



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0041002  
(43) 공개일자 2015년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)  
B01D 71/28 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01)  
B01D 71/68 (2006.01) B01D 71/80 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01D 67/0011 (2013.01)  
B01D 67/0013 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7005434  
(22) 출원일자(국제) 2013년07월05일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2015년03월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/001984  
(87) 국제공개번호 WO 2014/023379  
국제공개일자 2014년02월13일  
(30) 우선권주장  
12179792.2 2012년08월09일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
헬름홀츠-첸트룸 게스트하르트 첸트룸 피어 마테  
리알-운드 퀴스텐포르슈 게엠베하  
독일 게스트하르트 막스-플랑크-슈트라세 (우:21502)  
(72) 발명자  
아베츠 볼커  
독일 21335 뤼네부르크 게오르크-괴니히-스트라세 7  
클로트 줄리아나  
독일 22117 함부르크 카스파-시머스-스티그 12  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인신성

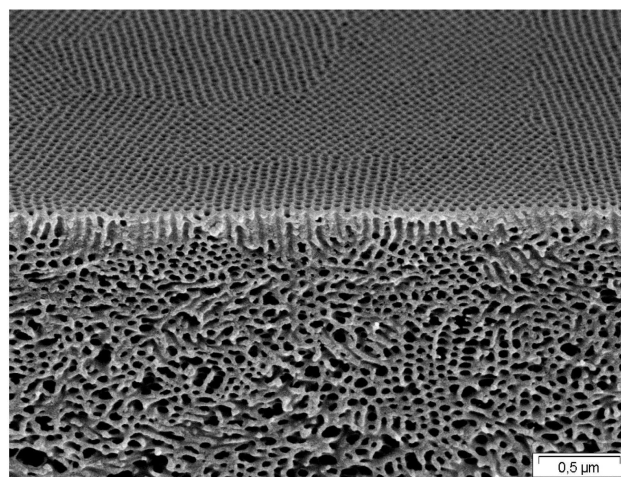
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이소포르스, 분리-활성 층을 갖는 막 및 막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이소포르스, 활성 분리 층을 갖는 폴리머 막, 특히 한외여과 막 또는 나노여과 막의 제조방법, 및 본 발명에 따라 제조되거나 또는 제조가능한 폴리머 막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 하기 단계: - 적어도 2개의 상이한 폴리머 블록을 갖는 적어도 하나의 양친매성 블록 코폴리머 및 적어도 하나의 탄수화물이 용해된, 적어도 하나의 용매를 갖는 캐스팅 용액을 제조하는 단계, - 캐스팅 용액을 펼쳐서 필름을 형성하는 단계, - 대기 시간 동안 적어도 하나의 용매의 표면 근처 부분이 증발되도록 하는 단계, 및 - 블록 코폴리머에 대한 적어도 하나의 비용매를 포함하는 침전욕에 상기 필름을 침지시킴으로써 막을 침전시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*B01D 69/02* (2013.01)

*B01D 71/28* (2013.01)

*B01D 71/62* (2013.01)

*B01D 71/68* (2013.01)

*B01D 71/80* (2013.01)

*B01D 2325/02* (2013.01)

*B01D 2325/021* (2013.01)

(72) 발명자

**필리츠 엠 볼칸**

독일 22763 함부르크 롤란트우르트 3

**부르 크리스티안**

독일 20253 함부르크 게르트너스트라쎄 112

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- 적어도 2개의 상이한 폴리머 블록을 갖는 적어도 하나의 양친매성 블록 코폴리머 및 적어도 하나의 탄수화물이 용해된, 적어도 하나의 용매를 갖는 캐스팅 용액(casting solution)을 제조하는 단계,
  - 캐스팅 용액을 펼쳐서 필름을 형성하는 단계,
  - 대기 시간 동안 적어도 하나의 용매의 표면 근처 부분이 증발되도록 하는 단계, 및
  - 블록 코폴리머에 대한 적어도 하나의 비용매(non-solvent)를 포함하는 침전욕에 상기 필름을 침지시킴으로써 막을 침전시키는 단계
- 에 의하여, 이소포러스(isoporous), 분리-활성 층(separation-active layer)을 갖는 폴리머 막, 특히 한의 여과막 또는 나노 여과막을 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄수화물이 사카로오스, D(+) 글루코오스(=포도당), D(-) 프럭토오스(=과당) 및/또는 시클로덱스트린, 특히  $\alpha$ -시클로덱스트린인 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 적어도 하나의 블록 코폴리머는 배열 A-B, A-B-A 또는 A-B-C를 갖는, 서로 상이한 2 또는 3개의 폴리머 블록 A, B 및 아마도 C를 포함하며, 폴리머 블록의 각각은 폴리스티렌, 폴리-4-비닐피리딘, 폴리-2-비닐피리딘, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(에틸렌-stat-부틸렌), 폴리(에틸렌-alt-프로필렌), 폴리실록산, 폴리알킬렌옥사이드, 폴리- $\epsilon$ -카프로락톤, 폴리락티드, 폴리알킬메타크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리알킬아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 또는 폴리-N-알킬아크릴아미드, 폴리설펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리트리아졸, 폴리비닐이미다졸, 폴리테트라졸, 폴리에틸렌디아민, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리옥사디아졸, 폴리비닐설폰산, 폴리비닐포스폰산 또는 4급 아민기를 갖는 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 블록 코폴리머 및 폴리머 블록은 특히 1.5 미만, 특히 1.2 미만의 낮은 다분산성(polydispersity)을 가지며, 및/또는 양친매성 블록 코폴리머의 적어도 2개의 폴리머 블록의 폴리머 길이는, 용매 중의 자가-조직화(self-organization)에 의해 용매에서 구형 또는 원통형 미셀(micelle) 구조가 형성되도록 서로 상대적으로 선택되며, 특히 길이 비는 약 2:1 내지 10:1, 특히 약 3:1 내지 약 6:1인 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 블록 코폴리머는 100 kDa 내지 600 kDa, 특히 130 kDa 내지 250 kDa의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 호모폴리머 및/또는 코폴리머가 용액에 용해되며, 호모폴리머 및/또는 코폴리머는 동등한 또는 상이한 폴리머 길이를 갖는 양친매성 블록 코폴리머의 폴리머 블록에 해당하는 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

몇몇 용매가 이용되며, 상기 블록 코폴리머의 폴리머 블록은 상이한 용매에 상이한 정도로 용해될 수 있으며, 용매는 상이한 정도로 휘발성이며, 특히 디메틸포름아미드, 및/또는 디메틸아세트아미드, 및/또는 N-메틸피롤리돈, 및/또는 디메실폭사이드, 및/또는 테트라하이드로퓨란 및/또는 디옥산, 또는 이들 용매의 2 이상의 혼합물이 용매로 이용되는 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머의 중량 퍼센티지는 용액의, 10 중량% 내지 40 중량%, 특히 15 중량% 내지 25 중량%이며, 및/또는 상기 탄수화물의 중량 퍼센티지는 용액의, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 2 중량%인 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 대기 시간은 바람직하게 5 초 내지 60 초, 특히 25 초 미만, 특히 15 초 이하인 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

물 및/또는 메탄올 및/또는 에탄올 및/또는 아세톤이 침전욕으로 이용되는 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캐스팅 용액은 담체 재료 상에, 특히 부직포 플리스 재료(nonwoven fleece material) 상에 캐스팅되는 것을 특징으로 하는

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소화물은 막을 침전시킨 후에 씻어내어지는 것을 특징으로 하는

방법.

#### 청구항 13

특히 최소 기공 직경에 대한 최대 기공 직경의 비가 3 미만인, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 제조되거나 또는 제조가능한, 이소포러스, 분리-활성 층을 갖는 폴리머 막, 한외 여과막 또는 나노 여과막.

#### 청구항 14

제13항에 따른 폴리머 막을 갖는, 여과 모듈, 특히 한외여과 모듈 또는 나노여과 모듈.

#### 청구항 15

물 또는 생물학적 거대분자 또는 활성 성분을 정제하기 위한, 제13항에 따른 폴리머 막 또는 제14항에 따른 여과 모듈의 용도.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 이소포러스(isoporous), 분리-활성 층(separation-active layer)을 갖는 폴리머 막, 특히 한외 여과막(ultrafiltration membrane) 또는 나노 여과막(nanofiltration membrane)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002]

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되거나 또는 제조가능한 폴리머 막, 여과 모듈, 특히 한외 여과 모듈 또는 나노 여과 모듈, 및 본 발명에 따른 폴리머 막 또는 여과 모듈의 용도에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003]

오늘날, 소위 상 반전(phase inversion) 공정에 따라 제조되는 막은 대부분 한외 여과에 이용된다. 이러한 막들은 기공 크기 분포에 있어서 대략 큰 분산을 갖는다. S. Nunes, K.-V. Peinemann (ed.): Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, Weinheim 2006, pages 23-32 참조. 그러한 막들은 오염(fouling)되기 쉽고, 광범위한 기공 크기 분포에 기인하여 물질 혼합물의 정확한 분리가 가능하지 않다. 오염은, 막을 통과하는 액체의 큰 부분이 먼저 큰 기공을 통과하기 때문에 일어나는 큰 기공의 급속한 차단으로 이해된다. 따라서, 이소포러스(isoporous) 막, 즉 기공 크기 분포의 분산(variance)이 작은 막을 제조하기 위한

시도가 있어왔다.

- [0004] 본 출원인에 의한 독일특허 제10 2006 045 282호에, 이소포러스 분리-활성 표면(isoporous separation-active surfaces)을 갖는 폴리머 막이 제조될 수 있는 방법이 개시된다. 이를 위하여, 양친매성 블록 코폴리머를 일 이상의 용매를 갖는 캐스팅 용액(casting solution)에 용해시키고, 펼쳐서 필름으로 만들고, 필름을 침전욕(precipitation bath)에 침지시킨다.
- [0005] 이 방법은 양친매성 블록 코폴리머의 폴리머 블록이 서로 혼헝될 수 없다는 사실을 이용한다. 캐스팅 용액에서, 블록 코폴리머는 미셀 형태(micelle morphology)를 형성하지 않거나, 또는 약한 미셀 형태만을 형성한다. 마이크로상 분리(microphase separation)는 필름 형성 후 침전욕에의 침지 전에, 용매 또는 개별적으로 용매 혼합물의 증발 때 시작된다.
- [0006] 이 필름을 침전욕에 침지시킴으로써, 용매의 나머지를 치환하고, 공지된 상반전 공정이 일어나, 공지된 스펀지-유사 구조(sponge-like structure)를 야기한다. 일부 경우, 이전에 추정된 표면에 근접한 층의 마이크로상-분리된 이소포러스 구조는 침전욕에 침지됨에도 불구하고 유지된다. 이어서, 이 층은 스펀지-유사 구조로 직접적으로 전이된다. 추가적인 설명은 그 개시 내용이 전체가 참조로 본 출원에 통합되는 DE 10 2006 045 282 A1에 포함되어 있다.
- [0007] 수득된 일체형 비대칭 구조(integral asymmetric structure)는 2개의 상이한 열역학 공정의 조합에 기인한다. 이 방법은 마이크로상 분리에 의해 용매에서 분리되는 상이한 폴리머 성분을 갖는 블록 코폴리머에 대하여 수행될 수 있다. 예를 들면, DE 10 2006 045 282 A1에서, 블록 코폴리머의 일체형 비대칭 구조가 PS-b-P4VP (폴리스티렌-b-폴리-4-비닐피리딘)에 기초하는 막의 예를 참조하여 개시된다. 유사한 결과가 화학적으로 상당히 상이한 PS-b-P2VP (폴리스티렌-b-폴리-2-비닐피리딘) 및 PS-b-PEO (폴리스티렌-b-폴리에틸렌 옥사이드)에 의해 얻어졌다. PS-b-P2VP에 의해 얻어진 결과는 A. Jung et al. (2012), "Structure Formation of Integral Asymmetric Composite Membranes of Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) on a Nonwoven", Macromol. Mater. Eng., doi: 10.1002/mame.201100359에 발표되었다. PS-b-PEO에 의해 얻어진 결과는 본 출원인에 의한 독일특허출원 제 10 2012 207 338.8 호에 개시되어 있다.
- [0008] 이 기술적 교시는 Peinemann et al.에 의한 국제특허출원 WO 2011/098851 A1 에서 더 발전되었으며, 상기 문헌의 개시 내용은 참조로 본 출원에 완전히 통합된다. 이 출원은 블록 코폴리머의 폴리머 블록의 적어도 하나와 착체를 형성하는 금속염을 캐스팅 용액에 첨가하는 것을 제안한다. 금속염은 강한 착화제, 즉 구리, 코발트, 니켈, 철과 같은 전이금속이다. 첨가된 아세트산구리를 갖는 폴리스티렌 (PS) 및 폴리-4-비닐피리딘 (P4VP)으로 이루어진 코폴리머가 예로 인용된다.
- [0009] 폴리스티렌은 매트릭스 형성제로 기능하며, P4VP는 침전된 막에 기공을 형성한다. 구리는 블록 코폴리머의 친수성 성분인 P4VP의 피리딘 기와 착체를 형성한다. 용매 제거 및 상 반전 공정 중에, 착체는 표면의 기공 구조를 안정화시킨다.
- [0010] 전이금속 착체는 비교적 강하고, 씻어내기 어려우므로, 시간 경과에 따라 생물학적으로 해로운 전이금속 이온이 사용된 막에서 씻어내어지며, 이는 막을 생물학적 적용, 특히 건강 관련 적용에 있어서 쓸모없게 만든다.

## 발명의 내용

- [0011] 본 발명의 목적은 생물학적 적용이 산업적 규모로 안전하게 수행될 수 있는, 폴리머 막의 제조 방법 및 해당 폴리머 막을 제공하는 것이다. 몇몇 경우 기공 크기에 대한 제어성도 바람직하다.
- [0012] 본 발명의 근원적인 목적은
- [0013] - 적어도 2개의 상이한 폴리머 블록을 갖는 적어도 하나의 양친매성 블록 코폴리머 및 적어도 하나의 탄수화물이 용해된, 적어도 하나의 용매를 갖는 캐스팅 용액(casting solution)을 제조하는 단계,
- [0014] - 캐스팅 용액을 펼쳐서(spreading out) 필름을 형성하는 단계,
- [0015] - 대기 시간 동안 적어도 하나의 용매의 표면 근처 부분(near-surface part)이 증발되도록 하는 단계, 및
- [0016] - 블록 코폴리머에 대한 적어도 하나의 비용매(non-solvent)를 포함하는 침전욕(precipitation bath)에 상기 필름을 침지시킴으로써 막을 침전시키는 단계

- [0017] 에 의하여, 이소포러스 분리-활성 층(isoporous separation-active layer)을 갖는 폴리머 막, 특히 한외 여과 막 또는 나노 여과막을 제조하는 방법에 의해 이루어진다.
- [0018] WO 2011/098851 A1에 개시된 방법과 달리, 탄수화물 및 비착체-형성 금속염(not complex-forming metal salts)이 캐스팅 용액에 첨가된다. 이러한 물질들은 전이금속 및 그 염에 비해 좀더 생물학적 적합성을 갖는다. 본 발명에 따른 방법에 이용되는 경우, 탄수화물은 침전욕에의 침지에 의한 상 반전 중에 이소포러스, 분리-활성 표면의 큰 안정화를 나타낸다.
- [0019] 상 분리 중 탄수화물의 지지 효과는 탄수화물이 블록 코폴리머의 친수성 블록과 수소 가교 결합을 형성할 수 있다는 사실에 기인한다. 폴리머 용액의 점도는 수소 가교에 의해 크게 증가되어, 용액 중 블록 코폴리머의 낮은 농도는 이소포러스 분리-활성 층을 갖는 본 발명에 따른 구조를 형성하는데 충분하다.
- [0020] 막 구조를 향상시키기 위하여 탄수화물을 이용함으로써, 그 이용 중 막에 의한 독성 금속 이온의 이후 연속적 방출 문제가 해결된다. 탄수화물은 비독성이므로, 의학적 또는 개별적으로 생물적으로 관련 있는 공정에 있어서 막의 이용은 무해하다.
- [0021] 블록 코폴리머 용액에 탄수화물을 첨가함으로써 그 점도가 증가되어 다공성 담체(porous carrier)로 상기 용액이 침투되는 것이 감소한다. 따라서, 캐스팅 용액은 쉽게 서포트 플리스(support fleece)로 도입되지 못할 수 있다. 또한, 이에 의하여 캐스팅 용액 중의 블록 코폴리머의 낮은 농도로도 작용이 가능해져, 상대적으로 값비싼 블록 코폴리머 재료를 절약할 수 있다. 또한, 본 발명은 값비싼 전이금속염을 보다 많이 경제적인 탄수화물로 대체한다. 제조된 막을 세정하는 것은 문제가 없다. 막 제조 중에 생성된 폐수는 중금속으로 오염되어 있지 않다.
- [0022] 또한, 본 발명에 따라 제조된 일부 막은 조절 가능한 기공 크기를 나타낸다. 따라서, 기공을 통하여 흐르는 용액의 pH를 변화시킴으로써, 막을 통한 물의 흐름이 넓은 범위에 걸쳐 조절될 수 있다. pH에 의한 제어는 기공-형성 폴리머 블록이 pH 변화에 따라 반응할 때, 즉 팽창하거나 수축할 때, 따라서 기공을 좁히거나 확장시킬 때 이루어진다.
- [0023] 방법의 변수들은 선택된 추론에 따라 최적화되는 것이 바람직하다. 캐스팅 용액은 캐스팅 전에 블록 코폴리머가 용해될 때까지, 특히 48 시간 이하 동안 교반되는 것이 바람직하다. 캐스팅 용액을 담체 재료(carrier material), 바람직하게 부직포 플리스 재료(nonwoven fleece material) 상에 바르는 것이 바람직하다. 증발시간은 1 내지 120 초, 바람직하게 1 내지 30초인 것이 바람직하다. 침전욕에의 침지는 1 분 내지 1 시간, 바람직하게 5 분 내지 10 분인 것이 바람직하다. 침전욕으로부터 꺼내어진 후에, 막은 잔류 용매를 제거하기 위하여 바람직하게 12 내지 48 시간 동안, 바람직하게 공기 중에서 및/또는 진공 오븐에서 건조하는 것이 유리하다.
- [0024] 탄수화물이 사카로오스, D(+) 글루코오스, D(-) 프럭토오스 및/또는 시클로덱스트린, 특히  $\alpha$ -시클로덱스트린인 경우가 특히 바람직하다. D(+) 글루코오스는 포도당으로도 호칭되며, D(-) 프럭토오스는 과당으로 호칭되고, 사카로오스는 설탕으로 호칭된다. 이러한 탄수화물은 이소포러스 분리-활성 표면에 대하여 강한 안정화 효과를 나타낸다.
- [0025] 바람직하게, 적어도 하나의 블록 코폴리머는 배열 A-B, A-B-A 또는 A-B-C를 갖는, 서로 상이한 2 또는 3개의 폴리머 블록 A, B 및 아마도 C를 포함하며, 폴리머 블록의 각각은 폴리스티렌, 폴리-4-비닐피리딘, 폴리-2-비닐피리딘, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(에틸렌-stat-부틸렌), 폴리(에틸렌-alt-프로필렌), 폴리실록산, 폴리알킬렌옥사이드, 폴리- $\epsilon$ -카프로락톤, 폴리락티드, 폴리알킬메타크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리알킬아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 또는 폴리-N-알킬아크릴아미드, 폴리설폰, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리트리아졸, 폴리비닐이미다졸, 폴리테트라졸, 폴리에틸렌디아민, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리옥사디아졸, 폴리비닐설폰산, 폴리비닐포스포산 또는 4급 아민기를 갖는 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 폴리머는 양친매성 블록 코폴리머에서 폴리머 블록으로 이용될 수 있는 친수성 폴리머 및 소수성 폴리머의 선택사항을 이룬다.
- [0026] 블록 코폴리머 및 폴리머 블록은 바람직하게 낮은, 특히 1.5 미만, 특히 1.2 미만의 다분산성(polydispersity)을 갖는다. 이는 블록 코폴리머의 자가-조직화(self-organization) 및 마이크로상 형성을 뒷받침한다.
- [0027] 부가적으로 또는 선택적으로, 양친매성 블록 코폴리머의 적어도 2개의 폴리머 블록의 폴리머 길이는, 용매 중의 자가-조직화에 의해 용매에서 구형 또는 원통형 미셀 구조가 형성되도록 서로 상대적으로 선택되는 것이 바람직하며, 특히 길이 비는 약 2:1 내지 10:1 사이, 특히 약 3:2 내지 약 6:1 사이이다. 블록 코폴리머의 소수 성분



에 대한 다수 성분의 이러한 길이 비에 의해 원하는 미셀 구조, 즉 다수 성분의 벌크 중 소수 성분의 개별적인 구형 미셀의 포함 또는 소수 성분이 다수 성분의 벌크 내부에 원통을 형성하는 원통형 미셀 구조에 이르게 된다.

[0028] 바람직하게, 블록 코폴리머는 100 kDa 내지 600 kDa, 특히 130 kDa 내지 250 kDa의 분자량을 갖는다. 이 범위 내에서, 기공 크기는 분자량 선택에 의해 특히 미세하게 조절될 수 있다.

[0029] 유리하게, 적어도 하나의 호모폴리머 및/또는 코폴리머는 용액에 용해되며, 호모폴리머 및/또는 코폴리머는 동등한 또는 상이한 폴리머 길이를 갖는 양친매성 블록 코폴리머의 폴리머 블록에 해당한다. 이러한 방식으로, 이소포르스 분리 층의 기공 구조는 특히 기공의 직경 및 기공의 간격에 대하여 매우 미세하게 조절될 수 있다. 예를 들면, 블록 코폴리머에 기공을 형성하는 폴리머 성분을 첨가함으로써 평균 기공 직경이 증가하게 되는 반면, 일반적으로 블록 코폴리머의 다수 성분인 매트릭스-형성 성분(matrix-forming component)의 호모폴리머를 첨가함으로써 기공 사이의 거리가 증가하게 된다. 호모폴리머의 양은 미셀이 투과성 기공을 형성하기 위하여 연결될 수 없을 만큼 많지 않아야 한다.

[0030] 몇몇 용매, 상이한 용매에 다양한 정도로 용해가능한 블록 코폴리머의 폴리머 블록 및 다양한 정도로 휘발성인 용매를 이용하는 것이 유리하다. 다양한 휘발성은 증발 중에 상이한 폴리머 블록을 선택적으로 경화시키기 위하여 이용된다. 바람직하게, 디메틸포름아미드, 및/또는 디메틸아세트아미드, 및/또는 N-메틸-피롤리돈, 및/또는 디메틸포사이드, 및/또는 테트라하이드로퓨란 및/또는 디옥산, 또는 이들 용매의 2 이상의 혼합물이 용매로서 이용된다.

[0031] 폴리머의 중량 퍼센티지는 바람직하게 용액의, 10 중량% 내지 40 중량%, 특히 15 중량% 내지 25 중량%이다. 또한, 탄수화물의 퍼센티지 중량은 바람직하게 용액의, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 2 중량%이다.

[0032] 대기 시간은 바람직하게 5 초 내지 60 초, 특히 25 초 미만, 특히 15 초 이하이다.

[0033] 물 및/또는 메탄올 및/또는 에탄올 및/또는 아세톤이 침전욕으로 이용되는 것이 바람직하다.

[0034] 유리하게, 수용성 폴리머 블록과의 특별한 상호작용에 관여하는 첨가제가 캐스팅 용액에 도입되며, 특히 p-니트로페놀, 하이드로퀸 및/또는 루시놀이다. 이러한 첨가제의 중량 퍼센티지는 바람직하게, 용액의, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 2 중량%이다.

[0035] 캐스팅 용액이 담체 재료, 특히 부직포 상에 캐스팅될 때 더욱 안정한 막이 얻어진다. 탄수화물을 도입함으로써 점도를 증가시키는 것은, 캐스팅 용액이 탄수화물을 갖지 않는 캐스팅 용액 만큼 플리스 재료를 침투하지 않는 추가적인 이점을 갖는다.

[0036] 또한, 탄수화물은 막을 침전시킨 후 씻어내어지는 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 본 발명의 근원적인 목적은 특히 3 미만의 최소 기공 직경에 대한 최대 기공 직경의 비를 갖는, 전술한 본 발명에 따른 방법에 따라 제조되거나 또는 제조될 수 있는 이소포르스 분리-활성 층을 갖는 폴리머 막, 특히 한외 여과막 또는 나노 여과막에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 이 막은 전술한 특성을 갖는다.

[0038] 또한, 본 발명의 근원적인 목적은 본 발명에 따른 전술한 폴리머 막을 갖는 여과 모듈, 특히 한외 여과 모듈 또는 나노 여과 모듈에 의해, 및 물 또는 생물학적 거대분자 또는 활성 성분을 정제하기 위하여 전술한 본 발명에 따른 폴리머 막 또는 전술한 본 발명에 따른 여과 모듈을 이용함으로써 달성된다. 본 발명에 따른 해당 폴리머 막 또는 폴리머 막을 갖는 여과 모듈을 이용하는 것은, 막이 생물학적 기능에 적용되는 여과 매체에서 수집되는 임의의 독성 물질을 잃지 않는다는 이점을 갖는다.

[0039] 본 발명의 또 다른 목적은 청구항 및 첨부된 도면과 함께 본 발명에 따른 실시형태의 설명으로부터 명백해질 것이다. 본 발명에 따른 실시형태는 개별적인 특징 또는 몇몇 특징의 조합을 실현시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0040] 도 1 내지 6: 핸드-캐스트(hand-cast) 막의 주사전자현미경(SEM) 이미지.

도 7 내지 13: 막 캐스팅 머신(membrane casting machine)에 의해 캐스팅된주사전자현미경(SEM) 이미지.



도 14 내지 16: 이전 막보다 낮은 분자량을 갖는, 막 캐스팅 머신에 의해 캐스팅된 막의 주사전자현미경(SEM) 이미지.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명은, 본 발명에 따르지 않는 막과 비교하여 본 발명에 따른 막의 몇몇 예를 참조하여 하기에 설명된다.
- [0042] 하기에, 일부 약자가 이용된다. 따라서, "PS"는 폴리스티렌, "P4VP"는 폴리-4-비닐피리딘, "THF"는 테트라하이드로퓨란, 및 "DMF"는 디메틸포름아미드를 나타낸다. 블록 코폴리머는 예를 들면, "PS<sub>83</sub>-b-P4VP<sub>17</sub> 190 kDa"로 나타내어진다. 이는 블록 코폴리머 전체 중량의 83%를 구성하는 폴리스티렌인 다수 성분 및 17%를 구성하는 폴리-4-비닐피리딘인 소수 성분을 가지며, 190 kDa의 전체 분자량(overall molecular weight)을 갖는 블록 코폴리머를 의미한다. THF/DMF 35/65의 용매 혼합물은 예를 들면, 35 중량%의 THF 및 65 중량%의 DMF로 이루어진다.

### [0043] 실시예 1

- [0044] 첫 번째 테스트 시리즈에서, 그 결과는 도 1 내지 6에 나타내어져 있으며, 용매 혼합물 THF/DMF 35/65 중 PS<sub>83</sub>-b-P4VP<sub>17</sub> 190 kDa 22 중량%의 용액에 기초하는 막이 손으로 캐스팅되었다(핸드 캐스팅). 닥터 블레이드의 높이는 각각의 경우 200  $\mu$ m이었으며, 20°C H<sub>2</sub>O가 상 반전 욕(phase inversion bath)으로 이용되었다.
- [0045] 증발시간 및 첨가된 탄수화물은 다양하였다.

### [0046] 비교예 1

- [0047] 첫 번째 비교예는 상기 실시예 1에 인용된 조건 하에서, 첨가된 탄수화물 없이, 15 초의 증발시간으로 핸드 캐스팅된 막에 관한 것이다.
- [0048] 도 1은 비교예 1에 따른 막 표면의 SEM 이미지를 나타낸다. 이 막은 어떠한 큰 다공성(porosity)을 나타내지 않는다.

### [0049] 실시예 1a

- [0050] 도 2 및 3은 0.5 중량%의  $\alpha$ -시클로텍스트린이 용액에 첨가된 이외에는 동일한 조건 하에서의 핸드 캐스트 막의 표면 SEM 이미지(도 2) 및 횡단 균열의 SEM 이미지(도 3)를 나타낸다(실시예 1a). 이는 블록 코폴리머의 폴리머 블록의 자기-조직화(self-organization)에 기초하여 형성된 이소포러스 마이크로상 형태가 용매-유도 상-분리된(solvent-induced phase-separated) 폴리머 막의 전형적인 스펀지-유사 구조(sponge-like structure)로 직접적으로 전이된, 본 발명에 따른 일체형 비대칭 구조(integral asymmetrical structure)를 나타낸다.

### [0051] 실시예 1b

- [0052] 마이크로상-분리된 이소포러스 기공 분포를 갖는 표면을 갖는 도 4에 도시된 막(실시예 1b)은 비교예 1에서와 같이 생성되었으나, 증발시간이 10 초이었고, 용액에 1 중량%의 D(+) 글루코오스가 첨가되었다.

### [0053] 실시예 1c

- [0054] 비교예 1의 조건 하에서, 막은 용액에 1 중량%의 설탕을 첨가함으로써 8 초의 증발시간으로 생성되었다(실시예 1c). 도 5의 상부 및 하부는 이러한 방식으로 생성된 표면의 2개 영역을 나타낸다. 대부분은 본 발명에 따른 이소포러스 표면을 갖는 반면, 작은 부분은 일부 영역에서 완전히 발달되지 않았고 이 섹션에서 다공성이 없다. 이는 관련된 영역 표면의 30%보다 매우 낮은 영역에 적용된다.

[0055] 실시예 1d

[0056] 비교예 1의 조건 하에서, 막은 용액에 1 중량%의 D(-) 프럭토오스를 첨가함으로써 12 초의 증발시간으로 생성되었다(실시예 1d). 도 6의 상부 및 하부는 이러한 방식으로 생성된 막 표면의 2개 영역을 나타낸다. 대부분은 본 발명에 대부분은 본 발명에 따른 이소포르스 표면을 갖는 반면, 작은 부분은 일부 영역에서 완전히 발달되지 않았고, 이 섹션에서 다공성이 없다. 이는 관련된 영역 표면의 약 50%에 적용된다.

[0057] 실시예 2

[0058] 도 7 내지 13에 따른 두 번째 테스트 시리즈에서, 동일한 용액, 즉 용매 혼합물 THF/DMF 35/65 중 22 중량%의 PS<sub>83</sub>-b-P4VP<sub>17</sub> 190 kDa의 용액이 이용되었다. 닥터 블레이드의 높이는 각각의 경우 200  $\mu$ m이었고, 20°C H<sub>2</sub>O가 상 반전 욕으로 이용되었다.

[0059] 첫 번째 테스트 시리즈(비교예 1 및 실시예 1a 내지 1d)와 달리, 막은 손에 의한 캐스팅이 아니라 막 캐스팅 머신에 의해 캐스팅되었다.

[0060] 비교예 2

[0061] 두 번째 비교예는 탄수화물 첨가 없이 6 초 내지 15초의 상이한 증발시간 하에서 막 캐스팅 머신에 의해 캐스팅된, 실시예 2에 따른 막에 관한 것이다. 도 7, 8 및 9에 있어서 증발시간은 6 초, 10 초 및 15 초이었다. 증발시간이 도 7로부터 도 9까지 증가할수록 기공 크기는 증가하였으나, 원하는 이소포르스 분포를 나타내지는 않았다.

[0062] 실시예 2a

[0063] 도 10 및 11은 1 중량%의  $\alpha$ -시클로덱스트린이 용액에 첨가되고 증발시간이 5 초인 것 이외에는 비교예 2와 동일한 조건 하에서 머신-캐스트 막의 표면(도 10) 및 횡단 균열(도 11)의 SEM 이미지를 나타낸다(실시예 2a). 이는 블록 코폴리머의 폴리머 블록의 자가-조직화에 기초하여 형성된 약간의 결합을 갖는 이소포르스 마이크로상 형태가 용매-유도 상-분리된 폴리머 막의 전형적인 스펀지-유사 구조로 직접적으로 전이되는 일체형 비대칭 구조를 갖는다.

[0064] 실시예 2b

[0065] 도 12 및 13은 1.5 중량%의 D(+) 글루코오스가 용액에 첨가되고 증발시간이 11 초인 것 이외에는 비교예 2와 동일한 조건 하에서 머신-캐스트 막의 표면(도 12) 및 횡단 균열(도 13)의 SEM 이미지를 나타낸다(실시예 2b). 이는 블록 코폴리머의 폴리머 블록의 자가-조직화에 기초하여 형성된 이소포르스 마이크로상 형태가 용매-유도 상-분리된 폴리머 막의 전형적인 스펀지-유사 구조로 직접적으로 전이되는 일체형 비대칭 구조를 갖는다.

[0066] 실시예 3

[0067] 세 번째 테스트 시리즈에서, 그 결과는 도 14 내지 16에 도시되며, 낮은 분자량을 갖는 코폴리머를 갖는 용액이 이용되었다. 용액은 용매 혼합물 THF/DMF 40/60 중 22 중량%의 PS<sub>81</sub>-b-P4VP<sub>19</sub> 160 kDa의 용액이었다. 닥터 블레이드의 높이는 각각의 경우 200  $\mu$ m이었고, 20°C H<sub>2</sub>O가 상 반전 욕으로 이용되었다. 이 테스트 시리즈에서, 5 초의 증발시간이 항상 이용되었다. 두 번째 테스트 시리즈(실시예 2)에서와 같이, 막은 막 캐스팅 머신에 의해 캐스팅되었다.

[0068] 비교예 3

[0069] 세 번째 비교예는 막 캐스팅 머신에 의해 탄수화물 첨가 없이 캐스팅된 실시예 3에 따른 막에 관한 것이다. 그

표면은 도 14에 도시된다. 가시적인 기공은 원하는 이소포러스 분포를 갖지 않는다.

[0070]

실시예 3a

[0071]

도 15는 1.5 중량%의 D(+) 글루코오스가 용액에 첨가된 것 이외에는 비교예 3과 동일한 조건 하에서, 머신-캐스트 막 표면의 SEM 이미지를 나타낸다(실시예 3a). 이는 블록 코폴리머의 폴리머 블록의 자가-조직화에 기초하여 형성된 약간의 결함을 갖는 이소포러스 마이크로상 형태가 용매-유도 상-분리된 폴리머 막의 전형적인 스핀지-유사 구조로 직접적으로 전이되는 일체형 비대칭 구조를 갖는다.

[0072]

실시예 3b

[0073]

도 16은 2 중량%의 D(+) 글루코오스가 첨가되고, 용액 중 블록 코폴리머 농도가 22 중량% 대신에 20 중량%인 것을 제외하고는 실시예 3a에 따라 제조된 막 표면의 상이한 영역들의 2개의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 15에 도시된 주로 잘 정렬된 영역이 존재하는 반면, 표면의 작은 부분은 도 16의 하부 도면에서 부적합하게 정렬된 구조를 나타낸다.

[0074]

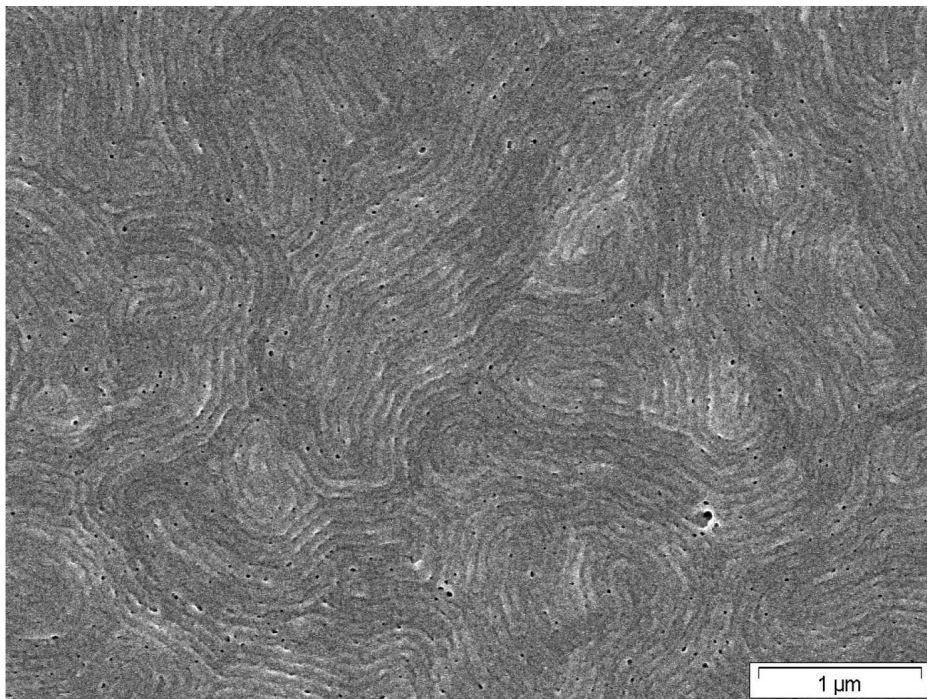
이는 폴리머 농도의 감소가 가능하며, 제조 조건의 미세한 조절에 의해 더 이상 개선될 수 있으며 동시에 값비싼 코폴리머를 절약할 수 있음을 입증하는 것이다.

[0075]

도면에서만 취해진 것을 포함하는 모든 명명된 특징, 및 다른 특징과 조합되어 개시된, 개별적인 특징은 개별적으로 및 조합으로 본 발명에 대해 본질적인 것으로 여겨진다. 본 발명에 따른 실시형태는 개별적인 특징 또는 몇몇 특징의 조합에 의해 실현될 수 있다.

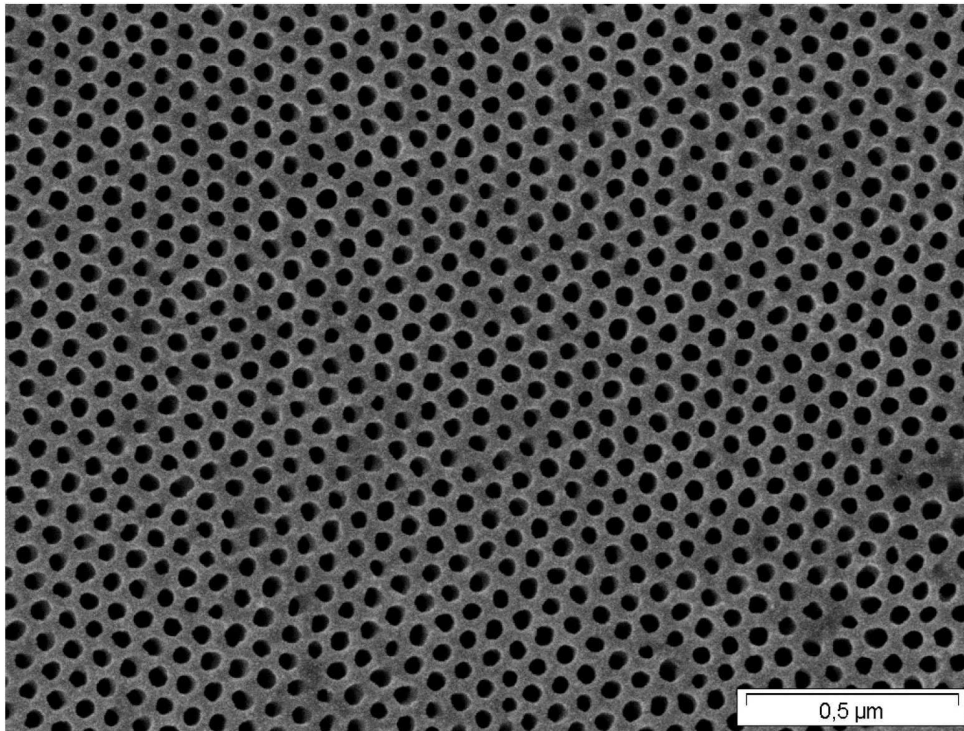
## 도면

### 도면1

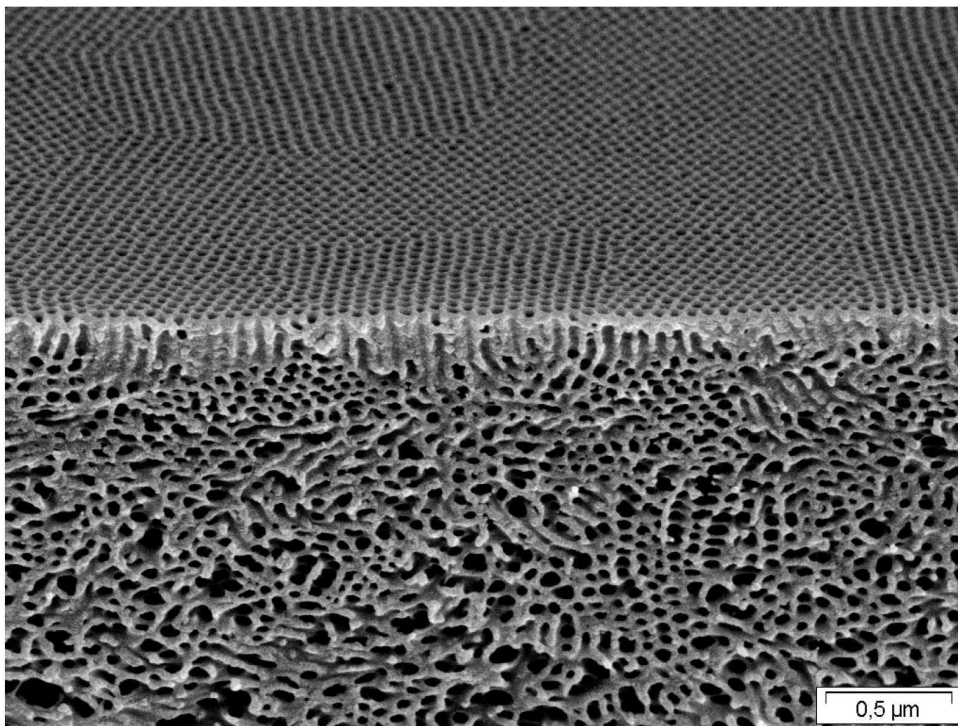




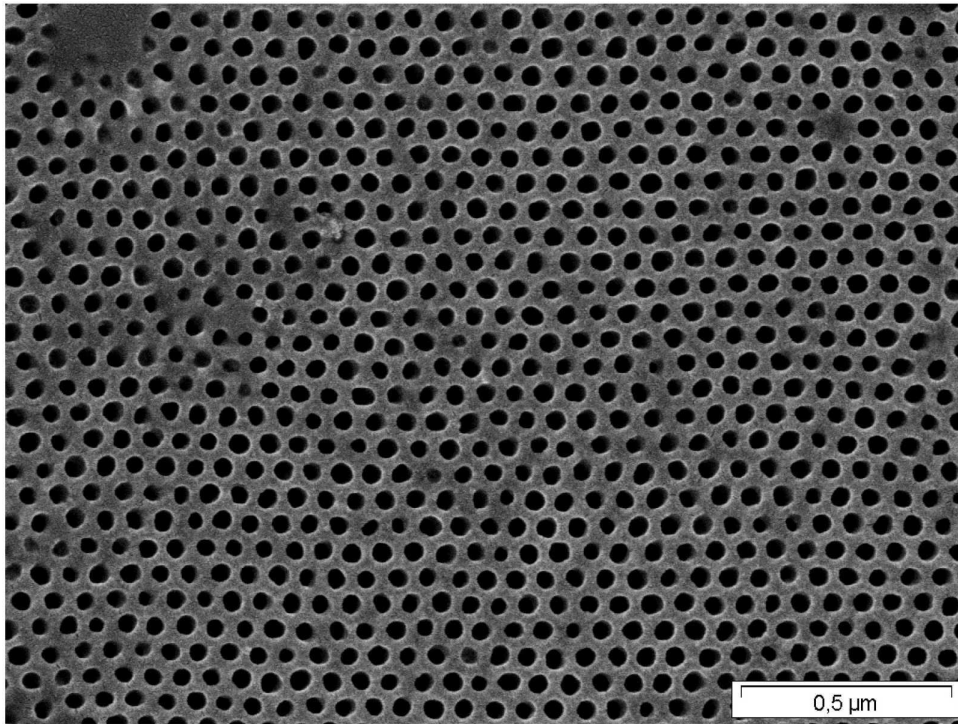
도면2



도면3

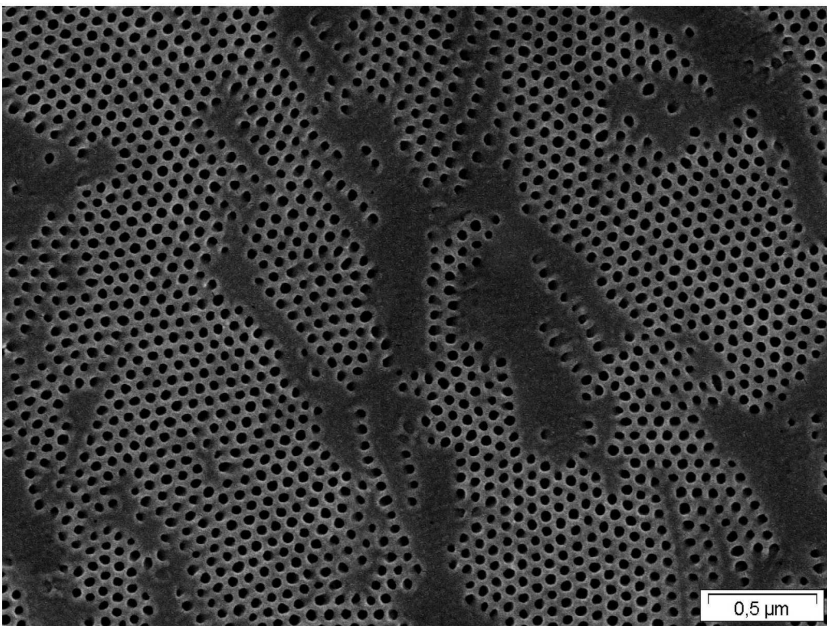
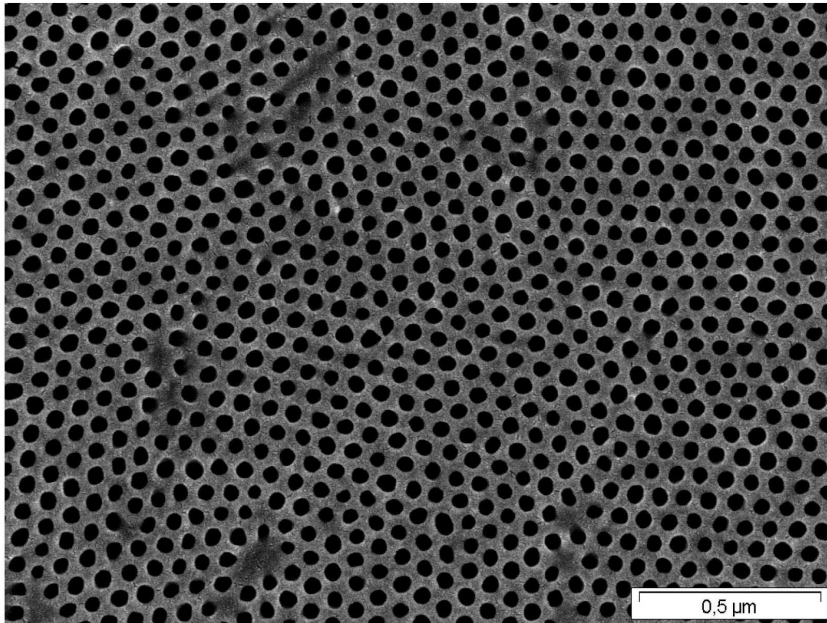


도면4

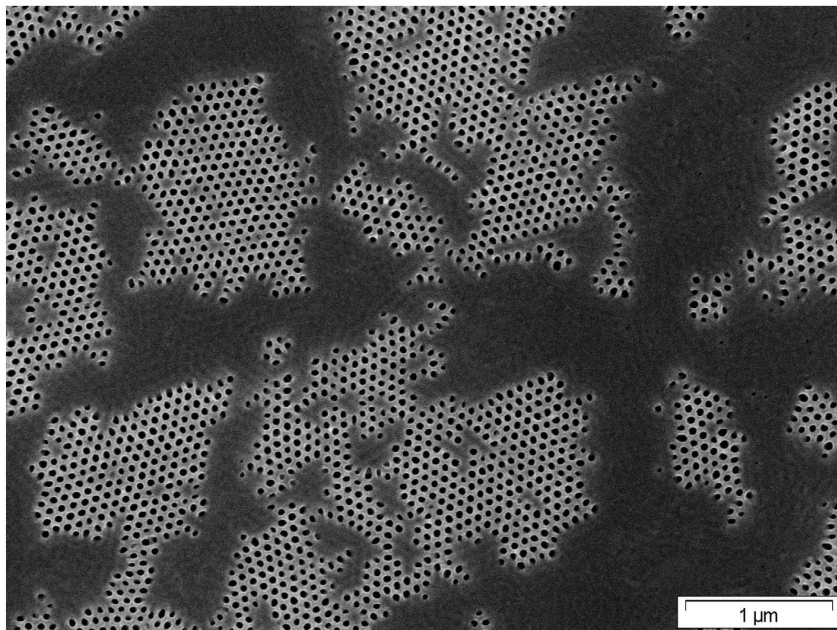
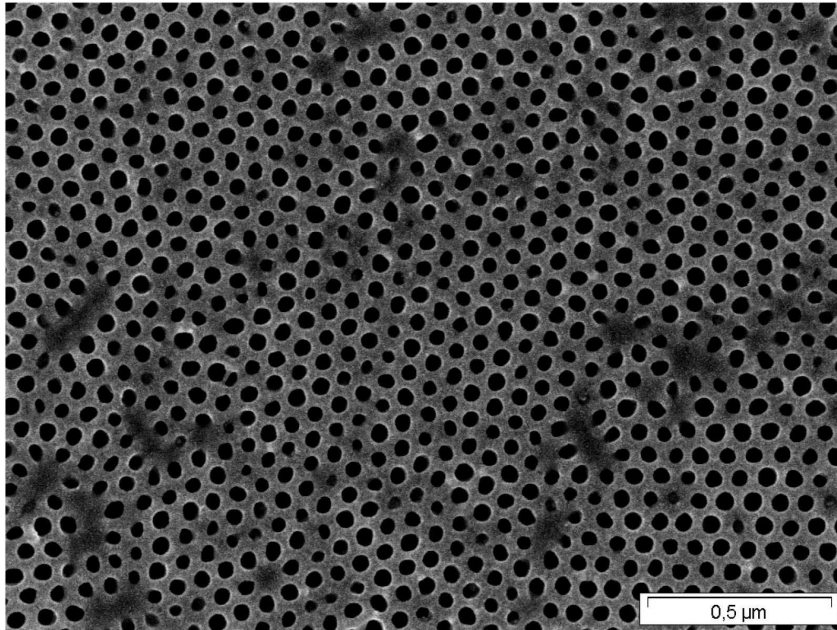




도면5

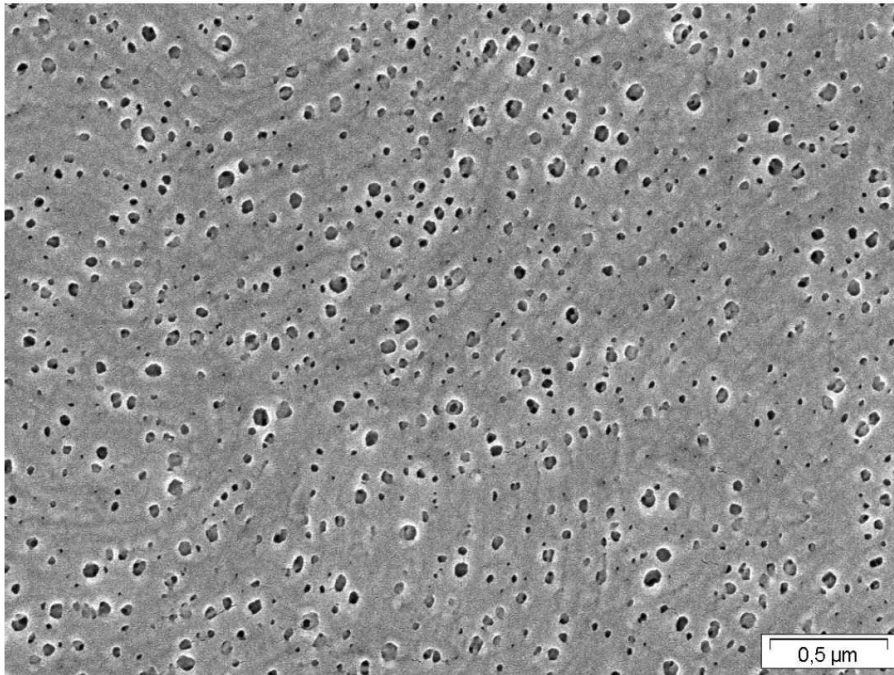


도면6

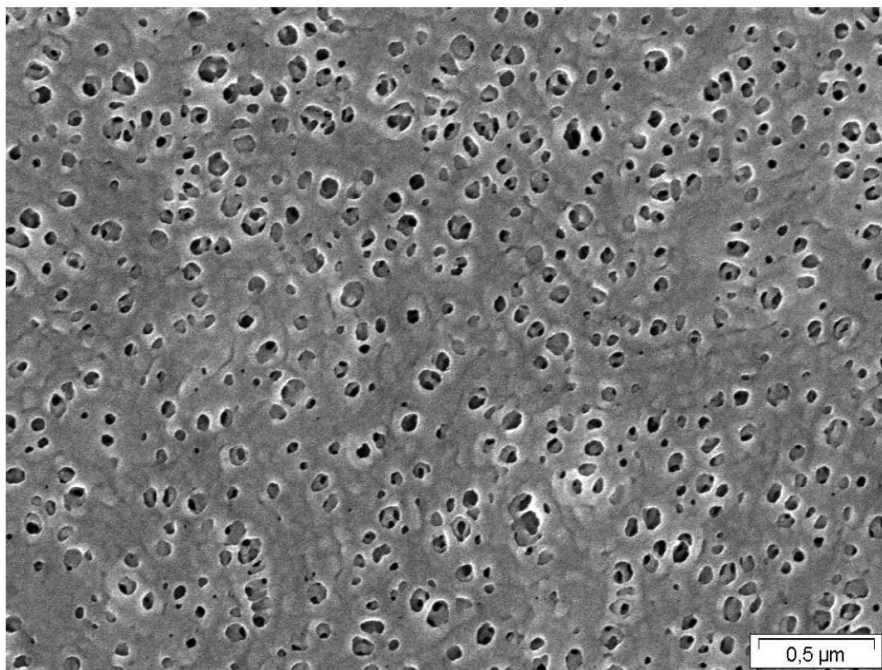




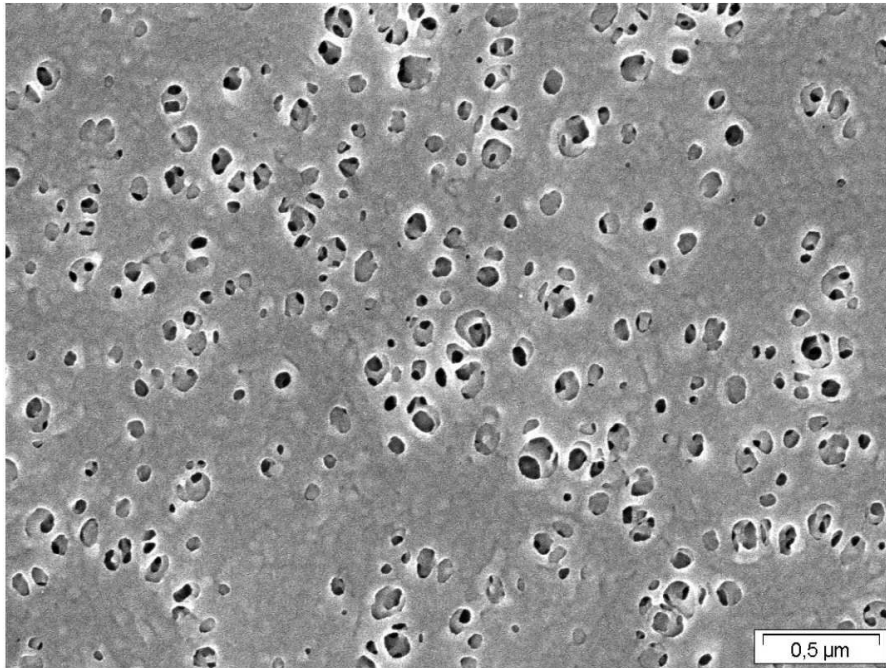
도면7



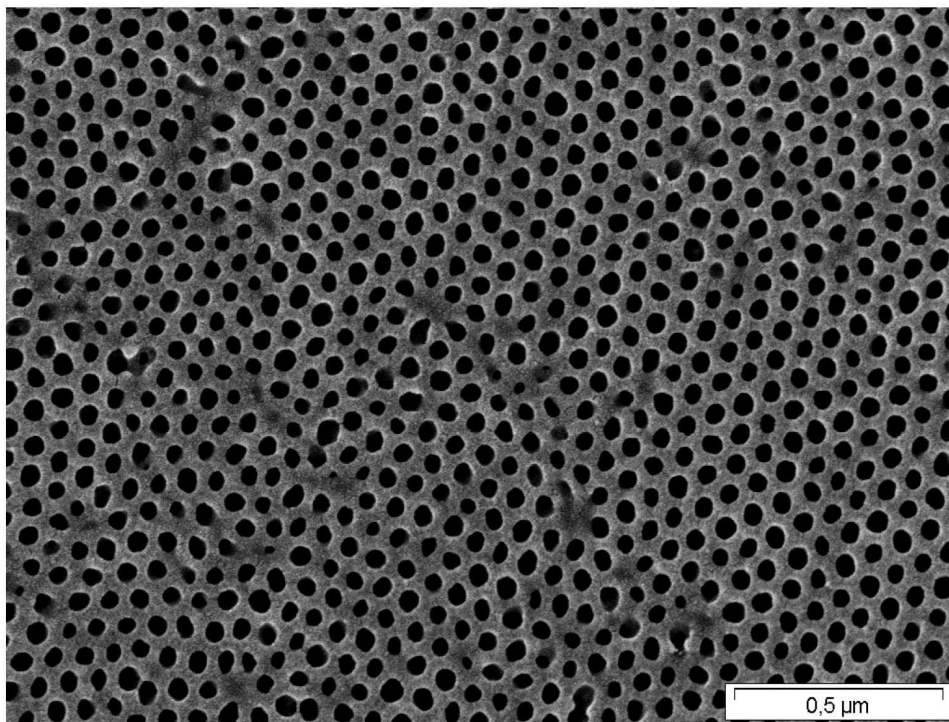
도면8



도면9

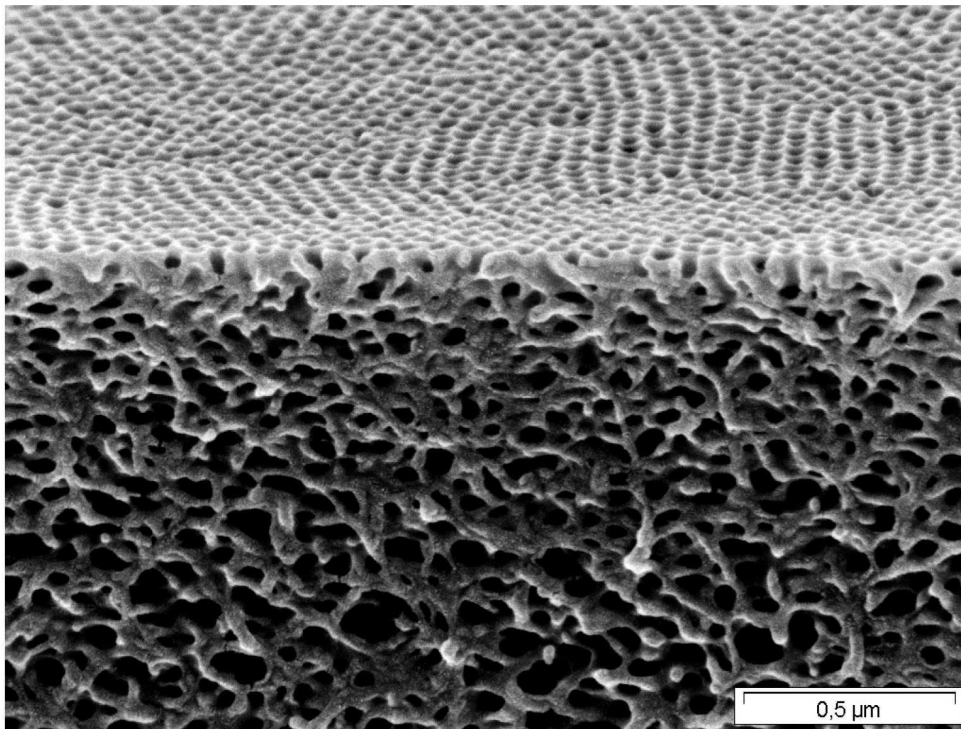


도면10

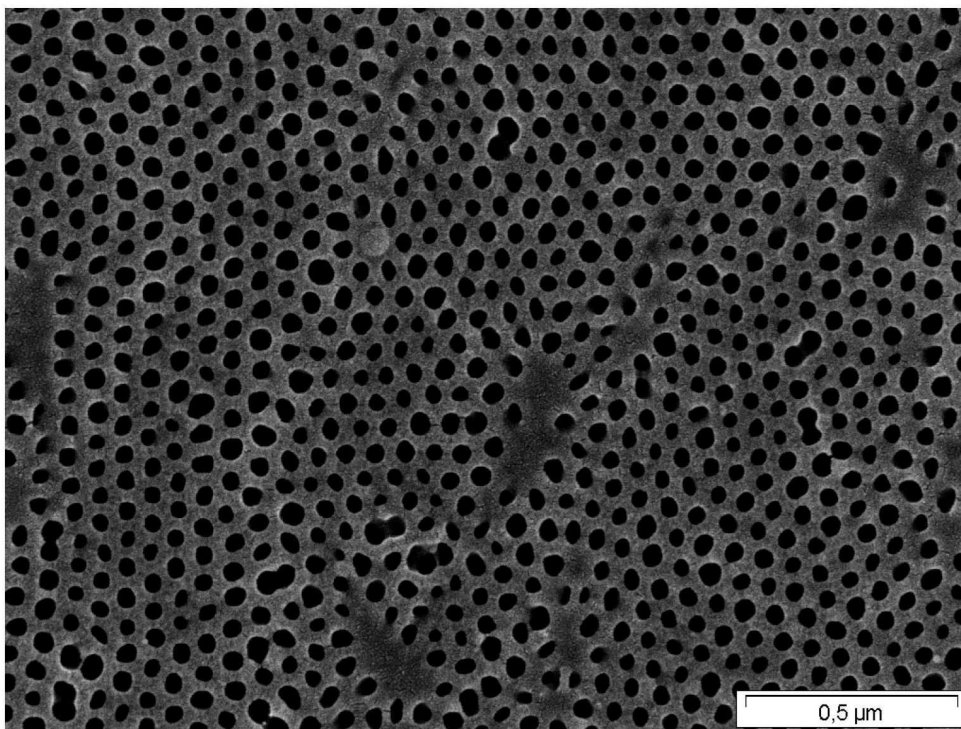




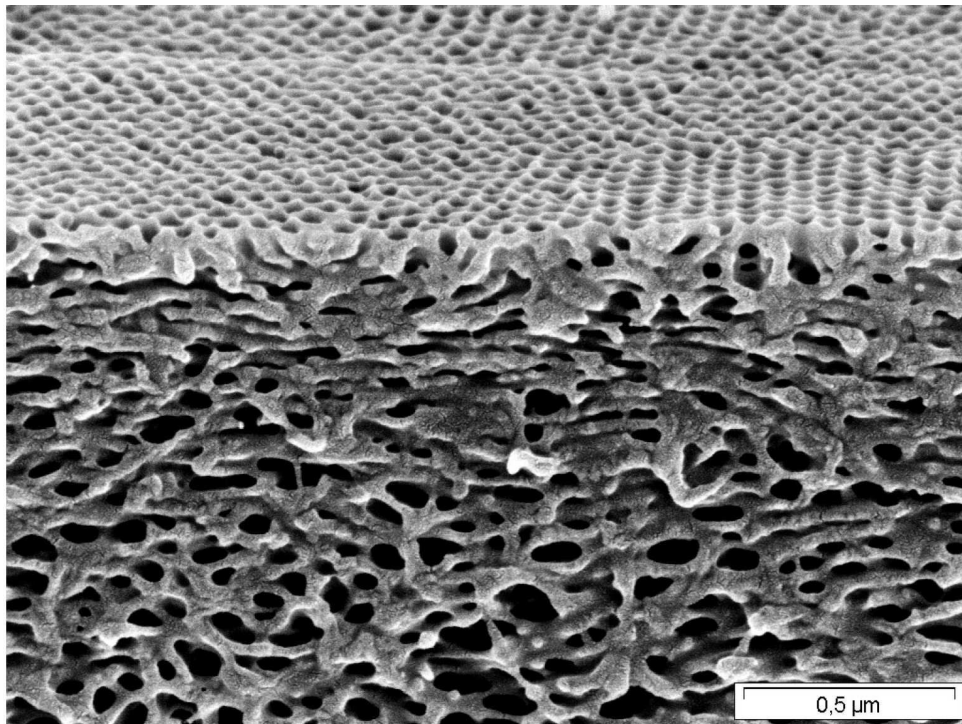
도면11



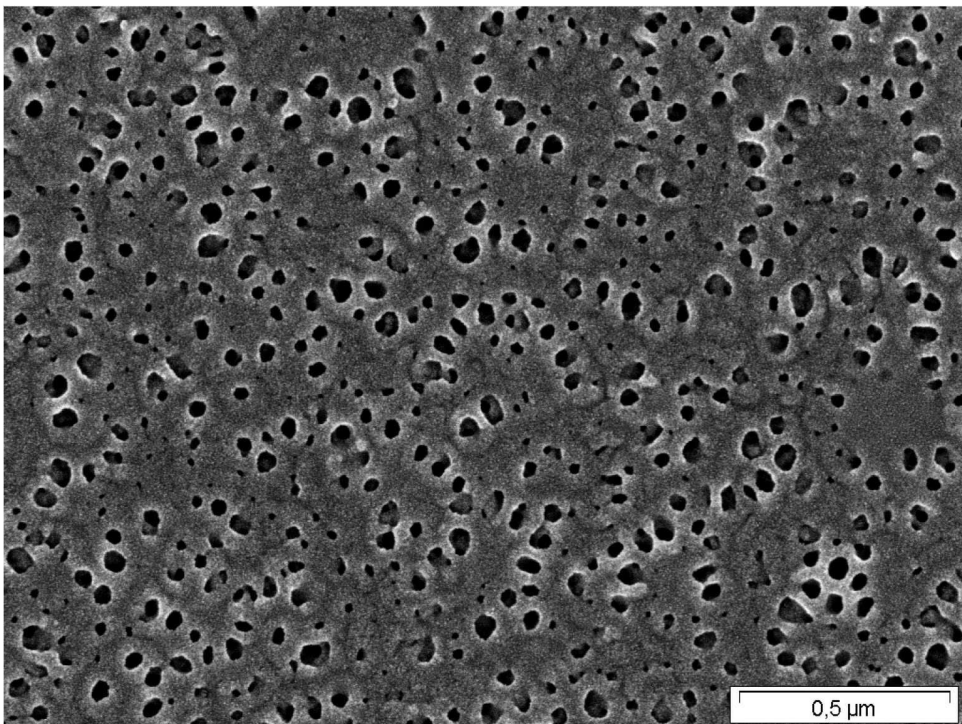
도면12



도면13

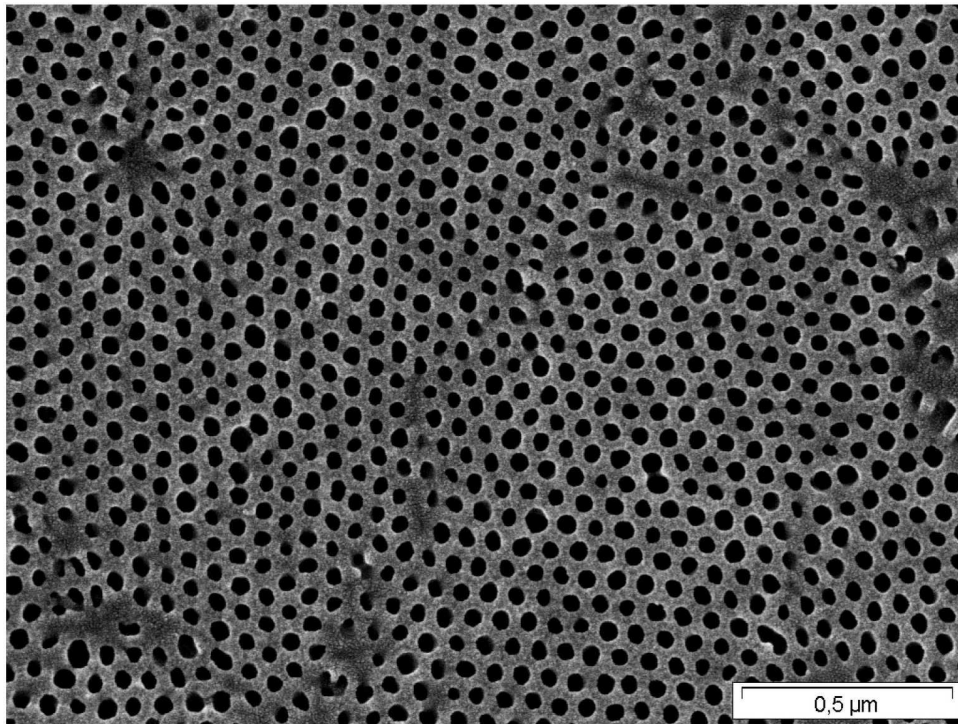


도면14





도면15



도면16

