



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0090253
(43) 공개일자 2020년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/08 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/38 (2006.01) B01D 71/44 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) B32B 5/18 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/08 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7019068

(22) 출원일자(국제) 2018년12월18일

심사청구일자 2020년07월01일

(85) 번역문제출일자 2020년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/046462

(87) 국제공개번호 WO 2019/131304

국제공개일자 2019년07월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2017-251938 2017년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인

주식회사 쿠라레

일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621

(72) 발명자

야부노 요우헤이

일본 오카야마켄 구라시키키시 다마시마오토시마
7471반치 주식회사 쿠라레 나이

고마츠 겐사쿠

일본 오카야마켄 구라시키키시 다마시마오토시마
7471반치 주식회사 쿠라레 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리어나

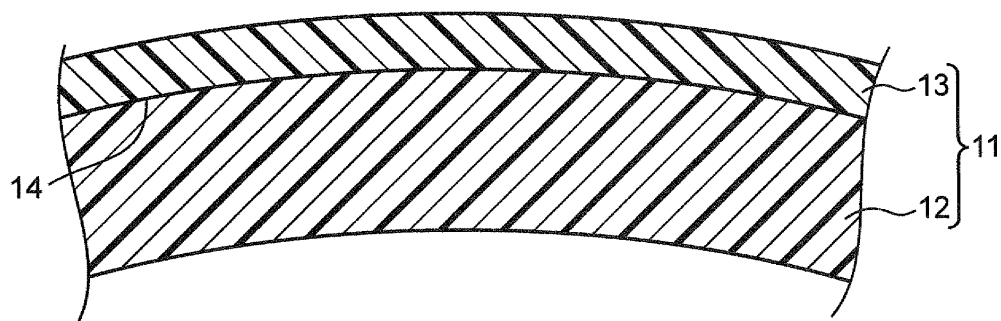
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 복합 중공사막, 및 복합 중공사막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 국면은, 반투막층과, 중공사상의 다공질의 지지층을 구비하고, 상기 반투막층은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산할라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하고, 상기 지지층은, 상기 지지층의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖고, 분획 입자경이 0.001 ~ 0.3 μm 이고, 상기 내표면 및 상기 외표면 중, 적어도 상기 기공이 작은 치밀면에, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있고, 상기 지지층의 상기 치밀면에, 상기 반투막층이 접촉하고 있는 복합 중공사막이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/34 (2013.01)
B01D 71/38 (2013.01)
B01D 71/44 (2013.01)
B01D 71/56 (2013.01)
B01D 71/68 (2013.01)
B32B 27/34 (2013.01)
B32B 5/18 (2013.01)
C08G 69/26 (2013.01)

(72) 발명자

시마무라 시게타카

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1-1-3 주식회사 쿠
라레 나이

하마다 겐이치

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1-1-3 주식회사 쿠
라레 나이

명세서

청구범위

청구항 1

반투막층과, 중공사상의 다공질의 지지층을 구비하고,

상기 반투막층은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산할라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하고,

상기 지지층은,

상기 지지층의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖고,

분획 입자경이 $0.001 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 이고,

상기 내표면 및 상기 외표면 중, 적어도 상기 기공이 작은 치밀면에, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있고,

상기 지지층의 상기 치밀면에, 상기 반투막층이 접촉되어 있는 복합 중공사막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 치밀면에 대한 물의 접촉각이, 90° 이하인 복합 중공사막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 지지층은, 내압 강도가 0.3 MPa 이상 5 MPa 미만인 복합 중공사막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 친수성 수지는, 폴리비닐알코올 및 폴리비닐피롤리돈의 적어도 일방인 복합 중공사막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지층은, 폴리불화비닐리덴 및 폴리설펜의 적어도 일방을 포함하는 복합 중공사막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 지지층은, 폴리불화비닐리덴을 포함하는 복합 중공사막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지층은, 전체가 친수화되어 있는 복합 중공사막.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

정삼투법에 사용되는 정삼투막인 복합 중공사막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 복합 중공사막의 제조 방법으로서,
 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시키는 것,
 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시킨 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 추가로 접촉시키는 것, 및,
 상기 다관능 아민 화합물의 수용액 및 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 접촉시킨 상기 지지층을 건조시키는 것을 포함하는 복합 중공사막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 복합 중공사막, 및 복합 중공사막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반투막을 사용하는 막 분리 기술이, 에너지 절약, 자원 절약, 및 환경 보전 등의 관점에서, 주목을 받고 있다.

이 반투막을 사용하는 막 분리 기술에는, 예를 들어, 나노 필터레이션 (Nano Filtration : NF) 막, 역삼투 (Revers Osmosis : RO) 막, 및 정삼투 (Forward Osmosis : FO) 막 등의, 반투막의 기능을 갖는 반투막층을 구비하는 막이 사용된다. 이와 같은 반투막을 사용하는 막 분리 기술에 사용되는 막으로는, 반투막층뿐만 아니라, 반투막층을 지지하는 지지층도 구비되는 복합막 등을 들 수 있다.

[0003] 이와 같은 복합막으로는, 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 에 기재된 막 등을 들 수 있다.

[0004] 특허문헌 1 에는, 다관능 아민의 수용액과 다관능 산할라이드의 유기 용매 용액을 다공성 지지막 상에서 접촉시키고, 소정 지방족 카르복실산에스테르의 존재하에서의 계면 중축합에 의해 얻어진 가교 폴리아미드를 포함하는 분리 기능층을 구비하는 복합 반투막이 기재되어 있다. 특허문헌 1 에 의하면, 보다 낮은 조작 압력으로 운전이 가능한 투수성이 높은 복합 반투막이 얻어지는 취지가 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2 에는, 정삼투막으로서, 친수성 다공질 지지층과, 제 1 폴리아미드 배리어층을 포함하고, 상기 지지층 및 상기 배리어층이, 박막 복합막에 삽입되어 있고, 또한 상기 박막 복합막 내에서 서로 인접 배치되어 있는 정삼투막이 기재되어 있다. 특허문헌 2 에 의하면, 정삼투 및 삼투압 발전의 성능을 향상시킬 수 있는 취지가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-15067호

(특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2013-545593호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막, 및 상기 복합 중공사막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 국면은, 반투막층과, 중공사상의 다공질의 지지층을 구비하고, 상기 반투막층은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산할라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하고, 상기 지지층은, 상기 지지층의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖고, 분획 입자경이 0.001 ~ 0.3 μm 이고, 상기 내표면 및 상기 외표면 중, 적어도 상기 기공이 작은 치밀면에, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있고, 상기 지지층의 상기 치밀면에, 상기 반투막층이 접촉하고 있는 복합 중공사막이다.

[0009] 상기 그리고 그 밖의 본 발명의 목적, 특징 및 이점은, 이하의 상세한 기재로부터 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1 은, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 복합 중공사막을 나타내는 부분 사시도이다.

도 2 는, 도 1 에 나타내는 복합 중공사막의 층 구조의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 3 은, 도 1 에 나타내는 복합 중공사막의 층 구조의 다른 일례를 나타내는 개략도이다.

도 4 는, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막에 구비되는 지지층의 단면의 주사형 전자 현미경 사진이다.

도 5 는, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막에 구비되는 지지층의 외표면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다.

도 6 은, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막에 구비되는 지지층의 내표면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다.

도 7 은, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막의 외표면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 반투막층과 지지층을 구비하는 복합막을 사용한 분리 기술은, 용질을 투과시키는 것보다, 물 등의 용매를 투과시키기 쉬운 반투막층을 사용하여 분리한다. 즉, 반투막층과 지지층을 구비하는 복합막을 분리 기술에 사용했을 때, 그 분리에 기여하는 것은, 주로 반투막층이다. 이 때문에, 상기 지지층은, 상기 반투막층을 지지하여, 복합막의 강도나 내구성 등을 높이는 것 뿐만 아니라, 상기 반투막층에 의한 분리를 저해하지 않는 것도 요구되는 것에 본 발명자 등은 주목하였다.

[0012] 이와 같은 복합막을, 예를 들어, FO 법에 사용한 경우, 즉, FO 막으로서 사용한 경우로 설명한다.

[0013] FO 법은, 용질 농도가 상이한 2 개의 용액을, 반투막을 개재하여 접촉시킴으로써, 용질 농도 차로부터 발생하는 삼투압 차를 구동력으로 하여, 용질 농도가 낮은 희박 용액으로부터, 용질 농도가 높은 농후 용액으로 물을 투과시키는 것에 의해, 분리를 실시하는 방법이다. 본 발명자 등의 검토에 의하면, 이 반투막으로서, 반투막층과 지지층을 구비하는 복합막을 사용한 경우, 구동력으로서의 삼투압 차는, 복합막 사이에 두고 존재하는 용액의 용질 농도 차로부터 발생하는 삼투압 차가 아니라, 반투막층을 사이에 두고 존재하는 용액의 용질 농도 차로부터 발생하는 삼투압 차인 것으로 추찰하였다. 이것으로부터, 지지층 내에 있어서의 용액의 유동성이 낮은 등의 이유로부터, 지지층 내에 존재하는 용액에서, 용질 농도의 치우침, 즉, 내부 농도 분극이 발생하면, 구동력으로서의 삼투압 차가 낮아지는 것을 생각할 수 있다. 이와 같이 내부 농도 분극이 발생하면, 구동력으로서의 삼투압 차가 낮아지는 것을 생각할 수 있기 때문에, 복합막의 지지층에는, 지지층 내의 용액의 유동성을 높여, 내부 농도 분극이 잘 발생하지 않는 것이 요구되는 것에 본 발명자 등은 주목하였다. 그리고, 이와 같은 지지층을 구비하는 복합막은, 지지층에 의해 강도나 내구성 등을 높일 뿐만 아니라, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 예를 들어, 탈염 성능을 충분히 발휘하는 것도 요구되는 것에 본 발명자 등은 주목하였다.

[0014] 이상으로부터, 반투막층과 지지층을 구비하는 복합막에는, 지지층에 의해, 상기 반투막층에 의한 분리가 저해되는 것을 억제하여, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있는 것이 요구되는 것에 본 발명자 등은 주목하였다. 또한, 지지층에 의한, 복합막의 내구성 등을 높여, 바람직한 분리를 장기간에 걸쳐 유지할 수 있는 것도 요구되는 것에 본 발명자 등은 주목하였다.

[0015] 또한, 반투막층과 지지층을 구비하는 복합막으로는, 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같은, 평막의 지지층을 구비한 복합막을 생각할 수 있다. 본 발명자 등은, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시하기 위해서, 복합막에 구비되는 지지층으로는, 평막이 아니라, 설치 면적 당의 막 면적을 평막보다 크게 할 수 있는 중공사상의 막을 사용하는 것에 주목하였다. 또한, 특허문헌 2 에는, 지지막의 면에, 계면 중합에 의해, 폴리이미드 배리어층을 형성한 중공 파이버막이 기재되어 있다.

[0016] 그러나, 본 발명자 등의 검토에 의하면, 지지층으로서, 중공사상의 막을 단순히 사용한 것만으로는, 지지층 상에, 반투막층이 바람직하게 형성되지 않아, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있는 복합 중공사막이 얻어지지 않는 경우가 있었다. 또한, 반투막층과 지지층의 계면에서 박리가 발생하는 등, 내구성이 충분

히 높은 복합 중공사막이 얻어지지 않는 경우도 있었다.

[0017] 본 발명자 등은, 여러 가지 검토한 결과, 이하의 본 발명에 의해, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막, 및 상기 복합 중공사막의 제조 방법을 제공한다는 상기 목적은 달성되는 것을 알아냈다.

[0018] 이하, 본 발명에 관련된 실시형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0019] [복합 중공사막]

[0020] 본 발명의 실시형태에 관련된 복합 중공사막 (11) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 중공사상의 막이다. 또한, 상기 복합 중공사막 (11) 은, 도 2 및 도 3 에 나타내는 바와 같이, 중공사상의 다공질의 지지층 (12) 과, 반투막층 (13) 을 구비한다. 또한, 도 1 은, 본 발명의 실시형태에 관련된 복합 중공사막 (11) 을 나타내는 부분 사시도이다. 또한, 도 2 및 도 3 은, 도 1 에 나타내는 관계되는 복합 중공사막 (11) 의 일부 (A) 를 확대하여, 복합 중공사막 (11) 의 층 구조를 나타낸다. 또한, 도 2 및 도 3 은, 층의 위치 관계를 나타내는 것으로서, 층의 두께의 관계를 특별히 나타내고 있지는 않은 개략도이다.

[0021] 상기 반투막층 (13) 은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산화라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체, 즉, 다관능 아민 화합물과 다관능 산화라이드 화합물을 중합시켜 이루어지는 가교 폴리아미드를 포함한다.

[0022] 또한, 상기 지지층 (12) 은, 상기 지지층 (12) 의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖는다. 이 경사 구조로는, 내표면으로부터 외표면을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조여도 되고, 외표면으로부터 내표면을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조여도 된다. 상기 지지층 (12) 의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조란, 내표면 및 외표면의 일방 면에 존재하는 기공이, 타방의 면에 존재하는 기공보다 작고, 상기 지지층 (12) 의 내부의 기공은, 상기 일방 면에 존재하는 기공과 동등 이상이고, 상기 타방의 면에 존재하는 기공과 동등 이하인 구조이다.

[0023] 상기 복합 중공사막 (11) 에 있어서, 상기 반투막층 (13) 이, 상기 지지층 (12) 의 기공이 작은 쪽의 표면인 치밀면 (14) 에 접촉하여 형성되어 있다. 즉, 상기 반투막층 (13) 은, 상기 지지층 (12) 의 치밀면 (14) 에 접촉하고 있으면 되고, 외표면이 치밀면 (14) 인 경우에는, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 상기 반투막층 (13) 은, 상기 지지층 (12) 의 외표면 상에 형성된다. 또한, 내표면이 치밀면 (14) 인 경우에는, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 상기 반투막층 (13) 은, 상기 지지층 (12) 의 내표면 상에 형성된다.

[0024] (지지층)

[0025] 상기 지지층 (12) 은, 상기 서술한 바와 같이, 중공사상이고, 다공질이다. 그리고, 상기 지지층 (12) 은, 상기 지지층 (12) 의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖는다.

[0026] 또한, 상기 지지층 (12) 은, 그 분획 입자경이, $0.001 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 이고, $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 즉, 상기 치밀면에 존재하는 기공은, 상기 지지층의 분획 입자경이 상기 범위 내가 되는 기공인 것이 바람직하다. 상기 분획 입자경이 지나치게 크면, 상기 치밀면에 존재하는 기공이 커서, 상기 치밀면 상에 상기 반투막층을 바람직하게 형성할 수 없는 경향이 있다. 즉, 상기 치밀면 전체를, 상기 반투막층으로 덮을 수 없어, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 없는 경향이 있다. 상기 복합 중공사막을, 예를 들어, 정삼투 (FO) 막으로서 사용하면, 충분한 탈염 성능이 얻어지기 어려운 경향이 있다. 한편으로, 상기 분획 입자경이 지나치게 작으면, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 예를 들어, 탈염 성능을 충분히 발휘할 수 있지만, 투과 유속이 저하하는 경향이 있다. 따라서, 상기 분획 입자경이 상기 범위 내이면, 반투막층에 의한 분리와 투과성을 양립할 수 있다. 또한, 분획 입자경은, 지지층의 통과를 저지할 수 있는 최소 입자의 입자경을 말하고, 구체적으로는, 예를 들어, 지지층에 의해 투과를 저지하는 비율 (지지층에 의한 저지율) 이 90 % 가 될 때의 입자의 직경 등을 들 수 있다.

[0027] 상기 지지층 (12) 은, 내압 강도가 0.3 MPa 이상 5 MPa 미만인 것이 바람직하고, 0.3 MPa 이상 4 MPa 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.3 MPa 이상 3 MPa 미만인 것이 더욱 바람직하다. 이 내압 강도는, 지지층의 외측으로부터 압력을 가했을 때에 지지층의 형상을 유지할 수 있는 최대 압력 및 지지층의 내측으로부터 압력을 가했을 때에 지지층의 형상을 유지할 수 있는 최대 압력 중, 낮은 쪽의 압력이다. 또한, 지지층의 외측으로부터 압력을

가했을 때에 지지층의 형상을 유지할 수 있는 최대 압력이란, 예를 들어, 지지층의 외측으로부터 압력을 가하여, 지지층이 찌그러졌을 때의 압력이다. 또한, 지지층의 내측으로부터 압력을 가했을 때에 지지층의 형상을 유지할 수 있는 최대 압력이란, 예를 들어, 지지층의 내측으로부터 압력을 가하여, 지지층이 파열되었을 때의 압력이다. 상기 내압 강도가 지나치게 낮으면, 복합 중공사막을 사용한 실용 운전에 있어서, 복합 중공사막의 내구성이 불충분해지는 경향이 있다. 상기 내압 강도는, 높을 수록 바람직하지만, 지나치게 높은 내압 강도는, 실용상, 불필요한 경우가 있다.

[0028] 상기 지지층 (12) 은, 친수성 수지를 포함하는 것에 의해, 친수화되어 있다. 또한, 상기 지지층 (12) 에 포함되는 친수성 수지는, 가교되어 있다. 따라서, 상기 지지층 (12) 은, 중공사상의 다공질의 기재에, 가교된 친수성 수지를 포함한다. 상기 치밀면 (14) 에, 가교된 친수성 수지가 적어도 포함되어 있으면 되고, 상기 지지층 (12) 의, 상기 치밀면 (14) 이외의 부분에도, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있어도 된다.

[0029] 상기 중공사상의 다공질의 기재는, 중공사막을 구성할 수 있는 소재로 이루어지는 기재이면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 지지층 (12) 에 포함되는 성분 (중공사상의 다공질의 기재를 구성하는 성분) 으로는, 예를 들어, 아크릴 수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리클로로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 결정성 셀룰로오스, 폴리설폰, 폴리페닐설폰, 폴리에테르설폰, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌 (ABS) 수지, 및 아크릴로니트릴스티렌 (AS) 수지 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 폴리불화비닐리덴, 폴리설폰, 및 폴리에테르설폰이 바람직하고, 폴리불화비닐리덴, 및 폴리설폰이 보다 바람직하다. 이들 수지는, 친수성 수지에 의한 친수성 부여가 보다 용이하고, 이들 수지를 포함하는 지지층은, 바람직한 경사 구조로 하는 것이 보다 용이한 것으로 생각된다. 이 때문에, 이들 수지를 포함하는 지지층을 구비하는 복합 중공사막은, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다. 또한, 상기 지지층 (12) 에 포함되는 성분 (중공사상의 다공질의 기재를 구성하는 성분) 으로는, 상기 예시의 수지를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0030] 상기 친수성 수지는, 상기 중공사상의 다공질의 기재에 포함시키는 것에 의해, 상기 지지층 (12) 을 친수화시킬 수 있는 수지이면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 친수성 수지로는, 예를 들어, 셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트 및 셀룰로오스트리아세테이트 등의 아세트산셀룰로오스계 폴리머, 폴리비닐알코올 및 폴리에틸렌비닐알코올 등의 비닐알코올계 폴리머, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌옥사이드 등의 폴리에틸렌글리콜계 폴리머, 폴리아크릴산나트륨 등의 아크릴산계 폴리머, 및, 폴리비닐피롤리돈 등의 폴리비닐피롤리돈계 폴리머 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 비닐알코올계 폴리머나 폴리비닐피롤리돈계 폴리머가 바람직하고, 폴리비닐알코올이나 폴리비닐피롤리돈이 보다 바람직하다. 폴리비닐알코올 및 폴리비닐피롤리돈은, 보다 가교시키기 쉽고, 또한, 반투막층과의 접착성을 보다 높일 수 있는 것으로 생각된다. 즉, 상기 지지층을 친수화시킬 때에 사용하는 친수성 수지로서, 폴리비닐알코올 및 폴리비닐피롤리돈의 적어도 일방을 사용하면, 이들의 수지는 가교시키기 쉽고, 상기 지지층에 적절한 친수성을 부여하기 쉬운 것으로 생각된다. 그리고, 가교된 친수성 수지가 상기 지지층에 포함되는 것에 의해, 상기 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막층과의 접착성을 높일 수 있는 것으로 생각된다. 이것들로부터, 상기 반투막층을, 상기 지지층의 치밀면 상에 바람직하게 형성시킬 수 있고, 형성된 상기 반투막층이, 상기 지지층으로부터 박리되는 것을 충분히 억제할 수 있는 것으로 생각된다. 이것들로부터, 이들 수지를 친수성 수지로서 포함하는 지지층을 구비하는 복합 중공사막은, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다. 또한, 상기 친수성 수지로는, 상기 예시의 수지를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 상기 친수성 수지로는, 글리세린 및 에틸렌글리콜 등의 친수성의 단분자를 포함하고 있어도 되고, 이들의 중합체여도 되고, 이들을 상기 수지와와 공중합 성분으로서 포함하는 것이어도 된다.

[0031] 상기 친수성 수지의 가교는, 상기 친수성 수지가 가교되어, 상기 친수성 수지의 물에 대한 용해성이 저하되어 있으면 되고, 예를 들어, 물에 용해되지 않도록 불용화시키는 가교 등을 들 수 있다. 상기 친수성 수지의 가교로는, 상기 친수성 수지로서 폴리비닐알코올을 사용한 경우, 예를 들어, 포름알데히드를 사용한 아세탈화 반응이나 글루타르알데히드를 사용한 아세탈화 반응 등을 들 수 있다. 또한, 상기 친수성 수지로서 폴리비닐피롤리돈을 사용한 경우, 예를 들어, 과산화수소수와의 반응 등을 들 수 있다. 상기 친수성 수지의 가교는, 그 가교도가 높으면, 복합 중공사막을 장기간에 걸쳐서 사용해도, 상기 복합 중공사막으로부터의 친수성 수지의 용출을 억제할 수 있는 것으로 생각된다. 이 때문에, 상기 반투막층과 상기 지지층의 박리 등을, 장기간에 걸쳐서 억제할 수 있는 것으로 생각된다.

- [0032] 상기 지지층 (12) 은, 상기 치밀면 (14) 에 대한 물의 접촉각이, 90° 이하인 것이 바람직하고, 65° 이하인 것이 보다 바람직하고, $10 \sim 65^\circ$ 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 접촉각이 지나치게 크면, 상기 지지층의 친수화가 불충분하여, 상기 지지층 상에, 상기 반투막층을 바람직하게 형성할 수 없는 경향이 있다. 이것은, 이하에 의한 것으로 생각된다. 상기 반투막층을 형성할 때, 먼저, 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 반투막층을 구성하는 가교 폴리아미드 중합체의 원료인 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시킨다. 이 때, 상기 치밀면 (14) 에 대한 물의 접촉각이, 90° 이하이면, 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액이 충분히 스며든다. 이 상태에서, 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 가교 폴리아미드 중합체의 원료인 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매를 접촉시킨 후, 건조시키면, 상기 다관능 아민 화합물과 상기 다관능 산할라이드 화합물이 계면 중합하여, 상기 지지층의 상기 치밀면에 접촉 하도록, 상기 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막층이 형성된다. 그 한편으로, 상기 치밀면 (14) 에 대한 물의 접촉각이 지나치게 크면, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액이, 상기 지지층의 상기 치밀면 측으로 충분히 스며들지 않아, 상기 계면 중합을 바람직하게 실시할 수 없는 경향이 있다. 이 때문에, 상기 지지층 상에, 상기 반투막층을 바람직하게 형성할 수 없는 경향이 있다. 또한, 이와 같은, 상기 치밀면 (14) 에 대한 물의 접촉각이 지나치게 큰 경우, 상기 반투막층이 형성되어도, 그 반투막층은, 상기 지지층으로부터의 박리가 발생하기 쉬운 경향도 있다.
- [0033] 상기 지지층 (12) 은, 상기 치밀면 (14) 에 대한 물의 접촉각이, 상기 서술한 바와 같이, 90° 이하가 되도록 친수화되어 있는 것이 바람직하지만, 상기 지지층 (12) 은, 전체가 친수화되어 있는 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 상기 복합 중공사막을 F0 법으로 사용하여 수처리를 한 경우, F0 막으로서 사용한 복합 중공사막의 반투막층을 개재하여, 공급 용액 및 구동 용액으로서의 2 개의 수용액이 효율적으로 접촉되는 것이 바람직하다. 이 때문에, 상기 지지층 전체가 친수화되어 있으면, 수용액인 공급 용액 및 구동 용액이, 상기 지지층 내를 효율적으로 확산하기 때문에, 이른바 내부 농도 분극이 억제되어, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있다. 또한, 상기 지지층 전체가 친수화되어 있는 것이, 상기 지지층의 친수화가 보다 바람직하게 실시되어 있다. 이 때문에, 상기 지지층 상에 상기 반투막층이 보다 바람직하게 형성되어, 상기 반투막층과 상기 지지층의 박리가 보다 억제된 내구성이 높은 복합 중공사막이 된다.
- [0034] 또한, 상기 지지층이 친수화되어 있는지 여부는, 지지층을 IR (Infrared Spectroscopy) 분석 및 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 등을 함으로써, 판단할 수 있다. 예를 들어, 상기 지지층의 내표면, 외표면, 및 상기 지지층을 자른 내부의 면의 각각에 대하여, 상기 분석을 실시하는 것에 의해, 각각의 위치에 친수성 수지가 존재하는지 여부를 알 수 있다. 그리고, 지지층의 전체에 걸쳐서, 친수성 수지가 존재한다고 하면, 지지층의 전체가 친수화되어 있는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 지지층의 내표면, 외표면, 및 내부 모두에, 친수성 수지의 존재를 확인할 수 있으면, 지지층의 전체가 친수화되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 지지층의 전체가 친수화되어 있는지 여부는, 투수성으로부터도 알 수 있다. 구체적으로는, 습윤 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도가, 건조 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도와 동등 정도이면, 상기 지지층의 전체가 친수화되어 있는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 습윤 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도가, 건조 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도에 대하여, 0.9 ~ 2 배인 것이 바람직하다.
- [0036] 건조 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도로는, 예를 들어, 이하의 방법에 의해 측정되는 투과 속도 등을 들 수 있다. 먼저, 측정 대상물인 지지층 (중공사막) 을 건조시킨다. 이 건조는, 지지층을 건조시킬 수 있으면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 60°C 의 송풍 정온 건조기로의 24 시간 이상의 건조 등을 들 수 있다. 이 건조 상태의 지지층의 일단을 봉지하고, 유효 길이 20 cm 의 1 개의 중공사막 모듈을 이용하고, 원수로서 순수를 이용하여, 여과 압력이 98 kPa, 온도 25°C 의 조건으로 외압 여과하고, 1 분의 투수량을 측정한다. 이 측정된 투수량으로부터, 단위 막 면적, 단위 시간, 및 단위 압력 당의 투수량으로 환산하여, 순수의 투과 속도 ($\ell/\text{m}^2/\text{시}$: LMH) 를 얻는다.
- [0037] 또한, 습윤 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도로는, 예를 들어, 이하의 방법에 의해 측정되는 투과 속도 등을 들 수 있다. 먼저, 측정 대상물인 지지층 (중공사막) 을 습윤 상태로 한다. 본 실시형태에 관련된 지지층의 경우, 지지층에 포함되는 친수성 수지를 습윤시킨다. 이 습윤 상태로 하는 습윤 처리는, 지지층을 바람직하게 습윤 상태로 할 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 지지층을, 에탄올 50 질량% 수용액에 20 분간 침지시키고, 그 후, 20 분간 순수로 세정하는 등의 습윤 처리를 실시한다. 이 습윤 상태로 한 중공사막을, 건조 상태의 중공사막 대신에 사용하는 것 이외에, 상기 건조 상태의 투과 속도의 측정 방법과 동일한 방법에 의해, 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과

속도 ($\ell / \text{m}^2 / \text{시} : \text{LMH}$) 를 얻는다.

- [0038] 상기 지지층 (12) 은, 상기 치밀면 (14) 과는 반대측의 면에 형성되어 있는 기공의 평균 직경 (반대측 세공 직경) 이, $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 이 평균 직경이 지나치게 작으면, 상기 지지층의 경사 구조에 있어서의, 상기 지지층의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 커지는 정도가 지나치게 낮아, 투과성이 불충분해지는 경향이 있다. 또한, 이 평균 직경이 지나치게 크면, 상기 지지층의 강도가 불충분해지는 경향이 있다.
- [0039] 또한, 상기 지지층 (12) 의 제조 방법은, 상기와 같은 구성의 중공사막을 제조할 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 중공사막의 제조 방법으로는, 다공성의 중공사막을 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 이와 같은 다공성의 중공사막의 제조 방법으로는, 상 분리를 이용하는 방법이 알려져 있다. 이 상 분리를 이용하는 중공사막의 제조 방법으로는, 예를 들어, 비용제 야기 상 분리법 (Nonsolvent Induced Phase Separation : NIPS 법) 이나, 열 야기 상 분리법 (Thermally Induced Phase Separation : TIPS 법) 등을 들 수 있다.
- [0040] NIPS 법이란, 폴리머를 용제에 용해시킨 균일한 폴리머 원액을, 폴리머를 용해시키지 않는 비용제와 접촉시킴으로써, 폴리머 원액과 비용제의 농도 차를 구동력으로 한, 폴리머 원액의 용제와 비용제의 치환에 의해, 상 분리 현상을 일으키게 하는 방법이다. NIPS 법은, 일반적으로, 용제 교환 속도에 따라, 형성되는 세공의 구멍 직경이 변화한다. 구체적으로는, 용제 교환 속도가 느릴수록, 세공이 조대화 (粗大化) 하는 경향이 있다. 또한, 용제 교환 속도는, 중공사막의 제조에 있어서, 비용제와의 접촉면이 가장 빠르고, 막 내부를 향함에 따라, 느려진다. 이 때문에, NIPS 법으로 제조한 중공사막은, 비용제와의 접촉면 부근은 치밀하고, 막 내부를 향하여, 서서히 세공을 조대화한 비대칭 구조를 갖는 것이 얻어진다.
- [0041] 또한, TIPS 법이란, 폴리머를, 고온하에서는 용해시킬 수 있지만, 온도가 저하하면 용해시킬 수 없게 되는 빈 (貧) 용제에, 고온하에서 용해시켜, 그 용액을 냉각시킴으로써, 상 분리 현상을 일으키게 하는 방법이다. 열 교환 속도는, 일반적으로, NIPS 법에 있어서의 용제 교환 속도보다 빨라, 속도의 제어가 곤란하기 때문에, TIPS 법은, 막 두께 방향에 대하여, 균일한 세공이 형성되기 쉽다.
- [0042] 또한, 상기 중공사막의 제조 방법으로는, 상기 중공사막을 제조할 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 이 제조 방법으로는, 이하와 같은 제조 방법을 들 수 있다. 이 제조 방법으로는, 중공사막을 구성하는 수지와 용제를 포함하는 제막 원액을 조제하는 공정 (조제 공정) 과, 상기 제막 원액을 중공사상으로 압출하는 공정 (압출 공정) 과, 압출된 중공사상의 제막 원액을 응고시켜, 중공사막을 형성하는 공정 (형성 공정) 을 구비하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0043] (반투막층)
- [0044] 상기 반투막층 (13) 은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산할라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하고, 반투막의 기능을 나타내는 층이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0045] 상기 다관능 아민 화합물은, 아미노기를 분자 내에 2 개 이상 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 다관능 아민 화합물로는, 예를 들어, 방향족 다관능 아민 화합물, 지방족 다관능 아민 화합물, 및 지환족 다관능 아민 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 다관능 아민 화합물로는, 예를 들어, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 및 o-페닐렌디아민 등의 페닐렌디아민, 1,3,5-트리아미노벤젠 및 1,3,4-트리아미노벤젠 등의 트리아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔 및 2,6-디아미노톨루엔 등의 디아미노톨루엔, 3,5-디아미노벤조산, 자일릴렌디아민, 및 2,4-디아미노페놀이염산염 (아미돌) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 지방족 다관능 아민 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 및 트리스(2-아미노에틸)아민 등을 들 수 있다. 상기 지환족 다관능 아민 화합물로는, 예를 들어, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 4-아미노메틸피페라진 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 방향족 다관능 아민 화합물이 바람직하고, 페닐렌디아민이 보다 바람직하다. 또한, 상기 다관능 아민 화합물로는, 상기 예시의 화합물을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0046] 상기 다관능 산할라이드 화합물 (다관능 산할로겐화물) 은, 카르복실산 등의 산을 분자 내에 2 개 이상 갖는 다관능 유기산 화합물에 포함되는 산으로부터 하이드록실기를 2 개 이상 제거하고, 하이드록실기가 제거된 산에 할로겐이 결합된 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 다관능 산할라이드 화합물은, 2 가 이상이면 되고, 3 가 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 다관능 산할라이드 화합물로는, 예를 들어, 다관능 산불화물, 다관능 산염화물, 다관능 산브롬화물, 및 다관능 산요오드화물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 다관능 산염화물 (다관능 산클로라이드 화합물) 이, 가장 용이하게 얻어지고, 반응성도 높기 때문에 바람직하게 사용되

지만, 이것에 한정되지 않는다. 또한, 이하, 다관능 산염화물을 예시하지만, 다관능 산염화물 이외의 다관능 산할로겐화물로는, 하기 예시의 염화물을, 다른 할로겐화물로 바꾼 것 등을 들 수 있다.

[0047] 상기 다관능 산클로라이드 화합물로는, 예를 들어, 방향족 다관능 산클로라이드 화합물, 지방족 다관능 산클로라이드 화합물, 및 지환족 다관능 클로라이드 화합물 등을 들 수 있다. 상기 방향족 다관능 산클로라이드 화합물로는, 예를 들어, 트리메스산트리클로라이드, 테레프탈산디클로라이드, 이소프탈산디클로라이드, 비페닐 디카르복실산디클로라이드, 나프탈렌디카르복실산디클로라이드, 벤젠트리술폰산트리클로라이드, 및 벤젠디술폰산디클로라이드 등을 들 수 있다. 또한, 상기 지방족 다관능 산클로라이드 화합물로는, 예를 들어, 프로판디 카르복실산디클로라이드, 부탄디카르복실산디클로라이드, 펜탄디카르복실산디클로라이드, 프로판트리카르복실산 트리클로라이드, 부탄트리카르복실산트리클로라이드, 펜탄트리카르복실산트리클로라이드, 글루타릴클로라이드, 및 아디포일클로라이드 등을 들 수 있다. 또한, 지환족 다관능 클로라이드 화합물로는, 예를 들어, 시클로 프로판트리카르복실산트리클로라이드, 시클로부탄테트라카르복실산테트라클로라이드, 시클로펜탄트리카르복실산 트리클로라이드, 시클로펜탄테트라카르복실산테트라클로라이드, 시클로헥산트리카르복실산트리클로라이드, 테트라하이드로푸란테트라카르복실산테트라클로라이드, 시클로펜탄디카르복실산디클로라이드, 시클로부탄디카르복실 산디클로라이드, 시클로헥산디카르복실산디클로라이드, 및 테트라하이드로푸란디카르복실산디클로라이드 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 방향족 다관능 산클로라이드 화합물이 바람직하고, 트리메스산트리클로라이드가 보다 바람직하다. 또한, 상기 다관능 산할라이드 화합물로는, 상기 예시의 화합물을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0048] (복합 중공사막)

[0049] 본 실시형태에 관련된 복합 중공사막은, 구비되는 지지층이, 상기 반투막층을 지지하고, 또한, 이 반투막층에 의한 분리를 저해하지 않도록 하는 상기 지지층이면, 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 실시형태에 관련된 복합 중공사막은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산할라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막층과 지지층을 구비하고, 상기 지지층이, 반투막층의 기능을 바람직하게 나타내는 것과 같은 지지층이면 된다. 또한, 상기 지지층으로는, 하기 실시예에 기재된 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막 층이 아니어도, 각각의 반투막층의 기능을 바람직하게 나타내는 것과 같은 지지층이면 된다.

[0050] 상기 복합 중공사막의 형상은, 특별히 한정되지 않는다. 상기 복합 중공사막은, 중공사막으로서, 길이 방향의 일방측은 개방되고, 타방측은, 개방되어 있어도 되고 닫혀 있어도 된다. 상기 복합 중공사막의 개방된 측의 형상으로는, 예를 들어, 도 1 에 나타내는 바와 같은 형상인 경우 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 복합 중공사막의 외경 (R1) 은, 0.1 ~ 2 mm 인 것이 바람직하고, 0.2 ~ 1.5 mm 인 것이 보다 바람직하고, 0.3 ~ 1.5 mm 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 외경이 지나치게 작으면, 상기 복합 중공사막의 내경도 지나치게 작아지는 경우가 있고, 이 경우, 중공 부분의 통액 저항이 커져, 충분한 유량을 확보할 수 없게 되는 경향이 있다. 그리고, 상기 복합 중공사막을 정삼투막 등으로서 사용한 경우에는, 충분한 유량으로 구동 용액을 흘릴 수 없게 되는 경향이 있다. 또한, 상기 외경이 지나치게 작으면, 외측에 가해지는 압력에 대한 내압 강도가 저하하는 경향도 있다. 또한, 상기 외경이 지나치게 작으면, 상기 복합 중공사막의 막 두께가 지나치게 얇아지는 경우가 있고, 이 경우, 복합 중공사막의 강도가 불충분해지는 경향이 있다. 즉, 바람직한 내압 강도를 실현할 수 없는 경향이 있다. 또한, 상기 외경이 지나치게 크면, 복수의 복합 중공사막을 케이싱에 수용한 중공사막 모듈을 구성했을 때, 케이싱에 수용하는 중공사막의 개수가 적어지기 때문에, 중공사막의 막 면적이 감소하여, 중공사막 모듈로서, 실용상, 충분한 유량을 확보할 수 없는 경향이 있다. 상기 외경이 지나치게 크면, 내측으로부터 가해지는 압력에 대한 내압 강도가 저하하는 경향이 있다. 따라서, 상기 복합 중공사막의 외경이 상기 범위 내이면, 복합 중공사막이 충분한 강도를 가지면서, 투과성이 우수한, 반투막에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있다.

[0052] 상기 복합 중공사막의 내경 (R2) 은, 0.05 ~ 1.5 mm 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 1 mm 인 것이 바람직하고, 0.2 ~ 1 mm 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 내경이 지나치게 작으면, 중공 부분의 통액 저항이 커져, 충분한 유량을 확보할 수 없게 되는 경향이 있다. 그리고, 상기 복합 중공사막을 정삼투막 등으로서 사용한 경우에는, 충분한 유량으로 구동 용액을 흘릴 수 없게 되는 경향이 있다. 또한, 상기 내경이 지나치게 작으면, 상기 복합 중공사막의 외경도 지나치게 작아지는 경우가 있고, 이 경우, 외측에 가해지는 압력에 대한 내압 강도가 저하하는 경향이 있다. 또한, 상기 내경이 지나치게 크면, 상기 복합 중공사막의 외경도 지나치게 커지는 경우가 있고, 이 경우, 복수의 복합 중공사막을 케이싱에 수용한 중공사막 모듈을 구성했을 때, 케이싱에 수용하는 중공사막의 개수가 적어지기 때문에, 중공사막의 막 면적이 감소하여, 중공사막 모듈로서, 실

용상, 충분한 유량을 확보할 수 없는 경향이 있다. 그리고, 상기 내경이 지나치게 크면, 상기 복합 중공사막의 외경도 지나치게 커지는 경우가 있고, 이 경우, 내측으로부터 가해지는 압력에 대한 내압 강도가 저하하는 경향이 있다. 또한, 상기 내경이 지나치게 크면, 상기 복합 중공사막의 막 두께가 지나치게 얇아지는 경우가 있고, 이 경우, 복합 중공사막의 강도가 불충분해지는 경향이 있다. 즉, 바람직한 내압 강도를 실현할 수 없는 경향이 있다. 따라서, 상기 복합 중공사막의 내경이 상기 범위 내이면, 복합 중공사막이 충분한 강도를 가지면서, 투과성이 우수한, 반투막에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 복합 중공사막의 막 두께 (T) 는, 0.02 ~ 0.3 mm 인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 0.3 mm 인 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 0.28 mm 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 막 두께가 지나치게 얇으면, 복합 중공사막의 강도가 불충분해지는 경향이 있다. 즉, 바람직한 내압 강도를 실현할 수 없는 경향이 있다. 또한, 상기 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 투과성이 저하하는 경향이 있다. 또한, 상기 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 지지층에 있어서의 내부 농도 분극이 일어나기 쉬워져, 반투막에 의한 분리를 저해하는 경향도 있다. 즉, 상기 복합 중공사막을 정삼투막 등으로서 사용한 경우에는, 구동 용액과 공급 용액의 접촉 저항이 증대하기 때문에, 투과성이 저하하는 경향이 있다. 따라서, 상기 복합 중공사막의 막 두께가 상기 범위 내이면, 복합 중공사막이 충분한 강도를 가지면서, 투과성이 우수하고, 반투막에 의한 분리도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0054] 상기 반투막층 (13) 의 막 두께는, 하기 계면 중합으로 형성되는 두께이다. 구체적으로는, 상기 반투막층의 막 두께는, 1 ~ 10000 nm 이고, 1 ~ 5000 nm 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 3000 nm 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 막 두께가 지나치게 얇으면, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 없는 경향이 있다. 상기 복합 중공사막을 정삼투막 등으로서 사용한 경우에는, 충분한 탈염 성능을 발휘할 수 없어, 염 역류 속도가 상승하는 등과 같이, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 없는 경향이 있다. 이것은, 반투막층이 지나치게 얇아, 반투막층의 기능을 충분히 나타낼 수 없거나, 반투막층이 지지층 상을 충분히 덮을 수 없는 것 등에 의한 것으로 생각된다. 또한, 상기 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 투과성이 저하하는 경향이 있다. 이것은, 반투막층이 지나치게 두꺼워, 투수 저항이 커지기 때문에, 물이 잘 투과하지 않게 되는 것에 의한 것으로 생각된다.

[0055] 상기 지지층 (12) 의 막 두께는, 상기 복합 중공사막의 막 두께와 상기 반투막층 (13) 의 막 두께의 차분으로, 구체적으로는, 0.02 ~ 0.3 mm 이고, 0.05 ~ 0.3 mm 인 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 0.25 mm 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 지지층의 막 두께는, 반투막층이, 지지층과 비교하여 매우 얇기 때문에, 복합 중공사막의 막 두께와 대략 동일하다. 상기 막 두께가 지나치게 얇으면, 복합 중공사막의 강도가 불충분해지는 경향이 있다. 즉, 바람직한 내압 강도를 실현할 수 없는 경향이 있다. 또한, 상기 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 투과성이 저하하는 경향이 있다. 또한, 상기 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 지지층에 있어서의 내부 농도 분극이 일어나기 쉬워지고, 반투막에 의한 분리를 저해하는 경향도 있다. 즉, 상기 복합 중공사막을 정삼투막 등으로서 사용한 경우에는, 구동 용액과 공급 용액의 접촉 저항이 증대하기 때문에, 투과성이 저하하는 경향이 있다. 따라서, 상기 복합 중공사막의 막 두께가 상기 범위 내이면, 복합 중공사막이 충분한 강도를 가지면서, 투과성이 우수하고, 반투막에 의한 분리도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0056] 상기 복합 중공사막은, 반투막을 사용하는 막 분리 기술에 적용 가능하다. 즉, 상기 복합 중공사막은, 예를 들어, NF 막, RO 막, 및 FO 막 등으로서 사용할 수 있다. 이 중에서도, 상기 복합 중공사막은, FO 법에 사용되는 FO 막인 것이 바람직하다.

[0057] 일반적으로, RO 막이면, 반투막의 기능을 나타내기 때문에, FO 막으로서도 이용할 수 있다. 그러나, 종래의 RO 막을 그대로 FO 막으로서 사용하면, 내부 농도 분극의 영향을 받아, 반투막에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 없는 경우가 있었다. 즉, FO 법은, FO 막에 의한 분리가 내부 농도 분극의 영향을 받기 쉬운 것이 알려져 있다. 본 실시형태에 관련된 복합 중공사막이면, 상기 서술한 바와 같이, 내부 농도 분극의 발생을 충분히 억제할 수 있기 때문에, FO 법에 사용되는 FO 막으로서도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0058] [복합 중공사막의 제조 방법]

[0059] 본 실시형태에 관련된 복합 중공사막의 제조 방법은, 상기 서술한 복합 중공사막을 제조할 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 제조 방법으로는, 예를 들어, 이하와 같은 제조 방법을 들 수 있다. 상기 제조 방법으로는, 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시키는 공정 (제 1 접촉 공정) 과, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시킨 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 산 할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 추가로 접촉시키는 공정 (제 2 접촉 공정) 과, 상기 다관능 아민 화합물의

수용액 및 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 접촉시킨 상기 지지층을 건조시키는 공정 (건조 공정) 을 구비한다.

[0060] 상기 제 1 접촉 공정은, 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시킨다. 그렇게 하는 것에 의해, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액이, 상기 지지층에 상기 치밀면 측으로부터 스며든다.

[0061] 상기 다관능 아민 화합물의 수용액은, 상기 다관능 아민 화합물의 농도가, 0.1 ~ 5 질량% 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 3 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 상기 다관능 아민 화합물의 농도가 지나치게 낮으면, 형성된 반투막층에 핀홀이 형성되는 등, 바람직한 반투막층이 형성되지 않는 경향이 있다. 이 때문에, 반투막층에 의한 분리가 불충분해지는 경향이 있다. 또한, 상기 다관능 아민 화합물의 농도가 지나치게 높으면, 상기 반투막층이 지나치게 두꺼워지는 경향이 있다. 그리고, 상기 반투막층이 지나치게 두꺼워지면, 얻어진 복합 중공사막의 투과성이 저하하는 경향이 있다.

[0062] 상기 다관능 아민 화합물의 수용액은, 상기 다관능 아민 화합물을 물에 용해시킨 용액으로, 필요에 따라, 염류, 계면 활성제, 및 폴리머 등의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0063] 상기 제 2 접촉 공정은, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시킨 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 추가로 접촉시킨다. 그렇게 하는 것에 의해, 상기 지지층에 상기 치밀면 측으로 스며들어난 상기 다관능 아민 화합물의 수용액과 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액의 계면이 형성된다. 그리고, 상기 계면에 있어서, 상기 다관능 아민 화합물과 상기 다관능 산할라이드 화합물의 반응이 진행된다. 즉, 상기 다관능 아민 화합물과 상기 다관능 산할라이드 화합물의 계면 중합이 일어난다. 이 계면 중합에 의해, 가교 폴리아미드가 형성된다.

[0064] 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용제 용액은, 상기 다관능 산할라이드 화합물의 농도가, 0.01 ~ 5 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 3 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 상기 다관능 산할라이드 화합물의 농도가 지나치게 낮으면, 형성된 반투막층에 핀홀이 형성되는 등, 바람직한 반투막층이 형성되지 않는 경향이 있다. 이 때문에, 반투막층에 의한 분리, 예를 들어, 탈염 성능이 불충분해지는 경향이 있다. 또한, 상기 다관능 산할라이드 화합물의 농도가 지나치게 높으면, 상기 반투막층이 지나치게 두꺼워지는 경향이 있다. 그리고, 상기 반투막층이 지나치게 두꺼워지면, 얻어진 복합 중공사막의 투과성이 저하하는 경향이 있다.

[0065] 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액은, 상기 다관능 산할라이드 화합물을 유기 용매에 용해시킨 용액이다. 상기 유기 용매로는, 상기 다관능 산할라이드 화합물을 용해시키고, 물에 용해되지 않는 용매이면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 유기 용매로는, 예를 들어, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 및 노난 등의 알칸계 포화 탄화수소 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매에는, 필요에 따라, 염류, 계면 활성제, 및 폴리머 등의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0066] 상기 건조 공정은, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액 및 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 접촉시킨 상기 지지층을 건조시킨다. 상기 제 2 접촉 공정에 있어서, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액과 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액의 접촉에 의한 계면 중합에 의해 얻어진 가교 폴리아미드 중합체가, 상기 지지층의 상기 치밀면 상을 덮도록 형성되어 있다. 이 지지층을 건조시킴으로써, 형성된 가교 폴리아미드 중합체가 건조되어, 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막층이 형성된다.

[0067] 상기 건조는, 형성된 가교 폴리아미드 중합체가 건조되면, 그 온도 등은 특별히 한정되지 않는다. 건조 온도로는, 예를 들어, 50 ~ 150 °C 인 것이 바람직하고, 80 ~ 130 °C 인 것이 바람직하다. 상기 건조 온도가 지나치게 낮으면, 건조가 불충분해지는 경향이 있을 뿐만 아니라, 건조 시간이 지나치게 길어져, 생산 효율이 저하하는 경향이 있다. 또한, 상기 건조 온도가 지나치게 높으면, 형성된 반투막층이 열 열화하여, 반투막에 의한 분리를 바람직하게 실시하기 어려워지는 경향이 있다. 예를 들어, 탈염 성능이 저하하거나, 투수성이 저하하는 경향이 있다. 또한, 건조 시간으로는, 예를 들어, 1 ~ 30 분간인 것이 바람직하고, 1 ~ 20 분간인 것이 보다 바람직하다. 상기 건조 시간이 지나치게 짧으면, 건조가 불충분해지는 경향이 있다. 또한, 상기 건조 시간이 지나치게 길면, 생산 효율이 저하하는 경향이 있다. 또한, 형성된 반투막층이 열 열화하여, 반투막에 의한 분리를 바람직하게 실시하기 어려워지는 경향도 있다. 예를 들어, 탈염 성능이 저하하거나, 투수성이 저하하는 경향이 있다.

[0068] 상기와 같은 제조 방법에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막을 바람직하게 제조할 수 있다.

- [0069] 본 명세서에는, 상기 서술한 바와 같이, 여러 가지 양태의 기술을 개시하고 있지만, 그 중 주된 기술을 이하에 정리한다.
- [0070] 본 발명의 일 국면은, 반투막층과, 중공사상의 다공질의 지지층을 구비하고, 상기 반투막층은, 다관능 아민 화합물과 다관능 산화라이드 화합물로 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하고, 상기 지지층은, 상기 지지층의 기공이, 내표면 및 외표면의 일방으로부터 타방을 향하여 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖고, 분획 입자경이 $0.001 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 이고, 상기 내표면 및 상기 외표면 중, 적어도 상기 기공이 작은 치밀면에, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있고, 상기 지지층의 상기 치밀면에, 상기 반투막층이 접촉하고 있는 복합 중공사막이다.
- [0071] 이와 같은 구성에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다.
- [0072] 이것은, 이하에 의한 것으로 생각된다.
- [0073] 지지층으로서, 중공사상의 지지층을 사용하는 것에 의해, 평막으로 한 경우보다 막 면적을 넓게 할 수 있다. 그리고, 지지층으로서, 중공사상의 지지층을 사용해도, 지지층 상에, 반투막층을 형성시키는 것에 의해, 지지층 상에 바람직한 반투막층을 구비하는 복합 중공사막이 얻어지는 것으로 생각된다.
- [0074] 이 중공사상의 다공질의 지지층으로는, 일방의 면을, 상기 지지층의 분획 입자경이 $0.001 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 가 되는 것과 같은 작은 기공이 형성되어 있는 치밀면으로 하고, 그 치밀면으로부터 타방의 면을 향하여, 기공이 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖는 지지층을 사용한다. 이 지지층은, 적어도 치밀면에, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있다. 이 때문에, 상기 지지층은, 적어도 상기 치밀면이 친수화되어 있다. 그리고, 이 친수화되어 있는 상기 치밀면에, 상기 반투막층이 접촉한다. 이와 같이, 친수화되어 있는 상기 치밀면 상에 상기 반투막층이 형성되기 때문에, 상기 반투막층은, 상기 지지층의 치밀면 상에 바람직하게 형성되는 것으로 생각된다. 또한, 상기 지지층은, 상기 반투막층이 형성되는 상기 치밀면인 일방의 면으로부터, 타방의 면을 향하여, 기공이 점차적으로 커지는 경사 구조를 갖는다. 이와 같은 경사 구조를 가지기 때문에, 상기 지지층은, 이 지지층에 포함되는 용액의 유동성의 저하도 억제할 수 있다. 즉, 이와 같은 지지층을 구비하는 복합 중공사막은, 내부 농도 분극의 발생을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 복합 중공사막은, 상기 서술한 바와 같이, 상기 지지층의 치밀면 상에 상기 반투막층을 바람직하게 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 내부 농도 분극의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 상기 복합 중공사막은, 상기 반투막층이 상기 지지층의 치밀면 상에 바람직하게 형성되어 있기 때문에, 굽힘 등에 의한 열화의 발생을 충분히 억제할 수 있고, 내구성을 충분히 향상시킬 수 있는 것으로 생각된다.
- [0075] 이상으로부터, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막이 얻어지는 것으로 생각된다.
- [0076] 또한, 상기 복합 중공사막은, 예를 들어, 정삼투법에 사용되면, 우수한 탈염 성능을 발휘할 수 있다. 그리고, 이 복합 중공사막은, 예를 들어, 굴곡시켜도, 이 반투막층에 의한 바람직한 분리를 유지할 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 복합 중공사막에 있어서, 상기 치밀면에 대한 물의 접촉각이, 90° 이하인 것이 바람직하다.
- [0078] 이와 같은 구성에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다. 이것은, 상기 치밀면이 충분히 친수화되어 있는 것에 의한 것으로 생각된다. 즉, 상기 지지층은, 가교된 친수성 수지를 포함하는 것에 의해, 상기 치밀면에 대한 물의 접촉각이 90° 이하가 되도록 친수화되어 있는 것에 의한 것으로 생각된다.
- [0079] 또한, 상기 복합 중공사막에 있어서, 상기 지지층은, 내압 강도가 0.3 MPa 이상 5 MPa 미만인 것이 바람직하다.
- [0080] 이와 같은 구성에 의하면, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 얻을 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 복합 중공사막에 있어서, 상기 친수성 수지는, 폴리비닐알코올 및 폴리비닐피롤리돈의 적어도 일방인 것이 바람직하다.
- [0082] 이와 같은 구성에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다.
- [0083] 이것은, 폴리비닐알코올 및 폴리비닐피롤리돈이, 가교시키기 쉽고, 또한, 반투막층과의 접촉성을 높일 수 있는 것에 의한 것으로 생각된다. 즉, 상기 지지층을 친수화시킬 때에 사용하는 친수성 수지로서, 폴리비닐알코올 및 폴리비닐피롤리돈의 적어도 일방을 사용하면, 이들 수지는 가교시키기 쉽고, 상기 지지층에 적절한 친수

성을 부여할 수 있는 것으로 생각된다. 그리고, 가교된 친수성 수지가 상기 지지층에 포함되는 것에 의해, 상기 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막층과의 접착성을 높일 수 있는 것으로 생각된다. 이것들로부터, 상기 반투막층을, 상기 지지층의 치밀면 상에 바람직하게 형성시킬 수 있고, 형성된 상기 반투막층이, 상기 지지층으로부터 박리되는 것을 충분히 억제할 수 있는 것으로 생각된다. 따라서, 이 복합 중공사막은, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 것으로 생각된다.

- [0084] 또한, 상기 복합 중공사막에 있어서, 상기 지지층은, 폴리불화비닐리덴 및 폴리설폰의 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 이와 같은 구성에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다.
- [0086] 이것은, 이들 수지를 포함하는 지지층은, 친수성 수지에 의한 친수성 부여가 용이하고, 또한, 상기 지지층을 바람직한 경사 구조로 하는 것이 용이한 것에 의한 것으로 생각된다.
- [0087] 또한, 상기 복합 중공사막에 있어서, 상기 지지층은, 전체가 친수화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0088] 이와 같은 구성에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 보다 바람직하게 실시할 수 있고, 내구성이 보다 우수한 복합 중공사막을 제공할 수 있다. 이것은, 상기 지지층 상에 상기 반투막층을 보다 바람직하게 형성시킬 수 있는 것에 의한 것으로 생각된다.
- [0089] 또한, 상기 복합 중공사막은, 정삼투법에 사용되는 정삼투막인 것이 바람직하다.
- [0090] 정삼투법은, 정삼투막에 의한 분리가 내부 농도 분극의 영향을 받기 쉬운 것이 알려져 있다. 상기 복합 중공사막이면, 내부 농도 분극의 발생을 충분히 억제할 수 있기 때문에, 정삼투법에 사용되는 정삼투막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명의 다른 일 국면은, 상기 복합 중공사막의 제조 방법으로서, 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시키는 것, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액을 접촉시킨 상기 지지층의 상기 치밀면 측에, 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 추가로 접촉시키는 것, 및, 상기 다관능 아민 화합물의 수용액 및 상기 다관능 산할라이드 화합물의 유기 용매 용액을 접촉시킨 상기 지지층을 건조시키는 것을 포함하는 복합 중공사막의 제조 방법이다.
- [0092] 이와 같은 구성에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막을 바람직하게 제조할 수 있다.
- [0093] 본 발명은, 이러한 사정을 감안하여 이루어진 발명으로서, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막, 및 상기 복합 중공사막의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0094] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 실시예
- [0096] [실시예 1]
- [0097] (지지층의 제작)
- [0098] 복합 중공사막의 지지층으로서, 하기의 방법에 의해 얻어진 중공사막을 사용하였다.
- [0099] 먼저, 중공사막 (지지층) 을 구성하는 수지로서, 폴리불화비닐리덴 (PVDF : 아르케마 주식회사 제조의 Kynar741) 과, 용제로서, γ 부티로락톤 (GBL : 미즈비시 케미컬 주식회사 제조의 GBL) 과, 친수성 수지로서, 폴리비닐피롤리돈 (PVP : BASF 재팬 주식회사 제조의 Sokalan K-90P) 과, 첨가제로서, 폴리에틸렌글리콜 (산요 화학 공업 주식회사 제조의 PEG-600) 을, 질량비 30 : 56 : 7 : 7 이 되도록 혼합물을 조제하였다. 이 혼합물을 90 ℃ 의 항온하에서 용해 탱크 내에서 용해시키는 것에 의해, 제막 원액이 얻어졌다.
- [0100] 얻어진 90 ℃ 의 제막 원액을, 중공상으로 압출하였다. 이 때, 내부 응고액으로서, γ 부티로락톤 (GBL : 미즈비시 케미컬 주식회사 제조의 GBL) 과 글리세린 (카오 주식회사 제조의 정제 글리세린) 을 65 ℃ 의 항온하에서 질량비 15 : 85 가 되도록 혼합한 혼합물을, 제막 원액과 동시 토출하였다.
- [0101] 이 내부 응고액과 함께 압출한 제막 원액을, 5 cm 의 공주 (空走) 거리를 거쳐, 외부 응고액으로서, 80 ℃ 의

수중에 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 제막 원액이 고화되어, 중공사막이 얻어졌다.

[0102] 이어서, 얻어진 중공사막을 수중에서 세정하였다. 그렇게 하는 것에 의해, 용제와 과잉의 친수성 수지가, 중공사막으로부터 추출 제거되었다.

[0103] 그리고, 이 중공사막을, 과산화수소를 3 질량% 포함하는 수용액에 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 중공사막에 포함된 친수성 수지가 가교하였다. 그 후, 이 중공사막을 물에 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 가교가 불충분했던 친수성 수지를 중공사막으로부터 제거하였다. 이것으로부터, 중공사막에 존재하는 친수성 수지는, 가교에 의해 불용화된 친수성 수지인 것을 알 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 중공사막을, 상기 서술한 바와 같이, 복합 중공사막의 지지층으로서 사용하였다.

[0104] (막 구조, 반대측 세공 직경)

[0105] 그리고, 이 지지층은, 외표면이 치밀면이고, 이 치밀면으로부터 내표면을 향하여 점차적으로, 내부의 기공이 커지는 경사 구조를 가지고 있었다. 이 경사 구조를 가지고 있는 것은, 주사형 전자 현미경의 관찰로부터도 알 수 있었다.

[0106] 구체적으로는, 상기 지지층의 막 구조 (단면, 내표면, 및 외표면) 를, 주사형 전자 현미경 (주식회사 히타치 제작소 제조의 S-3000N) 을 사용하여 관찰하였다. 그 결과를, 도 4 ~ 6 에 나타낸다. 먼저, 도 4 는, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막에 구비되는 지지층의 단면의 주사형 전자 현미경 사진이다. 또한, 도 5 는, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막에 구비되는 지지층의 외표면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다. 또한, 도 6 은, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막에 구비되는 지지층의 내표면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다. 이들 얻어진 화상으로부터, 상기 지지층은, 외표면에 존재하는 구멍이, 내표면에 존재하는 구멍보다 작아지는 경사 구조를 갖는 중공사막인 것을 알 수 있었다.

[0107] 또한, 중공사막의 내표면을 주사형 전자 현미경 사진으로 관찰하여 얻어진 사진으로부터 확인되는 모든 기공의 직경의 평균치로부터, 치밀면의 반대측의 면 (실시예 1 에 있어서는 내표면) 에 존재하는 기공의 직경 (반대측 세공 직경) 이 10 μm 인 것을 알 수 있었다.

[0108] (분획 입자경)

[0109] 다음으로, 얻어진 중공사막 (지지층) 의 분획 입자경을, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0110] 상이한 입자경을 갖는 적어도 2 종류의 입자 (닛키 촉매 화성 주식회사 제조의, 카탈로이드 SI-550, 카탈로이드 SI-45P, 카탈로이드 SI-80P, 다우 케미컬 주식회사 제조의, 입경 0.1 μm , 0.2 μm , 0.5 μm 의 폴리스티렌 라텍스 등) 의 저지율을 측정하고, 그 측정치를 기초로 하여, 하기의 근사식에 있어서, R 이 90 이 되는 S 의 값을 구하고, 이것을 분획 입자경으로 하였다.

[0111]
$$R = 100 / (1 - m \times \exp(-a \times \log(S)))$$

[0112] 상기 식 중의 a 및 m 은, 중공사막에 의해 정해지는 정수로서, 2 종류 이상의 저지율의 측정치를 기초로 산출된다.

[0113] 또한, 분획 입자경이 0.01 μm 미만인 경우에는, 상기 측정 방법 대신에, 이하 측정 방법에 의해 측정된, 중공사막에 의한 저지율이 90 % 가 되는 피여과물의 분자량 (분획 분자량) 에 기초하는 스토크스 직경을 분획 입자경으로 하였다.

[0114] 그 측정 방법은, 상이한 입자경을 갖는 적어도 2 종류의 입자 대신에, 상이한 분자량을 갖는 적어도 2 종류의 텍스트란 (예를 들어, 도쿄 화성 공업 주식회사 제조의, 텍스트란-40 및 텍스트란-70 등) 을 사용하여, 동일한 방법으로, R 이 90 이 되는 S 를 구하고, 이것을 분획 분자량으로 하였다. 구한 분획 분자량으로부터 하기 스토크스식을 사용하여, 스토크스 직경을 산출하고, 이 스토크스 직경을, 분획 입자경으로 하였다.

[0115] 또한, 스토크스식은, 하기 식이다.

[0116]
$$R_s = 2KT / (6\pi \eta D)$$

[0117] 상기 식 중, R_s 는, 스토크스 직경을 나타낸다. K 는, 볼츠만 계수를 나타내고, 1.381×10^{-23} 이다. 또한, K 는, 절대 온도인 298 $^{\circ}\text{C}$ 이고, η 는, 용매의 점도를 나타내고, 0.00089 Pa $\cdot$ s 이다. 그리고, 여기서, D 는, 사슬형 고분자의 분자량과 확산 계수의 상관식으로서 제안되어 있는 $8.76 \times 10^{-9} \times S^{-0.48}$ 이다.

즉, $D = 8.76 \times 10^{-9} \times S^{-0.48}$ 이다.

[0118] 상기 측정 방법에 의해 얻어진 분획 입자경은, $0.02 \mu\text{m}$ 였다.

[0119] (물의 접촉각)

[0120] 치밀면에 대한 물의 접촉각은, 이하와 같이 하여 측정하였다.

[0121] 먼저, 지지층의 치밀면을 노출시켰다. 또한, 실시예 1 에서 사용하는 지지층은, 외표면이 치밀면이기 때문에, 그 상태로도 노출되어 있다. 여기서, 내표면이 치밀면인 경우에는, 지지층을 길이 방향을 따라 절단하여 내표면을 노출시킨다.

[0122] 다음으로, 지지층의 치밀면에 물방울을 적하하고, 그 순간의 화상을 촬영하였다. 그리고, 물방울 표면이 치밀면에 접하는 장소에 있어서의, 물방울 표면과 치밀면이 이루는 각을 측정하였다. 이 각이, 물의 접촉각이다. 측정 장치로는, 교와 계면 과학 주식회사 제조의 Drop Master 700 을 사용하였다.

[0123] 상기 측정 방법에 의해 얻어진, 치밀면에 대한 물의 접촉각은, 45° 였다.

[0124] (내압 강도)

[0125] 내압 강도는, 이하와 같이 하여 측정하였다.

[0126] 먼저, 지지층인 중공사막의 일단을 봉지하고, 다른 일단을 개방한 상태의 중공사막을 사용한 중공사막 모듈을 제작하였다. 이 중공사막 모듈에 대하여, 지지층의 외측에 가해지는 압력을 서서히 높이도록 가압하고, 지지층이 찌그러졌을 때의 압력을 측정하였다. 또한, 이 중공사막 모듈에 대하여, 지지층의 내측에 가해지는 압력을 서서히 높이도록 가압하고, 지지층이 파열되었을 때의 압력을 측정하였다. 이 측정한 2 개의 압력 중, 낮은 쪽의 압력을, 내압 강도라고 하였다.

[0127] 상기 측정 방법에 의해 얻어진 내압 강도는, 0.5 MPa 였다.

[0128] (친수화 처리)

[0129] 지지층인 중공사막의 전체가 친수화되어 있는지 여부는, 친수성으로부터 판단하였다.

[0130] 측정 대상물인 지지층 (중공사막) 의, 건조 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도를 측정하였다. 구체적으로는, 먼저, 측정 대상물인 지지층 (중공사막) 을, 60°C 의 송풍 정온 건조기로, 24 시간 이상 건조시켰다. 이 건조시킨 지지층의 일단을 봉지하고, 유효 길이 20 cm 의 1 개의 중공사막 모듈을 이용하고, 원수로서 순수를 이용하여, 여과 압력이 98 kPa , 온도 25°C 의 조건으로 외압 여과하여, 1 분의 투수량을 측정하였다. 이 측정한 투수량으로부터, 단위 막 면적, 단위 시간, 및 단위 압력 당의 투수량으로 환산하여, 순수의 투과 속도 ($\ell/\text{m}^2/\text{시}$: LMH) 를 얻었다. 이 투과 속도를, 건조 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도로 하였다.

[0131] 상기 건조 상태에서의 투과 속도와는 별도로, 측정 대상물인 지지층 (중공사막) 의, 습윤 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도를 측정하였다. 구체적으로는, 먼저, 측정 대상물인 지지층 (중공사막) 을, 에탄올 50 질량% 수용액에 20 분간 침지시키고, 그 후, 20 분간 순수로 세정함으로써, 습윤 처리를 실시하였다. 이 습윤 상태로 한 중공사막을, 건조 상태의 중공사막 대신에 사용하는 것 이외에, 상기 건조 상태의 투과 속도의 측정 방법과 동일한 방법에 의해, 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도 ($\ell/\text{m}^2/\text{시}$: LMH) 를 얻었다. 이 투과 속도를, 습윤 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도로 하였다.

[0132] 그리고, 건조 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도에 대한, 습윤 상태에서의 막간 차압 98 kPa 및 25°C 에 있어서의 순수의 투과 속도의 비를 산출하였다.

[0133] 이 비가, 1.0 배였다. 이것으로부터, 건조 상태에서의 투과 속도와 습윤 상태에서의 투과 속도가 대략 동등하다는 것을 알 수 있었다. 이것으로부터, 지지층 전체가 친수화되어 있는 것이 확인되었다.

[0134] 또한, 지지층의, 내표면, 외표면, 및 상기 지지층을 자른 내부의 면의 각각에 대하여, IR 분석을 실시하였다. 이 분석에 의해, 상기 지지층의 내표면, 외표면, 및 내부 모두에, 친수성 수지가 존재하는 것을 확인하였다. 따라서, 이것으로부터도, 지지층 전체가 친수화되어 있는 것이 확인되었다.

[0135] (반투막층의 제작)

- [0136] 상기 지지층의 치밀면 (실시에 1 에서는, 외표면) 측에, 반투막층을 형성하였다.
- [0137] 구체적으로는, 먼저, 상기 지지층을, 에탄올 50 질량% 수용액에 20 분간 침지시키고, 그 후, 20 분간 순수로 세정함으로써, 습윤 처리를 실시하였다. 이 습윤 처리를 실시한 습윤 상태의 지지층을, 다른 지지층과 접촉하지 않도록, 프레임에 고정시켰다. 그리고, 이 지지층을, 방향족 다관능 아민 화합물인 m-페닐렌디아민의 2 질량% 수용액이 지지층의 치밀면 측에 접촉하도록, m-페닐렌디아민의 2 질량% 수용액에 2 분간 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 지지층의 치밀면 측으로부터, m-페닐렌디아민의 2 질량% 수용액을 스며들게 하였다. 그 후, 지지층에 스며들지 않은 여분의 m-페닐렌디아민의 2 질량% 수용액을 제거하였다.
- [0138] 그리고, 이 지지층을, 방향족 산할라이드 화합물인 트리메스산트리클로라이드의 0.2 질량% 헥산 용액이 지지층의 치밀면 측에 접촉하도록, 트리메스산트리클로라이드의 0.2 질량% 헥산 용액에 1 분간 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 상기 지지층의 치밀면 측에 스며들어난 m-페닐렌디아민 수용액과, 트리메스산트리클로라이드의 헥산 용액의 계면이 형성된다. 그리고, 이 계면에 있어서, m-페닐렌디아민과 트리메스산트리클로라이드의 계면 중합이 진행되어, 가교 폴리아미드 중합체가 형성된다.
- [0139] 그 후, 가교 폴리아미드 중합체가 형성시킨 지지층을, 90 ℃ 의 건조기로 건조시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 상기 지지층의 치밀면 측에, 상기 치밀면에 접촉하도록 반투막층이 형성되었다. 이 반투막층이 형성되어 있는 것은, 주사형 전자 현미경의 관찰로부터도 알 수 있었다. 구체적으로는, 상기 지지층에 반투막층이 형성된 복합 중공사막의 외표면을, 주사형 전자 현미경 (주식회사 히타치 제작소 제조의 S-3000N) 을 사용하여 관찰하였다. 그 결과를, 도 7 에 나타낸다. 또한, 도 7 은, 실시예 1 에 관련된 복합 중공사막의 외표면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다. 이 얻어진 화상으로부터, 상기 복합 중공사막의 외표면측에, 반투막층이 바람직하게 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 형성된 반투막층은, 두께가 200 nm 였다. 또한, 지지층의 두께가 0.2 mm 였다.
- [0140] (복합 중공사막)
- [0141] 상기의 제조 방법에 의해, 지지층과 반투막층을 구비한 복합 중공사막이 얻어졌다. 이 복합 중공사막은, 외경이 1.0 mm 이고, 내경이 0.6 mm 이고, 막 두께가 0.2 mm 였다. 또한, 복합 중공사막의 막 두께와 지지층의 막 두께는, 대략 동일하다. 이것은, 반투막층이, 지지층과 비교하여 매우 얇기 때문에, 그 두께는 오차 범위 내가 되는 것에 의한다.
- [0142] [평가]
- [0143] 상기와 같이 얻어진 복합 중공사막을, 이하에 나타내는 방법에 의해, 평가를 실시하였다.
- [0144] (역삼투 RO 모드에서의 성능 평가)
- [0145] 얻어진 복합 중공사막을, 역삼투 (RO) 법에 이용하여, 투수성 및 탈염률을 측정하였다.
- [0146] 구체적으로는, 얻어진 복합 중공사막에, 모의 해수로서의 500 mg/ℓ 의 NaCl 수용액을, 0.3 MPa 의 압력을 가하여, 여과를 실시하였다. 그 때의 투수량과, 얻어진 물의 NaCl 함유량을 측정하였다. 이 측정한 투수량으로부터, 단위 막 면적, 단위 시간, 및 단위 압력 당의 투수량으로 환산하여, 순수의 투과 속도 (ℓ/m²/시 : LMH) 를 얻었다. 이 투과 속도를, 투수성으로서 평가하였다. 또한, 얻어진 물의 NaCl 함유량으로부터, 탈염률 (%) 을 산출하였다.
- [0147] (정삼투 FO 모드에서의 성능 평가)
- [0148] 얻어진 복합 중공사막을, 정삼투 (FO) 법에 이용하여, 투수성 및 염 역류 속도를 측정하였다.
- [0149] 구체적으로는, 얻어진 복합 중공사막을 개재하여, 모의 구동 용액 (모의 DS) 으로서의 0.5 M 의 NaCl 수용액과, 모의 공급 용액 (모의 FS) 으로서의 이온 교환수를 배치하여, 여과를 실시하였다. 그 때, 복합 중공사막의 반투막층측에 모의 FS 를, 복합 중공사막의 지지층측에 모의 DS 를 흘렸다. 모의 FS 로부터 모의 DS 로의 물의 투수량은, 모의 FS 와 모의 DS 의 각각의 중량 변화로부터 산출하였다. 그리고, 이 산출한 투수량으로부터, 단위 막 면적, 단위 시간, 및 단위 압력 당의 투수량으로 환산하여, 순수의 투과 속도 (ℓ/m²/시 : LMH) 를 얻었다. 이 투과 속도를, 투수성으로서 평가하였다. 또한, 모의 FS 의 염 농도의 변화를 측정하였다. 이 염 농도의 변화로부터, 염 역류 속도 (g/m²/시 : gMH) 를 얻었다.
- [0150] (내구성 : 10 회 굴곡 후의 RO 모드)

- [0151] 얻어진 복합 중공사막을 10 회 굴곡시킨 후에, 상기 역삼투 RO 모드에서의 성능 평가와 동일한 방법에 의해, 탈염률을 구하였다. 이 탈염률의, 상기 역삼투 RO 모드에서의 탈염률에 대한 저하의 정도로부터, 복합 중공사막의 내구성을 알 수 있다.
- [0152] 또한, 상기 평가와는 별도로, 이하의 평가를 실시하였다. 먼저, 얻어진 복합 중공사막에, 4 주간, 이온 교환수를 투과시켰다. 이 이온 교환수를 투과시킨 복합 중공사막을 10 회 굴곡시킨 후, 상기 역삼투 RO 모드에서의 성능 평가와 동일한 방법에 의해, 탈염률을 구하였다. 이 탈염률의, 상기 역삼투 RO 모드에서의 탈염률에 대한 저하의 정도로부터, 복합 중공사막으로부터의 친수성 수지의 용출 정도를 알 수 있다.
- [0153] 이들 평가 결과는, 복합 중공사막의 제조 조건 등과 함께, 표 1 에 나타낸다.
- [0154] [실시예 2]
- [0155] 내부 응고액과 외부 응고액을 바꿔 넣은 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 구체적으로는, 내부 응고액으로서, 물을 이용하고, 외부 응고액으로서, γ 부티로락톤 (GBL : 미츠비시 케미컬 주식회사 제조의 GBL) 과 글리세린 (카오 주식회사 제조의 정제 글리세린) 의 혼합액을 사용한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 이 복합 중공사막은, 내부 응고액과 외부 응고액을 바꿔 넣은 것에 의해, 지지층의 내표면이, 치밀면이 되고, 내표면 상에 반투막층을 형성시킨 복합 중공사막이다. 그 밖의 지지층의 성장, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.
- [0156] [실시예 3]
- [0157] 중공사상으로 압출할 때의 제막 용액의 온도를 90 ℃ 로부터 120 ℃ 로 변경하고, 외부 응고액의 온도를 80 ℃ 로부터 90 ℃ 로 변경한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 그 밖의 지지층의 성장, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.
- [0158] [실시예 4]
- [0159] 친수성 수지로서, 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 대신에, 폴리비닐알코올 (PVA : 주식회사 쿠라레 제조의 PVA-505) 을 이용하고, 그 가교로서, 과산화수소수 용액 대신에, 포름알데히드를 1 질량% 포함하고, 황산을 3 질량% 포함하는 수용액을 사용하여 가교시킨 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 그 밖의 지지층의 성장, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.
- [0160] [실시예 5]
- [0161] 지지층으로서, 하기 지지층을 사용한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 그 밖의 지지층의 성장, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.
- [0162] (지지층의 제작)
- [0163] 복합 중공사막의 지지층으로서, 하기의 방법에 의해 얻어진 중공사막을 사용하였다.
- [0164] 먼저, 중공사막 (지지층) 을 구성하는 수지로서, 폴리스설펜 (PSF : BASF 재팬 주식회사 제조의 Ultrason S3010) 과, 용제로서, 디메틸포름아미드 (DMF : 미츠비시 가스 화학 주식회사 제조의 DMF) 와, 첨가제로서, 폴리에틸렌 글리콜 (산요 화학 공업 주식회사 제조의 PEG-600) 과, 친수성 수지로서, 폴리비닐피롤리돈 (PVP : BASF 재팬 주식회사 제조의 Sokalan K-90P) 을, 질량비 20 : 48 : 30 : 2 가 되도록 혼합물을 조제하였다. 이 혼합물을 25 ℃ 의 항온하에서 용해 탱크 내에서 용해시키는 것에 의해, 제막 원액이 얻어졌다.
- [0165] 얻어진 25 ℃ 의 제막 원액을, 중공사상으로 압출하였다. 이 때, 내부 응고액으로서, 25 ℃ 의 물을, 제막 원액과 동시 토출하였다.
- [0166] 이 내부 응고액과 함께 압출한 제막 원액을, 5 cm 의 공주 거리를 거쳐, 외부 응고액으로서, 60 ℃ 의 수중에 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 제막 원액이 고화되어, 중공사막이 얻어졌다.
- [0167] 그리고, 이 중공사막을, 과산화수소를 3 질량% 포함하는 수용액에 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 중공사막에 포함된 친수성 수지가 가교하였다. 그 후, 이 중공사막을 물에 침지시켰다. 그렇게 하는 것에 의해, 가교가 불충분했던 친수성 수지를 중공사막으로부터 제거하였다. 이것으로부터, 중공사막에 존재하는 친수성 수지는, 가교에 의해 불용화된 친수성 수지인 것을 알 수 있었다.
- [0168] 그리고, 이 지지층은, 내표면이 치밀면이고, 이 치밀면으로부터 외표면을 향하여 점차적으로, 내부의 기공이 커

지는 경사 구조를 가지고 있었다. 이 경사 구조를 가지고 있는 것은, 주사형 전자 현미경의 관찰로부터도 알 수 있었다.

[0169] 구체적으로는, 상기 지지층의 막 구조 (단면, 내표면, 및 외표면) 를, 주사형 전자 현미경 (주식회사 히타치 제작소 제조의 S-3000N) 을 사용하여 관찰하였다. 얻어진 화상으로부터, 상기 지지층은, 내표면에 존재하는 구멍이, 외표면에 존재하는 구멍보다 작아지는 경사 구조를 갖는 중공사막인 것을 알 수 있었다.

[0170] [비교예 1]

[0171] 친수성 수지를 가교시키는 가교 처리를 실시하지 않는 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 그 밖의 지지층의 성상, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.

[0172] [비교예 2]

[0173] 지지층으로서, 중공사막 (주식회사 쿠라레 제조의 LP 막) 을 사용한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 이 LP 막은, 외표면이 치밀면인 경사 구조를 갖고, 분획 입자경이 $2.0 \mu\text{m}$ 이고, 반대측 세공 직경이 $10 \mu\text{m}$ 이다. 그리고, 이 LP 막은, 폴리비닐알코올 (PVA : 주식회사 쿠라레 제조의 PVA-505) 의 가교체가 포함되어 있다. 그 밖의 지지층의 성상, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.

[0174] [비교예 3]

[0175] 친수성 수지를 가교시키는 가교 처리를 실시하지 않고 얻어진 지지층으로부터 친수성 수지가 용출되지 않게 될 때까지, 지지층을 물에 침지시키는 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 그 밖의 지지층의 성상, 및 복합 중공사막의 평가 결과 등은, 표 1 에 나타낸다.

[0176] [비교예 4]

[0177] 반투막층을 형성시키는 면을, 지지층의 외표면 (치밀면) 으로부터 지지층의 내표면 (치밀면과는 반대측의 면) 으로 변경한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게, 복합 중공사막을 제조하였다. 즉, 상기 지지층의 내표면에서 계면 중합을 시킨 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 복합 중공사막을 제조하였다.

[0178] 얻어진 복합 중공사막은, 반투막층이 바람직하게 형성되지 않았다. 또한, 얻어진 복합 중공사막을, 정삼투 (FO) 법에 사용하여, 상기과 같이, 투수성 및 염 역류 속도를 측정하였다. 그 결과, 순수의 투과 속도 (투수성) 가 $100 \text{ l/m}^2/\text{시}$ (LMH) 를 초과하고, 탈염률도 0 % 였다. 이것으로부터, 치밀면과는 반대측의 면 (지지층의 내표면) 에서는, 세공이 지나치게 크기 때문에, 반투막층이 바람직하게 형성되지 않은 것으로 생각된다. 즉, 치밀면이 아니라, 치밀면과는 반대측의 면에서는, 반투막층을 바람직하게 형성할 수 없는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

	지지층	치밀면	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
			외표면	내표면	외표면	외표면	내표면	외표면	외표면	외표면	외표면
		분획 입자경 (μm)	0.02	0.02	0.1	0.01	0.002	0.02	2	0.02	0.02
		내압 강도 (MPa)	0.5	0.5	0.3	0.5	2.9	0.5	0.5	0.5	0.5
		친수성 수치	PVP	PVP	PVP	PVA	PVP	PVP	PVA	PVP	PVP
		가교 처리	유	유	유	유	유	무	유	무	유
		물의 접촉각 ($^{\circ}$)	45	47	45	60	63	42	50	91	45
		친수화 처리	막 전체	막 전체	막 전체	막 전체	막 전체	막 전체	막 전체	무	막 전체
		막 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조	경사 구조
		반대측 세공 직경 (μm)	10	10	20	5	1	10	10	10	10
		막 소재	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PSF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF
	반투막층	다관능 아민 화합물의 수용액	외표면	내표면	외표면	외표면	내표면	외표면	외표면	외표면	내표면
		종류	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족
		농도 (질량%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		다관능 산화라이드 화합물의 용액	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면
		유기 용매 용액	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족	방향족
	복합 중공사막	건조 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		외경 (mm)	1.0	1.0	1.3	1.0	0.5	1.0	1.3	1.0	1.0
		내경 (mm)	0.6	0.6	0.75	0.6	0.2	0.6	0.75	0.6	0.6
	평가	막 두께 (mm)	0.2	0.2	0.275	0.2	0.15	0.2	0.275	0.2	0.2
		투수성 (LMH)	0.25	0.21	0.46	0.11	0.07	0.27	-	0.38	>100
		탈염률 (%)	93.2	95.8	90.3	96.6	98.8	91.5	-	90.8	0
		투수성 (LMH)	4.67	4.22	7.67	2.67	0.88	4.55	-	0.97	-
		염 역류 속도 (gMH)	0.27	0.21	1.12	0.16	0.11	0.34	-	2.23	-
		탈염률 (%)	92.6	95.2	88.6	96.3	92.8	87.8	-	34.1	-
		10 회 연속 RO	92.8	94.6	85.1	94.1	89.8	65.2	-	-	-
		분리된 후의 탈염률 (%)	92.8	94.6	85.1	94.1	89.8	65.2	-	-	-

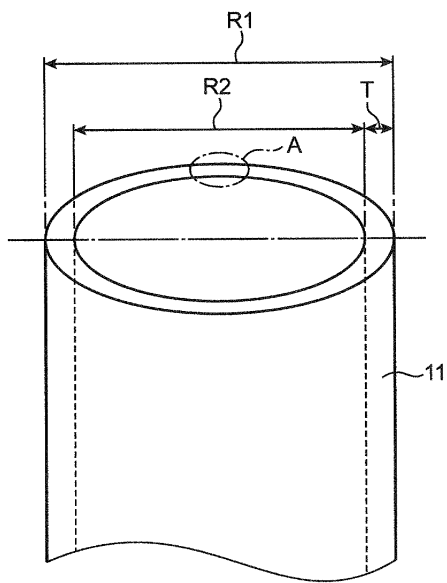
또한, 표 1 에 있어서의 평가가 「-」 라고 나타나 있는 지점은, 복합 중공사막이, 정삼투막 또는 역삼투막으로서 기능할 수 없었던 것을 나타낸다. 또한, 표 1 에 있어서, 「> 100」 은, 100 보다 큰 것을 나타낸다.

표 1 로부터 알 수 있는 바와 같이, 다관능 아민 화합물과 다관능 산화라이드 화합물을 중합시켜 이루어지는 가교 폴리아미드 중합체를 포함하는 반투막층과, 중공사막의 다공질의 지지층을 구비하고, 상기 지지층은, 분획 입자경이 0.001 ~ 0.3 μm 가 되는 경사 구조를 갖고, 가교된 친수성 수지가 포함되어 있고, 상기 치밀면에 상기 반투막층이 접촉하고 있는 복합 중공사막인 경우 (실시예 1 ~ 5) 에는, 역삼투막으로서 사용했을 때에, 투수성이 우수하고, 탈염 성능도 우수하였다. 또한, 실시예 1 ~ 5 에 관련된 복합 중공사막은, 정삼투막으로서 사용했을 때에도, 투수성이 우수하고, 염 역류 속도가 낮았다. 이것들로부터, 실시예 1 ~ 5 에 관련된 복합 중공사막은, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있는 것을 알 수 있다. 이것은, 지지층이, 그 위에 반투막층을 바람직하게 형성시킬 수 있고, 또한, 이 형성된 반투막층에 의한 분리를 잘 저해하지 않는 것에 의한 것으로 생각된다.

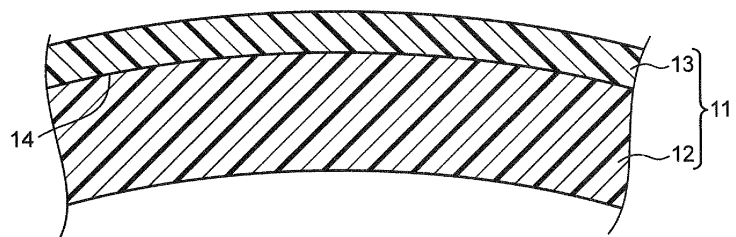
- [0182] 또한, 실시예 1 ~ 5 에 관련된 복합 중공사막은, 10 회 굴곡시킨 후에도, 장기간에 걸쳐서 통수시키고, 10 회 굴곡시킨 후에도, 탈염물의 저하가 억제되어 있어, 내구성도 우수한 것을 알 수 있었다. 이것은, 바람직하게 형성된 반투막층이, 굴곡 등에 의해, 지지층으로부터 박리되는 등의 손상을 잘 일으키지 않는 것에 의한 것으로 생각된다.
- [0183] 이에 반하여, 가교 처리를 실시하지 않은 비교예 1 에 관련된 복합 중공사막은, 지지층에 친수성 수지가 포함되는 것으로부터, 그 지지층 상에 반투막층을 바람직하게 형성시킬 수 있는 것으로 생각되고, 10 회 굴곡시킨 후에도, 탈염물의 저하를 억제할 수 있다. 그러나, 장기간에 걸쳐서 통수시키고, 10 회 굴곡시킨 후에는, 탈염물의 저하를 충분히 억제할 수 없었다. 이것은, 친수성 수지를 가교 처리하고 있지 않기 때문에, 통수에 의해, 친수성 수지가 지지층으로부터 용출된 것에 의해, 형성된 반투막층이, 굴곡 등에 의해, 지지층으로부터 박리되는 등의 손상을 일으킨 것에 의한 것으로 생각된다.
- [0184] 또한, 지지층의 분획 입자경이 $0.3 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 (비교예 2) 에는, 치밀면에 있는 기공의 직경이 지나치게 커서, 반투막층을 바람직하게 형성할 수 없었던 것으로 생각되고, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 없었다. 또한, 표 1 에 있어서의 비교예 2 의 평가를 「-」 라고 나타내고 있는 것은, 복합 중공사막이, 정삼투막 또는 역삼투막으로서 기능할 수 없었던 것을 나타낸다.
- [0185] 또한, 가교 처리를 실시하지 않고, 또한, 친수성 수지를 용출시킨 비교예 3 에 관련된 복합 중공사막은, 지지층이 소수성이기 때문에, 반투막층이, 지지층으로부터 박리되는 등의 손상을 일으킨 것으로 생각되고, 10 회 굴곡시킨 후에는, 탈염물의 저하를 충분히 억제할 수 없었다. 또한, 장기간에 걸쳐서 통수시키고, 10 회 굴곡시킨 후에는, 탈염물이 당연히 양호하지 않은 결과가 되므로, 측정하지 않았기 때문에, 그 평가에는, 「-」 라고 나타낸다.
- [0186] 또한, 지지층의 치밀층과는 반대측의 면에, 반투막층을 형성시킨 경우 (비교예 4) 에는, 상기 서술한 바와 같이, 반투막층을 형성시킨 면에 있는 기공의 직경이 지나치게 커서, 반투막층을 바람직하게 형성할 수 없었던 것으로 생각되고, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 없었다. 또한, 표 1 에 있어서의 비교예 4 의 평가를 「-」 라고 나타내고 있는 것은, 복합 중공사막이, 역삼투막으로서 기능할 수 없었던 것을 나타낸다.
- [0187] 이 출원은, 2017년 12월 27일에 출원된 일본 특허출원 특원 2017-251938을 기초로 하는 것으로, 그 내용은, 본원에 포함되는 것이다.
- [0188] 본 발명을 표현하기 위해서, 상기 서술에 있어서 실시형태를 통하여 본 발명을 적절히 그리고 충분히 설명했지만, 당업자이면 상기 서술한 실시형태를 변경 및/또는 개량하는 것은 용이하게 이를 수 있는 것으로 인식해야 한다. 따라서, 당업자가 실시하는 변경 형태 또는 개량 형태가, 청구의 범위에 기재된 청구항의 권리 범위를 이탈하는 레벨의 것이 아닌 한, 당해 변경 형태 또는 당해 개량 형태는, 당해 청구항의 권리 범위에 포괄되는 것으로 해석된다.
- [0189] 산업상 이용가능성
- [0190] 본 발명에 의하면, 반투막층에 의한 분리를 바람직하게 실시할 수 있고, 또한, 내구성이 우수한 복합 중공사막, 및 상기 복합 중공사막의 제조 방법이 제공된다.

도면

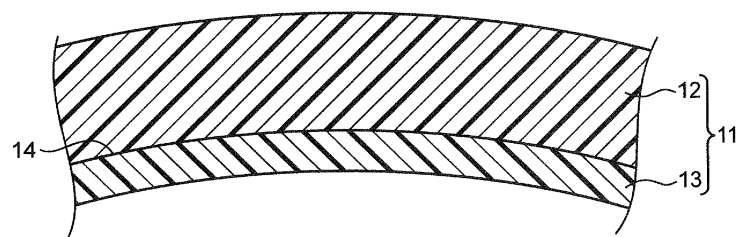
도면1



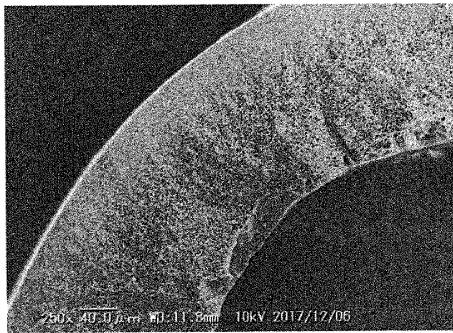
도면2



도면3



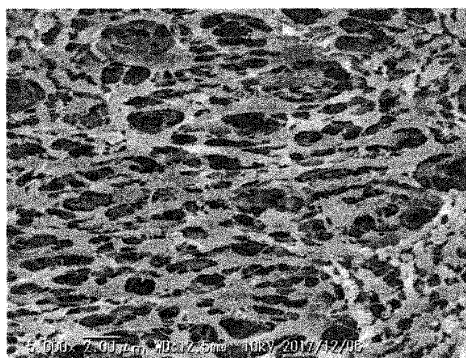
도면4



도면5



도면6



도면7

