



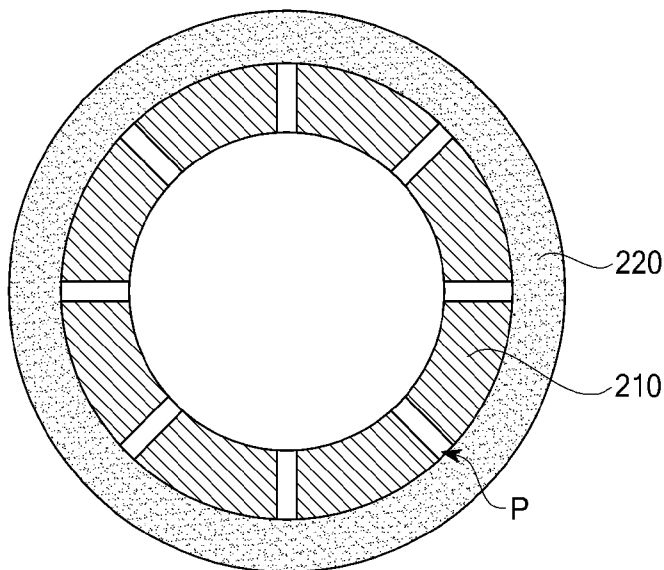
- (51) 국제특허분류: *B01D 69/08* (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006282
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 22일 (22.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0080980 2014년 6월 30일 (30.06.2014) KR
- (71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 427-709 경기도 과천시 별양상가 2로 42 코오롱타워, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이재훈 (LEE, Jae Hun); 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30 (마북동), Gyeonggi-do (KR). 문희완 (MOON, Heewan); 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30 (마북동), Gyeonggi-do (KR). 양형모 (YANG, Hyoung Mo); 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30 (마북동), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 천문 (ASTRAN INT'L IP GROUP); 135-514 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 복합 중공사막 및 그 제조방법

200



(57) Abstract: Disclosed are a composite hollow fiber membrane and a method for manufacturing the same, wherein the composite hollow fiber membrane minimizes the occurrence of pinholes/defects in a polymer membrane while having excellent water permeability and peel strength. The composite hollow fiber membrane of the present invention comprises: a tube-type reinforcement manufactured through an extrusion process; and a polymer membrane on an external surface of the tube-type reinforcement, wherein the tube-type reinforcement has a plurality of holes arranged in a predetermined pattern.

(57) 요약서: 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는 동시에 고분자막 내의 핀홀/디펙트 발생이 최소화된 복합 중공사막 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 복합 중공사막은 압출 공정을 통해 제조된 튜브형 보강재(tube-type reinforcement); 및 상기 튜브형 보강재의 외표면 상의 고분자막을 포함하되, 상기 튜브형 보강재는 소정 패턴으로 배열되어 있는 다수의 기공들을 갖는다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 복합 중공사막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 복합 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는 동시에 고분자막 내의 핀홀/디펙트 발생이 최소화된 복합 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유체처리를 위한 분리 방법으로는 가열이나 상변화를 이용하는 분리 방법, 및 여과막을 이용하는 분리 방법 등이 있다. 여과막을 이용하는 분리 방법은 여과막의 세공 크기에 따라 원하는 수질을 안정적으로 얻을 수 있으므로 공정의 신뢰도를 높일 수 있다는 장점이 있고, 또한, 여과막을 이용하면 가열 등의 조작이 필요 없기 때문에 가열 등에 의해 영향을 받을 수 있는 미생물을 사용하는 분리 공정에 널리 이용될 수 있다는 장점이 있다.
- [3] 여과막은 그 형태에 따라 평막과 중공사막으로 분류될 수 있다.
- [4] 내부에 중공(lumen)을 갖는 중공사막은 평막에 비해 월등히 큰 표면적을 갖기 때문에 수처리 효율 측면에서 평막에 비해 유리하다. 중공사막은 무균수, 음용수, 초순수 제조 등 정밀 여과 분야에 널리 사용되고 있으며, 최근에는 하/폐수처리, 정화조에서의 고액 분리, 산업폐수에서의 부유 물질(SS: Suspended Solid) 제거, 하천수의 여과, 공업용수의 여과, 및 수영장 물의 여과 등으로 그 응용 범위가 확대되고 있다.
- [5] 여과막이 수처리에 응용되기 위해서는 기본적으로 우수한 투과 성능을 가져야함과 동시에, 우수한 내압성 및 기계적 강도를 가져야 한다. 그러나, 중공사막은 다공성 구조의 특성상 불충분한 기계적 강도만을 갖는다. 중공사막의 기계적 강도를 높이려는 노력의 일환으로서, 관형의 편물을 사용하여 중공사막을 보강하려는 시도들이 있어왔다.
- [6] 관형의 편물로 보강된 복합 중공사막의 예들이, 예를 들어 미국 특허 제6,354,444호 및 미국 특허 제8,201,485호에 개시되어 있다.
- [7] 미국 특허 제6,354,444호 및 미국 특허 제8,201,485호는 지지체인 관형 편물의 외표면 상에 고분자막을 코팅함으로써 제조되는 복합 중공사막을 개시하고 있다.
- [8] 그러나, 도 1에 예시되어 있는 바와 같이, 필라멘트들로 형성되는 관형 편물(110)을 지지체로 사용할 경우, 그 외표면에 존재하는 모우(mow)(111) 및/또는 루프(loop)(112)가 고분자막(120)을 관통하여 노출됨으로써 복합 중공사막(100)의 리크(leak) 포인트를 야기할 수 있다(즉, 상기 고분자막 내 핀홀/디펙트가 발생할 수 있다). 따라서, 이러한 모우(111) 및/또는 루프(112)의 존재는 복합 중공사막(100)의 내압성 및 내구성에 악영향을 미친다.

- [9] 또한, 상기 관형 편물(110)의 기공들은 그 사이즈 및 배열이 충분히 균일하지 못하기 때문에, 상기 복합 중공사막(100)은 수투과도 및 박리강도 측면에서 만족할만한 균일성을 가질 수 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 복합 중공사막 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [11] 본 발명의 일 관점은, 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는 동시에 고분자막 내의 편홀/디펙트 발생이 최소화된 복합 중공사막을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 다른 관점은, 우수한 수투과도 및 박리강도를 갖는 동시에 고분자막 내의 편홀/디펙트 발생이 최소화된 복합 중공사막의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [13] 위에서 언급된 본 발명의 관점 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 압출 공정을 통해 제조된 튜브형 보강재(tube-type reinforcement); 및 상기 튜브형 보강재의 외표면 상의 고분자막을 포함하되, 상기 튜브형 보강재는 소정 패턴으로 배열되어 있는 다수의 기공들을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막이 제공된다.
- [15] 상기 기공들은 상기 튜브형 보강재의 길이방향으로 연속적으로 배열된 제1 세트의 기공들을 포함할 수 있고, 상기 제1 세트의 기공들은 하기의 식1에 의해 정의되는 기공 불균일도(pore non-uniformity)가 10 % 이하일 수 있다.
- [16] 식1: 기공 불균일도(%) = $[(D_{\max} - D_{\min})/D_{\max}] \times 100$
- [17] 여기서, $D_{\max}$ 및 $D_{\min}$ 는 상기 제1 세트의 기공들 중 연속적으로 배열된 10개의 기공들의 외접원들의 최대 직경 및 최소 직경을 각각 나타낸다.
- [18] 상기 기공들의 외접원들 각각의 직경은 5 내지 300 μm 일 수 있고, 상기 기공들의 내접원들 각각의 직경은 5 내지 150 μm 일 수 있으며, 상기 제1 세트의 기공들 중 2개의 연속하는 기공들 사이의 거리는 5 내지 300 μm 일 수 있다.
- [19] 상기 기공들은, 상기 제1 세트의 기공들과 인접하며 상기 튜브형 보강재의 길이방향으로 연속적으로 배열되어 있는 제2 세트의 기공들을 더 포함할 수 있고, 상기 제1 세트의 기공들은 제1 기공을 포함하고, 상기 제2 세트의 기공들은 상기 제1 기공과 가장 가깝게 위치한 제2 기공을 포함하며, 상기 제1 및 제2 기공들 사이의 거리는 5 내지 300 μm 일 수 있다.
- [20] 상기 튜브형 보강재는 1.0 내지 2.0 mm의 외경, 0.1 내지 0.7 mm의 두께, 및 5 내지 50 %의 다공도를 가질 수 있다.
- [21] 상기 기공들 각각은 원 형태를 가질 수 있다.

- [22] 상기 기공들 각각은 상기 튜브형 보강재의 길이방향에 평행한 장축을 갖는 타원 형태를 가질 수 있다.
- [23] 상기 튜브형 보강재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 지방족 폴리아미드, 또는 방향족 폴리아미드를 포함할 수 있고, 상기 고분자막은 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 설폰화 폴리설폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 수지, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [24] 상기 튜브형 보강재 및 상기 고분자막은, 서로 독립적으로, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 설폰화 폴리설폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 수지, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 관점에 따라, 압출 공정을 통해 튜브형 고형물(tube-type solid product)을 제조하는 단계; 다수의 기공들을 갖는 튜브형 보강재를 형성하기 위하여 상기 튜브형 고형물에 레이저 빔을 조사하는 단계; 및 상기 튜브형 보강재의 외표면 상에 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법이 제공된다.
- [26] 상기 튜브형 고형물 제조 단계는, 고분자 용융물을 압출하는 단계; 및 상기 압출된 고분자 용융물을 응고시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [27] 상기 응고 단계는 수냉 방식에 따라 수행될 수 있고, 본 발명의 복합 중공사막 제조방법은 열풍 또는 에어나이프를 이용하여 상기 튜브형 고형물을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [28] 상기 튜브형 고형물 제조 단계 및 상기 레이저 빔 조사 단계는 연속적으로 수행될 수 있다. 이 경우, 이동하는 상기 튜브형 고형물에 상기 레이저 빔이 조사된다.
- [29] 상기 튜브형 고형물의 이동 방향에 수직인 면 상에 상기 튜브형 고형물을 중심으로 방사상으로 배열된 다수의 레이저들로부터 상기 튜브형 고형물을 향해 레이저 빔들이 조사될 수 있다.
- [30] 상기 다수의 레이저들은 고정되어 있어 동일한 방향으로만 상기 레이저 빔들을 각각 방출할 수 있다.
- [31] 상기 튜브형 고형물은 10 내지 100 mpm의 속도로 이동할 수 있고, 상기 레이저들은 상기 레이저 빔들이 서로 중첩되지 않을 정도의 각도 범위 내에서 1 내지 100 rpm의 속도로 왕복 피봇 운동을 할 수 있다.
- [32] 상기 고분자막 형성 단계는, 방사용액을 준비하는 단계; 상기 튜브형 보강재를 이중 관형 노즐의 내측 관을 통과시키는 단계; 및 상기 이중 관형 노즐의 외측 관을 통해 상기 방사용액을 방사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [33] 상기 튜브형 고형물 제조 단계, 상기 레이저 빔 조사 단계, 및 상기 고분자막 형성 단계는 연속적으로 수행될 수 있다.
- [34] 위와 같은 일반적 서술 및 이하의 상세한 설명 모두는 본 발명을 예시하거나

설명하기 위한 것일 뿐으로서, 특허청구범위의 발명에 대한 더욱 자세한 설명을 제공하기 위한 것으로 이해되어야 한다.

발명의 효과

- [35] 본 발명에 의하면, 튜브형 보강재가 그 외표면에 코팅된 고분자막을 관통하는 그 어떠한 모우 및/또는 루프를 갖지 않기 때문에 리크(leak) 포인트(즉, 편홀 또는 그 밖의 디펙트) 발생이 방지되거나 최소화될 수 있고, 그 결과 복합 중공사막이 우수한 내압성 및 내구성을 가질 수 있다.
- [36] 또한, 튜브형 고형물에 레이저를 이용하여 다수의 기공들을 인위적으로 형성하기 때문에, 본 발명의 튜브형 보강재는 균일한 크기 및 배열의 기공들을 가질 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 수투과도 및 박리강도 측면에서 우수한 균일성을 갖는 복합 중공사막들이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.
- [38] 도 1은 종래기술의 복합 중공사막의 단면을 개략적으로 보여주고,
- [39] 도 2는 본 발명의 복합 중공사막의 단면을 개략적으로 보여주고,
- [40] 도 3의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 보강재의 외표면을 개략적으로 보여주고, 도 3의 (b) 및 (c)는 상기 튜브형 보강재에 형성된 기공(들)을 각각 보여주는 SEM 사진들이고,
- [41] 도 4의 (a)는 본 발명의 다른 실시예에 따른 튜브형 보강재의 외표면을 개략적으로 보여주고, 도 4의 (b) 및 (c)는 상기 튜브형 보강재에 형성된 기공(들)을 각각 보여주는 SEM 사진들이고,
- [42] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 보강재의 제조 공정을 개략적으로 보여주고,
- [43] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 기공 형성 공정을 개략적으로 보여주며,
- [44] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 튜브형 보강재의 외표면 상에 고분자막을 형성하는 방법을 개략적으로 보여준다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 복합 중공사막 및 그 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [46] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.
- [47] 도 2는 본 발명에 따른 복합 중공사막의 단면을 개략적으로 보여준다.
- [48] 도 2에 예시된 바와 같이, 본 발명의 복합 중공사막(200)은 압출 공정을 통해

제조된 튜브형 보강재(210) 및 그 외표면 상의 고분자막(polymer film)(220)을 포함한다.

[49] 상기 튜브형 보강재(210)는 압출 공정을 통해서 형성될 수 있는 정도의 부드러움을 갖는 내표면 및 외표면을 갖는다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 보강재(210)는 1.0 내지 2.0 mm의 외경을 갖는다. 튜브형 보강재(210)의 외경이 1.0 mm 미만일 경우에는 복합 중공사막(200)의 내경까지도 과도하게 작아져서 너무 낮은 투과 유량을 야기하게 된다. 반대로, 튜브형 보강재(210)의 외경이 2.0 mm를 초과하게 되면 상기 복합 중공사막(200) 다발의 막면적이 유의미하게 증가될 수 없어 여과 효율 향상이 제한적이다.

[51] 한편, 복합 중공사막(200) 다발의 막면적을 증가시키기 위해서는 튜브형 보강재(210)의 외경을 작게 하는 것도 중요하지만, 이에 못지않게 중요한 것이 튜브형 보강재(210)의 두께를 얇게 하는 것이다. 튜브형 보강재(210)의 외경이 작아지면서 그 내경도 역시 비례하여 작아질 경우 복합 중공사막(200)의 투과 유량 증대를 기대할 수 없기 때문이다.

[52] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 튜브형 보강재(210)의 외경에 대한 두께 비율은 15 내지 35 %이다.

[53] 튜브형 보강재(210)의 외경에 대한 두께 비율이 35%를 초과하면, 즉 튜브형 보강재(210)의 두께가 그 외경에 비해 지나치게 두꺼우면, 튜브형 보강재(210)의 내경이 작아져 복합 중공사막(200)의 중공을 따라 흐르는 여과수 흐름이 작아질 뿐만 아니라 복합 중공사막(200)의 두께 증가로 인해 막을 투과하는 유체의 양 자체도 작아지는 문제점이 발생한다.

[54] 반대로, 튜브형 보강재(210)의 외경에 대한 두께 비율이 15% 미만이면, 즉 튜브형 보강재(210)의 두께가 그 외경에 비해 지나치게 얇으면, 기계적 강도 저하로 인해 튜브형 보강재(210)의 보강재로서의 기능이 담보될 수 없게 된다.

[55] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 튜브형 보강재(210)는 1.0 내지 2.0 mm의 외경 및 0.1 내지 0.7 mm의 두께를 갖는다.

[56] 본 발명에서 튜브형 보강재(210)의 외경, 내경 및 두께는 다음과 같은 방법에 의해 측정된다.

[57] FE-SEM 단면 절취용 마이크로톰(microtome)으로 튜브형 보강재(210)를 임의의 지점에서 그 길이방향에 수직으로 잘라 단면 샘플을 얻은 후 FE-SEM으로 단면을 분석한다. 외경 및 내경 각각의 최장 길이와 최단 길이 사이의 편차가 20% 이내인 샘플 5개를 선택한다. 선택된 각 샘플의 외경은 최장 외경 및 최단 외경의 평균치로 결정되고, 내경은 최장 내경 및 최단 내경의 평균으로 결정된다. 5개 샘플들의 외경 및 내경을 각각 산술 평균함으로써 튜브형 보강재(210)의 외경 및 내경이 최종적으로 구해진다. 튜브형 보강재(210)의 두께(평균 두께를 의미함)는 외경과 내경의 차이이다.

[58] 도 2에 예시된 바와 같이, 상기 튜브형 보강재(210)는 그 두께 방향으로

관통하는 다수의 기공들(P)을 갖는다.

- [59] 상기 튜브형 보강재(210)의 다공도(porosity)는 보강재에 요구되는 기계적 강도는 물론이고 복합 중공사막(200)의 수투과도에 미치는 영향을 고려하여 상기 튜브형 보강재(210)를 형성하는 물질별로 적절한 범위로 조절되어야 한다. 상기 다공도는 상기 기공들(P)을 포함한 튜브형 보강재(210)의 총 부피에 대한 상기 기공들(P)의 총 부피의 백분율(percentage)로 정의되며, 상기 튜브형 보강재(210)의 겉보기 밀도(apparent density)와 참밀도(true density)를 이용하여 산출될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 튜브형 보강재(210)의 다공도(porosity)는 5 내지 50 %일 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 튜브형 보강재(210)는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 지방족 폴리아미드, 또는 방향족 폴리아미드를 포함한다.
- [61] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 튜브형 보강재(210)는 상기 고분자막(220)용 폴리머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 튜브형 보강재(210)는 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 설펜화 폴리설펜, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 튜브형 보강재(210)와 상기 고분자막(220)은 동일 또는 상이한 폴리머로 형성될 수 있다.
- [62] 상기 튜브형 보강재(210)의 외표면 상에 형성된 상기 고분자막(220)은 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 설펜화 폴리설펜, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [63] 상기 고분자막(220)은 치밀한 구조의 스킨층과 스폰지 구조의 내층으로 구성될 수 있다. 상기 스킨층에는 공경이 0.01~1 μ m인 미세공들이 형성되어 있고, 상기 내층에는 공경이 10 μ m 이하, 더욱 바람직하기로는 공경이 5 μ m 이하인 미세공들이 형성되어 있다.
- [64] 본 발명의 고분자막(220)의 내층에는 10 μ m를 초과하는 결손부위, 다시 말해 공경이 10 μ m를 초과하는 미세공들이 존재하지 않는다. 내층에 10 μ m를 초과하는 결손부위가 존재할 경우에는 여과신뢰도가 크게 감소될 수 있다. 스폰지 구조의 내층에 형성된 미세공의 공경들은 복합 중공사막(200)의 중심방향으로 갈수록 점진적으로 증대되는 것이 더욱 바람직하다.
- [65] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자막(220)의 두께는 0.3mm 이하이다.
- [66] 이하에서는 도 3 및 도 4를 참조하여 상기 튜브형 보강재(210)의 기공들(P)의 형태 및 배열 패턴에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [67] 도 3의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 보강재(210)의 외표면을 개략적으로 보여주고, 도 3의 (b) 및 (c)는 상기 튜브형 보강재(210)에 형성된 기공(들)(P)을 각각 보여주는 SEM 사진들이다.

- [68] 또한, 도 4의 (a)는 본 발명의 다른 실시예에 따른 튜브형 보강재(210)의 외표면을 개략적으로 보여주고, 도 4의 (b) 및 (c)는 상기 튜브형 보강재(210)에 형성된 기공(들)을 각각 보여주는 SEM 사진들이다.
- [69] 도 3 및 도 4에 각각 예시된 바와 같이, 본 발명의 튜브형 보강재(210)의 기공들(P)은, 레이저를 이용하여 인위적으로 형성되기 때문에(이에 대한 구체적인 설명은 후술한다), 소정 패턴으로 배열될 수 있다.
- [70] 상기 기공들(P)은 도 3에 예시된 바와 같이 원 형태를 갖거나 도 4에 예시된 바와 같이 상기 튜브형 보강재(210)의 길이방향에 평행한 장축을 갖는 타원 형태를 가질 수 있다.
- [71] 상기 기공들(P)은 상기 튜브형 보강재(210)의 길이방향으로 연속적으로 배열된 제1 세트의 기공들(P1)을 포함할 수 있고, 상기 제1 세트의 기공들(P1)은 하기의 식1에 의해 정의되는 기공 불균일도(pore non-uniformity)가 10% 이하일 수 있다.
- [72] 식1: 기공 불균일도(%) = $[(D_{\max} - D_{\min})/D_{\max}] \times 100$
- [73] 여기서, $D_{\max}$ 및 $D_{\min}$ 는 상기 제1 세트의 기공들(P1) 중 연속적으로 배열된 10개의 기공들의 외접원들의 최대 직경 및 최소 직경을 각각 나타낸다.
- [74] 10% 이하의 낮은 기공 불균일도는 복합 중공사막(200)이 수투과도 및 박리강도 측면에서 우수한 균일성을 갖도록 보장한다.
- [75] 상기 기공들(P)의 외접원들 각각의 직경(D)은 5 내지 300 μm 일 수 있고, 상기 기공들(P)의 내접원들 각각의 직경은 5 내지 150 μm 일 수 있으며, 상기 제1 세트의 기공들(P1) 중 2개의 연속하는 기공들 사이의 거리(d1)는 5 내지 300 μm 일 수 있다. 상기 거리(d1)는 레이저 빔의 펄스 주기에 영향을 받는다. 즉, 다른 조건이 동일할 경우, 상기 거리(d1)은 레이저 빔의 펄스 주기가 길어질수록 커진다.
- [76] 상기 외접원 직경(D)이 300 μm 를 초과하거나 상기 내접원 직경이 150 μm 를 초과할 경우, 고분자막(220)을 형성할 때 코팅액이 튜브형 보강재(210)의 내표면까지 침투하는 문제가 발생한다.
- [77] 반대로, 외접원 직경(D)이 5 μm 미만이거나 상기 내접원 직경이 5 μm 미만인 경우, 복합 중공사막(200)의 수투과도가 저하되어 허용될 수 있는 수투과도 범위를 벗어나게 된다.
- [78] 상기 기공들(P)은, 상기 제1 세트의 기공들(P1)과 인접하며 상기 튜브형 보강재(210)의 길이방향으로 연속적으로 배열되어 있는 제2 세트의 기공들(P2)을 더 포함할 수 있고, 상기 제1 세트의 기공들(P1)은 제1 기공을 포함하고, 상기 제2 세트의 기공들(P2)은 상기 제1 기공과 가장 가깝게 위치한 제2 기공을 포함하며, 상기 제1 및 제2 기공들 사이의 거리(d2)는 5 내지 300 μm 일 수 있다. 상기 거리(d2)는 레이저(340)들 간의 간격에 의존한다.
- [79] 선택적으로, 도시되지는 않았지만, 상기 기공들(P)은 물결(wave) 형태로도 배열될 수 있다. 이 경우에도, 기공들(P) 사이의 거리는 5 내지 300 μm 일 수 있다.
- [80] 기공들(P) 사이의 거리가 5 μm 미만으로 지나치게 작을 경우, 즉, 튜브형

보강재(210)에 기공들(P)이 지나치게 가깝게 형성될 경우, 기공들(P) 사이의 부분에 레이저 빔으로 인한 열변형이 발생하여 상기 튜브형 보강재(210)의 강도 저하를 야기한다.

[81] 반대로, 기공들(P) 사이의 거리가 $300\mu\text{m}$ 를 초과할 경우, 튜브형 보강재(210)의 다공도 및 복합 중공사막(200)의 수투과도가 저하되어 허용 가능한 범위를 벗어나게 된다.

[82] 이하, 도 5 내지 도 7을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 중공사막(200)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[83] 본 발명의 복합 중공사막(200)의 제조방법은, 압출 공정을 통해 튜브형 고형물(210a)을 제조하는 단계, 다수의 기공들(P)을 갖는 튜브형 보강재(210)를 형성하기 위하여 상기 튜브형 고형물(210a)에 레이저 빔을 조사하는 단계, 및 상기 튜브형 보강재(210)의 외표면 상에 고분자막(220)을 형성하는 단계를 포함한다.

[84] 도 5에 예시된 바와 같이, 상기 튜브형 고형물(210a) 제조 단계는, 압출기(extruder: 310)를 통해 고분자 용융물을 압출하는 단계 및 상기 압출된 고분자 용융물을 응고부(320)에서 응고시키는 단계를 포함할 수 있다.

[85] 상기 고분자 용융물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 지방족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 설폰화 폴리설폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 수지, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.

[86] 상기 응고부(320)에서의 응고 단계는 공냉 방식 또는 수냉 방식에 의해 수행될 수 있다.

[87] 상기 응고 단계가 수냉 방식에 따라 수행될 경우, 고분자 용융물의 응고에 의해 형성된 튜브형 고형물(210a)에 잔존하는 수분의 제거를 위하여, 본 발명의 복합 중공사막(200) 제조방법은 건조부(330)에서 열풍 또는 에어나이프를 이용하여 상기 튜브형 고형물(210a)을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[88] 이어서, 다수의 기공들(P)을 갖는 튜브형 보강재(210)를 형성하기 위하여 레이저(340)로부터 상기 튜브형 고형물(210a)로 레이저 빔이 조사된다.

[89] 도 6에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 튜브형 고형물(210a)의 이동 방향에 수직인 면 상에 상기 튜브형 고형물(210a)을 중심으로 방사상으로 배열된 다수의 레이저들(340)로부터 상기 튜브형 고형물(210a)을 향해 레이저 빔들이 조사됨으로써 상기 튜브형 고형물(210a)에 기공들(P)이 형성된다.

[90] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 레이저(340)의 출력은 50W 이상이다. 일반적으로, 레이저(340)의 출력이 클수록 상기 기공들(P)의 크기도 커진다.

[91] 상기 튜브형 고형물(210a) 제조 단계 및 상기 레이저 빔 조사 단계는 연속적으로 수행될 수 있다. 이 경우, 10 내지 100 mpm의 압출 속도로 이동하는

상기 튜브형 고형물(210a)에 상기 레이저 빔이 조사된다.

- [92] 상기 레이저의 출력이 일정할 경우, 상기 튜브형 고형물(210a)의 이동 속도가 낮을수록 상기 기공들(P)은 원에 가까운 형태를 갖게 된다. 반대로, 상기 튜브형 고형물(210a)의 이동 속도가 높을수록 상기 기공들(P)은 타원 형태를 갖게 되고, 상기 타원의 단축에 대한 장축의 비율이 커진다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다수의 레이저들(340)은 고정되어 있어 동일한 방향으로만 상기 레이저 빔들을 각각 방출할 수 있다.
- [94] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 레이저들(340)은 상기 레이저 빔들이 서로 중첩되지 않을 정도의 각도 범위 내에서 1 내지 100 rpm의 속도로 왕복 피봇 운동을 할 수 있다. 왕복 피봇 운동을 하는 상기 레이저들(340)로부터 레이저 빔이 상기 이동하는 튜브형 고형물(210a)을 향하여 조사될 경우, 그 결과로 형성되는 튜브형 보강재(210)는 물결 형태로 배열된 기공들(P)을 가지게 된다.
- [95] 이하에서는, 도 7을 참조하여 상기 튜브형 보강재(210)의 외표면 상에 고분자막(220)을 형성하는 공정이 구체적으로 설명된다.
- [96] 먼저, 고분자를 포함하는 방사용액이 준비된다. 상기 고분자는 폴리설피온, 폴리에테르설피온, 설피온화 폴리설피온, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌일 수 있다.
- [97] 상기 폴리머와 더불어 첨가제(예를 들어, 폴리비닐피롤리돈 및/또는 친수성 화합물)를 유기용매에 용해시킴으로써 상기 방사용액이 제조된다. 상기 방사용액은 10~50 중량%의 상기 고분자, 1~30 중량%의 첨가제, 및 20~89 중량%의 유기용매를 포함할 수 있다.
- [98] 상기 유기용매로는 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 또는 이들의 혼합액이 사용될 수 있다.
- [99] 상기 친수성 화합물로는 물 또는 글리콜류 화합물, 더욱 바람직하기로는 분자량 2,000 이하인 폴리에틸렌 글리콜이 사용될 수 있다. 친수성 화합물은 방사용액의 안정성을 저하시키는 역할을 하므로 고분자막(220)에 스폰지형 구조가 발현될 가능성을 상대적으로 높인다. 즉, 방사용액의 안정성이 높을수록 고분자막(220) 내부에 결손부위(공경이 10 μ m를 초과하는 미세공)가 형성되어 핑거형(Finger-like) 구조가 되기 쉬우므로, 첨가제로서 물 또는 글리콜류 화합물과 같은 친수성 화합물을 첨가함으로써 방사용액의 안정성을 저하시킴과 동시에 고분자막(220)을 친수화시켜 복합 중공사막(200)의 수투과도를 증가시킬 수 있다.
- [100] 도 7에 예시된 바와 같이, 상기 튜브형 보강재(210)가 이중 관형 노즐(400)의 내측 관을 통과할 때, 상기 이중 관형 노즐(400)의 외측 관을 통해 상기 방사용액이 방사되면서 상기 튜브형 보강재(210)의 외표면 상에 코팅된다.
- [101] 이어서, 상기 도포된 방사용액이 튜브형 보강재(210)와 함께 이중 관형 노즐(400)로부터 공기 중으로 토출된 후 응고액(미도시) 내에서 응고된다.

이어서, 수세 및 건조 공정이 순차적으로 수행된다.

- [102] 튜브형 보강재(210) 외표면 상에 고분자막(220)을 일정한 두께로 균일하게 코팅하기 위해서는 튜브형 보강재(210)의 진행속도와 이중 관형 노즐(400)의 외측 관 내로 유입되는 방사용액 양의 균형이 맞아야 하며, 이를 방사용액 공급속도(Q)와 튜브형 보강재(210)의 속도(v)로 표현한 관계식은 다음과 같다.

[103] $Q = \pi \rho v D_0 T$

- [104] [여기서 Q는 시간당 공급되는 방사용액의 양, ρ 는 방사용액의 밀도, v는 튜브형 보강재의 진행속도, D_0 는 튜브형 보강재의 외경, T는 코팅되는 방사용액의 두께임.]

- [105] 위의 식에서 알 수 있듯이, 고분자막(220)의 두께는 방사용액의 공급량, 방사용액의 밀도, 튜브형 보강재(210)의 진행속도 등을 이용하여 조절될 수 있다.

- [106] 상기 튜브형 고형물(210a) 제조 단계, 상기 레이저 빔 조사 단계, 및 상기 고분자막(220) 형성 단계는 연속적으로 수행될 수 있다.

[107]

- [108] 이하, 실시예들 및 비교예들을 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 살펴본다.

[109] * 튜브형 보강재의 제조

[110] 실시예 1

- [111] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 용융물을 압출한 후 수냉 방식으로 응고시키고 열풍으로 건조함으로써 튜브형 고형물이 형성되었다. 이어서, 고정된 레이저들로부터 20mpm의 속도로 이동하는 상기 튜브형 고형물로 레이저 빔(소스: ND-YAG, 출력: 200W, 펄스 주기: 1000ns)이 조사됨으로써 직선 형태로 배열된 다수의 기공들을 갖는 튜브형 보강재가 형성되었다.

- [112] 상기 튜브형 보강재는 1.2mm의 외경, 0.2mm의 두께 및 50%의 다공도를 가졌다. 상기 기공들은 거의 원에 가까운 형태를 가졌고, 197 내지 203 μm 범위의 외접원 직경 및 188 내지 192 μm 범위의 내접원 직경을 가졌다. 하나의 직선 형태로 배열된 제1 세트의 기공들 중 2개의 연속하는 기공들 사이의 거리는 295 내지 305 μm 이었다. 하기의 식1에 의해 정의되는 기공 불균일도는 3%이었다.

- [113] 식1: 기공 불균일도(%) = $[(D_{\max} - D_{\min})/D_{\max}] \times 100$

- [114] (여기서, $D_{\max}$ 및 $D_{\min}$ 는 상기 제1 세트의 기공들 중 연속적으로 배열된 10개의 기공들의 외접원들의 최대 직경 및 최소 직경을 각각 나타냄)

[115] 실시예 2

- [116] 상기 튜브형 고형물이 50mpm의 속도로 이동하였다는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 튜브형 보강재가 형성되었다.

- [117] 상기 튜브형 보강재는 1.2mm의 외경, 0.2mm의 두께 및 26%의 다공도를 가졌다. 상기 기공들은 타원 형태를 가졌고, 156 내지 164 μm 범위의 외접원 직경 및 98 내지 102 μm 범위의 내접원 직경을 가졌다. 제1 세트의 기공들 중 2개의 연속하는 기공들 사이의 거리는 234 내지 246 μm 이었고, 기공 불균일도는 5%이었다.

[118] 실시예 3

[119] 상기 튜브형 고형물이 100mpm의 속도로 이동하였다는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 튜브형 보강재가 형성되었다.

[120] 상기 튜브형 보강재는 1.2mm의 외경, 0.2mm의 두께 및 11%의 다공도를 가졌다. 상기 기공들은 타원 형태를 가졌고, 116 내지 124 μm 범위의 외접원 직경 및 68 내지 72 μm 범위의 내접원 직경을 가졌다. 제1 세트의 기공들 중 2개의 연속하는 기공들 사이의 거리는 174 내지 186 μm 이었고, 기공 불균일도는 7%이었다.

[121] 비교예 1

[122] 0.31 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 200개로 이루어진 세섬도 필라멘트 2개와 2 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 72개로 이루어진 중섬도 필라멘트 1개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 20개를 사용하여 1.7 mm의 외경 및 0.4 mm의 두께를 갖는 관형편물을 제조하였다.

[123] 비교예 2

[124] 0.31 데니어의 섬도를 갖는 PET 모노필라멘트 200개로 이루어진 세섬도 필라멘트 6개를 합사하여 원사를 제조하였다. 이와 같은 원사 20개를 사용하여 1.9 mm의 외경 및 0.6 mm의 두께를 갖는 관형편물을 제조하였다.

[125] 비교예 3

[126] 46 중량%의 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 51 중량%의 톨루엔디이소시아네이트(TDI), 0.3 중량%의 아민 촉매, 0.8 중량%의 정포제(실리콘 계면활성제), 0.5 중량%의 가교제(트리올), 및 1.5 중량%의 발포제(물)를 포함하는 혼합액을 제조하였다. TDI 당량/PEG 당량의 백분율 인덱스는 110이었다. 이어서, 상기 혼합액을 압출한 후 공냉 방식으로 응고시킴으로써 1.3mm의 외경 및 0.2mm의 두께를 갖는 튜브형 발포체를 완성하였다. 발포체의 외관 밀도를 참밀도로 나눔으로써 산출되는 상기 튜브형 발포체의 발포 배율은 50배이었다. 발포체의 특성상, 상기 튜브형 발포체는 기공들의 배열 및 사이즈 관점에서 매우 불규칙하였다.

[127]

[128] 복합 중공사막의 제조[129] 실시예 4

[130] 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 17중량%, 폴리비닐피롤리돈 9중량% 및 폴리에틸렌글리콜 10중량%를 64중량%의 디메틸아세트아미드(유기용매)에 교반하면서 용해시켜 투명한 방사용액을 제조하였다. 이어서, 상기 방사용액을 이중 관형 노즐의 외측 관(직경: 2.38mm)을 포함하는 이중 관형 노즐에 공급함과 동시에 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 보강재를 상기 이중 관형 노즐 내측 관으로 통과시켜 상기 튜브형 고분자 보강재에 방사용액을 코팅한 다음, 이를 공기 중으로 토출하였다. 이때 방사용액의 공급속도에 대한 튜브형 보강재의 진행속도 비(k)는 750g/m² 로 세팅되었다. 방사용액이 코팅된 튜브형 보강재를

10cm의 에어갭을 통과시킨 후 35°C의 응고조 및 세정조를 순차적으로 통과시킨 후 권취하여 복합 중공사막을 제조하였다. 상기 고분자막은 약 0.2 mm의 두께를 가졌다.

[131] 실시에 5 및 6

[132] 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 보강재 대신에 실시예 2 및 실시예 3에 의해 제조된 튜브형 보강재들을 각각 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 복합 중공사막들을 각각 제조하였다.

[133] 비교예 4 내지 6

[134] 실시예 1에 의해 제조된 튜브형 보강재 대신에 비교예 1 내지 3에 의해 각각 제조된 보강재들을 각각 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 복합 중공사막들을 각각 제조하였다.

[135]

[136] 실시예 4 내지 6 및 비교예 4 내지 6에 의해 각각 제조된 복합 중공사막들의 수투과도, 막 완결성 및 박리강도의 평균값 및 표준오차를 다음의 방법들에 의해 각각 구하였고, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[137]

[138] 수투과도(Lp)

[139] 직경 10mm 및 길이 170mm인 아크릴 튜브와 복합 중공사막 4가닥을 준비하였다. 상기 복합 중공사막을 160mm의 길이로 절단한 후 그 일단을 접착제로 밀봉하였다. 상기 복합 중공사막을 상기 아크릴 튜브에 넣은 후, 아크릴 튜브의 일 말단과 상기 복합 중공사막 사이를 밀봉하였다. 이어서, 아크릴 튜브에 순수를 넣고 질소압을 걸어 1분 동안 복합 중공사막을 투과하는 순수의 양을 측정하였다. 상기 수투과도(Lp)의 단위는 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \times \text{min} \times \text{kg}/\text{cm}^2)$ 이다.

[140] 다른 샘플들을 대상으로 위와 같은 실험을 5회 실시하여 얻어진 수투과도 값들의 평균 및 표준오차를 각각 구하였다.

[141]

[142] 막 완결성(Bubble Point)

[143] 복합 중공사막 500 가닥을 4m 길이로 절단한 후, U자형 형태로 유지하여 절단 부위를 접착제로 고정하였다. U자형의 복합 중공사막을 물이 담긴 수조에 침지하였다. 접착제로 고정한 막의 단면을 통하여 펌프를 이용하여 30분 동안 물을 흡입한 후, 0.1kg/cm² 단위로 압력을 상승시키면서 질소압을 3분간 가하였다. 이때, 막 표면에 기포가 발생하는 압력(즉, bubble point)을 기록하였다.

[144] 다른 샘플들을 대상으로 위와 같은 실험을 5회 실시하여 얻어진 bubble point 값들의 평균 및 표준오차를 각각 구하였다.

[145]

[146] 박리강도

[147] 보강재로부터 고분자막이 박리되는 순간의 하중을 인장시험기를 이용하여 측정하였고, 이를 전단력이 가해지는 면적(m²)으로 나누어 박리강도를

산출하였다. 구체적인 측정 조건들은 다음과 같다.

- [148] - 측정기기: 인스트론 4303
- [149] - 로드셀(Load Cell): 1KN
- [150] - 크로스헤드 속도(Crosshead Speed): 25mm/분
- [151] - 파지거리: 50mm
- [152] - 시편: 6mm 직경의 폴리프로필렌 튜브에 복합 중공사막 1가닥을 접착부 길이가 10cm가 되도록 폴리우레탄 수지로 접착, 고정하여 제조함.
- [153] * 박리강도(Pa) = 항복점의 하중(kg)/전단력이 가해지는 면적(m²)
- [154] 박리강도는 시편 인장시 코팅된 고분자막에 가해지는 단위면적당 전단력(shear strength)으로 정의되고, 전단력이 가해지는 면적(m²)은 " $\pi \times$ 복합 중공사막의 외경(m) $\times$ 복합 중공사막의 접착부의 길이(m)"로 계산된다.
- [155] 다른 샘플들을 대상으로 위와 같은 실험을 5회 실시하여 얻어진 박리강도 값들의 평균 및 표준오차를 각각 구하였다.
- [156] [표1]

	보강재	복합 중공사막					
		수투과도(Lp)		Bubble Point(kg/cm ²)		박리강도(Mpa)	
		평균	표준편차	평균	표준편차	평균	표준편차
실시예4	압출 + 레이저빔 조사	4	0.03	2	0.04	1.4	0.04
실시예5	압출 + 레이저빔 조사	3	0.05	2	0.03	1.5	0.03
실시예6	압출 + 레이저빔 조사	2	0.06	2	0.03	1.6	0.03
비교예4	관형편물(세섬도+중섬도)	2.5	0.2	0.8	0.12	1.2	0.15
비교예5	관형편물(세섬도)	2	0.1	1	0.1	1.5	0.08
비교예6	압출 + 발포(50배)	2.5	0.15	0.9	0.1	0.9	0.18

- [157] 위 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 4 내지 6의 복합 중공사막들이 관형편물을 보강재로서 포함하고 있는 복합 중공사막들(비교예 4 및 5) 및 발포체를 보강재로 포함하고 있는 복합 중공사막(비교예 6)에 비하여 월등한 내압성 및 내구성을 갖고(즉, 월등히 높은 bubble point 값을 갖고), 수투과도 및 박리강도 측면에서 월등히 높은 균일성을 가짐을 알 수 있다.

청구범위

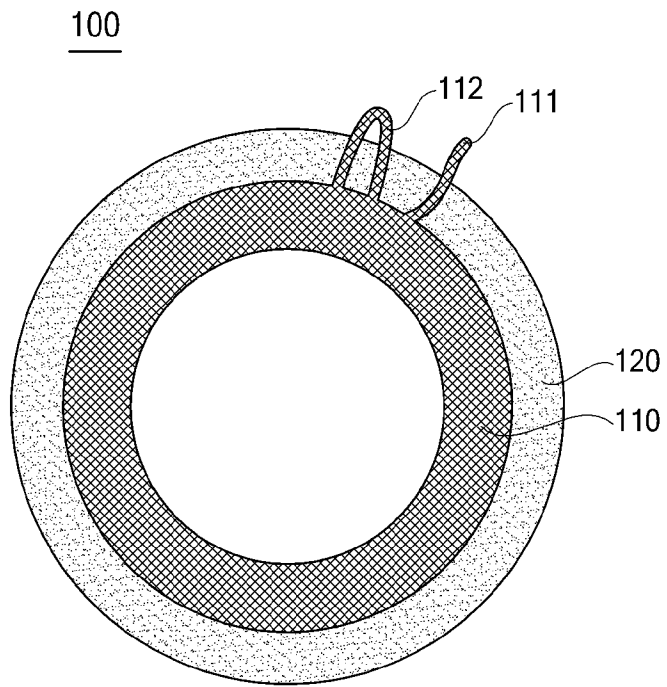
- [청구항 1] 압출 공정을 통해 제조된 튜브형 보강재(tube-type reinforcement); 및
상기 튜브형 보강재의 외표면 상의 고분자막을 포함하되,
상기 튜브형 보강재는 소정 패턴으로 배열되어 있는 다수의 기공들을
갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 기공들은 상기 튜브형 보강재의 길이방향으로 연속적으로 배열된
제1 세트의 기공들을 포함하고,
상기 제1 세트의 기공들은 하기의 식1에 의해 정의되는 기공
불균일도(pore non-uniformity)가 10 % 이하인 것을 특징으로 하는 복합
중공사막:
식1: 기공 불균일도(%) = $[(D_{\max} - D_{\min})/D_{\max}] \times 100$
여기서, $D_{\max}$ 및 $D_{\min}$ 는 상기 제1 세트의 기공들 중 연속적으로 배열된
10개의 기공들의 외접원들의 최대 직경 및 최소 직경을 각각 나타냄.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 기공들의 외접원들 각각의 직경은 5 내지 300 μm 이고,
상기 기공들의 내접원들 각각의 직경은 5 내지 150 μm 이며,
상기 제1 세트의 기공들 중 2개의 연속하는 기공들 사이의 거리는 5 내지
300 μm 인 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 기공들은, 상기 제1 세트의 기공들과 인접하며 상기 튜브형
보강재의 길이방향으로 연속적으로 배열되어 있는 제2 세트의 기공들을
더 포함하고,
상기 제1 세트의 기공들은 제1 기공을 포함하고,
상기 제2 세트의 기공들은 상기 제1 기공과 가장 가깝게 위치한 제2
기공을 포함하며,
상기 제1 및 제2 기공들 사이의 거리는 5 내지 300 μm 인 것을 특징으로
하는 복합 중공사막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 튜브형 보강재는 1.0 내지 2.0 mm의 외경, 0.1 내지 0.7 mm의 두께, 및
5 내지 50 %의 다공도를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 기공들 각각은 원 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 기공들 각각은 상기 튜브형 보강재의 길이방향에 평행한 장축을
갖는 타원 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 튜브형 보강재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 지방족 폴리아미드, 또는 방향족 폴리아미드를 포함하고,
 상기 고분자막은 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 설폰화 폴리설폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 수지, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.

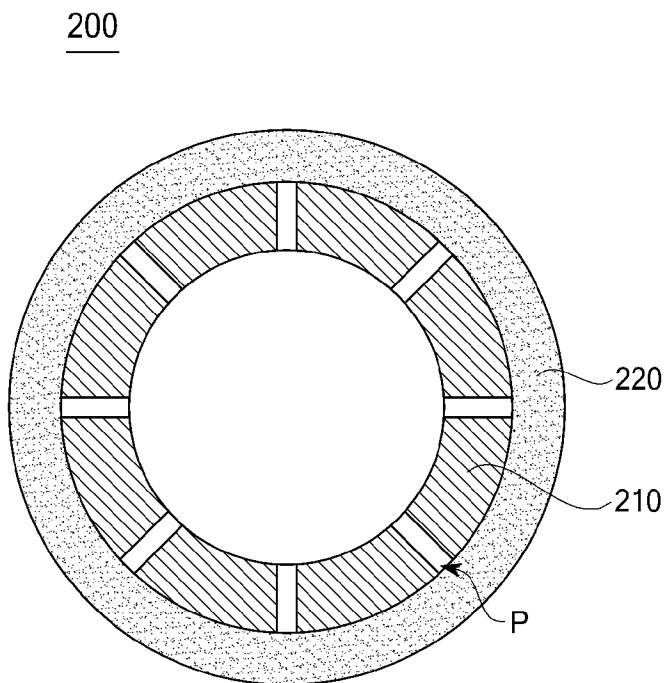
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 튜브형 보강재 및 상기 고분자막은, 서로 독립적으로, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 설폰화 폴리설폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 수지, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막.
- [청구항 10] 압출 공정을 통해 튜브형 고형물(tube-type solid product)을 제조하는 단계; 다수의 기공들을 갖는 튜브형 보강재를 형성하기 위하여 상기 튜브형 고형물에 레이저 빔을 조사하는 단계; 및
 상기 튜브형 보강재의 외표면 상에 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
 상기 튜브형 고형물 제조 단계는,
 고분자 용융물을 압출하는 단계; 및
 상기 압출된 고분자 용융물을 응고시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 응고 단계는 수냉 방식에 따라 수행되고,
 열풍 또는 에어ナイ프를 이용하여 상기 튜브형 고형물을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
 상기 튜브형 고형물 제조 단계 및 상기 레이저 빔 조사 단계는 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
 이동하는 상기 튜브형 고형물에 상기 레이저 빔이 조사되는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
 상기 튜브형 고형물의 이동 방향에 수직인 면 상에 상기 튜브형 고형물을 중심으로 방사상으로 배열된 다수의 레이저들로부터 상기 튜브형 고형물을 향해 레이저 빔들이 조사되는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,

- 상기 다수의 레이저들은 고정되어 있어 동일한 방향으로만 상기 레이저 빔들을 각각 방출하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
 상기 튜브형 고형물은 10 내지 100 mpm의 속도로 이동하고,
 상기 레이저들은 상기 레이저 빔들이 서로 중첩되지 않을 정도의 각도 범위 내에서 1 내지 100 rpm의 속도로 왕복 피봇 운동을 하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 18] 제10항에 있어서,
 상기 고분자막 형성 단계는,
 방사용액을 준비하는 단계;
 상기 튜브형 보강재를 이중 관형 노즐의 내측 관을 통과시키는 단계; 및
 상기 이중 관형 노즐의 외측 관을 통해 상기 방사용액을 방사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서,
 상기 튜브형 고형물 제조 단계, 상기 레이저 빔 조사 단계, 및 상기 고분자막 형성 단계는 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 복합 중공사막의 제조방법.

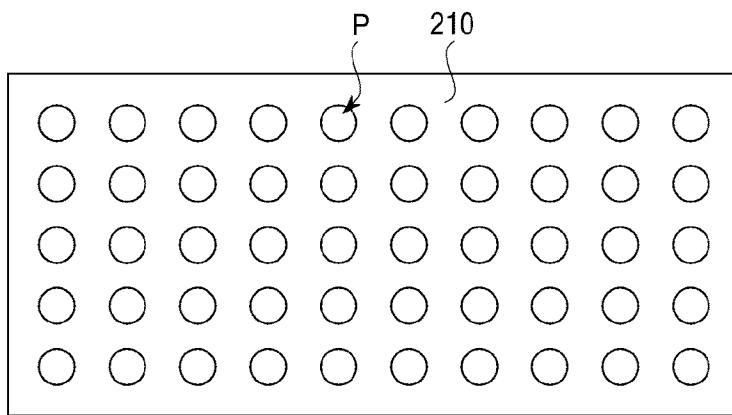
[도1]



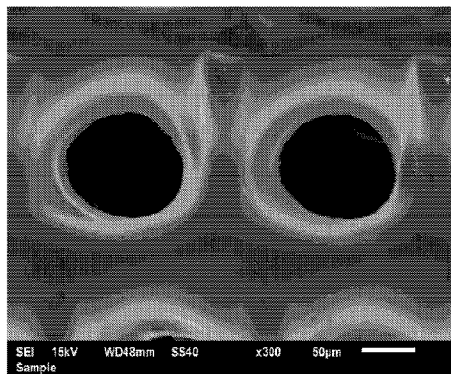
[도2]



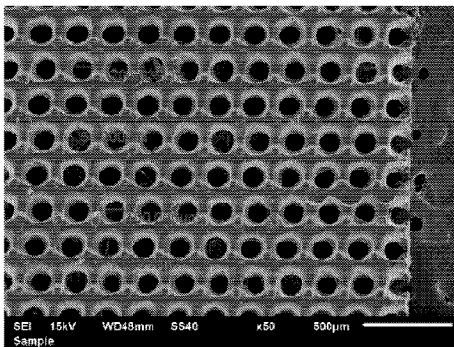
[도3]



(a)

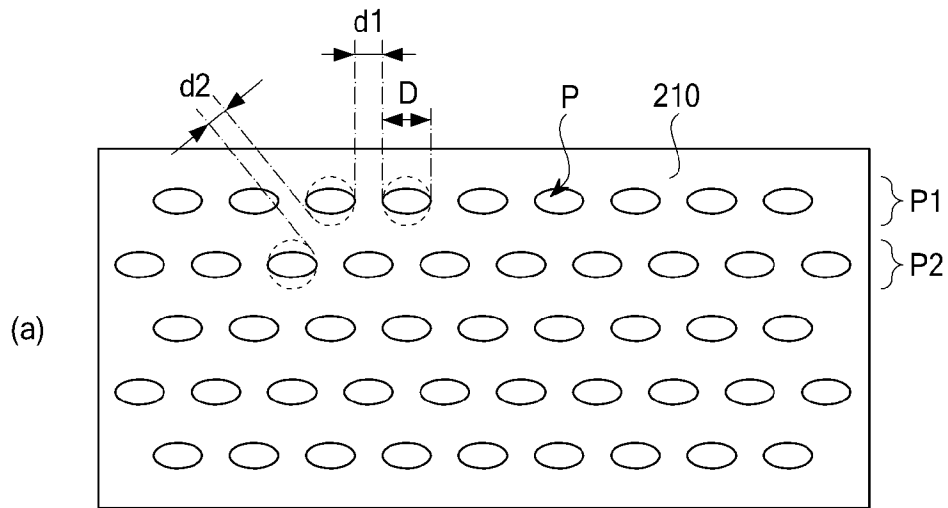


(b)

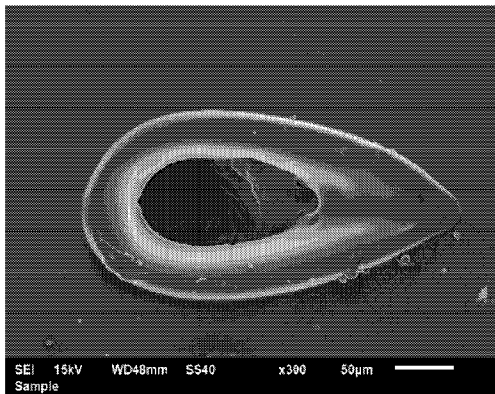


(c)

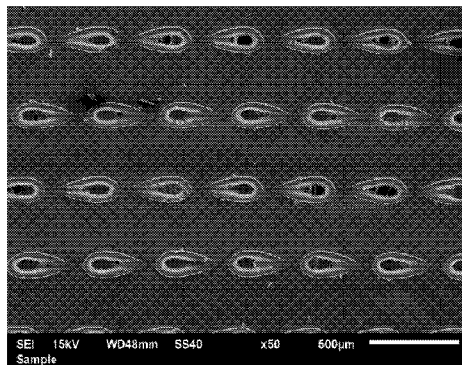
[도4]



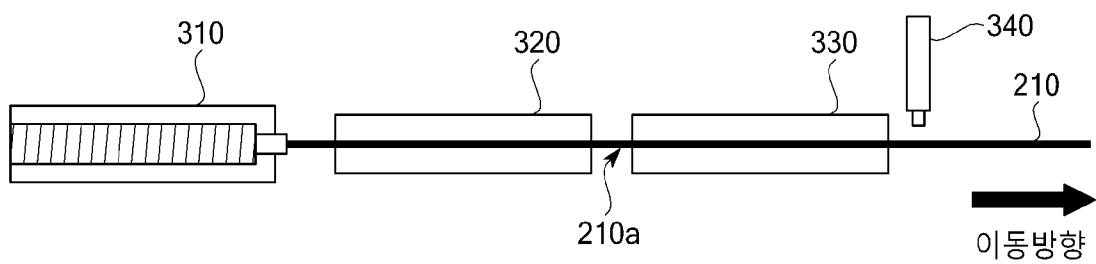
(b)



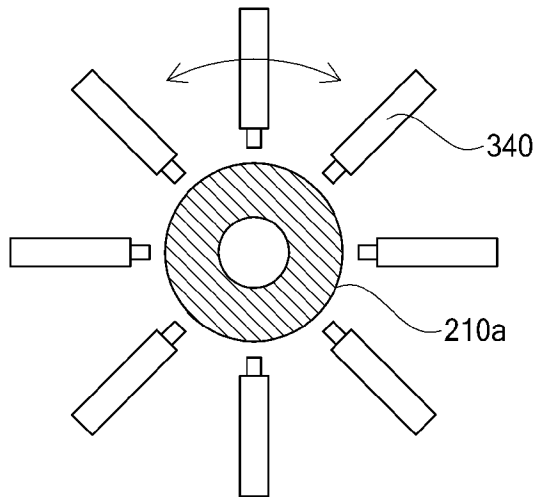
(c)



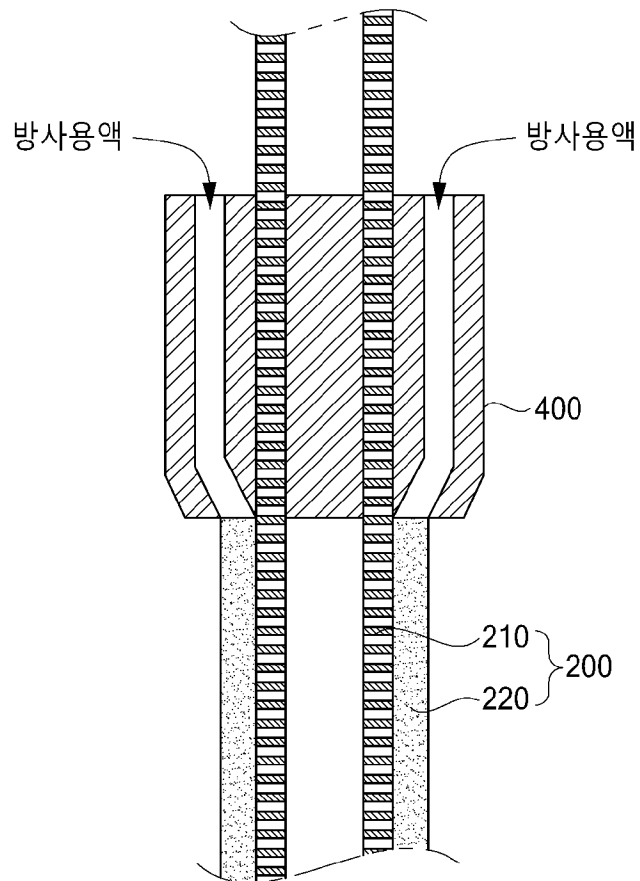
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006282**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 69/08(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/08; B01D 69/04; B01D 69/10; B01D 71/36; B01D 69/02; B01D 71/34; B01D 69/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: composite hollow membrane, extrusion, tube-type reinforcement, polymer layer, pattern, pore, laser beam

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-110686 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 20 May 2010 See abstract; claims 1, 3; paragraphs [0010]-[0015], [0027], [0029], [0030], [0049]; and figure 1(B).	1,5-9
A		2-4,10-19
A	KR 10-2013-0137188 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 16 December 2013 See abstract; paragraphs [0009]-[0012]; and figures 2-3.	1-19
A	KR 10-2010-0095903 A (LEE, Young Ho et al.) 01 September 2010 See abstract; and claims 1, 3-5, 15-16.	1-19
A	KR 10-2013-0105062 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 25 September 2013 See abstract; and claim 1.	1-19
A	KR 10-2009-0011655 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 02 February 2009 See abstract; and claims 1, 5, 7.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 SEPTEMBER 2015 (21.09.2015)

Date of mailing of the international search report

22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-110686 A	20/05/2010	JP 4941865 B2	30/05/2012
KR 10-2013-0137188 A	16/12/2013	CN 103260730 A	21/08/2013
		EP 2651544 A2	23/10/2013
		US 2012-0156485 A1	21/06/2012
		US 8529814 B2	10/09/2013
		WO 2012-082441 A2	21/06/2012
KR 10-2010-0095903 A	01/09/2010	KR 10-1158834 B1	27/06/2012
KR 10-2013-0105062 A	25/09/2013	NONE	
KR 10-2009-0011655 A	02/02/2009	KR 10-0917989 B1	18/09/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/08(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 69/08; B01D 69/04; B01D 69/10; B01D 71/36; B01D 69/02; B01D 71/34; B01D 69/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 복합 중공사막, 압출, 튜브형 보강재, 고분자막, 패턴, 기공, 레이저빔

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2010-110686 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 2010.05.20 요약; 청구항 1, 3; 단락 [0010]-[0015], [0027], [0029], [0030], [0049]; 및 도면 1(B) 참조.	1,5-9
A		2-4,10-19
A	KR 10-2013-0137188 A (제너럴 일렉트릭 캄파니) 2013.12.16 요약; 단락 [0009]-[0012]; 및 도면 2-3 참조.	1-19
A	KR 10-2010-0095903 A (이영호 등) 2010.09.01 요약; 및 청구항 1, 3-5, 15-16 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0105062 A (웅진케미칼 주식회사) 2013.09.25 요약; 및 청구항 1 참조.	1-19
A	KR 10-2009-0011655 A (한국화학연구원) 2009.02.02 요약; 및 청구항 1, 5, 7 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 09월 21일 (21.09.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 09월 22일 (22.09.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



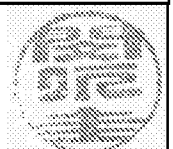
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-110686 A	2010/05/20	JP 4941865 B2	2012/05/30
KR 10-2013-0137188 A	2013/12/16	CN 103260730 A	2013/08/21
		EP 2651544 A2	2013/10/23
		US 2012-0156485 A1	2012/06/21
		US 8529814 B2	2013/09/10
		WO 2012-082441 A2	2012/06/21
KR 10-2010-0095903 A	2010/09/01	KR 10-1158834 B1	2012/06/27
KR 10-2013-0105062 A	2013/09/25	없음	
KR 10-2009-0011655 A	2009/02/02	KR 10-0917989 B1	2009/09/18