

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 27일 (27.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/128470 A9

- (51) 국제특허분류:
B01D 71/68 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 63/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/000789
- (22) 국제출원일: 2012년 2월 1일 (01.02.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0024302 2011년 3월 18일 (18.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 휴비스 (HUVIS CORPORATION)** [KR/KR]; 135-820 서울특별시 강남구 학동로 343 (논현동, 파로스타워 11~12층), Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **박진신 (PARK, Jin Sin)** [KR/KR]; 446-573 경기도 용인시 구갈동 552 번지 203 호, Gyeonggi-do (KR). **정중호 (JUNG, Jong Ho)** [KR/KR]; 156-033 서울특별시 동작구 상도 3 동 256-18, Seoul (KR). **허미 (HUH, Mee)** [KR/KR]; 336-852 충

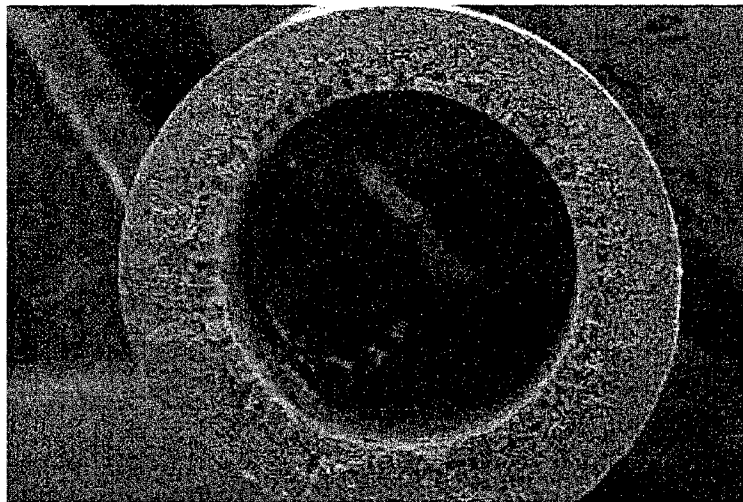
청남도 아산시 배방면 공수리 중앙하이츠아파트 103-1007, Chungcheongnam-do (KR).

- (74) 대리인: **최덕규 (CHOI, Duk Kyu)**; 135-748 서울특별시 강남구 테헤란로 123 (역삼동, 여삼빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYSULFONE-BASED HOLLOW FIBER FILM HAVING EXCELLENT STRENGTH AND WATER PERMEABILITY, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 강도 및 수투과도가 우수한 폴리설폰계 중공사막 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a polysulfone-based hollow fiber film having 20-25 wt% of a polysulfone resin (A), 45-55 wt% of an organic solvent (B), and 30-35 wt% of a hydrophilic additive (C), the hollow fiber film having an asymmetric sponge structure, in which pore sizes increase continuously going from an outer surface layer to an inner surface layer, and the ratio of the pore sizes of the outer surface layer and the inner surface layer is 1:10-1:10000, and a method for manufacturing the polysulfone-based hollow fiber film comprises the steps of: preparing a spinning undiluted solution including a polysulfone-based resin (A), an organic solvent (B), and a hydrophilic additive (C); preparing an inner coagulant; spinning the spinning undiluted solution and the inner coagulant; forming pores; and winding, wherein the step for forming the pores is spun when the total retention time in the coagulation set and washing set exceeds 90 seconds.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2012/128470 A9



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정서와 함께 (조약 제 19 조(1))
- 규칙 91.3(b) 규정에 의한 명백한 잘못의 정정 허가에 관한 정보와 함께 (규칙 48.2(i))

(88) 국제조사보고서 공개일:

2012 년 11 월 15 일

청구범위 보정서의 공개일:

2013 년 1 월 3 일

(48) 본 정정판 공개일:

2013 년 2 월 28 일

(15) 정정사항에 관한 정보:

2013 년 2 월 28 일 자 공지 참조

본 발명은 폴리선편계 수지(A) 20 내지 25 중량%, 유기용매(B) 45 내지 55 중량% 및 친수성 첨가제(C) 30 내지 35 중량%를 포함하는 폴리선편계 중공사막으로서, 상기 중공사막은 외부 표면층에서 내부 표면층으로 갈수록 연속적으로 기공 크기가 증대되는 비대칭 스폰지 구조이고, 외부 표면층과 내부 표면층의 기공크기의 비율이 1:10 내지 1:10000 인 것을 특징으로 하는 폴리선편계 중공사막을 제공하며, 상기 폴리선편계 중공사막의 제조방법은 폴리선편계 수지(A), 유기용매(B), 및 친수성 첨가제(C)를 포함하는 방사원액을 준비하는 단계; 내부응고액을 준비하는 단계; 상기 방사원액 및 내부응고액을 방사하는 단계; 기공 형성 단계; 및 권취단계를 포함하고, 상기 기공을 형성하는 단계는 상기 응고조 및 세정조에서 총 체류시간이 90 초를 초과하여 방사되는 것을 특징으로 하는 폴리선편계 중공사막의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 강도 및 수투과도가 우수한 폴리설폰계 중공사막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 수투과도 및 강도가 개선된 폴리설폰계 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 분리막은 유체로부터 용해되지 않은 입자를 분리하는 선택투과 능력을 가진 소재를 말한다. 분리막의 형태는 크게 평막, 중공사막 두 가지로 나뉜다. 중공사막은 동일한 부피 내에 막의 표면적이 커 여과효율이 높아 수 처리용으로 가장 많이 사용되고 있다.
- [4] 중공사막은 제조 방법에 따라 크게 두 가지로 구분할 수 있는데 비 용매를 이용한 상 전환 법인 NIPS(Nonsolvent induced phase preparation process) 공법과 열을 이용하여 제조하는 TIPS(Thermally induced phase preparation process) 공법으로 크게 구분할 수 있다.
- [5] 상기 NIPS 공법으로 제조된 분리막은 방사 조건에 여러 가지 변화를 주어 분리막의 다양한 구조 특히 비대칭 구조를 형성할 수 있고, 여러 첨가제를 추가하여 기공(Pore) 사이즈를 조절하기 용이하며, 분리막에 친수화를 부여하여 높은 수투과도를 얻을 수 있는 장점이 있으나 일반적으로 강도가 약하다는 단점을 가진다.
- [6] 반면, 상기 TIPS 공법으로 제조된 분리막은 일반적으로 분리막의 표면 외부와 내부의 구조가 동일하고, 분리막의 강도가 높아 주로 산업용에 널리 사용될 수 있다. 특히, 최근에는 불소계 폴리머를 도입하여 강도가 우수한 불소계 중공사막 분리막에 적용되어 사용되고 있다. TIPS 공법은 고강도의 물성 획득이 가능하다는 장점이 있으나 기공 사이즈를 쉽게 조절하기 힘들고, 불소계 폴리머의 소수성 및 친수화 첨가제를 솔루션화 시키기 어렵다는 단점을 가지므로 일반적으로 설폰계열의 폴리머에 비해 수투과도가 현격히 떨어지는 문제점을 가진다.
- [7] 수 처리용 중공사막으로 요구되는 일반적인 특성은 다음과 같다. 우선, 분리 기능에 영향을 주는 특성으로 분리 효율을 목적으로 하는 적절한 기공률 (빈 구멍의 수), 분획 정밀도 향상을 목적으로 하는 균일한 기공 분포도, 분리 대상물을 효과적으로 분리해 낼 수 있는 최적 기공크기를 갖는 것이 요구된다. 다음으로는, 소재 특성으로, 화학약품 처리에 대한 내약품성, 내화학적성, 내열성 등이 요구된다. 또한, 운전 능력에 영향을 주는 특성으로 사용 수명을 연장시키기 위한 우수한 기계적 강도, 운전비용과 관련이 있는 수투과도가

요구된다.

- [8] 종래부터 개발된 폴리설펜계 중공사막은 불소계 수지보다 비교적 친수성인 소재 특성으로 높은 수투과도를 지녔지만, 기계적 강도가 낮아 주기적인 역세척의 실시가 요구되므로 산업용으로 사용하기에는 문제가 있어 주로 가정용 정수기 시장에서 사용되고 있다.
- [9] 따라서 최근 산업용으로 사용하기 위해 폴리설펜계 수지에 비해 우수한 기계적 강도를 갖는 불소계 수지인 불화 비닐리덴계 중공사막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 비 점착성 및 상용성 저하로 인하여 성형성이 좋지 않으며, 소수성을 가지므로 수투과도가 현저히 낮은 문제점을 가진다.
- [10] 상기 문제점을 해결하기 위하여 미국등록특허 제4,871,494호에서는 NIPS 공법으로 폴리설펜계 분리막 제조 시, 고분자의 농도를 증가시켜, 거대기공 생성을 억제하여 강도를 증진시키기 위한 제조 공정이 시도되었으나, 수투과도가 저하되어 분리막 성능이 저하되는 것을 알 수 있다.
- [11] 다른 방법으로는, 한국등록특허 제129816호에서는 방사 노즐을 개조하여 3중 노즐을 이용하고, 고분자 용액 조성 및 응고속도를 조절하여 거대기공을 억제하여 강도를 증진시킨 분리막 제조 공정을 개시하고 있으나, 삼중 노즐은 단일노즐에 비해 제조공법이 복잡하고, 추가적인 설비의 보완으로 제조단가가 높은 단점이 있다.
- [12] 또한, 최근 한국특허출원 제2010-0078481호에서와 같이 방사용액 조성 및 비율 변화나 추가적인 공정도입 없이, 방사조건의 조절에 의하여 거대기공이 없이 조밀한 미세기공으로만 이루어진 분리막을 제조하였으나, 강도 및 수투과도가 종래의 분리막에 비하여 현저히 우수한 성능을 발휘하지 못한다는 점을 알 수 있다.
- [13] 이에 대해, 본 발명자들의 연구 그룹은 친수성이 양호한 폴리설펜계 고분자를 이용하여 탁월한 투과성능을 유지하며, 종래의 폴리설펜계 고분자의 취약한 기계적 강도를 증진시킨 산업용 중공사막을 발명하였다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명의 목적은 우수한 강도 및 수투과도를 가지는 폴리설펜계 중공사막을 제공하기 위한 것이다.
- [16] 본 발명의 다른 목적은 우수한 강도 및 수투과도를 가지는 폴리설펜계 중공사막의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [17] 본 발명의 상기 목적 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[18]

과제 해결 수단

- [19] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명은 폴리설폰계 수지(A) 20 내지 25 중량%, 유기용매(B) 40 내지 50 중량% 및 친수성 첨가제(C) 30 내지 35 중량%를 포함하는 폴리설폰계 중공사막으로서, 상기 중공사막은 외부 표면층에서 내부 표면층으로 갈수록 연속적으로 기공크기가 증대되는 비대칭 스폰지 구조이고, 외부 표면층과 내부 표면층의 기공크기의 비율이 1:10 내지 1:10000인 것을 특징으로 하는 폴리설폰계 중공사막을 제공한다.
- [20] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 상기 폴리설폰계 중공사막은 강도가 800 gf/本 이상이며, 수투과도가 $2,000 \text{ l/m}^2 \cdot \text{kgf} \cdot \text{h}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 상기 폴리설폰계 수지(A)는 폴리설폰 또는 폴리이서설폰이며, 상기 유기용매(B)는 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아미드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(NMP/N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 친수성 첨가제(C)는 폴리비닐피롤리돈(중량평균분자량 Mw: 15,000~90,000), 폴리 에틸렌 글리콜(Mw: 200~1,000), 에틸렌 글리콜, 메틸알콜, 글리세린, 셀룰로즈아세테이트, 폴리비닐알코올, 염화나트륨, 염화리튬, 폴리프로필렌글리콜, 피마자유, 염화아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명의 다른 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명은 폴리설폰계 수지(A), 유기용매(B), 및 친수성 첨가제(C)를 포함하는 방사원액을 준비하는 단계; 내부응고액을 준비하는 단계; 상기 방사원액 및 내부응고액을 이중노즐을 통하여 방사하는 단계; 상기 유기용매(B) 및 상기 친수성 첨가제(C)가 응고조 및 세정조에서 비용매와 상전환을 이루어 기공을 형성하는 단계; 및 권취단계를 포함하고, 상기 기공을 형성하는 단계는 상기 응고조 및 세정조에서 총 체류시간이 90초를 초과하여 방사되는 것을 특징으로 하는 폴리설폰계 중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [23] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 상기 방사단계의 응고조에서의 체류시간은 15초를 초과하는 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 상기 방사단계의 응고조 온도가 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 한다.
- [25]
- [26] 기타 본 발명의 구체예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.
- [27]
- 발명의 효과**
- [28] 본 발명은 비대칭 스폰지 구조로서 편홀 또는 핑거구조가 형성되지 않으며

외부 표면층에 비하여 내부 표면층의 기공이 큰 폴리설펀계 중공사막을
제공하며, 본 발명의 중공사막은 수투과도 및 강도가 우수한 효과를 가진다.

[29] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여
용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에
포함되는 것으로 볼 수 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 중공사막의 제조 설비 공정 모식도이다.

[32] 도 2는 상 전환 속도에 따른 구조 형성 원리를 도시한 것이다.

[33] 도 3은 실시예 2에 따른 중공사막의 단면을 주사전자 현미경으로 50배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[34] 도 4는 실시예 2에 따른 중공사막의 내표면을 주사전자 현미경으로 90배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[35] 도 5는 실시예 2에 따른 중공사막의 외표면을 주사전자 현미경으로 30,000배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[36] 도 6은 실시예 3에 따른 중공사막의 단면을 주사전자 현미경으로 400배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[37] 도 7은 실시예 3에 따른 중공사막의 내표면을 주사전자 현미경으로 90배
확대하여 측정한 전자사진이다..

[38] 도 8은 실시예 3에 따른 중공사막의 외표면을 주사전자 현미경으로 30,000배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[39] 도 9은 비교예 7에 따른 중공사막의 단면을 주사전자 현미경으로 400배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[40] 도 10은 비교예 7에 따른 중공사막의 내표면을 주사전자 현미경으로 90배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[41] 도 11은 비교예 7에 따른 중공사막의 외표면을 주사전자 현미경으로 30,000배
확대하여 측정한 전자사진이다.

[42]

[43] 부호의 설명

[44] 1. 방사원액(dope) 제조 탱크

[45] 2. 내부응고제 제조 탱크

[46] 3. 기어펌프

[47] 4. 이중관형 노즐

[48] 5. 응고조

[49] 6. 고맷 롤러(Godet Roller)

[50] 7. 가이드 롤러(Guide Roller)

[51] 8. 수세조

- [52] 9. 장력 조절 장치
- [53] 10. 트레이버스(Traverse)
- [54] 11. 와인더
- [55] 12. 권취조
- [56]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [57] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [58]

[59] 폴리설펜계 중공사막

- [60] 본 발명의 폴리설펜계 중공사막은 폴리설펜계 수지(A) 20 내지 25 중량%, 유기용매(B) 40 내지 50 중량%, 및 친수성 첨가제(C) 30 내지 35 중량%를 포함하는 방사원액 및 내부응고액을 방사하여 제조되는 것을 발명의 특징으로 한다.
- [61]

[62] 폴리설펜계 수지(A)

- [63] 본 발명의 폴리설펜계 수지로는 폴리설펜(polysulfon), 폴리에서설펜(polyethersulfon) 및 이들의 혼합물을 기초수지로 사용할 수 있다. 폴리설펜계 수지는 내화특성과 내열성이 우수하고, 적용되는 pH 범위가 넓으며 유기용매에 대한 용해도가 우수하여 방사원액(dope)의 조액이 용이한 장점을 가진다.
- [64] 상기 폴리설펜계 수지(A)는 방사원액 전체중량에 대하여 20 내지 25 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 폴리설펜계 수지가 20 중량% 이하일 때는 점도가 낮아 중공사가 형성되지 않고, 에어갭 조절이 어려워 방사성이 떨어지며, 25 중량% 이상일 때는 방사원액으로의 용해도가 저하되며, 점도가 상승하여 방사시 단사가 일어나거나 외관이 불균일해질 수 있다.
- [65]

[66] 유기용매(B)

- [67] 상기 폴리설펜계 수지(A)를 용해하기 위하여 사용되는 본 발명의 유기용매(B)로는 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아미드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide)으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 유기용매는 방사원액 전체중량에 대하여 30 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 50 중량%로 포함된다.
- [68]

[69] 친수성 첨가제(C)

- [70] 본 발명에서는 제조되는 중공사에 친수화를 부여하거나 기공 크기를 조절하기

위하여 친수성 첨가제를 포함한다. 상기 친수성 첨가제로는 폴리비닐피롤리돈(중량평균분자량 Mw: 15,000~90,000), 폴리 에틸렌 글리콜(Mw: 200~1,000), 에틸렌 글리콜, 메틸알콜, 글리세린, 셀룰로즈아세테이트, 폴리비닐알코올, 염화나트륨, 염화리튬, 폴리프로필렌글리콜, 피마자유, 염화아연 등의 친수성 첨가제를 포함한다.

[71] 상기 친수성 첨가제는 중공사의 기공형성과 친수성 부여에 영향을 미치며, 수투과도와 밀접한 관련이 있다. 보다 구체적으로, 방사원액이 이중관형 노즐에서 토출이 된 후 응고조에 채류하는 동안 방사원액 내부에 존재하는 친수성 첨가제가 응고조의 비용매를 흡수하여 방사원액의 용매와 상전환이 용이하게 이루어질 수 있다. 또한 친수성 첨가제는 팽윤제의 역할을 하여 기공크기를 크게 하거나, 폴리설폰계 수지 내부에 친수화기가 가교화(Cross-Linkage)되어 중공사의 친수화도를 높여주는 효과를 제공한다.

[72] 상기 친수성 첨가제(C)는 방사원액 전체중량에 대하여 10 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량%로 포함된다. 상기 친수성 첨가제(C)의 함량이 10 중량% 이하인 경우에는 중공사 내부의 기공이 형성되지 않아 수투과도가 현저히 저하되며, 특히 도 9에 도시된 바와 같이 핑거구조(Finger-Like structure)가 형성될 수 있다. 반면, 40 중량% 이상으로 포함되는 경우에는 도 6에서와 같이 거대 기공(Pin-Hole)이 형성이 되어 내구성 및 내압성이 저하될 수 있다.

[73]

[74] **폴리설폰계 중공사막의 제조방법**

[75] 본 발명의 폴리설폰계 중공사막의 제조방법은 폴리설폰계 수지(A), 유기용매(B), 및 친수성 첨가제(C)를 포함하는 방사원액을 준비하는 단계; 내부응고액을 준비하는 단계; 상기 방사원액 및 내부응고액을 이중노즐을 통하여 방사하는 단계; 상기 유기용매(B) 및 상기 친수성 첨가제(C)가 응고조 및 세정조에서 비용매와 상전환을 이루어 기공을 형성하는 단계; 및 권취단계를 포함한다.

[76]

[77] **방사원액의 준비단계:**

[78] 상기에서 설명한 바와 같이 폴리설폰계 수지(A), 유기용매(B), 및 친수성 첨가제(C)를 배합 온도 30 내지 40 °C, 교반 속도 80~120 rpm로 12 내지 24시간 용해한 후, -5~-1 kgf의 진공 하에서 12 내지 24시간 탈포하여 방사원액(DOPE)내의 기포를 제거한다.

[79]

[80] **내부 응고액 준비단계:**

[81] 내부 응고액은 중공사막 내부의 기공을 형성시키기 위한 것으로 비 용매인 물에 용매인 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름아미드(DMF), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone),

디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 또는 이들 혼합물과 섞어서 준비한다.

- [82] 배합 비로는 비용매 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 및 유기용매 70 내지 100 중량%, 바람직하게는 75 내지 95 중량%의 함량으로 배합된다. 상기 내부 응고액의 배합 온도는 50 내지 70 °C, 교반속도는 80 내지 120 rpm으로 12 내지 24시간 혼합한 후, -5 내지 -1 kgf의 진공 하에서 6 내지 12시간 탈포하여 코어(Core)내 기포를 제거한다.

[83]

[84] 방사 단계 및 기공 형성 단계:

- [85] 상기 방사원액 및 내부응고액의 방사단계에서 사용하는 방사 설비는 방사원액(Dope) 및 내부응고액(Core) 제조 탱크, 노즐 거치대, 1차 응고조, 세정조, 권취조, 및 방사 종료 후 시편(sample)의 잔류 유기용매를 제거하는 수세조로 구성되며, 보다 구체적으로 이와 관련된 본 발명의 방사 공정 모식도를 도 1에 일례로서 나타내었다.

- [86] 상기 방사원액(Dope) 및 내부응고액(Core) 제조 탱크, 노즐 거치대 공정라인에는 열매 시스템을 구축하여 25 내지 200 °C의 범위에서 온도를 조절 유지할 수 있다.

- [87] 상기 노즐 거치대는 상하좌우로 이동이 가능하게 제조하여 노즐과 응고조 사이의 에어갭(Air Gap)을 조절할 수 있다. 상기 에어갭은 1차 상 전환이 일어나는 구간으로, 대기 중 수분과 방사원액 내의 유기용매가 교환되어 상 전환이 이루어진다.

- [88] 상기 응고조는 2차 상 전환이 일어나는 곳으로 상 전환 시간을 연장시키기 위해, 응고조 내에 다단 고멧 롤러(Godet Roller)를 설치하여 분리막의 체류시간을 연장시켰다. 또한, 상기 세정조 내에도 다단 고멧 롤러를 설치함으로써 체류시간을 조절할 수 있다.

- [89] 응고조의 체류시간은 10초를 초과하고, 바람직하게는 15초 이상이다. 응고조 체류시간이 10초 이하일 경우 2차 상 전환이 충분히 이루어지지 않아 기공형성이 저하되어 수투과도가 떨어진다.

- [90] 세정조의 체류시간은 80초 이상이고, 바람직하게는 90초 이상이다. 상기 세정조의 체류단계는 응고조에서 상 전환이 미처 완료되지 못한 방사원액의 상 전환이 이루어지는 3차 상 전환 과정 및 내부응고제의 수세가 이루어지는 단계이다. 세정조 체류시간이 80초 미만이면 첨가제와 내부응고제의 수세가 완전하지 않아 잔류 유기용매가 남아있게 되는 문제점이 발생한다.

- [91] 따라서 응고조 및 세정조의 총 체류시간은 90초 이상이고, 바람직하게는 105초 이상이다. 총 체류시간이 길수록 상 전환과 세정에는 유리하지만 생산 공정 시간이 길어져 생산성이 낮아지기 때문에 적절한 수준에서 최적 조건을 선택하는 것이 바람직하다.

- [92] 구체적인 방사 공정 조건으로는 준비된 상기 방사원액과 내부응고액을 이중관형 노즐을 이용하여 방사시킴으로서 중공사가 토출되고, 에어갭(Air

Gap)에서 1차 상 전환이 이루어진다. 다음으로 응고조를 통과하며 2차 상 전환이 이루어진다. 이후 세정조에서 첨가제 및 잔류 유기용매를 제거한 후 권취조로 이송하여 권취됨으로서 방사 공정이 완료된다.

[93] 에어갭의 길이는 10 cm 이하, 바람직하게는 1 내지 5 cm가 되도록 한다.

에어갭이 10 cm를 초과하면, 대기 중 수증기와 방사원액(DOPE)내 유기용매의 1차 상 전환이 충분히 이루어져 기공도가 증가해 수투과도가 증가하나, 중공사 꼬임현상이 발생하거나, 단사가 일어나는 등 방사성이 저하될 수 있다. 반면, 에어갭이 없으면 방사성은 우수하나, 1차 상 전환이 이루어지지 않고 바로 2차 상 전환이 이루어지므로 기공도가 낮아져 수투과도가 감소하는 문제가 일어날 수 있다.

[94] 상 전환이란 방사원액(DOPE)내 유기용매, 친수화 첨가제가 빠져나오고, 그 빈자리를 외부 응고조의 비용매가 채워주어 기공이 형성되게 되는 원리인데 외부 응고조의 온도가 높을수록 상 전환 속도가 빨라져 상 전환이 빠르게 이루어져 스폰지 구조가 형성된다. 다만, 외부 응고조의 온도가 70 °C를 초과하여 과도하게 높은 경우에는 대기 중 습도가 과포화되어 단사가 일어나는 등 방사성이 저하되거나, 작업환경이 불량해질 수 있다. 반면, 외부 응고조의 온도가 30 °C 이하로 온도가 낮으면, 방사원액이 비용매에 닿는 외 표면만 상 전환이 이루어지고 내부의 유기용매와 첨가제가 빠져나오지 못하고 체류하다 한꺼번에 빠져나오게 되어 내부에 거대한 기공이 형성되어 핑거구조(finger-like)가 형성된다. 보다 구체적으로 상기 상 전환 속도에 따른 구조 형성 원리를 도 2에 나타내었다. 상기 도 2의 표에서와 같이 비용매의 투과속도는 응고조의 초순수가 방사원액 내부로 침투하는 속도를 뜻하고, 용매의 투과속도는 방사원액 내부의 용매가 응고조로 빠져나오는 속도를 뜻한다. 즉, 응고조의 초순수가 방사원액 내부로 빠르게 침투하여야 스폰지 구조가 형성이 될 수 있는데, 이것은 앞서 설명한 바와 같이 응고조의 온도가 높을수록 침투 속도가 증가하여 상 전환 속도 역시 증가하게 된 결과이다.

[95] 본 발명에서는 중공사의 형성에 있어서 스폰지 구조를 형성하고 핑거구조의 형성을 방지하기 위하여, 응고조와 세정조 수조를 물 또는 물과 유기용매 혼합물로 채운 후, 온도 30 내지 80 °C, 더욱 바람직하게는 50 내지 70 °C로 유지하는 것을 발명의 특징으로 한다.

[96]

[97] 폴리선펜계 중공사막의 구조

[98] 일반적으로 수처리용 중공사의 단면은 크게 핑거 구조와 스폰지 구조로 양분할 수 있다. 도 6은 핑거구조를 도시한 것으로서 이를 참고하면, 최외각층(skin layer)이 조밀한 구조로 형성이 되어 수투과도가 현저히 떨어지게 되는데, 이는 기공 형성이 이루어지지 않아 단면층에 잔류해 있던 용매가 고분자를 녹여 단면에 거대 기공이 형성이 되어 내압성이 약해지고, 외표면이 누수시 오염물이 그대로 투과되어 분리막으로서의 기능을 발휘하지 못하기 때문이다. 또한, 상기

스폰지 구조는 대칭막 구조와 비대칭막 구조로 나눌 수 있는데, 대칭막 구조는 외표면과 내표면의 기공 크기가 동일한 구조이며, 비대칭막 구조는 외표면과 내표면의 기공크기가 다른 구조로서 정의될 수 있다. 도 3은 스폰지 구조의 일 예로서 대칭막 구조를 도시한 것이다. 상기 비대칭막은 상기 대칭막에 비하여 유로 저항이 적어 수 투과 효율이 높은 장점을 가진다. 또한 단면 구조가 핑거 구조보다 컴팩트한 구조로 형성되어 내압성 및 내구성이 우수하다.

- [99] 본 발명의 발명자는 종래의 대칭 구조를 가지는 스폰지 구조의 단점을 개선하기 위하여, 상기에서 언급한 제조방법에 의하여 다음과 같은 구조적 특징으로 가지는 중공사막을 제조하였다. 보다 구체적으로 도 3 내지 도 5를 참고하면, 상기 도면은 본 발명의 중공사막을 나타낸 주사전자 현미경 사진으로서, 본 발명의 중공사막은 종래기술이 가지는 핑거구조(도 9)나 거대 기공(도 6)이 형성되지 않으며, 외표면에서 내표면으로 갈수록 기공크기가 커지고, 특히 내 표층 중에서도 최 외각의 얇은 층의 기공사이즈가 2 내지 200 μm 로서 매우 큰 구조적 특징을 가진다.
- [100] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[101]

발명의 실시를 위한 형태

[102] 실시예

[103] 실시예 1 내지 3

[104] 실시예 1

[105] 폴리이서설폰(Mw: 30,000~70,000) 20 중량%와 폴리비닐피롤리돈 6.2 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 23.4 중량%, 디메틸 아세트아미드 47.9 중량%, 리튬클로라이드 2.6 중량%를 용해하여 방사원액을 제조하였다. 디메틸 아세트아미드 90 중량%와, 초순수 10 중량%를 교반 용해하여 내부 응고액을 제조하였다. 상기 방사원액 및 내부응고액을 35 °C에서 100 rpm으로 24시간 교반시킨 후 -1 kgf의 진공 하에서 24시간 탈포하여 기포를 제거하였다. 방사 조건에 있어서는 방사원액의 온도는 35 °C, 내부응고액 온도는 60 °C로 유지하였으며, 외경 1300 μm , 내경 800 μm , 주입구멍 지름이 600 μm 인 이중관형 노즐로 방사원액, 내부응고액을 동시에 방사하였다. 상기 방사된 중공사를 연속적으로 2 cm의 에어갭을 통과시켜 70 °C 초순수가 담겨진 응고조와 세정조를 차례로 통과시킨 후 와인더에 권취하였다. 이때 응고조의 체류 시간은 20초, 세정조의 체류시간은 90초였다. 방사 종료 후 와인더에 권취된 중공사를 1 m 길이로 절단하여 60 °C의 초 순수가 담긴 수세 욕조에서 24시간 침지 후 80 °C 열풍건조기에서 24시간 건조하였다.

[106]

[107] 실시예 2

[108] 폴리이서설폰(BASF 6020) 22 중량%와 폴리비닐피롤리돈 6.2 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 23.4 중량%, 디메틸 아세트아미드 46.3 중량%, 리튬클로라이드 2.1 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[109]

[110] 실시예 3

[111] 응고조의 온도가 50 °C인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[112]

[113] **비교예 1 내지 9**

[114] 비교예 1

[115] 폴리이서설폰(Mw: 30,000~70,000) 16 중량%, 폴리비닐피롤리돈 7.5 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 13.5 중량%, 디메틸 아세트아미드 61.8 중량%, 리튬클로라이드 1.2 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[116]

[117] 비교예 2

[118] 폴리이서설폰(Mw: 30,000~70,000) 13.7 중량%, 폴리비닐피롤리돈 7.5 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 16.1 중량%, 디메틸 아세트아미드 62.1 중량%, 리튬클로라이드 0.6 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[119]

[120] 비교예 3

[121] 폴리이서설폰(Mw: 30,000~70,000) 22 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 16 중량%, 테트라하이드로퓨란 20 중량%, N-메틸-2-피롤리딘(NMP) 40 중량%, 리튬클로라이드 2 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[122]

[123] 비교예 4

[124] 폴리설폰(Mw: 30,000~60,000) 22 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 16 중량%, 테트라하이드로퓨란 20 중량%, NMP 40 중량%, 리튬클로라이드 2 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[125]

[126] 비교예 5

[127] 폴리설폰(Mw: 30,000~60,000) 16 중량%, 폴리비닐피롤리돈 7.5중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 13.5 중량%, 디메틸 아세트아미드 61.8 중량%, 리튬클로라이드

1.2 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[128]

[129] 비교예 6

[130] 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF: polyvinylidene fluoride, Mw: 300,000~500,000) 22 중량%, 폴리비닐피롤리돈 7 중량%, 폴리 에틸렌 글리콜 24 중량%, 셀룰로즈 아세테이트 3 중량%, 디메틸 아세트아미드 42 중량%, 및 리튬클로라이드 2 중량%를 용해하여 방사원액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[131]

[132] 비교예 7

[133] 응고조의 온도가 25 °C인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[134]

[135] 비교예 8

[136] 응고조 체류시간이 10초인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[137]

[138] 비교예 9

[139] 응고조 체류시간이 5초인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중공사 시편을 제조하였다.

[140]

[141] 물성 측정 방법

[142] 강도 : 인장 시험기 Instron 5564를 사용하여 온도 25 °C, 상대습도 50%의 분위기 중에서 초기 시료길이 100 mm, 크로스 헤드속도 200 mm/min의 조건하에서 측정하였다. 곡선 Grip을 사용하여 물리는 점의 손상을 최소화 하였다.

[143]

[144] 수투과도 : 단위 면적에 일정 압력을 가하여 통과된 초 순수의 양을 측정한다. 이때 초순수는 25 °C를 유지하고, 환경온도 25 °C, 상대습도 50%의 분위기 하에서 측정하였다.

[145] 수투과도 = 투과량(ℓ) / 막 면적(m^2) * 압력(kgf) * 시간(hr)

[146]

[147] 평균 기공 : PMI사의 비 수은식 모세관압 측정기 CF-1000 Porometer(AEL, USA)를 이용하여 ASTM F316-03 규정에 따라 하프 드라이법에 의하여 평균 기공을 측정하였다. 시험액은 퍼플루오로폴리에스테르(상품명:Galwick)을 이용하였다.

[148]

[149] 분획 성능(0.1 μm Bead 제거율) : 0.1 μm 지름 크기의 라텍스 비드(Latex Bead)를

초순수에 100 ppm으로 희석하여 1 kgf의 압력으로 일정시간 투과시킨 후 라텍스 비드의 농도를 측정하여 분획성능을 평가한다.

[150] 분획 성능(%) = (1 - 투과액 농도/ 원액농도) x 100

[151]

[152] 표 1

[Table 1]

구 분	방사 원액의 조성										방사 조건	
	(A)		(A1)	(B)			(C)				응고조 온도 (°C)	응고조 체류시간 (s)
	PES	PS	PVDF	DMAc	THF	NMP	PVP	PEG	CA	LiCl		
실시예 1	20			47.8			6.2	23.4		2.6	70	20
실시예 2	22			46.3			6.2	23.4		2.1	70	20
실시예 3	22			46.3			6.2	23.4		2.1	50	20
비교예 1	16			61.8			7.5	13.5		1.2	70	20
비교예 2	13.7			62.1			7.5	16.1		0.6	70	20
비교예 3	22				20	40		16		2	70	20
비교예 4		22			20	40		16		2	70	20
비교예 5		16		61.8			7.5	13.5		1.2	70	20
비교예 6			22	42			7	24	3	2	70	20
비교예 7	22			46.3			6.2	23.4		2.1	25	20
비교예 8	22			46.3			6.2	23.4		2.1	70	10
비교예 9	22			46.3			6.2	23.4		2.1	70	5

[153]

[154] 표 2

[Table 2]

구 분	강도 (gf/本)	수투과도 (l/m2*kgf/h)	평균기공 (μm)	0.1μm Bead 제거율 (%)
실시예 1	800	2000	0.1	99
실시예 2	850	2000	0.05	99
실시예 3	750	1200	0.05	99
비교예 1	350	2500	0.12	80
비교예 2	200	3000	0.15	80
비교예 3	600	50	0.01	99
비교예 4	500	50	0.01	99
비교예 5	300	2600	0.15	80
비교예 6	650	180	0.02	90
비교예 7	650	900	0.05	99
비교예 8	600	1200	0.05	99
비교예 9	550	800	0.05	99

[155]

- [156] 상기 물성 측정 결과로부터, 본 발명의 실시예 1 내지 3은 강도가 800 gf/本 이상이며, 동시에 수투과도는 $2,000 \text{ l/m}^2 \cdot \text{kgf} \cdot \text{h}$ 이상인 것을 알 수 있다. 통상적으로 폴리이서선폰의 함량을 증가시킬수록 강도는 높아지지만, 기공이 형성될 공간이 줄어들어 수투과도가 낮아지는데, 본 발명의 실시예 2에서는 850 gf/本の 강도를 유지하면서 실시예 1과 같은 2,000 LMH의 높은 수투과도를 나타내었다. 이는 비교예 8 및 9와 비교 시 체류시간을 길게 하고, 비교예 7보다 응고조 온도를 높게 하여 수득된 결과이다. 반면, 비교예 1 내지 5는 방사원액의 조성이 본 발명의 바람직한 함량 범위를 벗어난 것으로 수투과도가 저하되거나 강도가 현저히 저하된 것을 알 수 있으며, 비교예 6은 기초수지로서 폴리선폰계 수지 대신 종래의 중공사 제조에 사용하는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF: polyvinylidene fluoride, Mw: 300,000~500,000)를 적용한 것으로 수투과도가 현저히 저하된 것을 알 수 있다. 비교예 1 및 2는 폴리선폰계 수지의 함량이 본 발명의 바람직한 함량 범위보다 과소 투입되었고, 유기용매의 함량이 본 발명의 바람직한 함량 범위보다 과다 투입되어 강도 및 $0.1 \mu\text{m}$ 비드 제거율 저하된 것을 알 수 있다. 이는 폴리선폰계 수지 함량이 줄어들고 유기용매의 함량이 높아지면서 중공사내 기공빈도가 높아져 강도가 저하되었고, 또한 평균 기공크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상으로 커져 $0.1 \mu\text{m}$ 사이즈의 구형 비드 제거 능력이 저하되었기 때문이다.
- [157] 또한 비교예 3 및 4는 유기용매로 디메틸 아세트 아마이드(DMAc) 대신 테트라하이드로퓨란(THF)를 사용하여 수투과도가 현격히 저하된 것을 확인할 수 있다. 이는 DMAc보다 휘발성이 높은 유기용매 THF를 사용하여 유기용매와 비용매가 치환되는 상 전환 속도가 과도하게 빨라져 기공이 형성되기 전에 상 전환이 종료되어 외표면층이 치밀하게 형성이 되었기 때문이다.
- [158] 비교예 7은 응고조 온도가 낮으므로 인하여 수투과도 및 강도가 동시에 저하된 것을 알 수 있으며, 비교예 8 내지 9는 응고조의 체류시간이 짧아서 상 전환이 제대로 이루어지지 않으므로 인하여 기공형성이 불량하여 수투과도가 저하된 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

(A) 폴리설폰계 수지 20 내지 25 중량%;
 (B) 유기용매 40 내지 50 중량%; 및
 (C) 친수성 첨가제 30 내지 35 중량%를 포함하는 폴리설폰계 중공사막으로서, 상기 유기용매(B) 및 친수성 첨가제(C)가 50 내지 70 °C인 응고조에서 체류시간이 15초를 초과하여 비용매와 상전환을 이루어 기공을 형성하고, 외부 표면층에서 내부 표면층으로 갈수록 연속적으로 기공크기가 증대되는 비대칭 스폰지 구조이고, 외부 표면층과 내부 표면층의 기공크기의 비율이 1:10 내지 1:10000이며, 강도가 800 gf/本 이상이며, 수투과도가 2,000 $\ell/m^2 \cdot kgf \cdot h$ 이상인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 유기용매(B)는 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아마이드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 친수성 첨가제(C)는 폴리비닐피롤리돈, 폴리 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 메틸알콜, 글리세린, 셀룰로즈아세테이트, 폴리비닐알코올, 염화나트륨, 염화리튬, 폴리프로필렌글리콜, 피마자유, 염화아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막.

[청구항 4]

제1항 및 제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리설폰계 수지(A)는 폴리설폰 또는 폴리이서설폰인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막.

[청구항 5]

폴리설폰계 수지(A) 20 내지 25 중량%, 유기용매(B) 40 내지 50 중량%, 및 친수성 첨가제(C) 30 내지 35 중량%를 포함하는 방사원액을 준비하는 단계; 내부응고액을 준비하는 단계; 상기 방사원액 및 내부응고액을 이중노즐을 통하여 방사하는 단계; 상기 유기용매(B) 및 상기 친수성 첨가제(C)가 응고조 및 세정조에서 비용매와 상전환을 이루어 기공을 형성하는 단계; 및 권취단계를 포함하고, 상기 응고조 및 세정조에서 총 체류시간이 90초를 초과하고, 상기 응고조에서 체류시간은 15초를 초과하며, 상기 응고조 온도가 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는 산업용

- 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 6] 제6항에 있어서 상기 방사원액의 온도는 30 내지 40 °C, 상기 내부응고액의 온도는 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서 상기 폴리설펜계 수지(A)는 폴리설펜 또는 폴리이서설펜인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 유기용매(B)는 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아마이드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설펜사이드(Dimethylsulfoxide), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 친수성 첨가제(C)는 폴리비닐피롤리돈, 폴리 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 메틸알콜, 글리세린, 셀룰로즈아세테이트, 폴리비닐알코올, 염화나트륨, 염화리튬, 폴리프로필렌글리콜, 피마자유, 염화아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 방사원액 준비단계는 상기 방사원액을 배합 온도 20 내지 40 °C, 교반 속도 80 내지 120 rpm로 12 내지 24시간 용해한 후, -5 내지 1 kgf의 진공압력 하에서 12 내지 24시간 탈포하여 방사원액(DOPE)내의 기포를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 11] 제6항에 있어서, 상기 내부응고액 준비단계는 비용매인 물에 용매인 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아마이드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설펜사이드(Dimethylsulfoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 배합되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 12] 제6항에 있어서, 상기 비용매는 5 내지 25 중량%, 상기 유기용매는 75 내지 95 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 13] 제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 내부 응고액의 배합 온도는 50 내지 70 °C, 교반속도는 80 내지 120 rpm으로 12 내지 24시간

혼합한 후, -5 내지 -1 kgf의 진공 하에서 6 내지 12시간 탈포하여 내부응고액의 기포를 제거하는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막의 제조방법.

[청구항 14]

제6항에 있어서, 상기 방사단계 및 기공을 형성하는 단계에서 사용하는 방사 설비는 방사원액(Dope) 및 내부응고액(Core) 제조 탱크, 노즐, 노즐 거치대, 1차 응고조, 세정조, 권취조, 및 방사 종료 후 시편(sample)의 잔류 용매를 제거하는 수세조로 구성되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막의 제조방법.

[청구항 15]

제17항에 있어서, 상기 세정조 온도가 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막의 제조방법.

청구범위 보정서

국제사무국 접수일: 2012 년 10 월 8 일 (08.10.2012)

- [청구항 1] (A) 폴리설펜계 수지 20 내지 25 중량%;
 (B) 유기용매 40 내지 50 중량%; 및
 (C) 친수성 첨가제 30 내지 35 중량%를 포함하는 폴리설펜계 중공사막으로서, 상기 유기용매(B) 및 친수성 첨가제(C)가 50 내지 70 °C인 응고조에서 체류시간이 15초를 초과하여 비용매와 상전환을 이루어 기공을 형성하고, 외부 표면층에서 내부 표면층으로 갈수록 연속적으로 기공크기가 증대되는 비대칭 스폰지 구조이고, 외부 표면층과 내부 표면층의 기공크기의 비율이 1:10 내지 1:10000이며, 강도가 800 gf/本 이상이며, 수투과도가 $2,000 \text{ l / m}^2 \cdot \text{kgf} \cdot \text{h}$ 이상인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 유기용매(B)는 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아미드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설펜사이드(Dimethylsulfoxide), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 친수성 첨가제(C)는 폴리비닐피롤리돈, 폴리 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 메틸알콜, 글리세린, 셀룰로즈아세테이트, 폴리비닐알코올, 염화나트륨, 염화리튬, 폴리프로필렌글리콜, 피마자유, 염화아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리설펜계 수지(A)는 폴리설펜 또는 폴리이서설펜인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막.
- [청구항 5] 폴리설펜계 수지(A) 20 내지 25 중량%, 유기용매(B) 40 내지 50 중량%, 및 친수성 첨가제(C) 30 내지 35 중량%를 포함하는 방사원액을 준비하는 단계; 내부응고액을 준비하는 단계; 상기 방사원액 및 내부응고액을 이중노즐을 통하여 방사하는 단계; 상기 유기용매(B) 및 상기 친수성 첨가제(C)가 응고조 및 세정조에서 비용매와 상전환을 이루어 기공을 형성하는 단계; 및 권취단계를 포함하고, 상기 응고조 및 세정조에서 총 체류시간이 90초를 초과하고, 상기 응고조에서 체류시간은 15초를 초과하며, 상기 응고조 온도가 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는

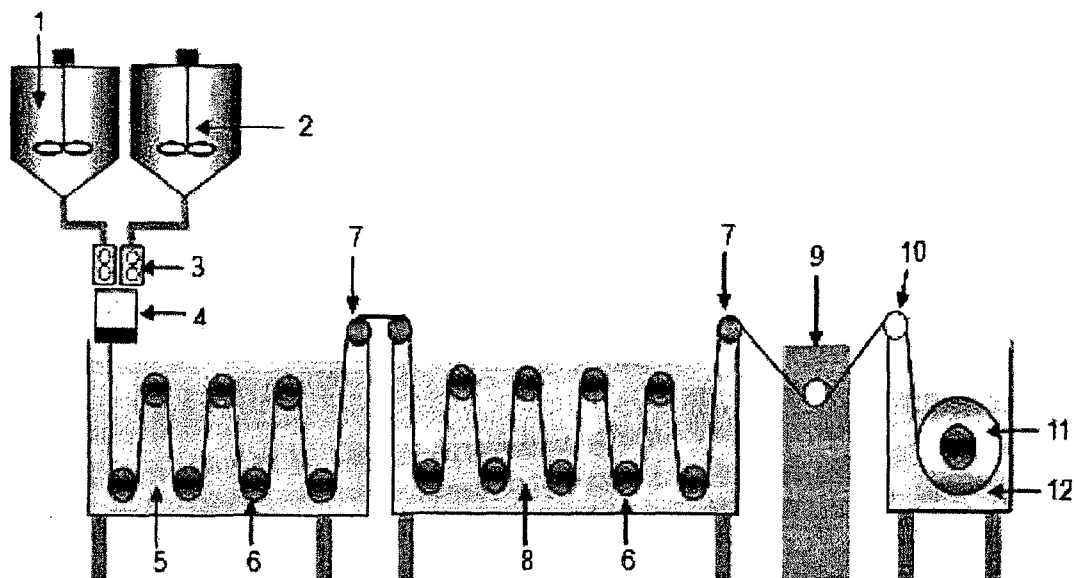
- 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 방사원액의 온도는 30 내지 40 °C, 상기 내부응고액의 온도는 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 폴리설펜계 수지(A)는 폴리설펜 또는 폴리에터설펜인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 유기용매(B)는 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아마이드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설펜사이드(Dimethylsulfoxide), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서, 상기 친수성 첨가제(C)는 폴리비닐피롤리돈, 폴리 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 메틸알콜, 글리세린, 셀룰로즈아세테이트, 폴리비닐알코올, 염화나트륨, 염화리튬, 폴리프로필렌글리콜, 피마자유, 염화아연, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 10] 제5항에 있어서, 상기 방사원액 준비단계는 상기 방사원액을 배합온도 20 내지 40 °C, 교반 속도 80 내지 120 rpm으로 12 내지 24시간 용해한 후, -5 내지 1 kgf의 진공압력 하에서 12 내지 24시간 탈포하여 방사원액(DOPE) 내의 기포를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 11] 제5항에 있어서, 상기 내부응고액 준비단계는 비용매인 물에 용매인 디메틸 아세트 아마이드(dimethylacetamide, DMAc), 디메틸 포름 아마이드(DMF), 클로로포름(chloroform), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸설펜사이드(Dimethylsulfoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 배합되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 12] 제5항에 있어서, 상기 비용매는 5 내지 25 중량%, 상기 유기용매는 75 내지 95 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설펜계 중공사막의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 내부 응고액의 배합 온도는 50 내지 70 °C, 교반속도는 80 내지 120 rpm으로 12 내지 24시간

혼합한 후, -5 내지 -1 kgf의 진공 하에서 6 내지 12시간 탈포하여 내부응고액의 기포를 제거하는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막의 제조방법.

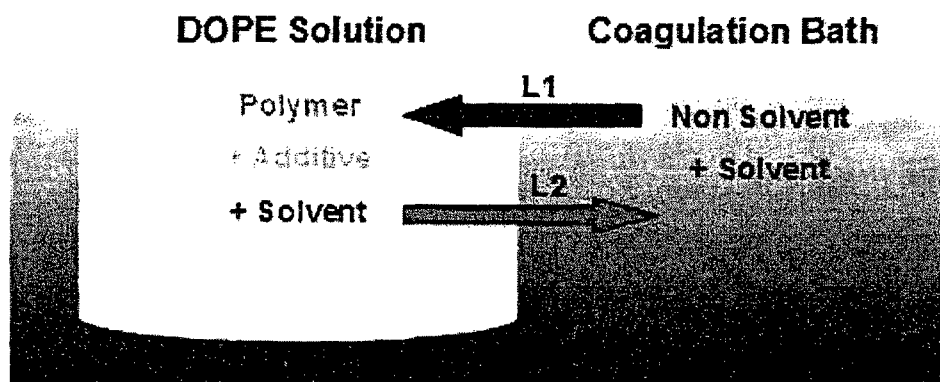
[청구항 14] 제5항에 있어서, 상기 방사단계 및 기공을 형성하는 단계에서 사용하는 방사 설비는 방사원액(Dope) 및 내부응고액(Core) 제조 탱크, 노즐, 노즐 거치대, 1차 응고조, 세정조, 권취조, 및 방사 종료 후 시편(sample)의 잔류 용매를 제거하는 수세조로 구성되는 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막의 제조방법.

[청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 세정조 온도가 50 내지 70 °C인 것을 특징으로 하는 산업용 폴리설폰계 중공사막의 제조방법.

[Fig. 1]



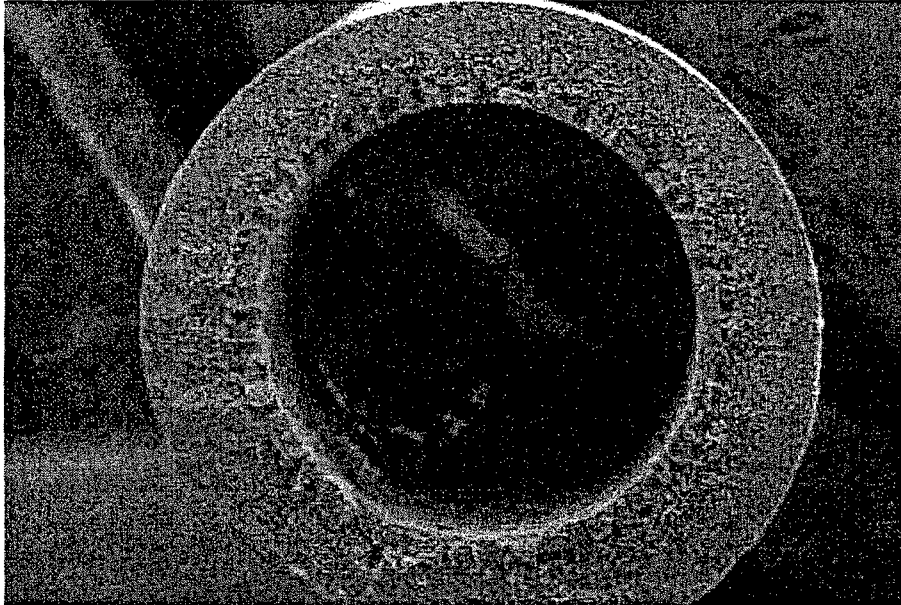
[Fig. 2]



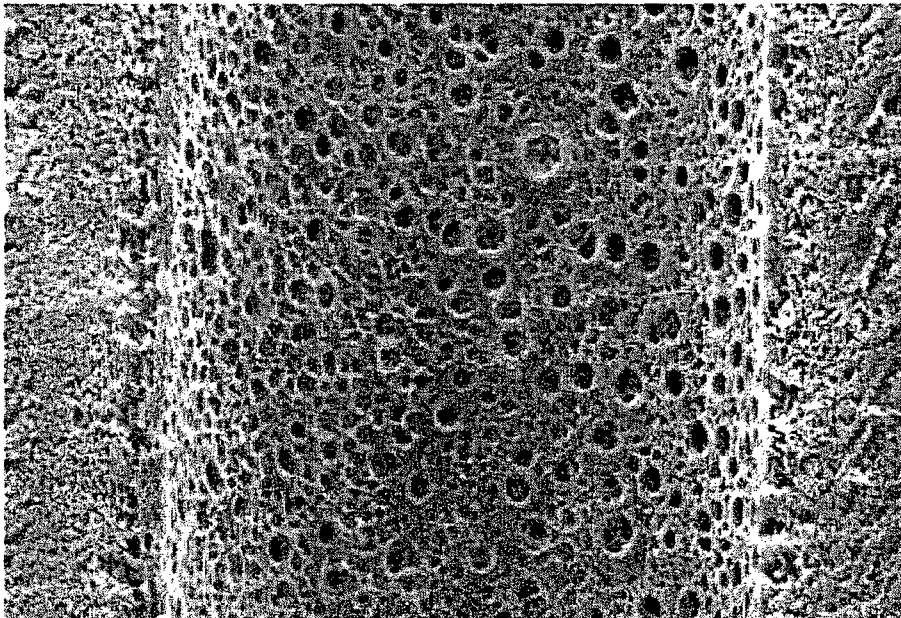
$$R = L2 / L1$$

- L1 : Non Solvent 투과속도
- L2 : Solvent 투과 속도
- $R \gg 1$: Sponge Type
- $R > 1$: Finger Type

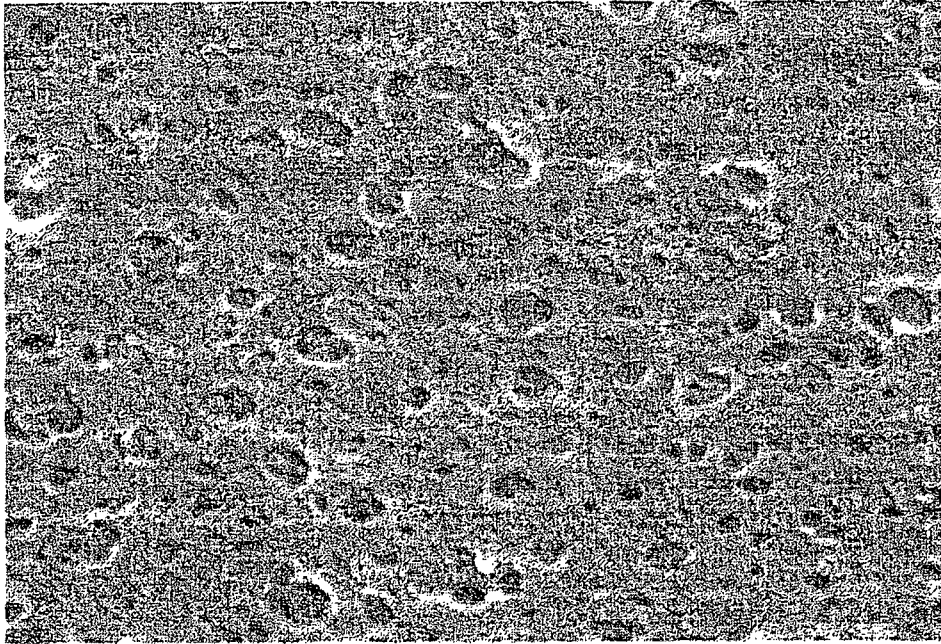
[Fig. 3]



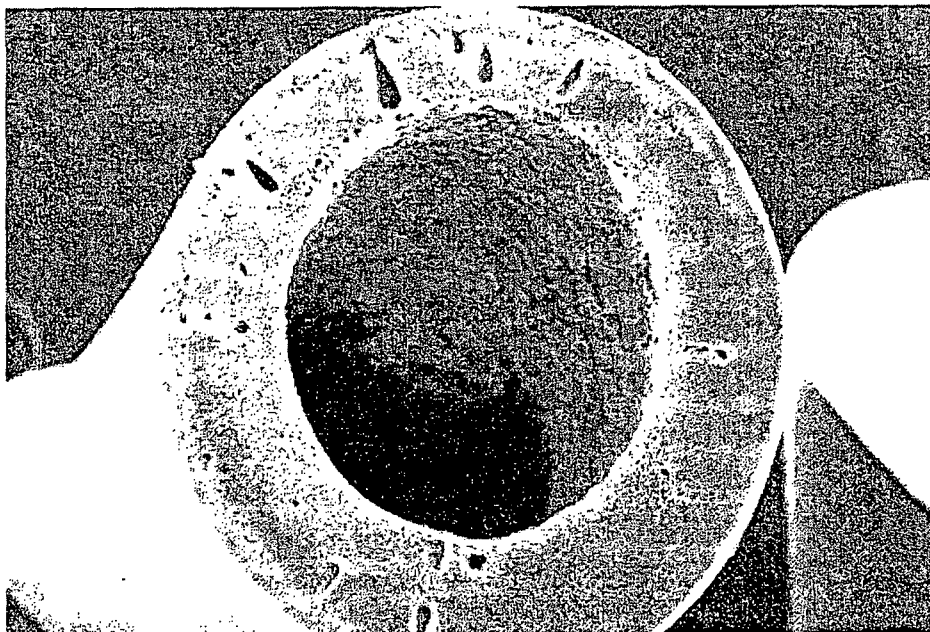
[Fig. 4]



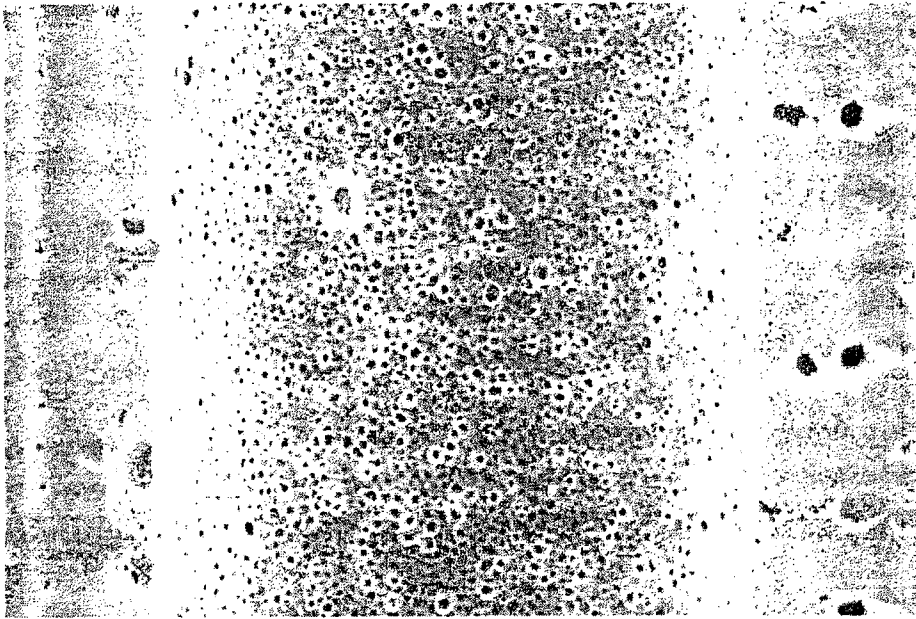
[Fig. 5]



[Fig. 6]



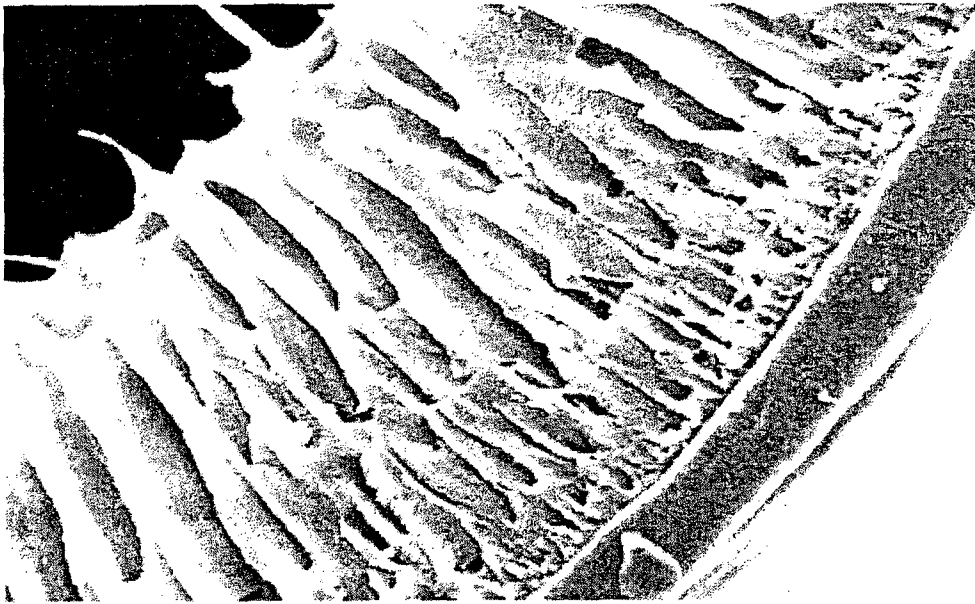
[Fig. 7]



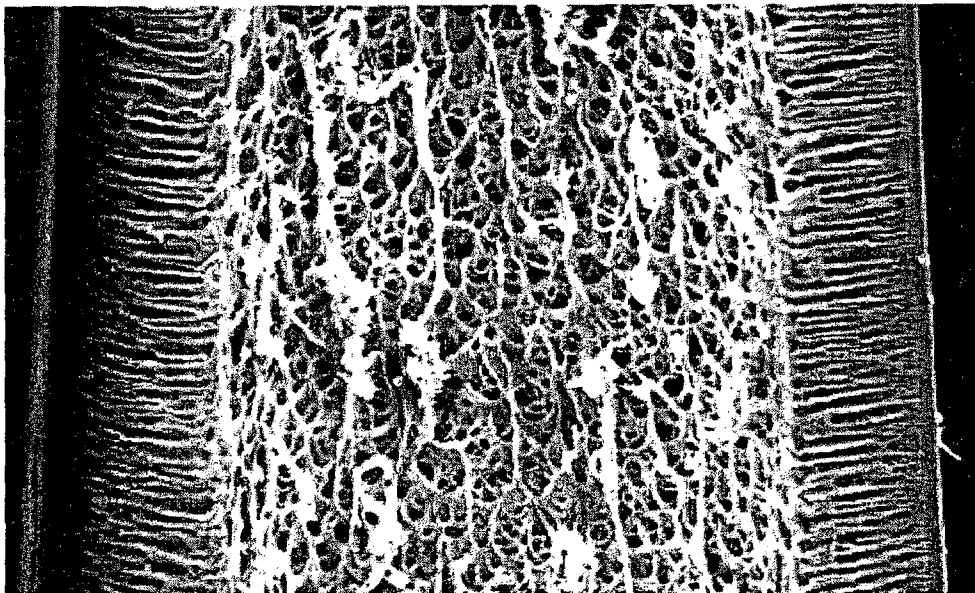
[Fig. 8]



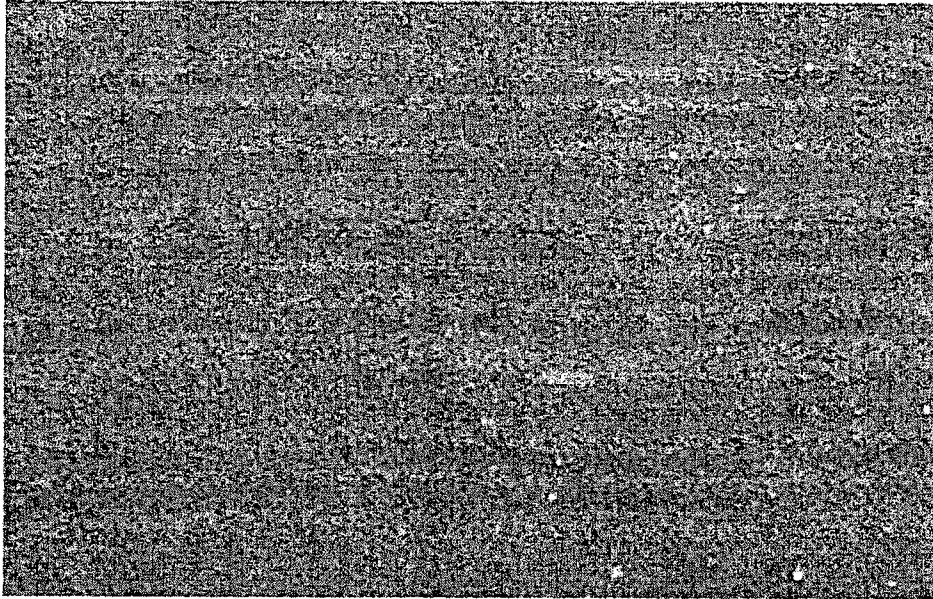
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/000789**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 71/68(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 71/68; B01D 69/08; B01D 61/44; B01D 67/00; B01D 71/06; B01D 71/44; C08K 5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hollow fiber membrane, asymmetry, polysulfone, sponge, pore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0009308 A (MEMBRANA GMBH) 22 January 2009 See abstract, paragraph [0047], claims 1-26	1-15
A	KR 10-2009-0072321 A (PARA CO., LTD.) 02 July 2009 See abstract, paragraphs [0013]-[0020], claims 1-11, figure 4	1-15
A	JP 2001-038171 A (TOYOBO CO LTD) 13 February 2001 See abstract, paragraphs [0008]-[0022], claims 1-5	1-15
A	JP 2004-525755 A (AMERSHAM BIOSCIENCES MEMBRANE SEPERATIONS CORP.) 26 August 2004 See abstract, claims 1-35, figure 1	1-15
A	US 6486240 B1 (WON; JONG OK et al.) 26 November 2002 See abstract, claims 1-3	1-15
A	KR 10-1007956 B1 (GAMBRO LUNDIA AB) 14 January 2011 See abstract, claims 1-19	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 SEPTEMBER 2012 (21.09.2012)

Date of mailing of the international search report

24 SEPTEMBER 2012 (24.09.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/000789

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0009308 A	22.01.2009	CN 101484234 A EP 2024068 A1 EP 2024068 B1 JP 2009-536090 A US 2010-0224553 A1 WO 2007-128488 A1	15.07.2009 18.02.2009 18.01.2012 08.10.2009 09.09.2010 15.11.2007
KR 10-2009-0072321 A	02.07.2009	NONE	
JP 2001-038171 A	13.02.2001	NONE	
JP 2004-525755 A	26.08.2004	CA 2434940 A1 EP 1359995 A1 EP 1359995 A4 JP 2004-525755 T WO 02-058828 A1	01.08.2002 12.11.2003 07.04.2004 26.08.2004 01.08.2002
US 6486240 B1	26.11.2002	KR 10-0291632 B1 KR 20000027446 A	07.08.2001 15.05.2000
KR 10-1007956 B1	14.01.2011	AU 2003-291586 A1 AU 2003-291586 B2 CA 2506229 A1 CA 2506229 C EP 1578521 A1 EP 1578521 B1 JP 04-417849 B2 JP 2006-510483 A US 2006-0234582 A1 WO 2004-056459 A1	14.07.2004 13.11.2008 08.07.2004 02.08.2011 28.09.2005 25.08.2010 04.12.2009 30.03.2006 19.10.2006 08.07.2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>B01D 71/68(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 71/68; B01D 69/08; B01D 61/44; B01D 67/00; B01D 71/06; B01D 71/44; C08K 5/34 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 중공사막, 비대칭, 폴리설편, 스펀지, 기공		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0009308 A (멤브라나 게임베하) 2009.01.22 요약서, 식별번호 [0047], 청구항 1-26항 참조	1-15
A	KR 10-2009-0072321 A (주식회사 파라) 2009.07.02 요약서, 식별번호 [0013]-[0020], 청구항 1-11, 도면 4 참조	1-15
A	JP 2001-038171 A (TOYOBO CO LTD) 2001.02.13 요약서, 식별번호 [0008]-[0022], 청구항 1-5항 참조	1-15
A	JP 2004-525755 A (Amersham Biosciences Membrane Separations Corp.) 2004.08.26 요약서, 청구항 1-35, 도면 1 참조	1-15
A	US 6486240 B1 (WON; JONG OK 외 4명) 2002.11.26 요약서, 청구항 1-3항 참조	1-15
A	KR 10-1007956 B1 (감브로 룬디아 아베) 2011.01.14 요약서, 청구항 1-19항 참조	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 09월 21일 (21.09.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 09월 24일 (24.09.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 박수진 전화번호 82-42-481-8712

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0009308 A	2009.01.22	CN 101484234 A EP 2024068 A1 EP 2024068 B1 JP 2009-536090 A US 2010-0224553 A1 WO 2007-128488 A1	2009.07.15 2009.02.18 2012.01.18 2009.10.08 2010.09.09 2007.11.15
KR 10-2009-0072321 A	2009.07.02	없음	
JP 2001-038171 A	2001.02.13	없음	
JP 2004-525755 A	2004.08.26	CA 2434940 A1 EP 1359995 A1 EP 1359995 A4 JP 2004-525755 T WO 02-058828 A1	2002.08.01 2003.11.12 2004.04.07 2004.08.26 2002.08.01
US 6486240 B1	2002.11.26	KR 10-0291632 B1 KR 20000027446 A	2001.08.07 2000.05.15
KR 10-1007956 B1	2011.01.14	AU 2003-291586 A1 AU 2003-291586 B2 CA 2506229 A1 CA 2506229 C EP 1578521 A1 EP 1578521 B1 JP 04-417849 B2 JP 2006-510483 A US 2006-0234582 A1 WO 2004-056459 A1	2004.07.14 2008.11.13 2004.07.08 2011.08.02 2005.09.28 2010.08.25 2009.12.04 2006.03.30 2006.10.19 2004.07.08