요한 경우에서 사용한다. 셀룰로스 한외 여과막은 셀룰로스 아세테이트 중합체 용액을, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로부터 제조된 부직포 지지체 상에 침적 주형함으로써 제조된다. 부직포 지지체는 전형적으로, 그것 상에 형성된 UF 층과 비교하여 효과적인 직경의 수백 미크론 정도의 비교적 큰 세공을 갖는다. 전형적으로, UF 층은 UF 층 및 지지체의 기계적 인터로킹(interlocking)에 의해 어느 정도까지는 지지체와 접착한다. 이어서, 0.5N NaOH와 같은 강 염기를 사용함으로써 셀룰로스 아세테이트를 셀룰로스로 가수분해시킨다.

<5> 별법으로, 셀룰로스를 염화리튬과 같은 염을 첨가하면서 디메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 용매의 용액 중에서 용해시킬 수 있다. 상기 셀룰로스 용액을 사용하여 복합막을 형성시킨 다음 염기 가수분해에 대한 수요를 제거할 수 있다.

<6> 이들 복합막이 통상적으로 만족스러운 것으로 간주되는 반면, 이들이 무결점것으로 간주되지는 않는다. 결점은 UF 층 중의 기공 또는 파단이 UF 층에 의해 지시된 보유 극한치보다 상당히 큰 입자의 통과를 허용할 UF 막의 영역이다. 이들 결점은 UF 층내로 연장하는 부직포 지지체의 섬유로부터 유발될 수

있거나 또는 UF층을 파단시키는 셀룰로스 아세테이트 층이 침전 및 웅고하는 용액 중에 보유된 기포로부터 유발될 수 있다. 또한 , 결점은 균일한 두께의 UF 층의 달성 시의 어려움을 증진시키는 부직포 지지체 두께의 비교적 큰 가변성에 의해 초래된다. 수득한 가변적 UF 층 두께는 가변적 투과성 및 보유 수행능을 유발한다.

<7> 현 시판용 셀룰로스계 막은 이들이 저 배압이라도 가하는 경우 또는 작은 정도까지라도 주름진 경우 용이하게 파단된다는 점에서 바람직하지 않게 낮은 기계적 강도를 갖는다. 현 시판용 셀룰로스계 막의 이층은 통상, 약 0.2 내지 1.0 atm(약 3 내지 15 psi)의 저 배압에서 관찰된다. 그러한 막을 사용하는 동안에 다소의 배압에 노출될 수 있기 때문에, 그러한 배압 조건 하의 내이층성은 바람직하다.

<8> 따라서, 결점이 없고, 저 단백질 접착을 나타내고, 고 pH 용액에서 안정하고, 고 배압에 대한 내성이 높고, 주름진 경우에서조차 기계적으로 안정한 셀룰로스계 한외 여과막을 제공하는 것은 바람직할 것이다. 그러한 복합막은 반복된 사용의 조건 하에서 단백질-함유 용액의 처리에서 상당히 유용할 수 있다. 또한 상기 복합막은 사용하는 동안에 통상적으로 직면하는 압력의 조건 하에서 동안 막 통합성을 유지할 것이다.

<9> <발명의 요약>

<10> 본 발명은 고 pH(염기) 조건에 대해 내성을 갖는 미공질 중합체 지지체 및 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스 한외 여과층으로부터 제조된 무결점 셀룰로스계한외 여과막을 제공하는 것이다. 한외 여과층의 두께는 그것이 결점이 없게 되도록 제어된다. 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스의 내염기성 미공질 중합체 층으로의 침투 정도는 지지체 세공의 과도한 플러깅(plugging)을 방지하도록 제어되고 이에 의해 셀룰로스계 막의 바람직한 유량 특징이 유지된다. 또한, 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스의 내염기성 중합체 미공질 층으로의 침투 정도는 두 층들 사이에서 충분히 강력한 접착을 수득할 수 있도록 제어된다. 이에 의해 셀룰로스계 막은 높은 내이층성을 갖게 된다.

<11> 본 발명의 셀룰로스계 한외 여과막은 내염기성 중합체 미공질 지지체 및 셀 룰로스 또는 셀룰로스 에스테르의 용액을, (a) 상부에 필름이 존재하거나 부재하는 고무 롤 및 (b) 회전 실린더에 의해 형성된 닙에 통과시킴으로써 형성될 수 있다. 한외 여과층의 두께 및 한외 여과층의 미공질 층으로의 침투 정도는 닙에서의 압력, 고무 롤의 듀로미터(경도) 및 직경, 용액 점도 및 가공 속도에 의해 제어된다. 임의로는, 셀룰로스 또는 셀룰로스 에스테르 용액을 종래의 롤식 나이프(knife-over-roll) 또는 슬롯 다이(slot die) 코팅 방법으로 내염기성 미공질 중합체 지지체에 도포할 수 있다. 이어서, 코팅한 미공질 지지체를 셀룰로스 또는 셀룰로스 에스테르의 비용매와 접촉시켜 그것의 침전을 수행하여 한외 여과층을 형성시킨다. 셀룰로스 에스테르를 NaOH와 같은 염기와 반응시킴으로써 셀룰로스로 전환시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

<12> 도 1은 본 발명의 복합 한외 여과막을 형성하기에 적합한 장치를 도시한다.

<13> 도 1A는 본 발명의 복합 한외 여과막을 형성하기에 적합한 별법의 장치를 도시한다.

<14> 도 1B는 본 발명의 복합 한외 여과막을 형성하기에 적합한 별법의 장치를 도시한다.

<15> 도 2는 본 발명의 전형적인 막의 횡단면을 396배 확대한 현미경 사진이다.

<16> 도 3은 셀룰로스 한외 여과층 및 그것의 초고분자량 미공질 폴리에틸렌 지지체와의 인터로킹을 도시하는 도 2의 막의 횡단면을 1,994배 확대한 현미경 사진이다.

<17> 도 4는 본 발명의 막을 396배 확대한 현미경 사진이다.

<18> 도 5는 도 4의 막을 1,060배 확대한 현미경 사진이다.

<19> 도 6은 본 발명의 막을 397배 확대한 현미경 사진이다.

<20> 도 7은 도 6의 막을 1,002배 확대한 현미경 사진이다.

<21> <구체적 양태의 설명>

<22> 본 발명의 무결점 셀룰로스계 막은 셀룰로스 또는 셀룰로스 에스테르 중합체로부터 제조된 한외 여과층에 의해 코팅된 내염기성 비섬유질 중합체 미공질 지지체를 포함함을 특징으로 한다. 본 발명의 셀룰로스계 막의 중요한 장점은 이들이 0.5N NaOH와 같은 강 알칼리 용액과의 접촉에 의한 분해에 대한 내성을 갖는다는 것이다. 또한, 본 발명의 복합막은 선행 기술의 것을 훨씬 초과하고 통상적으로 약 6.8 atm(약 100 psig)만큼 높은 배압에 대한 내성을 갖는다. 지지체와 한외 여과층 사이의 접착은 전체 막의 파열 강도를 초과할 만큼 충분히 강력해질 수 있다. 또한, 셀룰로스계 한외 여과막이 결점이 없기 때문에, 본 발명의 한외 여과막의 통합성은 실질적으로, 선행 기술의 복합막의 통합성보다 우수하다.

<23> 내염기성 미공질 중합체 막은 세공 크기가 약 0.05 내지 10 미크론, 바람직하게는 약 0.2 내지 1.0 미크론이다. 적합한 내염기성 미공질 막 지지체는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀; 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아릴술폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 셀룰로스 등으로부터 제조한다. 특히 적합한 미공질 막 지지체는 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제4,828,772호 및 제 4,778,601호에 의해 기재된 것과 같은 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW-PE)으로부터 제조한다. 특히 적합한 미공질 폴리프로필렌 막 지지체는 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제4,874,567호에 의해 기재된다. 내염기성 미공질 중합체 막 지지체는 셀룰로스 에스테르를 셀룰로스로 전환시키기 위해 사용한 염기 용액과 접촉된 경우에 분해되지 않는다.

<24> 한외 여과층은 셀룰로스, 또는 셀룰로스 디아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 질산셀룰로스 또는 이들의 혼합물과 같은 셀룰로스 에스테르의 용액으로부터 제조한다. 셀룰로스 에스테르를 미공질 막 지지체 상에 침착시킨 후, 그것을 약 11.8 내지 12.2의 pH에서 NaOH, KOH, LiOH와 같은 염기성 수용액과 반응시켜 셀룰로스로 전환시킬 수 있다. 셀룰로스 에스테르 용액은 아세톤, N-메틸 피롤리돈 (NMP), 디메

틸아세트아미드(DMAC), 이들의 혼합물 등과 같은 용매 조성물을 사용하여 제조한다.

<25> 복합 한외 여과막을 제조하기 위해 유용한 코팅 기술은 예를 들면, 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제5,017,292호 및 제5,096,637호에 의해 기재된다.

<26> 약 8 내지 25 중량%의 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스 중합체를 용매 중에 함유하는 중합체 용액을 본 발명에서 사용할 수 있다. 그러한 용액을 미공질 지지체 상부에 약 1 내지 20 미크론, 바람직하게는 약 5 내지 약 15 미크론의 건조 두께까지 코팅시킬 수 있다. 이들 극한치 이내의 코팅 두께를 제어함으로써 약 5 내지 30 미크론, 바람직하게는 약 15 내지 25 미크론의 거리에 걸친, 코팅물의 지지체로의 침투를 촉진시킨다. 이는 셀룰로스계 막의 파단없이 주름잡을 수 있거나 중등 또는 고 배압을 가할 수 있는 셀룰로스계 막을 생성시킨다.

<27> 셀룰로스 에스테르 중합체 용액을 미공질 막 상에 주형한 후, 중합체 용매와는 혼화성이지만 용해된 셀룰로스 또는 셀룰로스 에스테르 중합체에 대해서는 비용매인 액체에 코팅된 미공질 구조를 침적시킴으로써 한외 여과막 구조를 제조한다. 물이 바람직한 액체이지만, 수-알콜, 수-중합체 용매, 수-글리세린 혼합물과 같은 기타 액체를 사용할 수 있다.

<28> 막 형성은 중합체 용액으로부터 중합체를 침전시킴으로써 발생한다. 침전된 중합체는 "표피 형성(skinning)"될 수 있거나 될 수 없는 또는 실질적으로 결점이 없지만 다소의 한외 여과막의 전형적인 비대칭 구조를 갖는 다공질 막을 형성한다. 용액 중의 중합체 비율, 용매 유형, 첨가제, 코팅물 두께, 침적욕 조성, 침적욕 온도 등과 같은 매개 변수를 제어함으로써 막의 특성을 변화시킬 수 있다.

<29> 본 발명의 일 국면에서, 소수성 내염기성 미공질 막 지지체는 한외 여과막층을 형성하는 전구 중합체 용액을 도포하기 전에 그것을 친수성이 되도록 개질시킬 수 있다. 적합한 방법의 일례는 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제4,618,553호에서 기재된다. 완전한 친수성인 표면을 갖는 막은 수성 액체 조성물을 여과하는 경우에 특히 유용하다.

<30> 도 1을 참고하여, 코팅물 두께는 회전 드럼(10)과 고무 코팅된 비회전 실린더(12) 사이에 닙을 형성시킴으로써 제어한다. 미공질 지지체(14)는 회전할 수 있는 배부의 드럼 또는 롤(10)과 접촉하는 임의의 지지체 웹(18) 상에 배치시킬 수 있다. 주형 중합체 용액(28)은 본 발명의 최종 복합막에서 표피를 형성시킨다.

<31> 작동시, 셀룰로스 또는 셀룰로스 에스테르 주형 용액(20)을 고무 피복된 실린더(12) 및 드럼(10)의 닙 지점(26)의 웹 유입측 상의 수용기로 공급한다. 이동하는 미공질 지지체(14)는 저널 베어링(journal bearing) 윤활과 유사한 닙(26) 하에서 용액을 끌고 간다. 이어서, 코팅물 두께는 입구 압력을 기압 실린더(32)로 조정함으로써 변화시킬 수 있다.

<32> 도 1A를 참고하여, 코팅물 두께는 별법의 장치에서, 슬롯(34)의 폭, 가변 속도 정밀 기어 펌프(gear pump)와 같은 적합한 용적식 펌프(positive displacement pump)를 사용하여 슬롯 다이(12)로 공급한 중합체 용액(30)의 송출량, 또는 지지체 속도를 변화시킴으로써 제어한다. 실제로, 용액 점도 및 주형 속도는 막 특성 요건에 의해 우선적으로 설정된다. 갭(34)의 폭은 필요한 중합체 용액 점도 및 코팅물의 두께(체적)를 근거로 하여 크기를 만들다. 균등실(32)을 사용하여 갭(34)의 전체 폭을 따라 중합체 용액을 균질하게 분포시킨다.

<33> 도 1B를 참고하여, 코팅물 두께는 제2의 별법 장치에서, 나이프(12)와 코팅시키려는 지지체(14) 사이의 갭(34)을 변화시킴으로써 제어한다. 또한, 코팅물 두께는 수용기 높이 및 지지체 속도에 의해 영향받는다. 실제로, 수용기 내의 용액 수준을 일정하게 유지시킬 속도로 수용기(30)로 중합체 용액을 공급하고 주형(지지체) 속도는 막 특성 요건에 의해 우선적으로 설정된다.

<34> 막 구조를 형성한 후, 코팅 및 침전된 웹을 수 욕을 통해 이송시킴으로써 복합체 웹을 세척한다. 예를 들면, 25℃ 물 중에서의 약 2분의 접촉 시간이면 충분하다. 셀룰로스 에스테르 용액에 의한 초기 코팅의 경우, 이어서 셀룰로스 에스테르 UF 복합체를 고 pH에서 NaOH로 처리하여 UF 층을 가수분해시킨다. 이어서, 재생 셀룰로스 UF 복합체를 글리세린 및 물과 같은 보습제 용액 중에 침수시킨다. 이어서, 재세척된 웹을 실온에서 단일 시트로서 건조되도록 함으로써 건조를 수행할 수 있다. 별법으로, 웹을 가열된 롤 상으로 이송시킴으로써 웹을 연속적으로 건조시킬 수 있다.

<35> 하기 실시예는 본 발명을 설명하며 본 발명을 제한하려는 의도는 아니다.

실시예

<36> <실시예 1>

<37> 본 실시예는 공칭 분자량 15 kD 컷오프(cutoff)의 복합 한외 여과막의 제조방법을 설명한다.

<38> 미국 특허 제4,778,601호 및 제4,828,772호의 방법으로 제조한, 평균 세공크기 0.3 내지 0.4 미크로미터의 초고분자량 폴리에틸렌 미공질 막을 미공질 막 지지체로서 사용하였다.

<39> 80.0 wt%의 N-메틸 피롤리돈(NMP) (용매) 중에 20.0 wt%의 셀룰로스 아세테이트를 함유하는 중합체 용액을, 3.1 atm(45 psi)의 압력이 가해진 도 1의 장치를 사용하여 3.05 m(10 피트)/분의 속도로 미공질 폴리에틸렌 막 상에 주형시켰다. NMP 용매는 폴리에틸렌 지지체 용 용매는 아니다. 따라서, 용매 접착으로 인한 폴리에틸렌과 셀룰로스 아세테이트 사이의 접착은 없다. 이어서, 코팅된 막을 30℃의 온도로 유지된 수욕 중에 침적시켰다. 이렇게 하여 제조한 복합막을 연속하여, 20℃에서 4시간 동안 0.5N NaOH 중에 침적시켜 셀룰로스 아세테이트를 가수분해에 의해 셀룰로스로 전환시켰다. 이어서, 복합막을 수 중에서 세척하였고, 보습제로서 작용하는 물 용액 중에서 20 vol%의 글리세린으로 처리하였다. 이후, 약 54.4℃(약 130 °F)까지 가열한 건조용 롤 상에서 웹을 이송시킴으로써 건조시켰다.

<40> 제조한 복합막의 횡단면은 도 2 및 3에서 도시한다. 상기 폴리에틸렌 지지체로의 셀룰로스 침입의 깊이는 약 10 미크론이었고 셀룰로스가 없는 폴리에틸렌 지지체의 깊이는 약 135 미크론이었다. UHMW-

PE 지지체에 대한 표면 상의 셀룰로스 코팅물의 두께는 약 11 미크론이었다, 복합막은 결점이 없었고 표 1에 기재한 유량 및 보유 특성을 가졌다.

<41> <실시예 2>

<42> 본 실시예는 공칭 분자량 110 kD 컷오프의 복합 한외 여과막의 제조 방법을 설명한다. 실시예 2에 대해 이용한 방법은 하기를 예외로 하고 실시예 1에서와 동일하다: 사용한 중합체 용액은 88.0 wt%의 N-메틸 피롤리돈 (NMP) 중의 12.0 wt%의 셀룰로스 아세테이트로 이루어졌고, 코팅된 막을 10℃의 온도로 유지한 수욕 중에 침적시켰다. 기타 모든 방법 단계는 동일하였다.

<43> 실시예 2에 의해 제조한 복합막의 횡단면을 도 4 및 5에 도시한다. 상기 폴리에틸렌 지지체로의 셀룰로스 침입의 깊이는 약 25 미크론이었고 셀룰로스가 없는 폴리에틸렌 지지체의 깊이는 약 130 미크론이었다. UHMW-PE 지지체에 대한 표면상의 셀룰로스 코팅물의 두께는 약 3 미크론이었다. 복합막은 결점이 없었고 표 1에 기재한 유량 및 보유 특성을 가졌다.

<44> <실시예 3>

<45> 본 실시예는 공칭 분자량 1,300 kD 컷오프의 복합 한외 여과막의 제조 방법을 설명한다. 실시예 3에 대해 이용한 방법은 하기를 예외로 하고 실시예 2에서와 동일하다: 코팅된 막을 50℃의 온도로 유지한 수욕 중에 침적시켰다.

<46> 실시예 3에 의해 제조한 복합막의 횡단면을 도 6 및 7에 도시한다. 이 폴리에틸렌 지지체로의 셀룰로스 침입의 깊이는 약 35 미크론이었고 셀룰로스가 없는 폴리에틸렌 지지체의 깊이는 약 130 미크론이었다. UHMW-PE 지지체에 대한 표면상의 셀룰로스 코팅물의 두께는 약 12 미크론이었다. 상기 막이 거대 기공을 명백하게 함유하였더라도, 그것은 여전히 고 배압을 견딜 수 있었고 표 1에 기재한 유량 및 보유 특성을 가졌다.

<47> [표 1]

<48> 다소의 셀룰로스 복합막 대 종래의 막에 대한 유수량, 90 % 덱스트란 거부, 배압수행능

	90 %덱스트란 거부, kD	유량, gfd/psi	수 가시 버블 포인트, atm(psig)	배압 파손, psig
실시예 1	14.7	3.5	>6.1(90)	>6.1(90)**
실시예 2	110.0	35.5	>6.1(90)	>6.1(90)**
실시예 3	1,310	136.2	4.8-6.1(70-90)	>6.1(90)**
PLAC***	1.5	0.18	>6.1(90)	<1.7(25)
PLGC***	8	1.7	5.1-6.1(75-90)	<1.4(20)
PLTK***	30	15	0.3-3.7(5-55)	<0.54(8)
PLHK***	120	45	<1.0(15)	<0.47(7)
PLMK***	500	90	<0.7(10)	<0.3(5)

** 배압 시험 시스템 극한치는 4.1 atm(60 psig)이다.

***PLAC, PLGC, PLTK, PLHK 및 PLMK는 밀리포어 코포레이션이 프로이덴베르크(Freudenberg) 부직포 지지체를 이용하여 제조한 종래의 셀룰로스 한외 여과막이다. 언급한 값은 이들 막에서 전형적이다.

<50> <유수량>

<51> 본 시험은 컴퓨터 제어된 자동화된 시험 시스템을 이용하여 수행한다. 이 시스템은 경과한 시간의 함수로서 시험 셀을 통해 통과하는 투과물의 중량을 기준한 데이터를 수집한다. 자동화된 시스템은 시험 셀의 입구에 대한 압력 및 수온을 제어한다. 기술한 막의 시험 압력은 1.7 atm(25 psig)이었고 수온은 25℃이었다. 시험한 막 각각에 대해 최소 15 g(㎖)의 물을 수집하였다. 유수량은 유로에 대해 개방된 시험 셀에서의 막 영역, 수집한 체적, 경과한 시간 및 시험 압력을 이용하여 계산하였다.

<52> <90 % 덱스트란 거부>

<53> 모델 용질의 거부는 한외 여과막의 기대 수행능을 기술하기 위한 가장 통상적인 방법이다. 따라서, 공칭 분자량 극한치(NMWL)는 다양한 용질을 사용하여 결정할 수 있고; 종종 단백질을 사용한다. 전형적으로, UF 막의 NMWL은 선택된 수준, 통상 90 내지 95 %에서 막이 거부하는 최소 단백질의 분자량이다. UF 막을 특징지우기 위해 사용할 수 있는 기타 용질은 덱스트란을 포함하고, 이것은 넓은 범위의 분자량에서 유용하다. 분자량 약 1,000 내지 약 2,000,000 달톤의 분자로부터 전체 거부 스펙트럼을 단일 시험으로 측정할 수 있다.

<54> 시험은 특히, 문헌 [참조. L. Zeman 및 M. Wales, "Separation Science and Technology", 16(30), p. 275-290 (1981)]에 공개된 방법을 근거로 한다. 특징지우려는 막을 적합한 장치에서, 분자량 1,000 내지 2,000,00 달톤의 다분산 덱스트란을 함유하는 용액을 사용하여 시험하고; 시험 동안의 투과율을 저 유량에서 제어하여 농도 분극을 최소화시킨다. 공급물 및 투과물 스트링을 샘플링하고 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 분석하고; 크로마토그래피 데이터를 이용하여 덱스트란 분자량의 함수로서 거부값을 계산한다.

<55> 덱스트란 분자량에 의한 거부값(R)은 R=1-Cp/Cf이고, 여기에서 Cp 및 Cf는 공급물 및 투과물 각각에서 제공된 분자량의 덱스트란 농도이다. 막이 90 %의 덱스트란 공급물을 보유하는 분자량이 90 % 덱스트란 거부값이다. 통상, 90 % 덱스트란 거부값을 컷오프로 간주하더라도, 그것을, NMWL을 결정하기 위해 사용한 용질과 같은 기타 용질을 사용하여 측정한 컷오프와 구별하도록 주의해야 한다.

<56> <가시 버블 포인트>

<57> 가시 버블 포인트(visual bubble point) 시험을 이용하여 투과성 막의 최대세공 크기(또는 결점)를 결정한다. 시험은 액체가 표면 장력 효과에 의해 막 세공내에 유지된다는 사실을 근거로 한다. 액체를 세공 외부로 밀어내기 위해 필요한 최소 압력은 워쉬번(Washburn) 등식에 의해 기술된 바와 같은 세공 직경의 측정값이다:

<58> $P = k\ 4\ \delta\ \cos\ \psi / d$

<59> 상기 식에서,

<60> P는 버블 포인트 압력이고,

<61> δ는 표면 장력이고,

<62> ψ은 액체/고체 접촉 각도이고,

<63> d는 세공 직경이고,

<64> k는 조형품 보정률이다.

<65> ASTM 방법 316-80을 이용한다. 통상, 본 버블 포인트 시험은 사용하려는 액체(본 작업의 목적을 위한 물)로 미리 습윤시킨 필터를 사용하여 수행하고, 이때 필터의 상부 공기류의 압력을 증진시키고 필터의 하부 기포류의 출현에 주의한다. 연속적 기포류가 나타나는 압력이 가시 버블 포인트이다.

<66> <배압 파손>

<67> 본 시험은 293 mm의 개질된 막 홀더(holder) (밀리포어 부품 번호 YY3029316), 조절된 공기압원, 기류를 측정하기 위한 로타미터(rotameter) (72 cc/분 이하) 및 잡다한 밸브 및 관으로 이루어진 시스템을 사용하여 수행한다. 물로 습윤시킨 막을 우선, 시험 셀 내에 둔다. 두께 0.5 mm의 3 mm x 3 mm 패턴을 갖는 플래스틱 스크린을 막의 한외 여과층의 상부 상에 둔다. 이어서, 셀을 밀폐시키고 밀봉한다. 로타미터를 사용하여 막으로부터의 상부 공기류의 유량을 모니터링하고 물이 충전된 비커로 삽입되어 나머지 한 단부에서 시험 셀 배출구와 연결된 튜브로부터 막의 하부 공기류의 변위에 의해 형성된 기포를 모니터링하면서, 막의 지지체 면에 압력을 가한다. 막을 갖는 셀 내에 둔 스크린에 의해, 한외 여과층은 막의 지지체 면에 가해진 압력의 응력 하에서 이층하게 된다. 그러한 경우, 공기의 유량의 급격한 증가가 검출 및 기록된다. 최대 압력 용량이 4.1 atm(60 psig)인 시스템을 고안한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

이미 형성된 비섬유질 내염기성 중합체 미공질 지지체, 및 셀룰로스, 셀룰로스 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체로부터 제조되고 층 두께가 약 1 내지 20 미크론인 한외 여과막 층을 포함하며, 상기 중합체는 상기 내염기성 미공질 막 내로 5 내지 30 미크론 길이만큼 연장되고, 침전되어 상기 내염기성 미공질 막 상에 개별 층으로서 통합되게 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내배압성(back-pressure resistant) 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 한외 여과막이 공칭 분자량 컷오프(cutoff)가 500 내지 1,500,000 달톤인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 내염기성 중합체 미공질 지지체가 폴리올레핀인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 초고 분자량 폴리에틸렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 한외 여과층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 한외 여과층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 내염기성 중합체 미공질 지지체가 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리아릴술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 한외 여과층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 한외 여과층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 한외 여과층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 한외 여과층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 막 지지체와 실질적으로 동일한 다공질 형상을 보유하는 막 지지체의 전체 표면을 친수성이 되도록 한 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 지지체가 폴리올레핀인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 초고 분자량 폴리에틸렌인 셀룰로스계한외 여과막.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 지지체가 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리아릴술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 20

제15항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 21

제16항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 22

제17항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 23

제18항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 24

제19항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 25

제15항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 26

제16항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 27

제17항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 28

제18항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 29

제19항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 30

제15항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 31

이미 형성된 비섬유질 내염기성 중합체 미공질 지지체, 및 셀룰로스, 셀룰로스 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체로부터 제조되고 층 두께가 약 1 내지 20 미크론인 한외 여과막 층을 포함하며, 상기 중합체는 상기 내염기성 미공질 막 내로 5 내지 30 미크론 길이만큼 연장되고, 침전되어 상기 내염기성 미공질 막 상에 개별 층으로서 통합되게 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 무결점 내배압성 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 한외 여과막이 공칭 분자량 컷오프가 500 내지 1,500,000 달톤인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 33

제31항 또는 제32항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀를로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 34

제31항 또는 제32항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 35

제31항 또는 제32항에 있어서, 상기 내염기성 중합체 미공질 지지체가 폴리올레핀인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 36

제31항 또는 제32항 있어서, 상기 폴리올레핀이 초중합체량 폴리에틸렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 38

제36항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 39

제35항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 40

제31항 또는 제32항에 있어서, 상기 내염기성 중합체 미공질 지지체가 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리아릴술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 41

제40항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 42

제40항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 43

제39항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 44

제39항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 아세테이트를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 45

제31항 또는 제32항에 있어서, 막 지지체와 실질적으로 동일한 다공질 형상을 보유하는 막 지지체의 전체 표면을 친수성이 되도록 한 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 지지체가 폴리올레핀인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 초중합체량 플리에틸렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 48

제46항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 49

제45항에 있어서, 상기 지지체가 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리아릴술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 50

제45항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 51

제46항에 있어서, 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 52

제47항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 53

제48항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 54

제49항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 55

제45항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 56

제46항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 57

제47항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 58

제48항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

청구항 59

제49항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

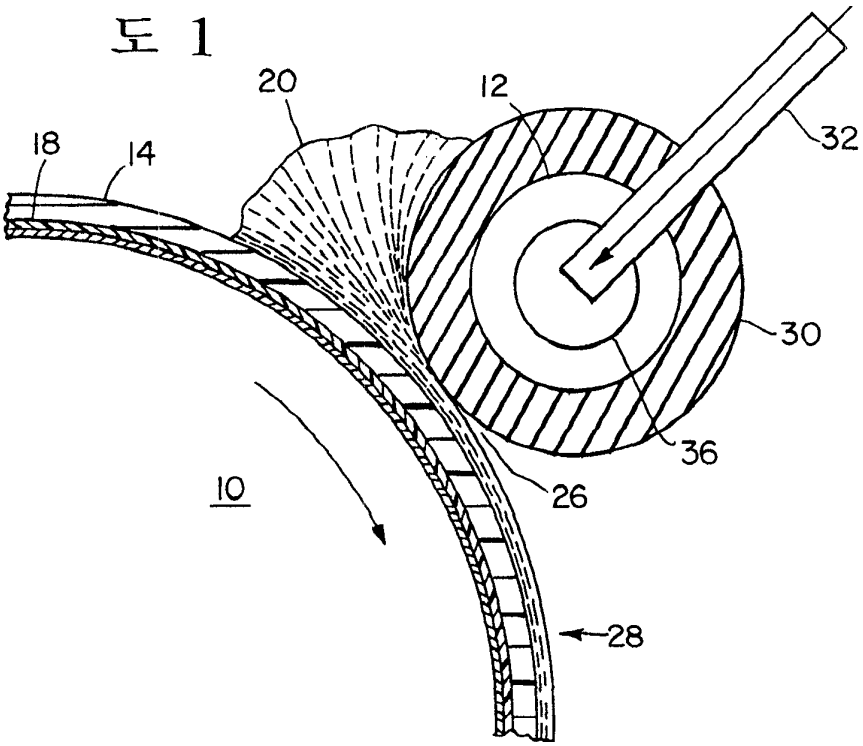
청구항 60

제45항에 있어서, 상기 한외 여과막 층이 셀룰로스 에스테르를 포함함을 특징으로 하는 것인 셀룰로스계 한외 여과막.

요약

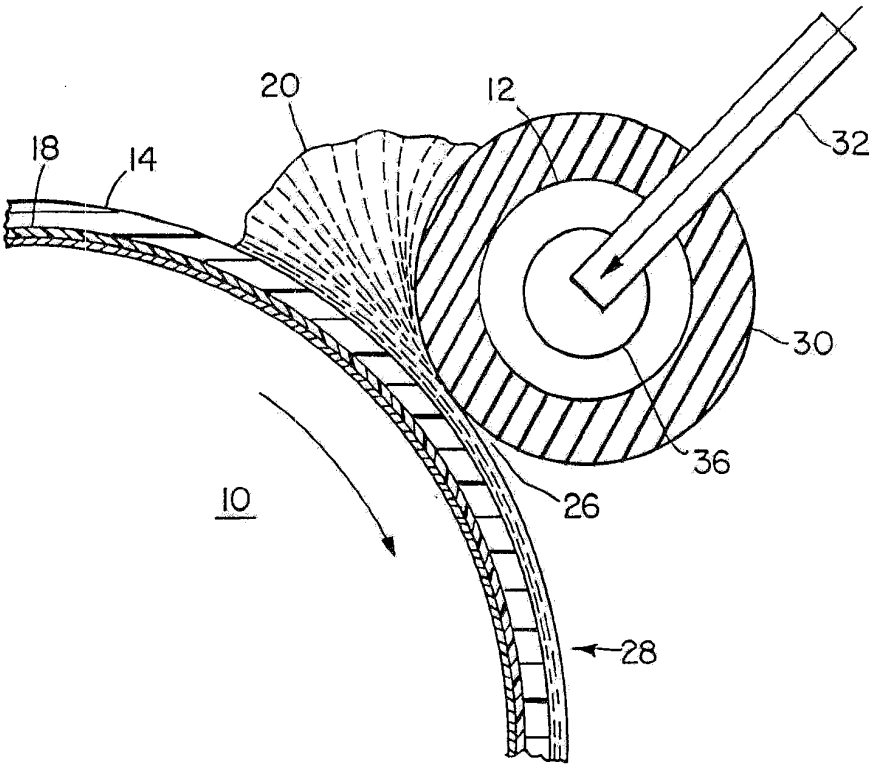
본 발명은 내염기성 미공질 지지체, 및 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스로 제조된 한외 여과층을 갖는 셀룰로스계 한외 여과막에 관한 것이다.

대표도

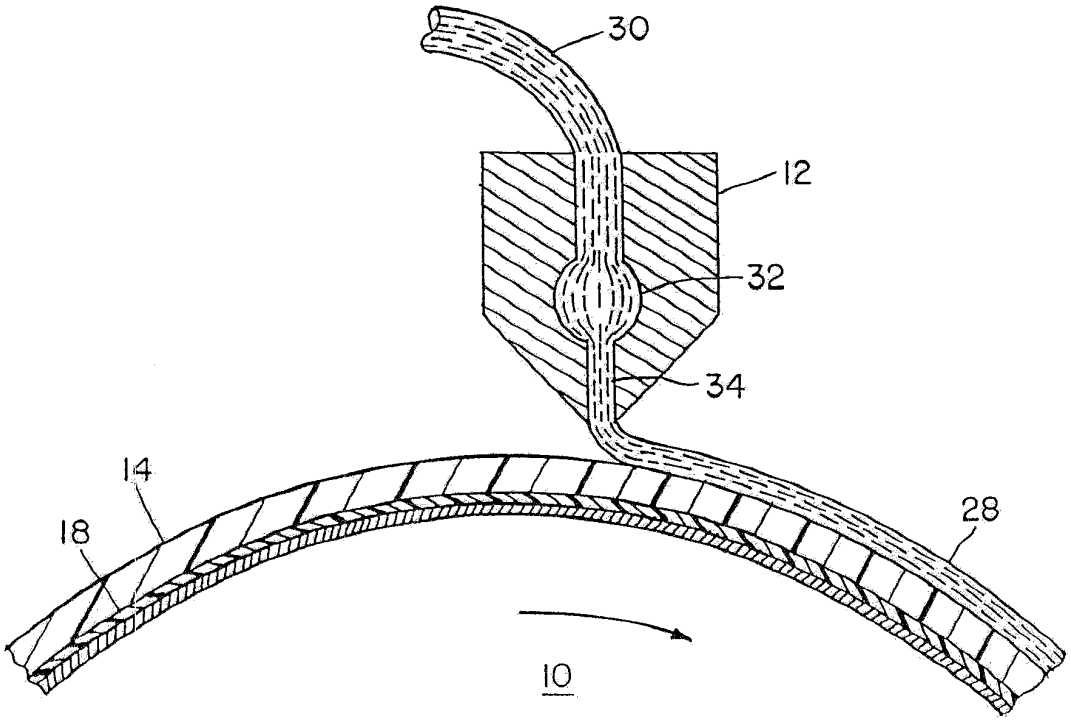


도면

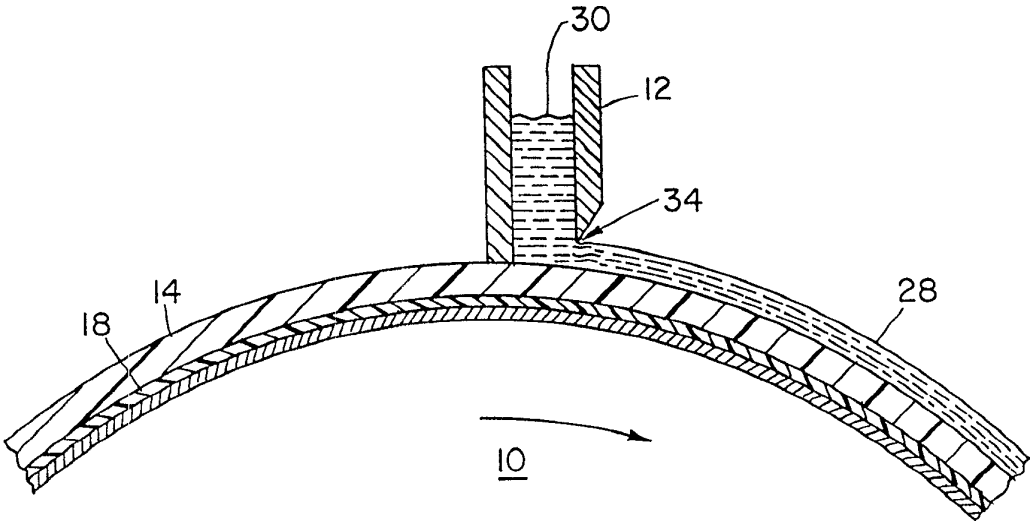
도면1



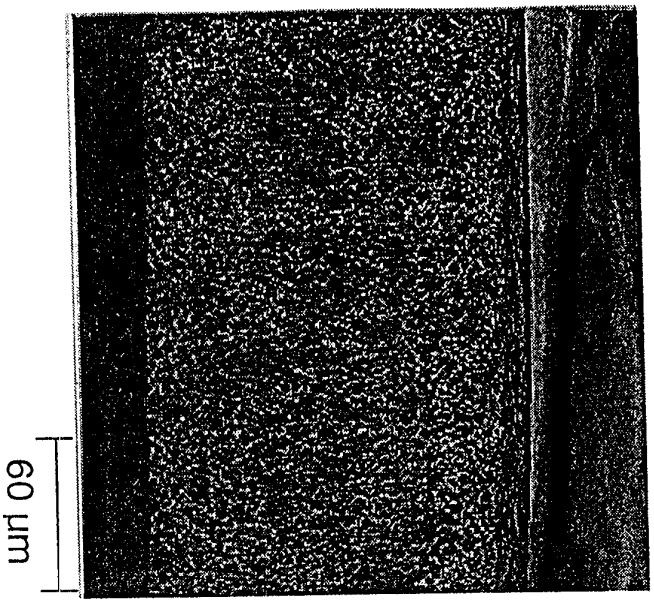
도면1a



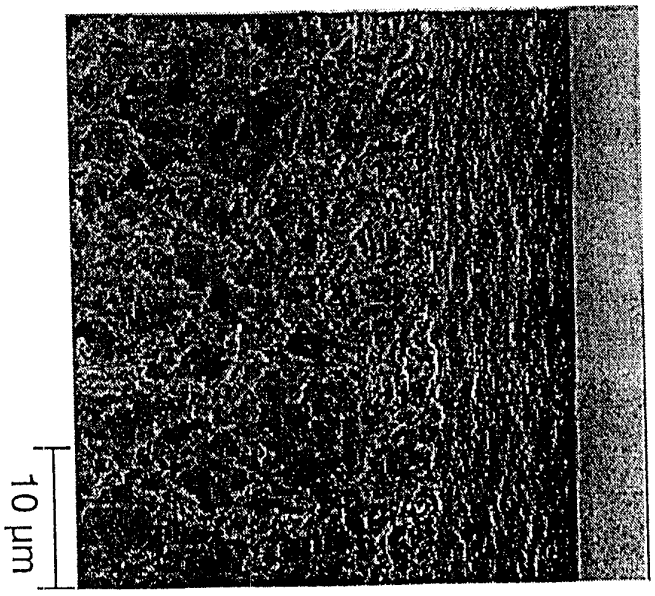
도면1b



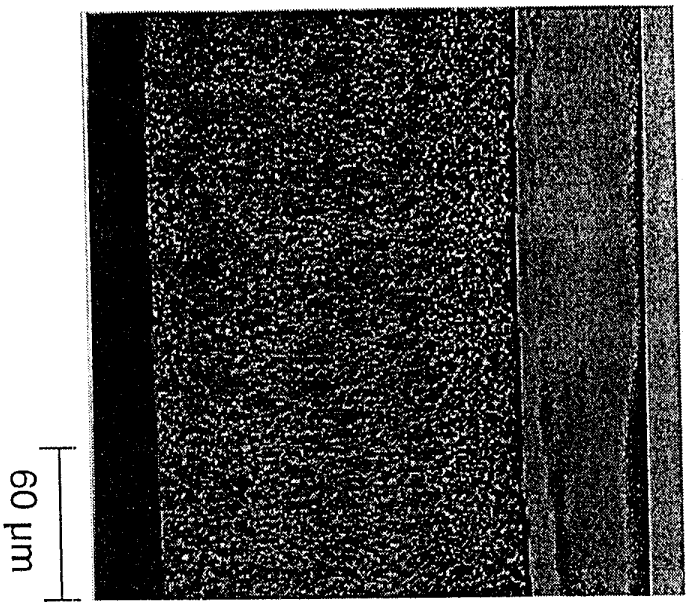
도면2



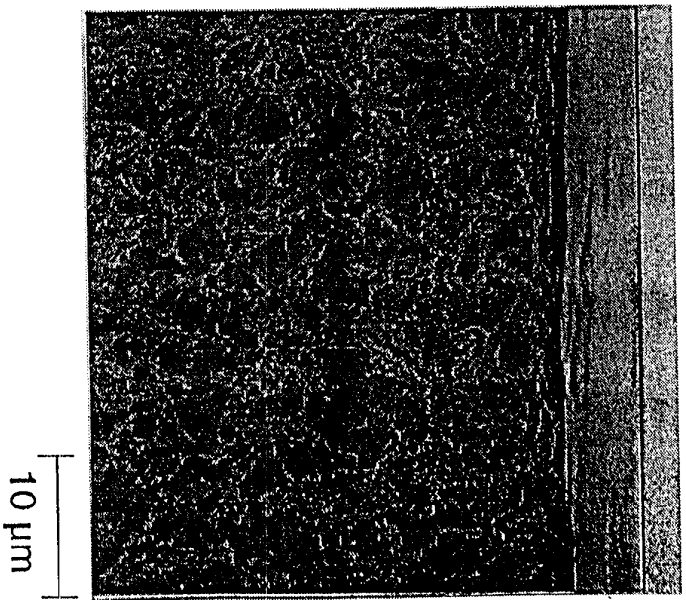
도면3



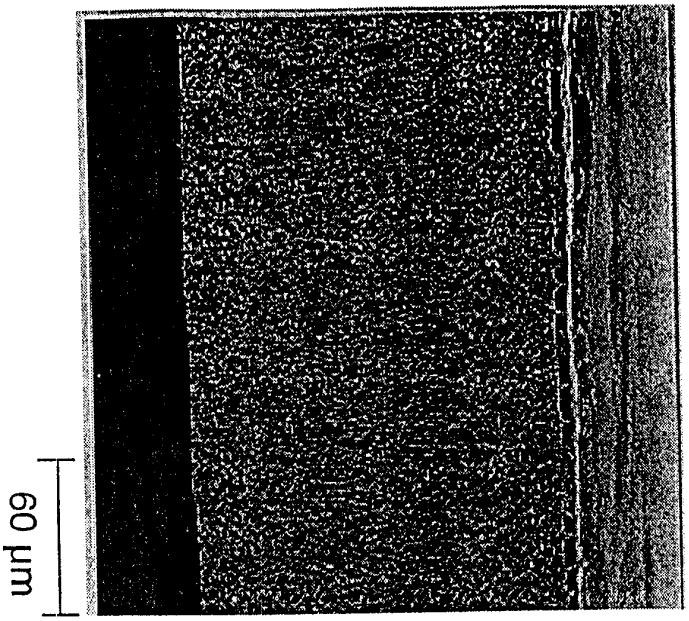
도면4



도면5



도면6



도면7

