



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0073859
(43) 공개일자 2024년05월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 63/02 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 63/021 (2022.08)
B01D 71/56 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7008087
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월22일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년03월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/035514
- (87) 국제공개번호 WO 2023/054205
국제공개일자 2023년04월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-159224 2021년09월29일 일본(JP)

- (71) 출원인
유니티카 가부시끼가이샤
일본국 오사카시 추오구 큐타로마치 4초메 1반 3고
- (72) 발명자
마사키 타츠노리
일본 6110021 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치
유니티카 가부시끼가이샤 우지 플랜트 내
이노우에 쿠니코
일본 6110021 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치
유니티카 가부시끼가이샤 우지 플랜트 내
마에다 케이스케
일본 6110021 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치
유니티카 가부시끼가이샤 우지 플랜트 내
- (74) 대리인
김종선, 이형석

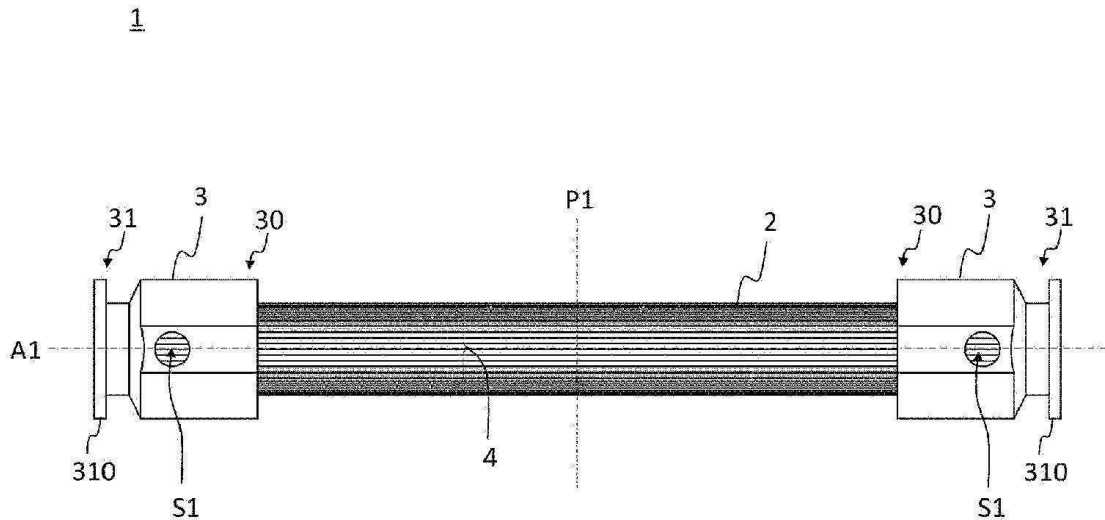
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 분리막 모듈용 포팅제 및 분리막 모듈

(57) 요약

본 발명은 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수한 분리막 모듈을 제조하기 위한 포팅제 및 상기 포팅제를 이용하여 얻어지는 분리막 모듈을 제공하는 것을 주된 과제로 한다. 본 발명의 분리막 모듈용 포팅제는 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 2313/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는, 분리막 모듈용 포팅제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이미다졸 화합물의 함량은 상기 에폭시 화합물 100중량부 당 0.2 ~ 12중량부인, 분리막 모듈용 포팅제.

청구항 3

제 1 항 또는 제2 항에 있어서,

상기 에폭시 화합물이, 디글리시딜에테르형 에폭시 수지 및 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 분리막 모듈용 포팅제.

청구항 4

제 1 항 또는 제2 항에 있어서,

상기 이미다졸 화합물이 2-에틸-4-메틸이미다졸인, 분리막 모듈용 포팅제.

청구항 5

제 1 항 또는 제2 항에 기재된 분리막 모듈용 포팅제에 의해 포팅되어 이루어지는 분리막 모듈.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 분리막이 폴리아미드를 포함하는 막인, 분리막 모듈.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 분리막 모듈이 유기 용매를 포함하는 피처리 액체를 통과시키는 것으로, 상기 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리하기 위해 사용되는, 분리막 모듈.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 유기 용매가 비프로톤성 극성 용매인, 분리막 모듈.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시키는 처리 후의 투과량 유지율 및 저지율 유지율이 모두 80% 이상인, 분리막 모듈.

청구항 10

제 5 항에 기재된 분리막 모듈에 유기 용매를 포함하는 피처리 액체를 통과시키는 것으로, 상기 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리하는, 분리 방법.

청구항 11

분리막 모듈의 제조에 있어서 포팅제로서 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는 조성물의 사용.

청구항 12

케이스와 상기 케이스 내에 수용된 분리막을 구비하는 분리막 모듈의 제조 방법으로, 상기 분리막을 상기 케이스 내에 수용하고, 수용된 상기 분리막을 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 분리막 모듈용 포팅제로 상기 케이스 내에 고정시키는 포팅 공정을 포함하는, 분리막 모듈의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분리막 모듈용 포팅제 및 분리막 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 분리막은 정수분야에서 세균이나 바이러스의 제거, 공업분야에서 단백질이나 효소 등의 열에 약한 물질의 분리 또는 농축, 의료분야에서 인공투석, 의약품이나 의료용수 제조시의 바이러스나 단백질의 제거, 초순수의 제조, 전착 도료의 회수, 제사(filature)·펄프 공장의 오수 처리, 오일 함유 배수의 처리, 빌딩 배수의 처리, 과즙의 청징화(clarification), 생주(raw sake)의 제조, 치즈 웨이(cheese whey)의 농축·탈소금, 농축유(concentrated milk)의 제조, 흰자의 농축, 바이오 리액터(bioreactor)에 대한 이용, 기체 중의 미립자 제거, 원자력 발전소의 수처리 등 다양한 분야에서 실용화되고 있다. 특히, 최근에는 지속 가능한 사회에 대한 대처가 매우 중요시되고 있어, 제조 공정에서 배출되는 폐액체의 유효 이용이나, 에너지 절약의 분리 프로세스가 요구되고 있고, 막 분리 기술이 한층 더 주목받고 있다. 이와 같은 상황에서, 수계에 관해서는 이미 많은 분리막 모듈이 제품화되어 왔다. 그러나, 유기 용매 폐액에 사용할 수 있는 분리막 모듈은 적은 것이 현상이다. 유기 용매는 다양한 분야에서 다양한 종류가 사용되고 있고, 그 중에서는 매우 용해성이 높은 유기 용매도 사용되고 있는 점에서, 이와 같은 분야에서도 사용 가능한 분리막 모듈이 강하게 요망되고 있다.

[0003] 중공사막 모듈의 제조 방법으로서, 에폭시 수지와, 양이온 중합형 경화제 또는 음이온 중합형 경화제로 이루어지는 접착제로 중공사막 집속체의 단부(end portion)를 밀봉 고정함에 있어서, 2시간 이상에서 반응률이 40 ~ 75%에 도달하도록 에폭시 수지를 전경화(precure)시킨 후, 이 전경화 온도보다 높은 온도에서 후경화(post cure)시키는 중공사막 모듈의 제조 방법이 알려져 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조). 상기 제조 방법에 의하면, 에폭시 수지와 양이온 중합형 경화제 또는 음이온 중합형 경화제로 이루어지는 접착제에 의해, 중공사막 집속체의 단부를 밀봉 고정할 때에, 접착제의 경화 시의 발열 온도를 낮게 억제할 수 있고, 게다가 내용제성, 내열성, 강도가 우수한 경화물이 되고, 이에 의해 중공사 다발을 견고하게 접착 고정할 수 있어, 내용제성이 우수하고, 장기에 걸쳐 피처리 유체를 안정적으로 막 분리할 수 있는 중공사막 모듈이 얻어진다고 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 평8-323157호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 본 발명자들이 검토한 바, 특허문헌 1에 개시된 중공사막 모듈에 사용되는 포팅제는 N-메틸피롤리돈(이하, "NMP"라고 약기하는 경우가 있음) 등의 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 충분하다고는 할 수 없는 문제가 있었다.

[0006] 그래서, 본 발명은 상기 문제를 해결하여 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수한 분리막 모듈을 제조하기 위한 포팅제 및 상기 포팅제를 사용하여 얻어지는 분리막 모듈을 제공하는 것을 주된 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들이 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 바, 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는 포팅제를 사용함으로써, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수한 분리막 모듈이 얻어지는 것을 알아냈다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 더욱 검토를 거듭함으로써 완성된 것이다.
- [0008] 즉, 본 발명은 하기에 나타내는 태양의 발명을 제공한다.
- [0009] 항 1. 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는, 분리막 모듈용 포팅제.
- [0010] 항 2. 상기 이미다졸 화합물의 함유량은 상기 에폭시 화합물 100질량부당 0.2 ~ 12질량부인, 항 1에 기재된 분리막 모듈용 포팅제.
- [0011] 항 3. 상기 에폭시 화합물이 디글리시딜에테르형 에폭시 수지 및 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 항 1 또는 2에 기재된 분리막 모듈용 포팅제.
- [0012] 항 4. 상기 이미다졸 화합물이 2-에틸-4-메틸이미다졸인, 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 분리막 모듈용 포팅제.
- [0013] 항 5. 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 분리막 모듈용 포팅제에 의해 포팅되어 이루어지는 분리막 모듈.
- [0014] 항 6. 상기 분리막이 폴리아미드를 포함하는 막인, 항 5에 기재된 분리막 모듈.
- [0015] 항 7. 상기 분리막 모듈이 유기 용매를 포함하는 피처리 액체를 통과 시키는 것으로, 상기 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리하기 위해 사용되는, 항 5 또는 6에 기재된 분리막 모듈.
- [0016] 항 8. 상기 유기 용매가 비프로톤성 극성 용매인, 항 7에 기재된 분리막 모듈.
- [0017] 항 9. 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시키는 처리 후의 투과량 유지율 및 저지율 유지율이 모두 80% 이상인, 항 5 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 분리막 모듈.
- [0018] 항 10. 항 5 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 분리막 모듈에 유기 용매를 포함하는 피처리 액체를 통과시키는 것으로, 상기 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리하는, 분리 방법.
- [0019] 항 11. 분리막 모듈의 제조에 있어서의 포팅제로서 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는 조성물의 사용.
- [0020] 항 12. 케이스와 상기 케이스 내에 수용된 분리막을 구비하는 분리막 모듈의 제조 방법으로,
- [0021] 상기 분리막을 상기 케이스 내에 수용하고, 수용된 상기 분리막을 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 분리막 모듈용 포팅제로 상기 케이스 내에 고정시키는 포팅 공정을 포함하는, 분리막 모듈의 제조 방법.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 분리막 모듈용 포팅제를 사용하면, 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 함유하는 점에서, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수한 분리막 모듈을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 일 실시형태에 따른 분리막 모듈의 평면도이다.
- 도 2는 일 실시형태에 따른 분리막 모듈 케이스의 부분 횡단면도이다.
- 도 3은 일 실시형태에 따른 분리막 모듈의 종단면도이다.
- 도 4는 일 실시형태에 따른 분리막 모듈의 부분 횡단면도이다.
- 도 5는 분리 처리용 라인의 모식도이다.
- 도 6은 일 실시형태에 따른 포팅 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] [분리막 모듈용 포팅제]

- [0025] 본 발명의 분리막 모듈용 포팅제는 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함한다. 이하에서는 본 발명의 분리막 모듈용 포팅제(이하, 단순히 "포팅제"라고도 함)에 대해 상세하게 설명한다.
- [0026] 1. 에폭시 화합물
- [0027] 본 발명의 포팅제는 에폭시 화합물을 포함한다.
- [0028] 본 발명에 있어서 에폭시 화합물은 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 화합물이다. 에폭시 화합물은 예를 들어 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 다관능 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물(3개 이상의 글리시딜기를 갖는 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물), 디글리시딜에스테르형 에폭시 화합물, 다관능 글리시딜아민형 에폭시 화합물(3개 이상의 글리시딜기를 갖는 글리시딜아민형 에폭시 화합물), 지환식 에폭시 화합물, 지방족 쇠상 에폭시 화합물, 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지를 일 수 있다.
- [0029] 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물은 예를 들어 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 레조르시놀디글리시딜에테르 등일 수 있다. 다관능 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물은 예를 들어 트리글리시딜에테르트리페닐메탄, 테트라글리시딜에테르테트라페닐에탄 등일 수 있다. 디글리시딜에스테르형 에폭시 화합물은 예를 들어 프탈산디글리시딜에스테르, 다이머산 디글리시딜에스테르 등일 수 있다. 다관능 글리시딜아민형 에폭시 화합물은 예를 들어 N,N,N,N-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜메타크실렌디아민 등일 수 있다. 지환식 에폭시 화합물은 예를 들어 3,4-에폭시시클로헥실메틸카복실레이트 등일 수 있다. 지방족 쇠상 에폭시 화합물은 예를 들어 에폭시화 대두유 등일 수 있다. 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지는 예를 들어 이소시아누르산 트리글리시딜, 트리스(4,5-에폭시펜틸)이소시아누레이트 등일 수 있다. 노볼락형 에폭시 수지는 예를 들어 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등일 수 있다.
- [0030] 에폭시 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 상기 중에서도, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 디글리시딜에테르형 에폭시 수지 및 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 디글리시딜에테르형 에폭시 수지 또는 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지가 보다 바람직하다.
- [0031] 에폭시 화합물의 에폭시 당량으로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 100 ~ 300 g/eq 일 수 있다. 분리막이 중공사막인 경우에 포팅제에 의한 중공사막 중공 부분(관통 구멍)의 폐색을 보다 억제하면서 중공사막 다발과 모듈 케이스 내측 둘레면 사이를 보다 균일하게 실링(sealing)한다는 관점에서 에폭시 화합물의 에폭시 당량은 150 ~ 300 g/eq가 바람직하고, 180 ~ 250 g/eq가 보다 바람직하고, 230 ~ 270 g/eq가 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 에폭시 화합물의 에폭시 당량은 JIS K 7236: 2001(에폭시 수지의 에폭시 당량을 구하는 방법)에 규정되어 있는 전위차 적정법에 준하여 측정한다. 구체적으로는 정밀하게 칭량한 시료를 클로로포름에 용해시켜 아세트산과 브롬화테트라에틸암모늄아세트산 용액을 첨가한 후, 0.1mol/l 과염소산아세트산 표준 용액에 의해 전위차 적정함으로써 측정한다.
- [0032] 본 발명의 포팅제에 있어서 에폭시 화합물의 함유량은 예를 들어 90 ~ 99.5질량%일 수 있으며, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 92 ~ 99.5질량%가 바람직할 수 있고, 92 ~ 97질량%가 보다 바람직할 수 있다.
- [0033] 2. 이미다졸 화합물
- [0034] 본 발명의 포팅제는 이미다졸 화합물을 포함한다.
- [0035] 본 발명에 있어서 이미다졸 화합물은 분자 내에 이미다졸 골격을 갖는 화합물이다. 이미다졸 화합물은 예를 들어 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 2-헥타데실이미다졸 등의 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상 갖는 이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 아릴기를 1개 이상 갖는 이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸 등의 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상과 아릴기를 1개 이상 갖는 이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸 및 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상과 시아노기를 1개 이상 갖는 이미다졸 등일 수 있다.
- [0036] 이미다졸 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 이들 중에서도 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상 갖는 이미다졸, 아릴기를 1개 이상 갖는 이미다졸, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상과 아릴기를 1개 이상 갖는 이미다졸, 및 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상과 시아노기를 1개 이상 갖는 이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는

적어도 1종이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기를 1개 이상 갖는 이미다졸이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 12의 알킬기를 1개 이상 갖는 이미다졸이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기를 1개 이상 갖는 이미다졸이 특히 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 1개 이상 갖는 이미다졸이 한층 바람직하고, 2-에틸-4-메틸이미다졸이 보다 한층 바람직하다.

[0037] 본 발명의 포팅제에 있어서 이미다졸 화합물의 함유량은 0.5 ~ 10 질량%일 수 있으며, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 1.5 ~ 7 질량%가 바람직할 수 있고, 2.5 ~ 5 질량%가 보다 바람직할 수 있고, 3 ~ 4 질량%가 더욱 바람직할 수 있다.

[0038] 3. 에폭시 화합물과 이미다졸 화합물의 질량비

[0039] 본 발명의 포팅제에 있어서, 에폭시 화합물과 이미다졸 화합물의 질량비는 예를 들어 이미다졸 화합물의 함유량은 에폭시 화합물 100질량부당 0.2 ~ 12 질량부이다. 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 이미다졸 화합물의 함유량은 에폭시 화합물 100질량부당 바람직하게는 1 ~ 10 질량부, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 10 질량부, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 8 질량부, 특히 바람직하게는 1.5 ~ 5 질량부, 한층 바람직하게는 1.5 ~ 4 질량부이고, 한층 더 바람직하게는 2.1 ~ 4 질량부이고, 한층 더 바람직하게는 3 ~ 4 질량부이다.

[0040] 4. 에폭시 화합물과 이미다졸 화합물의 합계 함유량

[0041] 본 발명의 포팅제에 있어서, 에폭시 화합물과 이미다졸 화합물의 합계 함유량은 예를 들어 25 ~ 100 질량%일 수 있다. 상기 합계 함유량은 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성을 보다 우수하게 한다는 관점에서 바람직하게는 75 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 90 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 95 ~ 100 질량%이고, 특히 바람직하게는 100 질량%이다.

[0042] 5. 그 외 성분

[0043] 본 발명의 포팅제는 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에서 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물 이외의 다른 성분을 포함할 수 있지만, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성을 보다 우수하게 한다는 관점에서 다른 성분을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 당해 다른 성분으로서 상기 에폭시 화합물 이외의 경화성 수지, 가소제, 경화제, 점도 조정제, 내충격개량제, 충전제, 안료, 소포제 등일 수 있다. 본 발명의 포팅제에 있어서 당해 다른 성분의 함유량은 예를 들어 0.1 ~ 75 질량%일 수 있으며, 0.1 ~ 25 질량%가 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량%가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 5 질량%가 더욱 바람직할 수 있다.

[0044] 상기 다른 성분 중 경화제는 예를 들어 폴리아민 화합물, 산무수물 등의 중부가형 경화제일 수 있다. 한편, 본 발명의 포팅제는 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 중부가형 경화제를 최대한 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이 경우 중부가형 경화제의 함유량은 에폭시 화합물 100 질량부당 10 질량부 이하가 바람직하고, 5 질량부 이하가 보다 바람직하고, 1 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 질량부 이하가 특히 바람직하고, 0 질량부(즉, 중부가형 경화제를 함유하지 않는다)가 한층 바람직하다.

[0045] 6. 포팅제의 경화 전 점도

[0046] 본 발명의 포팅제의 점도는 특별히 제한되지 않지만 예를 들어 40℃의 조건에서 B형 점도계를 사용하여 측정된 경화 전 점도가 5 ~ 1000P(포이즈)일 수 있다. 분리막이 중공사막인 경우에 포팅제에 의한 중공사막 중공 부분(관통 구멍)의 폐색을 보다 억제하면서 중공사막 다발과 모듈 케이스 내측 둘레면 사이를 보다 균일하게 실링한다는 관점에서 10 ~ 800P가 바람직하고, 300 ~ 800P가 보다 바람직하고, 400 ~ 700P가 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 포팅제의 경화 전 점도는 포팅제를 구성하는 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물 등의 원료를 혼합하고, 진공 펌프를 사용하여 30초간 탈기시킨 후, JIS Z 8803: 2011의 8에 규정되어 있는 공축 이중원통형 회전 점도계에 의한 점도 측정 방법에 준하여 측정한다. 보다 구체적으로는 B형 점도계(내통 정속 방식)를 사용하여, 내경 12mm 및 깊이 47mm의 외아세트산, 외경 7.6mm의 로터(고점도 타입)를 사용하여 경화 전의 포팅제 2.5ml를 외통에 넣어 스핀들을 삽입하고, 40℃로 설정한 워터 베스에서 온도를 일정하게 하고 나서 측정 가능한 회전수로 적절히 조정하여 점도 측정을 실시한다. 회전수는 예를 들어 포팅제의 점도가 0 ~ 36P인 경우에는 30 ~ 60rpm이고, 360 ~ 1800P인 경우에는 0.6 ~ 1.5rpm이다.

[0047] [분리막 모듈]

[0048] 본 발명의 분리막 모듈은 진술한 본 발명의 분리막 모듈용 포팅제에 의해 포팅되어 이루어지는 것이다. 본 발명에 있어서, "분리막 모듈용 포팅제에 의해 포팅되어 이루어진다"는 것은 분리막 모듈용 포팅제의 경화물에 의해 분리막이 당해 분리막을 수용하는 케이스의 내벽면에 액밀(liquid-tight) 또는 기밀(air-tight)하게 고정된 상

태를 말한다. 이하에서는 본 발명에 따른 분리막 모듈의 일 실시형태에 대해 설명한다. 단, 본 발명에 관한 분리막 모듈은 이하의 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 포팅제의 경화물을 포함하는 것 이외에는 공지된 실시형태를 채용할 수 있다.

- [0049] 도 1은 본 실시형태의 분리막 모듈(1)의 평면도이다. 분리막 모듈(1)은 전체적으로 대략 원통형의 외견 형상을 가짐과 동시에 분리막 모듈(1)의 중심을 통과하는 면(P1)(도 1 참조)에 대해 면대칭으로 구성되어 있다.
- [0050] 분리막 모듈(1)은 케이싱(2)과 캡(3)과 분리막(4)을 구비한다. 케이싱(2), 캡(3) 및 분리막(4)은 각각 유기 용체에 내성을 갖는 재료로 구성되어 있다. 케이싱(2) 및 캡(3)은 서로 접착 고정되어, 분리막(4)을 내부에 수용하기 위한 케이스(본 명세서에 있어서 단순히 케이스라고 칭하는 경우가 있다)를 구성한다. 본 실시형태의 분리막(4)은 중공사막이 다수 묶인 중공사막 다발이다. 이하에서는 중공사막 다발에도 분리막(4)과 동일한 부호를 붙인다.
- [0051] 본 실시형태의 케이싱(2)은 양단이 개구된 원통상의 외관 형상을 가지며, 중심축(A1)을 갖는다. 이하에서는 중심축(A1)이 연장되는 방향(도 1의 좌우 방향)을 축 방향이라고 칭한다. 케이싱(2)의 축 방향의 길이, 직경 및 두께는 케이스에 수용되는 분리막(4)의 종류 및 유체의 압력 등에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0052] 케이싱(2)을 구성하는 재료로서는 예를 들어 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌클로로트리플루오로에틸렌 등의 수지 재료 및 스테인리스, 알루미늄 등의 금속 등일 수 있다. 이들 재료는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 상기 수지 재료는 미가교여도 되고, 가교 처리가 이루어진 것이어도 되지만, 분리막 모듈의 제조 비용의 관점에서는 미가교인 것이 바람직하다. 또한, 전술한 수지 재료에는 필러나 가공 보조제 등의 첨가제를 첨가해도 된다. 단, 분리막 모듈에 통과시키는 유기 용체에 대한 용출이 우려되기 때문에 유기계 첨가제의 사용은 최대한 피하는 것이 바람직하고, 상기 수지 재료는 유기계 첨가제를 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0053] 캡(3)은 분리막 모듈(1)이 용액 처리 라인에 조립될 수 있도록 케이싱(2)의 양단부에 부착되는 부위이다. 본 실시형태의 분리막 모듈(1)의 2개의 캡(3)은 각각 동일한 구성을 갖기 때문에 이하에서는 1개의 캡을 예로 들어 설명한다. 본 실시형태의 캡(3)은 대략 원통상의 외견 형상을 가지며, 그 중심축이 케이싱(2)의 중심축(A1)과 일치하도록 케이싱(2)에 고정된다. 캡(3)은 제1 단부(30)와 제2 단부(31)를 갖는다. 제1 단부(30)는 케이싱(2)의 단부에 고정되는 부위이다. 제2 단부(31)는 후술하는 통로(S2)를 사이에 두고 제1 단부(30)의 반대측에 있는 단부이다. 본 실시형태의 제2 단부(31)는 플랜지 형상으로 형성된 플랜지부(310)를 가지며, 페룰로서 분리 처리용 라인의 배관에 접속될 수 있도록 구성되어 있다.
- [0054] 도 2는 케이스의 단부 부근의 단면도이다. 도 2에 나타내는 바와 같이 캡(3)은 내벽면(33)을 갖는다. 내벽면(33)은 직경 방향으로 연장되는 통로(S1)와 축 방향으로 연장되는 통로(S2)를 각각 구획화한다. 도 1에 나타내는 바와 같이 케이스에 중공사막 다발(4)이 수용된 상태에서는 통로(S1)로부터 중공사막 다발(4)을 직접 육안으로 확인할 수 있다. 또한, 도 2에 나타내는 바와 같이 통로(S2)의 단부 개구는 제2 단부(31)의 단부면의 둘레 가장자리부(311)에 의해 규정된다.
- [0055] 통로(S1 및 S2)는 모두 케이싱(2)(또는 케이스)의 내부 공간과 외부 공간을 연통시키는 통로이며, 분리막 모듈(1)의 1차측 포트 및 2차측 포트로서 기능한다. 여기서, 분리 전의 유체가 유입되는 것이 1차측 포트이며, 분리 후의 유체가 유출되는 것이 2차측 포트이다. 분리의 태양에 따라서 분리막 모듈(1)은 2차측 포트를 1개 또는 복수 가져도 되고, 통로(S1 및 S2) 중 모두를 1차측 포트 또는 2차측 포트로서 이용할 수 있다. 본 실시형태에서는 일방측의 통로(S2)를 1차측 포트로서 이용한다. 즉, 본 실시형태에서는 타방측의 통로(S2) 및 2개의 통로(S1)가 2차측 포트로서 이용된다. 또한, 2개의 통로(S1) 중 한쪽은 통상의 분리막 모듈(1) 사용시에는 2차측 포트로서 이용되지 않고 폐쇄되어 있어도 된다. 본 실시형태에서는 1차측 포트인 통로(S2)로부터 유입된 유체 중 후술하는 중공사막 다발(4)의 세공을 투과한 것은 2차측 포트인 통로(S1)로부터 유출된다. 그 외의 나머지 유체는 중공사막 다발(4)의 중공 부분(관통 구멍)을 통과하여 2차측 포트인 다른 쪽의 통로(S2)로부터 유출된다.
- [0056] 본 실시형태의 내벽면(33)은 내측 둘레면(33a) 및 내측 둘레면(33a)보다 작은 직경의 내측 둘레면(33b)을 갖는다. 내측 둘레면(33a)은 제1 단부(30)의 내측의 둘레면이다. 제1 단부(30)에 있어서 캡(3)의 내경은 케이싱(2)의 외경과 동일하거나 케이싱(2)의 외경보다 약간 크다. 이로써, 내측 둘레면(33a)은 케이싱(2)의 단부를 받아들이고, 케이싱(2)의 외측 둘레면(20)을 직경 방향 외측으로부터 덮도록 구성되어 있다. 제1 단부(30) 이외에 있어서 캡(3)의 내경은 케이싱(2)의 내경과 대략 동일하고, 캡(3)이 케이싱(2)의 단부를 받아들이면 케이싱(2)

의 내벽면과 내측 둘레면(33b)이 대략 동일 면 상에 위치(be flush with)되도록 구성되어 있다. 내측 둘레면(33a)과 내측 둘레면(33b)이 연속되는 면(33c)은 축 방향과 직교하는 면이며, 수용된 케이싱(2)의 단부면이 맞닿도록 되어 있다.

[0057] 본 실시형태의 캡(3)은 내측 둘레면(33b)에 형성되는 3개의 홈부(330)를 더 갖는다. 홈부(330)는 제2 단부(31)의 단부면보다 축 방향 중앙측이며 통로(S1)보다 축 방향 단부측의 내측 둘레면(33b)에 형성되어 있다. 홈부(330)는 내측 둘레면(33b)의 표면을 실질적으로 요철 형상으로 함으로써 내측 둘레면(33b)의 표면적을 증가시켜, 후술하는 포팅제의 경화물(5)과 내측 둘레면(33b)의 접착성을 보강하기 위해 형성된다. 이러한 표면적을 증가시키는 처리는 홈부(330)를 형성하는 것에 한정되지 않고, 내측 둘레면(33b)의 에칭 처리, 샌드 블라스트 처리, 슬릿 처리 등의 조면화(roughening) 처리여도 된다.

[0058] 캡(3)을 구성하는 재료로서는 예를 들어 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌클로로트리플루오로에틸렌 등의 수지 재료 및 스테인리스, 알루미늄 등의 금속 등일 수 있다. 이들 재료는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 상기 수지 재료는 미가교여도 되고, 가교 처리가 이루어진 것이어도 되지만, 분리막 모듈의 제조 비용의 관점에서는 미가교인 것이 바람직하다. 또한, 전술한 수지 재료에는 필러나 가공 보조제 등의 첨가제를 첨가해도 된다. 단, 분리막 모듈에 통과시키는 유기 용제에 대한 용출이 우려되기 때문에 유기계 첨가제의 사용은 최대한 피하는 것이 바람직하고, 상기 수지 재료는 유기계 첨가제를 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0059] 본 실시형태의 캡(3)은 폴리아미드 6제이며, 케이싱(2)과 동일한 재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 그러나, 캡(3)을 구성하는 재료는 유기 용제에 내성을 갖는 한, 케이싱(2)을 구성하는 재료와는 상이해도 된다. 또한, 캡(3)의 두께는 케이싱(2)의 두께와 상이해도 되고, 동일해도 된다.

[0060] 또한, 전술한 바와 같이 본 실시형태의 분리막 모듈(1)은 케이싱(2) 및 캡(3)이 서로 접착 고정되어 분리막(4)을 내부에 수용하기 위한 케이스를 구성한다. 본 발명의 분리막 모듈(1)에 있어서, 케이싱(2)과 캡(3)은 일체화되어 케이스를 구성하면 되고, 접착 고정되는 것에 한정되지 않는다. 예를 들어 케이싱(2)과 캡(3)이 미리 일체로 된 케이스로서 성형 가공된 것이어도 되고, 일체화 수단으로서 접착 고정 이외의 다른 수단, 예를 들어 나사 끼움에 의한 연결이나 용접에 의한 접합 등이어도 된다.

[0061] 본 실시형태의 케이스에 있어서, 케이싱(2)의 외측 둘레면(20)과 제1 단부(30)의 내측 둘레면(33a)은 대향된다. 외측 둘레면(20)과 내측 둘레면(33a) 사이에는 접착제로 형성되는 층(L1)이 배치되어 있다. 층(L1)은 축 방향 단부측에 위치하는 층이며, 본 실시형태에서는 케이싱(2)의 가장자리끝으로부터 축 방향으로 소정의 폭(W1)을 가지고 환상으로 형성되어 있다. 단, 설명의 편의상 도면에서 층(L1)의 직경 방향의 두께는 과장하여 표시되어 있고, 반드시 실제의 축척을 나타내고 있는 것은 아니다.

[0062] 접착제는 케이싱(2)과 캡(3)을 서로 접착 고정시킴과 동시에 케이싱(2)과 캡(3) 사이를 실링한다. 접착제는 유기 용제에 내성을 갖는 것이 바람직하고, 유기 용제를 포함하는 유체에 대한 실링으로서 바람직하게 이용될 수 있다.

[0063] 접착제를 구성하는 재료로서는 특별히 한정되지 않지만 예를 들어 폴리아미드계 접착제, 폴리에틸렌계 접착제, 폴리프로필렌계 접착제, 페놀 수지계 접착제, 폴리이미드계 접착제, 폴리우레아 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 실리콘 수지계 접착제, 변성 실리콘계 접착제, 아크릴·변성 실리콘계 접착제, 우레탄계 접착제, 아세트산비닐계 접착제, 에폭시·변성 실리콘 접착제 및 스티렌부탄디엔 고무계 접착제 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료를 들 수 있고, 바람직하게는 폴리아미드계 접착제, 폴리에틸렌계 접착제 및 에폭시 수지계 접착제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료일 수 있다. 이들 재료는 단독으로 사용되어도 되고, 2종류 이상이 조합되어 사용되어도 된다. 특히 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수하다는 관점에서 에폭시 수지계 접착제가 바람직하고, 본 발명의 포팅제를 향해 접착제로서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 본 실시형태에서는 본 발명의 포팅제를 향해 접착제로서도 사용하고 있다.

[0064] 본 실시형태의 케이스에는 다수의 중공사막이 묶여 구성되는 중공사막 다발(4)이 수용된다. 중공사막 다발(4)을 구성하는 중공사막은 길이 방향으로 관통되는 관통 구멍을 가지며, 중공으로 형성됨과 동시에 내측에 무수한 세공을 갖는다. 세공의 직경은 유체로부터 분리시키고자 하는 분자의 직경에 따라 적절히 조정되어도 되고, 중공사막은 정밀 여과막, 한외 여과막, 또는 나노 여과막 중 어느 것이어도 된다. 본 실시형태에서는 1차측 포트(한쪽의 통로(S2))를 통해 분리막 모듈(1) 내에 유입된 유체는 중공사막 다발(4)을 구성하는 각 중공사막 길이 방

향 관통 구멍(중공 부분)으로 유입된다. 유입된 유체 중 세공을 빠져 나갈 수 있는 크기의 분자는 중공 부분으로부터 세공을 통해 중공사막을 투과하고, 2차측 포트인 통로(S1)로부터 분리막 모듈(1)의 외부로 배출된다. 중공사막 세공을 빠져나가지 않은 분자는 2차측 포트인 통로(S2)로부터 분리막 모듈(1)의 외부로 배출된다.

[0065] 분리막(4)을 구성하는 소재로서는 특별히 한정되지 않고 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌술폰, 폴리염화비닐, 폴리에스테르, 아세트산셀룰로오스, 셀룰로오스, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 및 폴리에테르이미드 등일 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 유기 용제에 대해 우수한 내성을 갖는다는 관점에서 상기 중에서도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌술폰, 폴리에스테르, 셀룰로오스, 폴리아미드 및 폴리아미드가 바람직하고, 분리막의 내압성, 분리 성능 및 포팅제의 경화 발열에 견딜 수 있는 내열성의 관점에서 폴리아미드가 특히 바람직하다. 폴리아미드의 종류는 1종류여도 되고 2종류 이상의 혼합이어도 되고 공중합체여도 상관없지만, 폴리아미드 4, 폴리아미드 46, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 10, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리아미드 610, 폴리아미드 612, 폴리아미드 MXD6, 폴리아미드 4T, 폴리아미드 6T, 폴리아미드 9T 및 폴리아미드 10T 등일 수 있다.

[0066] 분리막(4)의 형상으로서는 특별히 한정되지 않고 예를 들어 평막, 중공사막일 수 있다. 이들 중에서도 중공사막은 분리막 모듈의 단위 체적당 여과 면적이 많아, 효율적으로 여과 처리를 실시할 수 있으므로 본 발명의 분리막 모듈에 있어서 바람직하다.

[0067] 도 3은 분리막 모듈(1)의 단면도이고, 도 4는 분리막 모듈(1)의 부분 단면도이다. 본 실시형태의 중공사막 다발(4)을 구성하는 각 중공사막은 양측의 단부면이 케이스의 양측 단부면과 일치하도록 정렬되어 있다. 이 때문에 도 3에 나타내는 바와 같이 캡(3)의 제2 단부(31)의 단부면에서는 통로(S2)의 개구로부터 각 중공사막의 단부면을 육안으로 확인할 수 있다(단, 도 3은 실제로 수용되는 중공사막의 정확한 개수를 나타내는 것은 아니다). 본 실시형태에 있어서 각 중공사막의 단부는 폐색되어 있지 않고, 길이 방향의 관통 구멍은 통로(S2)의 개구를 통해 외부 공간과 연통되어 있다.

[0068] 각 중공사막의 단부와 제2 단부(31)의 내측 둘레면(33b)의 극간은 포팅제의 경화물(5)로 채워져 있다. 포팅제의 경화물(5)은 각 중공사막의 단부면으로부터 통로(S1)보다 축 방향 단부측의 위치까지 배치되고, 각 중공사막 단부를 묶음과 동시에 중공사막 다발(4)과 내측 둘레면(33b) 사이를 실링하여 분리 전의 유체와 분리 후의 유체를 격리한다. 한편, 포팅제의 경화물(5)은 각 중공사막의 단부를 폐색하지 않도록 되어 있다.

[0069] 본 발명의 분리막 모듈은 전술한 본 발명의 포팅제에 의해 포팅되어 이루어지는 것이기 때문에 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수하다. 본 발명의 분리막 모듈이 구비하는 적합한 상기 내성으로서 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시키는 처리 후의 투과량 유지율 및 저지율 유지율이 모두 80% 이상인 것이 바람직하다. 상기 투과량 유지율 및 상기 저지율 유지율은 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채우기 전의 분리막 모듈의 투과량 및 저지율에 대한 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채운 상태에서 672시간 경과 후의 분리막 모듈의 투과량 및 저지율의 비율을 말한다. 투과량 유지율은 80% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상 115% 이하가 보다 바람직하고, 80% 이상 110% 이하가 더욱 바람직하고, 90% 이상 110% 이하가 특히 바람직하고, 95% 이상 105% 이하가 한층 바람직하다. 투과량 유지율이 115% 이하인 경우에는 피처리 액체 중의 용해성이 큰 유기 용매에 의해 발생하는 분리막 세공의 확대가 보다 억제되어, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 보다 우수한 분리막 모듈로 할 수 있다. 한편, 저지율 유지율은 80% 이상이 바람직하고, 90% 이상이 보다 바람직하고, 95% 이상이 더욱 바람직하다. 저지율 유지율이 80% 이상인 경우에는 피처리 액체 중의 용해성이 큰 유기 용매에 의해 발생하는 분리막이나 포팅제의 경화물 팽윤이나 침식이 보다 억제된다. 이에 의해 피처리 액체 중의 용해성이 큰 유기 용매에 의해 세공이 확대되거나 포팅제의 경화물에 균열이 발생하여, 거기에서 피처리 액체가 누출되는 것에 의해 저지율이 저하되는 것을 보다 억제하기 쉬워진다.

[0070] 상기 투과량 유지율은 구체적으로는 다음과 같이 측정한다. 우선 분리막 모듈을 도 5에 도시하는 내압식 분리처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 N-메틸피롤리돈을 투과시킨다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트(71)로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트(72)로 한다. 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 한다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시킨다. 1시

간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고 그 질량을 측정하여, 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채우기 전의 투과액 질량 P_0 (kg)으로 한다. 다음으로 상기 투과액 질량 P_0 을 측정한 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시킨다. 그리고 당해 분리막 모듈을 도 5에 도시하는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 N-메틸피롤리돈을 투과시킨다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트로 하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 한다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시킨다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고 그 질량을 측정하여 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채운 후의 투과액 질량(P_1)(kg)로 한다. 그리고 이하의 식으로부터 투과량 유지율을 산출한다.

[0071] 투과량 유지율($\%$)= $(P_1/P_0) \times 100$

[0072] 또한, 상기 저지율 유지율은 구체적으로는 다음과 같이 측정한다. 우선, 분리막 모듈을 도 5에 도시하는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 분자량 60000의 텍스트란을 0.5질량% 포함하는 수용액을 투과시킨다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트로 한다. 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 한다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시킨다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고, 회수된 액체의 텍스트란 수용액 농도(C_1)를 측정한다. 통과 전의 텍스트란 수용액 농도(C_0 , 0.5질량%)와 상기 농도(C_1)로부터 이하의 식에 의해 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채우기 전의 저지율(R_0)을 산출한다.

[0073] 저지율(R_0)($\%$)= $(1-C_1/C_0) \times 100$

[0074] 또한, 텍스트란 수용액 농도는 고속 액체 크로마토그래피에 의해 측정한다. 고속 액체 크로마토그래피의 측정 조건은 이하와 같다.

[0075] (측정 조건)

[0076] 장치: Alliance 2695, 칼럼 히터 SMH(워터스사제)

[0077] 칼럼: Ultrahydrogel 500(워터스사제)

[0078] 용리액: 초순수

[0079] 온도: 25℃

[0080] 유속: 0.5ml/min.

[0081] 검출기: 시차 굴절계(워터스사제, 2414)

[0082] 다음으로 상기 저지율(R_0)을 측정한 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시킨다. 그리고 당해 분리막 모듈을 도 5에 도시하는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 분자량 60000의 텍스트란을 0.5질량% 포함하는 수용액을 투과시킨다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트로 한다. 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 한다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시킨다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고, 회수된 액체의 텍스트란 수용액 농도(C_2)를 측정한다.

다. 통과 전의 텍스트란 수용액 농도(C_0 , 0.5질량%)와 상기 농도(C_2)로부터 이하의 식에 의해 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채운 후의 저지율(R_1)을 산출한다.

[0083]
$$\text{저지율}(R_1)(\%) = (1 - C_2/C_0) \times 100$$

[0084] 그리고 상기 R_0 과 R_1 로부터 이하의 식에 의해 저지율 유지율을 산출한다.

[0085]
$$\text{저지율 유지율}(\%) = (R_1/R_0) \times 100$$

[0086] 상기 투과량 유지율 및 저지율 유지율로 하기 위해서는 본 발명의 포팅제를 사용하여 포팅하는 것 외에 분리막 및 케이스의 소재를 적절한 것으로 선택하거나 후술하는 경화 조건에서 포팅제의 경화를 행하는 등에 의해 달성하기 쉽게 할 수 있다.

[0087] 본 발명의 분리막 모듈을 구성하는 분리막이 중공사막인 경우에 있어서 당해 중공사막 중공 부분의 폐색율은 특별히 제한되지 않지만 예를 들어 0 ~ 10%일 수 있다. 상기 폐색율은 피처리 액체를 통과시키는 것으로 당해 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리할 때의 당해 피처리 액체의 통과량을 보다 크게 하는 관점에서 0 ~ 5%가 바람직하고, 0 ~ 2%가 보다 바람직하고, 0 ~ 1%가 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 상기 폐색율은 다음과 같이 측정되는 것이다. 즉, 분리막 모듈에 수용된 모든 중공사막의 중공 부분(관통 구멍)에 대해, 길이 방향의 양측으로부터, 직경이 중공사막 내경의 75%이면서, 길이가 포팅제의 경화물(5)의 모듈 길이 방향 두께보다 긴 바늘을 당해 관통 구멍에 통과시킨다. 바늘 전체가 당해 관통 구멍에 들어가지 않은(즉, 중공 부분의 단부로부터 바늘 길이에 상당하는 지점까지 바늘이 상기 경화물(5)에 접촉하고, 바늘이 길이 방향에 있어서 당해 관통 구멍에 모두 들어가지 않는 폐색이 있는) 중공사막의 개수를 전체 중공사막의 개수로 나눈 값([폐색이 존재하는 중공사막의 개수/전체 중공사막의 개수]×100)을 폐색율(%)로 한다.

[0088] 상기 폐색율이 낮은 분리막 모듈은 예를 들어 상기 포팅제의 구성 성분인 에폭시 화합물로서 에폭시 당량이 전술한 범위의 에폭시 화합물을 사용하는 등에 의해 제조할 수 있다.

[0089] 본 발명의 분리막 모듈은 피처리 액체를 막 분리하기 위해 사용되고, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 피처리 액체를 통과시키는 것으로 상기 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리하기 위해 사용된다. 상기 피처리 액체는 유기 용매와 함께 물을 포함해도 된다. 본 발명의 분리막 모듈은 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수하기 때문에 상기 피처리 액체에 포함되는 유기 용매가 용해성이 큰 유기 용매인 경우에 보다 바람직하게 사용된다. 또한, 본 발명에 있어서 "용해성이 큰 유기 용매"란, 비프로톤성 극성 용매를 50질량% 이상 함유하는 유기 용매를 말하고, 당해 유기 용매 중의 비프로톤성 극성 용매의 함유율은 60질량% 이상, 70질량% 이상, 80질량% 이상, 또는 90질량% 이상이어도 되고, 혹은 100질량%여도 된다. 상기 유기 용매에 있어서의 비프로톤성 극성 용매의 함유량이 많을수록, 본 발명의 분리막 모듈은 보다 바람직하게 사용된다. 용해성이 큰 유기 용매에 포함될 수 있는 비프로톤성 극성 용매 이외의 용매로서는 예를 들어 프로톤성 극성 용매 및/또는 비극성 용매일 수 있다. 프로톤성 극성 용매로서는 예를 들면 n-부탄올, 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올 등일 수 있다. 비극성 용매로서는 예를 들어 헥산, 벤젠, 톨루엔, 클로로포름 및 디에틸에테르 등일 수 있다.

[0090] 상기 비프로톤성 극성 용매는 특별히 제한되지 않지만 예를 들어 비유전율이 21 이상인 비프로톤성 극성 용매를 일 수 있다. 여기서, 비프로톤성 극성 용매의 비유전율은 "전기 화학 및 공업 물리 화학, 48권, 10호, 1980년, 531페이지, 전기 화학 협회"에 기재된 값을 참조할 수 있다. 비유전율이 21 이상인 비프로톤성 극성 용매로서는 예를 들면 아세틸아세톤, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세틸아미드, 헥사메틸포스포아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 술포란, 디메틸티오프로판아미드, N-메틸티오피롤리돈, 니트로메탄, 니트로벤젠, 탄산프로필렌, 탄산에틸렌 및 이들을 2종 이상 포함하는 혼합 용매 등일 수 있다.

[0091] 용해성이 큰 유기 용매를 포함하는 상기 피처리 액체로서는 예를 들어 공업 제품의 제조 공정으로부터 배출되는 폐액, 공업 제품의 제조 공정액, 제조 장치의 세정 폐액 등일 수 있다.

[0092] [분리막 모듈의 제조 방법]

[0093] 본 발명의 분리막 모듈의 제조 방법으로서 특별히 한정되지 않고 본 발명의 포팅제를 사용하는 것 이외에는 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는 본 발명의 분리막 모듈의 제조 방법은 분리막을 케이스 내에 수용하고, 수용된 상기 분리막을 본 발명의 포팅제로 상기 케이스 내에 고정시키는 포팅 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이하에서는 본 발명의 분리막 모듈의 제조 방법의 바람직한 일례를 설명한다.

- [0094] 상기 포팅 공정에 있어서의 포팅 방법으로서는 예를 들어 원심력을 이용하여 포팅제를 분리막 사이에 침투시키고 나서 경화시키는 원심 포팅법 및 포팅제를 정량 펌프나 헤드에 의해 송액하여 자연스럽게 유동시킴으로써 분리막 사이에 침투시키고 나서 경화시키는 정지 포팅법을 들 수 있지만, 케이스의 내벽면에 분리막을 보다 액밀 또는 기밀하게 고정시키기 쉽다는 관점에서 원심 포팅법이 바람직하다.
- [0095] 상기 포팅 공정은 예를 들어 도 6에 나타내는 바와 같은 장치(6)를 사용하여 원심 포팅법에 의해 포팅 처리함으로써 실시할 수 있다. 장치(6)는 하우징(60)으로 구획화되는 공간 내에 회전 구동 장치(61)와 회전 구동 장치(61)가 출력하는 회전이 전달되어 회전하는 회전대(62)를 갖는다.
- [0096] 우선, 복수의 분리막을 통로(S2)를 통해 케이스 내에 수용한다. 또한, 케이스 내에 수용하기 전에 복수의 분리막의 양단부를 열압착 실링 또는 접착제로 서로 고정시킴과 동시에 복수의 분리막의 양단부의 관통 구멍을 접착제 등으로 밀봉해 두는 것이 바람직하다. 이 때의 분리막의 길이는 케이스 내에 수용했을 때 그 양단부가 케이스 양단의 통로(S2)의 개구로부터 외측으로 연장 돌출되는 정도의 길이로 하고, 열압착 실링 또는 접착제로 고정되는 단부는 케이스로부터 연장된 부분인 것이 바람직하다. 분리막이 수용된 케이스는 중심의 위치가 회전대(62)의 회전 중심축과 일치하도록 회전대(62) 상에 놓여지고, 고정구(63)에 의해 회전대(62)에 고정된다. 회전대(62)에 고정된 케이스는 양단의 캡(3)의 제2 단부(31)에 있어서 양측의 통로(S2)와 튜브(64)가 각각 액밀하게 연통하도록 접속된다. 튜브(64)는 회전대(62)의 회전 중심축 상에 있어서 액상의 포팅제(5)를 소정의 양만큼 수용한 시린지(65)의 선단과 연통되고 있다. 회전 구동 장치(61)를 회전시키면 포팅제(5)는 시린지(65) 내로부터 튜브(64) 내를 유동되고, 케이스 양측의 통로(S2)의 개구로부터 캡(3)의 내부로 들어가, 각 분리막과 분리막의 극간 및 분리막과 내측 둘레면(33b)의 극간을 채운다. 회전 구동 장치(61)의 회전은 소정의 회전 속도로 소정의 시간 연속하여 행해진다. 원심 포팅 처리시에는 하우징(60) 내에서 열풍 건조기(66)의 열풍을 순환시켜 미리 하우징 내를 가온해 두는 것이 바람직하다. 또한, 원심 포팅 처리는 예를 들어 회전 속도 200 ~ 800rpm, 분위기 온도 60 ~ 100℃, 시간 10 ~ 30분간의 조건에서 행하는 제1 원심 포팅 처리 및 회전 속도 200 ~ 800rpm, 분위기 온도 30 ~ 50℃, 시간 3 ~ 6시간의 조건에서 행하는 제2 원심 포팅 처리를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 원심 포팅 처리를 함으로써 포팅제의 경화물(5)에 의해 케이스의 내벽면에 복수의 분리막이 액밀 또는 기밀하게 접착 고정된다(도 3 및 4 참조).
- [0097] 그리고 상기 포팅 공정 후 장치(6)로부터 분리막 모듈(1)을 취출하고, 복수의 분리막의 열압착 실링 부분 또는 접착제 부분을 포팅제가 경화된 부분과 동시에 잘라내고, 캡(3)의 제2 단부(31)의 단부면에 있어서 분리막의 관통공이 외부와 연통되도록 한다. 그 후 포팅부를 다시 가열하여 경화를 촉진시킨 후 경화 처리를 행해도 된다. 당해 후경화 처리의 조건으로서는 분위기 온도 60 ~ 100℃, 시간 2 ~ 4시간이 바람직하다. 이렇게 하여 본 발명의 분리막 모듈을 얻을 수 있다.
- [0098] [에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 포함하는 조성물의 사용]
- [0099] 전술한 바와 같이 분리막 모듈의 제조시의 포팅 공정에 있어서, 포팅제로서 상기 에폭시 화합물 및 상기 이미다졸 화합물을 포함하는 조성물을 사용함으로써, 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수한 분리막 모듈을 얻을 수 있다. 그러므로, 상기 에폭시 화합물 및 상기 이미다졸 화합물을 포함하는 조성물(즉, 전술한 본 발명의 포팅제에 상당하는 조성물)은 포팅제로서 분리막 모듈의 제조에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0100] [분리 방법]
- [0101] 본 발명의 분리 방법은 전술한 본 발명의 분리막 모듈에 유기 용매를 포함하는 피처리 액체를 통과시키는 것으로 상기 피처리 액체 중의 분리 대상 물질을 분리하는 방법이다.
- [0102] 상기 피처리 액체는 유기 용매와 함께 물을 포함해도 된다. 본 발명의 분리막 모듈은 용해성이 큰 유기 용매에 대한 내성이 우수하기 때문에 본 발명의 분리 방법은 상기 피처리 액체에 포함되는 유기 용매가 용해성이 큰 유기 용매인 경우에 바람직하게 사용된다. 또한, 전술한 바와 같이 "용해성이 큰 유기 용매"란, 비프로톤성 극성 용매를 50질량% 이상 함유하는 유기 용매를 말하고, 당해 유기 용매 중의 비프로톤성 극성 용매의 함유율은 60질량% 이상, 70질량% 이상, 80질량% 이상, 또는 90질량% 이상이어도 되고, 혹은 100질량%여도 된다. 상기 유기 용매에 있어서의 비프로톤성 극성 용매의 함유량이 많을수록 본 발명의 분리 방법은 보다 바람직하게 사용된다. 비프로톤성 극성 용매에 대해서는 상기 [분리막 모듈]의 란에서 기재한 바와 같다. 용해성이 큰 유기 용매에 포함될 수 있는 비프로톤성 극성 용매 이외의 용매로서는 예를 들어 프로톤성 극성 용매 및/또는 비극성 용매를 들 수 있다. 프로톤성 극성 용매로서는 예를 들면, n-부탄올, 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올 등일 수 있다. 비극성 용매로서는 예를 들어 헥산, 벤젠, 톨루엔, 클로로포름 및 디에틸에테르 등일 수 있다. 또한, 용해성이

큰 유기 용매를 포함하는 상기 피처리 액체로서는 예를 들어 공업 제품의 제조 공정에서 배출되는 폐액, 공업 제품의 제조 공정액, 제조 장치의 세정 폐액 등일 수 있다.

[0103] 본 발명의 분리 방법에 있어서의 조작 조건은 분리막, 모듈 및 피처리 액체의 종류에 따라 통상의 조작 조건을 적절히 채용하면 된다.

[0104] 실시예

[0105] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 실시예에 한정되지 않는다.

[0106] 1. 측정 방법

[0107] (1) 포팅제를 경화시킬 때의 최대 반응 온도

[0108] 제 1 원심 포팅 처리 및 제2 원심 포팅 처리를 통해 열전대를 이용하여 포팅제 내부의 온도를 직접 측정하여 최대가 된 반응 온도를 기록했다.

[0109] (2) 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시키는 처리 후의 투과량 유지율

[0110] 분리막 모듈을 도 5에 나타내는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 N-메틸피롤리돈을 투과시켰다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트(P_1)로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트(P_2)로 했다. 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 했다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시켰다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고, 그 질량을 측정하여 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채우기 전의 투과액 질량 P_0 (kg)으로 했다. 다음으로 상기 투과액 질량 P_0 을 측정한 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시켰다. 그리고 당해 분리막 모듈을 도 5에 도시하는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 N-메틸피롤리돈을 투과시켰다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트(P_1)로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트(P_2)로 하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 했다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시켰다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고, 그 질량을 측정하여 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채운 후의 투과액 질량(P_1)(kg)으로 했다. 그리고 이하의 식으로부터 투과량 유지율을 산출했다.

[0111] 투과량 유지율(%)=(P_1/P_0)×100

[0112] (3) 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시키는 처리 후의 저지율 유지율

[0113] 분리막 모듈을 도 5에 나타내는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 분자량 60000의 텍스트란을 0.5질량% 포함하는 수용액을 투과시켰다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트(P_1)로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트(P_2)로 했다. 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 했다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시켰다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고, 회수된 액체의 텍스트란 수용액 농도(C_1)를 측정했다. 통과 전의 텍스트란 수용액 농도(C_0 , 0.5질량%)와 상기 농도(C_1)로부터 이하의 식에 의해 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채우기 전의 저지율(R_0)을 산출했다.

[0114] 저지율(R_0)(%)=(1- C_1/C_0)×100

[0115] 또한, 텍스트란 수용액 농도는 고속 액체 크로마토그래피에 의해 측정했다. 고속 액체 크로마토그래피의 측정

조건은 이하와 같다.

- [0116] (측정 조건)
- [0117] 장치: Alliance 2695, 칼럼 히터 SMH(위터스사제)
- [0118] 칼럼: Ultrahydrogel 500(위터스사제)
- [0119] 용리액: 초순수
- [0120] 온도: 25℃
- [0121] 유속: 0.5ml/min.
- [0122] 검출기: 시차 굴절계(위터스사제, 2414)
- [0123] 다음으로 상기 저지율(R_0)을 측정한 분리막 모듈 내에 N-메틸피롤리돈을 가득 채워 672시간 정치시켰다. 그리고 당해 분리막 모듈을 도 5에 도시하는 내압식 분리 처리 라인에 접속하고, 송액 순환 펌프(70)에 의해 연속하여 분리막 모듈에 유동액으로서 분자량 60000의 텍스트란을 0.5질량% 포함하는 수용액을 투과시켰다. 분리막 모듈에서 1차측 압력계(71)에 접속된 통로(S2)를 1차측 포트로 하고, 통로(S1) 및 2차측 압력계(72)에 접속된 통로(S2)를 2차측 포트로 했다. 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력을 압력 조정 밸브(74)에 의해 조절하고, 1차측 압력계(71)의 압력과 2차측 압력계(72)의 압력의 산술 평균값이 1bar가 되도록 했다. 분리막 모듈 내를 투과하는 액체 중 분리막의 세공을 투과한 것은 유동액으로부터 분리된 투과액으로서 통로(S1)를 통해 유출되고, 나머지는 2차측의 통로(S2)를 통해 다시 분리 처리 라인에 순환시켰다. 1시간 경과 후에 통로(S1)를 통해 유출된 투과액을 받침 접시(73)에 의해 회수하고, 회수된 액체의 텍스트란 수용액 농도(C_2)를 측정했다. 통과 전의 텍스트란 수용액 농도(C_0 , 0.5질량%)와 상기 농도(C_2)로부터 이하의 식에 의해 672시간 N-메틸피롤리돈을 분리막 모듈 내에 가득 채운 후의 저지율(R_1)을 산출했다.
- [0124] 저지율(R_1)(%)= $(1-C_2/C_0) \times 100$
- [0125] 그리고 상기 R_0 과 R_1 로부터 이하의 식에 의해 저지율 유지율을 산출했다.
- [0126] 저지율 유지율(%)= $(R_1/R_0) \times 100$
- [0127] (4) 에폭시 화합물의 에폭시 당량
- [0128] 에폭시 화합물의 에폭시 당량은 JIS K 7236: 2001(에폭시 수지의 에폭시 당량을 구하는 방법)에 규정되어 있는 전위차 적정법에 준하여 정밀하게 칭량한 시료를 클로로포름에 용해시켜 아세트산과 브롬화테트라에틸암모늄아세트산 용액을 첨가한 후 0.1mol/l 과염소산아세트산 표준 용액에 의해 전위차 적정함으로써 측정했다.
- [0129] (5) 포팅제의 경화 전의 점도
- [0130] 분리막 모듈용 포팅제의 경화 전 점도는 당해 포팅제를 구성하는 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물 등의 원료를 혼합하고, 진공 펌프를 사용하여 30초간 탈기시킨 후 JIS Z 8803: 2011의 8에 규정되어 있는 공축 이중 원통형 회전 점도계에 의한 점도 측정 방법에 준하여 측정했다. 구체적으로는 토키산교제 B형 점도계 "TVB-15"(내통 정속 방식)를 사용하여 내경 12mm 및 길이 47mm의 외통과 외경 7.6mm의 로터 번호 "ST(17)"(고점도 타입)를 사용하여 경화 전의 포팅제 2.5ml를 외통에 넣어 스펀들을 삽입하고 40℃로 설정한 워터 베스 온도를 일정하게 하고 나서 측정 가능한 회전수로 적절히 조정하여 점도 측정을 실시했다. 실시예 1에서는 60rpm, 실시예 9에서는 0.6rpm으로 측정을 행했다.
- [0131] (6) 중공사막의 중공 부분의 폐색율
- [0132] 분리막 모듈에 수용된 모든 중공사막의 중공 부분(관통 구멍)에 대해, 길이 방향의 양측으로부터, 직경이 중공사막 내경의 75%이면서 길이가 포팅제 경화물의 모듈 길이 방향 두께보다 긴 바늘을 당해 관통 구멍에 통과시켰다. 그리고 바늘 전체가 당해 관통 구멍에 들어가지 않은(즉, 중공 부분의 단부로부터 바늘의 길이에 상당하는 길이 지점까지, 바늘이 포팅제의 경화물에 접촉하고 바늘이 길이 방향에서 당해 관통 구멍에 모두 들어가지 않는 폐색이 있는) 중공사막의 개수와 전체 중공사막의 개수로부터 하기 식에 의해 폐색율(%)을 산출했다.
- [0133] 폐색율(%)= $(\text{폐색이 존재하는 중공사막의 개수} / \text{전체 중공사막의 개수}) \times 100$

- [0134] (7) 중공사막의 외경 및 내경
- [0135] 중공사막의 외경 및 내경은 5개의 중공사막에 대해 광학 현미경으로 배율 200배로 관찰하고 각 중공사막의 외경 및 내경(모두 최대 직경이 되는 위치)을 측정하여 각각의 평균값을 산출함으로써 구했다.
- [0136] 2. 분리막 모듈용 포팅제의 원료
- [0137] 실시예 및 비교예에서 이용한 원료를 이하에 나타낸다.
- [0138] (1) (A) 에폭시 화합물
- [0139] (A-1) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물(미쓰비시케미컬가부시킴이샤제 상품명 jER(등록상표) 828, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 에폭시 당량 186(g/eq))
- [0140] (A-1-2) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물(미쓰비시케미컬가부시킴이샤제 상품명 jER(등록상표) 834, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 에폭시 당량 245(g/eq))
- [0141] (A-2) 노볼락형 에폭시 수지(미쓰비시케미컬가부시킴이샤제 상품명 jER(등록상표) 154, 페놀노볼락형 에폭시 수지)
- [0142] (A-3) 글리시딜아민형 에폭시 화합물(미쓰비시케미컬가부시킴이샤제 상품명 jER(등록상표) 604, N,N,N,N-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄)
- [0143] (A-4) 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지(닛산카가쿠가부시킴이샤제 상품명 TEPIC(등록상표) VL, 트리스(4,5-에폭시펜틸)이소시아누레이트)
- [0144] (2) (B) 이미다졸 화합물
- [0145] (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸(시코쿠카세이코교가부시킴이샤제 상품명 큐어졸(등록상표) 2E4MZ)
- [0146] (B-2) 2-메틸이미다졸(시코쿠카세이코교가부시킴이샤제 상품명 큐어졸(등록상표) 2MZ-H)
- [0147] (B-3) 2-운데실이미다졸(시코쿠카세이코교가부시킴이샤제 상품명 큐어졸(등록상표) C11Z)
- [0148] (3) (C) 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물 이외의 다른 성분
- [0149] (C-1) 삼불화붕소모노에틸아민(스테라케미파가부시킴이샤제, 삼불화붕소-아민 착체)
- [0150] (C-2) N,N-디메틸-N-헥실아민(후지필름와코준야쿠가부시킴이샤제, 3차 아민 화합물)
- [0151] 3. 제조예
- [0152] [실시예 1]
- [0153] 우선, 분리막으로 하는 중공사막을 준비했다. 구체적으로 폴리아미드 6의 칩(유니티카가부시킴이샤제 A1030BRT, 상대 점도 3.53) 230g, 술포란(스미토모세이카가부시킴이샤제) 205g, 디메틸술포(도요카세이가부시킴이샤제) 565g을 180℃에서 1.5시간 교반하여 용해시키고 교반 속도를 낮추어 1시간 탈포시켜 제막 원액을 조제했다. 제막 원액을 정량 펌프를 통해 방사 구멍(이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐)에 송액하고, 10.0g/분으로 압출했다. 방사 구멍의 구멍 직경은 외경 1.5mm, 내경 0.6mm인 것을 사용했다. 내부액에는 글리세린: 폴리에틸렌글리콜 400=2:8을 4.0g/분의 송액 속도로 흘렸다. 압출된 제막 원액은 10mm의 에어 갭을 통해 5℃ 50질량% 프로필렌글리콜 수용액으로 이루어지는 응고욕에 투입하여 냉각 고화시키고 20m/분의 인취 속도로 인취했다. 얻어진 중공사를 24시간 동안 물에 침지하여 용매를 추출하고, 그 후 50℃의 열풍 건조기로 1시간 건조시켜 폴리아미드 6으로 이루어지는 중공사막을 얻었다. 얻어진 폴리아미드 6(PA6)으로 이루어지는 중공사막의 외경은 500 μ m, 내경은 300 μ m였다. 그리고 폴리아미드 6으로 이루어지는 중공사막을 320mm 길이로 절단하고, 200개를 묶어 양단을 열 실러를 사용하여 용착 밀봉하고 열 압착 실링 처리했다.
- [0154] 다음으로, 분리막 모듈용 포팅제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-1) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 1의 분리막 모듈용 포팅제로 했다.
- [0155] 케이싱 및 캡의 구성은 실시예 1 ~ 9 그리고 비교예 1 및 2에서 공통으로 했다. 케이싱의 내경은 17mm, 외경은 20mm, 길이는 270mm였다. 캡의 제1 단부의 내경은 20mm이고, 제1 단부의 내측 둘레면의 축 방향의 길이는 15mm였다. 케이싱 및 캡은 모두 폴리아미드 6(유니티카가부시킴이샤제 A1030BRT, 상대 점도 3.53)으로

성형되었다.

- [0156] 실시예 1에 있어서, 상기 분리막 모듈용 포팅제를 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로서도 사용했다. 즉, 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-1) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 접착제로 하고, 당해 접착제로 케이싱 및 캡을 접착 고정하여 케이스로 했다. 그리고 당해 케이스에 전술한 열 압착 처리된 중공사막 다발을 수용했다.
- [0157] 그리고 중공사막 다발을 수용한 케이스를, 도 6에 나타내는 바와 같은 원심 포팅 장치에 세팅하고, 실시예 1의 분리막 모듈용 포팅제를 사용하여, 회전 속도 400rpm, 분위기 온도 80℃, 시간 20분간의 조건으로 제1 원심 포팅 처리를 실시하고, 이어서 회전 속도 400rpm, 분위기 온도 40℃, 시간 4.5시간의 조건으로 제2 원심 포팅 처리를 실시했다. 그 후 케이스를 원심 포팅 장치로부터 취출하고, 케이스 양단으로부터 연장되는 중공사막 다발의 포팅 부분을 잘라내고, 중공사막 다발의 관통 구멍을 외부와 연통시켰다. 그 후 케이스를 열풍 건조기 내에서 80℃ 3시간 동안 열처리하는 후경화 처리를 행하여, 도 1 ~ 4에 나타내는 바와 같은 실시예 1의 분리막 모듈을 얻었다.
- [0158] [실시예 2]
- [0159] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-3) 글리시딜아민형 에폭시 화합물, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 2의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2의 분리막 모듈을 얻었다.
- [0160] [실시예 3]
- [0161] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-4) 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 3의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 3의 분리막 모듈을 얻었다.
- [0162] [실시예 4]
- [0163] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-4) 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-2) 2-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 4의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 4의 분리막 모듈을 얻었다.
- [0164] [실시예 5]
- [0165] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-4) 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-3) 2-운데실이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 5의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 5의 분리막 모듈을 얻었다.
- [0166] [실시예 6]
- [0167] 우선, 분리막으로 하는 중공사막을 준비했다. 구체적으로, 폴리아미드 12의 칩(아르케마가부시키가아샤제 킬산 AECN 0 TL, 상대 점도 2.25) 230g, 술폴란(스미토모세이카가부시키가아샤제) 205g, 디메틸술포(도쿄카세이가부시키가아샤제) 565g을 180℃에서 1.5시간 교반하여 용해시키고 교반 속도를 낮추어 1시간 동안 탈포시켜 제막 원액을 조제했다. 제막 원액을 정량 펌프를 통해 방사 구멍(이중관 구조의 중공사 제조용 이중 관상 노즐)에 송액하고 10.0g/분으로 압출했다. 방사 구멍의 구멍 직경은 외경 1.5mm, 내경 0.6mm인 것을 사용했다. 내부액으로는 글리세린:폴리에틸렌글리콜 400=2:8을 4.0g/분의 송액 속도로 흘렸다. 압출된 제막 원액은 10mm의 에어 캡을 통해 5℃ 50질량% 프로필렌글리콜 수용액으로 이루어지는 응고욕에 투입하여 냉각 고화시키고 20m/분의 인취 속도로 인취했다. 얻어진 중공사를 24시간 동안 물에 침지하여 용매를 추출하고, 그 후 50℃의 열풍 건조기로 1시간 동안 건조시켜 폴리아미드 12로 이루어지는 중공사막을 얻었다. 얻어진 폴리아미드 12(PA12)로 이루어지는 중공사막의 외경은 460 μ m, 내경은 290 μ m였다. 그리고 폴리아미드 12로 이루어지는 중공사막을 320mm 길이로 절단하고, 200개를 묶어 양단을 열 실러를 사용하여 용착 밀봉하여 열 압착 실링 처리했다.
- [0168] 그리고 중공사막을 상기 폴리아미드 12로 이루어지는 중공사막으로 한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여

실시에 6의 분리막 모듈을 얻었다.

[0169] [실시에 7]

[0170] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-2) 노블락형 에폭시 수지, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 7의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 7의 분리막 모듈을 얻었다.

[0171] [실시에 8]

[0172] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-2) 노블락형 에폭시 수지, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 8의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 8의 분리막 모듈을 얻었다.

[0173] [실시에 9]

[0174] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-1-2) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 이미다졸 화합물로서 전술한 (B-1) 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합 및 교반하여 실시예 9의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 9의 분리막 모듈을 얻었다.

[0175] [비교예 1]

[0176] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-1) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물 이외의 다른 성분으로서 (C-1) 삼불화붕소모노에틸아민을 혼합 및 교반하여 비교예 1의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 1의 분리막 모듈을 얻었다.

[0177] [비교예 2]

[0178] 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제의 원료로서 표 1의 조성이 되도록 하여, 에폭시 화합물로서 전술한 (A-1) 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물 이외의 다른 성분으로서 (C-2) N,N-디메틸-n-헥실아민을 혼합 및 교반하여 비교예 2의 분리막 모듈용 포팅제 및 케이싱과 캡을 접착 고정시키는 접착제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 2의 분리막 모듈을 얻었다.

[0179] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

분리막의 구성 소재	실시에 1		실시에 2		실시에 3		실시에 4		실시에 5		실시에 6		실시에 7		실시에 8		실시에 9		비교예 1		비교예 2	
	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG	PAG
(A)에폭시 화합물 (질량부)	디글리시딜에테르형 에폭시 화합물	A-1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100
	디글리시딜에테르형 에폭시 화합물	(A-1-2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	노볼락형 에폭시 수지	A-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	글리시딜아민형 에폭시 화합물	A-3	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(B)이미다졸 화합물 (질량부)	트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지	A-4	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2-에틸-4-메틸이미다졸	B-1	3.5	5.0	3.5	0	0	0	0	0	3.5	1.0	3.5	1.7	0	0	0	0	0	0	0	0
	2-메틸이미다졸	B-2	0	0	0	3.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(C)그 외의 다른 성분(질량부)	2-온데실이미다졸	B-3	0	0	0	0	0	7.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	삼불화붕소-아민 착체	C-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5	0
	3차 아민 화합물	C-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5
(A)에폭시 화합물의 에폭시 당량	항개(질량부)		103.5	105	103.5	103.5	107	103.5	107	103.5	101	103.5	101.7	103.5	101.7	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5
포팅제의 경화 진경도	g/eq		186	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P		15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
포팅제를 경화시킬 때의 반응 온도	%		1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	°C		136	204	143	132	159	145	145	159	195	211	115	200	115	200	115	200	115	200	115	200
N-메틸피롤리돈 672h 침지 후 유지율	%		105	104	105	103	101	105	105	101	105	115	111	104	120	111	104	120	111	104	120	>200
	%		99	85	98	89	86	99	86	99	82	89	97	70	82	89	97	70	82	89	97	70

[0180]

[0181]

[0182]

[0183]

[0184]

실시에 1 ~ 9의 분리막 모듈은 에폭시 화합물 및 이미다졸 화합물을 함유하는 포팅제를 사용하여 포팅을 행했기 때문에 N-메틸피롤리돈에 대한 내성이 우수한 것이었다.

그 중에서도 실시에 1 ~ 6, 8 및 9의 분리막 모듈은 에폭시 화합물 100질량부당 이미다졸 화합물을 1.7 ~ 7.0 질량부 함유하는 포팅제를 사용하여 포팅을 행했기 때문에 N-메틸피롤리돈에 대한 내성이 보다 우수한 것이었다.

특히, 실시에 1, 3, 6 및 9의 분리막 모듈은 에폭시 화합물로서 디글리시딜에테르형 에폭시 화합물 또는 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지 및 이미다졸 화합물로서 2-에틸-4-메틸이미다졸을 함유하는 포팅제를 사용하여 포팅을 행했기 때문에 N-메틸피롤리돈에 대한 내성이 보다 한층 우수한 것이었다.

또한, 실시에 1과 실시에 9의 폐색률을 비교하면 실시에 1에서는 1.5%, 실시에 9에서는 0%이기 때문에 실시에 9

에서 사용한 에폭시 당량이 245g/eq인 에폭시 화합물을 함유하는 포팅제는 실시예 1에서 사용한 에폭시 당량이 186g/eq인 에폭시 화합물을 함유하는 포팅제에 비해 중공사막의 중공 부분(관통 구멍)의 폐색을 보다 방지하기 쉬운 것이라고 할 수 있다.

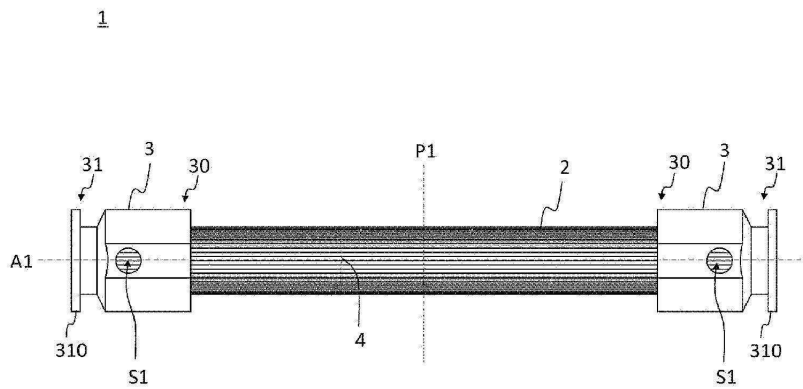
[0185] 한편, 비교예 1 및 2의 분리막 모듈은 이미다졸 화합물을 함유하지 않는 포팅제를 사용하여 포팅을 행했기 때문에 N-메틸피롤리돈에 대한 내성이 떨어지고, 분리막 모듈로부터 액 누출이 발생해 버려 투과량이 높아져 저지율이 저하되었다.

부호의 설명

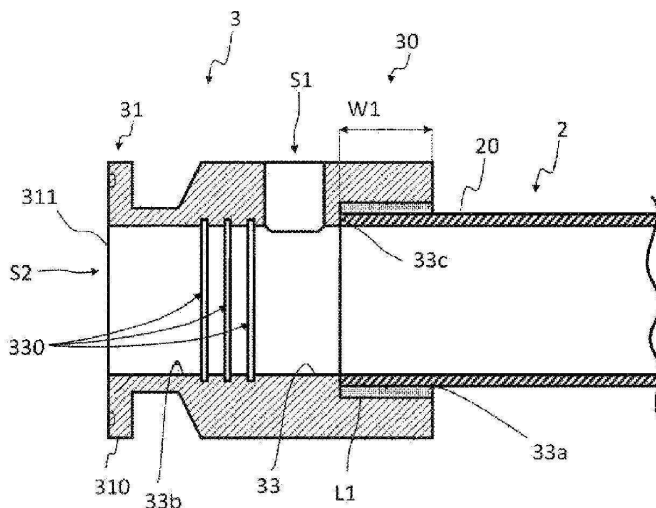
- [0186] 1 분리막 모듈
- 2 케이싱
- 3 캡
- 4 분리막
- 5 포팅제의 경화물

도면

도면1

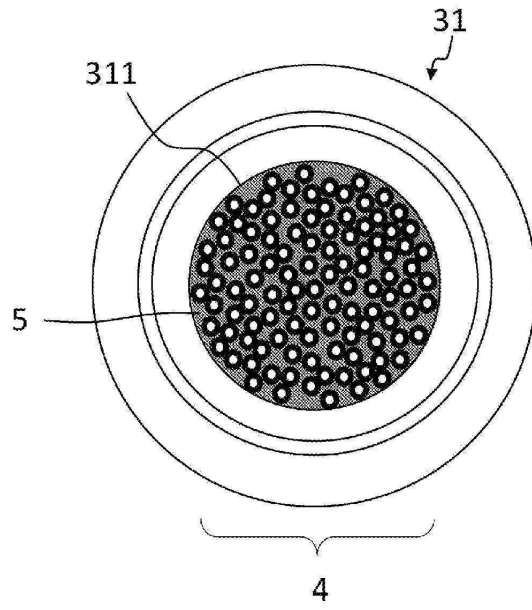


도면2

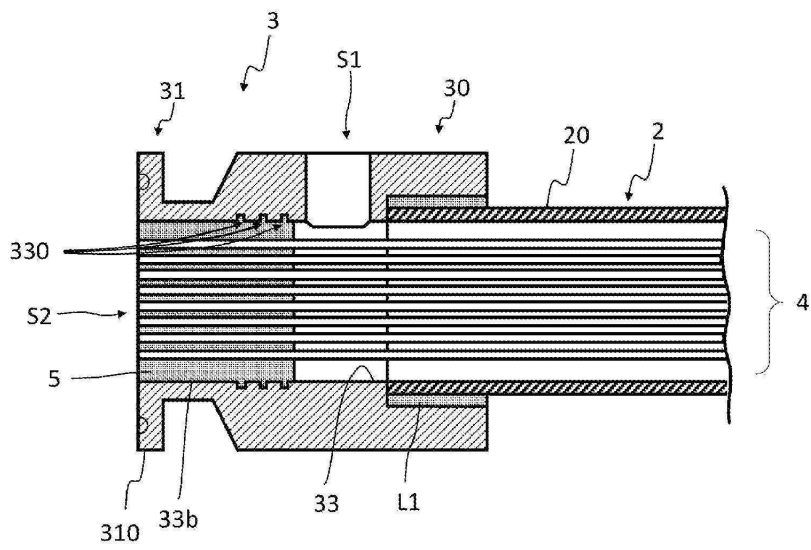


도면3

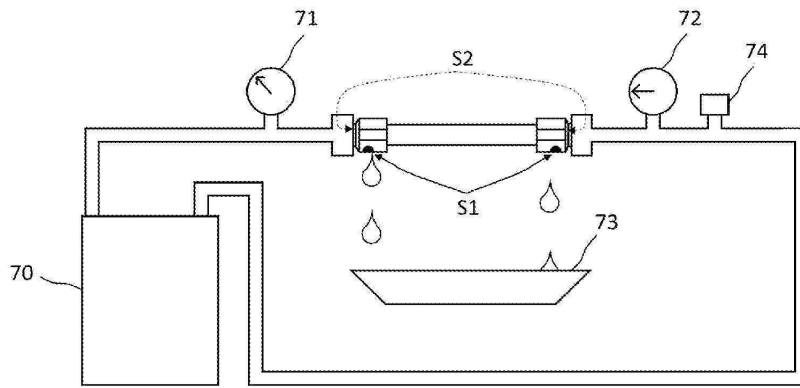
1



도면4



도면5



도면6

6

