



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년10월08일  
(11) 등록번호 10-1185424  
(24) 등록일자 2012년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
    *B01D 69/08* (2006.01) *D01D 5/24* (2006.01)  
    *D01F 1/08* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0134597  
(22) 출원일자 2011년12월14일  
    심사청구일자 2011년12월14일  
(30) 우선권주장  
    1020110039181 2011년04월26일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
    KR100910844 B1  
    US4061821 B  
    US20050051479 A1

(73) 특허권자  
    **제일모직주식회사**  
    경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)  
(72) 발명자  
    **서창민**  
    경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직  
    **이경모**  
    경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직  
(74) 대리인  
    **특허법인아주양현**

전체 청구항 수 : 총 14 항

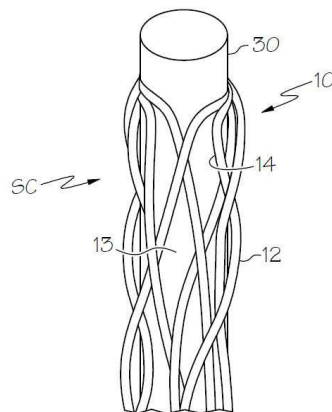
심사관 : 오정아

**(54) 발명의 명칭 모노필라멘트가 보강된 중공사 멤브레인 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

종래 기술의 멀티필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인에서의 모우나 보풀로 인한 손상 문제를 해결하기 위하여 본 발명에서는 모노필라멘트를 이용하여 나선형으로 개방형 편물을 제조하고, 이를 고분자 수지에 임베딩(embedding)함으로써 보다 향상된 중공사 멤브레인을 개시한다. 이러한 개방형 편물은 각각의 모노필라멘트에 의해 일정 각도로 편조되어 장사방형 또는 다이아몬드 형태를 특징으로 한다. 가소화된 PVA 코어 케이블 상에 모노필라멘트를 편조하여 편물을 형성하고 이 편물 상에 중공사 멤브레인용 고분자 도프를 코팅하여 고분자 내부로 편물이 임베딩(embedding)되고 이후 도프는 응고된다. 이 때 가소화된 PVA 코어 케이블이 중공사 멤브레인의 내경을 결정한다. 상기와 같이 형성된 개방형 편물이 임베딩된 중공사 멤브레인은 길이 방향으로의 팽창(연신)이 가능할 뿐만 아니라 방사상 방향으로도 팽창 가능하여 이축 팽창이 가능하다. 즉 중공사 멤브레인은 길이방향뿐만 아니라 방사상 방향으로도 유연성을 가진다. 이와 같은 방사상 방향에서의 유연성으로 인해 방사상 방향으로의 팽창이 거의 불가능한 멀티필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인보다 높은 압력 하에서 역세정이 가능하여 액세정시 효율을 증대시킬 수 있다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

관형 고분자 필름 내부에 관형의 편물 형태로 모노필라멘트가 임베딩되어 중공사 멤브레인의 내경을 형성하도록 보강된 중공사 멤브레인으로서, 상기 편물은 25 내지 250 데니어 범위의 6 내지 24개의 모노필라멘트를 나선형으로 편조하여 장사방형 또는 다이아몬드형의 개방형 영역을 제공하며, 길이 방향으로 20° 내지 60° 범위의 편조 각도를 유지하며,

상기 편물에 포함된 고분자 필름은 0.2 내지 0.6mm 범위의 두께를 지니며,

상기 중공사 멤브레인은 정밀여과 혹은 한외여과용 중공사 멤브레인으로서 이용되는 중공사 멤브레인.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 편물은 멀티 필라멘트를 포함하지 않는 중공사 멤브레인.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 모노필라멘트는 폴리불화비닐리덴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아마이드, 폴리메타아크릴레이트, 폴리염화비닐 및 유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 중공사 멤브레인.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 모노필라멘트는 서로 중첩되어 교차점을 형성하는 중공사 멤브레인.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 교차점에서 서로 겹쳐진 모노필라멘트들은 상기 중공사 멤브레인을 고분자 필름이 응고되기 전에 서로 간 이동 가능한 것인 중공사 멤브레인.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 모노필라멘트가 차지하는 체적은 전체 중공사 멤브레인 체적의 50 % 이하인 것을 특징으로 하는 중공사 멤브레인.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 중공사 멤브레인은 접착 강도가 15 Kgf/cm<sup>2</sup> 이상, 버블 포인트가 4bar 이상, 0.03μm 폴리스타이렌 비드의 배제율이 95% 이상인 중공사 멤브레인.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 중공사 멤브레인은 내부로부터 압력이 가해질 경우 이축 팽창이 가능한 것을 특징으로 하는 중공사 멤브레인.

**청구항 9**

중공사 멤브레인을 지지하는 원통형 연속상 지지체로서,  
 상기 지지체는 수용성 고휘 코어 케이블 위에 모노필라멘트를 포함하는 편물이 나선형으로 편조되어 있으며,  
 상기 수용성 고휘 코어 케이블은 직경이 0.5mm 내지 2.0mm의 범위이고, 가소화된 폴리비닐알콜("PVA") 적용하여 형성되며, 상기 폴리비닐알콜은 가소제를 함유하고, PVA 고유 밀도의  $\pm 10\%$ 의 밀도를 지니는 섬유상의 압출물 형태를 유지하며, 상기 압출물의 표면 상에 모노필라멘트의 편물을 편조할 수 있을 만큼의 강도를 지니며,  
 상기 편물은 각각 25 내지 250 데니어 범위의 6 내지 24개의 모노필라멘트에 의해 편조되며, 길이방향으로 편조 각도 20° 내지 60° 범위로 편조하여 장사방향 또는 다이아몬드 형태의 개방형 영역을 제공하기 위하여 나선형으로 편조되는 것인 원통형 지지체.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 가소제는 5 내지 20중량%의 범위의 양으로 존재하고, 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 옥사이드 글라이콜, 에틸렌옥사이드 캡핑된(capped) 폴리프로필렌옥사이드 글라이콜, 소르비톨, 글리세롤, 에틸렌 글라이콜, 폴리비닐피롤리돈, 펜타에리트리톨, 1,4-모노안하이드록시톨, 1,4-3,6-다이안하이드록시톨, 및 폴리비닐아세테이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 원통형 지지체.

**청구항 11**

5 내지 20중량%의 가소제로 가소화된 폴리비닐알콜로 이루어지고, 직경이 0.5 내지 2.0mm 범위의 코어 케이블 상에 25 내지 250 데니어 범위의 합성 수지 모노필라멘트를 장사방향 또는 다이아몬드 형태로 편조하여 개방형 관형 편물을 제조하는 단계;

중공사 멤브레인을 도프가 내경을 형성하도록 상기 코어 케이블 상에 있는 모노필라멘트의 표면 아래쪽 영역 속으로 침투할 때까지 코팅 노즐을 통하여 해당 중공사 멤브레인을 도프로 상기 관형 편물을 코팅하는 단계;

상기 도프를 응고시켜 중공사 멤브레인의 내경에 해당하는 상기 편물이 임베딩된 중공사 멤브레인을 형성하는 단계; 및

상기 코어 케이블이 제거되도록 가소화된 폴리비닐알콜이 99% 이상 제거될 때까지 열수로 세척하고, 또한 차아염소산나트륨(NaOCl), 과산화수소 및 차아염소산칼륨(KOCl)으로부터 선택된 산화제 수용액으로 추가 세척하여, 형성된 상기 중공사 멤브레인 용출 시험시 총 유기 탄소(TOC) 함량이 0.5 ppm 미만인 중공사 멤브레인을 제조하는 단계;

를 포함하는 중공사 멤브레인의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 중공사 멤브레인은 0.2 내지 0.6mm 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 상기 산화제 수용액 중의 NaOCl의 농도는 0.1 내지 0.5 중량% 범위이고, 상기 산화제 수용액의 온도는 20°C 내지 80°C의 범위인 방법.

**청구항 14**

제11항에 기재된 방법에 의해 제조된 중공사 멤브레인.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 관 형상으로 편조된(braided) 다수의 모노필라멘트로 보강된 복합 중공사 멤브레인(macrosopic composite hollow fiber membrane)에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 모듈은 편조된 중공사 멤브레인을 수백 내지 수천 개 이용하여 제조된다. 모듈에서 단일 중공사 멤브레인이 손상될 경우 투과된 여과수가 오염되므로 이러한 중공사 멤브레인 손상은 심각한 문제가 될 수 있다. 일반적으로 투과수는 물이지만 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 투과수는 액체 중에 미세 입자를 함유하고 있는 현탁액 또는 분산액으로부터 이러한 미세입자가 분리 가능한 액체인 어느 것이라도 가능하다.

[0003] 현재까지 편조된 중공사 멤브레인에 관련된 특허가 개시되어 왔다. 각각의 기술은 충분한 여과 효율을 제공하는 기술에 관련되지만 중공사 멤브레인에 대한 손상을 피하거나 투과수 효율을 최대화하는 것에 관한 기술은 그다지 많지 않다. 중공사 멤브레인의 물리적 강도에 대한 중요성은 미국 특허 제3,644,139호; 제4,061,821호; 제5,472,607호; 제5,914,039호; 제6,354,444호; 제7,165,682호; 제7,172,075호; 제7,306,105호; 제7,861,869호; 제7,909,172호 등에 구체적으로 개시되어 있다. 중공사 멤브레인의 물리적 강도는 다수의 섬유를 편조하여 만들어지는 편물에 의한 효과로 규정되고, 각각의 섬유는 다수의 멀티필라멘트를 포함한다. 그러나 이와 같이 다수의 멀티필라멘트 섬유를 이용하는 것의 단점은 간과되거나 무시되어 왔다. 이러한 멀티필라멘트는 적합한 인장 강도를 지니는 다수의 모노필라멘트를 엮거나 꼬아서 만들어진다.

[0004] 미국 특허 제4,061,821호(발명자: Hyano 등, 이하 "'821"이라 칭함)에서는 중공사 멤브레인의 안정적인 효과를 제공할 수 있도록 비교적 두꺼운 고분자 필름 아래에 편물이 임베딩(embedding)된 중공사 멤브레인 구조를 개시하고 있다. 여기에서 "임베딩(embedding)된"이란 용어는 적어도 섬유 표면적의 99%가 고분자로 코팅된 구조를 의미하는 것이다. 이러한 편물은 각각의 섬유들이 다수의 층형태로 겹치거나 혹은 불규칙적으로 중첩되어 형성된다.('821의 도 4, 도 5 및 도 6 참조) 또한, 상기 편물은 바람직하게는 멀티필라멘트로 만들어진다. 그러나, 이러한 편물이 고분자로 코팅될 경우 내부 중공이 안정적으로 열려 있지 못하고 막히게 되므로, 이러한 방법으로 제조된 보강막은 효율적이지 못하다.

[0005] 중공사 멤브레인의 내부 중공이 안정적으로 열려 있게 제조하는 방법을 제시하는 미국 특허 제5,472,607호(발명자: Mahendran 등, 이하 '607'이라 칭함)에서는, 방축가공된 편물의 외부에 0.01mm ~ 0.1mm 의 두께를 지니는 고분자 필름으로 코팅하는 방법을 제시하고 있다. 상기 '607 특허는 길이방향으로 보았을 경우, 다공성 관형 지지체의 원형 단면의 영역의 주된 부분은 고분자 필름이 없거나 필름 내에 임베딩되어 있지 않다. 이와 같이 '607 특허는 필름 내에 편물이 임베딩될 경우, 막 물성에 어떤 영향을 미치는 지에 대하여는 밝히지 않았으며, 또한 고분자 필름이 편물 내부까지 임베딩되지 않았을 때 어떠한 효과가 있는지도 밝히지 않았다.

[0006] 미국 특허 제6,354,444호(발명자: Mahendran 등, 이하 "'444' 특허"라 칭함)에서는 진원도(cylindricity)가 0.8보다 크도록 멀티필라멘트를 편조하고 방축가공한 후에 합성 고분자 도프를 이용해서 원통형 편물의 외주면에 코팅함으로써 보강막을 제조하는 기술을 개시하고 있다. 진원도란 원통형 지지체의 단면이 진원의 기하 형태에 얼마나 완벽하게 합치하는가를 의미하며, 완벽한 원형일 경우 진원도는 1.0이다. "편조"란 필라멘트가 매듭없이 짜여져 있는 상태를 의미한다. 만약 해당 편물이 니트라면 매듭지어져 있게 된다. "도프"란 용융 또는 용액 형태의 유동성을 가지는 중공사 멤브레인용 고분자 물질이며, 이러한 고분자 물질은 예컨대 폴리불화비닐리덴("PVDF")을 의미한다. 이러한 도프는 용액 형태이며, 응고시 0.2mm 이상의 막 두께를 가지며, 오염수를 여과하는 기능을 가지는 필름을 형성한다. '444' 특허의 편물은 1.378kPa 압력 하에서 1 ~ 10 cc/sec/cm<sup>2</sup> 범위의 공기 투과율을 보이는 비교적 치밀한 조직을 형성한다. 즉, 공기가 편물 중의 공동(void)을 통과할 수 없을 만큼 조직이 치밀하며, 따라서 중공사 멤브레인 고분자의 실질적인 침투를 억제한다. 상기 편물은 방축가공되어 편물의 안정성을 제공한다. 이러한 길이방향(z-축)으로 배향된 섬유는 코팅되지 않은 편물의 파단시 연신율의 10% 이상의 연신율을 제공하며, 이와 같은 연신율은 "유연성"(give)으로도 지칭된다.

- [0007] '444' 특허의 편물은 원형으로 편조된 관형 편물이다. 이러한 편물은 x-y 평면(z축이 길이방향)으로 바라보았을 경우, 적어도 하나의 섬유가 다른 섬유의 주변을 둘러싸도록 치밀하게 편조되어 있다. 이러한 배열은 매우 치밀하게 서로 조여져 있어 편물의 방사상 팽창을 방지한다. 방축 가공된 편물은 길이방향으로 "유연성"을 지니지만, 해당 편물이 비교적 탄성이 있는 고분자로 코팅되어 멤브레인을 형성했을 경우, 길이방향으로(z-축) 유연성을 상실한다. 즉, '444'특허의 멤브레인은 역세정하는 동안 축방향으로 당겨지든지 내부로부터 가압되든지간에 본질적으로 "유연성"을 지니지 않는다. 이러한 "유연성"의 중요성은 역세정의 효율과 관계된다. 왜냐하면 멤브레인을 손상시키지 않는다면, 역세정 시 압력이 높을수록 역세정의 효율이 높아지게 되는데, 그 이유는 압력이 높을수록 오염된 멤브레인을 더욱 빠르고 효과적으로 세정할 수 있으므로 경제적인 이점을 제공하기 때문이다.
- [0008] '444' 편물의 경우, 의도적으로 고분자 물질이 편물 내부로 침투되지 않기 때문에 중공사 멤브레인의 내경(lumen)으로는 고분자인 도프가 침투되지 않는다. 다른 문헌에도 고분자가 내경으로 침투되는 문제를 최소화하기 위하여 편물을 치밀하게 편조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이렇게 고분자가 침투되지 않은 섬유는 핀홀 등과 같은 손상을 받기 쉽다. 이러한 손상으로 인하여 중공사 멤브레인의 초기 버블 포인트(bubble point)가 저하된다. "버블 포인트"란 젖은 상태의 중공사 멤브레인 내부에 일정한 압력의 공기를 주입하였을 경우 가장 큰 기공(pore)를 통해 공기가 중공사 멤브레인 외부로 빠져나가게 되는데, 이 때 중공사 멤브레인을 물 속에 침지시켜 중공사 멤브레인 표면에 버블이 맺히는 압력을 관찰하여 그 때의 압력을 버블 포인트로 정의한다. 즉, 낮은 버블포인트는 중공사 멤브레인 내부에 큰 기공이 있다는 것을 의미하며, 이는 주로 핀홀과 같은 중공사 멤브레인의 손상으로 인해 발생된다. 또한 이러한 손상이 없는 중공사 멤브레인의 경우 일정한 수투과도를 보여준다. 중공사 멤브레인을 사용하는 동안 특히 수축과 같은 편물 구조의 변화에 따른 중공사 멤브레인 특성 변화는 알려져 있지 않았다.
- [0009] 미국 특허 제7,861,869호에는 모노필라멘트를 이용한 편물에 의해 보강된 중공사 멤브레인을 개시하고 있다. 이 경우 편물은 다수의 모노필라멘트(실시예 1에서는 36개)를 묶음으로써 제조된다. 즉 이러한 편물은 각각의 모노필라멘트를 편조하여 제조되지 않는다. 여기에서 제시된 공정은 외부에만 코팅된 중공사 멤브레인의 제조 공정으로, 명백하게 편물이 고분자 수지에 임베딩되는 방법과는 구별된다.
- [0010] 국제 특허 공개 WO-A-0397221 A1에서는 편물을 사용하는 것이 아니라 미편조된 섬유를 길이방향으로 보강하여 관형 중공사 멤브레인을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 내경은 중앙에 내부 응고용액을 주입함으로써 형성 가능하지만, 내경의 크기를 결정하는 고분자 필름의 두께는 제어될 수 없다.
- [0011] 삭제
- [0012] 삭제
- [0013] 삭제
- [0014] 삭제
- [0015] 삭제
- [0016] 삭제
- [0017] 삭제

- [0018] 삭제
- [0019] 삭제
- [0020] 삭제
- [0021] 삭제
- [0022] 삭제
- [0023] 삭제
- [0024] 삭제
- [0025] 삭제

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0026] 현재 널리 이용되고 있는, 멀티필라멘트를 편조한 편물을 이용한 중공사 멤브레인은 쉽게 손상을 받아 누수와 같은 심각한 문제를 초래하기 쉽다. 이에 본 발명자들은 심각한 누수를 야기하는 이러한 손상은 편물 표면 부근에서 멀티필라멘트들이 중첩되어 손상되기 쉬운 얇은 부분들에서 발생하는 것을 발견하였다. 이러한 멀티필라멘트의 중첩은 모우(whiskering) 또는 보풀(fuzz)을 형성하여 핀 홀 등을 초래하게 되며, 이로 인하여 중공사 멤브레인이 낮은 버블 포인트를 갖게 되는 것을 확인하였다. 종래 기술에서는 얇은 고분자 층이 편물 상부, 즉 외경에만 코팅되기 때문에 내경(lumen)까지 고분자 층이 형성되지 못하여, 모우나 보풀로부터 보호되지 못하고, 이로 인해 전술한 바와 같은 핀 홀 등을 초래하여 심각한 누수가 발생된다. 이로 인하여, 오염된 입자를 투과시키게 되며, 또한 파손된 모우 또는 보풀이 투과된 여과수와 함께 들어오게 되어 또 다른 오염을 초래하게 된다.

[0027] 또한, 편물 표면 위에 코팅된 얇은 고분자 층은 비교적 큰 두께의 멀티필라멘트 편물에 대하여 낮은 접착성을 보이게 되므로, 박리 강도가 낮은 불균일한 관형 중공사 멤브레인이 형성된다. 편물의 내경까지 고분자가 충분히 침투하게 될 경우 외부 고분자 층의 두께는 제어가 불가능하다. 이에 따라 (i) PVA의 분해 문제를 극복하여 신뢰성 있는 균일한 PVA 코어 제작, (ii) 고분자 코어 케이블 상에 편물을 편조하기 위해 요구되는 최소한의 힘을 견딜 수 있도록 충분히 강하면서 유연하며 분해되지 않은 PVA 코어 케이블 제조, (iii) 단시간 내에 PVA 코어 케이블을 완벽히 용해시키는 문제 극복, 그리고 (iv) 상기 전술한 중공사 멤브레인의 기공이 막히게 되는 문제 해결 등이 요구된다. 특히 중공사 멤브레인의 기공이 막힐 경우 중공사 멤브레인의 투수 효율을 크게 감소시킨다. 본 발명의 목표는 멀티필라멘트로 이루어진 편물에 의해 보강된 중공사 멤브레인보다 높은 투수 효율을 얻고, 또한, 전술한 바와 같이 상기 (i)~(iv)에서 요구되는 중공사 멤브레인의 문제를 해결하고자 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0028] 모노필라멘트 만을 편조하여 만든 관형 편물을 적용한 중공사 멤브레인의 경우 멀티필라멘트를 적용하여 만든 관형 편물을 적용한 중공사 멤브레인보다 우수한 물성을 발현하는 것을 확인하였다. 다수의 모노필라멘트는 수용성 고분자 코어 또는 코어 케이블 위에 편조되어 관형 편물을 형성한다. 상기 편조 이외에 직조, 교락, 또는



플레이트(판)로 적용될 수 있다. 이러한 수용성 고분자 코어 케이블은 가소화된 폴리비닐알콜("PVA")을 사용한다. 이 때 폴리비닐알콜은 일정량의 가소제를 함유하며, 이 때 가소화되어 압출된 PVA 코어 케이블은 PVA 고유 밀도의  $\pm 10\%$ 의 밀도를 지니는 섬유상의 압출물 형태를 유지하게 된다. 또한 가소화된 PVA를 적용하여 압출하여야만 모노필라멘트를 편조할 때 요구되는 최소한의 강도를 지니는 압출된 수용성 코어 케이블을 제조할 수 있다. PVA용 가소제로는 폴리에틸렌 글라이콜("PEG"), 폴리프로필렌옥사이드글라이콜("PPG"), 에틸렌옥사이드 캡핑된(capped) 폴리프로필렌옥사이드 글라이콜("EO capped PPG"), 소르비톨, 글라이세롤, 에틸렌 글라이콜, 폴리비닐피롤리돈("PVP"), 펜타에리트리톨, 1,4-모노안하이드록시톨, 1,4-3,6-다이안하이드록시톨 및 폴리비닐아세테이트 공중합체로부터 선택되며 그 함량은 5 내지 20중량% 이다. 일정 양의 가소제가 없을 경우 PVA 코어 케이블은 압출 시 분해된다. PVA가 분해될 경우 6~20개의 모노필라멘트로 편조할 때 최소한 필요한 강도를 지니지 못하게 된다. 또한 세정조에서 PVA가 99% 이상 용해되지 않을 경우 중공사 멤브레인은 PVA 코어 케이블과 완벽히 분리되지 않을 가능성이 있다.

[0029] 이러한 용해가능한 고분자 코어 케이블은 제조될 중공사 멤브레인의 평균 외경 $dm$ 보다 중공사 멤브레인의 두께 " $dt$ "의 2배만큼 작은 직경 " $dc$ "을 지닌다. 즉,  $dc = dm - 2dt$ 이고,  $dm$ 은 0.75 내지 2.6mm의 범위이며,  $dt$ 는 0.2 내지 0.6mm의 범위이다. 또한 이러한 고분자 코어 케이블은  $dc = 2.0mm$ 인 가소화된 코어 케이블이 25°C에서 파단 되지 않고 1m 직경의 원통 둘레에 감싸질 수 있을 만큼의 유연성을 지녀야 한다.

[0030] 모노필라멘트는 코어 케이블의 원통면 상에 나선형으로 편조되어 x-y 평면에서 완전히 막힌 부분이 없는 개방된 관형 편물을 형성한다. 즉 "개방"이란 공기가 통과하는 저항이 거의 없는 편물을 형성하기 때문에 1.378kPa의 공기압력 하에서 10 cc/sec/cm<sup>2</sup>보다 큰 공기 투과도를 지니므로, 중공사 멤브레인용 액상 고분자인 도프가 편물내부로 완전한 침투하는 것을 의미한다. 코어 케이블의 직경은 제조될 중공사 멤브레인의 루멘의 직경(내경)과 합치하도록 채택되며, 중공사 멤브레인용 액상 고분자인 도프가 균일하며 원활하게 코어 케이블의 원통면과 접촉하여 모노필라멘트의 99% 이상이 임베딩되도록 편조해야 한다. 실제로 수용성 PVA 코어 케이블은 물 등의 용매에 의해 팽윤되므로 중공사 멤브레인용 액상 고분자의 응고가 완료된 후 중공사 멤브레인의 내경은 수용성 코어 케이블의 직경보다 1~10% 크다. 또한 개방형으로 편조된 모노필라멘트는 모노필라멘트의 직경 및 편조 각도에 따라서 코어 케이블 원통면의 50% 미만, 바람직하게는 25% 미만을 차지한다. 만약 관형 편물 내부의 코어 케이블이 중공사 멤브레인이 형성되기 전에 제거되면 의미있는 중공을 형성하지 못하고 붕괴되어 버린다. 즉, 이러한 편물은 형상이 없어 의미 있는 진원도를 지니지 못한다.

[0031] 일반적으로 원통형 편물이 코어 케이블 상에 지지되어 편조될 경우 진원도는 0.8보다 큰 값을 나타낸다. 해당 편물은 서로 동일한 직경을 지니는 모노필라멘트를 6 내지 24개 이용해서 편조된다. 또한 이들 모노필라멘트는 일반적으로 0.9 내지 1.5 g/ml 범위의 밀도를 가지며, 50 내지 160 $\mu m$ 의 직경과 대략 25 내지 250 데니어 범위의 굵기를 가진다. 이렇게 모노필라멘트 직경의 범위가 다소 넓은 이유는 비교적 직경이 큰 보강용 모노필라멘트와 비교적 미세한 메시 필라멘트의 혼합물이 이용될 수 있기 때문이다.

[0032] 상기 편물은 코어 케이블 위에 안정적으로 모노필라멘트를 단일층으로 편조함으로써 형성되며, 고분자 필름을 위한 안정적인 관형 지지체를 제공해야 한다. 상기 고분자 필름은 해당 편물에 도프가 비교적 빠르게 침투되어 도프가 응고된 후에 형성된다. 따라서 이렇게 형성된 중공사 멤브레인은 동일한 직경의 멀티필라멘트를 이용한 관형 편물을 적용한 중공사 멤브레인보다 큰 박리 강도, 내구성 및 높은 버블 포인트를 지닌다. 여기서 "단일층"이란 용어는 모노필라멘트만의 단일층(single layer)을 의미하는 것으로, 이 단일층 내에서 모노필라멘트 2개가 서로 겹쳐있는 형태를 포함하는 것이다. 또한 코어 케이블 상에 편조된 모노필라멘트들은 중공사 멤브레인용 고분자 용액에 임베딩되기 전까지 코어 케이블 상에서 조금씩 이동 가능하다.

[0033] 모노필라멘트가 비교적 밀접하게 편조되고 중공사 멤브레인의 두께가 사용된 모노필라멘트의 직경의 2배보다 조금 큰(5% 미만)인 경우를 제외하고, 모노필라멘트가 차지하는 체적은 중공사 멤브레인 전체 체적의 50% 이하를 차지한다.

[0034] 어떠한 선행 기술에서도 전술한 직경 범위의 모노필라멘트 및 용해 가능한 원통형 코어 케이블을 이용하여 비교적 개방된 원통형 편물에 멤브레인용 고분자 물질을 임베딩하여 적합한 내경을 지니는 중공사 멤브레인을 제조할 수 있는 방사장치는 개시되어 있지 않다.

[0035] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 생성된 중공형 미세다공성 멤브레인은 고분자 멤브레인이 비교적 두꺼운 두께를 지니며, 바람직하게는 0.2mm~0.6mm의 두께를 가진다. 또한 중공사 멤브레인 내경 부위에 모노필라멘트가 임베딩된 멤브레인 단일층을 가진다. 이와 같이 생성된 중공사 멤브레인을 통하여 멀티필라멘트를 이용해서 생성된 중공사 멤브레인에서 발생하는 제반의 문제점을 해결할 수 있다. 또한 이 경우 해당 중공사 멤브레인을 위해 이용

되는 고분자의 종류에 관계없이 모든 고분자 중공사 멤브레인에 모두 적용될 수 있다.

- [0036] 본 발명에 적용된 개방형으로 편조된 관형 편물("개방형 편물"이라고도 칭함)은 도 1에 도시된 바와 같이, 장사방형 혹은 다이아몬드 패턴을 지니며 단일층 내에 길이방향으로 나선형 형상으로 다수의 모노필라멘트를 이용하여 편조된다. 바람직하게는 모노필라멘트의 두께(데니어) 및 중공사 멤브레인의 직경에 따라 12개의 필라멘트가 이용된다. 더욱 바람직하게는 동일한 직경의 모노필라멘트로 편조된다. 더욱 바람직하게는 80 내지 120 데니어의 모노필라멘트로 편조되고, 직경이 0.5 내지 2.0mm 범위인 코어 케이블을 이용해서 형성된 중공사 멤브레인은 0.75 내지 2.6mm 범위의 평균 외경을 지니며, 중공사 멤브레인의 두께는 0.2 내지 0.6mm 범위이다.
- [0037] 모노필라멘트 단일층은 멤브레인용 고분자 용액에 임베딩된다. 이렇게 임베딩된 모노필라멘트 단일층의 위치는 중공사 멤브레인의 외경을 변화시킴으로써 조절된다.
- [0038] 더욱 구체적으로 중공사 멤브레인 내의 모노필라멘트의 단일층은 편조된 편물의 개방된 영역인 장사방형 영역을 제공한다. 각 영역의 폭은 모노필라멘트들을 교차시킴으로써 반복되는 아치형의 장사방형 영역에 의해 규정된다. 이러한 모노필라멘트는 코어 케이블 원통면의 50 % 미만, 바람직하게는 25% 미만을 차지하므로, 기존의 선행기술에서 개시되어 있는 멀티필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인보다 보다 넓은 필라멘트가 없는 원통형상의 영역이 존재하게 된다. 따라서 모노필라멘트만을 적용한 중공사 멤브레인의 수투과도는 멀티필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인보다 우수한 수투과도 및 여과성능을 제공한다. 이때, 해당 중공사 멤브레인은 접착강도 > 10 Kgf/cm<sup>2</sup>, 버블 포인트 > 2bar 및 0.03 $\mu$ m 폴리스타이렌 비드의 배제율(percent rejection) > 90%이고, 더욱 바람직하게는 접착강도 > 15 Kgf/cm<sup>2</sup>, 버블 포인트 > 4bar, 0.03 $\mu$ m 폴리스타이렌 비드의 배제율 > 95%이다.
- [0039] 또한 이러한 우수한 수투과도는 멀티필라멘트만을 적용한 중공사 멤브레인보다 모노필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인이 보다 오랜 기간 유지된다.
- [0040] 모노필라멘트를 이용하여 원통 모양의 개방형 편물을 편조하고, 이를 멤브레인용 고분자 용액에 임베딩하는 방법으로는, 5 내지 20중량%의 가스제로 가스화된 폴리비닐알콜로 이루어진 코어 케이블 표면 위에 흡수성지로 제조된 25 내지 250 데니어 범위의 모노필라멘트를 아치형 장사방형 또는 다이아몬드 형태의 패턴으로 편조하여 개방형 편물을 형성하고(이때 상기 코어 케이블 직경은 중공사 멤브레인의 내경이 0.5 내지 2.0mm 범위가 되도록 선택); 중공사 멤브레인용 고분자 용액인 도프가 상기 코어 케이블 상에 있는 모노필라멘트의 아래까지 침투할 수 있도록 코팅 노즐을 통하여 상기 개방형 편물을 코팅하고, 이 때 상기 코팅 노즐 중심부로 상기 코어 케이블과 편물이 함께 삽입되고; 상기 도프를 응고시켜 상기 편물 상에 다공성의 고분자 필름을 형성하고; 상기 코어 케이블이 99% 제거될 때까지 열수로 세척하고, 차아염소산나트륨(NaOCl), 과산화수소 및 차아염소산칼륨(KOCl)로부터 선택된 산화제로 추가 세척하여, 내경에 어떠한 손상 없이 중공사 멤브레인을 제조하며, 이때 중공사 멤브레인 내에 존재하는 총 유기 탄소함량(total organic carbon: "TOC")이 0.5 ppm 미만이 되도록 세척하여 중공사 멤브레인을 제작하는 단계를 포함한다.
- [0041] 전술한 바와 같이, 멀티필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인의 누수 등 손상의 원인이 모우 또는 보풀임을 밝혀냈으며, 추가로 개시하여야 할 사항으로는, (i) 중공사 멤브레인의 직경을 원하는 수준으로 제조하는 방법, (ii) 비교적 작은 중공사 멤브레인의 내경을 원하는 수준에 도달할 수 있도록 모노필라멘트 단일층을 코어 케이블 위에 적절히 위치시키는 방법, (iii) 편물의 모노필라멘트 단일층의 위쪽과 아래쪽에 중공사 멤브레인용 고분자의 두께를 어떻게 제어할지, (iv) 상기 편물을 제조하기에 요구되는 최소한의 강도 및 적절한 직경을 지니는 지니는 PVA 코어 케이블을 어떻게 용융 압출할지, (v) 중공사 멤브레인 내에 함유된 TOC가 바람직하게는 3ppm 이하로 되도록 모든 가스화된 PVA 및 오염물을 어떻게 제거할지에 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0042] 본 발명은 모우(whiskering), 보풀(fuzz) 또는 불균일한 코팅에 의한 누수의 발생 등과 같은 막 물성의 저하를 현저히 감소시킬 수 있으며, 높은 배제율 및 고수투과도를 달성할 수 있고, back-wash시 막 내부로 침투된 오염물질이 관형편물을 오염시키는 것을 방지하여 막 내부의 오염도를 대폭 줄일 수 있으며, 고내압성, 높은 박리강도 및 내구성이 우수하고 누출 불량이 개선된 중공사 멤브레인 및 그 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.



**도면의 간단한 설명**

[0043]   기술한 바와 같이 본 발명의 이루고자 하는 목적과 장점들의 이해를 돕기 위하여 개략적인 예시를 수반하는 상세한 설명을 제시하였다. 또한 도면에 있어서 동일한 참조 부호는 동일한 요소를 지칭하는 것이다.

- 도 1은 도프가 침투하기 전 코어 케이블 상에 편조된 편물의 모식도이다;
- 도 2는 100데니어인 12개의 모노필라멘트(12)가 코어 케이블의 길이방향인 z-축으로 약 35°의 편조 각도로 나선형으로 편조된 코어 케이블(30)의 50배 확대한 현미경 사진을 나타낸다;
- 도 3은 중공사 멤브레인의 개략적인 단면도로서, 12개의 모노필라멘트로 편조된 편물의 길이방향과 직각인 x-y 평면상에 존재하는 고분자 필름 및 모노필라멘트와 내경(lumen)의 모식도이다;
- 도 4는 코어 케이블과 모노필라멘트 사이에 작은 간격이 존재하고, 용해될 코어 케이블을 적절하게 감싸고 있는 모노필라멘트를 개략적으로 예시한 모식도이다;
- 도 5는 중공사 멤브레인을 제조하는 전체적인 모식도로서, 가소화된 PVA 코어 케이블이 투입되고 코팅 노즐을 통과하여 중공사 멤브레인용 고분자 용액인 도프가 코어 케이블 상에 코팅되어 응고조와 세정조를 거쳐 와인더의 스펀 상에 감겨 최종 중공사 멤브레인을 형성하는 공정을 개시한다;
- 도 6은 와인더의 스펀에서 절단된 중공사 멤브레인 다발(bundle)의 이송을 예시하는 도면으로, 해당 다발은 열수처리하여, 가소화된 PVA 코어 케이블을 1차 제거하고, 뒤이어 묽은 차아염소산나트륨(NaOCl) 수용액으로 최종 처리되는 공정을 개시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0044]   코어 케이블 상에 형성된 관형 편물(tubular braid, 이하, "개방형 편물" 혹은 "편물" 이라고도 칭함)은 중공사 멤브레인을 형성하는 도프(membrane-forming dope)(고분자 용액 혹은 "도프"로 약칭함)로 코팅되고 나서 응고되어, 중공의 직경이 적어도 0.5mm인 중공사 멤브레인을 형성한다. 이러한 구조는 엄격한 사양에 부응하도록 투과수(permeate)에 적용하기 위하여 설계되었다. 예를 들어, 물 여과를 위하여, 하나 이상의 다발(skein)이 이용되며, 각 다발은 여과될 오염수의 저장소에 배치되는 모듈에 있어서 다수의 중공사 멤브레인을 포함한다. 중공사의 "다발"은 모두 동일한 방향에 있어서 서로 인접하여 배치된 중공사 멤브레인의 번들(bundle)이다. "모듈"은 포팅(potting)에 의해 중공사의 양 끝 부분이 헤더에 고정된 중공사 멤브레인의 다발이다. 다수의 모듈은 전형적으로, 예컨대, 상하수도 여과 설비에서 여과될 원수를 수용하는 저장소에 투입된다. 여과하는 동안, 중공사 멤브레인 내부의 압력 강하가 일정 이상 증가할 경우, 일정 압력 하에서 모듈은 순수한 투과수로 역세정(backwashing)된다. 바람직하게는 중공사 멤브레인의 손상을 가하지 않고 높은 수투과도를 제공함으로써 보다 경제적인 효과를 가져다 줄 수 있다. 상기 중공사 멤브레인은 정밀여과 혹은 한외여과용 중공사 멤브레인으로 이용될 수 있다.

본 발명의 다른 관점은 원통형 지지체에 관한 것이다. 상기 원통형 연속상 지지체는 멤브레인을 지지한다. 상기 지지체는, 가소화된 폴리비닐알콜("PVA") 적용하여 형성된 직경이 0.5mm 내지 2.0mm의 범위인 수용성 고흥 코어 케이블을 포함하며, 상기 폴리비닐알콜은 가소제를 함유한다. 상기 수용성 고흥 코어 케이블은 PVA 고유 밀도의 ±10%의 밀도를 지니는 섬유상의 압출물 형태를 유지하며, 상기 압출물의 표면 상에 모노필라멘트의 편물을 편조할 수 있을 만큼의 강도를 지닌다. 상기 편물은 각각 25 내지 250 데니어 범위의 6 내지 24개의 모노필라멘트에 의해 편조되며, 길이방향으로 편조 각도 20° 내지 60° 범위로 편조하여 장사방향 또는 다이아몬드 형태의 개방형 영역을 제공하기 위하여 나선형으로 편조되어 형성된다.

본 발명의 중공사 멤브레인은 관형 고분자 필름 내부에 관형의 편물 형태로 모노필라멘트가 임베딩되어 중공사 멤브레인의 내경을 형성하도록 보강된 중공사 멤브레인으로서, 상기 편물은 25 내지 250 데니어 범위의 6 내지 24개의 모노필라멘트를 나선형으로 편조하여 장사방향 또는 다이아몬드형의 개방형 영역을 제공하며, 길이 방향으로 20° 내지 60° 범위의 편조 각도를 유지하며, 상기 편물에 포함된 고분자 필름은 0.2 내지 0.6mm 범위의 두께를 지니는 것을 특징으로 한다.

상기 편물은 멀티 필라멘트를 포함하지 않는다.

코어 케이블 상에 편조된 편물 및 고분자 수지를 편물 상에 코팅하는 방법:

[0045]   도 1을 참조하면, 코어 케이블(30) 위에 모노필라멘트(12)가 나선형으로 편조되어 편물(10)이 형성된 원통형 지

지체 "SC"가 도시되어 있다. 모노필라멘트(12)는 중공사 멤브레인에 적용하여 여과할 투과수에 불용인 합성 수지("필라멘트 고분자") 또는 유리섬유로 형성되어 있다. 상기 모노필라멘트(12)는 바람직하게는 폴리불화비닐리덴("PVDF"), 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아마이드, 폴리메타아크릴레이트, 폴리염화비닐 및 유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된다. 모두 동일한 데니어를 가지는 모노필라멘트(12)는 직경이 50 내지 160 $\mu$ m인 모노필라멘트를 배출하도록 설치된 12개의 콘을 이용한 편조기에 의해 맨드릴의 길이방향에 대해서 20° 이상, 바람직하게는 20 내지 60° 범위의 동일한 편조 각도로 감겨 있고; 이러한 모노필라멘트는 다이아몬드 구조라 통상 불리는 편조 형태를 제공하도록 축방향으로 서로 교차되며 감겨 있다. 큰 편조 각도는 모노필라멘트가 x-y 평면(횡방향)에 보다 근접하여 감겨 있는 것을 나타내고; 작은 편조 각도는 모노필라멘트가 길이방향으로 보다 정렬되어 감겨진 것을 나타낸다.

[0046] 전술한 바와 같이, 도 2는 모노필라멘트가 편조된 코어 케이블의 측면을 나타내는 현미경 사진으로, 모노필라멘트와 코어 케이블 사이에 작은 간격(14)을 두고 12개의 모노필라멘트(12)가 코어 케이블을 어떻게 적절하게 감싸고 있는지를 도시하고 있다. 상기 모노필라멘트와 코어 케이블 사이의 간격(14) 내로 고분자가 침투한다. 이후 코어 케이블을 용해함으로써 편물의 위치는 결정되며 결국 형성된 중공사 멤브레인의 내경 상에 편물이 고정된다. 이러한 편물의 위치는 중공사 멤브레인의 두께로서 결정되며 결국 중공사 멤브레인의 외경을 변화시킬 수 있게 그 위치를 조절할 수 있다.

[0047] 도 3은 코어 케이블(30) 상에 모노필라멘트(12)로 편조된 편물내부로 멤브레인용 고분자 용액인 도프가 침투 및 응고되어 고분자 필름(11)이 형성된 중공사 멤브레인(20)의 단면을 도시하고 있다. 상기 모노필라멘트(12)를 이용한 편물이 코어 케이블(30) 위에 편조되는 경우, 모노필라멘트(12)와 코어 케이블(30) 간에 0.05 내지 0.2 mm 범위의 작은 간격(14)이 있고, 그 간격 내로 멤브레인용 고분자 용액인 도프가 침투한 후 응고된다. 모노필라멘트를 이용한 개방형 편물이 멀티필라멘트를 이용한 종래의 편물보다 약할 것으로 예상되었으나 실제로 형성된 개방형 편물을 적용한 중공사 멤브레인은 사용기간 동안 적용되는 흡입 압력 하에 붕괴되는 일없이 그의 관형 형태를 유지하고, 15 kgf/cm<sup>2</sup> 이상의 우수한 접착 강도를 지닌다. 이 때 코어 케이블을 제거한 편물의 개방도를 측정하기 위하여 1.378 kPa의 공기 압력을 가하였을 때 공기 투과도가 100 cc/sec/cm<sup>2</sup> 이상을 지닌다. 모노필라멘트를 편조한 편물의 구조는 멀티필라멘트를 편조한 편물보다 훨씬 작은 수분율 및 안정성을 가지게 되고; 또한 편물(10)의 고유한 개방형 편조 방식은 안정성을 확보하기 위하여 별도의 추가적인 방축가공을 필요로 하지 않는다.

[0048] 도 4는 모노필라멘트(12)와 코어 케이블(30) 간의 간격(이해를 돕기 위하여 간격을 확대 표시)(14)을 응고된 도프가 채우고 있는 중공사 멤브레인(20)을 예시하고 있다.

[0049] 중공사 멤브레인 및 그의 제조방법:

[0050] 본 발명의 중공사 멤브레인의 제조방법은 5 내지 20중량%의 가소제로 가소화된 폴리비닐알콜로 이루어지고, 직경이 0.5 내지 2.0mm 범위인 코어 케이블 상에 25 내지 250 데니어 범위의 합성 수지 모노필라멘트를 장사방향 또는 다이아몬드 형태로 편조하여 개방형 관형 편물을 제조하는 단계; 중공사 멤브레인용 도프가 내경을 형성하도록 상기 코어 케이블 상에 있는 모노필라멘트의 표면 아래쪽 영역 속으로 침투할 때까지 코팅 노즐을 통하여 해당 중공사 멤브레인용 도프로 상기 관형 편물을 코팅하는 단계; 상기 도프를 응고시켜 중공사 멤브레인의 내경에 해당하는 상기 관형 편물이 임베딩된 중공사 멤브레인을 형성하는 단계; 및 상기 코어 케이블이 제거되도록 가소화된 폴리비닐알콜이 99% 이상 제거될 때까지 열수로 세척하고, 또한 차아염소산나트륨(NaOCl), 과산화수소 및 차아염소산칼륨(KOCl)으로부터 선택된 산화제 수용액으로 추가 세척하여, 총 유기 탄소(TOC) 함량이 0.5 ppm 미만인 중공사 멤브레인을 제조하는 단계를 포함한다.

도 5는 100 데니어인 12개의 모노필라멘트(12)를 편조한 편물(10)이 코어 케이블(30)상에 감겨 있는 원통형 지지체(SC)가 언와인더(21)로부터 가이드 롤(22), (23)을 거쳐서 코팅 노즐(50)로 공급되고, 이후 코팅노즐에서 도프가 코팅되어 중공사 멤브레인을 제조하는 공정도를 개략적으로 도시하고 있다.

[0051] 질소 등의 불활성 가스는 실린더(41)로부터 도프 탱크(40)에 투입되며, 도프는 PVDF 10 내지 30중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 70 내지 90중량%와 혼합함으로써 준비된다. 도프는 종래의 널리 알려진 방법으로 준비할 수 있으며, 필요에 따라 적절한 첨가제를 포함할 수 있다. 도프는 점도가 30℃에서 30,000 cps 내지 60,000 cps의 범위를 갖도록 약 60℃에서 PVDF(제품명: Solef 1015) 20중량%와 N-메틸피롤리돈(NMP) 80중량%를 혼합함으로써 준비하였다. 이 경우 도프를 용해시키는 온도는 30℃ 내지 100℃가 가능하며 바람직하게는 40℃ 내지 70℃의 범위

의 온도가 적절하다.

- [0052] 모노필라멘트가 편조된 원통형 지지체(SC)는 언와인더(21)로부터 가이드롤(22), (23)을 거쳐서 코팅 노즐(50)로 공급된다. 이때 코어 케이블(30)은 10중량% 글리세린으로 가소화된 PVA의 혼합물을 용융 압출하여 얻어진다. 코어 케이블은 0.75mm의 직경을 지니고 모노필라멘트는 약 35°의 편조 각도로 코어 케이블(30)상에 편조된다.
- [0053] 도프는 코팅 노즐(50)을 통해 400 $\mu$ m 두께의 고분자 필름을 형성하도록 미터링 펌프를 통하여 계량되어 배출되며, 이 때 편물이 고분자 필름 내부로 임베딩(embedding)된다. 이어서 30 내지 50°C의 온도의 응고조(60)에서 응고되며, 가이드롤(61), (62)을 거쳐서 세정조(70)로 공급된다. 이어 세정조(70)를 0.5 내지 1.5분 동안 통과하면서 40 내지 80°C의 온도의 세척수에 의하여 NMP가 제거되어 중공사 멤브레인 내부에 잔류된 NMP가 세척된다.
- [0054] 코어 케이블(30) 상의 중공사 멤브레인(20)은 가이드롤(73)을 거쳐서 60 내지 80°C의 온도에서 유지되는 제2세정조(76)에서 세척수에 의해 추가 세정되고, 그 후 세정된 중공사 멤브레인은 가이드롤(74)을 거쳐서, 수용액 상으로 약 50% 글리세린을 함유하고 있는 와인더 조(81) 내에서 와인더(80) 상에 감기게 된다. 이와 같이 묽은 글리세린 수용액은 감겨진 중공사 멤브레인이 서로 들러붙는 것을 방지할 뿐만 아니라 중공사 멤브레인의 수축을 방지하는 효과를 부여한다. 이후 중공사 멤브레인은 모듈을 제조하는데 필요로 하는 길이로 절단되어 가소화된 PVA 코어 케이블이 용해될 때까지 세정된다.
- [0055] 따라서 도 6에 예시된 바와 같이 약 2.5m 길이를 지니는 약 2500개의 절단된 중공사 멤브레인 번들(25)을 코어 케이블 용해 탱크(26) 내에 수직으로 적절한 방법으로 걸어 둔 후, 해당 번들이 잠길 때까지 코어 케이블 용해 탱크 상부로 60 내지 80°C 열수를 충분히 공급한다. PVA의 밀도는 약 1.33이기 때문에 가소화된 PVA가 용해됨에 따라 용해된 PVA는 중공사 멤브레인의 내외부를 통해 코어 케이블 용해 탱크 아래쪽으로 내려오게 된다. PVA로 오염된 하층부위의 오염수는 상기 탱크의 바닥에 모인 후 제거된다.
- [0056] 코어 케이블 용해 탱크(26) 내에서의 PVA의 농도가 약 0.5% 미만일 경우, 상기 번들(25)은 해당 탱크(26)로부터 추가 세정 탱크(27)로 옮겨진다. 이 단계까지 여전히 중공사 멤브레인의 많은 기공이 막혀 있게 되어, 상기 번들(25)은 수평 탱크(27) 내에서 20°C 내지 80°C 바람직하게는 40°C 내지 60°C의 0.1 내지 0.5중량% NaOCl 묽은 산화제 수용액으로 처리하여 중공사 멤브레인 기공 및 내경속에 잔류된 PVA 및 기타 오염물을 제거한다. 상기 수용액은 펌프(28) 및 배관(29)을 통해 일정시간 동안 재순환된 후 배출관(31)을 통하여 배출된다. 이 단계를 지나게 되면 중공사 멤브레인의 기공을 막히게 하는 잔류 PVA 및 기타 오염물이 존재하지 않는 직경 0.8mm인 내경을 지니는 중공사 멤브레인 번들이 모듈 구축 설비로 이송된다.
- [0057] 이와 같은 단계를 거쳐 우수한 수투과율을 지니고 실질적으로 물에 불용성인 편물(10)을 함유하는 응고된 PVDF 중공사 멤브레인이 형성된다. 이 때 고분자필름은 장사방향 영역(13)의 패턴(도 1 참조)을 가지는 편물이 임베딩된 형태를 유지하게 되고, 각 장사방향 영역은 모노필라멘트(12)에 의해 형성된다. 이들 영역(13)은 투과된 물 또는 용액이 내경(16) 속으로 더 많은 양을 처리할 수 있도록 효율적인 방사상 통로를 제공한다. "방사상 통로"란 중공사 멤브레인(20)의 표면으로부터 내경(16)까지의 투과 경로를 의미한다. 상기와 같은 패턴을 제어하고 또한 보다 큰 강도를 제공하기 위하여 모노필라멘트(12)는 교차점(15)에서 초음파 또는 열 등으로 융착될 수 있다. 교차점(15)들은 모노필라멘트가 서로 중첩되는 유일한 위치이다. 서로 겹쳐지는 모노필라멘트의 교차점들은 2개의 모노필라멘트 단일층이 서로 중첩되어 형성된 것이다. 교차점에서 서로 겹쳐진 모노필라멘트들은 중공사 멤브레인용 고분자 필름이 응고되기 전에 서로 간 이동 가능하다. 각 영역의 면적은 편조 시의 개구도(섬유로 덮혀있지 않고 개방된 정도), 즉 모노필라멘트의 직경 및 편조 각도에 의해 결정된다.
- [0058] 가소화된 PVA 코어 케이블의 직경은 이루고자 하는 중공사 멤브레인의 내경에 따라 선택된다. 일반적으로 상기 코어 케이블은 하나이든지 혹은 그 이상이든지 간에 평균 직경 범위가 0.5 내지 2mm, 바람직하게는 0.5 내지 1.5mm를 지닌다. 이때 0.2 내지 0.6mm 범위의 평균 두께를 지니는, 편물이 보강된 중공사 멤브레인을 제공한다. 만약 2.2mm 이상의 비교적 큰 직경과 1.2mm 이상의 비교적 큰 내경을 가지는 중공사 멤브레인을 제조할 필요가 있거나, 또한 만약 PVA의 용해를 가속화할 필요가 있는 경우에는 하나 이상의 가소화된 PVA 코어 케이블을 이용할 수 있다. 단지 이 경우 해당 코어 케이블이 서로 밀접하게 교차되어야만 모노필라멘트를 여러 가닥의 코어 케이블 위에 안정적으로 편조할 수 있다. 이때 형성되는 중공사 멤브레인의 내경은 원형이 아니고, 두께는 균일하지 않다.
- [0059] 상기와 같이 모노필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인은 2bar 이상, 바람직하게는 4bar 이상의 버블 포인트를 지닌다. 또한 접착강도는 15 kgf/cm<sup>2</sup> 이상이며 일반적으로 12 내지 20 kgf/cm<sup>2</sup>의 접착 강도를 지닌다.

- [0060] 상기와 같이 개방형 편물(10)이 고분자 필름(11)에 임베딩된 중공형 중공사 멤브레인은 우수한 수투과도와 손상에 강한 장점을 제공한다. 또한 모노필라멘트가 임베딩된 중공사 멤브레인의 경우, 하나 이상의 멀티필라멘트로 편조된 편물을 적용한 중공사 멤브레인의 공통적인 문제점인 모우나 보풀로 인해 유발되는 손상이 발생하지 않는다.
- [0061] 개방형 편물 내의 반복적인 개방 영역은 길이방향으로(도 1 참조) 상호 접합된 장사방향 혹은 다이아몬드 형상의 영역(13)를 제공하기 때문에 길이방향에 수직인 x-y 평면에서는 코어 케이블 주위면을 따라서는 배치되지 않는다. 이와 같이 배치된 모노필라멘트는 방사상 방향으로 제한이 없으므로, 중공사 멤브레인 내부에서 압력이 가해질 경우 이축 팽창이 가능하여 편물 또는 중공사 멤브레인의 손상을 최소화할 수 있다. "이축 팽창"이란 역세정 동안 발생 가능한 중공사 멤브레인의 길이방향 연신 뿐만 아니라, 방사상 방향의 팽창이 가능하다는 것을 의미한다. 즉 편물을 적용한 중공사 멤브레인의 경우, 길이방향의 연신은 편물 자체의 연신율보다 훨씬 작지만, 모노필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인은 동일한 도프로 코팅한 멀티필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인의 연신율보다 훨씬 크다는 것을 의미한다.
- [0062] 장사방향 영역(13)의 패턴은 모노필라멘트(12)들이 서로 교차될 때 형성된다. 이러한 패턴이 더욱 조밀하게 (도시 생략)되어 있을 경우 방사상으로 개방된 영역이 감소한 중공사 멤브레인을 제공한다. 즉, 비교적 느슨하게 편성된 편물보다 개방된 영역의 면적이 줄어들게 된다.
- [0063] 전술한 바와 같이, 멀티필라멘트로 편조된 편물은 x-y 평면 상에서 실질적으로 연속적인 원을 형성하므로, 그 결과 편물의 방사상 팽창을 제한시키게 된다. 따라서 종래 기술의 관형 멀티필라멘트 편물은 방사상 방향으로 탄성이 없다. 이러한 제한적인 특성은 탄성을 가지는 고분자 필름 내에 편물이 코팅되거나 임베딩(embedding)될 경우에도 유지된다. 따라서, 종래 기술의 관형 멀티필라멘트 편물을 이용한 중공사 멤브레인은 내부로부터 일정한 압력이 가해졌을 때, 편물의 직경이 증가되지 못하므로, 중공사 멤브레인의 손상을 유발할 수 있다. 이에 반해서, 모노필라멘트를 이용하여 개방형으로 편조된 편물을 이용한 중공사 멤브레인은 일정 수준 이상의 탄성을 가지게 되고, 이러한 특성은 전술한 바와 같이 중공사 멤브레인 내부로부터 일정수준의 압력이 가해졌을 경우, 방사상으로의 팽창을 가능하게 한다. 따라서 모노필라멘트를 적용한 중공사 멤브레인은 멀티필라멘트만을 적용한 종래의 중공사 멤브레인의 역세정 시 적용되는 압력보다 더 높은 압력을 적용하여 보다 효과적인 역세정을 가능하게 한다. 단, 이 경우 중공사 멤브레인의 심각한 손상을 유발하지 않는 수준으로 역세정 시 압력은 유지되어야 한다.
- [0064] **비교예 1**
- [0065] 미국 특허 공개 공보 US 2009/0206026(발명자: Yoon 등)에 기재된 바와 같은 모노필라멘트 편물을 공급하는 모사 실험:
- [0066] 100 테니어(0.1mm) 나일론 모노필라멘트를 직경 1.0mm의 금속 와이어 코어 케이블 상에 편조 각도 30° 로 나선형으로 편조하였다. 이와 같이 편물이 형성된 코어 케이블을 30rpm으로 회전 중인 직경 2.54cm의 고무 롤러 상에 배치하여 모노필라멘트 편물을 공급하도록 유도하였다. 그러나 상기 편물은 코어 케이블 위에서 뒤틀리면서 앞으로 전진하지 못하였다. 이에 상기 롤러의 속도를 15rpm으로 감속하여 시도하였고 추가적으로 5rpm으로 감속하였다. 그러나 어느 경우에도 손상없이 편물이 앞으로 쉽게 나아가지 못했다. 롤러 속도를 40 rpm으로 증가하였으나 상기와 동일하게 편물은 뒤틀리며 전진하지 못하였다.
- [0067] 삭제
- [0068] 삭제
- [0069] 삭제



[0070] 삭제

[0071] 삭제

[0072] 삭제

[0073] **실시예 1**

[0074] 본 실시예에 적용한 편물은 한국내에서 제작된 편직기를 이용하여 12개의 모노필라멘트를 직경 0.75mm의 가소화된 PVA 코어 케이블 상에 편조 각도 약 35°의 나선형 편조하였다. 이때 각 모노필라멘트는 100데니어이며 재질은 나일론인 섬유를 적용하였다. 이와 같이 모노필라멘트가 편조된 코어 케이블을 코팅 노즐을 통해 투입하여 30℃에서 43,000 cps의 점도를 지니는 도프를 11 g/min의 토출량으로 코어 케이블 상부에 코팅하였다. 상기 도프는 편물에 쉽게 침투해서 코어 케이블을 코팅하였을 뿐만 아니라 해당 편물을 쉽게 임베딩(embedding)하였다. 이어 중공사 멤브레인은 약 45℃에서 열수조에서 응고되었고 도 5에 도시된 바와 같은 공정을 거쳐 세척되었다. 중공사 멤브레인의 두께는 400 $\mu$ m였고, 모노필라멘트는 내경 주위로 단일층을 형성하였으며, 해당 내경은 실질적으로 용해된 코어 케이블의 직경보다 약간 큰 0.8mm였으며, 이는 중공사 멤브레인이 응고를 완료하기 전 가소화된 PVA 코어 케이블이 응고조 및 세정조 내에서 팽윤되기 때문이다. 상기 편물의 단면은 도 3에 개략적으로 예시되어 있다.

[0075] 상기 실시예 1에서 제조된 중공사 멤브레인의 물성은 이하의 표 1에 표기하였다.

[0076] **실시예 2**

[0077] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 각각 100 데니어(0.1mm)인 12개의 나일론 모노필라멘트를 직경 1.1mm의 가소화된 PVA 코어 케이블 상에 동일한 편조 각도로 편물을 제조하였으며, 실시예 1과 동일한 점도를 지니는 도프를 16 g/min의 토출량으로 코팅 노즐을 통하여 코어 케이블 상부에 코팅하였다. 이때 얻어진 중공사 멤브레인의 내경은 1.25mm이며 평균 외경은 2.05mm이다.

[0078] **비교예 2**

[0079] 상기 실시예 1과 동일 방식으로 각각 300 데니어/96 필라멘트(단일 필라멘트는 약 3데니어로 극세사임)인 총 24개의 PET 멀티필라멘트를, 코어 케이블을 이용하지 않고, 유사한 편조 각도에서 내경이 0.85mm인 편물을 편조하였으며, 전체 두께가 약 650 $\mu$ m를 제공하도록(총 두께는 0.65mm이나 실제 중공사 멤브레인 고분자 필름 두께는 약 100 $\mu$ m임) 해당 편물을 상기와 동일한 방법으로 코팅하였다.

[0080] **물성 평가법:**

[0081] **1. 수투과도 측정**

[0082] 1) 샘플 준비: 중공사 멤브레인 길이 200mm, 3가닥

[0083] 2) 중공사 멤브레인을 직경 10mm, 길이 100mm 아크릴 튜브에 반으로 부드럽게 접어서 넣고 중공사 멤브레인의 끝부분이 있는 한쪽은 에폭시(or 우레탄)으로 실링하여 중공사 멤브레인이 열려진 상태가 되게 하고 반대쪽은 끝을 열어둔다.

[0084] 3) 이렇게 만든 샘플의 중공사 멤브레인이 접혀진 아크릴 튜브의 끝쪽을 수투과도 측정 장치에 장착한다.

[0085] \*수투과도 장치 : 압력용기에 있는 액체를 일정한 질소 압으로 밀어내면 관을 따라 액체가 흘러가고 관의 끝에 준비된 샘플을 걸어 샘플을 액체 투과량을 측정

[0086] 4) 먼저 튜브에 물을 가득 받고, 중공사 멤브레인을 실링한 쪽을 원터치에 건다.

[0087] 5) 물에 담긴 압력술에 압력을 1 기압의 압력을 걸고 아크릴 튜브로부터 나오는 물 양을 측정한다.

- [0088] 6) 나오는 물의 양을 측정하여 수투과도를 계산한다.
- [0089] **2. 접착강도**
- [0090] 1) 중공사 멤브레인을 50mm 길이로 준비한다.
- [0091] 2) 직경 10mm, 길이 50mm 우레탄 튜브를 준비한다.
- [0092] 3) 우레탄 튜브에 상기 중공사 멤브레인이 10mm만 들어가게 하여 potting 한다.
- [0093] 4) 인스트론에 Gage length를 70mm로 하고, 샘플의 끝단 10mm는 인스트론의 Grip에 물릴 부분으로 끊어지지 않게 하기 위해 종이로 감싼다.
- [0094] 삭제
- [0095] - 종이 이외에 중공사 멤브레인에 손상이 안 가면서 정확하게 물릴 수 있는 것을 사용
- [0096] - 샘플을 인스트론에 물릴 때 주의할 점은 위부분과 아랫부분이 일직선이 되도록 해야 하며, 인스트론 작동 시 위/아래 Grip이 흔들려서는 안된다.
- [0097] 삭제
- [0098] 5) 실험 속도는 50mm/min 이며 최고점의 인장강도를 접착강도로 한다
- [0099] **3. Bubble point 측정 방법**
- [0100] 1) 중공사 멤브레인과 아크릴 튜브를 이용하여 상기 수투과도 측정과 동일하게 샘플을 준비한다.
- [0101] 2) 수투과도 측정기와 동일하게 압력용기에 연결한다. 단, 이때 압력용기를 비워 질소만 충전될 수 있게 한다.
- [0102] 3) 레귤레이터를 이용하여 0.5 bar에서 약 2분 간격으로 0.5bar씩 서서히 압력을 올린다.
- [0103] 4) 이때 멤브레인과 아크릴 튜브를 물 속에 침지하여 중공사 멤브레인 주변에 bubble이 발생하는 압력을 기록한다.
- [0104] 5) 이와 같이 bubble이 생기는 시점을 bubble point로 기록한다.
- [0105] **4. SEM (Scanning Electron Microscopy)**
- [0106] 1) 시료를 준비하여 SEM를 찍을 수 있는 stage에 시료를 카본 테이프를 이용하여 장착한다.
- [0107] 2) 시료를 specimen stage에 붙일 때 카본테이프와 시료, stage간에 틈이 없이 붙여야 한다.
- [0108] 3) Stage에 장착 후 ion-coater를 사용하여 골드코팅을 실시한다.
- [0109] 4) SEM를 사용하여 이미지 관찰, OD/ID/Thickness, 외표면의 pore size를 측정한다.
- [0110] **5. 배제율(Percent Rejection) 측정 방법**
- [0111] UV[PerkinElmer Lambda 25 UV/vis spectrometer]를 사용하여 하기 방법으로 측정하였다.
- [0112] 1) 길이 100mm의 중공사 멤브레인 2 가닥을 준비한다.
- [0113] 2) 중공사 멤브레인을 1T, 100mm 아크릴 튜브에 넣고 한쪽은 중공사 멤브레인만 파라핀(or 우레탄)으로 실링하고 반대쪽은 중공사 멤브레인과 아크릴 튜브를 동시에 실링한다.
- [0114] 3) 이렇게 만든 샘플을 수투과도 측정 장치에 장착한다.



- [0115] 4) 배제율 용액을 만든다.
- [0116] ①Styrene bead 용액 만들기(크기가 일정한 bead가 섞여 있는Styrene bead 용액 준비)
- [0117] Styrene bead : 0.03 $\mu$ m
- [0118] -. 3차 증류수 + Styrene bead + 계면활성제
- [0119] -. 계면 활성제는 Styrene bead가 서로 붙는 현상을 막아 준다. (극소량을 넣는다)
- [0120] -. 3가지를 섞은 후 약 1시간 agitation
- [0121] 5)styrene bead 용액을 가압용기에 넣은 후 0.5atm으로 가압하여 중공사 멤브레인을 통과시켜 약 1분후의 용액을 시료로 받는다.
- [0122] 6)Base 액(3차증류수 or RO수), 원액(Styrene bead), 시료를 가지고 UV에 넣기 위해 샘플링한다.
- [0123] 7)UV에서 먼저 base액(증류수액 or RO수)으로 base line를 setting후 원액의 흡광도를 측정하고 샘플시료들을 넣어 시료의 흡광도를 측정한다.
- [0124] UV-Visible을 이용하여 하기 식 1에 따라 배제율을 산출하였다.
- [0125] 8) [식 1]
- [0126] 
$$\text{배제율}(\%) = (1 - C_f / C_p) * 100$$
- [0127] C<sub>f</sub> : 공급 원액의 흡광도
- [0128] C<sub>p</sub>: 중공사 멤브레인을 통과한 샘플의 흡광도
- [0129] 이 계산식을 통해서 얻어진 값은 90% 이상일 때 유효하며, 중공사 멤브레인의 pore size를 간접적으로 알 수 있다.

**표 1**

	외경(mm)	내경(mm)	수투과도(LMH/Bar)	접착 강도(Kgf/cm <sup>2</sup> )	파단시 연신율(%)	버블 포인트(bar)	기공 크기( $\mu$ m, SEM)	배제율(%)
실시예 1	1.6	0.8	800	17	51	> 5	0.03	98
실시예 2	2.05	1.25	800	18	52	> 5	0.03	97
비교예 2	2.1	0.85	600	12	31	1.5	0.04	95

[0131] 상기 표 1에 개시된 바와 같이, 각각의 중공사 멤브레인의 기공 크기는 대체적으로 동일하였다. 그러나 멀티필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인(비교예 2)의 수투과도는 모노필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인(실시예 1, 2)의 75% 수준으로 낮은 값을 보였으며, 버블 포인트 또한 약 33% 수준으로 낮았으며, 파단 시의 연신율 또한 약 66% 수준으로 낮은 값을 나타내었다.

[0132] 모노필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인의 중량 상의 이점

[0133] 실시예 1과 2에 예시된 중공사 멤브레인 및 비교예 2에 기재된 중공사 멤브레인을 1m의 동일 로 절단하여 총 수분 함량이 1중량% 미만이 되도록 건조되었다. 이어서 각각의 중공사 멤브레인은 24시간 동안 글리세린 30중량%의 수용액 중에 침지하였고, 뒤 이어 30℃의 열풍 오븐에서 4시간 동안 건조하여 중량을 측정하였다. 이 후, 해당 중공사 멤브레인을 24시간 동안 물에 침지하여 꺼낸 후 중량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 개시하였다.

표 2

	건조 후의 중공사 멤브레인 중량(g/m <sup>2</sup> )	30% 글라이세린 처리 후의 중공사 멤브레인 중량(g/m <sup>2</sup> )	수분 흡입 후의 중공사 멤브레인 중량(g/m <sup>2</sup> )
실시예 1	108	181	360
실시예 2	115	186	356
비교예 2	255	385	516

[0134]

[0135]

[0136]

[0137]

상기 결과에 개시된 바와 같이, 멀티필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인은 모노필라멘트를 이용한 중공사 멤브레인보다 수분 함량의 경우, 약 68% 글리세린 함량의 경우 2배 이상의 양을 포함하고 있다. 따라서 수천개의 중공사 멤브레인 가닥이 모듈 형태로 조립될 경우 이렇게 증가된 중공사 멤브레인의 무게로 인하여 정화 시스템 내로 모듈을 삽입 및 제거할 때 많은 어려움을 야기하게 된다.

또한 모듈 형태로 중공사 멤브레인이 시스템에 설치되어 운전되기 전에 해당 중공사 멤브레인 내의 가소화된 PVA의 제거 효능 및 잔류 유기물에 관하여 규정을 통과하여야 한다. 전술한 실시예 및 비교예의 각각의 중공사 멤브레인은 모두 한국상하수도협회의 KWWA F 106 검사 항목 중 유기 탄소 함량(TOC) 검출 기준에 부합하며 이는 상수도용 중공사 멤브레인내의 TOC가 0.5 ppm 미만이며 일반적으로는 0.3 ppm 미만이어야한다는 기준이다. 따라서 시험 결과 모든 가소화된 PVA가 제거된 것을 확인할 수 있었다.

이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야 한다.

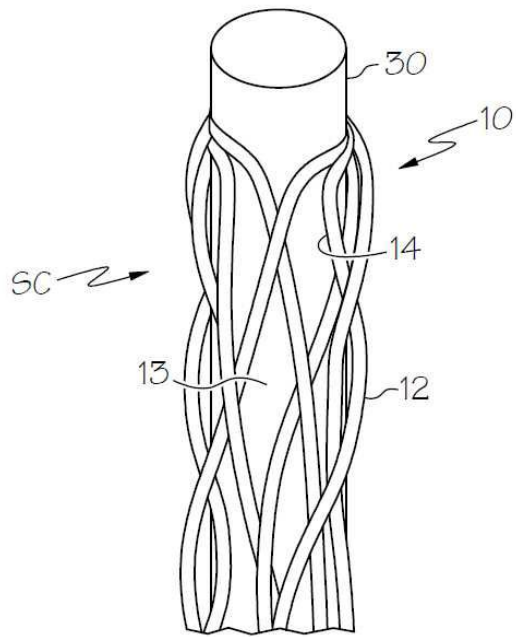
부호의 설명

[0138]

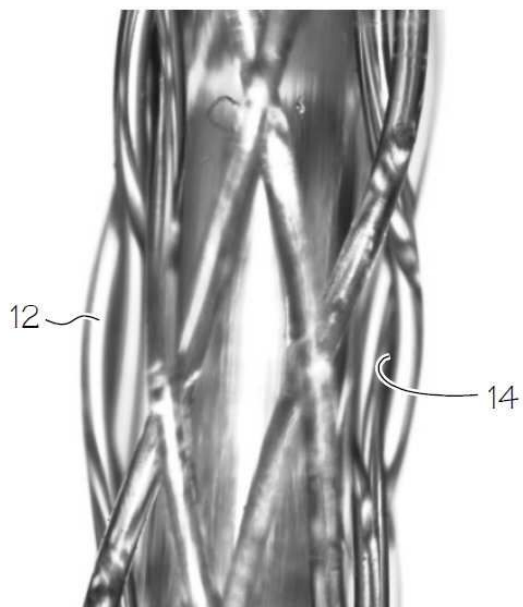
- 10 : 편물
- 11: 고분자 필름
- 12: 모노필라멘트
- 13: 장사방향 영역
- 14: 간격
- 15: 교차점
- 16: 내경
- 20: 중공사 멤브레인
- 30: 코어 케이블

도면

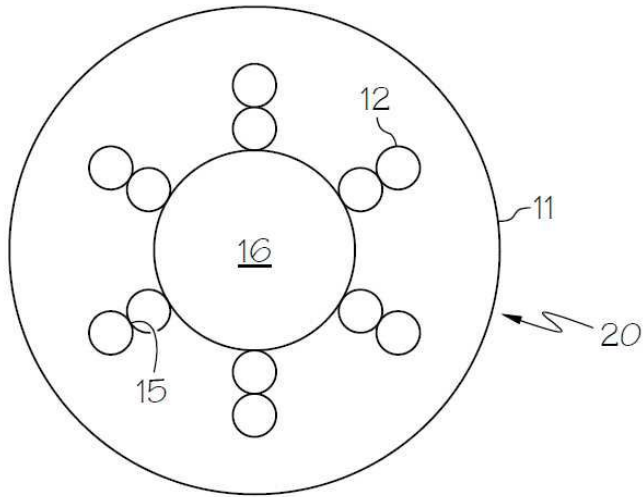
도면1



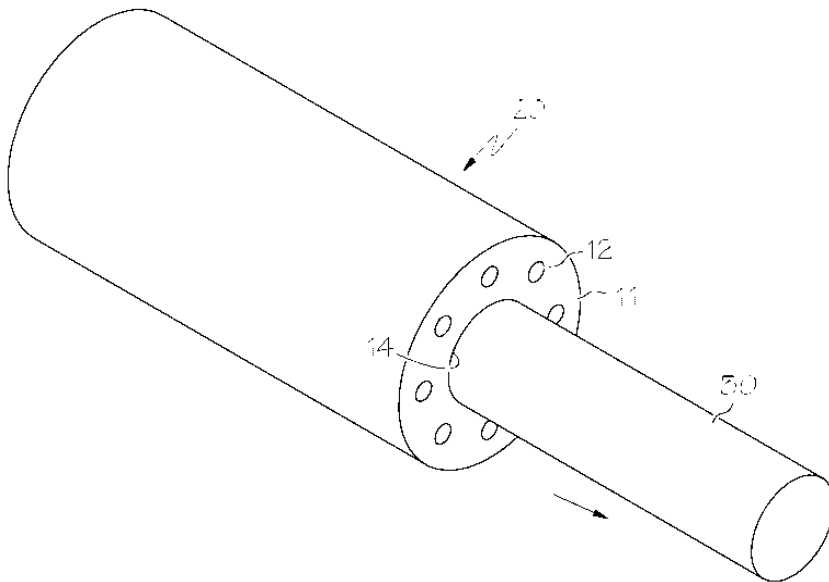
도면2



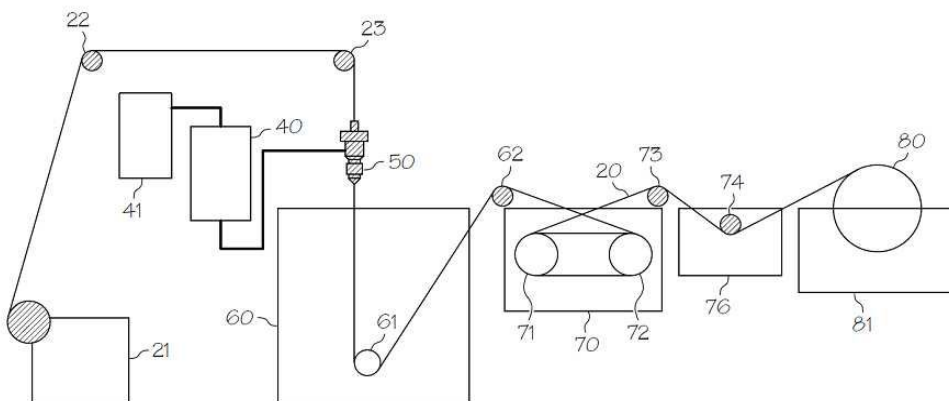
도면3



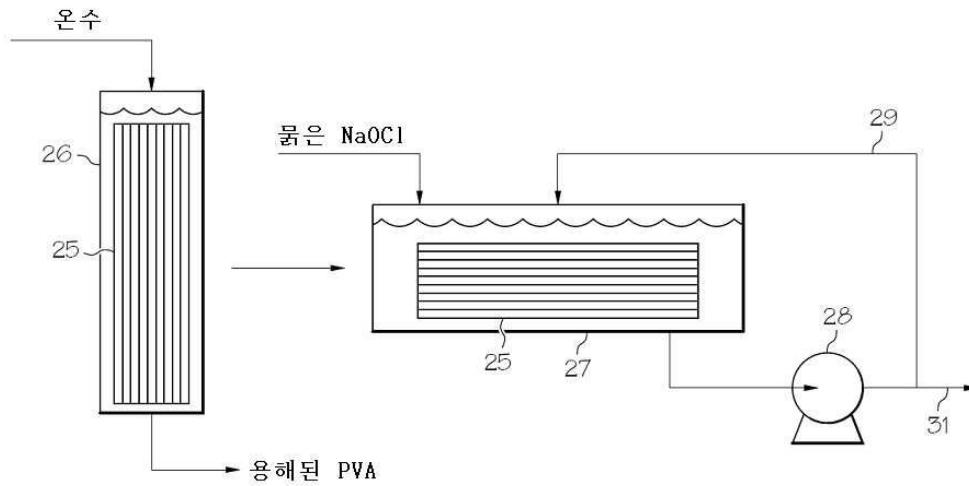
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 단락번호 0029

【변경전】

("dm)

【변경후】

"dm"

【직권보정 2】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 단락번호 0001

【변경전】

macroscopic

【변경후】

macroscopic