



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월12일

(11) 등록번호 10-2819552

(24) 등록일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01) C08G 65/36 (2006.01)

C08G 69/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2025.05)

B01D 69/02 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2022-7014164

(22) 출원일자(국제) 2020년10월30일

심사청구일자 2022년04월27일

(85) 번역문제출일자 2022년04월27일

(65) 공개번호 10-2022-0069097

(43) 공개일자 2022년05월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/040809

(87) 국제공개번호 WO 2021/085599

국제공개일자 2021년05월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2019-198702 2019년10월31일 일본(JP)

JP-P-2020-094348 2020년05월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US04086215 A*

US20140295078 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도레이 카부시키가이샤

일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1

(72) 발명자

야스다, 다카아키

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

아다치, 요헤이

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 홍미란, 박보현

전체 청구항 수 : 총 7 항

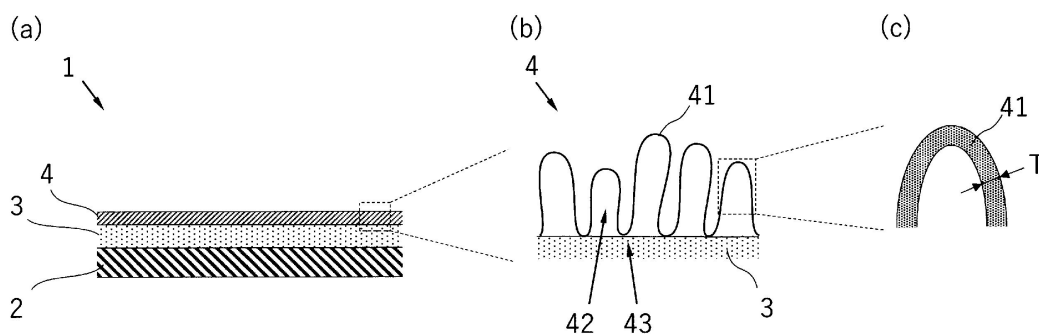
심사관 : 김진화

(54) 발명의 명칭 복합 반투막

(57) 요약

본 발명의 복합 반투막은, 기재 및 다공성 지지층을 포함하는 지지막과, 가교 방향족 폴리아미드를 주성분으로 하는 분리 기능층을 구비하고, 상기 분리 기능층 중에 술포기를 7.0×10^{-5} 내지 $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 포함하고, 또한, 상기 분리 기능층이 상기 식 1로 표시되는 구조를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2025.05)

B01D 71/56 (2013.01)

B01D 71/82 (2013.01)

C08G 65/36 (2013.01)

C08G 69/00 (2013.01)

(72) 발명자

미즈이, 신야

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

시무라, 하루토키

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

오가와, 다카후미

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

명세서

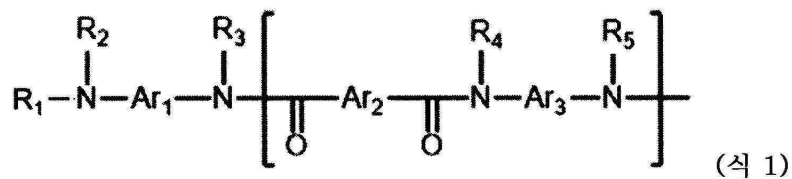
청구범위

청구항 1

기재 및 다공성 지지층을 포함하는 지지막과, 가교 방향족 폴리아미드를 50질량% 이상 함유하고, 상기 다공성 지지층 상에 배치된 분리 기능층을 구비하고,

상기 분리 기능층은 술포기를 7.0×10^{-5} 내지 $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 포함하고, 또한 하기 식 1로 표시되는 구조를 포함하는,

복합 반투막.



(단, R_1 은 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소, R_2 내지 R_5 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이며, Ar_1 내지 Ar_3 은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 내지 14의 방향족환이며, R_1 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 의 적어도 하나가 술포기를 갖는다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분리 기능층은, 주름상의 박막을 갖고,

상기 박막의 두께의 평균값이 10 내지 20nm이며,

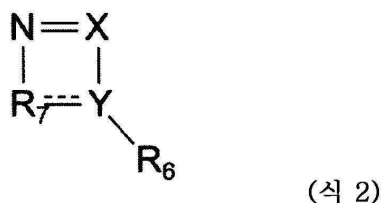
러더포드 후방 산란 분광법(RBS)으로 측정되는 상기 분리 기능층의 질소 원자 면밀도가 4.0×10^{20} 내지 $1.2 \times 10^{21} \text{ 개/m}^2$ 인,

복합 반투막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분리 기능층 중에 하기 식 2로 표시되는 구조를 갖는 화합물이 존재하는,

복합 반투막.



(단, X, Y는 질소 원자, 산소 원자, 탄화수소의 어느 것이며, R_6 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이며, R_7 은 탄소수 2 내지 4의 탄화수소이다.)

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 1의 R_1 이 술포기를 적어도 하나 갖는 탄소수 1 또는 2의 탄화수소인, 복합

반투막.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 1의 Ar_2 가 술포기를 적어도 하나 갖는 탄소수 6 내지 14의 방향족환인, 복합 반투막.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분리 기능층에 있어서의 C/D가 3 내지 10인, 복합 반투막.

A: X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정되는 술포기 유래의 황 원자수

B: XPS에 의해 측정되는 전체 질소 원자수

C: 상기 복합 반투막에 있어서 상기 분리 기능층 표면에서 측정되는 A/B

D: 상기 복합 반투막으로부터 추출된 상기 분리 기능층의 분체를 성형하여 얻어지는 고체에 대하여 측정되는 A/B

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분리 기능층의 pH3에 있어서의 제타 전위가 $-5mV$ 이하인, 복합 반투막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액상 혼합물의 선택적 분리에 유용한, 복합 반투막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액상 혼합물의 분리에 대해서, 용매(예를 들어 물)에 용해된 물질(예를 들어 염류)을 제거하기 위한 기술에는 여러가지 것이 있는데, 근년, 에너지 절약 및 자원 절약을 위한 프로세스로서, 막분리법의 이용이 확대되고 있다. 막분리법에 사용되는 막에는, 정밀 여과막, 한외 여과막, 나노 여과막, 역침투막 등이 있고, 이들 막은, 예를 들어 염분, 유해물을 포함한 물 등으로부터 음료를 얻는 경우나, 공업용 초순수의 제조, 배수 처리, 유가물의 회수 등에 사용되고 있다.

[0003] 현재 시판되고 있는 역침투막 및 나노 여과막의 대부분은, 지지막 상에 염류 등의 분리 성능을 갖는 분리 기능층을 피복한 복합 반투막이며, 지지막 상에 겔층과 폴리머를 가교한 활성층을 갖는 것과, 지지막 상에서 모노머를 중축합한 활성층을 갖는 것의 2종류가 있다. 복합 반투막은, 분리 기능을 담당하는 분리 기능층과, 분리 기능층에 강도를 부여하는 지지막을 각각 독립적으로 선택할 수 있기 때문에, 분리 성능과 강도를 양립시킬 수 있다.

[0004] 이러한 복합 반투막으로서는 다양한 것이 개시되어 있다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 다관능 아민과 다관능 산 할로젠화물을 중축합 반응시킴으로써 얻어지는, 가교 방향족 폴리아미드를 포함하는 분리 기능층을 지지막 상에 피복한 복합 반투막이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소62-121603호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평2-78428호 공보

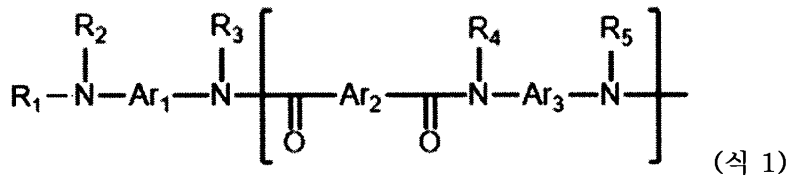
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 종래의 가교 방향족 폴리아미드를 포함하는 분리 기능층을 갖는 복합 반투막은, 분리 성능과 투과 성능을 양립한 복합 반투막이지만, 그 분리 성능에는 한계가 있다고 하는 문제가 있었다. 또한, 오퍼레이션 미스 등을 원인으로 하는, 어느 종의 산화제와의 접촉에 의해, 분리 기능층을 구성하는 가교 방향족 폴리아미드의 분해가 발생하여, 분리 성능이 불가역적으로 손상된다는 문제도 있었다.
- [0007] 따라서 본 발명은 우수한 분리 성능, 특히 양호한 염 분리 성능과, 투과 성능을 양립하고, 또한 내산화성이 우수한 복합 반투막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 기재 및 다공성 지지층을 포함하는 지지막과, 가교 방향족 폴리아미드를 함유하고, 상기 다공성 지지층 상에 배치된 분리 기능층을 구비하고,
- [0009] 상기 분리 기능층은 술포기를 7.0×10^{-5} 내지 5.0×10^{-2} g/m² 포함하고, 또한 하기 식 1로 표시되는 구조를 포함하는, 복합 반투막을 제공한다.



- [0010]
- [0011] (단, R₁은 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소, R₂ 내지 R₅는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이며, Ar₁ 내지 Ar₃은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 내지 14의 방향족환이며, R₁, Ar₁, Ar₂, Ar₃의 적어도 하나가 술포기를 갖는다.)

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 우수한 염 분리 성능과 투과 성능을 갖고, 또한, 내산화성이 우수한 복합 반투막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 복합 반투막의 구조를 모식적으로 도시한 단면도이며, (a)는 복합 반투막의 단면도이며, (b)는 분리 기능층의 확대도이며, (c)는 분리 기능층의 주름 구조의 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

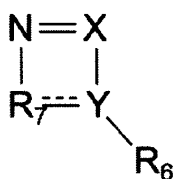
- [0014] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 한정되지 않는다.
- [0015] 1. 복합 반투막
- [0016] 도 1에 복합 반투막의 구조를 예시한다. 도 1의 (a)에 도시하는 바와 같이, 복합 반투막(1)은 기재(2), 다공성 지지층(3) 및 분리 기능층을 구비한다.
- [0017] (1-1) 지지막
- [0018] 기재(2) 및 다공성 지지층(3)을 포함하는 적층체를 지지막이라고 부른다. 지지막은 분리 기능층에 강도를 부여하기 위한 것이고, 그 자체는, 실질적으로 용질의 분리 성능을 갖지 않는다.
- [0019] 기재(2)로서는, 폴리에스테르계 중합체, 폴리아미드계 중합체, 폴리올레핀계 중합체, 및 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는 패브릭을 들 수 있다. 그 중에서도, 기계적, 열적으로 안정성이 높은 폴리에스테르계 중합체의 패브릭이 바람직하다. 패브릭의 형태로서는, 장섬유 부직포나 단섬유 부직포, 나아가 직편물을 바람직하

게 사용할 수 있다.

- [0020] 다공성 지지층(3)은 연통한 다수의 세공을 갖는다. 세공의 구멍 직경이나 구멍 직경 분포는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 균일한 구멍 직경을 포함하는 대칭 구조, 또는, 한쪽 면으로부터 다른 한쪽의 면까지 서서히 구멍 직경이 커지는 비대칭 구조이며, 또한, 구멍 직경이 작은 측의 표면에 있어서의 구멍 직경이, 0.1 내지 100nm인, 다공성 지지층이 바람직하다.
- [0021] 다공성 지지층(3)의 소재로서는, 폴리술폰(이하, 「PSf」), 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리에스테르, 셀룰로오스계 폴리머, 비닐 폴리머, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리페닐렌술퍼드술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌옥시드 등의, 호모폴리머 또는 코폴리머를 단독으로 혹은 블렌드하여 사용할 수 있다. 여기서 셀룰로오스계 폴리머로서는, 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스 등, 비닐 폴리머로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴을 들 수 있다. 그 중에서도, PSf, 폴리아미드, 폴리에스테르, 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리페닐렌술퍼드술폰 등의, 호모폴리머 또는 코폴리머가 바람직하고, 아세트산셀룰로오스, PSf, 폴리페닐렌술퍼드술폰, 또는 폴리페닐렌술폰이 보다 바람직하고, 화학적, 기계적, 열적으로 안정성이 높고, 성형이 용이한 것으로부터, PSf가 특히 바람직하다.
- [0022] PSf의 중량 평균 분자량(이하, 「 M_w 」)은 10000 내지 200000인 것이 바람직하고, 15000 내지 100000인 것이 보다 바람직하다. PSf의 M_w 가 10000 이상인 것에 의해, 다공성 지지층으로서 바람직한 기계적 강도 및 내열성을 얻을 수 있다. 한편, PSf의 M_w 가 200000 이하인 것에 의해, 다공성 지지층 원액의 점도가 적절한 범위가 되어, 양호한 성형성을 실현할 수 있다.
- [0023] 기재와 다공성 지지층의 두께는, 복합 반투막의 강도 및 그것을 엘리먼트로했을 때의 충전 밀도에 영향을 준다. 양호한 기계적 강도 및 충전 밀도를 얻기 위해서, 기재와 다공성 지지층의 두께의 합계는, 30 내지 300 μm 인 것이 바람직하고, 100 내지 220 μm 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공성 지지층의 두께는, 20 내지 100 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 기재와 다공성 지지층의 두께는, 단면 관찰에서 두께 방향에 직교하는 방향(막의 면 방향)으로 20 μm 간격으로 측정할, 20점의 두께의 평균값을 산출함으로써 구할 수 있다.
- [0024] (1-2) 분리 기능층
- [0025] 분리 기능층(4)은 용질의 분리 기능을 담당하는 층이며, 가교 방향족 폴리아미드를 함유한다. 분리 기능층(4)은 가교 방향족 폴리아미드를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0026] 가교 방향족 폴리아미드를 주성분으로 한다면, 분리 기능층 중의 가교 방향족 폴리아미드가 차지하는 비율이 50 질량% 이상인 것을 말한다. 분리 기능층 중의 가교 방향족 폴리아미드가 차지하는 비율은, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0027] 분리 기능층은, 상기 식 1로 표시되는 구조를 갖는다. 상기 식 1에 있어서, R_1 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 의 적어도 하나는 술폰기를 갖는다. 또한, 상기 식 1에 있어서, R_1 이 술폰기를 적어도 하나 갖는 탄소수 1 또는 2의 탄화수소인 것이 바람직하고, Ar_2 가 술폰기를 적어도 하나 갖는 탄소수 6 내지 14의 방향족환인 것이 보다 바람직하다. 상기 식 1에 있어서, R_1 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 의 적어도 하나는 술폰기를 갖는다면, 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기 또는 방향족환에, 술폰기를 갖는 구조가 결합하고 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 가교 방향족 폴리아미드의 아미노기, 특히 말단 아미노기가 산화 열화의 기점인 것, 및 아미노기, 아미드기나 방향족환의 전자 밀도를 저하시킴으로써 산화 열화를 억제할 수 있음을 알아냈다. 상기 식 1에 있어서, R_1 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 의 적어도 하나가 전자 구인성의 치환기인 술폰기를 가짐으로써, 아미노기, 아미드기나 방향족환의 전자 밀도가 저하되어, 차아염소산을 비롯한 산화제와의 반응성이 억제된, 우수한 내산화성을 갖는 복합 반투막이 얻어진다.
- [0029] 또한, 술폰기는 친수성의 치환기이며, 또한, 중성의 물 접촉 하에 있어서 전리한 상태로 존재한다. 상기 식 1에 있어서, R_1 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 의 적어도 하나가 친수성 또한 부로 하전되는 술폰기를 가짐으로써, 친수성에 의한 우수한 투과 성능과, 제거 대상의 염을 구성하는 음이온의 쿨롱 반발에 의한 우수한 염 분리 성능을 양립하는 복합 반투막이 얻어진다.
- [0030] 분리 기능층은, 술폰기를 7.0×10^{-5} 내지 $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 함유한다. 술폰기의 함유량이 $7.0 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2$ 이상인 것

에 의해, 아미노기, 아미드기나 방향족환의 전자 밀도 저하에 의한 내산화성, 친수성에 의한 투과 성능, 쿨롱 반발에 의한 염 분리 성능을 충분히 발휘할 수 있다. 한편, 술포기의 함유량이 $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 이하인 것에 의해, 중성의 물 접촉 하에 있어서 부로 하전되는 술포기끼리의 쿨롱 반발에 의한, 분리 기능층의 구멍 직경 확대에 수반하는 복합 반투막의 분리 성능의 저하를 방지할 수 있다. 분리 기능층의 술포기의 함유량은 1.0×10^{-4} 내지 $3.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 2.0×10^{-4} 내지 $1.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 인 것이 보다 바람직하고, 5.0×10^{-4} 내지 $7.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다.

- [0031] 분리 기능층의 두께 방향의 술포기 분포는, 분리 성능 및 투과 성능에 영향을 준다. 분리 기능층의 술포기 분포는, 하기 수치 C, D에 의해 구해진다.
- [0032] A: X선 광전자 분광법(이하, 「XPS」라고 칭한다.)에 의해 측정되는 분리 기능층 중의 술포기 유래의 황 원자수,
- [0033] B: XPS에 의해 측정되는 분리 기능층 중의 전체 질소 원자수
- [0034] C: 복합 반투막에 있어서의 분리 기능층의 표면에서 측정되는 A/B의 값
- [0035] D: 상기 복합 반투막으로부터 추출된 상기 분리 기능층의 분체를 성형하여 얻어지는 고체에 대하여 측정되는 A/B
- [0036] C/D는 3 이상인 것이 바람직하고, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기서, C는 분리 기능층 표면 부근의 술포기의 밀도를 나타내고, D는 분리 기능층 전체에 있어서의 술포기의 밀도를 나타낸다. C/D가 3 이상이라는 것은, 분리 기능층 표면 부근에 술포기가 고밀도로 존재하는 것을 의미한다. 이러한 분리 기능층을 갖는 복합 반투막은, 우수한 내산화성, 염 분리 성능 및 투과 성능을 갖는다. C/D의 상한은 특별히 한정되지 않지만, C/D는 예를 들어 10 이하이다.
- [0037] 분리 기능층의 pH3에 있어서의 제타 전위는, -5mV 이하인 것이 바람직하고, -10mV 이하인 것이 보다 바람직하다. 제타 전위란, 평판상 시료 표면의 정미의 고정 전하의 척도이다. 분리 기능층에 포함되는 가교 방향족 폴리아미드는, 말단 관능기로서 아미노기, 카르복시기, 술포기를 갖고 있고, 이들의 해리도는 pH에 의존한다. pH3에 있어서, 아미노기는 주로 정으로 하전되고, 카르복시기는 주로 중성이며, 술포기는 주로 부로 하전된다. 즉, 분리 기능층의 pH3에 있어서의 제타 전위는, 주로 아미노기와 술포기의 양에 의존한다고 생각된다. 분리 기능층의 pH3에 있어서의 제타 전위가 -5mV 이하인 것에 의해, 분리 기능층 표면 부근에 술포기가 고밀도로 존재하기 때문에, 우수한 내산화성, 염 분리 성능 및 투과 성능을 갖는 복합 반투막이 얻어진다.
- [0038] 분리 기능층의 러더포드 후방 산란 분광법(이하, 「RBS」)으로부터 구한 질소 원자 면밀도는, 4.0×10^{20} 내지 $1.2 \times 10^{21} \text{ 개/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 6.0×10^{20} 내지 $1.2 \times 10^{21} \text{ 개/m}^2$ 인 것이 보다 바람직하고, 8.0×10^{20} 내지 $1.2 \times 10^{21} \text{ 개/m}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다. RBS로부터 구한 질소 원자 면밀도는, 분리 기능층의 주성분인 가교 방향족 폴리아미드의 밀도에 대응한다. RBS로부터 구한 질소 원자 면밀도가 $4.0 \times 10^{20} \text{ 개/m}^2$ 이상인 것에 의해, 가교 방향족 폴리아미드가 고밀도로 존재하기 때문에, 치밀한 구멍 직경에 의한 우수한 분리 성능을 갖는 복합 반투막이 얻어짐과 함께, 중성의 물 접촉 하에 있어서 부로 하전되는 술포기끼리의 쿨롱 반발에 의한, 분리 기능층의 구멍 직경 확대에 수반하는 복합 반투막의 분리 성능의 저하를 방지할 수 있다. 한편, RBS로부터 구한 질소 원자 면밀도가 $1.2 \times 10^{21} \text{ 개/m}^2$ 이하인 것에 의해, 가교 방향족 폴리아미드의 밀도가 너무 높지 않아, 적절한 투과 성능을 갖는 복합 반투막이 얻어진다.
- [0039] 또한, 분리 기능층은, 하기 식 2로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.



(식 2)

[0040]

- [0041] (단, X, Y는 질소 원자, 산소 원자, 탄화수소의 어느 것이며, R₆은 수소 원자, 또는, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이며, R₇은 탄소수 2 내지 4의 탄화수소이다.)
- [0042] 이 환상 구조를 갖는 화합물은, 그 환에 이민 구조를 포함하고, 이민 부위의 질소 원자는 수중에서 염기성을 나타낸다. 이 때문에, 분리 기능층이 물과 접촉한 상태에 있어서, 상기 식 2로 표시되는 부위는, 분리 기능층이 함유하는 가교 방향족 폴리아미드 상의 술포기와 이온쌍을 형성한다. 이에 의해, 물에 접촉한 상태에서 수소 이온이 전리되어, 부의 전하를 갖는 술포기끼리의 정전 반발과, 그에 의한 분리 기능층의 구멍 직경 확대를 피할 수 있을 것으로 생각된다. 그 결과, 양호한 투과 성능을 가지면서, 분리 성능도 우수한 복합 반투막이 얻어진다.
- [0043] 분리 기능층의 형상이나 두께는, 분리 성능 및 투과 성능에 영향을 준다. 도 1의 (b)에 도시하는 바와 같이, 분리 기능층은 복수의 볼록부(42)와 오목부(43)를 구비하는 주름상의 박막(41)을 포함하는 것이 바람직하다. 분리 기능층이 주름상의 박막을 가짐으로써, 평면 구조와 비교하여 분리 기능층의 비표면적을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 그 결과, 분리 성능을 유지하면서, 분리 기능층의 표면적에 비례하여 투과 성능을 향상시킬 수 있다. 볼록부(42) 내부(박막(41)과 다공성 지지층(3) 사이)는 공극이다.
- [0044] 또한, 상기 박막의 두께 T의 평균값은 10 내지 20nm인 것이 바람직하고, 10 내지 16nm인 것이 보다 바람직하다. 상기 박막의 두께 T의 평균값이 상기 범위 내인 것에 의해, 분리 성능과 투과 성능을 양립한 복합 반투막을 얻을 수 있다.
- [0045] 분리 대상 물질이 복합 반투막 내부에 침투하는 것을 방지하기 위해서, 분리 기능층은, 복합 반투막의 표면측에 배치되어 있는 것이 바람직하고, 또한, 여과 1차층에 배치되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0046] (1-3) NaCl 제거율, 붕소 제거율, 막투과 유속
- [0047] 복합 반투막은, NaCl 제거율이 99.75% 이상인 것이 바람직하고, 99.80% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99.85% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 붕소 제거율이 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 막투과 유속이 0.50m³/m²/일 이상인 것이 바람직하고, 0.60m³/m²/일 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.70m³/m²/일 이상인 것이 더욱 바람직하다. 복합 반투막의 막 성능이 이들 범위 내인 것에 의해, 해수 담수화 용도의 분리막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 복합 반투막은, 염소 접촉 후의 NaCl 제거율이 99.60% 이상인 것이 바람직하고, 99.70% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99.75% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 염소 접촉 후의 붕소 제거율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 75% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 복합 반투막의 염소 접촉 후의 막 성능이 이들 범위 내인 것에 의해, 염소 누설에 의한 산화 열화 리스크가 낮은 복합 반투막으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 염소 접촉의 조건은 실시예에서 설명한다.
- [0049] 2. 복합 반투막의 제조 방법
- [0050] 본 발명의 복합 반투막의 제조 방법은, 상술한 원하는 특징을 충족하는 복합 반투막이 얻어진다면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 이하의 방법으로 제조할 수 있다.
- [0051] (2-1) 지지막의 제막
- [0052] 지지막의 제막 방법에 대해서, 다공성 지지층의 소재로서 PSf를 사용하는 경우를 예로 들어서 설명한다.
- [0053] 먼저, PSf를, PSf의 양용매에 용해하여, 다공성 지지층 원액을 조제한다. PSf의 양용매로서는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드(이하, 「DMF」)가 바람직하다.
- [0054] 다공성 지지층 원액 중의 PSf의 농도는, 10 내지 25질량%인 것이 바람직하고, 12 내지 20질량%인 것이 보다 바람직하다. 다공성 지지층 원액 중의 PSf의 농도가 이 범위 내인 것에 의해, 얻어지는 다공성 지지층의 강도와 투과 성능을 양립할 수 있다. 또한, 다공성 지지층 원액 중의 소재의 농도의 바람직한 범위는, 사용하는 소재, 양용매 등에 따라 적절히 조정할 수 있다.
- [0055] 이어서, 얻어진 다공성 지지층 원액을 기재 표면에 도포하고, PSf의 비용매를 포함하는 응고욕에 침지한다.
- [0056] 다공성 지지층 원액 도포 시의 다공성 지지층 원액의 온도는, 10 내지 60℃인 것이 바람직하다. 다공성 지지층 원액의 온도가 이 범위 내인 것에 의해, PSf가 석출되지 않고, 다공성 지지층 원액이 기재의 섬유 사이까지 충분히 함침된 뒤 응고된다. 그 결과, 앵커 효과에 의해 다공성 지지층이 기재에 견고하게 접합되어, 강도가 우

수한 지지막을 얻을 수 있다. 또한, 다공성 지지층 원액의 온도의 바람직한 범위는, 사용하는 소재, 양용매 및 농도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0057] 다공성 지지층 원액 도포 후, 응고욕에 침지시킬 때까지의 시간은, 0.1 내지 5.0초인 것이 바람직하다. 응고욕에 침지시킬 때까지의 시간이 0.1초 이상인 것에 의해, 다공성 지지층 원액이 기재의 섬유 사이까지 충분히 함침된 뒤 응고된다. 한편, 응고욕에 침지시킬 때까지의 시간이 5.0초 이하인 것에 의해, 공기 중의 수증기에 의해 다공성 지지층 원액이 응고되기 전에, 응고욕에 침지시킬 수 있다. 또한, 응고욕에 침지시킬 때까지의 시간의 바람직한 범위는, 사용하는 소재, 양용매 및 농도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0058] 응고욕에 포함되는 PSf의 비용매로서는, 예를 들어, 물이 바람직하다. 기재 표면에 도포한 다공성 지지층 원액을, PSf의 비용매를 포함하는 응고욕에 접촉시킴으로써, 비용매 유기 상분리에 의해 다공성 지지층 원액이 응고되어, 기재 표면에 다공성 지지층이 형성된 지지막을 얻을 수 있다.

[0059] 응고욕은, PSf의 비용매만으로 구성되어 있어도 되지만, 다공성 지지층 원액을 응고 가능한 범위에서, PSf의 양용매를 포함하고 있어도 된다. 연속적으로 지지막을 제막하는 경우, 다공성 지지층 원액 유래의 PSf의 양용매가 응고욕에 혼입되어, 응고욕 중의 PSf의 양용매의 농도가 서서히 상승한다. 이 때문에, 응고욕의 조성이 일정 범위로 유지되도록, 적절히 응고욕을 교체하는 것이 바람직하다. 응고욕 중의 PSf의 양용매의 농도가 낮을수록, 다공성 지지층 원액의 응고가 빨라지기 때문에, 다공성 지지층의 구조가 균질화되어, 우수한 강도를 발현시킬 수 있다. 또한, 다공성 지지층 원액의 응고가 빨라지기 때문에, 제막 속도를 높여서 지지막의 생산성을 향상시킬 수 있다. 이 때문에, 응고욕 중의 PSf의 양용매의 농도는, 20% 이하인 것이 바람직하고, 15% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 응고욕의 온도는, -20 내지 100℃인 것이 바람직하고, 10 내지 50℃인 것이 보다 바람직하다. 응고욕의 온도가 -20℃ 이상인 것에 의해, 응고 속도가 적당하여, 제막성이 양호해진다. 한편, 응고욕의 온도가 100℃ 이하인 것에 의해, 열 운동에 의한 응고욕면의 진동이 심하게 되지 않아, 다공성 지지층 형성 후의 지지막 표면의 평활성이 유지된다. 또한, 응고욕의 온도의 바람직한 범위는, 사용하는 소재, 양용매 및 농도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0061] 마지막으로, 얻어진 지지막을, 막 중에 잔존하는 용매를 제거하기 위해서, 열수로 세정한다. 열수의 온도는, 40 내지 95℃인 것이 바람직하고, 60 내지 95℃인 것이 보다 바람직하다. 열수의 온도가 40℃ 이상인 것에 의해, 막 중에 잔존하는 용매를 충분히 제거할 수 있다. 한편, 열수의 온도가 95℃ 이하인 것에 의해, 지지막의 수축도가 커지지 않고, 양호한 투과 성능을 유지할 수 있다. 또한, 열수의 온도의 바람직한 범위는, 사용하는 소재, 양용매 및 농도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0062] (2-2) 분리 기능층의 중합 공정

[0063] 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 분리 기능층의 형성 방법에 대해서, 「(2-1) 지지막의 제막」으로 얻어진 지지막 상에서, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족 산클로라이드를 중합하여 고화시키는 방법을 예로 들어서 설명한다. 중합 방법으로서, 생산성, 성능의 관점에서 계면 중합법이 가장 바람직하다. 이하, 계면 중합의 공정에 대하여 설명한다.

[0064] 계면 중합의 공정은, (a) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 지지막에 접촉시키는 공정과, (b) 다관능 방향족 산클로라이드를 함유하는 유기 용매 용액을, 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 접촉시킨 지지막에 접촉시키는 공정과, (c) 접촉 후의 유기 용매 용액을 액절하는 공정과, (d) 유기 용매 용액을 액절한 복합 반투막을 열수로 세정하는 공정을 구비한다.

[0065] 공정 (a)에 있어서, 다관능 방향족 아민으로서, 예를 들어, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민(이하, 「m-PDA」), p-페닐렌디아민, o-크실릴렌디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, o-디아미노피리딘, m-디아미노피리딘, p-디아미노피리딘 등의 2개의 아미노기가 오르토 위치나 메타 위치, 파라 위치의 어느 위치 관계로 방향족환에 결합한 다관능 방향족 아민, 1,3,5-트리아미노벤젠, 1,2,4-트리아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산, 3-아미노벤질아민, 4-아미노벤질아민, 2,4-디아미노벤젠술포산을 들 수 있다. 특히, 막의 분리 성능이나 투과 성능, 내열성을 고려하면, m-PDA, p-페닐렌디아민, 및 1,3,5-트리아미노벤젠이 적합하게 사용된다. 그 중에서도, 입수의 용이성이나 취급의 용이함으로부터, m-PDA를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 2,4-디아미노벤젠술포산을 사용함으로써 상기 가교 방향족 폴리아미드의 방향족환에 술포기가 도입되어, 상기 식 1로 표시되는 구조를 포함하는 분리 기능층을 형성시킬 수 있다. 이들 다관능 방향족 아민은, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

- [0066] 다관능 방향족 아민 수용액 중의 다관능 방향족 아민의 농도는, 0.1 내지 20질량%인 것이 바람직하고, 0.5 내지 15질량%인 것이 보다 바람직하고, 1.0 내지 10질량%인 것이 더욱 바람직하다. 다관능 방향족 아민의 농도가 0.1질량% 이상인 것에 의해, 용질의 분리 성능을 갖는 분리 기능층을 형성할 수 있다. 한편, 다관능 방향족 아민의 농도가 20질량% 이하인 것에 의해, 양호한 투과 성능을 갖는 분리 기능층을 형성할 수 있다. 또한, 다관능 방향족 아민 수용액에는, 중합을 저해하지 않는 범위라면, 필요에 따라, 계면 활성제, 산화 방지제 등의 화합물이 포함되어 있어도 된다.
- [0067] 다관능 방향족 아민 수용액은, 지지막에 균일하게 또한 연속적으로 접촉시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 지지막 상에 다관능 방향족 아민 수용액을 코팅하는 방법이나, 지지막을 다관능 방향족 아민 수용액에 침지하는 방법을 들 수 있다. 지지막과 다관능 방향족 아민 수용액의 접촉 시간은, 1초 내지 10분인 것이 바람직하고, 10초 내지 3분인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 다관능 방향족 아민 수용액을 지지막에 접촉시킨 후에는 지지막 상에 액적이 남지 않도록 충분히 액절하는 것이 바람직하다. 충분히 액절함으로써, 복합 반투막 형성 후에 액적 잔존 부분이 막 결점이 되어서 분리 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 액절의 방법으로서, 예를 들어, 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같이, 다관능 방향족 아민 수용액 접촉 후의 지지막을 수직 방향으로 과지하여 과잉의 수용액을 자연 유하시키는 방법이나, 에어 노즐로부터 질소 등의 기류를 분사하여, 강제적으로 액절하는 방법을 들 수 있다. 또한, 액절 후, 막면을 건조시켜서 수용액의 수분을 일부 제거할 수도 있다.
- [0069] 공정 (b)에 있어서, 다관능 방향족 산클로라이드로서는, 예를 들어, 트리메스산클로라이드(이하, 「TMC」), 비페닐디카르복실산디클로라이드, 아조벤젠디카르복실산디클로라이드, 테레프탈산클로라이드, 이소프탈산클로라이드, 나프탈렌디카르복실산클로라이드, 2,5-푸란디카르복실산클로라이드를 들 수 있다. 이들 다관능 방향족 산클로라이드는, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0070] 유기 용매는, 물과 비혼화성이며, 다관능 방향족 산클로라이드를 용해하고, 지지막을 침범하지 않고, 또한, 다관능 방향족 아민 및 다관능 방향족 산클로라이드에 대하여 불활성인 것이 바람직하다. 유기 용매로서는, 예를 들어, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, 이소옥탄, 이소데칸, 이소도데칸 등의 탄화수소 화합물 및 이들의 혼합 용매를 들 수 있다.
- [0071] 유기 용매 용액 중의 다관능 방향족 산클로라이드의 농도는, 0.01 내지 10질량%인 것이 바람직하고, 0.02 내지 4질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.03 내지 2질량%인 것이 더욱 바람직하다. 다관능 방향족 산클로라이드의 농도가 0.01질량% 이상인 것에 의해, 충분한 반응 속도로 중합을 진행시킬 수 있다. 한편, 다관능 방향족 산클로라이드의 농도가 10질량% 이하인 것에 의해, 중합 중의 부반응의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 유기 용매 용액에는, 중합을 저해하지 않는 범위라면, 필요에 따라, 계면 활성제 등의 화합물이 포함되어 있어도 된다.
- [0072] 다관능 방향족 산클로라이드의 유기 용매 용액의, 다관능 방향족 아민 수용액과 접촉시킨 지지막에의 접촉의 방법은, 다관능 방향족 아민 수용액의 지지막에의 피복 방법과 마찬가지로 행하면 된다.
- [0073] 또한, 필요에 따라, 다관능 방향족 산클로라이드의 유기 용매 용액을 접촉시킨 지지막을 가열 처리해도 된다. 가열 처리하는 경우, 가열 온도는 50 내지 180℃가 바람직하고, 60 내지 160℃가 보다 바람직하고, 80 내지 150℃가 더욱 바람직하다. 가열 시간은 반응장인 막면의 온도에 따라 최적의 시간이 다르지만, 10초 이상이 바람직하고, 20초 이상이 보다 바람직하다.
- [0074] 공정 (c)에 있어서, 중합 반응 후의 복합 반투막 상의 유기 용매 용액을 액절하여 제거한다. 액절의 방법으로서, 예를 들어, 막을 수직 방향으로 과지하여 과잉의 유기 용매 용액을 자연 유하하여 제거하는 방법, 송풍기로 바람을 분사함으로써 유기 용매를 건조 제거하는 방법, 물과 에어의 혼합 유체로 과잉의 유기 용매 용액을 제거하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0075] 공정 (d)에 있어서, 유기 용매를 제거한 복합 반투막을 열수로 세정한다. 열수의 온도는 40 내지 95℃가 바람직하고, 60 내지 95℃가 보다 바람직하다. 열수의 온도가 40℃ 이상인 것에 의해, 막 중에 잔존하는 미반응물이나 올리고머를 충분히 제거할 수 있다. 한편, 열수의 온도가 95℃ 이하인 것에 의해, 복합 반투막의 수축도가 커지지 않아, 양호한 투과 성능을 유지할 수 있다. 또한, 열수의 온도의 바람직한 범위는, 사용하는 다관능 방향족 아민이나 다관능 방향족 산클로라이드에 의해 적절히 조정할 수 있다.
- [0076] 또한, 필요에 따라, 복합 반투막을 또한 세정해도 된다. 세정 방법으로서, 예를 들어, 복합 반투막 표면에 라디칼을 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 라디칼로서는, 예를 들어, 히드록시 라디칼, 히드로퍼옥시 라디칼,

퍼옥시 라디칼, 알콕시 라디칼, 티일 라디칼, 아황산 라디칼을 들 수 있다. 그 중에서도, 라디칼의 강도, 농도의 제어 용이함의 점에서, 아황산 라디칼이 바람직하다. 또한, 가교 방향족 폴리아미드의 방향족환과 반응하여, 화학적인 열화를 야기하는 염소 라디칼이나 과황산 라디칼은 바람직하지 않다. 복합 반투막 표면에 라디칼을 접촉시킴으로써, 막 중에 잔존하는 미반응물이나 올리고머를 또한 제거할 수 있음과 함께, 막막의 두께를 정돈할 수도 있다. 또한, 라디칼의 강도, 농도, 온도, pH 등의 바람직한 범위는, 사용하는 라디칼의 활성에 의해 적절히 조정할 수 있다.

[0077] (2-3) 분리 기능층의 수식 공정

[0078] 상기 식 1로 표시되는 구조를 포함하는 분리 기능층의 형성 방법에 대해서, 「(2-2) 분리 기능층의 중합 공정」에서 얻어진 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 분리 기능층에, 술포화 시약을 반응시키는 방법을 예로 들어서 설명한다.

[0079] 술포화 시약으로서, 예를 들어, 클로로술포산, 1,3-프로판술포, 1,4-부탄술포, 2-브로모에탄술포산나트륨, 메틸술포닐옥시메탄술포산, 삼산화황피리딘 착체, N-술포말레이미드, 1,3-디술포이미다졸륨클로라이드, 술포말론산디메틸을 들 수 있다. 이들 술포화 시약을, 지지막을 변질시키지 않는 용매에 용해한 용액, 또는 용매를 사용하지 않고 시약만의 상태에서, 상기 분리 기능층에 접촉, 반응시킴으로써, 상기 가교 방향족 폴리아미드에 술포기가 도입되어, 상기 식 1로 표시되는 구조를 포함하는 분리 기능층을 형성시킬 수 있다.

[0080] 술포화 시약의 용매로서, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸을 들 수 있다.

[0081] 술포화 시약 용액으로서 사용하는 경우, 술포화 시약의 농도는, 0.05 내지 20질량%가 바람직하고, 0.2 내지 10질량%가 보다 바람직하고, 0.5 내지 7 질량%가 더욱 바람직하다. 술포화 시약의 농도가 0.05질량% 이상인 것에 의해, 가교 방향족 폴리아미드에 술포기를 충분히 도입할 수 있다. 한편, 술포화 시약의 농도가 20질량% 이하인 것에 의해, 용매나 반응 부생성물에 의한 복합 반투막의 변질을 억제할 수 있다.

[0082] 술포화 시약 또는 술포화 시약 용액은, 분리 기능층에 균일하게 또한 연속적으로 접촉시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 분리 기능층 상에 술포화 시약 또는 술포화 시약 용액을 코팅하는 방법이나, 복합 반투막을 술포화 시약 또는 술포화 시약 용액에 침지하는 방법을 들 수 있다. 또한, 후술하는 복합 반투막 엘리먼트를 제작하고 나서, 술포화 시약 또는 술포화 시약 용액을 통액 처리하여 반응시켜도 된다. 분리 기능층과 술포화 시약 또는 술포화 시약 용액의 접촉 시간은, 1초 내지 24시간인 것이 바람직하고, 10초 내지 2시간인 것이 보다 바람직하고, 20초 내지 30분인 것이 더욱 바람직하다.

[0083] 이어서, 수식 반응 후의 복합 반투막을 물로 세정한다. 물의 온도는 15 내지 95℃인 것이 바람직하고, 40 내지 95℃인 것이 보다 바람직하다. 물의 온도가 15℃ 이상인 것에 의해, 막 중에 잔존하는 미반응물이나 부생성물을 제거할 수 있다. 한편, 물의 온도가 95℃ 이하인 것에 의해, 복합 반투막의 수축도가 커지지 않고, 양호한 투과 성능을 유지할 수 있다. 또한, 물의 온도의 바람직한 범위는, 사용하는 술포화 시약에 의해 적절히 조정할 수 있다.

[0084] 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 복합 반투막의 NaCl 제거율은 99.60% 이상인 것이 바람직하고, 99.70% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 복합 반투막의 붕소 제거율은 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 제조 시의 막투과 유속이 0.50m³/m²/일 이상인 것이 바람직하고, 0.70m³/m²/일 이상인 것이 보다 바람직하다. 복합 반투막의 제조 시의 막 성능이 이들 범위 내인 것에 의해, 해수 담수화 용도의 분리막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0085] 3. 복합 반투막의 이용

[0086] 복합 반투막은, 플라스틱 네트 등의 공급수 유로재와, 트리코트 등의 투과수 유로재와, 필요에 따라 내압성을 높이기 위한 필름과 함께, 다수의 구멍을 뚫어서 형성한 통 형상의 집수관의 둘레에 권회되어, 스파이럴형의 복합 반투막 엘리먼트로서 적합하게 사용된다. 또한, 이 엘리먼트를 직렬 또는 병렬로 접속하여 압력 용기에 수납한 복합 반투막 모듈로 할 수도 있다.

[0087] 또한, 상기 복합 반투막이나 그 엘리먼트, 모듈은, 그들에 공급수를 공급하는 펌프나, 그 공급수를 전처리하는 장치 등과 조합하여, 유체 분리 장치를 구성할 수 있다. 이 분리 장치를 사용함으로써, 공급수를 음료수 등의 투과수와 막을 투과하지 않은 농축수로 분리하여, 목적에 맞는 물을 얻을 수 있다.

- [0088] 본 발명에 관계되는 복합 반투막에 의해 처리되는 공급수로서는, 해수, 함수, 배수 등의 500mg/L 내지 100g/L의 TDS(Total Dissolved Solids: 총 용해 고형분)를 함유하는 액상 혼합물을 들 수 있다. 일반적으로, TDS는 총 용해 고형분량을 가리키고, 「질량÷체적」 혹은 「중량비」로 나타낸다. 정의에 의하면, 0.45 마이크로미터의 필터로 여과한 용액을 39.5 내지 40.5℃의 온도에서 증발시켜 잔류물의 무게로부터 산출할 수 있지만, 보다 간편하게는 실용 염분(S)으로부터 환산한다.
- [0089] 유체 분리 장치의 조작 압력은 높은 쪽이 용질 제거율은 향상되지만, 운전에 필요한 에너지도 증가하는 것, 또한, 복합 반투막의 내구성을 고려하면, 복합 반투막에 피처리수를 투과할 때의 조작 압력은, 0.5 내지 10MPa가 바람직하다. 공급수 온도는, 높아지면 용질 제거율이 저하되지만, 낮아짐에 따라서 막투과 유속도 감소되므로, 5 내지 45℃가 바람직하다. 또한, 공급수 pH가 높아지면, 해수 등의 고용질 농도의 공급수의 경우, 마그네슘 등의 스케일이 발생할 우려가 있고, 또한, 고pH 운전에 의한 막의 열화가 우려되기 때문에, 중성 영역에서의 운전이 바람직하다.
- [0090] 실시예
- [0091] 이하에 구체적인 실시예를 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.
- [0092] 본 발명의 복합 반투막에 관한 물성값은, 이하의 방법으로 측정하였다.
- [0093] (1) 술포기량, C/D
- [0094] (i) 분리 기능층 표면 부근
- [0095] 복합 반투막을 한 변이 3cm×3cm인 정사각형으로 잘라내고, 90℃의 증류수로 10분 세정하고, 건조시켰다. 건조 후의 복합 반투막을, 분리 기능층을 측정면으로 하여, XPS(PHI제; Quantera SXM) 측정하고, 술포기 유래의 황 원자수(A), 및 전체 질소 원자수(B)를 산출하고, A/B의 값을 C로 하였다. 구체적인 측정 조건은 이와 같이 하였다.
- [0096] (ii) 분리 기능층 전체
- [0097] 복합 반투막을 계 1m² 잘라내고, 90℃의 증류수로 10분 세정하고, 건조시켰다. 건조 후의 복합 반투막으로부터 기체를 박리하여 얻어지는, 다공성 지지층과 분리 기능층의 2층으로 포함하는 박리체를 디클로로메탄 중에 투입함으로써, 다공성 지지층을 형성하는 폴리머를 용출시켰다. 분리 기능층을 주성분으로 하는 침전물을, 다공성 지지층을 형성하는 폴리머를 박층 크로마토그래피로 검출할 수 없게 될 때까지 디클로로메탄으로 반복하여 세정하였다. 세정 후의 침전물을 동결 건조시킴으로써, 분리 기능층의 분체를 얻었다. 얻어진 분체를 펠렛상으로 성형하였다. 성형 후의 시료를 XPS 측정하고, 술포기 유래의 황 원자수(A), 및 전체 질소 원자수(B)를 산출하고, A/B의 값을 D로 하였다. 또한, A로부터 분리 기능층 중의 단위 면적당의 술포기량을 산출하였다. 구체적인 측정 조건은 이와 같이 하였다.
- [0098] 여기 X선: monochromatic Al K α 1, 2선(1486.6eV)
- [0099] X선 직경: 0.2mm XPS에 의해 얻어지는 S2p 피크는, 황 원자의 내각 전자에 기인한다. 또한, N1s 피크는, 질소 원자의 내각 전자에 기인한다. S-C 유래의 성분은 169eV, N-C 유래의 성분은 400eV 부근에 나타난다. A는 S-C 유래의 피크 면적, B는 N-C 유래의 피크 면적으로부터 구하였다.
- [0100] (2) 박막의 두께 T의 평균값
- [0101] 복합 반투막을 한 변이 3cm×3cm인 정사각형으로 잘라내고, 25℃의 증류수로 24시간 세정하였다. 세정 후의 복합 반투막을 에폭시 수지로 포매한 후, 4산화오스뮴으로 염색하여 측정 샘플로 하였다. 얻어진 샘플을, 박막 단면을 관찰면으로 하여, 주사형 투과 전자 현미경(히다치 세이사꾸쇼제; HD2700) 관찰하였다. 배율 100만배의 취득 화상을 사용하여, 박막 외부 표면 상의 어떤 점으로부터 내부 표면으로의 최단 거리를 박막의 두께 T로 하였다. 무작위로 선택한 10개의 볼록부에 대해서, 볼록부 1개에 대하여 5군데의 점의 해석을 행하고, 그들의 평균값을 박막의 두께의 평균값으로 하였다.
- [0102] (3) 질소 원자 면밀도
- [0103] 복합 반투막을 한 변이 10cm×10cm인 정사각형으로 잘라내고, 25℃의 증류수로 24시간 세정하였다. 세정 후의 복합 반투막을, 분리 기능층을 측정면으로 하여, RBS(National Electrostatics Corporation제; Pelletron 3SDH) 측정하고, 질소 원자 면밀도를 산출하였다. 구체적인 측정 조건은 이와 같이 하였다.

- [0104] 측정 모드: RBS 단독 측정
- [0105] 입사 이온: ${}^4\text{He}^{2+}$
- [0106] 입사 에너지: 2300keV
- [0107] 입사각: 0°
- [0108] 산란각: 160°
- [0109] 시료 전류: 4nA
- [0110] 빔 직경: 2mm ϕ
- [0111] 조사량: $0.8\mu\text{C} \times 126\text{점} = 100.8\mu\text{C}$
- [0112] (4) 제타 전위
- [0113] 복합 반투막을 증류수로 세정하였다. 세정 후의 복합 반투막을 평판 시료용 셀에 세트하고, 분리 기능층을 측정면으로 하여, 전기 영동 광산란 광도계(오즈카 텐시제; ELS-8000)에 의해 측정하여, 분리 기능층의 pH3에 있어서의 제타 전위를 얻었다. 측정 개소를 무작위로 5점 선택하고, 그들의 평균을 제타 전위로 하였다. 구체적인 측정 조건은 이하와 같이 하였다.
- [0114] 모니터 입자: 폴리스티렌 라텍스(히드록시프로필셀룰로오스 코팅)
- [0115] 측정액: NaCl 수용액(10mM)
- [0116] pH: 3
- [0117] 온도: 25°C
- [0118] 광원: He-Ne 레이저
- [0119] (5) 중량 평균 분자량
- [0120] PSf의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)을 겔 침투 크로마토그래피(도소제; HLC-8022)를 사용하여 측정하였다. 구체적인 측정 조건은 이와 같이 하였다.
- [0121] 칼럼: TSK gel SuperHM-H(도소제; 내경 6.0mm, 길이 15cm) 2개
- [0122] 용리액: LiBr/N-메틸피롤리돈 용액(10mM)
- [0123] 샘플 농도: 0.1질량%
- [0124] 유량: 0.5mL/min
- [0125] 온도: 40°C
- [0126] (6) NaCl 제거율
- [0127] 복합 반투막에 대하여 NaCl 농도 35,000ppm, 붕소 농도 5ppm, 25°C , pH7로 조제한 평가수를 조작 압력 5.5MPa로 공급하여, 막여과 시험을 행하였다. 평가수 및 투과수의 전기 전도도를 멀티 수질계(도아 DKK제; MM-60R)에 의해 측정하고, 각각의 NaCl 농도(실용 염분)를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 NaCl 농도로부터, 하기 식 3에 기초하여, NaCl 제거율(%)을 산출하였다.
- [0128] $\text{NaCl 제거율}(\%) = 100 \times \{1 - (\text{투과수 중의 NaCl 농도} / \text{평가수 중의 NaCl 농도})\} \dots (\text{식 } 3)$
- [0129] (7) 붕소 제거율
- [0130] 「(6) NaCl 제거율」의 막여과 시험에 있어서, 평가수 및 투과수 중의 붕소 농도를 ICP 발광 분석 장치(애질런트·테크놀로지제; Agilent 5110)에 의해 측정하고, 하기 식 4에 기초하여, 붕소 제거율(%)을 산출하였다.
- [0131] $\text{붕소 제거율}(\%) = 100 \times \{1 - (\text{투과수 중의 붕소 농도} / \text{평가수 중의 붕소 농도})\} \dots (\text{식 } 4)$
- [0132] (8) 막투과 유속
- [0133] 「(6) NaCl 제거율」의 막여과 시험에 있어서, 투과수량(m^3)을 측정하고, 단위 막 면적(m^2) 및 단위 시간(일)당

의 수치로 환산하고, 막투과 유속($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{일}$)으로 하였다.

- [0134] (9) 염소 접촉
- [0135] 복합 반투막을, 25℃, pH7.0으로 조제한 25mg/L 차아염소산나트륨 수용액에 24시간 침지하였다. 그 후, 1000mg/L 아황산수소나트륨 수용액에 10분 침지하고, 증류수로 세정하였다.
- [0136] 실시예 및 비교예에서 사용한 복합 반투막의 원료를 이하에 정리한다.
- [0137] PSf(솔베이 스페셜티 폴리머즈제; Udel P-3500, M_w 80000)
- [0138] DMF(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0139] 폴리에스테르 장섬유 부직포(두께 90 μm , 밀도 0.42g/ cm^3)
- [0140] m-PDA(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0141] TMC(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0142] 데칸(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0143] 차아염소산나트륨(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0144] 아황산수소나트륨(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0145] 이소프로필알코올(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0146] 술팜산(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0147] 1,3-프로판술포(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0148] 클로로술포산(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0149] 아세트산부틸(후지 필름 와코준야쿠제)
- [0150] (비교예 1)
- [0151] PSf 15질량%와 DMF 85질량%를 100℃에서 용해하여, 다공성 지지층 원액을 조제하였다. 이 다공성 지지층 원액을, 폴리에스테르 장섬유 부직포 표면에 25℃에서 도포하고, 3초 후, 25℃의 증류수를 포함하는 응고욕에 30초 침지하여 응고시키고, 80℃의 열수로 2분 세정함으로써, 기재 표면에 다공성 지지층이 형성된 지지막을 얻었다. 얻어진 지지막 중의 다공성 지지층의 두께는 50 μm 였다.
- [0152] 이어서, 얻어진 지지막을 m-PDA 3질량% 수용액 중에 2분 침지하고, 해당 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사함으로써 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제거하였다. 40℃로 제어한 환경에서, TMC 0.18질량%를 포함하는 40℃의 데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포하여 1분 정치하고, 그 후, 지지막을 수직으로 하여 여분의 용액을 액절하여 제거하였다. 이와 같이 해서, 지지막 상에 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 층을 형성하여, 복합 반투막을 얻었다. 마지막으로, 복합 반투막을 80℃의 열수로 2분 세정하였다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0153] (비교예 2)
- [0154] 비교예 1에서 얻어진 지지막을 m-PDA 3질량% 수용액 중에 2분 침지하고, 해당 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사함으로써 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제거하였다. 45℃로 제어한 환경에서, TMC 0.2질량%를 포함하는 45℃의 데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포하여 10초 정치한 후, 120℃의 오븐에서 10분 가열하고, 그 후, 지지막을 수직으로 하여 여분의 용액을 액절하여 제거하였다. 이와 같이 해서, 지지막 상에 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 층을 형성하여, 복합 반투막을 얻었다. 그 후, 복합 반투막을 80℃의 열수로 2분 세정하였다. 또한, 아황산수소나트륨 수용액에 산소를 버블링함으로써 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 아황산 라디칼을 포함하는 25℃, pH3의 수용액을 조제하고, 복합 반투막을 1시간 침지하였다. 마지막으로, 25℃의 이소프로필알코올 10질량% 수용액에 1시간 침지한 후, 25℃의 증류수에 1시간 침지하였다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0155] (비교예 3)

- [0156] 비교예 1에서 얻어진 복합 반투막을, 폴리아크릴산/비닐술포산 공중합체 1질량%와 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸모르폴리늄클로라이드 0.1질량%를 포함하는 pH7의 수용액에 25℃에서 24시간 침지하였다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0157] (비교예 4)
- [0158] 비교예 1에서 얻어진 복합 반투막을, 폴리아크릴산/4-비닐페닐술포산 공중합체 1질량%와 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸모르폴리늄클로라이드 0.1질량%를 포함하는 pH7의 수용액에 25℃에서 24시간 침지하였다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0159] (비교예 5)
- [0160] 비교예 2에서 얻어진 복합 반투막을, 폴리아크릴산/3-(메타크릴아미드)프로필술포산 공중합체 1질량%와 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸모르폴리늄클로라이드 0.1질량%를 포함하는 pH7의 수용액에 25℃에서 24시간 침지하였다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0161] (비교예 6)
- [0162] 비교예 2에서 얻어진 복합 반투막을, 황산에 의해 pH3로 조제한 2750mg/L의 아질산나트륨 수용액에 35℃에서 45초 침지하였다. 그 후, 0.01질량%의 술폰산과 0.1질량%의 아황산나트륨 혼합 용액에 2분 침지하였다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0163] (실시예 1)
- [0164] 비교예 1에서 얻어진 복합 반투막을, 1,3-프로판술포산 1질량% 수용액에 25℃에서 24시간 침지하였다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0165] (실시예 2)
- [0166] 비교예 1에서 얻어진 복합 반투막의 분리 기능층 상에 클로로술포산 1질량%의 아세트산부틸 용액을 코팅하고, 25℃에서 2분 접촉시켰다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0167] (실시예 3)
- [0168] 비교예 2에서 얻어진 복합 반투막을, 1,3-프로판술포산 1질량% 수용액에 25℃에서 24시간 침지하였다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0169] (실시예 4)
- [0170] 비교예 2에서 얻어진 복합 반투막의 분리 기능층 상에 클로로술포산 1질량%의 아세트산부틸 용액을 코팅하고, 25℃에서 10분 접촉시켰다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0171] (실시예 5)
- [0172] 비교예 2에서 얻어진 복합 반투막의 분리 기능층 상에 1,3-디술포이미다졸륨클로라이드 1질량% 수용액을 코팅하고, 25℃에서 1시간 접촉시켰다. 해당 복합 반투막을 45℃의 증류수로 10분 세정하여, 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0173] (실시예 6)
- [0174] 비교예 2에서 얻어진 복합 반투막을 사용하여, 상술한 방법으로 복합 반투막 엘리먼트를 제작하고, 엘리먼트 내의 모든 복합 반투막이 젖도록 1,3-디술포이미다졸륨클로라이드 1질량% 수용액을 25℃에서 2시간 통액 처리하였다. 그 후, 복합 반투막 엘리먼트에 충분한 증류수를 통액하여 세정하고, 세정 후의 복합 반투막 엘리먼트

로부터 분리 기능층을 수식한 복합 반투막을 잘라냈다. 얻어진 복합 반투막을 평가한 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

제법					
술포화 시약		농도	용매	접촉 방법	접촉 시간
-		질량%	-	-	-
비교예 1	-	-	-	-	-
비교예 2	-	-	-	-	-
비교예 3	폴리아크릴산/비닐술포산 공중합체	1	물	침지	24시간
비교예 4	폴리아크릴산/4-비닐페닐술포산 공중합체	1	물	침지	24시간
비교예 5	폴리아크릴산/3-(메타크릴아미드)프로필술포산 공중합체	1	물	침지	24시간
비교예 6	술포닐산	0.01	물	침지	2분
실시예 1	1,3-프로판술포론	1	물	침지	24시간
실시예 2	클로로술포산	1	아세트산부틸	코팅	2분
실시예 3	1,3-프로판술포론	1	물	침지	24시간
실시예 4	클로로술포산	1	아세트산부틸	코팅	10분
실시예 5	1,3-디술포이미다졸륨클로라이드	1	물	코팅	1시간
실시예 6	1,3-디술포이미다졸륨클로라이드	1	물	엘리먼트 용액	2시간

[0175]

표 2

	막 구조						막 성능				
	술포기량	박막의 두께의 평균값	질소 원자 면밀도	C/D	계타 전위	제조 시			염소 접촉 후		
	$\times 10^{-6} \text{ g/m}^2$	nm	$\times 10^{20} \text{ 개/m}^2$	-	mV	NaCl 제거율	불소 제거율	막투과 유속	NaCl 제거율	불소 제거율	
						%	%	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{일}$	%	%	
비교예 1	0.0	12	6.2	-	1.0	99.62	89	0.81	99.37	72	
비교예 2	0.0	17	10.3	-	1.8	99.72	93	0.65	99.55	78	
비교예 3	4.4	14	6.2	3.5	2.1	99.65	89	0.74	99.44	72	
비교예 4	5.3	14	6.2	4.1	-2.9	99.64	88	0.75	99.46	73	
비교예 5	4.7	20	10.8	4.1	-1.3	99.74	91	0.61	99.58	78	
비교예 6	4.1	17	10.7	1.4	-1.8	99.73	92	0.58	99.55	77	
실시예 1	9.0	12	6.2	2.2	-6.5	99.79	90	1.04	99.68	80	
실시예 2	38.2	12	6.2	5.6	-10.5	99.85	88	0.88	99.76	82	
실시예 3	11.6	17	10.3	1.8	-7.7	99.83	92	0.76	99.72	82	
실시예 4	64.7	17	10.3	4.2	-12.4	99.91	90	0.80	99.85	85	
실시예 5	61.9	17	10.3	5.0	12.2	99.91	92	0.71	99.86	86	
실시예 6	80.3	17	10.3	2.3	-13.0	99.88	90	0.79	99.80	84	

[0176]

[0177]

또한, 비교예 1 및 2에서는 술포기를 도입하고 있지 않기 때문에, C/D에 대해서는 공란으로 하고 있다.

도면

도면1

