



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월10일
(11) 등록번호 10-2751586
(24) 등록일자 2025년01월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/34 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C08J 9/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 71/34 (2013.01)
B01D 69/10 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2021-7019407
- (22) 출원일자(국제) 2019년12월24일
심사청구일자 2022년06월27일
- (85) 번역문제출일자 2021년06월23일
- (65) 공개번호 10-2021-0104737
- (43) 공개일자 2021년08월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/050576
- (87) 국제공개번호 WO 2020/138065
국제공개일자 2020년07월02일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-242771 2018년12월26일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150124998 A
KR1020080033279 A
Matthias Mertens et al(Crosslinked
PVDF-membranes for solvent resistant
nanofiltration, Journal of Membrane Science
566 (2018) 223-230)(2018.08.28.)

- (73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1
- (72) 발명자
시무라, 슌
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반
1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쵸 내
하나카와, 마사유키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반
1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쵸 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

전체 청구항 수 : 총 9 항

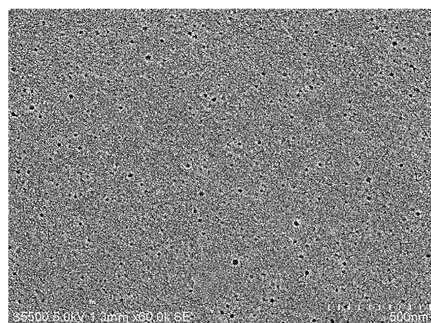
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 다공질막, 복합막 및 다공질막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 포함하고, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하고, GPC-MALS로 측정된 회전 반경 $\langle S \rangle^{2/3}$ 과 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터, 하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.32 내지 0.41이며, 또한 b의 값이 0.18 내지 0.42인, 다공질막에 관한 것이다. $\langle S \rangle^{2/3} = bM_w^a \dots$ (식 1)

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2022.08)

C08J 9/26 (2013.01)

B01D 2325/02 (2022.08)

B01D 2325/20 (2013.01)

B01D 2325/30 (2013.01)

(72) 발명자

이와이, 겐타

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

야스다, 다카아키

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 포함하고,

상기 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하고,

상기 폴리머에 차지하는 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율이 55질량% 이상이며,

상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 차지하는 상기 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율이 10 내지 100질량%이고,

상기 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량이 5만 내지 100만Da이며,

GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터,

하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.32 내지 0.41이며, 또한 b의 값이 0.18 내지 0.42이고,

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \quad \dots(\text{식 1})$$

평균 표면 구멍 직경이 3 내지 16nm이며, 25℃, 50kPa에 있어서의 순수 투수성이 0.1 내지 0.8m³/m²/hr인, 다공 질막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 친수성 수지를 포함하는, 다공질막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 삼차원 그물눈 구조를 갖는, 다공질막.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분지 폴리불화비닐리덴계 수지가 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지인, 다공 질막.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 15 내지 100질량% 포함하는, 다공질막.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 다공질막과, 다른 층을 구비하고,

상기 다공질막이 표면부에 배치되어 있는, 복합막.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 다른 층이 지지체인, 복합막.

청구항 8

분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하고, 친수성 수지를 포함하는 폴리머를 용매에 용해시켜서 폴리머 용액을 얻는, 폴리머 용액 조제 공정 (A)와,

상기 폴리머 용액을 비용매 중에서 응고시켜서 다공질막을 형성하는, 다공질막 형성 공정 (B)를 구비하고,

GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터,

하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.32 내지 0.41이며, 또한 b의 값이 0.18 내지 0.42이고,

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \quad \dots(\text{식 1})$$

상기 폴리머에 차지하는 상기 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율이 55질량% 이상이며,

상기 폴리불화비닐리덴계 수지에 차지하는 상기 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율이 10 내지 100질량%이고,

상기 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 용융 점도가 30kP 이하, 중량 평균 분자량이 5만 내지 100만Da이며,

상기 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 제공하는 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정화도가 35% 이상인, 다공질막의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 제공하는 분지 폴리불화비닐리덴계 수지가 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지인, 다공질막의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다공질막, 복합막 및 다공질막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근년, 정밀 여과막이나 한외 여과막 등의 다공질막은, 정수 또는 배수 처리 등의 수 처리 분야, 혈액 정화 등의 의료 분야, 식품 공업 분야 등, 여러 분야에서 이용되고 있다. 그러한 분야에 있어서의 다공질막은, 반복 사용되기 때문에, 다양한 약품으로 세정 또는 살균되는 것으로부터, 높은 내약품성이 요구되는 것이 통상이다.

[0003] 우수한 내약품성을 나타내는 다공질막으로서, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 폴리머를 포함하는 다공질막이 알려져 있다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 폴리머를 포함하는 다공질막의 단면 구조에 있어서의 구멍 직경 분포를 작게 하고, 분리 성능을 향상시키는 기술이 개시되어 있다. 또한 특허문헌 2에 있어서는, 다공질막이 포함하는 폴리불화비닐리덴계 수지로서 장쇄 분지 플루오로 중합체를 선택함으로써, 다공질막의 구멍 직경을 확대하여 투과 성능을 향상시키는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2006-263721호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2016-510688호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 분리 성능 또는 투과 성능의 향상을 도모한, 종래의 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 폴리머를 포함하는 다공질막에서는, 트레이드오프의 관계에 있는 양쪽의 성능을 양립시킬 수는 없어, 그 어느 한쪽이 희생이 되는 것이 문제시되어 왔다.
- [0006] 따라서 본 발명은 우수한 분리 성능과 투과 성능을 양립하는 것이 가능하고, 또한, 높은 내약품성을 갖는 다공질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은
- [0008] 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 포함하고,
- [0009] 상기 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하고,
- [0010] GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터,
- [0011] 하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.32 내지 0.41이며, 또한 b의 값이 0.18 내지 0.42인, 다공질막을 제공한다.
- [0012] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따르면, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 포함하는 것에 의한 높은 내약품성을 확보하면서, 우수한 분리 성능 및 투과 성능의 양쪽이 달성된 다공질막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은, 각 실시예/비교예에 있어서의 다공질막의 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는, 「삼차원 그물눈 구조」를 예시하는, 실시예 8에서 얻어진 다공질막의 표면 확대 화상이다.
- 도 3은, 「삼차원 그물눈 구조」를 예시하는, 실시예 8에서 얻어진 다공질막의 단면 확대 화상이다.
- 도 4는, 「삼차원 그물눈 구조」를 예시하는, 비교예 3에서 얻어진 다공질막의 표면 확대 화상이다.
- 도 5는, 「삼차원 그물눈 구조」를 예시하는, 비교예 3에서 얻어진 다공질막의 단면 확대 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「질량」은 「중량」과 동의어이다.
- [0016] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막은, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 포함하고, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하고, GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터, 하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.32 내지 0.41이며, 또한 b의 값이 0.18 내지 0.42일 필요가 있다.
- [0017] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)
- [0018] 상기 식 1의 관계로부터 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.41 이하인 것에 의해, 폴리머의 절대 분자량 M_w 에 대하여 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 가 적절하게 작아진다. 이에 의해, 다공질막이 형성되는 때에 폴리머가 다공질막

의 표층으로 이동하기 쉬워져, 다공질막의 표층의 폴리머 밀도가 상승하기 쉬워진다. 이 때문에, 다공질막이 우수한 분리 성능을 발현하는 것으로 추측된다. 한편, a의 값이 0.32 이상인 것에 의해, 폴리머의 절대 분자량 M_w 에 대하여 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 가 적절하게 커진다. 이에 의해, 폴리머끼리가 적절하게 얽혀서, 표층의 폴리머 밀도가 균질해져서, 더욱 높은 분리 성능이 발현되는 것으로 추측된다. 또한 다공질막의 표층의 폴리머 밀도의 상승에 수반하여, 내층의 폴리머 밀도는 저하되기 때문에, 우수한 분리 성능과 동시에, 높은 투과 성능이 발현되는 것으로 추측된다. a의 값은, 0.37 내지 0.40인 것이 보다 바람직하고, 0.37 내지 0.39인 것이 더욱 바람직하다.

- [0019] 상기 식 1의 관계로부터 결정되는, 상기 폴리머에 관한 b의 값은, 폴리머끼리의 얽힘에 의한 표층의 폴리머 밀도의 균질화에 의해, 더욱 분리 성능을 높이기 위해서, 0.18 내지 0.42일 필요가 있다. b의 값은, 0.20 내지 0.38인 것이 바람직하고, 0.25 내지 0.33인 것이 보다 바람직하다.
- [0020] 폴리불화비닐리덴계 수지란, 불화비닐리덴의 단독 중합체 또는 불화비닐리덴의 공중합체를 말한다. 여기서 불화비닐리덴의 공중합체란, 불화비닐리덴 잔기 구조를 갖는 폴리머를 말한다. 불화비닐리덴 잔기 구조를 갖는 폴리머는, 전형적으로는, 불화비닐리덴 모노머와, 그 이외의 불소계 모노머 등과의 공중합체이다. 그러한 불소계 모노머로서는, 예를 들어, 불화비닐, 사불화에틸렌, 육불화프로필렌 또는 삼불화염화에틸렌을 들 수 있다. 상기 불화비닐리덴의 공중합체에 있어서는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 상기 불소계 모노머 이외의 에틸렌 등이 공중합되어 있어도 상관없다.
- [0021] 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량은, 커지면 다공질막의 투과 성능이 저하되고, 작아지면 다공질막의 분리 성능이 저하하기 때문에, 5만 내지 100만Da가 바람직하다. 다공질막이, 약액 세정에 노출되는 수 처리 용도에 제공되는 경우, 중량 평균 분자량은 10만 내지 90만Da가 바람직하고, 15만 내지 80만Da가 보다 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막은, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 포함할 필요가 있다. 「폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는」이란, 다공질막을 구성하는 폴리머에 차지하는 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율이 50질량% 이상인 것을 말한다. 상기 비율은, 높은 내약품성을 확보하기 위해서, 55질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0023] 다공질막은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 폴리머 이외의 성분을 포함하고 있어도 된다. 폴리머 이외의 성분으로서, 예를 들어 계면 활성제나, 무기 입자 등을 들 수 있다. 또한, 다공질막은 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머가 주성분인 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 다공질막 중, 폴리머 이외의 성분은 50질량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 폴리머에 관한 a의 값을 0.32 내지 0.41의 범위로 보다 간편하게 조정하기 위해서, 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막은, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지가, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함할 필요가 있다. 폴리불화비닐리덴계 수지에 차지하는 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율은, 10 내지 100질량%가 바람직하고, 25 내지 100질량%가 보다 바람직하고, 75 내지 100질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 다공질막 중, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율은 15 내지 100질량%인 것이 바람직하고, 18 내지 80질량%인 것이 보다 바람직하고, 55 내지 80질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0025] 또한, a의 값을 0.32 내지 0.41의 범위로 보다 간편하게 조정하기 위해서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 중량 평균 분자량은, 5만 내지 100만Da가 바람직하고, 10만 내지 60만Da가 보다 바람직하고, 12만 내지 30만Da가 더욱 바람직하다.
- [0026] 여기서 「분지 폴리불화비닐리덴계 수지」란, 상기 a의 값이 0.41 이하인 폴리불화비닐리덴계 수지를 말한다. 또한, 상기 폴리머에 관한 a의 값을 0.32 내지 0.41의 범위로 보다 간편하게 조정하기 위해서는, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지는 용융 점도가 30kP 이하인 것이 바람직하고, 20kP 이하인 것이 보다 바람직하고, 10kP 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0027] 상기 폴리머에 관한 a 및 b의 값을, 소정의 범위로 보다 간편하게 조정하기 위해서, 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막을 구성하는 폴리머는, 친수성 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막을 구성하는 폴리머가 친수성 수지를 포함함으로써, 오염이 다공질막에 부착되기 어려워진다.
- [0028] 여기서 「친수성 수지」란, 물과의 친화성이 높고, 물에 용해되는 수지, 또는, 물에 대한 접촉각이 폴리불화비

닐리텐계 수지보다도 작은 수지를 말한다. 친수성 수지로서는, 예를 들어, 셀룰로오스아세테이트 혹은 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등의 셀룰로오스에스테르, 지방산비닐에스테르, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐피롤리돈, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 혹은 폴리메타크릴산메틸 등의 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르의 중합체, 혹은, 그들 중합체의 공중합체를 들 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막은, 폴리머끼리의 얽힘에 의한 표층의 폴리머 밀도의 균질화에 의해, 더욱 분리 성능을 높이기 위해서, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 것이 바람직하다. 여기서 「삼차원 그물눈 구조」란, 도 2 내지 도 5에 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막을 구성하는 폴리머가, 3차원적으로, 그물눈상으로 퍼져 있는 구조를 말한다. 삼차원 그물눈 구조는, 그물눈을 형성하는 폴리머에 칸막이된, 세공 및 보이드를 갖는다.

[0030] 상기 a 및 b의 값은, 다각도 광산란 검출기(이하, 「MALS」) 및 시차 굴절률계(이하, 「RI」)를 구비한, 겔 침투 크로마토그래프(이하, 「GPC」)인 GPC-MALS에 의해 측정되는, 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과, 절대 분자량 M_w 의 관계에 기초하여, 결정할 수 있다. GPC-MALS를 사용한 측정은, 다공질막을 구성하는 폴리머를, 용매에 용해하여 행한다. 용매에는, 폴리머의 용해성을 향상시키기 위해서, 염을 첨가해도 상관없다. 폴리불화비닐리텐계 수지에 대하여 GPC-MALS를 사용한 측정을 하는 경우에 있어서는, 예를 들어, 0.1mol/L의 염화리튬을 첨가한, N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] GPC-MALS에 의해 측정되는, 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과, 절대 분자량 M_w 의 관계는, 콘포메이션 플롯이라고 불리고, 폴리머의 연구에 있어서 일반적으로 사용되는 방법에 의해 하기 식 1과 같이 근사함으로써, 상기 a 및 b의 값을 결정할 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어 「크기 배제 크로마토그래피」(교리츠 슛판 가부시킴이샤, 초판, 1992년)에 기재되어 있는 바와 같이 일반적이다. 또한, 콘포메이션 플롯의 근사는, 검출기의 측정 범위 내가 되는 범위에서, 식 1을 양쪽 대수 그래프로 하고, 최소 제곱법을 적용하여 직선 근사하면 된다.

[0032] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)

[0033] 본 발명의 실시 형태에서 사용하는 분지 폴리불화비닐리텐계 수지는, 별형 분지 폴리불화비닐리텐계 수지인 것이 바람직하다. 별형 분지 폴리불화비닐리텐계 수지인 것에 의해, 직쇄 폴리불화비닐리텐계 수지나, 빗살형 분지 폴리불화비닐리텐계 수지, 및 랜덤 분지 폴리불화비닐리텐계 수지와 비교하여, 다공질막이 형성되는 때에 폴리머가 다공질막의 표층으로 이동하기 쉬워, 다공질막의 표층의 폴리머 밀도가 상승하고, 그에 의해 다공질막이 더욱 우수한 분리 성능을 발현하는 것으로 추측된다.

[0034] 분지 폴리불화비닐리텐계 수지의 형상은, 하기 식 4 및 식 5에 의해 β 값을 구함으로써 판정할 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어 「크기 배제 크로마토그래피」(교리츠 슛판 가부시킴이샤, 초판, 1992년)에 기재되어 있는 바와 같이 일반적이다. β 값이 0.25 내지 0.75인 경우를 별형 분지 폴리불화비닐리텐계 수지로 하고, β 값이 1.1 내지 1.75인 경우, 빗살형 분지 폴리불화비닐리텐계 수지 또는 랜덤 분지 폴리불화비닐리텐계 수지로서 취급한다. 본 발명의 실시 형태에 있어서는, β 값은 0.25 내지 0.75가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.35 내지 0.70이며, 가장 바람직한 것은 0.40 내지 0.65이다. 또한, β 값의 산출에는 중량 평균 분자량의 값을 사용하는 것이 좋다.

[0035] $g^\beta = \text{분지 폴리불화비닐리텐계 수지의 고유 점도} / \text{직쇄 폴리불화비닐리텐계 수지의 고유 점도} \dots$ (식 4)

[0036] $g = \langle \text{분지 폴리불화비닐리텐계 수지의 } S^2 \rangle / \langle \text{직쇄 폴리불화비닐리텐계 수지의 } S^2 \rangle \dots$ (식 5)

[0037] 여기서, 고유 점도 $[\eta]$ 및 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 는, 상기 GPC-MALS에, 추가로 점도 검출기(이하, 「VISCO」)를 구비한 GPC-MALS-VISCO를 사용하여 측정된다. 측정은, 다공질막을 구성하는 폴리머를, 용매에 용해하여 행한다. 용매에는, 폴리머의 용해성을 향상시키기 위해서, 염을 첨가해도 상관없다. 폴리불화비닐리텐계 수지에 대하여 GPC-MALS를 사용한 측정을 하는 경우에 있어서는, 예를 들어, 0.1mol/L의 염화리튬을 첨가한 NMP를 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 또한, β 값의 산출에 중량 평균 분자량의 값을 사용하는 경우에는, 먼저, GPC-MALS-VISCO를 사용한 측정에 의해 얻어지는, 각 용출 시간에 있어서의 회전 반경 또는 고유 점도의 값과, 각 용출 시간에 있어서의 절대 분자량의 값의 관계에 대해서, 식 1 및 식 6을 사용하여 근사하고, a, b, e, f의 값을 결정하여 근사식을 작성한다. 그

리고, 얻어진 각 근사식의 M_w 에, 다공질막을 구성하는 폴리머의 중량 평균 분자량을 대입한다. 이에 의해 산출되는 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 및 고유 점도 $[\eta]$ 를 식 4 또는 식 5에 각각 대입함으로써, β 값을 구할 수 있다.

[0039] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)

[0040] $[\eta] = eM_w^f \dots$ (식 6)

[0041] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 복합막은, 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막과, 다른 층을 구비하고, 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막이 표면에 배치되어 있는 것을 특징으로 한다. 여기서 복합막의 「표면부」란, 복합막의 표면으로부터, 그 두께 방향으로 20 μ m의 깊이까지의 부위를 말한다. 여기서 복합막이 중공사상일 경우에는, 그 내표면 및/또는 외표면이 여기에서 말하는 「복합막의 표면」이 되고, 복합막의 두께 방향은, 중공사막의 직경 방향과 일치한다. 우수한 분리 성능을 나타내는 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막이 표면에 배치되어 있는 것에 의해, 피여과액에 포함되는 성분이 복합막의 내부에 침입하기 어려워, 복합막이 장기에 걸쳐 높은 투과 성능을 유지할 수 있다.

[0042] 상기 다른 층은, 다공질막과 겹쳐서 층상을 형성하는 것이 가능한 구성 요소이면 특별히 한정은 되지 않지만, 상기 다른 층이 지지체인 것이 바람직하다. 여기서 「지지체」란, 다공질막을 물리적으로 보강하기 위한, 다공질막보다도 파단 강력이 높은 구조체를 말한다. 지지체의 파단 강력을 높이기 위해서는, 지지체의 파단 강도(단위 면적당의 파단 강력)는 3MPa 이상인 것이 바람직하고, 10MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 복합막이 중공사상일 경우에는, 지지체의 파단 강력은 300gf 이상인 것이 바람직하고, 800gf 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 지지체는, 복합막의 강력을 보다 높이기 위해서, 섬유상 조직, 주상 조직 또는 구상 조직을 갖는 것이 바람직하다.

[0043] 지지체의 파단 강도 또는 파단 강력은, 인장 시험기를 사용하여, 길이 50mm의 시료에 대해서, 인장 속도 50mm/분의 조건에서 인장 시험을 5회 반복하고, 그들을 평균값으로 함으로써 산출할 수 있다. 또한, 복합막의 전체 체적에 차지하는 지지체의 체적의 비율이 50% 이상인 경우에는, 복합막의 파단 강도 또는 파단 강력을, 그 구성 요소인 지지체의 파단 강도 또는 파단 강력으로 간주할 수 있다.

[0044] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막 또는 복합막의 분획 분자량은, 5,000 내지 80,000Da인 것이 바람직하고, 8,000 내지 60,000Da인 것이 보다 바람직하고, 10,000 내지 40,000Da인 것이 더욱 바람직하다. 여기서 「분획 분자량」이란, 피여과액에 포함되는 성분의 분자량 중, 다공질막으로 90% 제거할 수 있는, 최소의 분자량을 말한다.

[0045] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막은, 표층의 폴리머 밀도를 높이고, 우수한 분리 성능을 발현시키기 위해서, 평균 표면 구멍 직경이 3 내지 16nm인 것이 바람직하고, 6 내지 14nm인 것이 보다 바람직하고, 8 내지 11nm인 것이 더욱 바람직하다. 다공질막의 평균 표면 구멍 직경은, 다공질막의 표면을 주사형 전자 현미경(이하, 「SEM」)으로 관찰함으로써 산출할 수 있다.

[0046] 보다 구체적으로는, 다공질막의 표면을 3만 내지 10만배의 배율로 SEM을 사용하여 관찰하고, 무작위로 선택한 300개의 구멍의 면적을 각각 측정한다. 각 구멍의 면적으로부터, 구멍이 원이었다고 가정했을 때의 직경을 구멍 직경으로서 각각 산출하고, 그들의 평균값을, 표면 평균 구멍 직경으로 할 수 있다.

[0047] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막 또는 복합막은, 평균 표면 구멍 직경이 상기 범위이며, 또한 25 $^{\circ}$ C, 50kPa에 있어서의 순수 투수성이, 0.1 내지 0.8m³/m²/hr인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7m³/m²/hr인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막 또는 복합막의 50kPa에 있어서의 순수 투수성은, 다공질막이 변형되지 않는 범위의 압력에서 막 면적 및 시간당의 투과수량을 측정하고, 그들 값을 50kPa의 압력 하의 값으로 각각 환산하고, 산출하면 된다. 또한, 압력의 환산 시에는 비례 관계가 성립한다.

[0048] 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막의 제조 방법은, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 용매에 용해시켜서 폴리머 용액을 얻는, 폴리머 용액 조제 공정(A)와, 상기 폴리머 용액을 비용매 중에서 응고시켜서 다공질막을 형성하는, 다공질막 형성 공정(B)를 구비하고, GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터, 하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 관한 a의 값이 0.32 내지 0.41이며, 또한 b의 값이 0.18 내지 0.42일 필요가 있다.

- [0049] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)
- [0050] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 있어서 용매에 용해되는, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머에 관한 a의 값이 0.41 이하인 것에 의해, 폴리머의 절대 분자량 M_w 에 대하여 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 가 적절하게 작아진다. 이에 의해, 다공질막 형성 공정 (B)에 있어서, 다공질막이 형성되는 때에 폴리머가 다공질막의 표층으로 이동하기 쉬워져, 다공질막의 표층의 폴리머 밀도가 상승하기 쉬워진다. 그 때문에, 다공질막이 우수한 분리 성능을 발현하는 것으로 추측된다. 한편, a의 값이 0.32 이상인 것에 의해, 폴리머끼리가 적절하게 얽혀서, 표층의 폴리머 밀도가 균질해진다. 그 때문에, 더욱 높은 분리 성능이 발현되는 것으로 추측된다. 또한 다공질막의 표층의 폴리머 밀도의 상승에 수반하여, 내층의 폴리머 밀도는 저하되기 때문에, 우수한 분리 성능과 동시에, 높은 투과 성능이 발현되는 것으로 추측된다.
- [0051] 상기 폴리머에 관한 b의 값이 0.18 내지 0.42인 것에 의해, 폴리머끼리의 얽힘에 의해 표층의 폴리머 밀도가 더욱 균질화되어서, 더욱 다공질막의 분리 성능이 높아지는 것으로 추측된다.
- [0052] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에서 사용하는 용매로서는, 양용매가 바람직하다. 여기서 「양용매」란, 60℃ 이하의 저온 영역에서도 폴리불화비닐리덴계 수지를 5질량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 말한다. 양용매로서는, 예를 들어, NMP, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라메틸요소 혹은 인산트리메틸 또는 그들의 혼합 용매를 들 수 있다.
- [0053] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에서 얻어지는 폴리머 용액은, 폴리불화비닐리덴계 수지 이외에, 친수성 수지 등의 제2 수지, 가소제 또는 염 등을 적절히 포함하고 있어도 상관없다.
- [0054] 폴리머 용액이 가소제 또는 염을 포함함으로써, 폴리머 용액의 용해성이 향상된다. 가소제로서는, 예를 들어, 글리세롤트레아세테이트, 디에틸렌글리콜, 프탈산디부틸 또는 프탈산디옥틸 등을 들 수 있다. 염으로서, 예를 들어, 염화칼슘, 염화마그네슘, 염화리튬 또는 황산바륨을 들 수 있다.
- [0055] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에서 얻어지는 폴리머 용액의 농도는, 높은 분리 성능과 투과 성능을 양립시키기 위해서, 15 내지 30질량%인 것이 바람직하고, 20 내지 25질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0056] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에서 얻어지는 폴리머 용액에 있어서, 다공질막 구성 성분 중, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 비율은 15 내지 100질량%인 것이 바람직하고, 18 내지 80질량%인 것이 보다 바람직하고, 55 내지 80질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 있어서 폴리머가 용매에 완전 용해되었는지의 여부는, 눈으로 봐서 탁도 또는 불용물이 없는 것을 확인하여 판단할 수 있지만, 흡광도계를 사용하여 확인하는 것이 바람직하다. 폴리머의 용해가 불충분한 경우에는, 폴리머 용액의 보존 안정성이 저하될 뿐만 아니라, 제조되는 다공질막이 불균질한 구조로 되어, 우수한 분리 성능을 발현하기 어려운 상황이 된다. 얻어진 폴리머 용액의 흡광도는, 파장 500nm에 있어서 0.50 이하인 것이 바람직하고, 0.09 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 있어서 용매에 용해하는 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정화도는, 제조되는 다공질막을 구성하는 폴리머에 관한 a 및 b의 값을, 소정의 범위로 보다 간편하게 조정하기 위해서, 35% 이상인 것이 바람직하고, 38% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정화도는, 시차 주사 열량계(이하, 「DSC」)의 측정 결과로부터 산출할 수 있다.
- [0059] 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 제공하는 분지 폴리불화비닐리덴계 수지는, 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지인 것이 바람직하다. 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지인 것에 의해, 직쇄 폴리불화비닐리덴계 수지나, 빗살형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지, 및 랜덤 분지 폴리불화비닐리덴계 수지와 비교하여, 다공질막이 형성되는 때에 폴리머가 다공질막의 표층으로 이동하기 쉬워, 다공질막의 표층의 폴리머 밀도가 상승하고, 그에 의해 다공질막이 더욱 우수한 분리 성능을 발현하는 것으로 추측된다.
- [0060] 다공질막 형성 공정 (B)에 있어서의 「비용매」란, 폴리불화비닐리덴계 수지의 용점 또는 용매의 비점까지, 불소 수지계 고분자를 용해도 팽윤도 시키지 않는 용매를 말한다. 비용매로서는, 예를 들어, 물, 헥산, 펜탄, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 사염화탄소, o-디클로로벤젠, 트리클로로에틸렌, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 펜탄디올, 헥산디올 혹은 저분자량의 폴리에틸렌글리콜 등의 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 지방족 다가 알코올, 방향족 다가 알코올, 염소화탄화수소, 또는, 기타의

염소화 유기 액체 혹은 그들의 혼합 용매를 들 수 있다.

- [0061] 다공질막 형성 공정 (B)에 있어서 연속적으로 다공질막의 형성을 행하는 경우에는, 폴리머 용액과 비용매를 접촉시키는 응고욕에 있어서, 폴리머 용액의 용매가 비용매와 혼합되어, 폴리머 용액 유래의 용매 농도가 상승한다. 그 때문에, 응고욕 중의 액체의 조성이 일정 범위로 유지되도록, 응고욕 중의 비용매를 교체하는 것이 바람직하다. 응고욕 중의 양용매의 농도가 낮을수록, 폴리머 용액의 응고가 빨라지기 때문에, 다공질막의 구조가 균질화되어, 우수한 분리 성능을 발현시킬 수 있다. 또한, 폴리머 용액의 응고가 빨라지기 때문에 제막 속도를 높일 수 있어, 다공질막의 생산성을 향상시킬 수 있다. 응고욕 중의 양용매의 농도는, 20% 이하가 바람직하고, 15% 이하가 보다 바람직하고, 10% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0062] 통상의 다공질막의 형성에 있어서는, 폴리머 용액을 응고시키는 비용매의 온도가 낮을수록 분리 성능이 향상되지만, 한편 투과 성능이 저하되어버리는, 소위 트레이드오프의 관계가 존재한다. 본 발명의 실시 형태에 관계되는 다공질막을 형성하기 위한 폴리머 용액은, 해당 폴리머에 관한 a 및 b의 값이 소정의 범위로 조정되고 있는 것에 의해, 비용매의 온도를 보다 저온화한 경우에 있어서도, 우수한 투과 성능을 실현하는 것이 가능하게 된다. 응고욕 중의, 폴리머 용액 및/또는 비용매를 포함하는 액체의 온도는, 0 내지 25℃가 바람직하고, 0 내지 20℃가 보다 바람직하고, 5 내지 15℃가 더욱 바람직하다.
- [0063] 제조되는 다공질막의 형상은, 다공질막 형성 공정 (B)에 있어서의 폴리머 용액의 응고 양태에 의해 제어할 수 있다. 평막상의 다공질막을 제조하는 경우에는, 예를 들어, 부직포, 금속 산화물 또는 금속 등을 포함하는 필름상의 지지체에, 폴리머 용액을 도포한 것을 응고욕에 침지시킬 수 있다.
- [0064] 중공사상의 다공질막을 제조하는 경우에는, 이중관 구금의 외주부로부터 폴리머 용액을, 중심부로부터 코어액을, 동시에 비용매가 들어간 응고욕에 토출할 수 있다. 코어액으로서, 폴리머 용액 조제 공정 (A)에 있어서의 양용매 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 폴리머, 금속 산화물 또는 금속 등을 포함하는 중공사상의 지지체의 표면에 다공질막을 형성해도 상관없다. 폴리머를 포함하는 중공사상의 지지체의 표면에 다공질막을 형성하는 방법으로서, 예를 들어, 삼중관 구금을 사용하여, 중공사상의 지지체의 원료가 되는 용액과, 폴리머 용액을 동시에 토출하는 방법, 또는, 미리 제막한 중공사상의 지지체의 외표면에 폴리머 용액을 도포한 것을, 응고욕 중의 비용매를 통과시키는 방법을 들 수 있다.
- [0065] 실시예
- [0066] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 한정되지 않는다.
- [0067] (i) 다공질막을 구성하는 폴리머에 관한 a값 및 b값
- [0068] 증류수 중에 침지한 다공질막 또는 복합막을, 크라이오스텝(Leica사제; Jung CM3000)을 사용하여 -20℃에서 동결하고, 다공질막의 절편(복합막에 있어서는, 표면부의 다공질막의 절편)을 채취하고, 25℃에서 하룻밤, 진공 건조하였다. 진공 건조 후에 5mg의 다공질막에, 5mL의 0.1M 염화리튬 첨가 NMP를 첨가하고, 50℃에서 약 2시간 교반하였다. 얻어진 폴리머 용액을, 이하의 조건에서 GPC-MALS(펌프: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제 LC-20AD, 칼럼 오븐: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제 SIL-20AXHT, 칼럼: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제; Shodex(등록 상표) KF-806M φ8.0mm×30cm 2개를 직렬로 접속, 시차 굴절률계(RI): Wyatt Technology사제; Optilab rEX, 다각도 광산란 검출기(MALS): Wyatt Technology사제; DAWN HeLEOS)에 주입하여 측정하였다. 주입한 폴리머 용액은, 27 내지 43분간의 범위에서 칼럼으로부터 용출하였다.
- [0069] 칼럼 온도: 50℃
- [0070] 검출기 온도: 23℃
- [0071] 용매: 0.1M 염화리튬 첨가 NMP
- [0072] 유속: 0.5mL/min
- [0073] 주입량: 0.3mL
- [0074] RI로부터 얻어진, 용출 시간 t_i 인 때의 폴리머 농도 c_i 와, MALS로부터 얻어진, 용출 시간 t_i 인 때의 과잉 레일리 비 $R_{\theta i}$ 로부터, $\sin^2(\theta/2)$ 와 $(K \times c_i / R_{\theta i})^{1/2}$ 의 플롯을 행하고(Berry plot 또는 Zimm plot; 하기 식 3), 그 근사식의 $\theta \rightarrow 0$ 의 값으로부터, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 절대 분자량 M_{wi} 를 산출하였다. 여기서, K는 광학 상수이며, 하기 식 2로부터 산출된다. 또한 식 2에 있어서의 dn/dc 는, 폴리머 농도의 변화에 대한 폴리머 용액의

굴절률의 변화량, 즉 굴절률 증분인데, 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 측정 대상으로 하고, 또한 상기 용매를 사용하는 경우에는, 굴절률 증분으로서 -0.050mL/g의 값을 적용할 수 있다.

[0075]
$$K=4\pi^2 \times n_0^2 \times (dn/dc)^2 / (\lambda^4 \times N_0) \quad \dots(\text{식 } 2)$$

[0076] n_0 : 용매의 굴절률

[0077] dn/dc : 굴절률 증분

[0078] λ : 입사광의 진공 중에서 파장

[0079] N_0 : 아보가드로수

[0080] 또한, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 의 값은, 하기 식 3의 기울기로부터 산출하였다.

[0081]
$$(K \times c_i / R_{\theta_i})^{1/2} = M_w^{-1/2} \{1 + 1/6(4\pi n_0 / \lambda)^2 \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2)\} \quad \dots(\text{식 } 3)$$

[0082] 식 3으로부터 산출되는, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 절대 분자량 M_w 를 x축에 취하고, 또한, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 를 y축에 취하여 플롯하고, 검출기의 측정 범위 내로 되도록 분자량 14만 내지 100만 Da의 범위에서, 식 1로 근사하고, 다공질막을 구성하는 폴리머에 관한 a의 값 및 b의 값을 구하였다. 또한, 근사는 식 1을 양쪽 대수 그래프로 하고, 최소 제곱법을 적용하여 직선 근사하였다.

[0083]
$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \quad \dots(\text{식 } 1)$$

[0084] (ii) 분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 형상

[0085] (i)에서, 검출기에 추가로 점도 검출기: Wyatt Technology사제 VISCOSTAR(등록 상표)을 사용한 것 이외에는 (i)과 마찬가지로 하여 측정을 행하고, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 고유 점도 $[n_i]$ 의 값을 판독하였다. (i)에서 구한 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 절대 분자량 M_w 를 x축에, 고유 점도 $[n_i]$ 를 y축에 취하여 플롯하고, 검출기의 측정 범위 내로 되도록 분자량 14만 내지 100만Da의 범위에서, 하기 식 6(Mark-Houwink Plot)으로 근사하고, 식 6에 있어서의 e 및 f의 값을 구하였다. 또한, 근사는 식 6을 양쪽 대수 그래프로 하고, 최소 제곱법을 적용하여 직선 근사하였다.

[0086]
$$[n] = eM_w^f \quad \dots(\text{식 } 6)$$

[0087] 식 1, 식 6에 다공질막 또는 복합막의 구성하는 폴리머의 중량 평균 분자량을 대입하고, 얻어진 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 및 고유 점도 $[n]$ 을 식 4 및 식 5에 대입하여 β 값을 구하였다. β 값이 0.25 내지 0.75인 경우를 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지로 하고, β 값이 1.1 내지 1.75인 경우를 랜덤 분지 폴리불화비닐리덴계 수지로 판정하였다. 또한, 직쇄 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 솔베이사제 Sollef(등록 상표) 1015를 측정할 결과, 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 및 고유 점도 $[n]$ 은 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 0.020 \times M_w^{0.58}$, $[n] = 0.065 \times M_w^{0.65}$ 였다. 직쇄 폴리불화비닐리덴계 수지의 값으로서, 본값을 적용할 수 있다.

[0088]
$$g^\beta = \text{분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 고유 점도} / \text{직쇄 폴리불화비닐리덴계 수지의 고유 점도} \quad \dots(\text{식 } 4)$$

[0089]
$$g = \langle \text{분지 폴리불화비닐리덴계 수지의 } S^2 \rangle / \langle \text{직쇄 폴리불화비닐리덴계 수지의 } S^2 \rangle \quad \dots(\text{식 } 5)$$

[0090] (iii) 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정화도

[0091] 폴리불화비닐리덴계 수지를 약 5 내지 10mg 정도 채취하고, DSC(가부시키가이샤 히타치 하이테크 사이언스제; DSC6200)에 세트하고 실온으로부터 300℃까지 5℃/분으로 상승시켰을 때, 100 내지 190℃의 범위에 보이는 흡열 피크를 폴리불화비닐리덴계 수지의 용해열로 간주하였다. 해당 열량을, 폴리불화비닐리덴계 수지의 완전 결정 용해열량인 104.6J/g으로 제산하고, 백분율로서 폴리불화비닐리덴계 수지의 결정화도를 산출하였다.

[0092] (iv) 다공질막 또는 복합막의 분획 분자량

- [0093] 다공질막의 형상이 평막상인 경우에는, 유효 막 면적 30cm²에 대하여 평가를 행하였다. 또한, 다공질막의 형상이 중공사상인 경우에는, 유효 막 면적 14cm²에 대하여 평가를 행하였다. 또한, 다공질막에 추가로 지지체를 구비하는 복합막에 대해서는, 지지체를 포함한 복합막 전체에 대하여 평가를 행하였다. 평가에는, 하기 각종 텍스트란을 사용하였다.
- [0094] 텍스트란 f1 내지 f4(Fluka제; 중량 평균 분자량이 각각 1,500Da, 6,000Da, 15,000 내지 25,000Da, 40,000Da)
- [0095] 텍스트란 a1 및 a2(알드리치제; 중량 평균 분자량이 각각 60,000Da, 20,000Da)
- [0096] 텍스트란 a3 및 a4(알드리치제 분자량 표준 물질; 중량 평균 분자량이 각각 5,200Da, 150,000Da)
- [0097] 텍스트란 a5 내지 a7(알드리치제 분자량 표준 물질; 중량 평균 분자량이 각각 1,300Da, 12,000Da, 50,000Da)
- [0098] 텍스트란 f1 내지 f4, 그리고, 텍스트란 a1 및 a2를 각각 500ppm씩 증류수에 혼합하여, 텍스트란 수용액 1을 조제하였다. 조제한 텍스트란 수용액 1을 다공질막에 10kPa로 공급하고, 크로스 플로 선속도 1.1m/s로 십자류 여과하고, 여액을 샘플링하였다. 텍스트란 수용액 1, 및 샘플링한 여액을, GPC(GPC 장치: 도소 가부시키가이샤제 HLC-8320, 칼럼: 도소 가부시키가이샤제; TSKgel(등록 상표) G3000PW ϕ 7.5mm \times 30cm 1개 및 도소제; TSKgel(등록 상표) α -M ϕ 7.8mm \times 30cm 1개를 직렬로 접속, RI: 도소제; HLC(등록 상표)-8320)에 주입하여 측정하였다. 주입한 텍스트란은 26 내지 42분간의 범위에서 칼럼으로부터 용출하였다.
- [0099] 칼럼 온도: 40℃
- [0100] 검출기 온도: 40℃
- [0101] 용매: 0.5M 질산리튬 첨가 50 체적% 메탄올 수용액
- [0102] 유속: 0.5mL/min
- [0103] 주입량: 0.1mL
- [0104] 각 용출 시간 t_i 에 있어서, 여액과 텍스트란 수용액 1의 시차 굴절률의 값으로부터 제거율을 산출하였다. 또한, 텍스트란 a3 및 a4를 각각 500ppm씩 증류수에 혼합하여, 텍스트란 수용액 2를 조제하였다. 또한, 텍스트란 a5 내지 a7을 각각 500ppm씩 증류수에 혼합하여, 텍스트란 수용액 3을 조제하였다. 이들 텍스트란 수용액 2 및 3을, 텍스트란 수용액 1과 동일 조건에서 GPC에 주입하여 측정하고, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 분자량을 산출하는, 검량선을 작성하였다. 작성한 검량선으로부터, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 제거율을, 각 분자량에 있어서의 제거율로 환산하고, 제거율이 90%로 되는 최소의 분자량을, 평가 대상인 다공질막의 분획 분자량으로 하였다.
- [0105] (v) 다공질막의 평균 표면 구멍 직경
- [0106] 다공질막의 표면을 SEM(가부시키가이샤 히타치 하이테크놀러지즈제; S-5500)을 사용하여, 3만 내지 10만배의 배율로 관찰하고, 무작위로 선택한 구멍 300개의 면적을 각각 측정하였다. 각 구멍의 면적으로부터, 구멍이 원이었다고 가정했을 때의 직경을 구멍 직경으로서 각각 산출하고, 그들의 평균값을 표면 평균 구멍 직경으로 하였다.
- [0107] (vi) 다공질막 또는 복합막의 순수 투수성
- [0108] 다공질막이 평막상인 경우에는, 유효 막 면적 30cm²에 대하여 평가를 행하였다. 또한, 다공질막이 중공사상인 경우에는, 유효 막 면적 14cm²에 대하여 평가를 행하였다. 다공질막에, 온도 25℃, 여과 차압 10kPa의 조건에서, 1시간에 걸쳐 증류수를 송액하여 전량 여과하고, 얻어진 투과수량(m³)을 측정하고, 단위 시간(h) 및 단위 막 면적(m²)당의 수치로 환산하고, 또한 압력(50kPa) 환산하여 산출하였다. 또한, 다공질막에 추가로 지지체를 구비하는 복합막에 대해서는, 지지체를 포함한 복합막 전체에 대하여 평가를 행하였다.
- [0109] (vii) 폴리머 용액의 흡광도
- [0110] 폴리머 용액을 광로 길이 10mm의 폴리스티렌제 셀에 넣고, 흡광도계(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제; UV-2450)에 세트하고, 파장 500nm에 있어서의 흡광도를 측정하였다.
- [0111] (viii) 폴리머 용액의 원료
- [0112] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리머 용액의 원료를 이하에 정리한다.

- [0113] 분지 폴리불화비닐리덴(이하, 「분지 PVDF」) 1(솔베이사제; Solef(등록 상표, 이하 마찬가지로) 9009, 중량 평균 분자량 18만Da, 결정화도 44%, 용융 점도 3kP, 상기 식 1에 있어서의 $a=0.33$ 또한 $b=0.42$, 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지($\beta=0.42$))
- [0114] 분지 PVDF2(솔베이사제; Solef460, 중량 평균 분자량 73만Da, 결정화도 38%, 용융 점도 26kP, 상기 식 1에 있어서의 $a=0.31$ 또한 $b=0.47$, 랜덤 분지 폴리불화비닐리덴계 수지($\beta=1.33$))
- [0115] 분지 PVDF3(솔베이사제; Solef9007, 중량 평균 분자량 15만Da, 결정화도 45%, 용융 점도 2kP, 상기 식 1에 있어서의 $a=0.33$ 또한 $b=0.42$, 별형 분지 폴리불화비닐리덴계 수지($\beta=0.43$))
- [0116] 직쇄 폴리불화비닐리덴(이하, 「직쇄 PVDF」) 1(아르끄마사제 Kynar(등록 상표) 710, 중량 평균 분자량 18만Da, 결정화도 49%, 용융 점도 6kP, 상기 식 1에 있어서의 $a=0.42$ 또한 $b=0.16$)
- [0117] 직쇄 PVDF2(솔베이사제; Solef1015, 중량 평균 분자량 33만Da, 결정화도 48%, 용융 점도 22kP, 상기 식 1에 있어서의 $a=0.65$ 또한 $b=0.065$)
- [0118] 직쇄 PVDF3(가부시키가이샤 쿠레하제; KF1300, 중량 평균 분자량 35만Da)
- [0119] NMP(미쓰비시 케미컬 가부시키가이샤제)
- [0120] 셀룰로오스아세테이트(이하, 「CA」)(가부시키가이샤 다이셀제; LT-35)
- [0121] 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(이하, 「CAP」)(이스트만 케미칼사제; CAP482-0.5)
- [0122] 폴리비닐피롤리돈(이하, 「PVP」)(BASF사제; K17)
- [0123] (실시예 1)
- [0124] 25질량%의 분지 PVDF1과, 75질량%의 직쇄 PVDF1을 혼합하여 「PVDF」로 하고, NMP 등을 가하여 120℃에서 4시간 교반하여, 표 1에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.1이었다.
- [0125] 이어서, 밀도 0.42g/cm³의 폴리에스테르 섬유제 지지체를 지지체로 하여, 그 표면에, 조제한 폴리머 용액을, 바코터(막 두께 2mil)를 사용하여 10m/min으로 균일하게 도포하였다. 폴리머 용액을 도포한 지지체를 도포로부터 3초 후에, 6℃의 증류수에 60초간 침지시켜서 응고시켜, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0126] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 1 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.40, b의 값은 0.19이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.
- [0127] (실시예 2)
- [0128] 25질량%의 분지 PVDF2와, 75질량%의 직쇄 PVDF1을 혼합하여 「PVDF」로 하고, NMP 등을 가하여 120℃에서 4시간 교반하여, 표 1에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하고, 25℃까지 방랭하였다. 폴리머 용액의 흡광도는 0.3이었다.
- [0129] 이어서, 증류수의 온도를 15℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0130] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 1 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.40, b의 값은 0.18이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.
- [0131] (실시예 3)
- [0132] 25질량%의 분지 PVDF3과, 75질량%의 직쇄 PVDF1을 혼합하여 「PVDF」로 하고, NMP 등을 가하여 120℃에서 4시간 교반하여, 표 1에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하고, 25℃까지 방랭하였다. 폴리머 용액의 흡광도는 0.04였다.
- [0133] 이어서, 증류수의 온도를 30℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0134] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를 표 1 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.41, b의 값은 0.18이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.

- [0135] (실시예 4)
- [0136] 25질량%의 분지 PVDF2와, 75질량%의 직쇄 PVDF2를 혼합하여 「PVDF」로 하고, NMP 등을 가하여 120℃에서 4시간 교반하여, 표 1에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하고, 25℃까지 방랭하였다. 폴리머 용액의 흡광도는 0.4였다.
- [0137] 이어서, 증류수의 온도를 15℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0138] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 1 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.41, b의 값은 0.18이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.
- [0139] (실시예 5)
- [0140] 분지 PVDF2를 「PVDF」로 하고, NMP 등을 가하여 120℃에서 4시간 교반하여, 표 2에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.7이었다.
- [0141] 이어서, 증류수의 온도를 30℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0142] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 2 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.36, b의 값은 0.27이었다. 상기 식 4에 있어서의 β 의 값은 1.21이며, 다공질막이 포함하는 폴리머는 랜덤 분지 폴리불화비닐리텐계 수지로 판정되었다. 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.
- [0143] (실시예 6)
- [0144] 분지 PVDF2 대신에 분지 PVDF1을 사용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 표 2에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.09였다.
- [0145] 이어서, 증류수의 온도를 15℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0146] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 2 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.37, b의 값은 0.28이었다. 상기 식 4에 있어서의 β 의 값은 0.63이며, 다공질막이 포함하는 폴리머는 별형 분지 폴리불화비닐리텐계 수지로 판정되었다. 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.
- [0147] (실시예 7)
- [0148] 분지 PVDF2 대신에 분지 PVDF3을 사용하고, CA 대신에 CAP를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 표 2에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.07이었다.
- [0149] 이어서, 증류수의 온도를 20℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0150] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 2 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.37, b의 값은 0.28이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.
- [0151] (실시예 8)
- [0152] 38질량%의 직쇄 PVDF3과, 62질량%의 γ -부티로락톤을 혼합하고, 160℃에서 용해하여, 제막 원액을 조제하였다. 이 제막 원액을, 85질량% γ -부티로락톤 수용액을 증공부 형성 액체로서 수반시키면서 이중관 구급으로부터 토출하였다. 토출한 제막 원액을, 구급에 30mm 하방에 설치한 온도 20℃의 85질량% γ -부티로락톤 수용액이 들어간 냉각욕 중에서 응고시켜서, 구상 구조를 갖는 증공사상의 지지체를 제작하였다.
- [0153] 분지 PVDF2 대신에 분지 PVDF3을 사용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.07이었다.
- [0154] 이어서, 상기 증공사상의 지지체의 외표면에, 폴리머 용액을, 10m/min으로 균일하게 도포했다(두께 50 μ m). 폴리머 용액을 도포한 지지체를 도포로부터 1초 후에, 15℃의 증류수에 10초 침지시켜서 응고시켜, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.
- [0155] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 2 및 도 1에 도시한다. 또한, 얻어진 다공질막을 SEM으로 관찰한 확대

화상을 도 2 및 도 3에 도시한다. 또한, 도 2는 얻어진 다공질막의 표면 화상(6만배)이며, 도 3은 얻어진 다공질막의 단면 화상(1만배)이다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.37, b의 값은 0.28이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 우수한 값을 나타냈다.

[0156] (비교예 1)

[0157] 직쇄 PVDF2를 「PVDF」로 하고, NMP를 첨가하고 120℃에서 4시간 교반하여, 표 3에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.01이었다.

[0158] 이어서, 증류수의 온도를 25℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.

[0159] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 3 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.42, b의 값은 0.16이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.

[0160] (비교예 2)

[0161] 직쇄 PVDF2 대신에 분지 PVDF2를 사용한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 표 3에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.1이었다.

[0162] 이어서, 증류수의 온도를 40℃로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.

[0163] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 3 및 도 1에 도시한다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이었다. 상기 식 4에 있어서의 β 의 값은 1.33이며, 다공질막이 포함하는 폴리머는 랜덤 분지 폴리불화비닐리텐계 수지로 판정되었다. 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.

[0164] (비교예 3)

[0165] 분지 PVDF3 대신에 직쇄 PVDF1을 사용한 것 이외에는 실시예 8과 마찬가지로 하여, 표 3에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다. 25℃까지 방랭한 폴리머 용액의 흡광도는 0.03이었다.

[0166] 이어서, 실시예 8과 마찬가지로 하여, 중공사상의 지지체의 외표면에, 폴리머 용액을 도포하여 응고시켜, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다.

[0167] 얻어진 다공질막을 평가한 결과를, 표 3 및 도 1에 도시한다. 또한, 얻어진 다공질막을 SEM으로 관찰한 확대 화상을 도 4 및 도 5에 도시한다. 또한, 도 4는 얻어진 다공질막의 표면 화상(10만배)이며, 도 5는 얻어진 다공질막의 단면 화상(1만배)이다. 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.43, b의 값은 0.17이며, 분획 분자량과 순수 투수성은, 모두 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.

표 1

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
폴리머 용액 조성비	-	PVDF/CA/NMP =12/2.5/85.5	PVDF/CA/NMP =12/5/83	PVDF/CA/NMP =12/7/81	PVDF/CA/NMP =12/7/81
PVDF 조성비	질량 %	분지 PVDF1/적쇄 PVDF1 =25/75	분지 PVDF2/적쇄 PVDF1 =25/75	분지 PVDF3/적쇄 PVDF1 =25/75	분지 PVDF2/적쇄 PVDF2 =25/75
비용대 온도	°C	6	15	30	15
식 1에 있어서의 a값	-	0.40	0.40	0.41	0.41
식 1에 있어서의 b값	-	0.19	0.18	0.18	0.18
폴리머 용액의 흡광도	-	0.1	0.3	0.04	0.4
평균 구멍 직경	nm	13	12	16	10
분획 분자량	Da	78000	65000	130000	33000
순수 투수성	m ³ /m ² /hr	0.59	0.54	0.60	0.28

표 2

	단위	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
폴리머 용액 조성비	-	PVDF/CA/NMP =12.7/81	PVDF/CA/NMP =12.7/81	PVDF/CAP/NMP =12.7/81	PVDF/CA/NMP =12.7/81
PVDF조성비	질량%	분자 PVDF2 =100	분자 PVDF1 =100	분자 PVDF3 =100	분자 PVDF3 =100
비용매 온도	°C	30	15	20	15
식 1에 있어서의 a값	-	0.36	0.37	0.37	0.37
식 1에 있어서의 b값	-	0.27	0.28	0.28	0.28
폴리머 용액의 흡광도	-	0.7	0.09	0.07	0.07
평균 구멍 직경	nm	15	9	11	10
분획 분자량	Da	120000	32000	55000	31000
순수 투수성	m ³ /m ² /hr	0.65	0.41	0.49	0.37

표 3

	단위	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리머 용액 조성비	-	PVDF/NMP =20/80	PVDF/NMP =20/80	PVDF/CA/NMP =12/7/81
PVDF 조성비	질량%	직쇄 PVDF2=100	분쇄 PVDF2=100	직쇄 PVDF1=100
비용대 온도	°C	25	40	15
직 1에 있어서의 a값	-	0.42	0.31	0.43
직 1에 있어서의 b값	-	0.16	0.47	0.17
폴리머 용액의 흡광도	-	0.01	0.1	0.03
평균 구멍 직경	nm	10	18	20
분획 분자량	Da	37000	170000	200000
순수 투수성	m ³ /m ² /hr	0.05	0.40	0.21

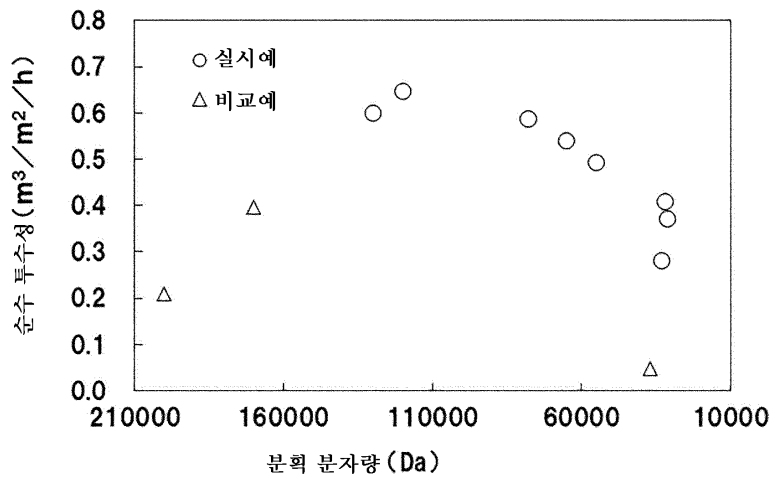
[0170]

[0171]

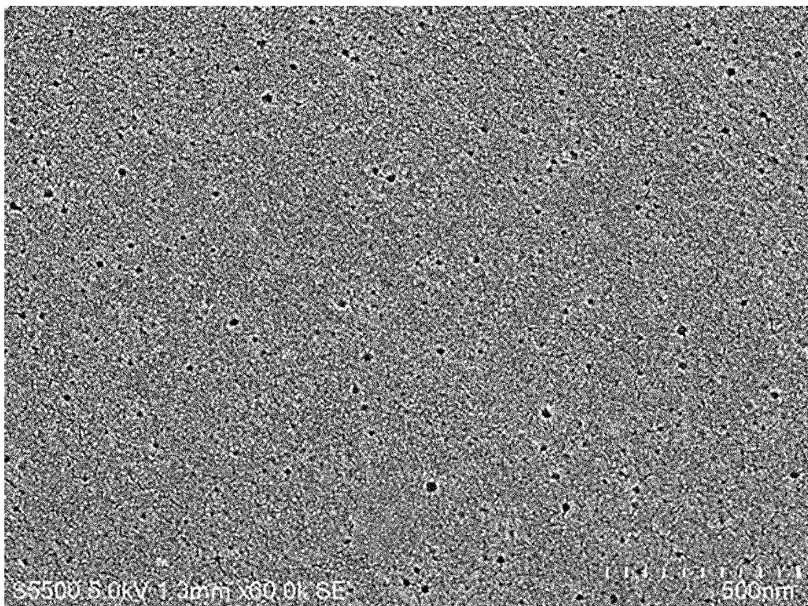
본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 여러가지 변경이나 수정을 가할 수 있음은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은, 2018년 12월 26일 출원된 일본 특허 출원(특원2018-242771)에 기초하는 것이고, 그 내용은 본 명세서에 참조로서 도입된다.

도면

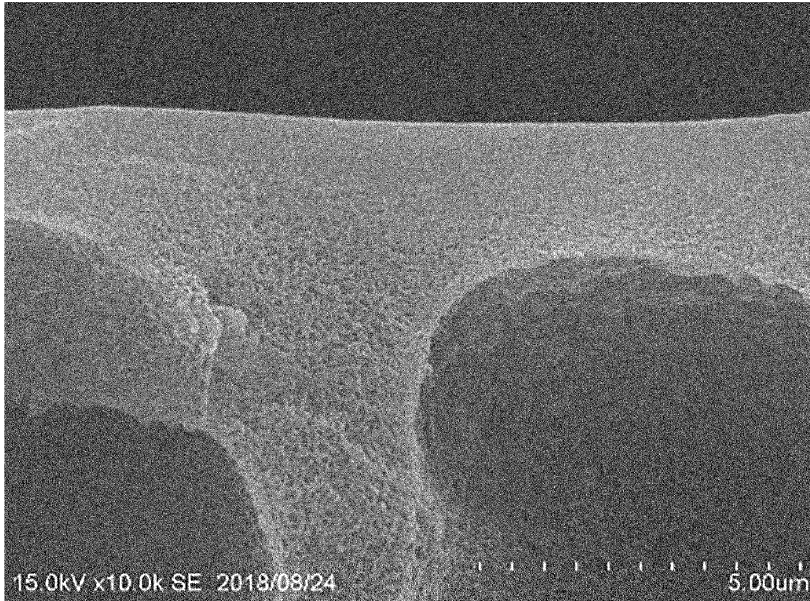
도면1



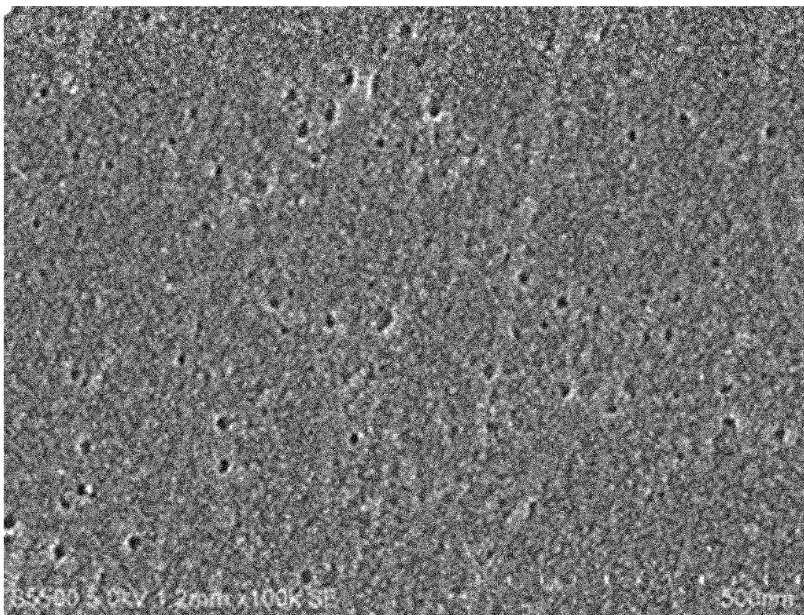
도면2



도면3



도면4



도면5

