



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0027731  
(43) 공개일자 2017년03월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 71/56* (2006.01) *B01D 69/00* (2006.01)  
*B01D 69/10* (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)  
*B32B 27/34* (2006.01) *C08G 69/32* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B01D 71/56* (2013.01)  
*B01D 69/00* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7036487
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월30일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년12월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/068921
- (87) 국제공개번호 WO 2016/002821  
 국제공개일자 2016년01월07일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-133715 2014년06월30일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**도레이 카부시카가이샤**  
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1
- (72) 발명자  
**오가와, 다카후미**  
 일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1방 1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쵸 내  
**시무라, 하루토키**  
 일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1방 1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쵸 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**장수길, 박보현**

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **복합 반투막**

**(57) 요약**

본 발명은, 실용에 건널 수 있는 투수성과 제거성을 갖고, 염소에 접촉 후에도 높은 붕소 제거율을 갖는 복합 반투막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 복합 반투막은 기재와, 다공성 지지층과, 분리 기능층이 이 순서대로 적층되고, 분리 기능층이 가교 전방향족 폴리아미드를 함유하고, 가교 전방향족 폴리아미드 중의, 다관능 아민과 다관능 방향족 할로겐화물의 합계 몰량비와 아미드기의 몰량비와의 몰 비율(아미드기율)이 0.86 이상 1.20 이하이다.

(52) CPC특허분류

*B01D 69/10* (2013.01)

*B01D 69/12* (2013.01)

*B32B 27/34* (2013.01)

*C08G 69/32* (2013.01)

*C08J 5/18* (2013.01)

(72) 발명자

**후루노, 슈지**

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1방  
1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

**다카야, 기요히코**

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1방  
1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

**사사키, 다카오**

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1방  
1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

**기무라, 마사히로**

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1방  
1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기재와, 다공성 지지층과, 분리 기능층이 이 순서대로 적층된 복합 반투막이며,

상기 분리 기능층이 가교 전방향족 폴리아미드를 함유하고,

상기 가교 전방향족 폴리아미드 중의, 하기 식으로 표시되는 다관능 아민과 다관능 방향족 할로겐화물의 합계 몰량비와 아미드기의 몰량비와의 몰 비율(아미드기율)이 0.86 이상 1.20 이하인, 복합 반투막.

아미드기율=아미드기 몰량비/(다관능 아민 몰량비+다관능 방향족 산 할로겐화물 몰량비)

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 분리 기능층은 박막으로 형성된 주름 구조를 갖고 있고, 상기 박막의 두께가 10nm 이상 24nm 이하인, 복합 반투막.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합 반투막의 단위 면적당의 분리 기능층의 중량이 80mg/m<sup>2</sup> 이상 120mg/m<sup>2</sup> 이하인, 복합 반투막.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분리 기능층이 이하의 공정 (a) 내지 (c)에 의해 형성되고,

(a) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 다공성 지지층 상에 접촉시키는 공정

(b) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 접촉시킨 다공성 지지층에 다관능 방향족 산 할로겐화물을 함유하는 유기 용매 용액을 접촉시키는 공정

(c) 다관능 방향족 할로겐화물을 함유하는 유기 용매 용액을 접촉시킨 다공성 지지층을 가열하는 공정

상기 공정 (c)에 있어서의 가열 온도가 50℃ 이상 180℃ 이하이고, 가열 후의 유기 용제의 잔존율이 30% 이상 85% 이하로 제어됨으로써 얻어지는, 복합 반투막.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 액상 혼합물의 선택적 분리에 유용한 복합 반투막에 관한 것으로, 특히 실용성이 있는 투수 성능을 갖고, 내염소성이 높은 복합 반투막에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 막 분리법은 용매(예를 들어 물)로부터 그 용매에 용해된 물질(예를 들어 염류)을 제거하는 방법으로서 확대되고 있다. 막 분리법은, 에너지 절약 또한 자원 절약의 방법으로서 주목받고 있다.

[0003] 막 분리법에 사용되는 막으로서는 정밀 여과막, 한외 여과막, 나노 여과막, 역침투막 등이 있다. 이들 막은, 예를 들어 해수, 함수, 유해물을 포함한 물 등으로부터의 음료수의 제조 및 공업용 초순수의 제조, 및 배수 처리 및 유기물의 회수 등에 사용되고 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 2 참조).

[0004] 현재 시판되고 있는 역침투막 및 나노 여과막의 대부분은 복합 반투막이다. 복합 반투막으로서는, 다공성 지지층과, 다공성 지지층 상에서 단량체가 중축합함으로써 형성된 활성층을 갖는 것이 많고, 그 중에서도 다관능 아민과 다관능 산 할로겐화물과의 중축합 반응에 의해 얻어지는 가교 폴리아미드를 함유하는 분리 기능층을 갖는 복합 반투막이, 투과성 및 선택 분리성이 높은 분리막으로서 널리 사용되고 있다.

[0005] 조수(造水) 플랜트 등의 각종 물 처리에 있어서, 보다 안정된 운전성이나 간소한 조작성 및 막 수명의 장기화에 의한 저비용의 추구로부터, 이들 복합 반투막에는, 각종 산화제, 특히 염소에 의한 세정에 견딜 수 있는 내구성

이 요구되고 있다. 상술한 공지된 폴리아미드계의 반투막에는, 어느 정도의 내산화제성을 갖는 것도 있지만, 보다 다양한 수질에 대응하기 위해서, 더욱 높은 내산화제성과 투수성 및 제거성을 겸비하는 반투막이 요망되고 있다.

[0006] 염소에의 내구성 향상 방법으로서, 분리 기능층을 형성하는 단량체 성분을 개량하는 방법 및 분리 기능층 상에 보호층을 형성하는 방법이 알려져 있다. 특허문헌 3에는, 분리 기능층을 형성하는 다관능 아민으로서 2,6-디아미노톨루엔을 사용하는 것이 개시되어 있고, 특허문헌 4에는 분리 기능층을 형성하는 다관능 아민으로서 4,6-디아미노피리딘을 사용하는 것이 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소55-14706호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평5-76740호 공보  
 (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평7-178327호 공보  
 (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평7-275673호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 상술한 다양한 제안에서는 내염소성을 갖는 막도 있지만, 투수성 및 제거성을 겸비한 막은 얻어지지 않고 있다. 또한, 원수의 수질이 나쁜 경우에 있어서, 장치 유지를 위해 빈번히 염소에 의한 세정이 행해지는 상황 하에서, 붕소 제거율이 저하되는 경우가 있다.

[0009] 본 발명의 목적은 실용에 건널 수 있는 투수성과 제거성을 갖고, 염소에 접촉한 후에도 높은 붕소 제거율을 갖는 복합 반투막을 제공하는 데 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이하의 (1) 내지 (4)의 구성을 취한다.

[0011] (1) 기재와, 다공성 지지층과, 분리 기능층이 이 순서대로 적층된 복합 반투막이며, 상기 분리 기능층이 가교 전방향족 폴리아미드를 함유하고, 상기 가교 전방향족 폴리아미드 중의, 하기 식으로 표시되는 다관능 아민과 다관능 방향족 할로겐화물의 합계 몰량비와 아미드기의 몰량비와의 몰 비율(아미드기율)이 0.86 이상 1.20 이하인, 복합 반투막.

[0012] 아미드기율=아미드기 몰량비/(다관능 아민 몰량비+다관능 방향족 산 할로겐화물 몰량비)

[0013] (2) 상기 분리 기능층은 박막으로 형성된 주름 구조를 갖고 있고, 상기 박막의 두께가 10nm 이상 24nm 이하인, 상기 (1)에 기재된 복합 반투막.

[0014] (3) 상기 복합 반투막의 단위 면적당의 분리 기능층의 중량이 80mg/m<sup>2</sup> 이상 120mg/m<sup>2</sup> 이하인, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 복합 반투막.

[0015] (4) 상기 분리 기능층이 이하의 공정 (a) 내지 (c)에 의해 형성되고,

[0016] (a) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 다공성 지지층 상에 접촉시키는 공정

[0017] (b) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 접촉시킨 다공성 지지층에 다관능 방향족 산 할로겐화물을 함유하는 유기 용매 용액을 접촉시키는 공정

[0018] (c) 다관능 방향족 할로겐화물을 함유하는 유기 용매 용액을 접촉시킨 다공성 지지층을 가열하는 공정

[0019] 상기 공정 (c)에 있어서의 가열 온도가 50℃ 이상 180℃ 이하이고, 가열 후의 유기 용매의 잔존율이 30% 이상 85% 이하로 제어됨으로써 얻어지는, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 복합 반투막.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명에 의해, 실용성이 있는 투수 성능을 갖고, 내염소성이 높은 복합 반투막을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은, 분리 기능층의 주름 구조를 나타내는 단면도이다.

도 2는, 분리 기능층을 구성하는 박막의 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 1. 복합 반투막

[0023] 본 발명의 복합 분리막은 기재와, 다공성 지지층과, 분리 기능층이 이 순서대로 적층된 복합 반투막이다. 상기 다공성 지지층은 상기 기재 상에 형성되고, 상기 분리 기능층은 상기 다공성 지지층 상에 형성된다.

[0024] 분리 기능층은 가교 전방향족 폴리아미드를 함유하고, 분리 기능층에 있어서의 가교 전방향족 폴리아미드 중의, 하기 식으로 표시되는 다관능 아민과 다관능 방향족 할로젠화물의 합계 몰량비와 아미드기의 몰량비와의 몰 비율(아미드기율)이 0.86 이상 1.20 이하이다.

[0025] 아미드기율=아미드기 몰량비/(다관능 아민 몰량비+다관능 방향족 산 할로젠화물 몰량비)

[0026] 본 발명에 있어서, 바람직하게는 상기 분리 기능층은 박막으로 형성된 주름 구조를 갖고 있고, 상기 박막 두께가 10nm 이상 24nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 단위 면적당의 분리 기능층 중량이 80mg/m<sup>2</sup> 이상 120mg/m<sup>2</sup> 이하이다.

[0027] (1-1) 기재

[0028] 기재로서는 폴리에스테르계 중합체, 폴리아미드계 중합체, 폴리올레핀계 중합체, 또는 이들의 혼합물이나 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 기계적, 열적으로 안정성이 높은 폴리에스테르계 중합체의 포백이 특히 바람직하다. 포백의 형태로서는, 장섬유 부직포나 단섬유 부직포, 나아가 직편물을 바람직하게 사용할 수 있다. 여기서, 장섬유 부직포란, 평균 섬유 길이 300mm 이상, 또한 평균 섬유 직경 3 내지 30 $\mu$ m의 부직포를 가리킨다.

[0029] 기재는 통기량이 0.5cc/cm<sup>2</sup>/sec 이상 5.0cc/cm<sup>2</sup>/sec 이하인 것이 바람직하다. 기재의 통기량이 상기 범위 내에 있음으로써, 다공성 지지층을 형성하는 고분자 용액이 기재에 함침하기 때문에, 기재와의 접촉성이 향상되고, 다공성 지지층의 물리적 안정성을 높일 수 있다.

[0030] 기재의 두께는 10 내지 200 $\mu$ m의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 30 내지 120 $\mu$ m의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0031] 또한, 본 명세서에 있어서, 특별히 부기하지 않는 한, 두께는 평균값으로 나타내고, 여기에서 평균값이란 상가 평균값을 의미한다. 즉, 기재 및 다공성 지지층의 두께는, 단면 관찰에서 두께 방향에 직교하는 방향(막의 면 방향)으로 20 $\mu$ m 간격으로 측정된 20점의 두께의 평균값을 산출함으로써 구해진다.

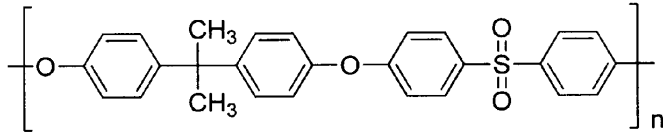
[0032] (1-2) 다공성 지지층

[0033] 본 발명에 있어서 다공성 지지층은, 이온 등의 분리 성능을 실질적으로 갖지 않고, 분리 성능을 실질적으로 갖는 분리 기능층에 강도를 부여하기 위한 것이다. 다공성 지지층의 구멍 크기나 분포는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 균일하고 미세한 구멍, 또는 분리 기능층이 형성되는 층의 표면으로부터 다른 한쪽 면까지 서서히 큰 미세 구멍을 갖고, 또한 분리 기능층이 형성되는 층의 표면에서 미세 구멍의 크기가 0.1nm 이상 100nm 이하인 다공성 지지층이 바람직하데, 사용하는 재료나 그의 형상은 특별히 한정되지 않는다.

[0034] 다공성 지지층의 소재에는, 예를 들어 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리에스테르, 셀룰로오스계 중합체, 비닐 중합체, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리페닐렌술퍼드술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌옥시드 등의 단독 중합체 또는 공중합체를 단독으로 또는 블렌드하여 사용할 수 있다. 여기서 셀룰로오스계 중합체로서는 아세트산 셀룰로오스, 질산셀룰로오스 등, 비닐 중합체로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 폴리술폰, 폴리아미드, 폴리에스테르, 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리페닐렌술퍼드술폰 등의 단독 중합체 또는

공중합체가 바람직하다. 보다 바람직하게는 아세트산셀룰로오스, 폴리술폰, 폴리페닐렌술폰피드술폰 또는 폴리페닐렌술폰을 들 수 있고, 또한 이들 소재 중에서는 화학적, 기계적, 열적으로 안정성이 높고, 성형이 용이한 점에서 폴리술폰을 일반적으로 사용할 수 있다.

[0035] 구체적으로는, 다음 화학식으로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리술폰을 사용하면, 다공성 지지층의 구멍 직경을 제어하기 쉽고, 치수 안정성이 높기 때문에 바람직하다. 하기 화학식 중, n은 양의 정수이다.



[0036] 폴리술폰은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 N-메틸피롤리돈을 용매로, 폴리스티렌을 표준 물질로 하여 측정된 경우의 중량 평균 분자량(Mw)이 10000 이상 200000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15000 이상 100000 이하이다. Mw가 10000 이상임으로써, 다공성 지지층으로서 바람직한 기계적 강도 및 내열성을 얻을 수 있다. 또한, Mw가 200000 이하임으로써, 용액의 점도가 적절한 범위가 되어, 양호한 성형성을 실현할 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 폴리술폰의 N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 기재) 용액을, 조밀하게 짠 폴리에스테르 포 또는 부직포 상에 일정한 두께로 주형하고, 그것을 수중에서 습식 응고시킴으로써, 표면의 대부분이 직경 수 10nm 이하의 미세한 구멍을 갖는 다공성 지지층을 얻을 수 있다.

[0039] 기재와 다공성 지지층의 두께는, 복합 반투막의 강도 및 그것을 엘리먼트로 했을 때의 충전 밀도에 영향을 준다. 충분한 기계적 강도 및 충전 밀도를 얻기 위해서는, 기재와 다공성 지지층의 두께의 합계가 30 $\mu$ m 이상 300 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 100 $\mu$ m 이상 220 $\mu$ m 이하이면 보다 바람직하다. 또한, 다공성 지지층의 두께는 20 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.

[0040] (1-3) 분리 기능층

[0041] 본 발명에 있어서 분리 기능층은 가교 전방향족 폴리아미드를 함유한다. 특히, 분리 기능층은 가교 전방향족 폴리아미드를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 주성분이란 분리 기능층의 성분 중 50중량% 이상을 차지하는 성분을 가리킨다. 분리 기능층은 가교 전방향족 폴리아미드를 50중량% 이상 포함함으로써, 높은 제거 성능을 발휘할 수 있다. 또한, 분리 기능층은 실질적으로 가교 전방향족 폴리아미드만으로 형성되는 것이 바람직하다. 즉, 분리 기능층의 90중량% 이상을 가교 전방향족 폴리아미드가 차지하는 것이 바람직하다.

[0042] 가교 전방향족 폴리아미드는 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족 산 할로겐화물과의 계면 중축합에 의해 형성할 수 있다. 여기서, 다관능 방향족 아민 및 다관능 방향족 산 할로겐화물 중 적어도 한쪽이 3관능 이상의 화합물을 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 분리 기능층의 두께는, 충분한 분리 성능 및 투과 수량을 얻기 위해서, 통상 0.01 내지 1 $\mu$ m의 범위 내, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 $\mu$ m의 범위 내이다. 분리 기능층의 두께는 투과형 전자 현미경에 의해 측정된다.

[0044] 본 발명에 있어서의 분리 기능층을 이하, 폴리아미드 분리 기능층이라고 기재하는 경우가 있다.

[0045] 다관능 방향족 아민이란, 1분자 중에 제1급 아미노기 및 제2급 아미노기 중 적어도 한쪽의 아미노기를 2개 이상 갖고, 또한 아미노기 중 적어도 1개는 제1급 아미노기인 방향족 아민을 의미한다. 예를 들어, 다관능 방향족 아민으로서는 o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, o-크실릴렌디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, o-디아미노피리딘, m-디아미노피리딘, p-디아미노피리딘 등의 2개의 아미노기가 오르토 위치나 메타 위치, 파라 위치의 어느 한 위치 관계로 방향환에 결합한 다관능 방향족 아민, 1,3,5-트리아미노벤젠, 1,2,4-트리아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산, 3-아미노벤질아민, 4-아미노벤질아민 등의 다관능 방향족 아민 등을 들 수 있다. 특히, 막의 선택 분리성이나 투과성, 내열성을 고려하면, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,5-트리아미노벤젠이 적합하게 사용된다. 그 중에서도, 입수의 용이성이나 취급의 용이함으로부터, m-페닐렌디아민(이하, m-PDA라고도 기재함)을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이들 다관능 방향족 아민은 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0046] 다관능 방향족 산 할로겐화물이란, 1분자 중에 적어도 2개의 할로겐화 카르보닐기를 갖는 방향족 산 할로겐화물을 말한다. 예를 들어, 3관능 산 할로겐화물로는 트리메스산 클로라이드 등을 들 수 있고, 2관능 산 할로겐화물로는 비페닐 디카르복실산 디클로라이드, 아조벤젠 디카르복실산 디클로라이드, 테레프탈산 클로라이드, 이소

프탈산 클로라이드, 나프탈렌 디카르복실산 클로라이드 등을 들 수 있다. 다관능 방향족 아민과의 반응성을 고려하면, 다관능 방향족 산 할로겐화물은 다관능 방향족 산 염화물인 것이 바람직하고, 또한 막의 선택 분리성, 내열성을 고려하면, 1분자 중에 2 내지 4개의 염화카르보닐기를 갖는 다관능 방향족 산 염화물인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 입수의 용이성이나 취급의 용이함의 관점에서, 트리메스산 클로라이드를 사용하면 보다 바람직하다. 이들 다관능 방향족 산 할로겐화물은 단독으로 사용해도, 2중 이상을 병용해도 된다.

[0047] 폴리아미드 분리 기능층에는 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족 산 할로겐화물의 중합에서 유래되는 아미드기, 미반응 관능기에서 유래되는 아미노기와 카르복시기가 존재한다. 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 하기 식으로 표시되는 다관능 아민과 다관능 방향족 할로겐화물의 합계 몰량비와 아미드기의 몰량비와의 몰 비율(아미드기율)이 0.86 이상임으로써 높은 내염소성을 갖는 것을 발견하였다. 또한, 아미드기율이 1.20 이하임으로써, 높은 투수성을 갖는 것을 발견하였다. 아미드기율로서 바람직하게는 0.88 이상 1.20 이하이다.

[0048] 아미드기율=아미드기 몰량비/(다관능 아민 몰량비+다관능 방향족 산 할로겐화물 몰량비)

[0049] 여기서 아미드기 몰량비, 다관능 아민 몰량비, 다관능 방향족 산 할로겐화물몰량비는 분리 기능층의 <sup>13</sup>C 고체 NMR 측정에 의해 구할 수 있다. 구체적으로는, 복합 반투막 5m<sup>2</sup>로부터 기재를 박리하여, 폴리아미드 분리 기능층과 다공성 지지층을 얻은 후, 다공성 지지층을 용해·제거하여, 폴리아미드 분리 기능층을 얻는다. 얻어진 폴리아미드 분리 기능층을 DD/MAS-<sup>13</sup>C 고체 NMR법에 의해 측정을 행하여, 각 관능기의 탄소 피크 또는 각 관능기가 결합하고 있는 탄소 피크의 적분값의 비교로부터 각 비를 산출할 수 있다.

[0050] 가교 전방향족 폴리아미드가 염소에 접촉하면, 방향환의 염소화나 아미드기의 분해가 일어나는 것이 추정되고 있다. 또한, 그 결과로서, 막 성능, 특히 붕소 제거율이 저하되는 것이 알려져 있다. 아미드기율이 0.86 이상이면, 이러한 실용에 견딜 수 있는 붕소 제거율을 유지할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명자들은 아미드기율이 높을수록, 투수성이 저하되는 것을 발견하였다. 이것은 아미드기율이 높을수록, 중합체가 치밀한 구조를 형성했기 때문이라고 추정된다. 아미드기율이 1.20 이하이면, 실용에 견딜 수 있는 투수성을 가질 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명에 있어서, 도 1에 도시한 바와 같이, 가교 전방향족 폴리아미드에 의해 다공성 지지층(2) 상에 형성되는 분리 기능층(1)은 주름 구조를 갖는 것이 바람직한 형성이다. 주름 구조란, 폴리아미드로 형성된 박막(11)으로 형성된 볼록부(12)와 오목부(13)를 구비하는 구조이다.

[0053] 박막의 두께가 두꺼우면, 염소에 접촉한 경우의 막 성능의 변화를 늦출 수 있다고 생각된다. 그러나, 박막의 두께는 투수 성능에도 영향을 미쳐, 박막의 두께가 두꺼울수록 투수 성능이 저하된다. 두께가 10nm 이상 24nm 이하인 박막에 의해 형성된 분리 기능층은, 높은 내염소성과 투수성을 양립할 수 있기 때문에 바람직하다. 박막의 두께는 15nm 이상 24nm 이하가 보다 바람직하다.

[0054] 박막(11)의 두께는 투과형 전자 현미경에 의해 측정할 수 있다. 먼저, 투과형 전자 현미경(TEM)용의 초박 절편 제작을 위해, 분리막의 샘플을 수용성 고분자로 포매한다. 수용성 고분자로서는, 샘플의 형상을 유지할 수 있는 것이면 되고, 예를 들어 PVA 등을 사용할 수 있다. 이어서, 단면 관찰을 용이하게 하기 위해서, 분리막을 OsO<sub>4</sub>로 염색하고, 이것을 울트라 마이크로톰으로 절단하여 초박 절편을 제작한다. 얻어진 초박 절편을, TEM을 사용하여 단면 사진을 촬영한다. 관찰 배율은, 분리 기능층의 두께에 따라 적절히 결정하면 된다.

[0055] 얻어진 단면 사진의 해석은 화상 해석 소프트웨어로 행할 수 있다. 먼저, 주름에 있어서의 5개의 볼록부를 단면 사진으로부터 선정한다. 각각의 볼록부에 대해서, 도 1, 2에 도시한 바와 같이, 높이의 상부(정점)로부터 9할까지의 범위 내에서, 10점의 박막(11)의 두께 T를 측정한다. 이렇게 하여 얻어진 계 50점의 상가 평균값을 구한다.

[0056] 또한, 분리 기능층을 구성하는 가교 전방향족 폴리아미드의 양이 많으면, 염소에 접촉한 경우의 막 성능의 변화를 늦출 수 있다. 그러나, 가교 전방향족 폴리아미드의 양은 투수성에도 약간 영향을 미쳐, 많을수록, 투수성이 저하되는 경향이 있다. 즉, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량이 80mg/m<sup>2</sup> 이상 120mg/m<sup>2</sup> 이하이면, 높은 내염소성과 투수성을 양립할 수 있기 때문에 바람직하다. 단위 면적당의 분리 기능층의 중량은 90mg/m<sup>2</sup> 이상 120mg/m<sup>2</sup> 이하가 보다 바람직하다.

[0057] 분리 기능층을 형성하는 가교 전방향족 폴리아미드의 양은, 복합 반투막으로부터 기재를 박리하고, 다공성 지지층을 용해·제거하여 얻어지는 잔사를 가교 전방향족 폴리아미드의 양으로 간주할 수 있다. 사용하는 복합 반

투막의 크기는 5m<sup>2</sup>이면 된다.

- [0058] 폴리아미드 분리 기능층에는 상기한 바와 같이, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족 산 할로겐화물의 중합에서 유래되는 아미드기, 미반응 관능기에서 유래되는 아미노기와 카르복시기가 존재하지만, 이들 외에, 다관능 방향족 아민 또는 다관능 방향족 산 할로겐화물이 갖고 있었던, 그 밖의 관능기가 존재한다. 또한, 화학 처리에 의해 새로운 관능기를 도입할 수도 있다. 화학 처리를 행함으로써, 폴리아미드 분리 기능층에 관능기를 도입할 수 있고, 복합 반투막의 성능을 향상할 수 있다. 새로운 관능기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 할로젠기, 수산기, 에테르기, 티오에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 니트로기, 니트로소기, 니트릴기, 아조기 등을 들 수 있다. 예를 들어, 차아염소산나트륨 수용액으로 처리함으로써 염소기를 도입할 수 있다. 또한, 디아조늄염 생성을 경유한 잔트마이어 반응으로도 할로젠기를 도입할 수 있다. 또한, 디아조늄염 생성을 경유한 아조 커플링 반응을 행함으로써, 아조기를 도입할 수 있다.
- [0059] 2. 복합 반투막의 제조 방법
- [0060] 이어서, 상기 복합 반투막의 제조 방법에 대하여 설명한다. 복합 반투막은 기재의 적어도 한쪽의 면에 다공성 지지층을 형성하는 공정, 및 다공성 지지층 상에 분리 기능층을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0061] (2-1) 다공성 지지층의 형성
- [0062] 다공성 지지층으로서, 밀리포어사제 "밀리포어 필터 VSWP"(상품명)와 같은 각종 시판막으로부터 적절한 막을 선택할 수도 있다.
- [0063] 또한, 상기 기재된 다공성 지지층의 소재의 용액을 기재 상에 도포하고, 응고욕에서 응고시킴으로써도 제작할 수 있다. 그 밖에, 다공성 지지층의 형성 방법으로서 공지된 방법이 적합하게 사용된다.
- [0064] (2-2) 분리 기능층의 제조 방법
- [0065] 다음으로 복합 반투막을 구성하는 분리 기능층의 형성 공정을 설명한다. 분리 기능층의 형성 공정은 이하의 공정 (a) 내지 (c)를 갖는다.
- [0066] (a) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 다공성 지지층 상에 접촉시키는 공정
- [0067] (b) 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액을 접촉시킨 다공성 지지층에 다관능 방향족 산 할로겐화물을 함유하는 유기 용매 용액을 접촉시키는 공정
- [0068] (c) 다관능 방향족 할로겐화물을 함유하는 유기 용매 용액을 접촉시킨 다공성 지지층을 가열하는 공정
- [0069] 공정 (a)에 있어서, 다관능 방향족 아민 수용액에 있어서의 다관능 방향족 아민의 농도는 0.1중량% 이상 20중량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5중량% 이상 15중량% 이하의 범위 내이다. 다관능 방향족 아민의 농도가 이 범위이면 충분한 용질 제거 성능 및 투수성을 얻을 수 있다. 다관능 방향족 아민 수용액에는, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족 산 할로겐화물과의 반응을 방해하지 않는 것이라면, 계면활성제나 유기 용매, 알칼리성 화합물, 산화 방지제 등이 포함되어 있어도 된다. 계면활성제는, 지지막 표면의 습윤성을 향상시켜, 다관능 방향족 아민 수용액과 비극성 용매 사이의 계면장력을 감소시키는 효과가 있다. 유기 용매는 계면 중축합 반응의 촉매로서 작용하는 경우가 있어, 첨가함으로써 계면 중축합 반응을 효율적으로 행할 수 있는 경우가 있다.
- [0070] 다관능 방향족 아민 수용액의 접촉은, 다공성 지지층 상에 균일하게 또한 연속적으로 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 다관능 방향족 아민 수용액을 다공성 지지층에 코팅하는 방법이나, 다공성 지지층을 다관능 방향족 아민 수용액에 침지하는 방법을 들 수 있다. 다공성 지지층과 다관능 아민 수용액의 접촉 시간은 1초 이상 10분간 이하인 것이 바람직하고, 10초 이상 3분간 이하이면 더욱 바람직하다.
- [0071] 다관능 아민 수용액을 다공성 지지층에 접촉시킨 후에는, 막 상에 액적이 남지 않도록 충분히 액 제거를 한다. 충분히 액 제거를 함으로써, 다공성 지지층 형성 후에 액적 잔존 부분이 막 결점이 되어 제거 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 액 제거의 방법으로서, 예를 들어 일본 특허 공개 평2-78428호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 다관능 아민 수용액 접촉 후의 지지층을 수직 방향으로 파지하여 파잉의 수용액을 자연 유하시키는 방법이나, 에어 노즐로부터 질소 등의 기류를 분사하여, 강제적으로 액 제거를 하는 방법 등을 사용할 수 있다. 또한, 액 제거 후, 막면을 건조시켜서 수용액의 수분을 일부 제거할 수도 있다.
- [0072] 공정 (b)에 있어서, 유기 용매 용액 중의 다관능 산 할로겐화물의 농도는 0.01중량% 이상 10중량% 이하의 범

위 내이면 바람직하고, 0.02중량% 이상 2.0중량% 이하의 범위 내이면 더욱 바람직하다. 0.01중량% 이상으로 함으로써 충분한 반응 속도가 얻어지고, 또한 10중량% 이하로 함으로써 부반응의 발생을 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 이 유기 용매 용액에 DMF와 같은 아실화 촉매를 함유시키면, 계면 중축합이 촉진되어, 더욱 바람직하다.

[0073] 유기 용매는 물과 비혼화성이고, 또한 다관능 산 할로겐화물을 용해하고, 지지막을 파괴하지 않는 것이 바람직하고, 다관능 아민 화합물 및 다관능 산 할로겐화물에 대하여 불활성인 것이면 된다. 바람직한 예로서, n-헥산, n-옥탄, n-데칸, 이소옥탄 등의 탄화수소 화합물을 들 수 있다. 또한, 유기 용매로서, 비점이나 초류점(初留点)이 90℃ 이상이면, 유기 용매 잔존율을 제어하기 쉬워, 바람직하다.

[0074] 다관능 방향족 산 할로겐화물의 유기 용매 용액의 다관능 방향족 아민 화합물 수용액과 접촉시킨 다공성 지지층에의 접촉의 방법은, 다관능 방향족 아민 수용액의 다공성 지지층에의 피복 방법과 동일하게 행하면 된다.

[0075] 공정 (c)에 있어서, 다관능 방향족 산 할로겐화물의 유기 용매 용액을 접촉시킨 다공성 지지층을 가열한다. 가열 처리하는 온도로서는 50℃ 이상 180℃ 이하, 바람직하게는 60℃ 이상 160℃ 이하이다. 또한 가열 처리 후의 다공성 지지층 상의 유기 용매의 잔존율이 가열 처리 전의 30% 이상 85% 이하일 필요가 있고, 바람직하게는 50% 이상 80% 이하이다. 여기서 유기 용매의 잔존율로서는, 공정 (b)에서 유기 용매를 접촉시킨 다공성 지지층 100cm<sup>2</sup>의 가열 전후의 중량으로부터, 하기 식에 의해 구한 값으로 하였다.

[0076] 유기 용매 잔존율(%)=오븐 가열 후 막 중량/오븐 가열 전 막 중량×100

[0077] 유기 용매의 잔존율을 제어하는 방법으로서, 오븐 온도나 막면 풍속, 가열 시간에 의해 제어할 수 있다. 가열 처리 온도가 50℃ 이상이고, 또한 유기 용매의 잔존율이 85% 이하임으로써, 열에 의한 계면 중합 반응 촉진과 계면 중합 중의 다관능 방향족 산 할로겐화물의 농축에 의한 계면 중합 반응 촉진의 상승 효과에 의해, 아미드기율이 0.86 이상, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량이 80mg/m<sup>2</sup> 이상, 박막의 두께가 10nm 이상이 된다. 또한, 유기 용매의 잔존율이 30% 이상임으로써, 계면 중합에 의해 생성되는 올리고머 분자의 운동성을 확보할 수 있고, 계면 중합 반응 속도의 저하가 억제되어, 아미드기율이 0.86 이상이 된다.

[0078] 3. 복합 반투막의 이용

[0079] 본 발명의 복합 반투막은 플라스틱 네트 등의 공급수 유로재와, 트리코트 등의 투과수 유로재와, 필요에 따라 내압성을 높이기 위한 필름과 함께, 다수의 구멍을 뚫은 통 형상의 집수관 둘레에 권회되어, 스파이럴형의 복합 반투막 엘리먼트로서 적합하게 사용된다. 또한, 이 엘리먼트를 직렬 또는 병렬로 접속하여 압력 용기에 수납한 복합 반투막 모듈로 할 수도 있다.

[0080] 또한, 상기의 복합 반투막이나 그의 엘리먼트, 모듈은 그들에 공급수를 공급하는 펌프나, 그 공급수를 전처리하는 장치 등과 조합하여, 유체 분리 장치를 구성할 수 있다. 이 분리 장치를 사용함으로써, 공급수를, 음료수 등의 투과수와 막을 투과하지 않았던 농축수로 분리하여, 목적했던 물을 얻을 수 있다.

[0081] 본 발명에 따른 복합 반투막에 의해 처리되는 공급수로서는 해수, 함수, 배수 등의 500mg/L 이상 100g/L 이하의 TDS(Total Dissolved Solids: 총 용해 고형분)를 함유하는 액상 혼합물을 들 수 있다. 일반적으로, TDS는 총 용해 고형분량을 가리키고, 「중량÷부피」 또는 「중량비」로 표시된다. 정의에 따르면, 0.45 마이크로미터의 필터로 여과한 용액을 39.5℃ 이상 40.5℃ 이하의 온도에서 증발시키고 잔류물의 무게로부터 산출할 수 있지만, 보다 간편하게는 실용 염분 (S)로부터 환산한다.

[0082] 유체 분리 장치의 조작 압력은 높은 쪽이 용질 제거율은 향상되지만, 운전에 필요한 에너지도 증가하는 것, 또한 복합 반투막의 내구성을 고려하면, 복합 반투막에 피처리수를 투과할 때의 조작 압력은 0.5MPa 이상, 10MPa 이하가 바람직하다. 공급수 온도는, 높아지면 용질 제거율이 저하되지만, 낮아짐에 따라 막 투과 유속도 감소하므로, 5℃ 이상, 45℃ 이하가 바람직하다. 또한, 공급수 pH가 높아지면, 해수 등의 고용질 농도의 공급수의 경우, 마그네슘 등의 스케일이 발생할 우려가 있고, 또한 고평 운전에 의한 막의 열화가 우려되기 때문에, 중성 영역에서의 운전이 바람직하다.

[0083] 실시예

[0084] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 어떠한 한정이 되는 것은 아니다.

[0085] 비교예, 실시예에 있어서의 아미드기율, 박막의 두께, 유기 용매의 잔존율은 이하와 같이 측정하였다.

- [0086] (단위 면적당의 기능층 중량, 아미드기율)
- [0087] 복합 반투막 5m<sup>2</sup>로부터 기재를 물리적으로 박리시켜, 다공성 지지층과 분리 기능층을 회수하였다. 회수한 다공성 지지층과 분리 기능층을 95℃의 온수에서 2시간 세정하였다. 25℃에서 24시간 정치함으로써 건조시킨 후, 디클로로메탄이 들어간 비이커 내에 소량씩 첨가하여 교반하고, 다공성 지지층을 구성하는 중합체를 용해시켰다. 비이커 내의 불용물을 여과지로 회수하였다. 이 불용물을 디클로로메탄이 들어간 비이커 내에 넣어 교반하고, 비이커 내의 불용물을 회수하였다. 이 작업을 디클로로메탄 용액 중에서 다공성 지지층을 형성하는 중합체의 용출을 검출할 수 없게 될 때까지 반복하였다. 회수한 분리 기능층은 진공 건조기로 건조시켜, 잔존하는 디클로로메탄을 제거하였다.
- [0088] 얻어진 분리 기능층의 중량을 칭량하여, 단위 면적당의 분리 기능층 중량을 구하였다.
- [0089] 또한, 얻어진 분리 기능층은 동결 분쇄에 의해 분말 상태의 시료로 하고, 고체 NMR법 측정에 사용되는 시료관 내에 봉입하고, CP/MAS법, 및 DD/MAS법에 의한 <sup>13</sup>C 고체 NMR 측정을 행하였다. <sup>13</sup>C 고체 NMR 측정에는, 예를 들어 Chemagnetics사제 CMX-300을 사용할 수 있다. 측정 조건예를 이하에 나타내었다.
- [0090] 기준 물질: 폴리디메틸실록산(내부 기준: 1.56ppm)
- [0091] 시료 회전수: 10.5kHz
- [0092] 펄스 반복 시간: 100s
- [0093] 얻어진 스펙트럼으로부터, 각 관능기가 결합하고 있는 탄소 원자 유래의 피크마다 피크 분할을 행하고, 분할된 피크의 면적으로부터 관능기량 비를 정량하였다. 정량한 값을 사용하여, 아미드기율로서 하기 식에 따라, 산출하였다.
- [0094] 아미드기율=아미드기 몰량비/(다관능 아민 몰량비+다관능 방향족 산 할로겐화물 몰량비)
- [0095] (박막 두께)
- [0096] 복합 반투막을 PVA로 포매하고, OsO<sub>4</sub>로 염색하고, 이것을 울트라 마이크로톰으로 절단하여 초박 절편을 제작한다. 얻어진 초박 절편을, TEM을 사용하여 단면 사진을 촬영한다. TEM에 의해 촬영한 단면 사진을 화상 해석 소프트웨어 Image Pro에 도입하고, 주름 5개를 선정하여, 주름의 높이(볼록부 높이)의 상부로부터 9할까지의 범위 중에서 각 주름에 대하여 10점의 박막 두께를 측정하고, 계 50점의 상가 평균값을 구한다.
- [0097] (유기 용매 잔존율)
- [0098] 오븐 가열 전후의 막 중량의 비로부터 산출하였다.
- [0099] 유기 용매 잔존율(%)=오븐 가열 후 막 중량/오븐 가열 전 막 중량×100
- [0100] 복합 반투막의 각종 특성은 복합 반투막에, 온도 25℃, pH 6.5로 조정된 해수(TDS 농도 3.5%, 붕소 농도 약 5ppm)를 조작 압력 5.5MPa로 공급하고 막 여과 처리를 24시간 행하고, 그 후의 투과수, 공급수의 수질을 측정함으로써 구하였다.
- [0101] (용질 제거율(TDS 제거율))
- [0102] TDS 제거율(%)=100×{1-(투과수 중의 TDS 농도/공급수 중의 TDS 농도)}
- [0103] (막 투과 유속)
- [0104] 공급수(해수)의 막 투과 수량을 막면 1제곱미터당, 1일당의 투수량(세제곱미터)으로써 막 투과 유속(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/일)을 나타내었다.
- [0105] (붕소 제거율)
- [0106] 공급수와 투과수 중의 붕소 농도를 ICP 발광 분석 장치(히타치 세이사꾸쇼제 P-4010)로 분석하고, 다음 식으로부터 구하였다.
- [0107] 붕소 제거율(%)=100×{1-(투과수 중의 붕소 농도/공급수 중의 붕소 농도)}
- [0108] (내염소성)

- [0109] 복합 반투막을 pH 6.5로 조정한 100ppm 차아염소산나트륨 수용액에 25℃ 분위기 하에서, 20시간 침지한다. 그 후 1000ppm 아황산수소나트륨 수용액에 10분 침지 후, 물로 충분히 세정 후, 복합 반투막의 붕소 제거율을 평가함으로써 구하였다.
- [0110] (다공성 지지층의 제작)
- [0111] 폴리에스테르 부직포(통기량 2.0cc/cm<sup>2</sup>/sec) 상에 폴리술폰(PSf)의 16.0중량% DMF 용액을 25℃ 조건하에서 200 μm의 두께로 캐스트하고, 즉시 순수 중에 침지하여 5분간 방치함으로써 다공성 지지층을 제작하였다.
- [0112] (비교예 1)
- [0113] 국제 공개 제2011/105278호에 기재된 방법에 따라, 상술한 조작에 의해 얻어진 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 3중량% 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지층을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지층 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메스산 클로라이드(TMC) 0.165중량%를 포함하는 25℃의 데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포하여 10초간 정치한 후, 25℃의 오븐에서 120초 정치하고, 복합 반투막을 얻었다. 유기 용매 잔존율은 99%이고, 얻어진 복합 반투막은 아미드기율 0.81, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량 86mg/m<sup>2</sup>, 박막의 두께 14nm였다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능은 1.0m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>/일이고, 내염소성 평가 후의 붕소 제거율은 67%였다.
- [0114] (비교예 2)
- [0115] 상술한 조작에 의해 얻어진 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 3중량% 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지층을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지층 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메스산 클로라이드(TMC) 0.165중량%를 포함하는 45℃의 데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포하여 10초간 정치한 뒤, 120℃의 오븐에서 15초 가열하고, 복합 반투막을 얻었다. 유기 용매 잔존율은 95%이고, 얻어진 복합 반투막은 아미드기율 0.85, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량 91mg/m<sup>2</sup>, 박막의 두께 15nm였다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능은 0.5m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>/일이고, 내염소성 평가 후의 붕소 제거율은 71%였다.
- [0116] (실시예 1)
- [0117] 상술한 조작에 의해 얻어진 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 3중량% 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지층을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지층 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메스산 클로라이드(TMC) 0.165중량%를 포함하는 45℃의 Isopar M(액손 모빌사제) 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포한 뒤, 120℃의 오븐에서 유기 용매 잔존율이 80%가 되도록 가열하고, 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막의 아미드기율, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량, 박막의 두께는 표 1에 나타내는 값이었다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능과 내염소성 평가는 표 1에 나타내는 값이었다.
- [0118] (실시예 2 내지 6, 비교예 3, 4)
- [0119] TMC를 용해하는 유기 용매와 오븐 온도, 가열 시간, 유기 용매 잔존율을 표 2에 나타내는 값으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 복합 반투막을 제작하였다. 얻어진 복합 반투막의 아미드기율, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량, 박막의 두께는 표 1에 나타내는 값이었다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능과 내염소성은 표 1에 나타내는 값이었다.
- [0120] (비교예 5 내지 10)
- [0121] TMC를 용해하는 유기 용매와 오븐 온도, 가열 시간, 유기 용매 잔존율을 표 2에 나타내는 값으로 변경한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 하여 복합 반투막을 제작하였다. 얻어진 복합 반투막의 아미드기율, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량, 박막의 두께는 표 1에 나타내는 값이었다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능과 내염소성은 표 1에 나타내는 값이었다.
- [0122] (실시예 7)
- [0123] 상술한 조작에 의해 얻어진 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 2.5중량% 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지층을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지층 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메스산 클로라이드(TMC) 0.165중량%를 포함하는 55℃의 IP 솔벤트 2028(이데미쓰사제) 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포한 뒤, 140℃의 오븐에서 유기 용매 잔존율이 70%가 되도록 가열하고, 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막의 아미드기율, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량, 박막의 두께는 표 1에 나타내는 값이었다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능과 내염소성 평가는 표 1에 나타내는

는 값이었다.

[0124] (실시예 8)

[0125] 상술한 조작에 의해 얻어진 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 2.5중량% 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지층을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지층 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메산 클로라이드(TMC) 0.165중량%를 포함하는 70℃의 IP 솔벤트 2028(이데미쓰사제) 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포한 뒤, 140℃의 오븐에서 유기 용매 잔존율이 62%가 되도록 가열하고, 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막의 아미드기율, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량, 박막의 두께는 표 1에 나타내는 값이었다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능과 내염소성 평가는 표 1에 나타내는 값이었다.

[0126] (실시예 9)

[0127] 상술한 조작에 의해 얻어진 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 2.5중량% 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지층을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지층 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메산 클로라이드(TMC) 0.165중량%를 포함하는 85℃의 Isopar M(엑손 모빌사제) 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포한 뒤, 150℃의 오븐에서 유기 용매 잔존율이 52%가 되도록 가열하고, 복합 반투막을 얻었다. 얻어진 복합 반투막의 아미드기율, 단위 면적당의 분리 기능층의 중량, 박막의 두께는 표 1에 나타내는 값이었다. 또한, 얻어진 복합 반투막의 성능과 내염소성 평가는 표 1에 나타내는 값이었다.

표 1

	아미드 기율	단위 면적당의 분리 기능층 중량 (mg/m <sup>2</sup> )	박막 두께 (nm)	염소 접촉 전		염소 접촉 후
				막 투과 유속 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /일)	봉소 제거율 (%)	봉소 제거율 (%)
실시예 1	0.88	94	17	0.9	91	76
실시예 2	0.91	96	19	0.8	92	78
실시예 3	0.92	95	18	0.8	92	78
실시예 4	0.93	98	19	0.7	93	79
실시예 5	0.88	94	16	0.8	92	75
실시예 6	0.90	93	15	0.9	91	73
실시예 7	0.98	101	19	0.7	94	81
실시예 8	1.11	120	21	0.6	95	81
실시예 9	1.20	112	24	0.5	96	83
비교예 1	0.81	86	14	1.0	86	67
비교예 2	0.85	91	15	0.5	89	71
비교예 3	0.85	97	22	0.3	92	79
비교예 4	0.82	88	12	1.1	85	67
비교예 5	0.85	87	15	0.6	88	75
비교예 6	0.84	88	16	0.6	89	73
비교예 7	0.85	89	25	0.4	88	78
비교예 8	0.83	86	14	0.7	88	70
비교예 9	0.85	88	15	0.5	89	74
비교예 10	0.84	81	13	0.2	64	65

[0128]

표 2

	유기 용매	오븐 온도 (°C)	가열 시간 (초)	유기 용매 잔존율 (%)
실시예 1	I s o p a r M	120	20	80
실시예 2	I s o p a r M	140	30	74
실시예 3	I P 솔벤트 2028	130	30	76
실시예 4	I P 솔벤트 2028	150	20	72
실시예 5	테칸	100	20	68
실시예 6	테칸	150	10	67
실시예 7	I P 솔벤트 2028	140	30	70
실시예 8	I P 솔벤트 2028	140	40	62
실시예 9	I s o p a r M	150	40	52
비교예 1	테칸	25	120	99
비교예 2	테칸	120	15	95
비교예 3	테칸	150	180	20
비교예 4	테칸	25	120	99
비교예 5	헥산	120	180	5
비교예 6	이소옥탄	120	180	8
비교예 7	시클로도데칸/ 이소옥탄	120	180	90
비교예 8	I s o p a r L	25	60	99
비교예 9	I P 솔벤트 1016	120	180	8
비교예 10	I s o p a r M	250	120	6

[0129]

[0130]

실시예에 나타내는 바와 같이, 아미드기율이 0.86 이상 1.20 이하인 복합 반투막은 실용에 적합한 투수 성능을 갖고, 높은 내염소성을 갖는다. 특히, 막막의 두께가 10nm 이상 24nm 이하, 나아가 분리 기능층의 중량이 80mg/m<sup>2</sup> 이상 120mg/m<sup>2</sup> 이하이면 보다 높은 내염소성을 갖는다.

[0131]

본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 명확하다. 본 출원은 2014년 6월 30일 출원의 일본 특허 출원(특원 2014-133715)에 기초하는 것이고, 그의 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

**산업상 이용가능성**

[0132]

본 발명의 복합 반투막은, 특히 함수나 해수의 탈염에 적합하게 사용할 수 있다.

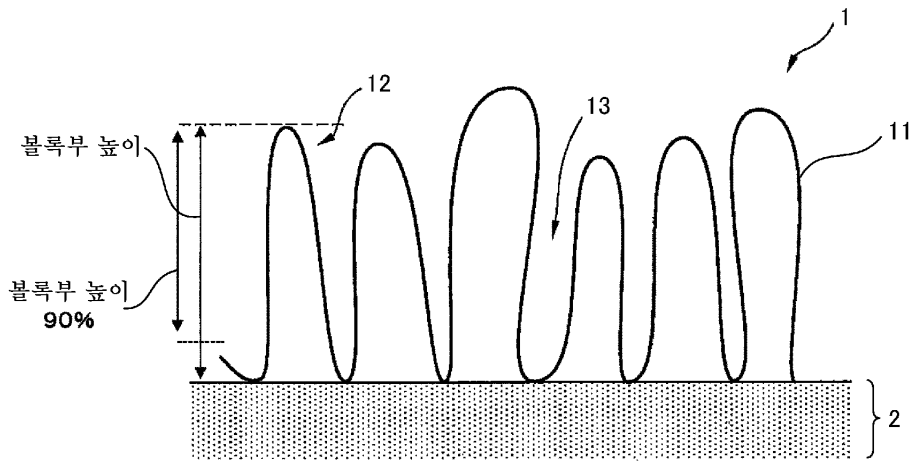
**부호의 설명**

[0133]

- 1: 분리 기능층
- 2: 다공성 분리층
- 11: 막막
- 12: 볼록부
- 13: 오목부
- T: 두께

도면

도면1



도면2

