



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월25일
 (11) 등록번호 10-1256361
 (24) 등록일자 2013년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/06 (2006.01)
 B01D 71/68 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7028754
 (22) 출원일자(국제) 2006년06월03일
 심사청구일자 2011년06월02일
 (85) 번역문제출일자 2007년12월07일
 (65) 공개번호 10-2008-0014846
 (43) 공개일자 2008년02월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/005346
 (87) 국제공개번호 WO 2006/131290
 국제공개일자 2006년12월14일
 (30) 우선권주장
 10 2005 026 804.8 2005년06월09일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP08505311 A*
 JP2001515396 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
멤브라나 게엠베하
 독일 42289 부페르탈 오데르 슈트라세 28
 (72) 발명자
안조르게 볼프강
 독일 데-45133 에센 바이쓰도른백 6
슈스터 올리버
 독일 데-58285 게벨슈베르크 하슬링하우저 슈트라
 세 93
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 한승수

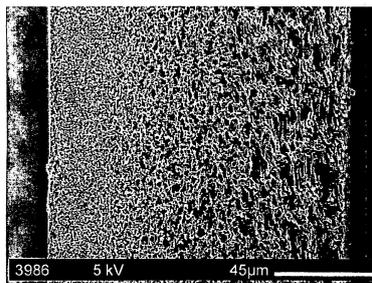
(54) 발명의 명칭 **여과성이 개선된 미세여과 멤브레인**

(57) 요약

본 발명은, 소수성 제1 설존 중합체 40중량% 이상과 친수성 제2 중합체를 포함하며, 멤브레인 벽을 가로질러 공극 크기 분포를 갖고, 벽 내부에 분리층을 갖고, 또한 분리층으로부터 표면을 향하는 방향으로 공극 크기가 증가하며, 제2 표면이 중간 직경이 1 μ m 이상인 공극을 갖는, 미세 여과용 일체형 비대칭 편평한 멤브레인에 관한 것이다. 상기 멤브레인은 친수성 제2 중합체의 농도를 0.1 내지 10중량%의 농도로 포함한다. 상기 분리층은 제1 표면에 대면하는 영역에 배치되고 공극 크기는 비대칭 영역으로부터 제2 표면을 향하는 방향으로 최대치를 거친다.

본 발명은 또한 용매 시스템에서 소수성 제1 설존 중합체와 친수성 제2 중합체를 포함하는 캐스팅 용액으로부터 상기 멤브레인을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이러한 방법은 성형 온도로 컨디셔닝된 캐스팅 용액을 캐리어에 풀어링하여 필름을 형성시키는 단계(여기서, 캐리어는 캐스팅 용액의 성형 온도보다 높은 온도를 갖는다), 필름을 기후 조절 영역을 통해 이동시키는 단계, 멤브레인 구조물을 형성하기 위한 응고조 속에서 응고를 개시하는 단계, 캐리어로부터 멤브레인 구조물을 캐리어 속도에 비해 증가된 속도로 회수하는 단계 및 회수한 멤브레인을 안정화시키고 추출한 다음, 건조시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

메흐스 프리트베르트

독일 데-63939 뵘르트 바이에른 슈트라쎬 26

돔브로브스키 클라우스

독일 데-51069 쾰른 파러 부흐벤더 백 5

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 설폰 중합체 그룹으로부터의 막 형성 소수성 제1 중합체를 기재로 하고, 특히 미세 여과용인, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인으로서,

상기 멤브레인이 제1 다공성 표면, 제2 다공성 표면 및 이들 표면 사이에 배치된 내부를 갖는 멤브레인 벽을 갖고, 멤브레인 벽을 가로질러 공극 크기 분포를 갖는 다공성 구조를 가지며, 벽 내부에 최소 공극 크기를 갖는 분리층을 갖고, 또한 분리층으로부터 제1 표면을 향하는 방향으로 제1 비대칭 영역을 갖고, 제2 표면을 향한 방향으로 제2 비대칭 영역을 가지며, 공극 크기가 상기 표면들을 향할수록 커지며, 제2 표면이 평균 직경이 1 μ m 이상인 공극을 갖고,

상기 멤브레인이 막 형성 소수성 제1 중합체 40중량% 이상과 친수성 제2 중합체를 포함하며, 상기 친수성 제2 중합체의 농도가 멤브레인의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 10중량%이고, 최소 공극 크기의 분리층이 제1 표면과 대면하는 멤브레인 벽의 영역 내에 배치되고, 공극 크기가 제2 비대칭 영역으로부터 제2 표면을 향하는 방향으로 최대치를 거침을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 최대 공극 크기가 제2 비대칭 영역에 인접한 본질적으로 등방성 영역 내에 위치하고, 상기 등방성 영역에서 공극 크기는 본질적으로 일정하고, 이때 등방성 영역이 멤브레인 벽의 15 내지 70%까지 연장됨을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 설폰 중합체가 폴리설폰 또는 폴리에테르설폰임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 친수성 제2 중합체의 평균 분자량 Mw이 10,000달톤 이상임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 친수성 제2 중합체가 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알콜, 폴리글리콜 모노에스테르, 폴리소르비테이트, 카복시메틸 셀룰로즈, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트 또는 이들 중합체의 개질물 또는 공중합체임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 멤브레인이 친수성 제2 중합체와 상이한 친수성 제3 중합체를 추가로 함유하고, 상기 친수성 제3 중합체가 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체가 멤브레인의 중량에 대해 1 내지 50중량%의 농도로 존재함을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체가 소수성 제1 방향족 설폰 중합체를 기재로 함을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체가 설폰화 설폰 중합체임을 특징으로 하는, 편평한 시

트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 표면 중의 평균 공극 크기에 대한 제1 표면 중의 평균 공극 크기의 비가 5 이상임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 멤브레인 투과 유동 TMF가 $10,000 \ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이상이고, 이때 멤브레인 투과 유동이 수학식 1을 만족시킴을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

수학식 1

$$TMF \geq 85,000 \cdot d_{max}^2$$

위의 수학식 1에서,

d_{max} 는 기포점 방법(bubble point method)에 의해 측정된 최대 분리 공극의 직경이다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 멤브레인 투과 유동 TMF가 $15,000 \ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이상임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 멤브레인의 용적 다공도가 75용적% 이상임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, BSA 수용액의 여과물 유량이 $750 \ell / h \cdot m^2$ 이상이고, 이때 여과물 유량이, 0.4bar의 멤브레인 투과압에서, BSA 농도가 2g/l이고 pH 값이 5인 BSA 수용액의 여과를 개시한 지 15분 후에 측정됨을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 BSA 수용액의 여과물 유량이 $1,000 \ell / h \cdot m^2$ 이상임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 잔여 여과물 유량이 35% 이상이고, 상기 잔여 여과물 유량이, 0.4bar의 멤브레인 투과압에서, BSA 농도가 2g/l이고 pH 값이 5인 BSA 수용액의 여과를 개시한 지 5분 후의 여과물 유량에 대한 120분 후의 여과물 유량의 비로서 정의됨을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 여과물 유량 상수가 45% 이상임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 멤브레인의 공칭 공극 크기가 $0.2 \mu m$ 임을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인.

청구항 19

제1항에 기재된 멤브레인의 제조방법으로서, 상기 방법이,

중합체 성분과 용매 시스템으로부터 균질 캐스팅 용액을 제조하는 단계(a)로서, 상기 중합체 성분은, 상기 균질 캐스팅 용액의 중량을 기준으로 하여, 방향족 설폰 중합체 그룹으로부터의 소수성 제1 중합체 10 내지 25중량% 및 친수성 제2 중합체 2 내지 20중량%로 이루어지고, 상기 용매 시스템은, 상기 용매 시스템의 중량을 기준으로 하여, 중합체 성분용 용매 5 내지 80중량%, 중합체 성분용 잠재적 용매 0 내지 80중량% 및 중합체 성분용 비용매 0 내지 70중량%로 이루어지는 단계(a),

상기 균질 캐스팅 용액을 성형 온도로 컨디셔닝하는 단계(b),

상기 균질 캐스팅 용액을 캐리어에 푸어링(pouring)하여 필름을 형성시키는 단계(c)로서, 상기 캐리어는 온도 조절될 수 있고 캐스팅 용액의 성형 온도보다 15°C 이상 높은 온도를 갖고 속도 v1을 갖는 단계(c),

상기 캐리어 위에 배치된 필름을, 온도가 35 내지 55°C의 범위이고 상대 습도가 40 내지 75%의 범위인 기후 조절 영역을 통해 이동시키는 단계(d),

상기 캐리어 위에 배치된 필름을 응고 매질 속에 도입하고 멤브레인 구조를 형성하기 위한 필름의 응고를 개시하는 단계(e),

상기 응고 매질 속의 상기 캐리어로부터 멤브레인 구조물을 속도 v2로 움직이는 회수 장치에 의해 회수하는 단계(f)로서, 상기 속도 v2는 캐리어의 속도 v1보다 높고, 이로 인해 멤브레인 구조물이 연신되는 단계(f)

상기 응고 매질 속의 상기 멤브레인 구조물을 안정화시키는 단계(g) 및

생성된 멤브레인을 추출한 다음, 추출된 멤브레인을 건조시키는 단계(h)를 포함하는, 제1항에 기재된 멤브레인의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 방향족 설폰 중합체가 폴리설폰 또는 폴리에테르설폰임을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 친수성 제2 중합체의 평균 분자량 Mw가 10,000달톤 이상임을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알콜, 폴리글리콜 모노에스테르, 폴리소르비테이트, 카복시메틸 셀룰로즈, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트 또는 이들 중합체의 개질물 또는 공중합체가 친수성 제2 중합체로서 사용됨을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 23

제19항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 균질 캐스팅 용액의 점도가 40°C에서 10Pa.s 미만의 점도를 갖도록 설정됨을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 24

제19항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 캐스팅 용액이 친수성 제2 중합체와 상이한 친수성 제3 중합체를, 캐스팅 용액의 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 20중량% 함유하고, 이때 친수성 제3 중합체가 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체임을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체가 설폰화 설폰 중합체임을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 26

제19항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 회수 장치의 속도 v_2 대 캐리어의 속도 v_1 의 비가 1.05:1 내지 1.2:1의 범위임을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 27

제19항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 극성 비양성자성 용매 또는 양성자성 용매가 용매로서 사용됨을 특징으로 하는, 멤브레인의 제조방법.

청구항 28

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 설폰 중합체 그룹으로부터의 막 형성 소수성 제1 중합체를 기재로 하는, 미세여과용 일체형 비대칭 멤브레인에 관한 것이며, 상기 멤브레인은 멤브레인 벽을 가로질러 공극 크기 분포를 갖는 다공성 구조를 가지며, 최소 공극 크기를 갖는 벽 내부에 분리층을 갖고, 또한 분리층으로부터 제1 표면을 향하는 방향으로, 제1 비대칭 영역을 갖고, 제2 표면을 향한 방향으로 제2 비대칭 영역을 가지며, 공극 크기가 표면을 향할수록 커진다. 본 발명은 추가로 이러한 멤브레인의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 미세다공성 중합체 멤브레인은 고정밀 여과를 위해 산업적, 약제학적 또는 의학적 용도로 광범위하게 사용된다. 이러한 용도에서, 멤브레인 분리 공정은 분리되는 물질에 열적으로 스트레스를 주거나 영향을 미치지 않는다는 이점을 제공하기 때문에 점점 더 중요해지고 있다. 미세여과 멤브레인은, 예를 들면, 실험실용 또는 반도체 산업용 정제수를 제조하기에 적합하도록 마이크로미터보다 작은 범위로 크기를 축소시킨 미세 입자 또는 미생물 유기체를 제거할 수 있다. 멤브레인 분리 공정의 무수한 추가 용도는 음료 산업, 생물공학 분야 또는 폐수공학으로부터 공지되어 있다.

[0003] 이들 경우에서, 고도의 비대칭 멤브레인이 바람직하게 사용되며, 상기 멤브레인은 분리층과, 분리층에 비해 조악한 공극을 갖는 인접한 미세 다공성 지지 구조물을 갖는다. 분리층 내의 공극에 의해 멤브레인의 실제 분리 특징을 측정한다. 즉, 멤브레인에 보유되는 입자 또는 분자의 크기는 분리층의 공극 크기에 의해 조절된다. 사용시, 이러한 유형의 멤브레인은, 액체가 보다 개방형인 공극 측으로부터 이들 멤브레인으로 유동하여 미세다공성 지지층이 분리층에 대한 예비필터로서 작용하도록 하는 방식으로 종종 사용된다. 이로써, 멤브레인의 오물 로딩 성능(dirt loading capacity)이 증가된다. 이러한 방식으로 멤브레인을 통해 유동하는 유체는 우선 보다 큰 공극에 도입되고 최종적으로 분리층의 보다 작은 공극에 도입된다. 이로써, 유체에 함유된 입자들은 조악한 공극을 갖는 지지층에 보유된 다음, 분리층에 도달하여 이를 차단시킬 수 있다.

[0004] 이들 경우에서, 예를 들면, 폴리설폰 또는 폴리에테르설폰과 같은 설폰 중합체는 비단 이들로부터 제조되는 멤브레인의 높은 화학적 안정성, 온도 안정성 또는 멸균 성능 때문만이 아니라 광범위하게 사용되는 멤브레인 재료를 나타낸다. 확실히, 이들 중합체들은 소수성 중합체들이며, 수성 매질의 여과시 이들의 사용이 제한된다. 또한, 소수성 재료로 제조된 멤브레인은 흡수하기에 강한 비특이성을 가지며, 이로 인해 사용시 종종 여과될 액체의 미세한 고분자량 성분들이 멤브레인 표면을 급속도로 덮어서 투과 성능이 감소된다.

배경기술

[0005] 미국 특허 제5,866,059호는 미세여과용 폴리에테르설폰 멤브레인을 기술하며, 상기 멤브레인은 현저하게 비대칭 구조를 가지며, 멤브레인의 한쪽 제1 표면 위에 비교적 작은 공극을 갖는 표피부를 갖고, 상기 제1 표면으로부터 멤브레인의 다른 쪽 제2 표면으로 멤브레인 벽을 가로질러 공극 크기가 증가하며, 이로써 제2 표면 상의 공극들은 제1 표면 상의 표피부의 공극들보다 50 내지 10,000배 더 크다. 이러한 유형의 구조를 갖는 멤브레인은 한편으로는 최소 공극을 갖는 층, 즉 멤브레인의 표면에 배치된 분리층에 대해 기계적 손상을 입는 경향이 있다. 다른 한편으로는, 상기 멤브레인은 특정 비대칭 구조로 인해 단지 중간 정도의 기계적 안정성을 갖는다.

[0006] 미국 특허 제5,866,059호에 따라 제조된 멤브레인은 소수성이고, 기껏해야 후처리에 의해 친수성화될 수 있다.

반면, 미국 특허 제6,045,899호에 기재된 설폰 중합체를 기재로 하는 일체형 비대칭 멤브레인은, 이들 멤브레인을 제조하는 동안, 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈과 같은 친수성 중합체가 중합체 용액에 첨가됨에 따라 친수성 특징을 갖는다.

[0007] 마찬가지로, 미국 특허 제5,906,742호는 설폰 중합체를 기재로 하는 친수성 일체형 비대칭 중합체 멤브레인을 기술한다. 이들 멤브레인은 미세다공성 표피부와 인접한 다공성 지지 구조물을 가지며, 이로써 다공성 지지 구조물은 표피부에 인접하는 실질적으로 일정한 공극 크기를 갖는 등방성 영역을 가지며, 이러한 등방성 영역에 인접하게, 등방성 영역으로부터 출발하여 공극 크기가 증가하는 비대칭 영역을 추가로 갖는다. 등방성 영역은 벽의 약 15 내지 25% 연장하며, 이로써 등방성 영역에서의 공극 크기는 미세다공성 표피부에서의 공극 크기보다 다소 크다. 역시 이들 멤브레인의 경우에도, 분리층을 형성하는 표피부는 기계적으로 손상되기 쉽다. 공극 크기가 작은 비교적 넓은 등방성 영역으로 인해, 유체가 통과하는 동안 이들 멤브레인에서 비교적 높은 압력 강하가 예상된다.

[0008] 미국 특허 제4,933,081호는 미세다공성 폴리설폰 멤브레인을 기술하며, 이들의 분리층은 분리층의 기계적 손상에 대한 민감성을 방지하기 위해 멤브레인 벽 내부에 배치된다. 이들 멤브레인은 멤브레인 벽을 가로질러 공극 크기 분포를 가지며, 멤브레인 표면들 중의 하나로부터 바람직하게는 1 내지 30 μ m의 거리에서 최소 공극 크기를 갖는 층을 갖는다. 최소 공극 크기를 갖는 상기 층으로부터 멤브레인의 양 쪽 표면을 향한 방향으로 공극 크기가 증가한다. 분리층에 대면하는 표면에서의 공극 직경은 분리층과 대면하지 않는 표면의 공극보다 10 내지 100배 더 작으며, 이로써 미국 특허 제4,933,081호에서의 멤브레인은 비대칭성이 높다. 그러나, 미국 특허 제 4,933,081호로부터의 멤브레인은 소수성이고, 이들을 친수성으로 만들기 위해 추가의 처리를 해야만 한다.

[0009] 유럽 특허 제361 085호는 폴리에테르설폰으로 제조된 일체형 비대칭 멤브레인을 기술한다. 상기 예들에서, 외부로 향해 개방된 약 50 내지 100 μ m 두께의 미세 공극 구조를 외부 영역에 갖는 중공 섬유 멤브레인이 기술되며, 멤브레인 중심에서 상기 구조물은 점점 더 조악해지는 공극 구조물로 전개된다. 내공쪽으로 향할수록, 상기 구조물은 다시 촘촘해진다. 상기 멤브레인의 내부 표면은 개방형 공극 구조이다. 유럽 특허 제361 085호에 공지된 멤브레인의 멤브레인 투과 유동은 비교적 낮다.

발명의 상세한 설명

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 친수성 및 높은 투과성 뿐만 아니라 높은 오물 로딩 성능까지 갖고 기계적 공격에 민감하지 않은 설폰 중합체를 기재로 하는, 특히 미세여과용인, 멤브레인을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 추가로 상기 멤브레인의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명에 따르는 목적은,

[0012] 방향족 설폰 중합체 그룹으로부터의 막 형성 소수성 제1 중합체를 기재로 하고, 특히 미세 여과용인, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인으로서, 상기 멤브레인이 제1 다공성 표면, 제2 다공성 표면 및 이들 표면 사이에 배치된 내부를 갖는 멤브레인 벽을 갖고, 멤브레인 벽을 가로질러 공극 크기 분포를 갖는 다공성 구조를 가지며, 벽 내부에 최소 공극 크기를 갖는 분리층을 갖고, 또한 분리층으로부터 제1 표면을 향하는 방향으로 제1 비대칭 영역을 갖고, 제2 표면을 향한 방향으로 제2 비대칭 영역을 가지며, 공극 크기가 표면을 향할수록 커지며, 제2 표면이 중간 직경이 1 μ m 이상인 공극을 갖고,

[0013] 막 형성 소수성 제1 중합체 40중량% 이상과 친수성 제2 중합체를 포함하며, 친수성 제2 중합체의 농도가 멤브레인의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 10중량%이고, 최소 공극 크기의 분리층이 제1 표면과 대면하는 멤브레인 벽의 영역 내에 배치되고, 공극 크기가 제2 비대칭 영역으로부터 제2 표면을 향하는 방향으로 최대치를 거침을 특징으로 하는, 편평한 시트 형태의 일체형 비대칭 멤브레인에 의해 달성된다.

[0014] 본 발명에 따르는 멤브레인에 대한 최소 공극 크기를 갖는 분리층이 멤브레인 벽 내에 배치되므로, 예를 들면, 하우스징 내에 묻힌 멤브레인의 가공, 특히, 예를 들면, 편평한 멤브레인의 플레이팅 가공 또는 사용하는 동안의 세정 사이클에 의해 야기되는 기계적 손상으로부터 보호된다. 바람직하게는, 최소 공극 크기를 갖는 분리층은 제1 표면으로부터 멤브레인 벽 두께의 3 내지 30%의 거리에 배치된다. 적합한 스캐닝 또는 투과 전자 현미경 이미지를 사용하는 이외에도, 내부 분리막의 존재는 또한 간단한 착색 기술에 의해 나타낼 수도 있다. 착색 기술에 의해, 멤브레인 횡단면을 가로지르는 상이한 공극 크기가 적합한 배율의 광 현미경으로 가시화될 수 있다. 공극 크기에 따라, 멤브레인 구조의 착색 세기가 달라지며, 착색 세기가 더 클수록 구조물의 공극이 더 미세해

진다.

- [0015] 본 발명에 따라, 공극 크기는 제2 비대칭 영역으로부터 제2 표면을 향하는 방향으로 최대치를 거치며, 이로써 최대치는 제2 표면으로부터 멤브레인 벽 두께의 3 내지 75%의 거리에 있다. 본 발명에 따르는 멤브레인의 유리한 양태에서, 공극 크기의 최대치는 제2 비대칭 영역에 인접하는 실질적으로 등방성 영역에 배치되거나 이러한 등방성 영역의 일부이며, 이로써 등방성 영역은 멤브레인 벽의 15 내지 70%까지 연장된다. 본 발명의 맥락 내에서, 실질적으로 등방성인 영역은 실질적으로 일정한 공극 크기를 갖는 멤브레인 벽의 영역으로 이해되며, 이의 평가는 스캐닝 또는 투과 전자 현미경 이미지에 의해 수행된다. 등방성 영역은 또한, 멤브레인 벽을 통해 연장하는 유동 채널이 실질적으로 일정한 평균 직경을 갖는 영역으로서 간주될 수 있다. 모든 멤브레인이 그러하듯이, 실제 공극 크기는 본 발명에 따르는 멤브레인에서 다소 상이하다. 즉, 공극 크기 분포가 외견상 등방성으로 보여도 특정한 공극 크기 분포를 갖는다. 그러므로, 본 발명은 공극 크기가 최대 약 15 내지 20%까지 변하는 실질적으로 등방성인 영역을 갖는 양태도 포함한다. 공극 크기가 추가로 증가하지 않는 등방성 영역이 바람직하게 존재함으로 인해, 기계적 안정성이 개선되는 동시에 오물 로딩 성능이 높게 유지된다.
- [0016] 최대치를 거치거나 등방성 영역을 통과한 후 본 발명에 따르는 멤브레인의 공극 크기는 제2 표면을 향하는 방향으로 감소된다. 멤브레인의 높은 투과성과 높은 오물 로딩 성능을 실현하기 위해, 고도로 개방된 공극 구조와, 특히 등방성 영역이 존재하는 경우 제2 표면에서의 큰 공극 직경이 추구되며, 이로써 표면에서의 공극은 최대 공극 크기가 존재하는 층에서의 공극에 비해 작아진다. 본 발명에 따라, 제2 표면에서의 평균 공극 직경은 1 μ m 이상, 바람직하게는 2 μ m 이상, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상이다.
- [0017] 본 발명에 따르는 멤브레인의 바람직한 양태에서, 제1 표면에서의 평균 공극 크기에 대한 제2 표면에서의 평균 공극 크기의 비는 5 이상, 보다 바람직하게는 10 이상이다. 이러한 유형의 멤브레인에서, 높은 오물 로딩 성능은 제2 표면의 높은 개방도와 관련하여 명백한 비대칭에 의해 달성된다.
- [0018] 본 발명에 따르는 멤브레인은 특정한 구조를 가짐으로 인해, 오물 로딩 성능이 높을 뿐만 아니라 이와 동시에 안정성 또는 기계적 강도가 높으며, 이러한 안정성은 멤브레인의 용적 다공도가 높은 경우에도 유지된다. 공극 크기가 증가하는 비대칭 영역이 멤브레인 벽의 제2 표면으로 연장하는 비교대상 멤브레인에서는 본 발명에서와 같은 강도가 달성되지 않는다. 그러므로, 본 발명에 따르는 멤브레인은 이와 동시에 높은 용적 다공도를 가지며, 이는 투과성과 멤브레인 투과 유동을 높이는 데 유리할 뿐 아니라 오물 로딩 성능을 높이는 데에도 유리하다. 바람직하게는 본 발명에 따르는 멤브레인은 용적 다공도가 75용적% 이상, 보다 바람직하게는 80용적% 이상이고, 다공도가 80 내지 90용적%인 경우가 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0019] 본 발명의 맥락 내에서, 멤브레인을 통해 유체가 유동하는 동안 멤브레인의 공극 차단 거동에 관한 오물 로딩 성능은 가용성 인스탄트 커피 분말의 수용액을 기제로 하는 시험 매질에 의해 측정된다. 시간 경과에 따른 멤브레인을 통한 상기 시험 용액의 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM}의 변화로부터, 멤브레인의 공극 차단 거동이 설명될 수 있으며, 이로써 오물 로딩 성능도 설명될 수 있다. 이로써, 시간 경과에 따른 시험 매질의 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM}이 단지 약간만 변한다면 멤브레인은 높은 오물 로딩 성능을 나타내며, 이는 멤브레인이 현저하게 차단되지 않는다는 사실에 기인할 수 있다. 본 발명에 따르는 멤브레인은 물 1ℓ 당 가용성 인스탄트 커피 분말 0.04g의 수용액으로 이루어진 시험 매질의 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM}의 잔존비는 0.5 이상, 바람직하게는 0.65 이상이며, 이때 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM}의 잔존비는 측정 개시점에서의 TMF_{PM}에 대한 10분의 시험 기간이 경과한 후의 TMF_{PM}의 비로서 정의된다.
- [0020] 본 발명에 따르는 목적은 본 발명에 따르는 멤브레인의 제조방법에 의해 추가로 달성되며, 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다:
- [0021] 중합체 성분과 용매 시스템으로부터 균질 캐스팅 용액을 제조하는 단계(a)로서, 상기 중합체 성분은, 상기 균질 캐스팅 용액의 중량을 기준으로 하여, 방향족 설폰 중합체 그룹으로부터의 소수성 제1 중합체 10 내지 25중량% 및 친수성 제2 중합체 2 내지 20중량%로 이루어지고, 상기 용매 시스템은, 상기 용매 시스템의 중량을 기준으로 하여, 중합체 성분용 용매 5 내지 80중량%, 중합체 성분용 잠재적 용매 0 내지 80중량% 및 중합체 성분용 비용매 0 내지 70중량%로 이루어지는 단계;
- [0022] (b) 상기 균질 캐스팅 용액을 성형 온도로 컨디셔닝하는 단계;
- [0023] (c) 상기 균질 캐스팅 용액을 캐리어에 푸어링(pouring)하여 필름을 형성시키는 단계로서, 상기 캐리어는 온도

조절될 수 있고 캐스팅 용액의 성형 온도보다 15℃ 이상 높은 온도를 갖고 속도 v1을 갖는 단계;

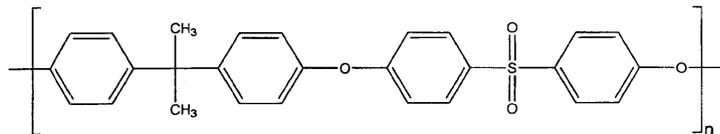
- [0024] (d) 상기 캐리어 위에 배치된 필름을 기후 조절 영역을 통해 이동시키는 단계;
- [0025] (e) 상기 캐리어 위에 배치된 필름을 응고 매질 속에 도입하고 멤브레인 구조를 형성하기 위한 필름의 응고를 개시하는 단계;
- [0026] (f) 상기 응고 매질 속의 상기 캐리어로부터 멤브레인 구조물을 속도 v2로 움직이는 회수 장치에 의해 회수하는 단계로서, 상기 속도 v2는 캐리어의 속도 v1보다 높고, 이로 인해 멤브레인 구조물이 연신되는 단계;
- [0027] (g) 응고 매질 속의 멤브레인 구조물을 안정화시키는 단계; 및
- [0028] (h) 생성된 멤브레인을 추출한 다음, 추출된 멤브레인을 건조시키는 단계.
- [0029] 캐스팅 용액의 제조에 사용되는 용매 시스템은 멤브레인 형성 설폰 중합체에 맞춰진다. 바람직하게는, 상기 용매 시스템은 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설폭사이드, N-메틸피롤리돈 또는 이들의 혼합물과 같은 극성 비양성자성 용매나 ε-카프롤락탐과 같은 양성자성 용매를 포함한다. 추가로, 본 용매 시스템은 잠재적 용매를 80중량%까지 함유할 수 있으며, 본 발명의 맥락에서 잠재적 용매는 설폰 중합체를 불량하게 용해시키거나 승온에서만 용해시키는 용매로서 이해된다. 용매로서 ε-카프롤락탐을 사용하는 경우, 예를 들면, γ-부티롤락톤, 프로필렌 카보네이트, 폴리알킬렌 글리콜이 사용될 수 있다. 이외에도, 상기 용매 시스템은 멤브레인 형성 중합체용 비용매, 예를 들면, 물, 글리세린, 중량 평균 분자량이 1,000달톤 미만인 저분자량 폴리에틸렌 글리콜 또는 저분자량 알콜(예: 에탄올 또는 이소프로판올)을 함유할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따르는 방법을 실현하고 본 발명에 따르는 멤브레인의 특징적인 구조를 형성하기 위해, 캐스팅 용액의 점도가 10Pa.s 이하, 보다 유리하게는 5Pa.s 이하로 설정된다면 유리하고, 이때 점도는 40℃에서 측정된다. 점도의 설정은 특히 본 발명에 따르는 방법에서 사용된 친수성 제2 중합체의 선정 및 이의 농도를 통해 이루어질 수 있다.
- [0031] 필름을 형성하기 위한 캐스팅 용액의 푸어링은, 예를 들면, 시트 형성 다이, 캐스팅 금형 또는 닥터 블레이드와 같은 통상적인 성형 기구에 의해 자체 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다. 캐스팅 용액의 푸어링은 온도 조절될 수 있는 캐리어에서 수행되며, 이때 역시 통상적인 캐리어가 사용될 수 있으며, 응고된 멤브레인을 추후 캐리어로부터 회수할 수 있다. 예를 들면, 코팅된 종이 또는 강철 테이프가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 온도 조절 가능한 캐리어는 온도 조절될 수 있는 가열 물, 즉 캐스팅 물이며, 여기에 필름을 푸어링한다.
- [0032] 본 발명에서는 반드시 캐리어의 온도가 캐스팅 용액의 성형 온도보다 더 높아야 한다. 이로써, 푸어링된 필름의 두께 방향으로 캐스팅 용액에서 점도 구배가 전개된다. 캐리어 온도 증가로 인해, 푸어링된 필름은 캐리어의 영역에서 보다 낮은 점도를 가지며, 이로써 보다 조악한 공극 구조가 추후 응고 매질과의 접촉 동안 형성된다. 캐리어 온도는 성형 온도보다 바람직하게는 15℃ 이상, 보다 바람직하게는 20℃ 이상 더 높다.
- [0033] 내부 분리층을 갖는 비대칭 구조를 형성시키기 위해, 캐리어 상에 배치된 필름은 소정 온도와 소정의 상대 습도가 설정되어 있는 기후 조절 영역을 통해 이동하는 것이 추가로 요구된다. 바람직하게는, 기후 조절 영역 내의 온도는 35 내지 55℃의 범위이고, 상대 습도는 바람직하게는 40 내지 75% 범위의 값으로 설정한다. 기후 조절 영역에서 필름의 보존 시간 뿐만 아니라 기후 조절 영역 속에 푸어링된 필름에 대한 공기의 범람 속도는, 비용 매로서 작용하는 공기 습도의 설정에 의해 사전 응고가 유도되고 최소 공극 크기를 갖는 분리층이 멤브레인 벽 내부에서 수득되도록 하여 측정한다. 이와 동시에, 기후 조절 영역에서의 조건은 분리층에서 공극의 크기에 영향을 미친다.
- [0034] 기후 조절 영역을 통과한 후, 캐리어 위에 배치된 필름을 응고 매질 속에 도입하고, 멤브레인 구조물을 형성하기 위한 응고가 개시된다. 바람직하게는, 응고 매질은 실온보다 높은 온도, 보다 바람직하게는 40℃를 초과하는 온도로 컨디셔닝된다. 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태에서, 응고 매질은 물 또는 수욕이다.
- [0035] 응고 매질 속에서, 필름은, 멤브레인 구조물이 이미 충분한 안정성을 갖고 캐리어, 즉 바람직하게는 캐스팅 롤러로부터 회수될 수 있는 정도로 멤브레인 구조물을 형성하도록 초기에 침전된다. 캐스팅 롤러로부터의 회수는 회수 장치에 의해, 예를 들면, 회수 롤러에 의해 이루어지며, 이때, 본 발명에 따르면, 회수 속도 v2는 캐리어의 속도 v1보다 높고, 멤브레인 구조물은 연신된다. 바람직하게는, 회수 장치의 속도 v2 대 캐리어의 속도 v1의 비가 1.05:1 내지 1.2:1의 범위이다. 이로써, 높은 표면 다공도는 캐리어와 대면하는 멤브레인 측에서 달성된다.

[0036] 회수 장치에 이어서, 응고가 후속 응고조에서 종결되고, 멤브레인이 안정화된다. 이들 응고조는 상술한 제1 응고조에 비해 온도가 높다. 상기 온도는 또한 응고조에서 응고조로 이동하면서 단계적으로 증가할 수도 있다. 응고조에서, 용매 시스템을 추출하는 동시에, 통상, 멤브레인 구조물로부터 친수성 제2 중합체의 일부를 추출하여, 응고조가 세척조와 추출조로서 동시에 기능한다. 이들 응고조 또는 세척조에서 응고 또는 세척 매질로서, 물이 바람직하게 사용된다.

[0037] 추출 후, 생성된 멤브레인은, 예를 들면, 드럼 건조기에 의해 건조되며, 건조된 멤브레인은 이후 권취된다. 멤브레인을 추출 및 건조하는 동안, 예를 들면, 표면 다공도 및 분리 특성과 같은 잘 정립된 멤브레인 특징을 설정하기 위해 역시 최소 연신이 유리하다.

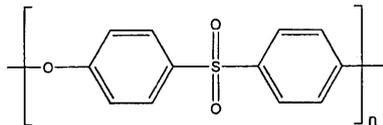
[0038] 본 발명에 따라, 상기 멤브레인은 방향족 설포 중합체 그룹으로부터의 소수성 제1 중합체를 기본으로 하고 추가로 친수성 제2 중합체를 함유한다. 본 발명의 맥락상 방향족 설포 중합체로서, 예를 들면, 폴리설포, 폴리에테르 설포, 폴리페닐렌 설포, 폴리아릴에테르 설포 또는 이들 중합체의 공중합체 또는 개질물, 또는 이들 중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 양태에서, 소수성 제1 중합체는 화학식 I 및 화학식 II의 반복 단위를 갖는 폴리설포 또는 폴리에테르 설포이다.

화학식 I



[0039]

화학식 II



[0040]

[0041] 보다 바람직하게는, 화학식 II의 폴리에테르 설포, 예를 들면, 폴리설포보다 소수성이 더 낮기 때문에 소수성 제1 중합체로 사용된다.

[0042] 장쇄 중합체들은, 소수성 제1 중합체와의 혼화성이 우수하고 그 자체가 친수성인 반복 중합체 단위를 갖는 친수성 제2 중합체로서 유리하게 사용된다. 평균 분자량 M_n 이 10,000달톤 초과인 이들 친수성 중합체가 바람직하다. 본 발명에 따르는 방법에서, 친수성 제2 중합체로서 사용되는 중합체들은 균질 방사 용액의 점도를 증가시키는 기능, 즉 증점제로서의 기능을 동시에 가지며, 이러한 이유로 이들 중합체는 종종 증점제라고도 한다. 이외에도, 이들 중합체는 또한 멤브레인 구조물을 형성하는 동안 공극 형성제 또는 핵 형성제로서 기능한다. 바람직하게는, 친수성 제2 중합체는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알콜, 폴리글리콜 모노에스테르, 폴리소르비테이트(예: 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올리에이트), 카복시메틸셀룰로오스, 또는 이들 중합체의 개질물 또는 공중합체이다. 폴리비닐피롤리돈이 특히 바람직하다. 추가의 바람직한 양태에서, 상기한 친수성 중합체들의 혼합물, 특히 분자량이 상이한 친수성 중합체들의 혼합물, 예를 들면, 분자량이 5배 이상 상이한 중합체들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따르는 멤브레인에서 친수성 제2 중합체의 농도는, 멤브레인의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 7중량%이다. 또한, 이들 중합체는, 필요한 경우, 멤브레인 내에서 화학적으로 개질되거나 물리적으로 개질될 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈은, 예를 들면, 고에너지 방사선에 의해 후속적으로 가교결합될 수 있으며, 이로써 수 불용성이 된다.

[0043] 본 발명에 따르는 멤브레인의 표면 특징을 개선시키기 위해, 멤브레인의 안정성, 색상, 흡착력 또는 흡수력에 영향을 미치는 첨가제가 사용될 수 있다. 멤브레인의 변화를 조절하는, 예를 들면, 멤브레인에 음이온성 또는 양이온성 특징을 부여하는 첨가제가 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따르는 멤브레인은, 친수성 제2 중합체와는 상이한 친수성 개질된 방향족 설포 중합체인, 친수성 제3 중합체를 추가로 함유한다. 이러한 중합체의 존재로 인해, 멤브레인의 투과성 뿐만 아니라 이의 흡착 특성은 특히 바람직한 영향을 받고, 상기 멤브레인은 영구적 친수성을 가지며, 이는 무엇보다도 상기 멤브레인이 반복적으로 스팀 멸균될 수 있으며 이의 친수성이, 예를 들면, 30회의 멸균 주기를 거친 후에도 실질적으로 불변한 상태를 유지한다는 사실로 인해 명백

하다. 특히 바람직한 양태에서, 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체는 본 발명에 따르는 멤브레인에서, 멤브레인의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 50중량%의 농도로 존재하고, 이때 중합체의 함은 100%이다. 이로써, 본 발명에 따르는 바람직한 멤브레인의 제조방법에서, 상기 중합체 성분은 친수성 제2 중합체와 상이한 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체인 친수성 제3 중합체를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 상기 캐스팅 용액은, 캐스팅 용액의 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 20중량%의 농도에서 균질하게 용해되는 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체를 함유한다.

[0044] 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체는 친수성 관능기가 설폰 중합체에 공유결합된 유형일 수 있다. 이는 또한 친수성 세그먼트를 함유하는 설폰 중합체를 기재로 하는 공중합체, 예를 들면, 설폰 중합체와, 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌 글리콜과 같은 친수성 중합체로부터 제조된 공중합체일 수 있다. 혼화성으로 인해, 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체가 소수성 제1 방향족 설폰 중합체를 기재로 하는 경우, 즉 멤브레인 구조물이 소수성 제1 방향족 설폰 중합체와 이러한 중합체의 친수성 개질물의 혼합물을 함유하는 경우 특히 유리하다. 친수성 개질된 방향족 설폰 중합체가 설폰화 설폰 중합체인 경우 매우 우수한 결과가 달성되며, 이로써 상기 설폰화 설폰 중합체는 바람직하게는 설폰화도가 3 내지 10%이다. 폴리에테르설폰과 설폰화 폴리에테르설폰의 혼합물을 함유하는 본 발명에 따르는 멤브레인은 물 및 단백질에 대한 투과성이 높을 뿐만 아니라, 예를 들면, 단백질의 흡착 경향이 낮기 때문에 오염 경향도 낮다.

[0045] 비단 특정 구조 및 표면 특징 때문만이 아니라, 본 발명에 따르는 멤브레인은 투과성이 높고 이로 인해 물에 대한 멤브레인 투과 유동도 높음을 특징으로 한다. 본 발명에 따르는 멤브레인은 바람직하게는 멤브레인 투과 유동 TMF가 $10,000 \ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이상이고, 이때 최대 분리 공극의 직경 d_{max} 에서의 멤브레인 투과 유동은 수학적 식 1을 만족시키며, 이는 분리층에서의 공극 크기에 대한 멤브레인 투과 유동의 의존성을 반영한다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 멤브레인 투과 유동은 수학적 식 2를 만족시킨다.

수학적 식 1

[0046] $TMF \geq 85,000 \cdot d_{max}^2$

수학적 식 2

[0047] $TMF \geq 105,000 \cdot d_{max}^2$

[0048] 위의 수학적 식 1 및 2에서,

[0049] d_{max} 는 최대 분리 공극의 직경 [μm]이고 분리층에서의 최대 공극의 직경을 나타낸다.

[0050] 최대 분리 공극의 직경은 기포점 방법(bubble point method; ASTM nos. 128-61 및 F 316-86)에 의해 측정되며, 예를 들면, DE-A-36 17 724에 기술한 방법으로 측정하는 것이 적합하다. 이로부터, d_{max} 는 수학적 식 3에 따르는 기포점과 관련된 기체 공간압 P_B 로부터 수득된다.

수학적 식 3

[0051] $d_{max} = \sigma_B / P_B$

[0052] 위의 수학적 식 3에서,

[0053] σ_B 는 측정에 사용되는 습윤 액체에 주로 의존하는 상수이다.

[0054] 물의 경우, σ_B 는 25°C에서 $2.07 \mu m \cdot bar$ 이다. 보다 바람직한 양태에서, 본 발명에 따르는 멤브레인의 멤브레인 투과 유동은 $15,000 \ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이상이다.

[0055] 놀랍게도, 본 발명에 따르는 멤브레인은 단백질 수용액에 대한 투과성이 우수하다. 바람직하게는, 본 발명에 따르는 멤브레인은 소 혈청 알부민(BSA) 수용액의 여과물 유량이 $750 \ell / h \cdot m^2$ 이상이고, 이때 여과물 유량이, 0.4bar의 멤브레인 투과압에서, BSA 농도가 2g/l이고 pH 값이 5인 BSA 수용액의 여과를 개시한 지 15분 후에 측정된다. 보다 바람직하게는, BSA 수용액의 여과물 유량은 $1,000 \ell / h \cdot m^2$ 이상이고, 본 발명에 따르는 우수한

멤브레인은 BSA 수용액의 여과물 유량이 $2,000 \ell/h \cdot m^2$ 이상이다.

- [0056] 단백질 수용액에 대한 높은 여과물 유량과는 별도로, 본 발명에 따르는 멤브레인은, 이러한 유형의 단백질 용액에 대한 여과물 유량이 여과 기간에 걸쳐서 높은 안정성을 가짐을, 즉 여과물 유량이 여과 기간 동안 비교적 낮은 정도로만 감소함을 특징으로 한다. 바람직한 멤브레인은 잔여 여과물 유량이 35% 이상이고, 이때 잔여 여과물 유량은 0.4bar의 멤브레인 투과압에서 BSA 농도가 2g/l이고 pH 값이 5인 BSA 수용액의 여과를 개시한 지 5분 후의 여과물 유량에 대한 120분 후의 여과물 유량의 비로서 정의된다. 보다 바람직하게는, 본 발명에 따르는 멤브레인의 잔여 여과물 유량은 45% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상이다. 단백질 용액의 여과시 이러한 바람직한 유량 특성을 갖는 멤브레인은 선행 기술에서 공지되어 있지 않다. 특히, 분리층에서 비교적 작은 공극을 갖는 본 발명에 따르는 멤브레인, 즉 바람직하게는 공칭 공극이 $0.2\mu m$ 인 멤브레인의 경우, 언급된 BSA 용액에 대한 유량 특성을 이미 갖는 것으로 밝혀졌다. 이때, 공칭 공극은 특정 미생물에 관하여 멤브레인의 보유 특성을 통해 한정된다. 예를 들면, 공칭 공극 크기가 $0.2\mu m$ 인 멤브레인은 브레분디모나스 디미누타 (*Brevundimonas diminuta*)속의 박테리아는 보유하고, 공칭 공극이 $0.45\mu m$ 인 멤브레인은 세라티아 마르세센스 (*Serratia marcescens*)속 박테리아 등을 보유한다. 기타 통상적인 공칭 공극 크기는 $0.1\mu m$, $0.6\mu m$ 및 $1.2\mu m$ 이다. 공칭 공극 크기의 시험 또는 측정 방법은 문헌에 기재되어 있다[참조예: HIMA Regulation, No. 3, Vol. 4, 1982(Health Industry Manufacturers Association)].
- [0057] 편평한 시트 형태인 본 발명에 따르는 멤브레인, 즉 본 발명에 따르는 편평한 멤브레인은 특히 미세여과용으로 적합하다. 이러한 유형의 멤브레인은 일반적으로 최대 분리 공극의 직경이 0.01 내지 $10\mu m$, 바람직하게는 0.1 내지 $5\mu m$, 보다 바람직하게는 0.2 내지 $2\mu m$ 이다. 바람직하게는, 본 발명에 따르는 편평한 멤브레인은 두께가 10 내지 $300\mu m$, 보다 바람직하게는 30 내지 $150\mu m$ 이다.
- [0058] 본 발명은 이제 실시예 및 도면에 의해 보다 상세하게 기술될 것이며, 본 발명의 범위가 실시예에 의해 제한되지는 않는다.

실시예

- [0071] 실시예에서, 멤브레인을 특성화하기 위한 다음 방법이 적용된다:
- [0072] 용적 다공도의 측정
- [0073] 조사되는 멤브레인 약 $15cm^2$ 의 샘플 4개를 계량하여 공급하고 약 50ml의 물 속에서 16시간 동안 유지시킨다. 이어서, 샘플들을 물로부터 회수하고, 과량의 물을 흡입지에 의해 제거한다. 이와 같은 방식으로 전처리된 샘플들을 계량하여 습윤 중량을 측정한다. 다음, 16시간 동안 $50^\circ C$ 에서 건조시켰다. 냉각시킨 후, 건조된 샘플들의 중량(건조 중량)을 측정하였다.
- [0074] 용적 다공도는, 물의 밀도와 멤브레인 구조물을 형성하는 중합체(소수성 제1 중합체)의 밀도를 사용하여, 샘플의 건조 중량의 평균치에 대한 수분 흡수치(습윤 중량에서 건조 중량을 뺀 값)의 평균으로부터 측정한다.
- [0075] 멤브레인 투과 유동(물 투과성):
- [0076] 시험될 멤브레인으로부터, 직경이 15cm인 원판형 멤브레인 샘플들을 절단하고, 원주에서 유체 기밀인 적합한 시료 홀더에 클램핑하여, 자유 측정 영역 $43.20cm^3$ 을 수득한다. 시료 홀더는 가압하에 물이 통과할 수 있는 하우징에 배치한다. 이어서, 0.4 내지 1.0bar 범위의 소정 압력에서 $25^\circ C$ 로 유지되는 탈이온수를, 멤브레인 분리층이 배치된 측으로부터 클램핑된 멤브레인 샘플을 통과시킨다. 60초의 측정 기간 동안, 멤브레인 샘플을 통과한 수분 용적을 비중계 또는 용량계로 측정한다.
- [0077] 멤브레인 투과 유동 TMF는 수확식 4로부터 측정된다.

수학식 4

$$TMF \left[\frac{l}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] = \frac{V_w}{\Delta t \cdot A_M \cdot \Delta p} \cdot 600$$

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

위의 수학식 4에서,

V_w 는 측정 기간 동안 멤브레인 샘플을 통과한 수분 용적[ml]이고,

Δt 는 측정 기간[min]이고,

A_M 는 통과된 멤브레인 샘플의 면적($43.20cm^2$)이고,

Δp 는 측정 동안 설정된 압력[bar]이다.

오물 로딩 성능의 측정

오물 로딩 성능은, 가용성 인스턴트 커피 분말을 기재로 하는 시험 매질에 의해 멤브레인이 액체 투과되는 동안 멤브레인의 공극 차단 거동을 통해 측정한다.

시험 매질로서, 탈이온수 5ℓ 중의 200mg의 가용성 인스턴트 커피 분말의 용액을 교반기가 구비된 가압 용기 속에서 제조하고, 측정하는 동안 교반기에 의해 균질하게 유지시킨다. 조사될 멤브레인으로부터 절단된, 직경이 50mm인 멤브레인 샘플을 필터 홀더에 클램핑하여, 시험하는 동안 시험 매질이 분리층과 대면하지 않는 측, 즉 유입 유동측임을 나타내는 보다 개방형인 공극측에 대해 유동한다. 유효 필터 면적은 $9.6cm^2$ 이다. 시험 매질은 0.4bar의 일정한 압력에서 가압 용기로부터 멤브레인을 통해 10분 동안 공급된다. 통과하는 시험 매질의 용적을 시간 경과에 따라 데이터로부터 기록하고, 시험 매질의 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM} 는 시간 경과에 따라 물이 멤브레인을 투과하는 속도를 측정하는 방법과 유사하게 측정한다. 시간 경과에 따른 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM} 의 변화로부터, 즉 측정 개시점에서의 TMF_{PM} 에 대한 10분 동안 측정된 후의 TMF_{PM} 의 비로부터, 멤브레인의 공극 차단 거동이 설명될 수 있으며, 이로써 오물 로딩 성능도 설명될 수 있다. 이로써, 시간 경과에 따른 시험 매질의 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM} 이 단지 약간만 변한다면 멤브레인은 높은 오물 로딩 성능을 나타내며, 이는 멤브레인이 현저하게 차단되지 않는다는 사실에 기인할 수 있다.

소 혈청 알부민(BSA) 수용액의 여과물 유량의 측정

BSA 수용액의 여과물 유량은 재순환 공급 스트림이 제공되는 횡류 실험용 장치를 사용하여 측정한다. 조사될 멤브레인으로부터, 각각 약 $5.3cm^2$ 의 샘플 2개를 병행해서 시험한다. 우선, 멤브레인 샘플들을 포스페이트 완충 용액(pH 5, 67mM) 속에서 평형을 이루게 한 다음, 시험 셀에 둔다. 초기에, 포스페이트 완충 용액의 유량은 0.4bar에서 60분 동안 또는 안정한 값이 얻어질 때까지 측정한다. 이후, 공급 스트림용 저장소에 BSA 용액(2g/l, 포스페이트 완충액 중, pH 5)을 충전하고, 멤브레인 샘플을 통과하는 여과물 유량 $J_{MF} [l / (h \cdot m^2)]$ 을 0.4bar에서 120분 동안 지속적으로 측정한다.

실시예 1:

가열 가능한 비등기에서, 40℃로 컨디셔닝된, γ -부티로락톤 75중량% 및 ϵ -카프로락탐 25중량%의 혼합물 55.31kg을 제공하고, 교반하면서, 설폰화도가 5%인 설폰화 폴리에테르설폰(SPES) 1.05kg을 1시간 내에 용해시켰다. 이어서, 폴리에테르설폰(PES, Ultrason E6020, 제조원: BASF) 13.95kg을 교반하면서 스프링클시키고 4시간에 걸쳐서 용해시켰다. 이후, 폴리비닐피롤리돈(PVP, K30, 제조원: ISP) 11.25kg을 미세하게 분산시키고, 교반한 다음, 균질화시켰다. 진공을 생성시키고 질소를 인가함으로써 비등기로부터 대부분의 산소를 제거하였다.

이어서, 비등기를 95℃로 가열시키고, 균질 용액을 집중적으로 교반하면서 8시간에 걸쳐서 제조하였다. 상기 용액을 80℃로 냉각시킨 후, 18.44kg의 폴리에틸렌 글리콜 PEG 200을 서서히 첨가하고 집중적으로 교반하면서 3 시간 동안 균질화시켰다. 이후, 상기 캐스팅 용액을 40℃로 냉각시키고, 진공에 의해 탈기시켰다. 생성된 균질 용액의 점도는 40℃에서 3.6Pa.s이었다.

[0091] 가공된 캐스팅 용액을, 62℃로 컨디셔닝된 금속 캐스팅 롤러 상에 40℃로 컨디셔닝된 캐스팅 금형에 의해 푸어링하여, 두께가 약 160 μ m인 필름을 형성하였다. 캐스팅 롤러 상에 배치된 필름을 기후 조절 영역을 통해 이동시키고, 이를 약 11초 동안 44℃ 기후 및 48% 상대 습도에 노출시킨 다음, 62℃로 컨디셔닝된 수 응고조 속에 도입하였다. 멤브레인 구조를 형성시키기 위한 보존 시간 11초가 지난 후, 캐스팅 롤러 속도에 비해 9% 증가된 속도로 회수 롤러에 의해 필름을 회수하고, 이로써 필름 또는 멤브레인 구조를 연신시켜 표면 공극을 개방하였다. 후속 세척조에서, 멤브레인을 90℃로 단계적으로 가온시키면서 수중에 고정시키고, 보다 높은 비율의 PVP와 함께 용매를 추출하였다. 멤브레인의 건조는 드럼 건조기에 의해 수행하였다. 세척 구역 및 건조 구역 내에서, 추가로 속도가 약 5% 증가하였다.

[0092] 이와 같이 제조된 멤브레인은 영구적으로 친수성이고, 자발적으로 물에 습윤 가능하고, 기포점 방법에 의해 측정된 최대 분리 공극이 0.48 μ m이고 공칭 공극이 0.2 μ m이다. 멤브레인 투과 유동은 약 27,000 $\ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이고, 다공성이 83용적이다. BSA 수용액에 대한 여과물 유량은, 여과를 개시한 지 15분 후에 7,400 $\ell / h \cdot m^2$ 인 것으로 측정된다. 5분 후와 120분 후 BSA 수용액의 여과물 유량은 각각 8,200 $\ell / h \cdot m^2$ 및 4,500 $\ell / h \cdot m^2$ 이므로, 잔여 여과물 유량은 55%이다. 상기 멤브레인은 오물 로딩 성능이 높다. 시험에서, 사용된 시험 매질에 대한 시간 경과에 따라 비교적 일정한 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM} 을 나타내었으며, 10분 후 TMF_{PM} 은 단지 20%만 감소되었다.

[0093] 본 실시예의 멤브레인은 멤브레인의 횡단면을 가로질러 내부 분리층을 갖는 구조이며, 이때 내부 분리층은 제조 동안 공기를 향해 초기에 대면하는 측인 멤브레인 측면으로부터 약 10 μ m의 거리에서 멤브레인 벽 내부에 최소 공극 크기를 갖는 층이다(도 1, 도 2). 도 1에 도시된 SEM 이미지에 따르면, 공극 크기가 비대칭 영역에서 롤러측에 대해 최소 공극 크기를 갖는 층으로부터의 방향에서 초기에 증가하고, 필수적으로 등방성 영역에서 벽 두께의 약 1/4의 영역에 걸쳐 실질적으로 불변한 상태를 유지한다. 인접하는 멤브레인 표면에 도달하기 직전, 공극 크기는 롤러 표면을 향해 감소한다. 멤브레인의 롤러측(도 3) 뿐만 아니라 공기측(도 4)도 개방형 공극 구조를 갖는다. 멤브레인의 롤러측에서 공극의 평균 공극 크기는 5 μ m보다 훨씬 크다.

[0094] 실시예 2:

[0095] 기후 조절 영역에서 온도를 44℃로 설정하고 상대습도를 62%로 설정하는 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 과정으로 수행하였다.

[0096] 이와 같이 수득된 멤브레인은 기포점 방법에 의해 측정된 최대 분리 공극이 0.65 μ m이고, 공칭 공극이 0.45 μ m이었다. 멤브레인 투과 유동은 약 54,000 $\ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이고, BSA 용액에 대한 투과성이 높은 동시에, 시간 경과에 따른 투과성 감소도 적다. 상기 멤브레인은 오물 로딩 성능도 높다. 시간 경과에 따른 시험에서, 비교적 일정한 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM} 을 나타내었으며, 10분 후 TMF_{PM} 은 초기치의 약 75% 정도로만 감소되었다.

[0097] 마찬가지로, 본 실시예의 멤브레인은 멤브레인의 횡단면을 가로질러 내부 분리층을 갖는 본 발명에 따르는 구조를 갖는다(도 5). 최소 공극 크기를 갖는 층으로부터 멤브레인 제조 동안 캐스팅 롤러와 대면하는 멤브레인측을 향하는, 즉 비대칭 영역에서 롤러측을 향하는 방향에서 공극 크기가 초기에 증가하고, 벽 두께의 약 1/3의 영역에 걸쳐 실질적으로 불변한 상태를 유지한다. 인접하는 멤브레인 표면에 도달하기 직전, 공극 크기는 롤러 표면을 향해 감소한다. 최소 공극 크기를 갖는 층, 즉 분리층은 인접한 표면으로부터, 즉 상기 멤브레인의 공기측으로부터 약 10 내지 15 μ m의 거리에서 멤브레인 벽 내부에 배치된다(도 6). 멤브레인의 롤러측(도 7) 뿐만 아니라 공기측(도 8)도 개방형 공극 구조를 갖는다.

[0098] 실시예 3:

[0099] 실시예 1에서와 동일한 과정으로 수행하였다. 실시예 1에서와는 달리, 캐스팅 롤러 및 응고조는 온도를 70℃로

설정하였다. 기후 조절 영역에서, 온도는 44℃이고 상대 습도는 69%로 유지했다. 응고조에서의 회수 롤러의 속도는 캐스팅 롤러 속도에 비해 10%까지 증가하였다.

[0100] 이와 같이 수득된 멤브레인은 기포점 방법에 의해 측정된 최대 분리 공극이 0.87 μm 이고, 공칭 공극이 0.60 μm 이었다. 멤브레인 투과 속도는 약 102,000 $\ell / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 이고, BSA 용액에 대한 투과성이 높은 동시에, 시간 경과에 따른 투과성 감소도 적다. 상기 멤브레인은 오물 로딩 성능도 높다. 시험에서, 사용된 시험 매질에 대해 시간 경과에 따라 비교적 일정한 멤브레인 투과 유동 TMF_{PM} 을 나타내었으며, TMF_{PM} 은 1시간 후에도 여전히 높은 수치를 유지하였다.

[0101] 상기 멤브레인의 구조는 도 9 내지 도 12에 도시된 SEM 이미지로부터 명백하다. 이에 따라, 본 실시예의 멤브레인은 멤브레인의 횡단면을 가로질러 내부 분리층을 갖는 본 발명에 따르는 일체형 비대칭 공극 구조를 갖는다(도 9). 유사하게는, 상기 멤브레인에 대해, 분리층으로부터 롤러측을 향한 방향에서 공극 크기가 초기에 증가하다가 대략 벽의 중심 부근에서부터는 실질적으로 일정하게 유지되다가 최종적으로 상기 멤브레인의 롤러측을 향해 갈수록 감소된다. 최소 공극 크기를 갖는 층, 즉 분리층은 인접한 표면으로부터, 즉 상기 멤브레인의 공기층으로부터 약 15 μm 의 거리에서 멤브레인 벽 내부에 배치된다(도 10). 롤러측(도 11)은 표면에 큰 공극을 갖는 개방형 공극 구조이다. 상기 멤브레인의 공기층(도 12) 역시 보다 균일한 크기의 공극들을 갖는 개방형 공극 구조를 나타낸다.

[0102] 실시예 4:

[0103] 가열 가능한 비등기에서, 40℃로 컨디셔닝된, γ -부티로락톤 75중량% 및 ϵ -카프로락탐 25중량%의 혼합물 55.31kg을 제공하고, 교반하면서, 폴리에테르설폰(PES, Ultrason E6020, 제조원: BASF) 15kg을 교반하면서 스프링클시키고 4시간에 걸쳐서 용해시켰다. 이후, 폴리비닐피롤리돈(PVP, K30, 제조원: ISP) 11.25kg을 미세하게 분산시키고, 교반한 다음, 균질화시켰다. 진공을 생성시키고 질소를 인가함으로써 비등기로부터 대부분의 산소를 제거하였다. 이어서, 비등기를 95℃로 가열시키고, 균질 용액을 집중적으로 교반하면서 8시간에 걸쳐서 제조하였다. 상기 용액을 80℃로 냉각시킨 후, 18.44kg의 폴리에틸렌 글리콜 PEG 200을 서서히 첨가하고 집중적으로 교반하면서 3시간 동안 균질화시켰다. 이후, 상기 캐스팅 용액을 40℃로 냉각시키고, 진공에 의해 탈기시켰다.

[0104] 가공된 캐스팅 용액을, 66℃로 컨디셔닝된 금속 캐스팅 롤러 상에 30℃로 컨디셔닝된 캐스팅 금형에 의해 푸어링하여, 두께가 약 160 μm 인 필름을 형성하였다. 캐스팅 롤러 상에 배치된 필름을 기후 조절 영역을 통해 이동시키고, 이를 약 11초 동안 42℃ 기후 및 51% 상대 습도에 노출시킨 다음, 66℃로 컨디셔닝된 응고조 속에 도입하였다. 멤브레인 구조를 형성시킨 후, 캐스팅 롤러 속도에 비해 6% 증가된 속도로 회수 롤러에 의해 필름을 회수하고, 이로써 필름 또는 멤브레인 구조를 연신시켜 표면 공극을 개방하였다. 후속 세척조에서, 멤브레인을 90℃로 단계적으로 가온시키면서 수중에 고정시키고, 보다 높은 비율의 PVP와 함께 용매를 추출하였다. 멤브레인의 건조는 드럼 건조기에 의해 약 60 내지 80℃에서 수행하였다. 세척 구역 및 건조 구역 내에서, 추가로 속도가 약 9% 증가하였다.

[0105] 이와 같이 제조된 멤브레인은 기포점 방법에 의해 측정된 최대 분리 공극이 0.47 μm 이다. 공칭 공극 크기는 0.20 μm 이다. 상기 멤브레인의 투과 유동은 약 27,400 $\ell / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 이다.

[0106] SEM 이미지로부터 명백한 바와 같이, 실시예의 멤브레인은 벽 내부에 배치된 분리층을 갖는 비대칭 공극 구조를 갖는다. 상기 구조는 멤브레인의 제조 동안 분리층으로부터 캐스팅 롤러와 대면하는 표면(롤러측)을 향하는 방향으로 전개되어, 명백한 조악한 다공성 구조물을 제공하였다. 상기 표면에 바로 인접해서, 상기 다공성 구조물은 다시 다소 촘촘해지고, 이로써 표면층 뿐만 아니라 그 아래의 조악한 다공성 층의 우수한 기계적 안정성이 보장된다. 상기 구조물은 다른 표면(공기측)을 향해서도 조악한 다공성이 되지만, 롤러측을 향해서에 비해 그 정도가 훨씬 낮다.

[0107] 실시예 5:

[0108] 가열 가능한 비등기에서, 40℃로 컨디셔닝된, γ -부티로락톤 46.45kg 및 ϵ -카프로락탐 15.49kg을 제공하고, 교반하면서, 설폰화도가 5%인 설폰화 폴리에테르설폰(SPES) 1.05kg을 초기에 용해시킨 다음, 폴리에테르설폰(PES,

Ultrason E6020, 제조원: BASF) 13.95kg을 교반하면서 스프링클시키고 4시간에 걸쳐서 용해시켰다. 이후, 고분자량 PVP-K90(제조원: ISP) 3.5kg을 미세하게 분산시키고, 교반한 다음, 균질화시켰다. 진공을 생성시키고 질소를 인가함으로써 비등기로부터 대부분의 산소를 제거하였다. 이어서, 비등기를 95℃로 가열시키고, 균질 용액을 집중적으로 교반하면서 8시간에 걸쳐서 제조하였다. 상기 용액을 80℃로 냉각시킨 후, 19.56kg의 폴리에틸렌 글리콜 PEG 200을 서서히 첨가하고 집중적으로 교반하면서 3시간 동안 균질화시켰다. 최종적으로, 상기 캐스팅 용액을 40℃로 냉각시키고, 진공에 의해 탈기시켰다.

[0109] 완성된 캐스팅 용액을, 66℃로 컨디셔닝된 금속 캐스팅 롤러 상에 30℃로 컨디셔닝된 캐스팅 금형에 의해 3.0m/분의 속도로 푸어팅하여, 두께가 약 160 μ m인 필름을 형성하였다. 캐스팅 롤러 상에 배치된 필름을 기후 조절 영역을 통해 이동시키고, 이를 약 11초 동안 41℃ 기후 및 47% 상대 습도에 노출시킨 다음, 66℃로 컨디셔닝된 응고조 속에 도입하였다. 멤브레인 구조를 형성시킨 후, 캐스팅 롤러 속도에 비해 6% 증가된 속도로 회수 롤러에 의해 필름을 회수하고, 이로써 필름 또는 멤브레인 구조를 연신시켜 표면 공극을 개방하였다. 후속 세척조에서, 멤브레인을 90℃로 단계적으로 가온시키면서 수중에 고정시키고, 보다 높은 비율의 PVP와 함께 용매를 추출하였다. 멤브레인의 건조는 드럼 건조기에 의해 약 60 내지 80℃에서 수행하였다. 세척 구역 및 건조 구역 내에서, 추가로 속도가 약 9% 증가하였다.

[0110] 이와 같이 제조된 멤브레인은 기포점 방법에 의해 측정된 최대 분리 공극이 0.55 μ m이다. 상기 멤브레인의 투과 유동은 약 45,000 $\ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이고, BSA 용액에 대한 투과성이 높다.

[0111] 실시예 6:

[0112] 가열 가능한 비등기에서, N-메틸피롤리돈(NMP) 22.645kg을 40℃에서 제공하고, 교반하면서, 폴리에테르설폰(PES, Ultrason E6020, 제조원: BSF) 7.5kg을 초기에 미세하게 분산시킨 다음, 고분자량 PVP-K90(제조원: ISP) 2.063kg을 미세하게 분산시키고, 교반한 다음, 균질화시켰다. 진공을 생성시키고 질소를 인가함으로써 비등기로부터 대부분의 산소를 제거하였다. 이어서, 비등기를 90℃로 가열시키고, 균질 용액을 집중적으로 교반하면서 6시간에 걸쳐서 제조하였다. 상기 용액을 60℃로 냉각시킨 후, 1.618kg의 물과 16.175kg의 폴리에틸렌 글리콜 PEG 200을 서서히 첨가하고 집중적으로 교반하면서 3시간 동안 균질화시켰다. 최종적으로, 상기 캐스팅 용액을 40℃로 냉각시키고, 진공에 의해 탈기시켰다.

[0113] 완성된 캐스팅 용액을, 60℃로 컨디셔닝된 금속 캐스팅 롤러 상에 40℃로 컨디셔닝된 캐스팅 금형에 의해 6.0m/분의 생성 속도로 푸어팅하여, 두께가 약 160 μ m인 필름을 형성하였다. 캐스팅 롤러 상에 배치된 필름을 기후 조절 영역을 통해 이동시키고, 이를 약 11초 동안 43℃ 기후 및 57% 상대 습도에 노출시킨 다음, 60℃로 컨디셔닝된 응고조 속에 도입하였다. 후속 세척조에서, 멤브레인을 90℃로 단계적으로 가온시키면서 수중에 고정시키고, 보다 높은 비율의 PVP와 함께 용매를 추출하였다. 멤브레인의 건조는 드럼 건조기에 의해 약 60 내지 80℃에서 수행하였다. 세척 구역 및 건조 구역 내에서, 추가로 속도가 약 25% 증가하였다.

[0114] 이와 같이 제조된 멤브레인은 기포점 방법에 의해 측정된 최대 분리 공극이 0.56 μ m이다. 상기 멤브레인의 투과 유동은 약 36,000 $\ell / (m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이었다.

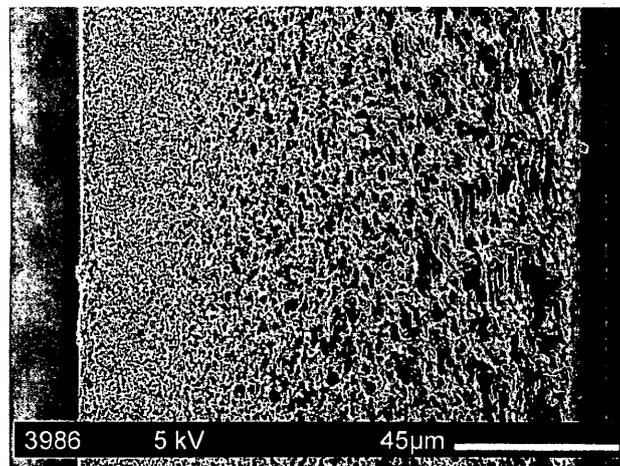
도면의 간단한 설명

- [0059] 도 1은 실시예 1에 따르는 멤브레인의 횡단면을 600배 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
- [0060] 도 2는, 제조되는 동안 최소 공극 크기의 층을 갖는 캐스팅 롤러와 대면하는(롤러측) 멤브레인측 영역에서, 실시예 1에 따르는 멤브레인의 표면을 2700배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0061] 도 3은, 제조되는 동안 캐스팅 롤러와 대면하는(롤러측), 실시예 1에 따르는 멤브레인의 표면을 500배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0062] 도 4는, 제조되는 동안 캐스팅 롤러와 대면하지 않는(공기측), 실시예 1에 따르는 멤브레인의 표면을 2000배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0063] 도 5는 실시예 2에 따르는 멤브레인의 횡단면을 600배 확대한 SEM 이미지이다.

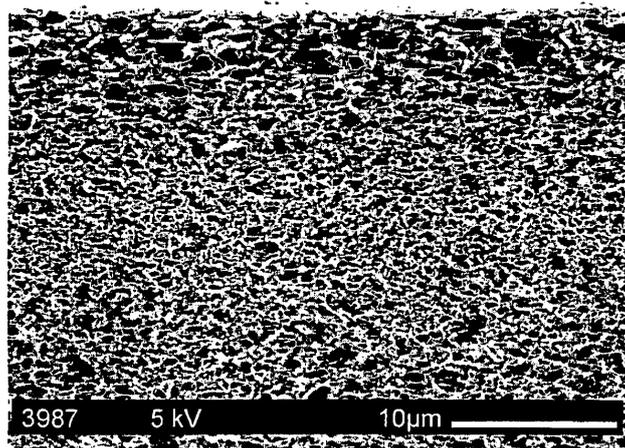
- [0064] 도 6은, 제조되는 동안 최소 공극 크기의 층을 갖는 캐스팅 롤러와 대면하는(롤러측) 멤브레인측의 영역에서, 실시예 2에 따르는 멤브레인의 표면을 2700배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0065] 도 7은, 제조되는 동안 캐스팅 롤러와 대면하는(롤러측), 실시예 2에 따르는 멤브레인의 표면을 500배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0066] 도 8은, 제조되는 동안 캐스팅 롤러와 대면하지 않는(공기측), 실시예 2에 따르는 멤브레인의 표면을 2000배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0067] 도 9는 실시예 3에 따르는 멤브레인의 횡단면을 600배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0068] 도 10은, 제조되는 동안 최소 공극 크기의 층을 갖는 캐스팅 롤러와 대면하는(롤러측) 멤브레인측의 영역에서, 실시예 3에 따르는 멤브레인의 표면을 2700배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0069] 도 11은, 제조되는 동안 캐스팅 롤러와 대면하는(롤러측), 실시예 3에 따르는 멤브레인의 표면을 500배 확대한 SEM 이미지이다.
- [0070] 도 12는, 제조되는 동안 캐스팅 롤러와 대면하지 않는(공기측), 실시예 3에 따르는 멤브레인의 표면을 2000배 확대한 SEM 이미지이다.

도면

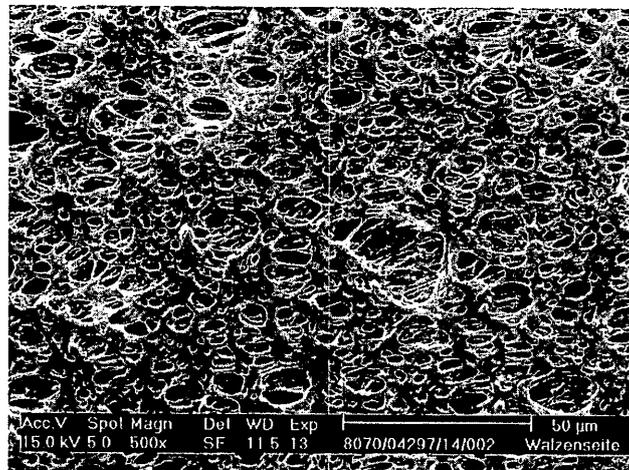
도면1



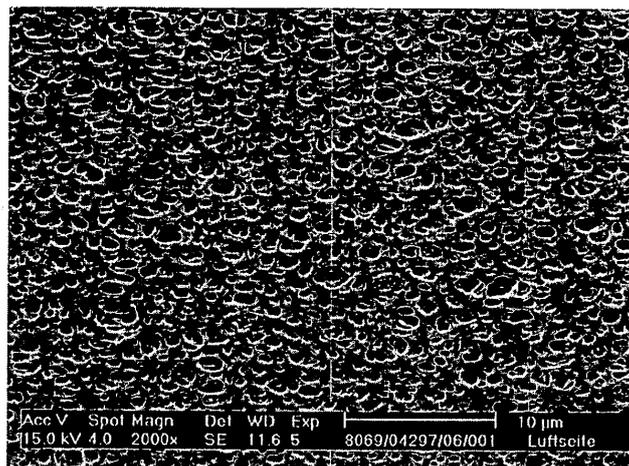
도면2



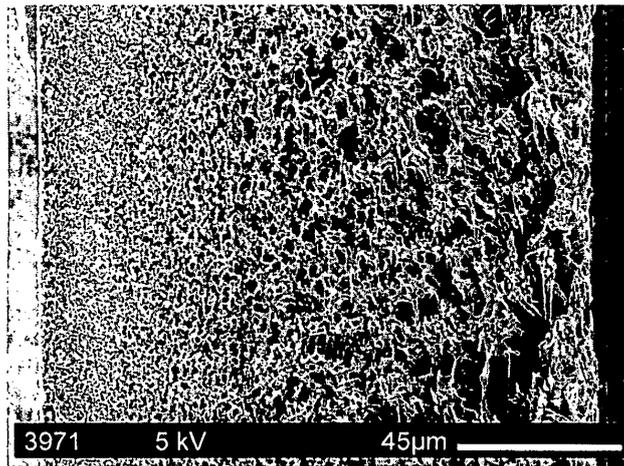
도면3



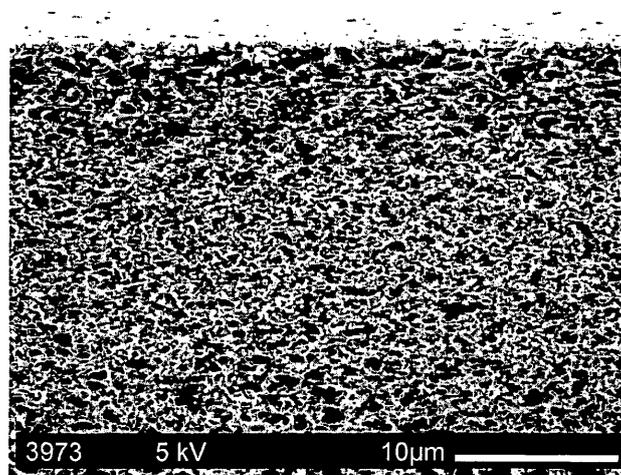
도면4



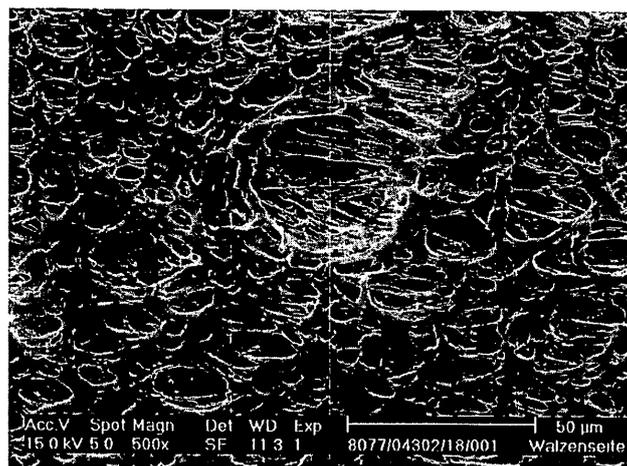
도면5



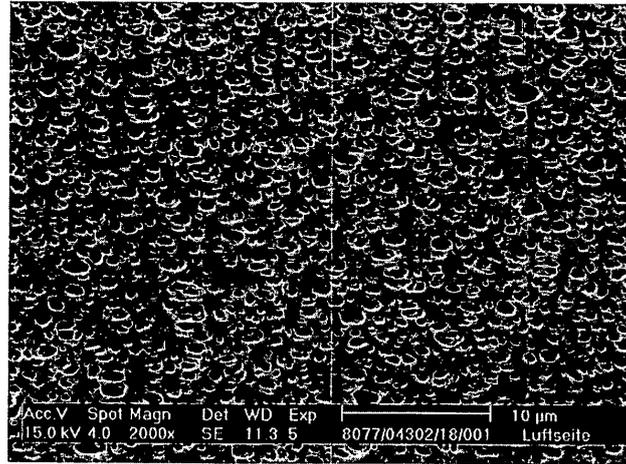
도면6



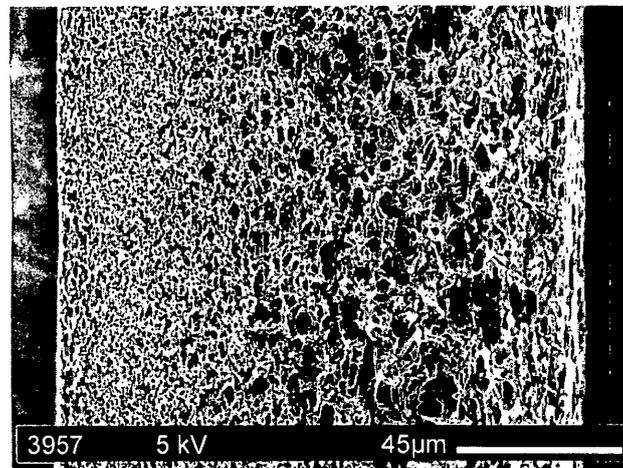
도면7



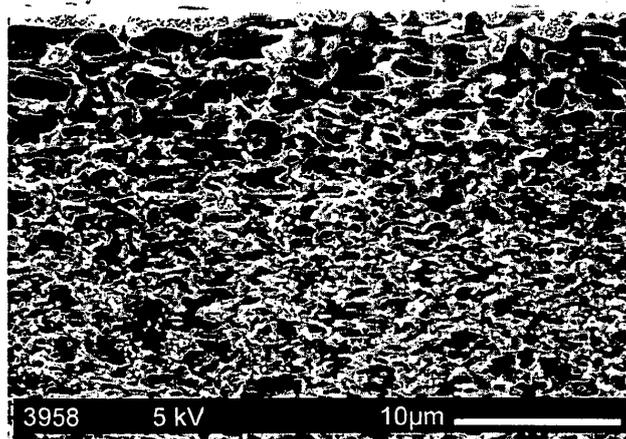
도면8



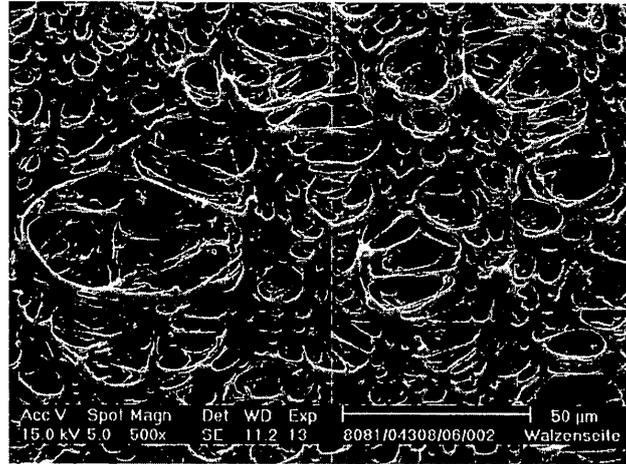
도면9



도면10



도면11



도면12

