



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월03일
 (11) 등록번호 10-1985552
 (24) 등록일자 2019년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7009319
 (22) 출원일자(국제) 2011년09월06일
 심사청구일자 2016년09월05일
 (85) 번역문제출일자 2013년04월12일
 (65) 공개번호 10-2014-0012939
 (43) 공개일자 2014년02월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/050479
 (87) 국제공개번호 WO 2012/036935
 국제공개일자 2012년03월22일
 (30) 우선권주장
 61/383,087 2010년09월15일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20030197308 A1*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
비엘 테크놀러지스 인크.
 미국 미네소타주 55343 미네톤카 클리어워터 드라이브 5951
 (72) 발명자
피더슨 스티븐 크리스티안
 캐나다 지1에스3브이1 퀘벡 잠프-르무안 애비뉴 1241
코트 피에르
 캐나다 온타리오 엘6엠4비2 오크빌 던다스 스트리트 웨스트 3239
 (74) 대리인
제일특허법인(유)

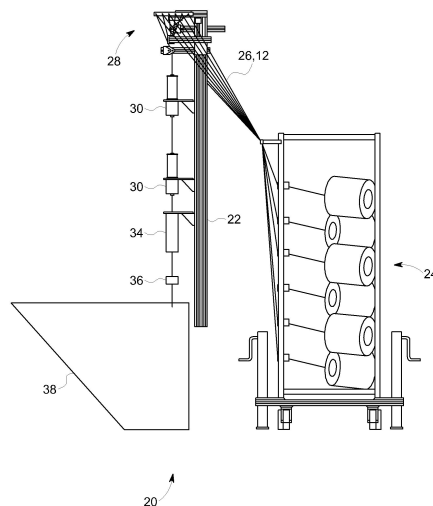
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **가용성 코어 주위에 안-강화된 중공 섬유 막의 제조 방법**

(57) 요약

강화 중공 섬유 막은, 코어(12)에 강화 필라멘트(26)를 적용하고, 상기 강화 필라멘트 및 코어 상으로 도프를 캐스팅하고, 상기 도프로부터 막을 형성하고, 상기 코어를 제거함으로써 제조된다. 상기 코어는 이동 코어일 수 있고 상기 강화 안은 워프 안 및 나선형 랩 안을 포함할 수 있다. 상기 코어는 가용성일 수 있고 용해에 의해 제거될 수 있다. 상기 워프 안을 적용하기 전에 상기 코어를 안으로 사전-랩핑할 수 있다. 생성 강화 케이지를 막 도프로 코팅하기 전에 사전-수축시킬 수 있다. 상기 강화 케이지를 코팅한 후 사전-랩핑된 안을 예를 들면 용해에 의해 제거할 수 있다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

KR1020080069829 A*

KR1020040008935 A

US04631128 A

WO2008066340 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 이동 코어(moving core)(12)를 길이 방향으로 이동시키면서 이동 코어의 외측에 강화 필라멘트를 적용하는 단계;
- b) 상기 강화 필라멘트 및 코어 상으로 도프(dope)를 캐스팅(casting)하는 단계;
- c) 상기 도프로부터 막(membrane)(40)을 형성하는 단계; 및
- d) 상기 코어(12)를 제거하는 단계

를 포함하는 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법으로서,

상기 강화 필라멘트 상으로 상기 도프를 캐스팅하기 전에 상기 강화 필라멘트를 수축시키는 단계를 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코어(12)가 가용성이고, 상기 코어를 제거하는 단계가 상기 코어를 용해시키는 것을 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 이동 코어(12)에 상기 강화 필라멘트를 적용하기 전에 상기 코어를 사전-랩핑(pre-wrap) 필라멘트로 랩핑하는 단계를 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 강화 필라멘트 상으로 도프를 캐스팅하는 단계 후에 상기 사전-랩핑 필라멘트를 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 강화 필라멘트가 워프(warp) 필라멘트 및 랩(wrap) 필라멘트를 포함하고, 상기 강화 필라멘트가 워프 안(yarn)(26) 및 상기 워프 안(26) 주위에 연속적 나선형으로 제공된 1개 이상의 랩 안(32)을 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 강화 필라멘트가, 상기 도프에 가용성인 중합체를 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 강화 필라멘트가, 상기 도프에 사용되는 용매에 가용성인 중합체로 된 외층을 갖는 필라멘트를 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

- a) 0.5 내지 1.0 mm의 코어(12) 외경;
 - b) 1.5 이상의, 막(40) 내경에 대한 막 외경의 비;
 - c) 코어의 전체 원주를 덮는, 4 내지 12개의 워프 얀(26);
 - d) 1.5 내지 4.5 mm 피치의 1 또는 2개의 랩 얀(32);
 - e) 코팅 전에 100℃ 이상의 온도에서 강화 필라멘트 수축;
 - f) 50℃ 이상의 온도에서 도프 코팅;
 - g) 20 psi 이하의 압력에서 도프 코팅; 및
 - h) 1.75 이하의, 코어 외경에 대한 다이 개구부(opening) 직경의 비
- 중 하나 이상의 한정사항이 적용되는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 강화 필라멘트가 4 내지 12개의 워프 얀(26) 및 1.5 내지 4.5 mm 피치의 1 또는 2개의 랩 얀(32)을 포함하는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 코어(12) 및 강화 필라멘트가 상기 코어의 외경의 1.75배 이하의 다이(die) 개구부 직경을 갖는 코팅 헤드를 통과하는 동안, 상기 도프가 상기 강화 필라멘트 상에 코팅되는, 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 예를 들면 미세여과(MF), 한외여과(UF), 나노여과(NF), 역삼투(RO), 투과증발(PV), 증기투과(VP) 또는 기체분리에 사용하기 위한 작은 모세관 튜브 또는 중공 섬유 형태의 중합체성 분리막에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원과의 상호참조

[0003] 미국의 경우, 본원은 2010년 9월 15일자로 출원된 미국 임시 특허 출원 제 61/383,087 호를 우선권으로 주장하며, 이를 본원에 참고로 인용한다.

배경 기술

[0004] 강화용 중공 섬유 막에 유용한 텍스타일 케이지 구조 형태는 2010년 9월 30일자 WO 2010/108285로서 공개된 국제 특허 출원 제 PCT/CA2010/000469 호, 및 2010년 12월 29일자 WO 2010/148517로서 공개된 국제 특허 출원 제 PCT/CA2010/000993 호에 개시되어 있다. 이들 출원은 특히, 일반적으로 i) 서로 평행이면서 원주 방향으로 이격된 복수 개의 워프(warp) 필라멘트 및 ii) 상기 워프 필라멘트들 중 적어도 2개 사이에서 비스듬히 연장된 워프 필라멘트를 포함하는 튜브-형상의 강화 구조를 개시하고 있다. 제 PCT/CA2010/000469 호 및 제

PCT/CA2010/000993 호를 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

발명의 내용

- [0005] 이하는 후술되는 상세한 설명을 독자에게 소개하기 위한 것이며 특허청구범위를 제한하거나 한정하려는 것은 아니다.
본 발명은 강화된 중공 섬유 막의 제조 방법에 관한 것으로서, a) 이동 코어(moving core)(12)를 길이 방향으로 이동시키면서 이동 코어의 외측에 강화 필라멘트를 적용하는 단계; b) 상기 강화 필라멘트 및 코어 상으로 도프(dope)를 캐스팅(casting)하는 단계; c) 상기 도프로부터 막(membrane)(40)을 형성하는 단계; 및 d) 상기 코어(12)를 제거하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 강화 필라멘트 상으로 상기 도프를 캐스팅하기 전에 상기 강화 필라멘트를 수축시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0006] 중공 섬유 막의 강화 구조는 복수 개의 강화 필라멘트로 제조된다. 강화 필라멘트는 경도 방향으로 연장되는 필라멘트(이를 "워프(warp)" 필라멘트라 할 수 있음) 및 워프 필라멘트들 사이에서 비스듬히 연장되는 하나 이상의 필라멘트(이를 "랩(wrap)" 필라멘트라 할 수 있음)를 포함할 수 있다. 랩 필라멘트는 워프 필라멘트 주위에서 연속적 나선형으로 제공될 수 있다. 일반적으로, 연속적 랩 필라멘트는, 이동 코어 주위에서 또는 랩 방적기에 의해 회전하는 하나 이상의 회전 크릴(creel)을 사용하여 적용될 수 있다.
- [0007] 상기 개시된 구조에서의 강화 필라멘트는 함께 직조되거나 편조되지 않지만, 이들 사이에 하나 이상의 접촉 지점에서 함께 결합될 수 있다. 이러한 결합은 열, 용매에 의한 연화, 또는 UV-활성화에 의할 수 있다. 다르게는, 강화 구조는, 강화 필라멘트 또는 강화 필라멘트의 구성요소 예컨대 외층을 연화시키는 막 도프(dope) 중의 용매에 의해 강화 구조 주위에 막이 형성되는 동안에 결합될 수 있다.
- [0008] 강화 필라멘트는 모노필라멘트 또는 다중-필라멘트 예컨대 안(yarn)일 수 있다. 강화 필라멘트는 중합체로 제조될 수 있고 결합 방법에 가장 잘 반응하는 다른 중합체로 제조된 외층 또는 다른 부분을 가질 수 있다. 예를 들면, 강화 필라멘트는 막 형성 도프에 사용되는 용매에 가용성인 중합체의 외층을 가질 수 있다. 강화 필라멘트는, 또한 막 형성 도프에 존재하는 중합체를 포함할 수 있다.
- [0009] 강화 구조(상술된 유형이든 또는 다른 유형이든)는 이동 코어 상에 형성될 수 있으며, 이때 상기 이동 코어는 안 또는 다른 필라멘트가 그 주위에 위치하는 동안 이동한다. 임의로, 상기 이동 코어는 막 코팅 헤드 또는 방적 돌기를 통해 계속 움직일 수 있다. 이동 코어는 앞서 형성된 가용성 코어를 포함할 수 있다. 상기 코어는, 나중에 용매, 바람직하게는 막을 응고시킬 때 사용되는 용매(예컨대, 물)에 용해될 수 있는 고체 또는 모세관 튜브일 수 있다.
- [0010] 상기 결합 방법 또는 다른 공정 단계는 수축량을 조절하여 코어 주위의 안을 단단히 쥘 수 있으며 상기 코어의 원주 둘레에 위치한 워프 안을 유지할 수 있다.
- [0011] 상기 코팅 헤드에서, 상기 강화 구조는 홀(hole)을 통과함으로써 상기 코어 주위에 환형 통로를 만들고 상기 강화 구조를 상기 막 벽 내에 위치시킨다. 임의로, 상기 강화 구조의 필라멘트는 또한 다이(die)에서 평탄화된 후 코팅 헤드를 통과할 수 있다.
- [0012] 지지 구조는 상기 안을 완전히 침윤시키는 막 도프에 의해 상대적으로 개방될 수 있다. 상기 막의 바깥쪽에 분리 층이 위치할 수 있다.
- [0013] 상기 코어는, 예를 들면 상술된 가용성 코어와 동일하거나 유사한 중합체의 가용성 안을 사용하여 사전-랩핑될 수 있다. 사전-랩핑(pre-wrap)은, 워프 안이 코어와 접촉되지 않도록 코어 주위에 다공성 층을 생성하는 것을 목적으로 한다. 이는 도프가 상기 코어를 침투할 수 있도록 하며 바람직하게는 워프 안을 포함하는 강화 안이 완전히 함침되도록 한다.
- [0014] 상기 막 형성 단계는 비-강화된 또는 코팅된 편조(braid) 중공 섬유를 제조하기 위해 사용되는 것과 유사하다. 이러한 단계는 중합체 응고 방법(예컨대, 비-용매 유도 상 분리(NIPS) 또는 열 유도 상 분리(TIPS)) 및 원하는 막 특성에 따라 달라진다. 이들 조건은 일반적으로 종래 기술에 기재되어 있고, 전형적으로 에어 간격, 응고, 세척, 후-처리(예컨대, 염화), 함침(예컨대, 글리세린에 의해), 다발화 및 건조를 통한 초기 막 형성 단계를 포함한다.
- [0015] 막 제조 방법의 전체 속력 또는 방적 속도는 코팅 헤드 뒤에 있는 중공 섬유 막을 권취하기 위한 제 1 장치의

속도에 의해 제어된다. 강화 구조가 연속적 공정으로 제조됨에 따라 막이 코팅되면, 랩 필라멘트를 도포하는 업스트림 장치를 상기 방적 속도에 적합한 속도로 작동하도록 조절하고 상기 제 1 권취 장치 또는 그 제어기에 기계식 또는 전자식으로 결합시킬 수 있다. 완성된 중공 섬유 막은 전형적으로 스펀에서 권취되어 모듈 제작 장소로 이동한다. 임의로, 워프 및 랩 필라멘트를 가용성 코어에 도포하여 전구체 어셈블리를 형성하고, 이 전구체 어셈블리를 스펀에서 랩핑할 수 있다. 추후 이 전구체 어셈블리를 스펀에서 빼내고 코팅 헤드로 보내 막을 완성할 수 있다.

[0016] 바람직한 공정 조건은 a) 0.5 내지 1.0 mm의 코어 외경; b) 1.5 이상의, 막 내경에 대한 막 외경의 비; c) 바람직하게는 코어의 전체 원주를 실질적으로 덮는, 4 내지 12개의 워프 안; d) 1.5 내지 4.5 mm 피치의 1 또는 2개의 랩 안; f) 강화 필라멘트 수축 후 100°C 이상의 온도에서의 코팅; g) 50°C 이상의 온도에서의 도프 코팅; h) 20 psi 이하의 압력에서의 도프 코팅; 및 i) 1.75 이하의, 코어 외측 직경에 대한 다이 개구부 직경의 비 중 하나 이상의 한정사항을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 강화된 중공 섬유 막 제조용 기계의 개략적인 측면도이다.
 도 2는 강화 케이지가 중공 수용성 코어 주위에 만들어진 전구체 사진이다.
 도 3은 코어를 용해시킨 후 도 3에서의 강화 케이지 사진이다.
 도 4는 배취(batch) 공정 및 교체 코어를 사용하여 제조된 강화된 중공 섬유 막의 단면도 사진이다.
 도 5는 도 4의 단면 부분의 고배율 사진이다.
 도 6은 실시예 12에 기재된 조건에 따라 제조된 강화된 중공 섬유 막의 단면을 보여주는 사진이다.
 도 7은 실시예 13에 기재된 조건에 따라 제조된 전구체 사진이다.
 도 8은 실시예 13에 기재된 조건에 따라 제조된 강화된 중공 섬유 막의 단면을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 도 2를 참조하면, 전구체(8)는 코어(12) 주위에 만들어진 강화 케이지(10)를 포함한다. 도 2에서, 코어(12)는 중합체를 압출 성형시켜 제조된 수용성 중공 튜브이다. 다수의 수용성 중합체는 용융-압출 등급으로 입수할 수 있다. 예를 들면, 비닐 알코올의 다수 형태, 예컨대 폴리비닐 알코올(PVOH) 또는 에틸 비닐 알코올(EVOH)은 이스트만 케미칼 컴파니(Eastman Chemical Company), 쿠라레이(Kuraray), 모노솔(MonoSol) 또는 니폰 고세이(Nippon Gohsei)로부터 입수할 수 있고, 폴리에스터는 이스트만으로부터 입수할 수 있으며, 나일론은 셰익스피어(Shakespeare)로부터 입수할 수 있다.

[0019] 코어(12)의 하나의 예는 이스트만에서 공급하는 이스트온(EastONE(상표명))이라 불리는 수용성 코폴리에스터로 제조된다. 이러한 코어는 내경이 0.75 mm이고 외경이 1.0 mm이다. 이를 보어(bore) 유체로서 에어를 사용한 도넛 형상의 방적 돌기를 통해 압출시키고 공냉시킨다. 이를 이하에서는 SC1이라 한다.

[0020] 코어(12)의 다른 예는 니폰 고세이에서 공급하는 지-폴리머(G-Polymer(상표명))라 불리는 수용성 폴리비닐 알코올로 제조된다. 이러한 코어는 내경이 0.2 mm이고 외경이 1.0 mm이다. 이를 보어 유체로서 에어를 사용한 도넛 형상의 방적 돌기를 통해 압출시키고 공냉시킨다. 이를 이하에서는 SC2라 한다.

[0021] 강화 구조(10)를 제조하기 위해 사용되는 열에 의해 결합가능한 2-성분 안을 제조한다. 이스트만 F61HC 폴리테렌 테레프탈레이트(PET) 단독중합체(융점 260°C) 및 듀퐁(Dupont) 3632 coPET(융점 160°C)로부터 상기 안을 위한 2-성분 섬유들을 방적한다. 상기 2-성분 섬유를 두 개의 안으로 어셈블리한다. 제 1 안(이를 이하에서는 Bico 1이라 함)은, PET 코어 및 coPET 외피를 각각 갖고 단면적의 80%를 코어가 차지하는 36개 필라멘트(각각 약 3 데니어)의 110 데니어이다. 제 2 안(이를 이하에서는 Bico 2라 함)은, PET 코어 및 coPET 외피를 각각 갖고 단면적의 50%를 코어가 차지하는 36개 필라멘트(각각 약 5.5 데니어)의 200 데니어이다.

[0022] 용매 적용에 의해 결합가능한 다른 2-성분 안을 제조한다. coPET 단독중합체(융점 240°C) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로부터 2-성분 섬유들을 방적한다. 상기 2-성분 섬유를 하나의 안으로 어셈블리한다(이를 이하에서는 Bico 3이라 함). 이 안은, coPET 코어 및 PVDF 외피를 갖고 단면적의 약 70%를 코어가 차지하는 36개

필라멘트(각각 약 5.5 데니어)로 제조된다.

- [0023] 도 1은 강화된 중공 섬유 형성용 기계(20)를 보여준다. 상기 기계(20)는, 서로 다른 성분들을 지지하고 이들을 일반적으로 수직으로 정렬시키는 프레임(22) 위에 만들어진다.
- [0024] 워프 양(26) 및 코어(12)를 크릴(24)로부터 기계(20)로 공급한다. 크릴(24)은 통상적인 텍스타일 장비에서와 같이 고정된 보빈 홀더, 가이드 및 장력 장치로 구성되어 있다. 워프 양(26) 및 코어(12)는 워프 양 분배 다이(28)를 통과한다. 워프 양 분배 다이(28)는 코어(12)를 위한 중앙 개구 및 워프 양(26)을 위한 개구 주위에 균일하게 분포된 일련의 정렬 구멍(eyelet)을 갖는다. 이동성 코어(12)(예컨대, 고체 코어, 가용성 튜브 또는 중공 섬유 막)를 사용하는 경우, 코어(12)는 크릴(24) 상의 보빈으로부터 비권취되고, 롤러를 통해 상기 분배 다이(28)의 상단에 배치되고, 상기 양 분배 다이(28) 중앙 개구 내로 하향 수직으로 공급된다. 워프 양(26)은 코어(12)의 외측 주위에 간격을 두고 코어(12)에 대해 아래로 이동한다.
- [0025] 사용되는 랩 양(32)의 유형에 따라(도 1에는 도시되어 있지 않음, 도 2 참조), 프레임(22)의 수직 축을 따라 아래로 향하는 다음 구성요소는 하나 이상의 랩 방적 기계(다르게는, 스피들(30)이라 함) 또는 다른 종류의 양 랩핑 장치일 수 있다. 스피들(30)은 랩 양(32)으로 장전되고, 상기 랩 양(32)을 워프 양(26)의 외측에 적용하여 강화 케이지(10)를 형성한다. 코어(12) 및 워프 양(26)의 하향 움직임으로 인해, 랩 양(32)은 워프 양(26) 주위로 나선을 형성한다. 적합한 스피들(30)의 하나의 예는 오얼리콘 텍스타일(Oerlikon Textile)이 제작한 템코(Temco(상표명)) 스피들 모델 MSE150이다. 각각의 스피들(30)은 전기 모터 및 중공 코어를 갖고 랩 양(32)의 보빈을 고정시킨다. 스피들 축은 코어(12)와 일치되게 위치한다. 도 1의 기계에서는, 2개의 스피들(30)이 있으며, 하나는 시계 방향으로 회전하고 다른 하나는 반시계 방향으로 회전한다. 이들 스피들(30)은 최대 25,000 rpm의 조정가능한 속도로 회전하여 워프 양(26)을 랩핑하고 피치 제어 하에 코어(12) 및 워프 양(26) 주위로 나른다. 랩핑된 코어를 상기 장치의 중앙선에 유지하고 흔들리지 않도록 하는 작은 정렬 가이드(도시되어 있지 않음)가 각각의 주요 요소 사이에 존재한다.
- [0026] 스피들(30) 아래에 가열 대역(34)이 제공된다. 가열 대역(34)은 4 cm 직경 및 60 cm 길이의 관형 챔버와 함께 상단 및 하단 개구부로 구성되어, 가열 대역(34)의 축이 코어(12) 축에 대해 정렬될 수 있도록 한다. 상기 관형 챔버는 또한 에어 블로워(air blower) 및 가열 요소와 측면 연결된다. 공기 온도는 상기 가열 요소의 전류 요구량(current draw) 변화에 의해 정밀하게 제어될 수 있다. 상기 양(26, 32)은 가열 대역(34)의 시간 및 온도에 따라 수축한다. 고온에서, 상기 양(26, 32)은 수축되어 서로 부분적으로 용융-결합된다.
- [0027] 가열 대역(34)의 관형 챔버의 출구에서, 임의의 상당한 냉각이 일어나기 전에, 코어(12) 및 강화 케이지(10)는 평탄화 다이(36)를 지나갈 수 있다. 평탄화 다이(36)는 보정된 테이퍼링된 홀을 갖는 스틸 조각이다. 상기 테이퍼링된 홀은 두드러진 임의의 필라멘트를 평탄화하고 강화 케이지(10)를 원하는 직경으로 조절하는 기능을 제공한다. 상기 평탄화 다이(36)의 온도는 조절 가능하다.
- [0028] 상기 평탄화 다이(36) 아래에는 도프 전달 장치(도시되어 있지 않음)를 가진 코팅 헤드(도시되어 있지 않음)가 제공된다. 상기 코팅 헤드는 그 상단 및 하단에 보정된 개구부를 가진 실린더형 챔버이다. 코팅 헤드의 상단은 강화 케이지(10)를 가진 코어(12)가 꼭 맞는 개구를 갖는다. 코팅 헤드의 하단 개구는 비교적 크며 걸착 전의 도프 코팅된 코어(12) 및 강화 케이지(10)의 외경에 맞도록 설계된다. 코팅 헤드는 측면에 입구 포트를 갖는다. 도프는, 질소 가압된 포트로부터 입구 포트를 통하여, 또는 정 변위 펌프(positive displacement pump)를 사용하여 코팅 헤드에 주입된다.
- [0029] 도프 코팅된 코어(12) 및 강화 케이지(10)는 응고 욕(38)으로 들어간다. 응고 욕(38)은 하단 및 상단에 롤러가 장착된 스테인리스 스틸 탱크이다. 권취기(도시되어 있지 않음)는 2 내지 30 m/분의 조절가능한 속도를 가지며 보빈을 균일하게 위치시키기 위한 횡단 가이드를 갖는다.
- [0030] 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 막 도프는 PVDF를 고온 NMP에 용해시키고 소량의 비-용매를 첨가하여 제조된다. 도프의 하나의 예(이를 이하에서는 도프 3이라 함)는 80 중량% NMP, 16 중량% PVDF 및 4 중량% PVP k30의 혼합물이다. 도프의 다른 예(이를 이하에서는 도프 5라 함)는 84 중량% NMP, 14 중량% PVDF 및 2 중량% PVP k30의 혼합물이다. 상기 중합체 농도 및 온도를 변화시켜 도프 점도를 조절한다.
- [0031] 강화 케이지(10)의 일부 예를 고체 코어(12) 주위에 형성한다. 하나의 강화 케이지(10)는 3개의 워프 양(26) 및 2개의 랩 양(32)(이들 모두는 Bico 1 양임)를 사용하여 제조된다. 상기 양(26, 32)은, 약 0.9 mm 직경의 고체 나일론 모노필라멘트의 이동 코어(12) 주위에 적용된다. 선 속도는 10 m/분이다. 랩 방적 장치는 7150 rpm으로 설정되어 있고, 1.4 mm(10,000 m/분/7150 rpm)의 랩핑 피치를 제공한다. 강화 케이지(10)를 200℃의 온

도 및 0.3 초의 접촉 시간에서 가열 대역(34)을 통과시킴으로써 강화 케이지(10)를 결합시킨다.

[0032] 강화 케이지(10)의 다른 예를 가용성 코어(12) 주위에 형성한다. 하나의 강화 케이지(10)는 6개의 워프 얀(26) 및 2개의 랩 얀(32)(이들 모두는 Bico 3 얀임)을 사용하여 제조된다. 상기 얀(26, 32)은 이동 수용성 코어(12)(SC2) 주위에 적용된다. 선 속도는 10 m/분이다. 랩 방적 장치는 3600 rpm으로 설정되어 있고, 2.8 mm(10,000 m/분/3600 rpm)의 랩핑 피치를 제공한다. 강화 케이지(10)를 260℃의 온도 및 0.3 초의 접촉 시간에서 가열 대역(34)을 통과시킴으로써 강화 케이지(10)를 열 수축시킨다. 도 2의 사진은, 여전히 존재하는 코어(12)로 형성된 강화 케이지(10)를 포함하는 전구체(8)를 보여준다. 도 3의 사진은, 코어(12)를 고온 수에 용해시킨 후의 강화 케이지(10)를 보여준다.

[0033] 도 4 및 5를 참조하면, 강화된 중공 섬유 막(40)의 일부 예를 배취 공정에 의해 제조한다. 상술된 바와 같은 고체 이동 코어(12) 주위에 형성된 강화 케이지(10)의 짧은 단면을 잘라 고체 코어(12)를 제거하고 작고 헐거운 핏팅 와이어 코어로 대체한다. 이 구조를 PVDF 도프 3으로 코팅하고 물에 침지시켜 고풍화시킨다. 도 4 및 5의 사진은 생성 건조 중공 섬유 막(40)의 단면을 나타내는 것으로, 강화 얀(26, 32)이 상기 막(40)의 벽에 봉입되어 있다.

[0034] 강화된 중공 섬유 막(40)의 다른 예를 또한 제조한다. 상술된 강화된 중공 섬유 형성용 기계(20)를 사용하여 하기 실시예 1 내지 13에 기재된 다수의 샘플을 제조한다. 대부분의 경우, 강화 케이지(10)를 가용성 중공 코어(SC2) 주위에 제조하고 보빈 상으로 권취하여 전구체를 제조한다. 이어서, 이 전구체를 PVDF 도프로 코팅한다. 가용성 코어(12)를 물에 용해시켜 응고 욕에서 제거함으로써 중공 섬유 막(40)을 얻는다. 3가지 경우(실시예 2, 3 및 13), 강화 케이지(10)를 제조하고 도프로 코팅하고 이 도프를 응고시켜 중공 섬유 막(40)을 형성하는 것을 단일 연속적 작업으로 행한다.

[0035] 하기 실시예에 언급되는 일부 경우, 워프 얀(26)이 가용성 코어(10)와 접촉되지 못하도록 스페이서로 작용하는 얀을 사용하여 상기 가용성 코어(10)(SC2)를 사전-랩핑한다. 이러한 사전-랩핑 얀은 수용성은 아니고, 대부분의 실시예에서, 상기 막 벽에 봉입되지 않는다. 상기 막(40)이 형성되고 상기 가용성 코어(10)가 제거된 후, 상기 사전-랩핑된 얀은 상기 막(40)의 내강(lumen)으로부터 쉽게 빠져나와, 워프 얀(26)을 노출시키지 않고, 상기 막(40)의 내측에 다공성 표면을 남길 수 있다. 수용성 얀을 사용하여 상기 가용성 코어(10)를 사전-랩핑함으로써 동일한 결과를 얻을 수 있다. 그러나, 수용성 사전-랩핑된 얀은, 이를 용해시킴으로써, 제거될 수 있다.

[0036] 실시예 10, 11 및 12 샘플의 인장 강도를 시험하고, 최대 파단 하중을 하기 표 1에 기재한 바와 같이 측정하였다. 표 1에 기재된 총 테니어는 합계 또는 모든 워프 얀(26) 및 랩 얀(32)의 테니어(g/9000m)이다.

표 1

실시예 #	샘플	총 테니어	파단-하중 lbf	파단-하중 N	단면 (m ² x 10 ⁶)	파단 인장 (MPa)	평균 (MPa)
10	1	1760	8.0	84.5	1.60	58.7	57.1
10	2	1760	9.5	80.0	1.60	55.6	
11	1	1100	18.5	82.3	2.12	38.8	34.6
11	2	1100	14.5	64.5	2.12	30.4	
12	1	1100	8.0	35.5	1.20	29.6	32.4
12	2	1100	9.5	42.3	1.20	35.3	

[0037]

[0038] 비-강화된 중공 섬유 막의 인장 파단 응력은 2.5 내지 3.0 MPa이다. 본원에 기재된 바와 같이 제조된 강화된 중공 섬유 막(40)은 통상적인 중공 섬유 막보다 10 내지 20배 더 강하다. 이들의 증가된 강도는 강화 얀(26, 32) 때문이다. 더 상세한 실시예를 아래에 기술한다.

[0039] 실시예 1에서, SC2 코어를 6개의 Bico 1 워프 얀 및 2개의 Bico 3 랩 얀으로 1.4 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 스펀 상에서 권취하고, 추후 1.6 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동하는 25℃의 도프 3으로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.18 mm이고 내경(ID)이 1.00 mm이었다. 벽 두께는 0.04 내지 0.14 mm이었다. 상기 막은 매우 양호한 것으로 나타났지만, 워프 섬유들은 한쪽에서 서로 덩어리져 있었다. 실시예 2 전에 기계를 조정하여 워프 얀 분포를 개선하고, 강화 케이지를 연속적 작업으로 제조한 후에 바로 코팅하는 것으로 결정하였다.

[0040] 실시예 2에서는, SC2 코어를 6개의 PET 워프 얀(각각 140 테니어) 및 2개의 PET 랩 얀(각각 70 테니어)으로 1.4

mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 상기 강화 케이지를 연속적 작업으로 제조하고 코팅하였다. 상기 강화 케이지를, 1.6 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동하는 25℃의 도프 3으로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.33 mm이고 내경(ID)이 1.00 mm이었다. 벽 두께는 0.03 내지 0.30 mm이었다. 상기 막은 양호한 것으로 나타났지만, 워프 섬유들은 벽에 전혀 봉입되지 않았다. 이는 고온 PVA 코어, 랩 양의 촘촘한 피치, 도프의 높은 점도 또는 이들 인자의 조합 때문일 수 있다. 추후 실시예에서는 피치를 3.0 mm로 늘리고 저 점도 도프로 코팅하는 것으로 결정하였다.

[0041] 실시예 3에서, SC2 코어를 6개의 Bico 1 워프 양(각각 110 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 양(각각 220 데니어)으로 1.0 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 상기 강화 케이지를 연속적 작업으로 제조하고 코팅하였다. 상기 강화 케이지를, 1.6 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동하는 25℃의 도프 5로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.4 mm이고 내경(ID)이 1.00 mm이었다. 벽 두께는 0.13 내지 0.22 mm이었다. 상기 막 벽 두께는 균일하지만, 상기 막은 갑자기 구부렸을 때 크랙이 발생하였다. 상기 랩 양은 엉클어지지 않았지만, 상기 도프가 상기 PET/coPET 워프 양에 결합된 것으로 보였다. 추후 실시예에서는 상기 워프 양을 PVDF로 바꾸기로 결정하였다.

[0042] 실시예 4에서는, SC2 코어를 6개의 Bico 3 워프 양(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 양(각각 220 데니어)으로 5 m/분의 속도로 1.0 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시키고 스폴 상에서 권취시켰다. 추후 냉각되었을 때, 상기 강화 케이지를, 1.6 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동하는 25℃의 도프 5로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.4 mm이고 내경(ID)이 1.00 mm이었다. 벽 두께는 0.13 내지 0.22 mm이었다. 상기 코팅은 우수한 외관을 가진 막을 제공하였지만, 상기 막을 잡아당겼을 때, 외피는 찢어지고 랩 양은 나선형으로 빠져나왔다. 도프와 워프 양 간의 접촉이 없거나 거의 없는 것으로 보였고, 일부 덩어리가 뚜렷하였다. 상기 1 mm 피치는, 도프가 상기 랩 안쪽으로 침투하고 상기 워프 섬유를 에워싸기엔 너무 촘촘한 듯하였다. 추후 실시예에서는 더 우수한 도프 침투가 가능하도록 상기 랩 피치를 3 mm로 늘리는 것으로 결정하였다.

[0043] 실시예 5에서, SC2 코어를 6개의 Bico 3 워프 양(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 양(각각 220 데니어)으로 5 m/분의 속도로 3.0 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를, 1.6 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동하는 25℃의 도프 5로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.4 mm이고 내경(ID)이 0.95 mm이었다. 벽 두께는 0.10 내지 0.35 mm이었다. 상기 막 코팅은 우수한 침투를 보였다. 워프 섬유는 도프로 습윤되었지만, 상기 막 벽에 완전히 봉입되지는 않았다. 상기 막은 매우 양호한 종방향 강도를 가지며 파괴되지 않지만, 랩 양 피복 사이의 영역에서는 비틀림이 있을 수 있다. 도프의 점도를 감소시키기 위해 가열된 도프 5로 코팅하는 것을 제외하고는 3 mm 랩 양 피치를 사용하여 실시예 5를 반복하는 것으로 결정하였다.

[0044] 실시예 6에서, SC2 코어를 6개의 Bico 3 워프 양(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 양(각각 220 데니어)으로 5 m/분의 속도로 3.0 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를, 1.6 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동하는 40℃의 도프 5로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.4 mm이고 내경(ID)이 0.95 mm이었다. 벽 두께는 0.10 내지 0.35 mm이었다. 생성 막은 매우 양호한 종방향 강도를 갖지만, 비틀림이 있을 수 있거나, 또는 워프 양과 랩 양 사이의 갭이 있는 막 영역 부분에서 홀을 가질 수 있었다. 워프 양의 분포는 우수하지 않았으며 덩어리는 여전히 뚜렷하였다. 워프 양의 개수를 6개에서 12개로 늘려 상기 막 주변이 더 균일하고 완전한 피복률을 갖도록 결정하였다. 도프가 코어에 더 잘 확산되도록 하기 위해 상기 코어를 사전-랩핑하는 것으로 결정하였다.

[0045] 실시예 7에서는, SC2 코어를 1개의 Bico 1 양으로 3.5 mm의 피치로 사전-랩핑하였다. 사전-랩핑된 코어를 12개의 Bico 3 워프 양(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 양(각각 220 데니어)으로 5 m/분의 속도로 3.5 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를, 1.65 mm 코팅 다이를 통해 1.97 m/분의 속도로 이동하는 100℃의 도프 5로 코팅하였다. 생성 막은 외경(OD)이 1.4 mm이고 내경(ID)이 0.95 mm이었다. 벽 두께는 0.15 내지 0.30 mm이었다. 상기 막은 양호한 종방향 강도를 갖지만 비틀리는 경향이 있다. 이러한 비틀림은 OD/ID 비가 작기 때문일 수 있는 것으로 제시되었다. 도프는 사전-랩핑 양에 침투되지 않았고, 이러한 사전-래핑 양은 쉽게 뽑혔다. 상기 코팅 다이 하단 개구부 직경을 증가시킴으로써 더 두꺼운 벽을 갖는 막을 제조하기로 결정하였다.

[0046] 실시예 8에서는, SC2 코어를 1개의 Bico 1 양(110 데니어)으로 3.5 mm의 피치로 사전-랩핑하였다. 사전-랩핑된 코어를 12개의 Bico 3 워프 양(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 양(각각 220 데니어)으로 5 m/분의 속도로

3.5 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를 100℃의 온도 및 50 psi의 압력에서 도프 4(16%PVDF/4%PVP/80%NMP)로 코팅하면서 1.80 mm 코팅 다이를 통해 1.8 m/분의 속도로 이동시켰다. 생성 막은 외경(OD)이 1.95 mm이고 내경(ID)이 0.95 mm이었다. 상기 막은 비대칭적 코팅을 가졌고, 벽 두께는, 코팅에 사용된 도프의 높은 압력 및 아마도 정렬 불량으로 인해, 막의 한쪽에서 실질적으로 더 두꺼웠다. 상기 막은 양호한 종방향 강도를 가졌고 접힘이나 비틀림은 전혀 없었다. 보다 대칭적 코팅을 제조하기 위해, 저 점도 도프 5를 사용하기로 결정하였다.

[0047] 실시예 9에서는, 사전-랩핑 없이 SC2 코어를 12개의 Bico 3 워프 안(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 안(각각 220 데니어)으로 3.5 mm의 피치로 둘러쌌다. 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를 25℃에서 도프 5로 코팅하면서 1.80 mm 코팅 다이를 통해 1.97 m/분 및 1.4 m/분의 속도로 이동시켰다. 생성 막은 외경(OD)이 1.7 mm이고 내경(ID)이 0.85 mm이었다. 상기 막은 비대칭이었으며, 이는 상기 강화 케이지가 다이 홀에서 움직였기 때문인 것으로 생각되었다. 상기 강화 케이지가 한쪽으로 밀렸거나, 또는 기계가 정렬 불량일 수 있다. 워프 섬유 주위에 도프 침투가 불완전하였다. 상기 막의 종방향 강도는 양호하였고 비틀림은 전혀 없었다. 큰 직경의 대칭적 섬유를 제조하기는 여전히 어려웠다. 고온 도프를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 9를 반복하기로 결정하였다.

[0048] 실시예 10에서, SC2 코어를 1개의 Bico 1 안(110 데니어)으로 3.5 mm의 피치로 사전-랩핑하였다. 상기 사전-랩핑된 코어를 12개의 Bico 3 워프 안(각각 220 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 안(각각 220 데니어)으로 3.5 mm의 피치 및 5 m/분의 속도로 둘러쌌다. 상기 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를 60℃에서 도프 3으로 코팅하면서 1.85 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동시켰다. 생성 막은 외경(OD)이 1.6 mm이고 내경(ID)이 0.85 mm이었다. 상기 막은 대체로 대칭이었고 종방향 강도는 양호하였으며 비틀림은 전혀 없었다. 상기 워프 안은 상기 도프에 완전히 봉입되었다. 워프 안의 개수를 6개로 줄이는 것을 제외하고는 실시예 10을 반복하기로 결정하였다.

[0049] 실시예 11에서, SC2 코어를 1개의 Bico 1 안(110 데니어)으로 3.5 mm의 피치로 사전-랩핑하였다. 상기 사전-랩핑된 코어를 6개의 Bico 1 워프 안(각각 110 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 안(각각 220 데니어)으로 3.5 mm의 피치 및 5 m/분의 속도로 둘러쌌다. 상기 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를 100℃의 온도 및 6 psi의 압력에서 도프 3으로 코팅하면서 1.85 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동시켰다. 생성 막은 외경(OD)이 1.85 mm이고 내경(ID)이 0.85 mm이었다. 큰 코팅 다이 개구부는 비대칭적 막(불균일한 벽 두께)을 가져오며 이러한 문제는 높은 도프 압력에서 심해지는 것으로 결론을 내렸다. 그러나, 워프 안 주위의 도프 침투는 양호하였다. 비교적 고온 도프(100 내지 160℃)에 의해 제조된 막은 코어의 외경보다 더 작은 내경을 갖는 막을 생성하였으며, 이는 상기 도프가 상기 워프 안을 침투해서 상기 코어를 팽윤시켰음을 의미한다. 상기 코어에 사용된 중합체 또는 상기 도프의 성분들을 변화시켜 상기 도프와 상기 코어 간의 임의의 화학 반응을 감소시키거나 제거하는 것이 바람직할 것이다. 더 작은 코팅 다이 개구부를 사용하여 다음 실시예를 실시하기로 결정하였다.

[0050] 실시예 12에서는, SC2 코어를 1개의 Bico 1 안(110 데니어)으로 3.5 mm의 피치로 사전-랩핑하였다. 상기 사전-랩핑된 코어를 6개의 Bico 1 워프 안(각각 110 데니어) 및 2개의 Bico 3 랩 안(각각 220 데니어)으로 3.5 mm의 피치 및 5 m/분의 속도로 둘러쌌다. 상기 강화 케이지를 160℃에서 수축시켰다. 추후 상기 강화 케이지를 60℃의 온도 및 2.5 및 6 psi의 압력에서 도프 3으로 코팅하면서 1.65 mm 코팅 다이를 통해 2.5 m/분의 속도로 이동시켰다. 생성 막은 외경(OD)이 1.5 mm이고 내경(ID)이 0.85 mm이었다. 생성 막(40)(도 6 참조)은 실시예 1 내지 12에서 제조된 막 중에서 가장 좋았다. 상기 막은 대체로 대칭이었고 거의 균일한 벽 두께를 가졌다. 상기 막은 강했고 내-비틀림성(kink resistant)이었다. 높은 온도를 사용하여, 비교적 낮은 코팅 압력에서의 저 점도 도프가, 상기 도프가 완전히 침투된 보다 대칭적인 막을 생성하는 듯하다. 상기 사전-랩핑은 완전히 간혀져 있었다.

[0051] 실시예 13에서, G-폴리머(G-Polymer(상표명)) PVA의 코어는 외경(OD)이 0.56 mm이고 내경(ID)이 0.4 mm이었다. 상기 코어를, 올의 개수(thread count, 영국)가 80수인 수용성 PVA-계 연사(twisted thread)로 사전-랩핑하였다. 상기 사전-랩핑 피치는 2.4 mm이었다. 상기 사전-랩핑된 코어를, 각각 36개의 필라멘트(각각 약 3 데니어)의 PVDF/coPET 2-성분 필라멘트로 제조된 4개의 워프 안(110 데니어)으로 둘러쌌다. 상기 워프 안을 상기 워프 안에 대해 기재된 바와 같은 안 1개로 랩핑하되, 2.1 mm의 피치로 상기 사전-랩핑의 반대 방향으로 랩핑하였다. 상기 강화 케이지를 140℃에서 수축시켰다. 상기 강화 케이지를 60℃의 온도 및 15 cc/분의 전달 속도에서 PVDF 도프로 연속적 작업으로 코팅하면서 1.85 mm 코팅 다이를 통해 16 m/분의 속도로 이동시켰다. 상기 강화 케이지(10)는 도 7에 나타내었고, 생성 막은 도 8에 나타내었다. 생성 막은 외경(OD)이 1.1 mm이고

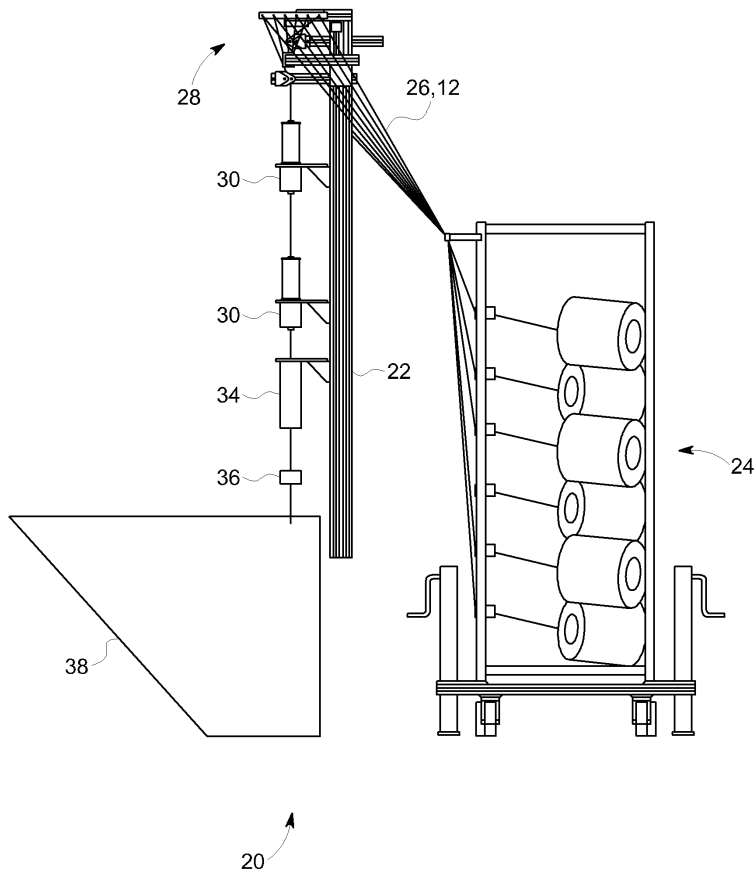
내경(ID)이 0.55 mm이었다. 이번 실시예는 실시예 1 내지 12보다 더 작은 직경의 막을 생성하였다. 상기 코어는 상기 막을 제조한 후에 용해시켰다.

[0052]

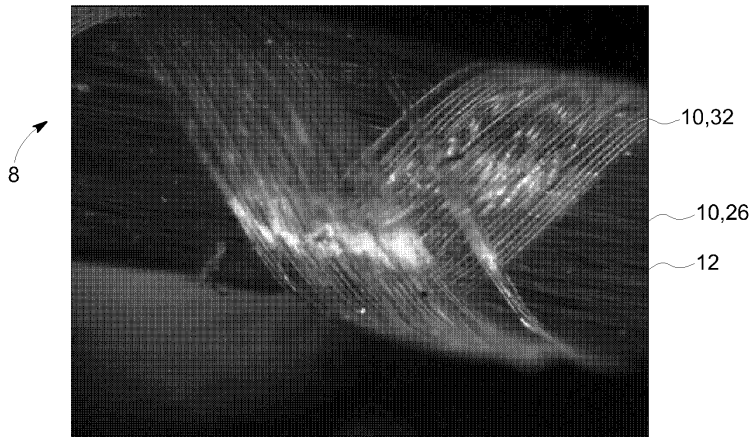
이상 실시예를 사용하여 바람직한 실시양태를 포함하는 본 발명을 개시하였고 임의의 장치 또는 시스템을 만들고 사용하고 임의의 개시된 방법을 수행하는 것을 포함하여 당해 분야 숙련자가 본 발명을 실시할 수 있도록 하였다. 본 발명의 특허가능한 범주는 특허청구범위에 의해 정의되며 당해 분야 숙련자에게 가능한 다른 실시예들을 포함할 수 있다. 이와 같은 다른 실시예들은, 이들이 특허청구범위의 문자적 용어와 다르지 않은 구조적 요소들을 가지는 한 또는 이들이 특허청구범위의 문자적 용어와 실질적으로 다르지 않은 균등론적 구조적 요소들을 포함하는 한, 특허청구범위의 범주 내에 드는 것으로 한다.

도면

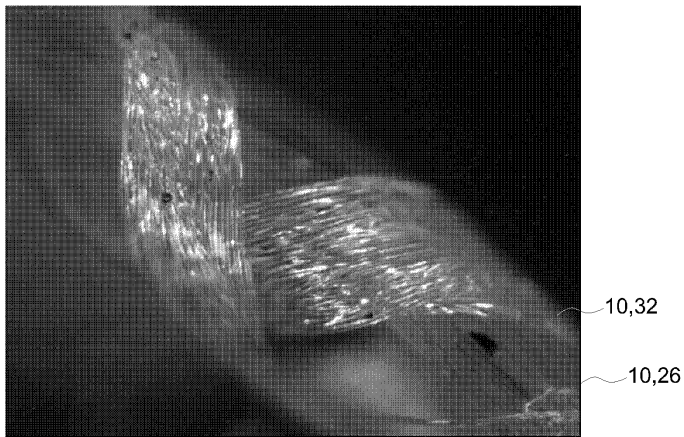
도면1



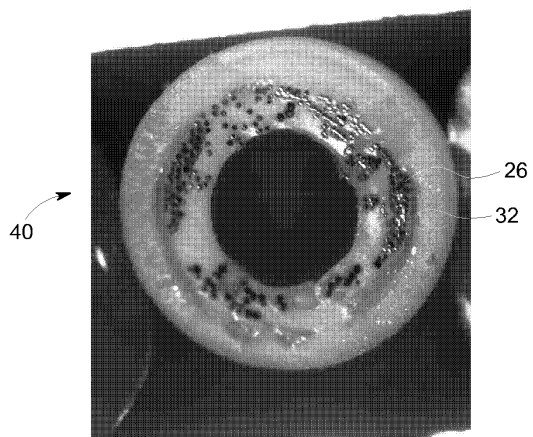
도면2



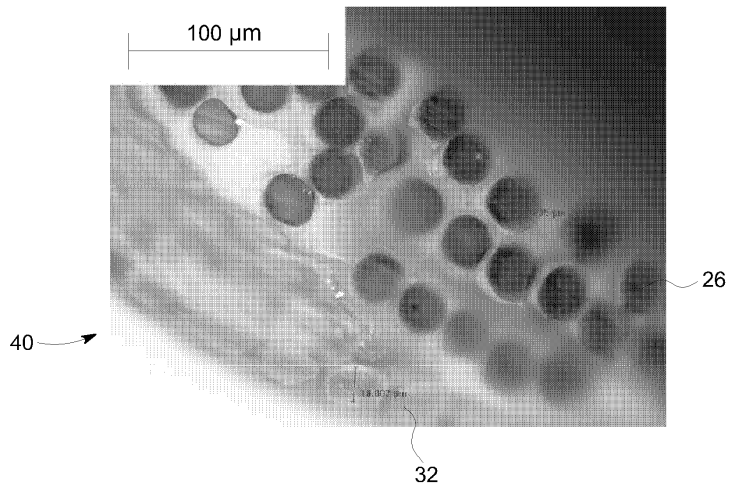
도면3



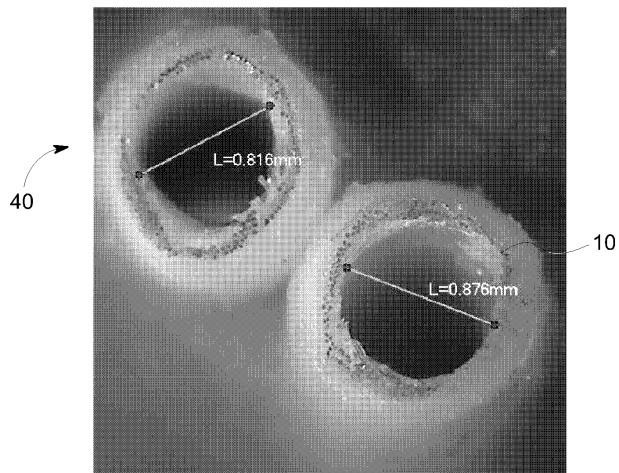
도면4



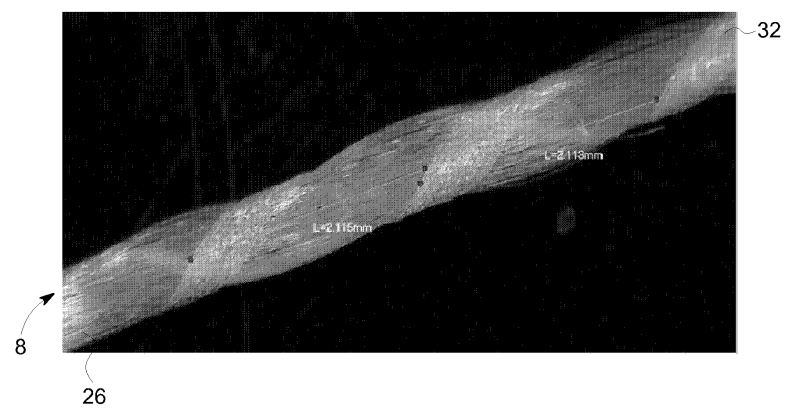
도면5



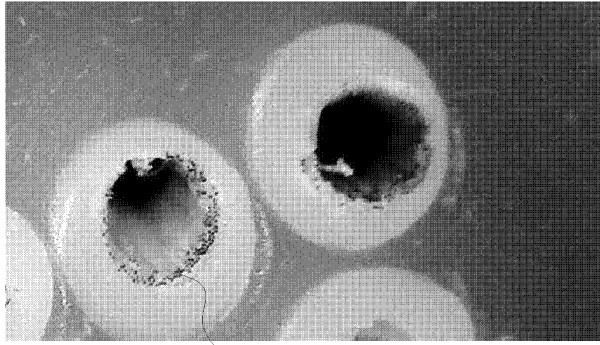
도면6



도면7



도면8



10
40