



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월24일

(11) 등록번호 10-1555691

(24) 등록일자 2015년09월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 69/08* (2006.01) *A61M 1/14* (2006.01)  
*B01D 53/22* (2006.01) *B01D 71/22* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7013697
- (22) 출원일자(국제) 2008년12월30일  
 심사청구일자 2013년12월30일
- (85) 번역문제출일자 2010년06월21일
- (65) 공개번호 10-2010-0098649
- (43) 공개일자 2010년09월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/011149
- (87) 국제공개번호 WO 2009/083260  
 국제공개일자 2009년07월09일
- (30) 우선권주장  
 10 2008 003 090.2 2008년01월03일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP08155282 A\*  
 US5085676 A  
 US4978451 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 프레제니우스 메디칼 케어 도이칠란트 게엠베하  
 독일연방공화국, 61352 바드 홈부르크, 엘제-크뢰너-스트라체 1
- (72) 발명자  
 피슬라게, 라이네트  
 독일, 66606 세인트 벤델, 막스-뮐러-스트라체 23  
 라이코, 이고르  
 독일, 66606 세인트 벤델, 켈텐링 9
- (74) 대리인  
 특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 25 항

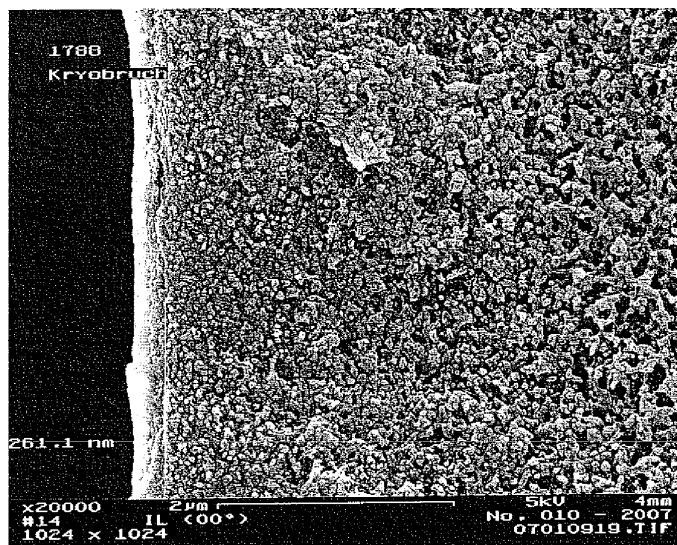
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **중공-섬유 막**

**(57) 요약**

본 발명은, 특히 투석액을 정화하기 위한 중공섬유 모세관 복합막과 그의 제조 방법, 및 특히, 혈액 투석 및 복막 투석을 위한 용도에 관한 것이다.

**대표도** - 도2



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 지지층과 밀집된 선택층을 포함하는 동압출체(coextrudate)를 구비하고, 밀집된 선택층은 2가 양이온 불침투성이고 에스테르화된 셀룰로오스로 구성되고, 밀집된 선택층의 두께가 800nm 미만인 것을 특징으로 하는 지지된 우레아-선택성 중공섬유 막.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 밀집된 선택층의 두께는 100 nm 내지 800 nm 미만인 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 에스테르화된 셀룰로오스는 아세틸 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 아세틸 셀룰로오스의 아실화 정도는 0.5 내지 3의 범위인 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 밀집된 선택층은  $m^2$ 당 1일 10 내지 80g 범위의 우레아 투과성을 갖는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 선택층은 기공이 없는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지층의 물질은 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PFU), 폴리우레탄(PU), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 다공성 지지층의 물질은 폴리술폰(PS), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 다공성 지지층의 두께는 20 내지 50  $\mu\text{m}$  범위에 있는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 다공성 지지층의 두께는 30 내지 40  $\mu\text{m}$  범위에 있는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 중공섬유 막의 내경은 20  $\mu\text{m}$  내지 1 mm 범위의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 중공섬유 막의 벽의 전체 두께는 20  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$  범위의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막.

**청구항 13**

제1항의 중공섬유 막을 제조하는 방법에 있어서,

a) 에스테르화된 셀룰로오스 용액인 방사 매스 용액(A), 및 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PSU), 폴리우레탄(PU), 및 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리머를 포함하는 용액인 방사 매스 용액(B)을 제공하는 단계;

b) 침전조 온도를 40 내지 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하는 단계;

c) 중공섬유 방사돌기를 통해 방사 매스 용액들(A)(B)을 내부 침전물과 접촉시키는 단계; 및

d) 방사 매스 용액들(A)(B)에 용해된 물질로 구성된 압출체를 응고 및 침전시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 방사 매스 용액(A)의 점도는 10,000 내지 17,000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 방사 매스 용액(A)은 디메틸 아세트아미드 안에 25 내지 40 중량% 셀룰로오스 디아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서,

상기 방사 매스 용액(A)의 점도는 7,000 내지 13,000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  범위에 있는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 방사 매스 용액(B)은 디메틸 아세트아미드 뿐만 아니라 15 내지 35 중량% 폴리술폰, 4 내지 8 중량% 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 18**

제13항에 있어서,  
침전물로서 물이 사용되는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서,  
방사 속도는 200 내지 400 mm/s인 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 20**

제18항에 있어서,  
방사 블록 온도는 5 내지 90 °C로 설정되는 것을 특징으로 하는 중공섬유 막 제조 방법.

**청구항 21**

제13항의 방법에 의해 얻을 수 있는 중공섬유 막.

**청구항 22**

제1항 또는 제21항의 중공섬유 막을 다수 개 포함하는 멤브레인 필터.

**청구항 23**

제22항의 멤브레인 필터가 나노여과 또는 울트라여과를 위해 사용되는 분리 공정을 수행하는 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서,  
분리 공정은 투석인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 25**

제23항에 있어서,  
분리 공정은 사용된 투석액을 재생하기 위한 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 26**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 중공섬유 모세관 막, 그의 제조 방법, 및 특히, 투석액의 값을 활용하여 혈액 투석 및 복막 투석을 위한 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 특히, 투석액의 사용이 증가하기 때문에, 서로 다른 조성의 모세관 막들이 알려져 있다. 투석에서 막, 특히 모세관 막의 용도 및 제조는, 예를 들어 Samtleben and Lysaght in: Horl et al.의 논문 '투석에 의한 신장 기능의 교체(Replacement of Renal Function by Dialysis), 5th ed., Kluwer, 2004, pp. 709-724'에 설명되어 있다.

[0003] 중공섬유 막을 제조하는 기술들은, 예를 들어 M. Mulder의 '막 기술의 기본 원리(Basic Principles of Membrane Technology), second ed., Kluwer 1996, pp. 71-91'에 설명되어 있다. 일반적인 방법은 소위 상전환

법(아래 참조), 용융 방사법 또는 "건-습식 방사법"(예를 들어, Hao et al. J. Appl. Polym. Science 62, 129-133(1996) 참조)을 포함한다.

- [0004] 소위, 중공섬유 방사돌기(spinnerets)는, 특히 상전환법에 의해 모세관 막을 제조하기 위해 종종 사용된다. 중공섬유 방사돌기에 의해 중공섬유 막을 제조할 때, 중공섬유막은 소위 침전 방사법에서 제조되고, 침전될 폴리머는 방사돌기 장치의 환상형 슬릿으로부터 나오는 반면, 상응하는 침전제는 중앙 침전물 보어로부터 흘러나온다. 상기한 형태의 중공섬유 방사돌기는, 예를 들어 DE 10211051 A1에 설명되어 있다.
- [0005] 서로 다른 기능의 다수 층들로부터 생성된 중공섬유 복합막은 종래 기술들로서 이미 알려져 있다.
- [0006] WO 00/78437은 지지된 중공섬유 막을 개시하며, 지지층은 마이크로여과(microfiltration) 또는 울트라여과(ultrafiltration)에 사용되는 동안, 수명의 연장, 마찰 및 인장에 대한 저항의 증가를 제공하는 편조 폴리머 섬유로 구성된다. 하소된 알과 산화알루미늄 입자들이 분산된 폴리머 필름은 이러한 지지 구조에 적용된다.
- [0007] US 2007/0213665는 신장 투석 동안 투석액을 재생하기 위한 카트리지를 포함하는 착용가능한 신장을 개시한다. 카트리지는, 셀룰로오스 아세테이트가 코팅된 폴리술폰층으로 구성된 막이 배치되며, 이에 관한 상세한 설명은 기술하지 않겠다.
- [0008] EP 418 432 A1은 구리아모니아-재생된 셀룰로오스가, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 불화물 등의 지지층에 침적된, 지지된 친수성 복합막을 개시한다. 구리아모니아-재생된 셀룰로오스는 자연 상태에서 비-화학적으로 유도체 합성된 셀룰로오스이다. 중공섬유 막은 내면이 아닌, 외면에 코팅된다.
- [0009] US 4,276,172는 구리아모니아 셀룰로오스를 이용하여 혈액 투석을 하기 위한 비-코팅된 셀룰로오스 막을 개시하며, 디알킬아미노 셀룰로오스를 포함하는 적어도 하나의 층을 포함한다. 여기에서는 층간 결합력과 관련한 문제가 발생한다. 상기 막의 기공은 매우 크기 때문에 우레아의 저분자량 유기 화합물 또는 양이온에 대하여 비-특이적이다. 그러한 막의 내층의 내벽 두께는 중공섬유 막의 전체 벽 두께의 10 내지 50%이다.
- [0010] EP 286 091 B1은 산업 공정에서 유체 분리에 사용하기 위해 에틸 셀룰로오스 용액으로 코팅된 폴리술폰 중공섬유 막을 개시한다.
- [0011] EP 359 834 B1은 마찬가지로 폴리술폰과 셀룰로오스 아세테이트 층들의 중공섬유 다층막들을 설명하며, 산업 공정에서 사용하기 위해 셀룰로오스 아세테이트는, 용액으로부터 침전에 의해, 이미-준비된(미리 형성된) 폴리술폰 중공섬유에 적용된다.
- [0012] 또한, US 5,156,740은 가교된 폴리비닐 알콜의 비-다공성 분리층 및 폴리술폰 지지층으로 구성된, 투석증발(pervaporation) 공정에서 사용하기 위한 복합막을 개시한다.
- [0013] 복막투석 및 혈액투석 같은 의료 기술에서, 고순도의 투석 용액의 소비를 최소화하기 위해, 예를 들어 착용가능한 투석 시스템을 제공하기 위해, 요독을 포함하는 투석액은, 예를 들어 흡수 물질을 이용하여 재생될 수 있다. 마찬가지로, 투석액은 배출되어야 하는 것이 정상이다.
- [0014] 인간의 대사과정에서 매일 발생하는 약 20 내지 30g 양의 우레아는 대부분, 사용된 흡수 물질에 의해 소비된다. 일반적으로, 양이온 교환기, 또는 종래 기술에서 상기한 바와 같이, 선택적 우레아 투과성을 가진 중공섬유 모세관 막은 수계상으로 사용되며, 후자는 투석액(US 2007/0213665 A1)의 값을 활용할 때 이등식 투석 시스템에서 특히 이롭다. 그러나, 상기 시스템에서는, 1가 또는 2가 양이온에 대한 불만족스러운 우레아 선택성으로 인해 막 다음에 배치되는 흡수 물질에서 반응이 일어난다. 이는 흡수력을 감소시키고, 오히려 다량의 흡수 물질을 요구함에 따라 흡수 물질의 중량 증가라는 바람직하지 못한 결과를 수반한다.
- [0015] 또한, 코팅에 의해 생성된 공지된 복합막은, 특히 구조에 있어서 복잡하며 고비용의 공정 단계에 의해서만 제조되는 단점이 있다.
- [0016] 또한, 종래 기술로 알려진 중공섬유 막에서는, 선택층, 특히 우레아에 대해 선택적인 층의 두께를 감소시킬 수 없다. 따라서, 선택성, 즉 원하는 물질의 분리를 최대화하고 원치 않는 화합물의 선택층 통과를 최소화하는 선택성을 설정하는데 한계가 있다. 따라서, 특히 우레아를 분리하는 것으로 알려진 중공섬유 복합막에서는, 우레아의 확산 통로가 너무 길어서, 그 결과, 분리가 불완전하며 연장된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0017] 따라서, 본 발명은, 예를 들어 특히 용액으로부터 양이온과 같은 극성 화합물에 대한 우레아의 선택적 분리 면에서 유리한 증공섬유 모세관 다층(복합)막을 이용가능하게 만드는 것이 목적이다. 특히, 막은 1가 또는 2가 금속 양이온, 즉, 특히 인체에 필수적인 알칼리 및 알칼리-토류 양이온에 대하여 우레아의 선택적 분리를 갖춰야 한다. 또한, 이러한 막은 분리 제거되어야 할 물질의 확산 경로를 최소화하고, 그에 따라 예를 들어, 물질, 특히 우레아의 분리 효율성을 증가시키기 위해, 작은 층 두께를 가진 선택층을 구비해야 한다.

**과제의 해결 수단**

[0018] 본 발명의 목적은 지지층과 선택층을 포함한 동압출체를 구비하는, 지지된 증공섬유 복합막에 의해 달성된다. 선택층은 관강측 또는 외면에 배치된다.

[0019] "동압출체(coextrudate)"라는 용어는 당업자에게 그 자체로 알려진 공동 압출 공정에 의해 지지층과 선택층이 동시에 제조되고 이 두 층들이 견고한 결합(복합체)을 형성하는 것을 의미한다.

[0020] 지지층과 선택층을 포함한 동압출체는 한 번의 공정 단계로 지지층과 선택층의 동시 제조를 가능하게 하며, 지지층과 선택층 사이에 기계적으로 견고한 결합을 발생시킨다.

[0021] "선택층"이라는 용어는 해당층이 혼합물(혼합액)로부터 선택된 적어도 하나의 물질에 대해서는 선택적으로 투과적이며, 혼합물 중 다른 물질에 대해서는 비투과적임을 의미한다.

[0022] 또한, 동압출체의 사용은 800 nm 이하의 극히 얇은 층의 형성을 가능하게 한다. 이에 따라, 분리 효율성이 증가된다. 본 발명에 따른 박층은 분리되어야 하는 화합물의 확산 경로들이 최소화될 수 있음을 의미한다. 선택층의 벽 두께는 바람직하게 증공섬유 막의 전체 벽 강도의 2 내지 5%이다.

[0023] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 선택층은 우레아-선택적, 즉 우레아에 대해서만 투과적인데, 특히,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등과 같이, 선택층을 통과할 수 없는 알칼리 및 알칼리-토류 금속 양이온에 대하여 투과적이지어서, 그 결과, 본 발명에 따른 증공섬유 막은, 특히 바람직하게 혈액투석 및 복막투석에 투석액 재생을 위해 사용될 수 있다. 이러한 양이온은 탐지의 한계 또는 그 이하의 미량이 확산될 수 있는 것으로 이해된다.

[0024] 높은 우레아 막 선택성에 의해 더욱 작은 양의 흡수 물질이 요구되므로, 본 발명에 따른 막을 예를 들어, 마이크로여과 시스템에 사용할 때, 착용가능한 투석 장치에서 실질적인 중량 이익을 얻는다.

[0025] 특히, 우레아-선택적인 선택층의 두께는 본 발명에 따라 100 nm 내지 5 $\mu\text{m}$  범위, 바람직하게는 200 내지 800 nm, 특히 300 내지 600 nm 범위에 있으며, 그 두께는 약 500 nm인 것이 특히 바람직한데, 그 결과 우레아 또는 기타 비-극성 화합물의 확산 경로가 최소화될 수 있고, 그에 따라 우레아의 이송 속도가 최적화된다.

[0026] 선택층의 벽 두께는 2개의 반대되는 조건에 따른다. 높은 선택성은 선택층의 두꺼운 두께에 기인한다. 그러나, 확산 경로가 선택층의 두께와 함께 증가하면, 그 결과 분리 공정이 늦어지고 비효율적이게 된다. 따라서, 본 발명에 따르면, 최적의 층 두께는 상기한 범위에 있으며, 그 결과 선택성 또는 확산이 너무 엄격하게 제한받지 않는다.

[0027] 본 발명의 특히 바람직한 실시예에 있어서, 선택층은 에스테르화된 셀룰로오스, 특히 바람직하게, 아세틸 셀룰로오스로 구성된다. 일반적으로, 강산을 이용하여 셀룰로오스를 아세트산 또는 메틸렌 염화물 속의 아세트산 무수물과 간헐적인 공정으로 반응시켜 통상적으로 생성된 셀룰로오스 에스테르는 아세틸 셀룰로오스로 기술된다. 완전히 아세트화된 생성물(44.8%와 62.5%의 아세틸기를 각각 포함하고 아세트산과 결합된 트리아세이트)이 일반적인 결과물로서 신속하게 발생한다. 예를 들어, 프로피오닐 또는 부티릴 에스테르와 같은 다른 아실기를 가진 에스테르도 사용될 수 있다. 마찬가지로, 바람직한 실시예에서, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 장쇄 또는 분기 아실기와 같은 서로 다른 아실기를 가진 혼합 에스테르가 사용될 수 있다. 예시로써, 아세틸-부티릴 셀룰로오스 에스테르 또는 프로피오닐 부티릴 셀룰로오스 에스테르가 언급될 수 있다.

[0028] 아세틸화와 동시에, 셀룰로오스 백본(backbone)의 산촉매에 의한 분해가 발생하여, 그 결과 일반적으로 사용되는 셀룰로오스는 단지 약 100 내지 350의 중합도를 갖는다.

[0029] 본 발명의 구성 내에서 바람직한 아세틸 셀룰로오스 또는 혼합 에스테르화된 셀룰로오스는 0.5 내지 3, 바람직하게는 2 내지 3의 아실화 또는 에스테르화 정도를 갖는다. 아실화 정도 3은, 예를 들어 셀룰로오스 트리아세테

이트에 상응하고, 아실화 정도 2는, 예를 들어 셀룰로오스 디아세테이트에 상응한다. 아실화의 평균은 반복 단위당 평균적으로 어느 정도의 아실기가 셀룰로오스의 자유 OH기와 결합되는지 나타낸다. 특히, 우레아-선택적 층의 선택성이 아실화 또는 에스테르화의 정도에 따라 증가하는 것으로 밝혀졌으므로, 이론적으로 가능한 최대 아실화 정도인 3에 이르는 높은 아실화 정도 또는 에스테르화 정도가 바람직하다. 예를 들어, 셀룰로오스 트리 아세테이트에 이르는 더 높은 치환도는 우레아에 대한 아실 셀룰로오스층의 선택성을 더 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 상기 혼합된 에스테르에도 동일하다.

[0030] 선택층, 바람직하게 아세틸 셀룰로오스층 또는 혼합된 에스테르 셀룰로오스층은 일반적으로  $m^2$ 당 1일 10 내지 80g, 특히 바람직하게는  $m^2$ 당 1일 11 내지 60g 범위의 우레아 투과성을 갖는다. 나트륨 투과성, 즉 1가 충전된 양이온에 대한 투과성은  $m^2$ 당 1일 0 내지 112 mmol 사이의 투과성을 갖는다. 본 발명에 따라 사용된 선택층은 통상적인 측정 정밀도의 구성 내에서, 예를 들어  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등과 같은 2가 양이온에 대해 불투과성이다. 선택층은 일반적으로 기공이 없는 치밀한 층이다. 여기서, 기공이 없다는 것은 선택층이 부피 때문에 고분자량 물질에 대하여 제한 경계를 갖는 것을 의미한다. 바람직하게, 이러한 제한은 가능한 최소 부피에서 효과적이어서, 그 결과 단분자 물질만이 그 크기 때문에 선택층을 통과할 수 있다.

[0031] 염화나트륨 투과성, 즉 일반적으로 1가 양이온에 대한 투과성은 아실화 정도 또는 에스테르화 정도의 변화에 따라 변하는 것으로 여기에서 밝혀졌다. 예를 들어, 에스테르화 정도가 증가할수록, 나트륨 보존이 향상되는 것으로 관찰된다.

[0032] 본 발명에 따라 존재하는 선택층의 극세층들은 물리적으로 불안정하여, 그 결과 지지층이 요구된다. 지지층 및 동압출체로서의 그 존재는 종래 기술에 알려진 복합막에 비해, 본 발명에 따른 중공섬유 복합막의 기계적 강도를 증가시킨다.

[0033] 지지층의 물질은 바람직하게 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PSU) 및/또는 폴리우레탄(PU), 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 예시로서, 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, PVP는 종종 친수 성분으로서 지지층에 포함된다.

[0034] 지지층의 물질을 선택할 때, 지지층의 충분히 높은 투과성과 친수성이 중요하며, 그에 따라 지지층을 관통하는 매우 긴 이송 경로를 따라 확산 저항이 없거나, 있더라도 통과하는 화합물, 예를 들어 우레아에 의해 아주 작은 확산 저항이 촉진된다.

[0035] 예를 들어, 폴리술폰막을 제조하기 위한 조건이 충분히 잘 조사되었고 다양한 투과성 수준이 공지된 공정 파라미터를 통해 선택적으로 설정될 수 있으므로, 지지층의 바람직한 물질은 본 발명에 따라 폴리술폰, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 혼합물이다. 따라서, 폴리술폰이 특히 바람직하고, 선택적으로 PVP가 추가될 수 있는데, 양호한 열역학적 호환성 때문에, 예를 들어 폴리우레탄과 함께 구조되어 마이크로여과 시스템을 위한 섬유 번들(모듈)을 형성할 수 있다.

[0036] 전술한 바와 같이, 지지층의 두께는 일반적으로 20 내지 50  $\mu m$ , 바람직하게는 30 내지 40  $\mu m$ 의 범위에 있으며, 특히 폴리술폰의 경우에 양호하게 달성될 수 있다.

[0037] 일반적으로, 본 발명에 따른 중공섬유 모세관 막의 내경 값은 20  $\mu m$  내지 1 mm이고, 중공섬유 모세관 막의 벽의 총 두께는 20 내지 100  $\mu m$ 이다.

[0038] 본 발명의 목적은 또한 본 발명에 따른 중공섬유 막을 제조하기 위한 방법에 의해 달성되며, 그 방법은 a) 에스테르화된 셀룰로오스 용액인 방사 매스 용액(A), 및 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PSU) 및/또는 폴리우레탄(PU), 및 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리머를 포함한 용액인 방사 매스 용액(B)을 제공하는 단계; b) 침전조 온도를 40 내지 95°C로 설정하는 단계; c) 중공섬유 방사돌기를 통해 방사 매스 용액들(A)(B)을 내부 침전물과 접촉시키는 단계; 및 d) 방사 매스 용액들(A)(B)에 용해된 물질로 구성된 압출체를 응고 및 침전시키는 단계를 포함한다.

[0039] 본 발명에 따른 방사 공정을 이용함으로써, 특히 동압출체 또는 동압출체를 형성하는 두 층들의 두께는 선택적

으로 설정될 수 있어, 그 결과, 선택층에 대한 높은 우레아 투과성 및 1가 또는 2가 양이온에 대한 양호한 보존이 달성됨과 동시에 박막의 지지층이 형성될 수 있어, 여과 동안 우레아가 통과하기 때문에 확산 저항이 없거나 있더라도 아주 작다.

[0040] 이는 특히 방사법의 전술한 상전환 공정에 의해 양호하게 달성될 수 있다. 전술한 바와 같이, 지지층의 물질은 폴리술폰, 폴리비닐피롤리돈 또는 이들의 혼합물로 구성된다. 특히 바람직하게, 지지층의 물질은 폴리술폰으로 구성된다.

[0041] 본 방법의 바람직한 실시예에서, 셀룰로오스 아세테이트를 포함하는 방사 매스 용액(A)의 점도는 10,000 내지 약 17,000 mPas(하케(Haake) 회전 마이크로미터(VTSSO) 및 계량컵 시스템(MV-ST)에 의해 측정됨)이다. 점도는 일반적으로, 예를 들어 디메틸 아세트아미드 안에 25 내지 40 중량%의 셀룰로오스 아세테이트 함량에 의해 유지된다.

[0042] 지지층을 위한 폴리머를 포함하는 방사 매스 용액(B)의 점도는 일반적으로 7,000 내지 13,000 mPas 범위에 있다.

[0043] 바람직하게, 200 내지 400 mm/s의 방사 속도의 물이 본 발명에 따른 방법에서 내부 침전물로서 사용된다.

[0044] "내부 침전물"이라는 용어는 관강측 침전물을 나타낸다. 본 발명에 따르면, 물이 사용되고, 또한 물은 그 자체로 침전조 안의 침전물로서 사용된다. 물은 소위 "경수(hard)" 침전물로 작용하여, 내부에, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘과 같은 1가 또는 2가 양이온에 대하여 증가된 투과성을 갖는 막을 발생시킨다. 예를 들어, 셀룰로오스 아세테이트 내부층을 통한 매우 느린 수분 이송뿐만 아니라 블록과 수분 표면 사이의 공극(air gap)을 이용함으로써, 외부층에 소위 "연수" 침전물이 발생하여, 그 결과, 외부에 기공이 형성된다. 침전은 일반적으로 수분에 의한 외부로부터 내부까지의 관통-침전을 포함하고, 내부(일반적으로 무기공)로부터 외부(큰 기공)까지의 기공 구배를 얻는다.

[0045] 공극 및, 예를 들어, 용매를 포함한 침전조 내의 침전 없이, 내부와 외부로부터 동시에 중공섬유가 얻어질 것이고, 그 결과, 섬유의 중앙에 가장 큰 기공들이 형성될 것이며, 이는 본 발명에 따른 중공섬유 막의 목적에 바람직하지 않다.

[0046] 방사 블록 온도는 바람직하게 5 내지 90°C의 온도까지 설정되고, 침전조 온도는 40 내지 95°C 범위, 바람직하게는 약 40°C로 설정되어, 따라서 1가 또는 2가 양이온에 대해 증가된 보존력을 갖고 또한 극히 높은 우레아 투과성을 갖는 선택층을 구비한 동압출체가 얻어진다. 바람직한 블록 온도는 5 내지 40°C의 범위에 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 중공섬유 막뿐만 아니라, 예를 들어 DE 10 2004 020 226 A1에 설명된 것과 같은, 본 발명에 따른 복수의 중공섬유 막들을 포함하는 막 필터에 관한 것이다.

[0048] 특히 바람직하게, 본 발명에 따른 막 필터는 나노여과 및 울트라여과에서 분리 공정에 사용되며, 특히 바람직하게는, 투석 기술, 예를 들어 혈액 투석 및 복막 투석에서 투석액을 재생하기 위해 사용된다.

[0049] 놀랍게도, 본 발명에 따른 막은 당분자, 예를 들어 포도당에 대한 양호한 투과성도 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 따른 막은 바람직하게 반응 혼합물로부터 포도당 분리, 예를 들어 바이오에탄올 제조에 사용될 수 있다.

[0050] 본 발명은 아래의 도면과 실시예들을 이용하여 상세히 설명된다.

**도면의 간단한 설명**

[0051] 도 1은 동압출체를 구성하는 본 발명에 따른 이중층 복합 섬유의 냉동파괴 REM 사진이다.

도 2는 도 1의 냉동 파괴 REM 확대 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0052] 실시예 1:

[0053] 본 발명에 따른 중공섬유는 소위 상전환 공정에 따라 제조된다. 우선, 2개의 방사 매스 용액들(A)(B)이 제조된다. 제1 방사 매스 용액(A)은 중공섬유 막의 관강측 선택층을 위한 물질을 포함하고, 제2 방사 매스 용액(B)은 지지층을 위한 물질을 포함한다.

- [0054] 지지층(외부층)을 위한 방사 매스 용액은 디메틸 아세트아미드에 용해된, 20 중량% Udel 3500 폴리술폰, 5 중량% 폴리비닐피롤리돈 K90, 및 1 중량% 물로 구성된다. 이 용액의 점도는 약 11,500 mPas였다.
- [0055] 관강측 선택층을 위한 방사 매스는 29kD 분자량과 (Sigma/Aldrich로부터 얻을 수 있는) 40% 아세틸 함량을 가진 30 중량% 셀룰로오스 디아세테이트로 구성되었다. 이것을 용해한 후, 디메틸 아세트아미드에서 교반하였다. 이 용액의 점도는 약 15,000 mPas였다.
- [0056] 종래 기술에 잘 알려진 바와 같이, 중공섬유 복합 방사돌기에 의해 2개의 방사 매스 용액을 모두 적합한 부피비로 방사하였다. 이 두 용액은 다이 채널들을 통해 안내되었으며, 다이 채널들은 서로에 대해 동심이어서 내부 방사 매스와 외부 방사 매스의 공동 압출을 가능하게 한다. 동심인 2개의 다이 채널들은 침전물을 안내하는 축방향 채널을 둘러싸며, 축방향 채널은 2개의 방사 매스층들을 응고시키는 역할을 한다. 내부 침전물로서 물이 사용되었다.
- [0057] 다이 블록(방사 블록)의 온도는 20℃였지만, 본 발명에 따른 방법의 구성 내에서 다양할 수 있다.
- [0058] 놀랍게도, 저온(<30℃)에서 방사된 섬유는 나트륨, 칼륨 같은 양이온, 즉 1가 양이온에 대하여 더 높은 우레아 선택성을 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0059] 방사 블록을 떠난 후, 중공섬유는 물로 채워진 약 42℃ 온도의 침전조에 침수되기 전에 약 250 mm의 공극을 통과하였다. 그에 따라 얻은 복합 중공섬유는 75℃에서 온도-제어된 행균조에서 행구어졌다. 섬유의 공급 속도는 250 mm/s였다.
- [0060] 그런 후, 이에 따라 얻은 중공섬유는 약 95℃에서 건조되었다.
- [0061] 침전조와 행균조의 부피 및 공급 속도는 무-용매의 일반적인 중공섬유를 얻을 수 있도록 설정되었다.
- [0062] 그런 후, 건조된 섬유는 권취되었다. 한 다발의 중공섬유는 총표면적이 0.4 m<sup>2</sup>인 2,300개의 섬유들로 구성된다. 내부 섬유 직경은 200 $\mu$ m였다. 외부 섬유 직경은 261 $\mu$ m였다.
- [0063] 선택층의 두께는 약 500 nm였다.
- [0064] 섬유는 하우징으로 성형된 다음, 섬유 관강과 섬유 외부의 독립적인 유입이 보장되도록 폴리우레탄과 모듈로 구조되었다.
- [0065] 그러한 모듈은 일반적으로 혈액 투석 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0066] 도 1은 250배 확대된 반사전자현미경(REM) 이미지를 보여주며, 도 2는 도 1로부터 얻은 이미지의 20,000배 확대된 일부를 보여준다.
- [0067] "냉동 파괴(cryofracture)"라는 용어는 본 발명에 따른 중공섬유 막이 액체 질소에 침수된 다음, 수동으로 횡방향으로 파열되는 것을 의미한다.
- [0068] 도 2에서는, 우측에 보이는 폴리술폰 지지층의 다공성 구조와 좌측에 보이는 얇은 셀룰로오스 디아세테이트 선택층의 무-기공 구조를 명백히 볼 수 있다.
- [0069] 실시예 2:
- [0070] 본 발명에 따른 막의 필수적인 물리적 파라미터들을 측정하였다.
- [0071] 그런 후, 실시예 1에서 얻은 중공섬유 막의 울트라여과 속도, 및 우레아와 다양한 염들에 대한 투과성을 검사하였다.
- [0072] 수계 울트라여과 속도를 결정하기 위해, 37℃의 온도에서 관강측에 과압력을 가한 다음, 중공섬유의 관강측으로부터 중공섬유의 외부로 과유출된 수분량을 측정하였다.
- [0073] 실시예 1로부터 얻은 본 발명에 따른 막의 측정된 울트라여과 속도는 0.1 내지 0.3 [ml/h torr m<sup>2</sup>]의 범위 내에 있었다.
- [0074] 우레아와 염에 대한 투과성을 결정하기 위해, 25mM 우레아, 141 mM NaCl, 2.5 mM CaCl<sub>2</sub>, 249 mM 포도당을 포함한, 500 내지 700 ml의 우레아 함유 염용액이 사용되었으며, 50 ml/min로 중공섬유를 통해 관강측으로 재순환되었다.

[0075] 중공섬유의 관강측 용액을 압착 밀봉된 용기에 넣었으며, 그 결과, 실험 동안 시험 용액의 부피가 변하지 않았다.

[0076] 막의 외부에서는, 538 mM 포도당 용액이 50 ml/min의 유속으로 역류로 펌프 주입되었다.

[0077] 실온에서 2시간 후, 관강측을 순환하는 용액으로부터 시료를 제거한 다음, 통상의 분석 장치(Cobas Integra 400, Roche)로 검사하였다.

[0078] 초기 용액의 농도로부터 막의 투과성과 선택성을 계산하였다.

[0079] 상기한 우레아 함유 용액을 분리하는 동안, 실시예 1의 막에서 아래의 결과를 얻었다.

[0080] 표 1: 실시예 1에 따른 본 발명의 막의 투과성 및 선택성

표 1

	나트륨	우레아	칼슘
초기값 [mM]	158	25	2.8
2시간 후 값[mM]	157	15	3.0

[0081]

[0082] 측정치의 변동 계수는 나트륨이 1%, 칼슘이 3.5%, 우레아가 1.8%였다.

[0083] 측정치로부터 알 수 있는 바와 같이, 우레아는 본 발명에 따른 중공섬유 막에 의해 잘 분리되는 반면, 나트륨과 칼슘은 대부분 보존된다.

[0084] 실시예 3:

[0085] 막을 더 특징짓기 위해, 순수 기체로 투과 시험을 실시하였다. 이를 위해, 중공섬유의 관강측에 약 1 bar의 과기체압력을 가하였으며, 그 결과로 막을 넘쳐 흐르는 기체 유동을 측정하였다. 아래의 표는 전형적인 결과를 보여준다.

[0086] 표 2: 실온 및 1 bar의 압력 구배에서 본 발명에 따른 막을 통과하는 기체 유동

표 2

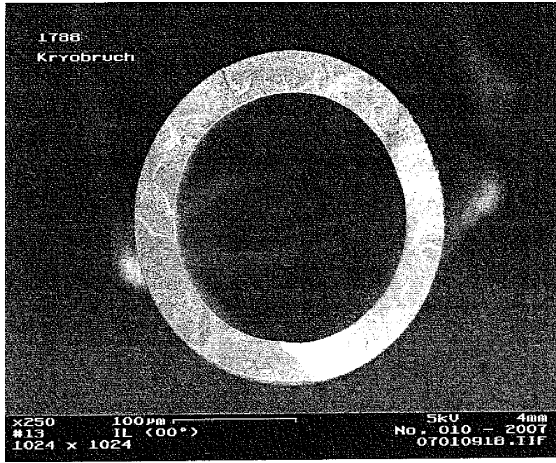
	질소	이산화탄소
기체 유동[ml/h torr m <sup>2</sup> ]	0.1	15

[0087]

[0088] 이러한 결과에 따르면, 일반적인 막은 수 리터를 관통 유동시키지만, 본 발명에 따른 막은 기공을 거의 갖고 있지 않음을 보여준다.

도면

도면1



도면2

