



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월13일

(11) 등록번호 10-1482477

(24) 등록일자 2015년01월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/26 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01) *D01D 5/24* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7010897
- (22) 출원일자(국제) 2011년09월28일
 심사청구일자 2013년04월26일
- (85) 번역문제출일자 2013년04월26일
- (65) 공개번호 10-2013-0064813
- (43) 공개일자 2013년06월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/072157
- (87) 국제공개번호 WO 2012/043613
 국제공개일자 2012년04월05일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2010-218042 2010년09월29일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2009112896 A*
 JP2008272696 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
 시바타 노리타카
 일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4초메 1
 반치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하
 시지교쇼 나이
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

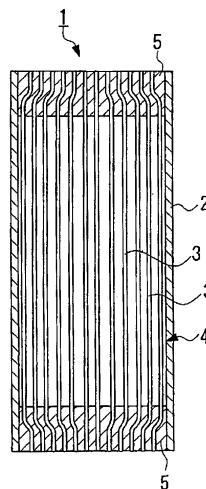
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 폴리올레핀 복합 중공사막 및 그 제조 방법, 그리고 중공사막 모듈

(57) 요약

본 발명은 비율 Mw/Mn 이 4.0 이하이고, 또한 JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트가 1.0 g/10 분 이하인 폴리올레핀에 의해서 형성되는 균질막층과, 비율 Mw/Mn 이 8.0~12.0 인 폴리올레핀에 의해서 형성되는 다공질막층을 갖는 폴리올레핀 복합 중공사막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또, 그 폴리올레핀 복합 중공사막을 구비하는 중공사막 모듈에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 내용제성 및 기체 투과성이 우수하여, 약액 중의 용존 기체의 탈기에 사용한 경우에, 약액의 누출을 고도로 억제할 수 있어 고효율로 용존 기체량을 저감할 수 있는 폴리올레핀 복합 중공사막, 및 그 제조 방법, 그리고 중공사막 모듈을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기체를 투과하는 비다공질의 균질막층과, 그 균질막층을 지지하는 다공질막층을 갖는 복합 중공사막으로서, 상기 균질막층이, 질량 평균 분자량 M_w 와 수 평균 분자량 M_n 의 비율 M_w/M_n 이 4.0 이하이고, 또한 JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트 (MFRD) 가 1.0 g/10 분 이하인 폴리올레핀을 함유하고, 상기 다공질막층이, 비율 M_w/M_n 이 8.0~12.0 인 폴리올레핀을 함유하는, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 균질막층의 폴리올레핀 및 상기 다공질막층의 폴리올레핀의, JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트가 모두 0.1~1.0 g/10 분인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 다공질막층의 폴리올레핀이, 하기 (a)~ (c) 의 요건을 만족하는, 폴리올레핀 복합 중공사막.
 (a) JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트 (MFRD) 가 0.1~1.0 g/10 분이다.
 (b) JIS K7210 의 코드 G 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트 (MFRG) 가 50~100 g/10 분이다.
 (c) 상기 MFRD 와 상기 MFRG 의 비 $FRR (G/D) (= MFRG/MFRD)$ 가 50~100 이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 균질막층의 폴리올레핀의 MFRD 와, 상기 다공질막층의 폴리올레핀의 MFRD 의 차가 0.3 g/10 분 이하인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 다공질막층의 폴리올레핀에 있어서, 분자량 1000 이하의 성분량이 2.0 질량% 이하이고, 또한 분자량 100만 이상의 성분량이 1.5~3.0 질량% 의 폴리올레핀인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 균질막층의 폴리올레핀이, 탄소수 3~20 의 α -올레핀에서 유도되는 구성 단위를 함유하는 공중합체인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 α -올레핀에서 유도되는 구성 단위의 함유량이, 중합에 사용하는 전체 단량체에서 유도되는 구성 단위 100 몰% 에 대해서 10~70 몰% 인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 α -올레핀에서 유도되는 구성 단위의 탄소수가 6~8 인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 α-올레핀이 1-옥텐 또는 1-헥센인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 다공질막층의 폴리올레핀의, JIS K6760 에 준거하여 측정된 내환경 응력 균열성이 10~50 시간인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 다공질막층의 폴리올레핀의 밀도가 0.960~0.968 g/cm³ 인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 균질막층의 폴리올레핀의 밀도가 0.850~0.910 g/cm³ 인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 균질막층의 폴리올레핀의 용점 T_m 이 40~100 °C 인, 폴리올레핀 복합 중공사막.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막의 제조 방법으로서,

균질막층의 전구체인 미연신의 균질막층 전구체와, 상기 다공질막층의 전구체인 미연신의 다공질막층 전구체를 갖는 중공사막 전구체를, 하기 (i) 및 (ii) 의 요건을 만족하는 연신 온도 T (°C) 로 연신하고, 상기 다공질막층 전구체를 다공질화하는 연신 공정을 갖는, 폴리올레핀 복합 중공사막의 제조 방법.

(i) 연신 온도 T 와, 상기 균질막층의 폴리올레핀의 용점 T_m 의 관계가 T_m-20 ≤ T ≤ T_m+40 이다.

(ii) 연신 온도 T 가 상기 다공질막층의 폴리올레핀의 비커트 연화점 이하이다.

청구항 15

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막을 구비하는, 중공사막 모듈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 복합 중공사막 및 그 제조 방법, 그리고 그 폴리올레핀 복합 중공사막을 구비하는 중공사막 모듈에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2010년 9월 29일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2010-218042호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 예를 들어, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 등의 제조에서는 레지스트액 등의 약액에 의한 처리가 이루어진다. 약액은 질소 가스에 의해서 토출 노즐로 압송(壓送)되고, 그 토출 노즐로부터 토출됨으로써 공급된다. 그러나, 그 약액 처리에서는, 약액 중의 용존 기체량이 많으면, 토출 노즐로부터 약액이 토출될 때, 약액에 가해지는 압력이 질소 가스에 의한 가압 상태에서부터 대기압으로 되돌아오기 때문에, 용존 기체가 과포화

상태로 되어 기포가 발생한다. 레지스트액 등의 약액에 기포가 혼입되면, 약액의 처리 불균일이 발생되어 리소그래피 공정에서 패턴 불량이 발생하는 등의 문제가 있다. 약액의 처리 불균일을 방지하는 방법으로는, 스핀 코트에 의해서 탈포하면서 약액을 공급하는 방법이 있다. 그러나, 최근 액정 디스플레이 및 플라즈마 디스플레이의 대화면화에 수반하여, 스핀 코트에 의해서 약액을 공급하는 방법의 적용이 곤란하게 되어 있다.

[0004] 한편, 약액 등에 용존하는 기체의 제거에는, 중공사막을 탈기막으로서 사용하는 탈기 방법이 이용된다. 즉, 약액 압송 공정 중에, 중공사막에 의한 막식(膜式) 탈기를 실시함으로써 약액 중의 용존 기체량을 저감시켜 기포의 발생을 억제하는 것이 행해진다. 그 막식 탈기에 사용하는 중공사막으로는, 기체 투과성을 갖는 비다공질의 균질막층과, 그 균질막층을 지지하는 다공질막층을 갖는 복합 중공사막이 알려져 있다. 예를 들어, 하기의 복합 중공사막을 들 수 있다.

[0005] (1) 실리콘-폴리카보네이트 공중합체, 실리콘-우레탄 공중합체 등으로 이루어지는 기체 투과성의 균질막층이, 폴리올레핀으로 이루어지는 2 개의 다공질막층 사이에 끼워진 3 층 구조를 갖는 복합 중공사막 (예를 들어, 특허문헌 1).

[0006] (2) 직사슬형 폴리에틸렌으로 이루어지는 균질막층이, 2 개의 다공질막층 사이에 끼워진 3 층 구조를 갖는 복합 중공사막 (특허문헌 2).

[0007] (3) 폴리-4-메틸펜텐-1 로 이루어지는 다공질막층과 균질막층을 갖는 복합 중공사막 (특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평5-185067호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평11-47565호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평6-335623호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, (1)의 복합 중공사막은, 실리콘-폴리카보네이트 공중합체나 실리콘-우레탄 공중합체의 내용제성이 부족하기 때문에, 사용하는 약액(용제)에 따라서는 막의 팽윤, 강도의 저하가 발생되어 약액의 누출이 발생하는 경우가 있다.

[0010] (2)의 복합 중공사막은, 균질막층의 산소 투과 계수가 낮기 때문에, 실용상 유효한 용존 기체의 투과 유량을 얻기에는, 균질막층을 0.3 μm 이하의 매우 얇은 막으로 할 필요가 있다. 그러나, 균질막의 박막화가 어렵기 때문에, 막의 기계적 강도가 저화되어 휨이 발생하는 경우가 있다. 또, 다공질막층의 공공률(空孔率)이 낮으면, 기체 투과에 기여할 수 있는 균질막층의 면적이 작아져, 기체 투과 유량의 저하를 초래한다. 그 때문에, 다공질막층의 기체 투과성을 높이기 위해서는 제조시에 높은 연신 배율로 연신할 필요가 있다. 그러나, 그 경우에, 균질막층에 크랙이 발생되어 충분한 기체 분리 특성이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0011] (3)의 복합 중공사막은 다공질막층의 신장도가 낮기 때문에, 그 다공질막층의 공공률을 향상시키는 목적에서, 제조시에 높은 연신 배율에 의한 연신을 행하지 못하여 충분한 기체 투과성을 얻기 어렵다.

[0012] 본 발명은 내용제성 및 기체 투과성이 우수하여, 약액 중의 용존 기체의 탈기에 사용한 경우에, 약액의 누출을 고도로 억제할 수 있어 고효율로 용존 기체량을 저감할 수 있는 폴리올레핀 복합 중공사막, 및 그 폴리올레핀 복합 중공사막의 제조 방법, 그리고 그 폴리올레핀 복합 중공사막을 구비하는 중공사막 모듈의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서, 이하의 구성을 채용하였다.

[0014] [1] 기체를 투과하는 비다공질의 균질막층과, 그 균질막층을 지지하는 다공질막층을 갖는 복합 중공사막으로서,

상기 균질막층이, 질량 평균 분자량 M_w 와 수 평균 분자량 M_n 의 비율 M_w/M_n 이 4.0 이하이고, 또한 JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트 (MFRD) 가 1.0 g/10 분 이하인 폴리올레핀을 함유하고, 상기 다공질막층이, 비율 M_w/M_n 이 8.0~12.0 인 폴리올레핀을 함유하는 폴리올레핀 복합 중공사막.

- [0015] [2] 상기 균질막층의 폴리올레핀 및 상기 다공질막층의 폴리올레핀의, JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트가 모두 0.1~1.0 g/10 분인, 상기 [1] 에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0016] [3] 상기 다공질막층의 폴리올레핀이, 하기 (a)~(c) 의 요건을 만족하는, 상기 [2] 에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
 - [0017] (a) JIS K7210 의 코드 D 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트 (MFRD) 가 0.1~1.0 g/10 분이다.
 - [0018] (b) JIS K7210 의 코드 G 에 준거하여 측정된 멜트 플로레이트 (MFRG) 가 50~100 g/10 분이다.
 - [0019] (c) 상기 MFRD 와 상기 MFRG 의 비 $FRR (G/D) = MFRG/MFRD$ 가 50~100 이다.
- [0020] [4] 상기 균질막층의 폴리올레핀의 MFRD 와, 상기 다공질막층의 폴리올레핀의 MFRD 의 차가 0.3 g/10 분 이하인 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0021] [5] 상기 다공질막층의 폴리올레핀에 있어서의, 분자량 1000 이하의 성분량이 2.0 질량% 이하이고, 또한 분자량 100만 이상의 성분량이 1.5~3.0 질량% 의 폴리올레핀인, 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0022] [6] 상기 균질막층의 폴리올레핀이, 탄소수 3~20 의 α -올레핀에서 유도되는 구성 단위를 함유하는 공중합체인 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0023] [7] 상기 α -올레핀에서 유도되는 구성 단위의 함유량이, 중합에 사용하는 전체 단량체에서 유도되는 구성 단위 100 몰% 에 대해서 10~70 몰% 인, 상기 [6] 에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0024] [8] 상기 α -올레핀에서 유도되는 구성 단위의 탄소수가 6~8 인, 상기 [6] 또는 [7] 에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0025] [9] 상기 α -올레핀이 1-옥텐 또는 1-헥센인, 상기 [6]~[8] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0026] [10] 상기 다공질막층의 폴리올레핀의, JIS K6760 에 준거하여 측정된 내(耐)환경 응력 균열성이 10~50 시간인, 상기 [1]~[9] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0027] [11] 상기 다공질막층의 폴리올레핀의 밀도가 0.960~0.968 g/cm³ 인, 상기 [1]~[10] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0028] [12] 상기 균질막층의 폴리올레핀의 밀도가 0.850~0.910 g/cm³ 인, 상기 [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0029] [13] 상기 균질막층의 폴리올레핀의 용점 T_m 이 40~100 °C 인, 상기 [1]~[12] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막.
- [0030] [14] 상기 [1]~[13] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막의 제조 방법으로서, 균질막층의 전구체인 미연신의 균질막층 전구체와, 상기 다공질막층의 전구체인 미연신의 다공질막층 전구체를 갖는 중공사막 전구체를, 하기 (i) 및 (ii) 의 요건을 만족하는 연신 온도 T (°C) 로 연신하고, 상기 다공질막층 전구체를 다공질화하는 연신 공정을 갖는 폴리올레핀 복합 중공사막의 제조 방법.
 - [0031] (i) 연신 온도 T 와, 상기 균질막층의 폴리올레핀의 용점 T_m 의 관계가 $T_m - 20 \leq T \leq T_m + 40$ 이다.
 - [0032] (ii) 연신 온도 T 가 상기 다공질막층의 폴리올레핀의 비커트 연화점 이하이다.
- [0033] [15] 상기 [1]~[13] 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 복합 중공사막을 구비하는 중공사막 모듈.
- [0034] 또한, 본 명세서 및 특허 청구의 범위에 있어서, 「구성 단위」란, 수지 성분 (중합체, 공중합체) 을 구성하는 모노머 단위 (단량체 단위) 를 의미한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 폴리올레핀 복합 중공사막은 내용제성 및 기체 투과성이 우수하다. 그 때문에, 약액 중의 용존 기체의 탈기에 사용한 경우에는, 약액의 누출을 고도로 억제할 수 있어 고효율로 용존 기체량을 저감할 수 있다.

[0036] 또, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 내용제성 및 기체 투과성이 우수하여, 약액 중의 용존 기체의 탈기에 사용한 경우에, 약액의 누출을 고도로 억제할 수 있어 고효율로 용존 기체량을 저감할 수 있는 폴리올레핀 복합 중공사막이 얻어진다.

[0037] 또, 본 발명의 중공사막 모듈은, 상기 폴리올레핀 복합 중공사막을 구비하고 있기 때문에, 약액 중의 용존 기체의 탈기에 사용한 경우에는, 약액의 누출을 고도로 억제할 수 있어 고효율로 용존 기체량을 저감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 은 본 발명의 중공사막 모듈의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2 는 본 발명의 중공사막 모듈의 일례를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] <폴리올레핀 복합 중공사막>

[0040] 본 발명의 폴리올레핀 복합 중공사막 (이하, 「본 복합 중공사막」 이라고 한다) 은, 기체를 투과하는 비다공질의 균질막층과, 그 균질막층을 지지하는 다공질막층을 갖는 복합 중공사막이다.

[0041] 균질막층은, 질량 평균 분자량 (이하, 「Mw」 라고 한다) 과 수 평균 분자량 (이하, 「Mn」 이라고 한다) 의 비율 Mw/Mn 이 4.0 이하이고, 또한 JIS K7210 의 코드 D (측정 온도 : 190 ℃, 하중 : 2.16 kg) 에 준거하여 측정할 멜트 플로레이트 (이하, 「MFRD」 라고 한다) 가 1.0 g/10 분 이하인 폴리올레핀을 함유한다. 다공질막층은 비율 Mw/Mn 이 8.0~12.0 인 폴리올레핀을 함유한다.

[0042] 이하, 균질막층에 함유되는 폴리올레핀을 「폴리올레핀 A」, 다공질막층에 함유되는 폴리올레핀을 「폴리올레핀 B」 라고 한다.

[0043] (균질막층)

[0044] 균질막층은 폴리올레핀 A 를 함유하는, 기체 투과성을 갖는 비다공질막으로 이루어지는 층이다.

[0045] 폴리올레핀 A 의 비율 Mw/Mn 은 4.0 이하이고, 1.5~3.0 이 바람직하고, 1.8~2.5 가 더욱 바람직하다. 일반적으로, 수지의 성형성에는 점도가 영향을 준다. 또한 점도는 Mw 에 대한 의존도가 높다. 균질막층에 있어서의 결함 (리크 등) 을 줄이기 위해서는 Mn 을 높일 필요가 있다. 또, 성형성을 유지하면서 크레이즈 강도를 크게 하기 위해서는, 비율 Mw/Mn (다분산도) 을 작게 하는 것이 바람직하다.

[0046] 비율 Mw/Mn 이 4.0 이하이면, 성형성을 유지하면서 강도를 향상시킬 수가 있어, 기체 투과성 및 내용제성이 우수한 본 복합 중공사막이 얻어진다.

[0047] 단일물로 이루어지는 폴리올레핀 A 의 경우, 비율 Mw/Mn 은 그 분자량 분포의 확대를 나타내고, 그 값이 클수록 분자량 분포는 확대되어 있다.

[0048] 단일물로 이루어지는 폴리올레핀 A 의 비율 Mw/Mn 은, 폴리올레핀 A 를 다단 중합에 의해서 조제함으로써 적절히 조정할 수 있다. 다단 중합법으로는 1 단계에서 고분자량 성분을 중합하고, 2 단계 이후에서 저분자량 성분을 중합하는 2 단 중합 방법, 또는 3 단 중합 방법이 바람직하다.

[0049] 또, 비율 Mw/Mn 은 폴리올레핀 A 의 제조에 사용하는 촉매의 종류에 의해서도 조정할 수 있다.

[0050] 폴리올레핀 A 의 비율 Mw/Mn 은, 고온 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (이하, 「고온 GPC」 라고 한다) 에 의한 측정에서 산출된다. 고온 GPC 란, 시료 (폴리올레핀 A) 를 가열하여 용해시킨 상태에서 측정하는 GPC 를 말한다. 비율 Mw/Mn 은, 고온 GPC 에 의한 측정에 있어서, 표준 시료로서 폴리스티렌을 사용하여 작성한 검량선을 이용하여 산출할 수 있다.

[0051] 측정 장치로는 상품명 「150-GPC」, 「Alliance GPCV 2000」 (이상, Waters 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0052] 폴리올레핀 A 의 MFRD 는 1.0 g/10 분 이하이고, 0.1~1.0 g/10 분이 바람직하다. 폴리올레핀 A 의 MFRD

가 1.0 g/10 분 이하이면, 기체 투과성 및 내용제성이 우수한 본 복합 중공사막이 얻어진다.

- [0053] 또, 폴리올레핀 A 와 후술하는 폴리올레핀 B 는, 기체 투과성 및 내용제성의 관점에서 용융 특성을 맞추는 것이 바람직하다. 즉, 폴리올레핀 A 의 MFRD 는 폴리올레핀 B 의 MFRD 와 동등한 것이 바람직하고, 즉, 0.1~1.0 g/10 분의 범위 내에서 폴리올레핀 B 의 MFRD 와의 차가 0.3 g/10 분 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0054] 폴리올레핀 A 의 밀도는 0.850~0.910 g/cm³ 가 바람직하다. 폴리올레핀 A 의 밀도가 상기 범위 내이면, 균질막층의 기체 투과성이 향상된다. 또, 폴리올레핀 A 의 밀도가 0.850 g/cm³ 이상이면, 용접 및 비커트 연화점이 30 °C 이상인 폴리올레핀 A 가 쉽게 얻어진다.
- [0055] 폴리올레핀 A 의 밀도는 JIS K7112 (ASTM D1505) 에 준거한 방법에 의해서 측정된다.
- [0056] 폴리올레핀 A 의 용점 T_m 은 40~100 °C 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~100 °C 이다.
- [0057] 폴리올레핀 A 의 용점 T_m 은 시차 주사형 열량계 (DSC) 에 의해서 측정된다.
- [0058] 폴리올레핀 A 로는, 폴리에틸렌, 또는 에틸렌과, 탄소수 3~20 의 α-올레핀 (이하, 「α-올레핀 (a)」라고 한다) 의 적어도 1 종의 공중합체 (이하, 「공중합체 A1」이라고 한다) 가 바람직하다. 폴리올레핀 A 는 폴리에틸렌뿐이어도 되고, 공중합체 A1 뿐이어도 되며, 폴리에틸렌과 공중합체 A1 의 혼합물이어도 된다.
- [0059] 폴리에틸렌으로는, 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, LDPE 가 바람직하다. LDPE 의 구체예로는 노바테크 LD (닛폰 폴리에치 제조), 네오제크스 (프라임 폴리머 제조) 를 들 수 있다.
- [0060] 이들 폴리에틸렌은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0061] α-올레핀 (a) 로는, 예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다.
- [0062] α-올레핀 (a) 에서 유도되는 구성 단위는, 탄소수 4~20 의 α-올레핀에서 유도되는 구성 단위가 바람직하고, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등에서 유도되는 구성 단위를 들 수 있고, 탄소수 6~8 의 α-올레핀에서 유도되는 구성 단위가 보다 바람직하다. α-올레핀으로는 1-헥센 또는 1-옥텐이 특히 바람직하다.
- [0063] 이들 α-올레핀 (a) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0064] 공중합체 A1 중의 에틸렌에서 유도되는 구성 단위의 함유량은, 중합에 사용하는 전체 단량체에서 유도되는 전체 구성 단위 100 몰% 에 대해서 30~90 몰% 가 바람직하고, 60~80 몰% 가 보다 바람직하다.
- [0065] 공중합체 A1 중의 α-올레핀 (a) 에서 유도되는 구성 단위의 함유량은, 중합에 사용하는 전체 단량체에서 유도되는 전체 구성 단위 100 몰% 에 대해서 10~70 몰% 가 바람직하고, 20~40 몰% 가 보다 바람직하다.
- [0066] 폴리에틸렌 및 공중합체 A1 은 메탈로센계 촉매를 사용하여 중합한 것이 바람직하다. 메탈로센계 촉매에 의해서 제조된 폴리에틸렌류는, 치글러나타계 촉매 등에 의해서 제조된 것과 비교하면, 화학적으로는 동종임에도 관계없이, 분자량 분포가 좁고, 저분자량 성분 및 저결정 성분이 적다. 그 때문에, 메탈로센계 촉매를 사용함으로써, 폴리에틸렌 및 공중합체 A1 의 내용제성, 내엔진 오일성, 내용제 추출성, 내우지성 (耐牛脂性) 등이 향상된다. 또, 메탈로센계 촉매의 사용은 성형성을 유지하면서 균질막층의 강도를 향상시키기 쉬운 점에서도 바람직하다.
- [0067] 메탈로센계 촉매로는, 인사이트 (싱글 사이트) 촉매 (다우·케미컬사 제조), 구속 기하 촉매 등을 들 수 있다.
- [0068] 폴리올레핀 A 로는, 메탈로센계 촉매에 의해서 제조한 공중합체 A1 이 특히 바람직하다.
- [0069] 공중합체 A1 의 시판품으로는, 「에보류 (상표)」(에틸렌과 1-헥센의 공중합체, 프라임 폴리머사 제조), 「어피니티 (상표)」(에틸렌과 1-옥텐의 공중합체, 다우·케미컬사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0070] 또, 폴리올레핀 A 는 에틸렌, α-올레핀 (a) 및 이것들 이외의 다른 중합성 단량체의 공중합체여도 된다.
- [0071] 이 경우, 공중합체 중의 다른 중합성 단량체에서 유도되는 구성 단위의 함유량은, 중합에 사용하는 전체 단량체에서 유도되는 전체 구성 단위 100 몰% 에 대해서 10 몰% 이하가 바람직하고, 5 몰% 이하가 보다 바람직하다.

- [0072] 균질막층은 폴리올레핀 A 를 주성분으로 하는 층이 바람직하다. 폴리올레핀 A 를 주성분으로 하는 층이란, 폴리올레핀 A 의 함유량이 층을 구성하는 전체 수지 100 질량% 에 대해서 90 질량% 이상인 층이다. 폴리올레핀 A 를 주성분으로 하는 층에 있어서의 폴리올레핀 A 의 함유량은, 층을 구성하는 전체 수지 100 질량% 에 대해서 95 질량% 이상이 바람직하고, 99 질량% 이상이 보다 바람직하고, 100 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0073] 또, 균질막층에는, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내이면, 필요에 따라서 산화 방지제, 자외선 흡수제, 활제, 안티블로킹제, 착색제, 난연화제 등의 첨가물이 첨가되어 있어도 된다.
- [0074] 폴리올레핀 A 에 있어서의 α -올레핀 (a) 에서 유도되는 구성 단위의 함유량은, 중합에 사용하는 전체 단량체에서 유도되는 전체 구성 단위 100 몰% 에 대해서 10 몰% 이상이 바람직하고, 20~40 몰% 가 보다 바람직하다.
- [0075] 폴리올레핀 A 는, 10 몰% 이상의 α -올레핀 (a) 에서 유도되는 구성 단위를 함유하는 공중합체 A1 인 것이 바람직하고, 20~40 몰% 의 α -올레핀 (a) 에서 유도되는 구성 단위를 함유하는 공중합체 A1 인 것이 보다 바람직하다.
- [0076] 균질막층의 두께는 0.5~10 μm 가 바람직하다. 균질막층의 두께가 0.5 μm 이상이면 내압성이 향상된다. 균질막층의 두께가 10 μm 이하이면 기체 투과성이 향상된다.
- [0077] 상기 균질막층의 두께란, 본 복합 중공사막이 복수의 균질막층을 갖는 경우에는 그 각각의 균질막층의 두께이다.
- [0078] (다공질막층)
- [0079] 다공질막층은 폴리올레핀 B 를 함유하는 다공질막으로 이루어지고, 상기 균질막을 지지하는 층이다.
- [0080] 폴리올레핀 B 의 비율 Mw/Mn 은 8.0~12.0 인 것이 바람직하다. 비율 Mw/Mn 이 8.0 이상이면 고분자량 성분이 많아져 내환경 응력 균열성 (이하, 「ESCR」 이라고 한다) 이 향상된다. 비율 Mw/Mn 이 12.0 이하이면, 왁스와 같은 저분자량 성분이 지나치게 많아지지 않고, 플랫 패널 디스플레이 (FPD) 용도 등의 파인 용도에 있어서도 폴리올레핀 B 의 용출을 억제하기 쉽다. 또, 폴리올레핀 B 의 분자량 분포가 좁아짐으로써 다공질막층의 강성이 향상된다. 폴리올레핀 B 의 비율 Mw/Mn 은 8.0~12.0 이 보다 바람직하다.
- [0081] 폴리올레핀 B 의 비율 Mw/Mn 은, 폴리올레핀 A 의 비율 Mw/Mn 의 경우와 동일한 고온 GPC 에 의한 측정으로부터 산출된다.
- [0082] 단일물로 이루어지는 폴리올레핀 B 의 비율 Mw/Mn 은, 폴리올레핀 A 의 경우와 동일하게, 폴리올레핀 B 를 다단 중합에 의해서 조제함으로써 적절히 조정할 수 있다. 또, 비율 Mw/Mn 은 폴리올레핀 B 의 제조에 사용하는 촉매의 종류에 의해서도 조정할 수 있다.
- [0083] 폴리올레핀 B 에 있어서의 분자량 1000 이하의 성분량 (이하, 「FL」 이라고 한다) 은, 폴리올레핀 B 를 구성하는 전체 공중합체 100 질량% 에 대해서 0.1~2.0 질량% 가 바람직하고, 0.1~1.0 질량% 가 보다 바람직하고, 0.2~0.5 질량% 가 특히 바람직하다. FL 은, 폴리올레핀의 성분으로는 이른바 저분자량 성분이라고 불리는 것이다. FL 이 2 질량% 이하이면, 악취가 문제가 되지 않아 식품 용도 등에 적용하는 것도 바람직하다. FL 이 0.1 질량% 이상이면 유연성을 향상시킬 수 있다.
- [0084] 폴리올레핀 B 에 있어서의 분자량 100만 이상의 성분량 (이하, 「FH」 라고 한다) 은, 폴리올레핀 B 를 구성하는 전체 공중합체 100 질량% 에 대해서 1.5~3.0 질량% 가 바람직하다. FH 가 1.5 질량% 이상이면, 장기 특성에 효과가 있는, 이른바 고분자량 성분의 양이 많아지기 때문에 내스트레스 크랙성 및 ESCR 이 향상된다. 또, FH 가 3.0 질량% 이하이면, 성형시에 충분한 유동성이 쉽게 얻어진다. 또, 미용용의 겔이 되기 어려워, 연신시에 의도에 반하는 비다공화부를 발생시키기 어렵다.
- [0085] FL 및 FH 는 전술한 비율 Mw/Mn 과 동일한 고온 GPC 에서 구해진다. 즉, 고온 GPC 에 의한 측정으로 얻어진 분자량 분포의 차트에 있어서, 분자량 분포 전체의 면적에 대한, 분자량 1000 이하인 부분의 면적 비율로부터 FL 이 구해진다. 마찬가지로, 분자량 분포 전체의 면적에 대한, 분자량 100만 이상인 부분의 면적 비율로부터 FH 가 구해진다.
- [0086] 폴리올레핀 B 는, 하기 (a)~(c) 의 요건을 만족하는 폴리올레핀인 것이 바람직하다.
- [0087] (a) MFRD 가 0.1~1.0 g/10 분이다.
- [0088] (b) JIS K7210 의 코드 G (측정 온도 : 190 $^{\circ}\text{C}$, 하중 : 21.6 kg) 에 준거하여 측정한 멜트 플로레이트 (이하,

「MFRG」라고 한다) 가 50~100 g/10 분이다.

- [0089] (c) 상기 MFRD 와 상기 MFRG 의 비 FRR (G/D)(= MFRG/MFRD) 가 50~100 이다.
- [0090] 폴리올레핀 B 의 MFRD 가 0.1 g/10 분 이상이면, 용융 점성이 지나치게 커지지 않아, 결정 배향을 향상시킬 수 있는 성형 범위가 넓어진다. 또, 정수기 등의 소형화가 요구되는 분야에 대한 적용이 용이해진다. 폴리올레핀 B 의 MFRD 가 1.0 g/10 분 이하이면, 용융 점성이 지나치게 작아지는 것을 억제하기 쉽고, 드래프트비를 올림으로써 결정 배향을 향상시키고, 연신에 의해서 다공질화하는 것이 용이해진다. 또, 강성이 향상되어, 박막화나 고공공률화에 의한 기체 투과성의 향상이 용이해진다.
- [0091] 폴리올레핀 B 의 MFRG 가 50 g/10 분 이상이면, 고속 성형성이 향상된다.
- [0092] 폴리올레핀 B 의 MFRG 가 100 g/10 분 이하이면, 양호한 ESCR 이 쉽게 얻어진다. 여기서, 고속 성형성이란, 동일 조건에서 압출기의 부하를 낮추어, 토출 속도를 어디까지 올릴 수 있는지, 및 압출기의 부하가 동일해지는 범위에서, 성형 온도를 어디까지 내릴 수 있는지를 판단함으로써 평가하는 특성이다. 폴리올레핀 B 의 MFRG 는 60~90 g/10 분이 보다 바람직하다.
- [0093] MFRG 와 MFRD 의 비 FRR (G/D) 는, 일반적으로 분자량 분포와 상관이 있고, 분자량 분포가 넓어질수록 커지는 경향이 있다.
- [0094] 폴리올레핀 B 의 FRR (G/D) 가 50 이상이면, 성형시의 압출기의 부하가 작아져 고속 성형성이 향상된다. 폴리올레핀 B 의 FRR (G/D) 가 100 이하이면, 다공질막층의 충격 강도가 향상된다. 폴리올레핀 B 의 FRR (G/D) 는 60~80 이 보다 바람직하다.
- [0095] 또, 폴리올레핀 A 와 폴리올레핀 B 는, 기체 투과성 및 내용제성의 관점에서 용융 특성을 맞추는 것이 바람직하기 때문에, 각각의 MFRD 가 모두 0.1~1.0 g/10 분인 것이 바람직하고, 그 범위에 있어서 동일한 것이 특히 바람직하다.
- [0096] 폴리올레핀 B 의 밀도는 0.960~0.968 g/cm³ 가 바람직하다. 폴리올레핀 B 의 밀도가 0.960 g/cm³ 이상이면 저결정 성분의 양이 적어지고, 다공질막층의 개공성이 향상되어 충분한 기체 투과성이 쉽게 얻어진다. 폴리올레핀 B 의 밀도가 0.968 g/cm³ 이하이면, 10 시간 이상의 ESCR 을 유지하기 쉽다.
- [0097] 폴리올레핀 B 의 ESCR (내환경 응력 균열성) 은 10~50 시간이 바람직하다.
- [0098] 폴리올레핀 B 의 ESCR 은, JIS K6760 에 준거한 일정 변형 환경 응력 균열 시험에 의해서 측정된다. ESCR 은 환경 응력에 의한 균열이 발생될 확률이 50 % 가 되는 시간이다.
- [0099] 폴리올레핀 B 로는, 특히 개공성의 관점에서 짧은 분기사슬이 적은 고밀도 폴리에틸렌이 바람직하다.
- [0100] 폴리올레핀 B 의 시판품으로는, 예를 들어 상품명 「H6670B」, 「H6430BM」(이상, SCG Chemical 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0101] 다공질막층은 폴리올레핀 B 를 주성분으로 하는 층이 바람직하다. 폴리올레핀 B 를 주성분으로 하는 층이란, 폴리올레핀 B 의 함유량이, 층을 구성하는 전체 수지 100 질량% 에 대해서 90 질량% 이상인 층이다. 폴리올레핀 B 를 주성분으로 하는 층에 있어서의 폴리올레핀 B 의 함유량은, 층을 구성하는 전체 수지 100 질량% 에 대해서 95 질량% 이상이 바람직하고, 99 질량% 이상이 보다 바람직하고, 100 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0102] 또, 다공질막층에는 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내이면, 필요에 따라서 산화 방지제, 자외선 흡수제, 활제, 안티블로킹제, 착색제, 난연화제 등의 첨가물이 첨가되어 있어도 된다.
- [0103] 다공질막층의 두께는 10~200 μm 가 바람직하다. 다공질막층의 두께가 10 μm 이상이면 기계적 강도가 향상된다. 다공질막층의 두께가 200 μm 이하이면, 본 복합 중공사막의 실 외경이 지나치게 굵어져 막모듈에 내장할 때에 막의 용적 효율이 낮아지는 것을 억제하기 쉽다.
- [0104] 상기 다공질막층의 두께란, 본 복합 중공사막이 복수의 다공질막층을 갖는 경우에는 그 각각의 다공질막층의 두께이다.
- [0105] 다공질막층의 공공률은 다공질막층 전체 100 체적% 에 대해서 30~80 체적% 가 바람직하다. 공공률이 30 체적% 이상이면, 우수한 기체 투과성이 쉽게 얻어진다. 공공률이 80 체적% 이하이면, 내압성 등의 기계적

강도가 향상된다.

- [0106] 다공질막층의 세공 크기는 특별히 한정되지 않고, 충분한 기체 투과성과 기계적 강도가 만족되는 크기이면 된다.
- [0107] 본 복합 중공사막은, 이상에서 설명한 균질막층과 다공질막층을 갖는다.
- [0108] 본 복합 중공사막은 균질막층과 다공질막층의 2 층 구조를 갖는 복합막이어도 되고, 균질막층이 2 개의 다공질막층 사이에 끼워진 3 층 구조를 갖는 복합막이어도 된다. 또, 균질막층 및 다공질막층의 수는 상기한 것에는 한정되지 않고, 그것들의 합계가 4 층 이상인 복합막이어도 된다.
- [0109] 본 복합 중공사막의 굵기는 특별히 한정되지 않으나, 중공사막 외경이 100~2000 μm 인 것이 바람직하다. 중공사막 외경이 100 μm 이상이면, 중공사막 모듈의 제조시에 중공사막 사이의 간극을 충분히 취하기 쉽고, 중공사막 사이에 포팅용 수지를 침입시키기 쉬워진다. 중공사막 외경이 2000 μm 이하이면, 다수 개의 중공사막을 사용한 중공사막 모듈을 제조했을 때에도 모듈 전체의 사이즈를 작게 할 수 있다. 이로써, 포팅 가공부의 용적도 작아지기 때문에, 포팅 가공시의 포팅용 수지의 수축에 의한 치수 정밀도의 저하를 억제하기 쉽다.
- [0110] (제조 방법)
- [0111] 본 복합 중공사막은, 예를 들어 하기 방사 공정 및 연신 공정을 갖는 방법에 의해서 제조할 수 있다.
- [0112] 방사 공정 : 폴리올레핀 A 및 폴리올레핀 B 를 방사하여, 상기 균질막의 전구체인 미연신의 균질막층 전구체와, 상기 다공질막의 전구체인 미연신의 다공질막층 전구체를 갖는 중공사막 전구체를 얻는 공정.
- [0113] 연신 공정 : 중공사막 전구체를 연신하여, 다공질막층 전구체를 다공질화하는 공정.
- [0114] 방사 공정 :
- [0115] 예를 들어, 3 층 구조의 본 복합 중공사막이면, 최외층 노즐부, 중간층 노즐부 및 최내층 노즐부가 동심원상으로 배치된 복합 노즐 구금을 사용한다. 최외층 노즐부 및 최내층 노즐부에는 용융 상태의 폴리올레핀 B 를 공급하고, 중간층 노즐부에는 용융 상태의 폴리올레핀 A 를 공급한다. 그리고, 이들 각 노즐부로부터 폴리올레핀 A 및 폴리올레핀 B 를 압출하여, 압출 속도와 권취 속도를 적절히 조절하면서 미연신 상태에서 냉각 고화시킨다. 이로써, 미연신의 균질막층 전구체가, 비다공질 상태인 2 개의 미연신의 다공질막층 전구체 사이에 끼워진 3 층 구조를 갖는 중공사막 전구체가 얻어진다.
- [0116] 폴리올레핀 A 및 폴리올레핀 B 의 토출 온도는, 그것들을 충분히 용융하여 방사할 수 있는 상태이면 된다.
- [0117] 연신 공정 :
- [0118] 용융 방사하여 얻은 미연신의 중공사막 전구체는, 연신 전에 상기 용점 이하에서 정장 (定長) 열처리 (어닐 처리) 하는 것이 바람직하다.
- [0119] 정장 열처리는 105~120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8~16 시간 실시하는 것이 바람직하다. 온도가 105 $^{\circ}\text{C}$ 이상이면, 품질이 양호한 본 중공사막이 쉽게 얻어진다. 온도가 120 $^{\circ}\text{C}$ 이하이면, 충분한 신장도를 얻기 쉬워 연신시의 안정성이 향상되고, 고배율에서의 연신이 용이해진다. 또, 처리 시간이 8 시간 이상이면, 품질이 양호한 본 중공사막이 쉽게 얻어진다.
- [0120] 중공사막 전구체는, 하기 (i) 및 (ii) 의 요건을 만족하는 조건에서 연신한다.
- [0121] (i) 연신 온도 T ($^{\circ}\text{C}$) 와, 폴리올레핀 A 의 용점 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 의 관계가 $T_m - 20 \leq T \leq T_m + 40$ 이다.
- [0122] (ii) 연신 온도 T 가 폴리올레핀 B 의 비커트 연화점 이하이다.
- [0123] 연신 온도 T 가 T_m-20 ($^{\circ}\text{C}$) 이상이면 다공질막층 전구체의 다공질화가 용이해져, 우수한 기체 투과성을 갖는 본 복합 중공사막이 쉽게 얻어진다. 연신 온도 T 가 T_m+40 ($^{\circ}\text{C}$) 이하이면, 분자에 흐트러짐이 발생되어 편홀 등의 결함이 발생하는 것을 억제하기 쉽다.
- [0124] 또, 연신 온도 T 가 폴리올레핀 B 의 비커트 연화점 이하이면, 다공질막층 전구체의 다공질화가 용이해져, 우수한 기체 투과성을 갖는 본 복합 중공사막이 쉽게 얻어진다.
- [0125] 연신 공정은, 상기 연신 온도 T 에서 실시하는 연신 (열연신) 전에, 냉연신을 실시하는 것이 바람직하다. 즉, 냉연신에 이어서 열연신을 실시하는 2 단 연신, 또는 냉연신에 이어서, 열연신을 2 단 이상의 다단으로 분

할하여 실시하는 다단 연신이 바람직하다.

- [0126] 냉연신은 비교적 낮은 온도하에서 막의 구조 파괴를 일으키게 하여 마이크로한 크래킹을 발생시키는 연신이다. 냉연신의 온도는 0 ℃ 부터, Tm-20 ℃ 보다 낮은 온도까지의 범위 내의 비교적 저온하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0127] 연신은 저속 연신이 바람직하다. 저속 연신이면, 연신시에 실 직경이 지나치게 가늘어지는 것을 억제하면서 다공질화하는 것이 용이해진다. 저속 연신이란, 열변형 속도로 2.0/min 이하의 것을 말한다. 열변형 속도란 (권취 속도 (m/min) - 실 공급 속도 (m/min))/열변형 영역 길이 (m) 로 나타내는 것이다.
- [0128] 연신 배율은, 사용하는 폴리올레핀 A 및 폴리올레핀 B 의 종류에 따라서 상이하기도 하지만, 미연신의 중공사막 전구체에 대한 최종적인 배율 (총연신 배율) 을 2~5 배로 하는 것이 바람직하다. 총연신 배율이 2 배 이상이면, 다공질막층의 공공률이 향상되어 우수한 기체 투과성이 쉽게 얻어진다. 총연신 배율이 5 배 이하이면, 본 복합 중공사막의 파단 신장도가 향상된다.
- [0129] 또한, 상기 연신에 의해서 얻어진 중공사막의 치수 안정성을 향상시키기 위해서, 그 다공질 중공사막을 정장 (定長) 하, 또는 40 % 이하의 범위 내에서 조금 이완시킨 상태에서 열세트를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0130] 열세트를 효과적으로 실시하기 위해서는, 열세트 온도는 연신 온도 이상, 용점 온도 이하인 것이 바람직하다.
- [0131] 이상에서 설명한 본 복합 중공사막은, 폴리올레핀 A 에 의해서 형성한 균질막층과, 폴리올레핀 B 에 의해서 형성한 다공질막층을 갖고 있기 때문에, 우수한 내용제성과 기체 투과성을 겸비하고 있다. 또, 우수한 저용출 성도 갖고 있다.
- [0132] 본 복합 중공사막의 용도로는, 반도체의 제조 라인, 액정의 컬러 필터 제조 라인 및 잉크젯 프린터의 잉크 제조 등에 있어서의, 수계 용액, 유기 용제 (레지스트액) 로부터의 용존 기체의 탈기 용도가 특히 바람직하다.
- [0133] <중공사막 모듈>
- [0134] 본 발명의 중공사막 모듈은 전술한 본 복합 중공사막을 구비하는 모듈이다. 본 발명의 중공사막 모듈은 본 복합 중공사막을 사용하는 것 이외에는, 공지된 중공사막 모듈과 동일한 형태가 사용된다.
- [0135] 도 1 은 본 발명의 중공사막 모듈의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 도 2 는 본 발명의 중공사막 모듈의 일례를 나타내는 단면도이다
- [0136] 예를 들어, 도 1 및 2 에 나타내는 바와 같이, 본 복합 중공사막 (3) 을 수 백 개 묶어 통상의 하우징 (2) 에 삽입하고, 이들 본 복합 중공사막을 봉지재 (5) (포팅용 수지) 로 봉지한 공지된 형태의 중공사막 모듈 (1) 을 들 수 있다.
- [0137] **실시예**
- [0138] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 기재에 의해서는 한정되지 않는다.
- [0139] (멜트 플로레이트 (MFR))
- [0140] 폴리올레핀의 MFR 에 대해서는, JIS K7210 의 코드 D (측정 온도 : 190 ℃, 하중 : 2.16 kg) 에 준거하여 MFRD (단위 : g/10 분) 를 측정하고, 또한 JIS K7210 의 코드 G (측정 온도 : 190 ℃, 하중 : 21.6 kg) 에 준거하여 MFRG (단위 : g/10 분) 를 측정하였다.
- [0141] 또, 이들 측정 결과로부터 FRR (G/D)(= MFRG/MFRD) 를 구하였다.
- [0142] (밀도)
- [0143] 폴리올레핀의 밀도 (단위 : kg/m³) 는 JIS K7112 에 준거하여 측정하였다.
- [0144] (비율 Mw/Mn)
- [0145] 폴리올레핀의 비율 Mw/Mn 은, 하기 조건의 GPC (고온 GPC) 에 의한 측정으로 얻어진 캘리브레이션 커브로부터 Mw 및 Mn 을 각각 구하여 산출하였다. 캘리브레이션 커브는 폴리스티렌의 표준 시료를 측정하고, 폴리에틸렌 환산 상수 (0.48) 을 사용하여 3 차로 산출하였다. 칼럼은 하기 칼럼 3 개를 순서대로 직렬로 접속하여 사용하였다.

- [0146] 측정 조건 :
- [0147] 측정 장치 : 「150-GPC」(Waters 사 제조)
- [0148] 칼럼 : 「Shodex GPC AT-807/S」(쇼와 전공사 제조)(1 개), 「Tosoh TSK-GEL GMH6-HT」(토소사 제조)(2 개)
- [0149] 용매 : 1,2,4-트리클로로벤젠
- [0150] 칼럼 온도 : 140 °C
- [0151] 시료 농도 : 0.05 질량% (인젝션량 : 500 μ l)
- [0152] 유량 : 1.0 ml/분
- [0153] 시료 용해 온도 : 160 °C
- [0154] 시료 용해 시간 : 2.5 시간
- [0155] 또, 다공질막층의 형성에 사용하는 폴리올레핀에 대해서는, 상기 고온 GPC 로 측정된 분자량 분포의 차트에 있어서, 솔더 피크가 보인 경우, 가우스 분포로 근사시켜, 저분자량 성분, 고분자량 성분 등의 각 성분의 Mw 및 Mn, 그리고 그것들의 성분 배합률을 산출하였다.
- [0156] (FL, FH)
- [0157] 폴리올레핀의 분자량 1000 이하인 성분량 (FL)(단위 : 질량%) 과, 분자량 100만 이상인 성분량 (FH)(단위 : 질량%) 은, 하기 조건의 고온 GPC 에 의해서 분자량 분포를 측정하여 산출하였다. 즉, 하기 조건의 고온 GPC 에 의한 측정으로 얻어진 분자량 분포의 차트에 있어서, 분자량 분포 전체의 면적에 대한, 분자량 1000 이하인 부분의 면적 비율, 또는 분자량 100만 이상인 부분의 면적 비율을 구하여 FL 및 FH 를 산출하였다. 칼럼은 하기 칼럼 3 개를 순서대로 직렬로 접속하여 사용하였다.
- [0158] 측정 조건 :
- [0159] 측정 장치 : 「Alliance GPCV 2000」(Waters 사 제조)
- [0160] 칼럼 : 「AT-807S」(쇼와 전공사 제조)(1 개), 「GMHHR-H(S)HT」(토소사 제조)(2 개)
- [0161] 용매 : 1,2,4-트리클로로벤젠
- [0162] 칼럼 온도 : 140 °C
- [0163] 시료 농도 : 20 mg /용매 10 ml
- [0164] 유량 : 1.0 ml/분
- [0165] 시료 용해 온도 : 140 °C
- [0166] 시료 용해 시간 : 1 시간
- [0167] (ESCR)
- [0168] 폴리올레핀의 ESCR (내환경 응력 균열성, 단위 : 시간) 은, JIS K6760 에 준거한 일정 변형 환경 응력 균열 시험에 의해서 측정하였다. 시험액으로는, 상품명 「이게파르 CO-630」(로디아 닛카사 제조) 의 10 질량% 수용액을 사용하였다. 환경 응력에 의한 균열이 발생될 확률이 50 % 가 되는 시간을 측정하여 ESCR 의 값으로 하였다.
- [0169] (융점)
- [0170] 세이코 전자 공업사 제조의 시차 주사형 열량계 (DSC) 를 사용하여 약 5 mg 의 시료를 200 °C 에서 5 분간 용해시킨 후, 40 °C 까지 10 °C /분의 속도로 강온시켜 결정화하고, 그 후에 추가로 10 °C /분으로 200 °C 까지 승온시켜, 용해되었을 때의 용해 피크 온도 및 용해 종료 온도를 측정하였다. 폴리올레핀의 융점 (Tm, 단위 : °C) 은 상기 용해 피크 온도 및 용해 종료 온도로부터 산출하였다.
- [0171] (공공률)
- [0172] 얻어진 폴리올레핀 복합 중공사막의 공공률 (단위 : 체적%) 은 수은 포로시미터 221 형 (카르로에르바사 제조)

을 사용하여 측정하였다.

- [0173] (기체 투과성)
- [0174] 얻어진 폴리올레핀 복합 중공사막을 U 자형으로 묶어 중공사막의 단부(端部)를 우레탄 수지로 고정시켜 중공사막 모듈을 제작하였다. 복합 중공사막의 외측으로부터 산소 또는 질소를 공급하고, 중공사막의 내측(중공 부분측)을 상압으로 하여, 25 °C 에 있어서의 산소 투과 속도 (Q_{O_2})(단위 : m/시간·MPa) 및 질소 투과 속도 (Q_{N_2})(단위 : m/시간·MPa)를 측정하였다. 또한, 막면적은 중공사막의 내경에 기초하여 산출하였다. 그리고, 측정된 산소 투과 속도 (Q_{O_2}) 및 질소 투과 속도 (Q_{N_2})로부터 분리 계수 (Q_{O_2}/Q_{N_2})를 구하였다.
- [0175] 기체 투과성은 하기 기준에 의해서 평가하였다.
- [0176] 「○」: 폴리올레핀 복합 중공사막에 있어서, 균질막층의 형성에 사용하는 폴리올레핀의 분리 계수가 유지되어 있고, 또한 산소 투과 속도 (Q_{O_2})가 0.120 m/시간·MPa 이상, 질소 투과 속도 (Q_{N_2})가 0.040 m/시간·MPa 이상이다.
- [0177] 「×」: 균질막층의 형성에 사용하는 폴리올레핀의 분리 계수의 유지, 산소 투과 속도 (Q_{O_2})가 0.120 m/시간·MPa 이상, 또는 질소 투과 속도 (Q_{N_2})가 0.040 m/시간·MPa 이상 중 어느 하나 이상의 요건이 만족되어 있지 않다.
- [0178] (내용제성)
- [0179] 얻어진 폴리올레핀 복합 중공사막 중에, 2-프로판올을 통액하여 리크가 발생하는지의 여부로 내용제성을 평가하였다. 리크가 발생되지 않은 것을 「○」, 리크가 발생된 것을 「×」로 하였다.
- [0180] [실시에 1]
- [0181] 폴리올레핀 A (균질막층 형성용)로서, 메탈로센계 촉매에 의해서 제조된 에틸렌-옥텐 공중합체 (상품명 「어피니티 EG8100G」, 다우 케미컬사 제조, MFRD : 1.0 g/10 분, 밀도 : 0.870 g/cm³, 용점 T_m : 55 °C, Mw/Mn = 2.0, 옥텐 함유량 : 35 몰%)를 사용하였다.
- [0182] 폴리올레핀 B (다공질막층 형성용)로서, 치글러형 촉매를 사용하여 3 단 연속 중합법에 의해서 제조된 고밀도 폴리에틸렌 (상품명 「H6670B」, SCG Chemical 사 제조, 밀도 : 0.966 g/cm³, MFRD : 0.7 g/10 분, MFRG : 54 g/10 분, FRR (G/D) = 77, FL : 0.38 질량%, FH : 2.64 질량%, Mw/Mn = 8.8, ESCR : 20 시간)을 사용하였다.
- [0183] 또, 다공질막층의 형성에 사용하는 상기 고밀도 폴리에틸렌에 대해서, 고온 GPC 로 측정된 분자량 분포의 차트를 가우스 분포로 근사시킨 3 성분은 아래와 같았다. 그 차트는, 분자량 100만 부근, 및 분자량 5000 부근에서 각각 1 곳씩의 솔더 피크를 갖고 있었다.
- [0184] 1) Mn : 1.99×10^4 Mw : 1.09×10^5 배합률 : 88 %
- [0185] 2) Mn : 2.76×10^3 Mw : 5.25×10^3 배합률 : 6 %
- [0186] 3) Mn : 7.52×10^5 Mw : 9.74×10^5 배합률 : 6 %
- [0187] 방사 공정 :
- [0188] 최외층 노즐부, 중간층 노즐부 및 최내층 노즐부가 동심원상으로 배치된 복합 노즐 구금을 사용하였다. 최외층 노즐부 및 최내층 노즐부에 용융 상태의 폴리올레핀 B 를 공급하고, 중간층 노즐부에 용융 상태의 폴리올레핀 A 를 공급하고, 이들 폴리올레핀을 권취 속도 90 m/분으로 방사하여 미연신의 중공사막 전구체를 얻었다. 그 중공사막 전구체는, 균질막층 전구체가 2 개의 다공질막층 전구체 사이에 끼워진 3 층이 동심원상으로 배치되어 있었다. 그 중공사막 전구체의 내경은 200 μm 였다.
- [0189] 연신 공정 :
- [0190] 상기 중공사막 전구체를 108 °C 에서 8 시간 어닐 처리하였다. 이어서, 23±2 °C 에서 1.25 배 연신하고, 계속해서 100 °C 의 가열로 중에서 총연신률이 4.4 배가 될 때까지 열연신을 실시하여, 2 개의 다공질막층 전구

체를 다공질화하였다. 그 후, 100 °C 의 가열로 중에서 0.4 배의 완화 공정을 형성하고, 최종적으로 총연신 배율 (미연신의 중공사막 전구체에 대한 배율) 이 4 배, 열변형 속도로 0.75/min 이 되도록 성형하여 폴리올레핀 복합 중공사막을 얻었다.

[0191] 그 폴리올레핀 복합 중공사막은, 균질막층이 2 개의 다공질막층 사이에 끼워진 3 층 구조였다. 또, 그 폴리올레핀 복합 중공사막의 공공률은 63.0 체적% 였다.

[0192] [실시에 2]

[0193] 폴리올레핀 A 로서, 메탈로센계 촉매에 의해서 제조된 에틸렌-옥텐 공중합체 (상품명 「ENGAGE 7387」, 다우 케미컬사 제조, MFRD : 0.5 g/10 분, 밀도 : 0.870 g/cm³, 용점 Tm : 50 °C, Mw/Mn = 2.0, 옥텐 함유량 : 35 몰%) 를 사용하였다.

[0194] 폴리올레핀 B 로서, 치글러형 촉매를 사용하여 3 단 연속 중합법에 의해서 제조된 고밀도 폴리에틸렌 (상품명 「H6430BM」, SCG Chemical 사 제조, 밀도 : 0.966 g/cm³, MFRD : 0.4 g/10 분, MFRG : 30 g/10 분, FRR (G/D) = 75, FL : 0.66 질량%, FH : 3.00 질량%, Mw/Mn = 12, ESCR : 24 시간) 을 사용하였다.

[0195] 또, 다공질막층의 형성에 사용하는 상기 고밀도 폴리에틸렌에 대해서, 고온 GPC 로 측정된 분자량 분포의 차트를 가우스 분포로 근사시킨 3 성분은 아래와 같았다. 그 차트는, 분자량 100만 부근, 및 분자량 5000 부근에서 각각 1 곳씩의 솔더 피크를 갖고 있었다.

[0196] 1) Mn : 2.81×10^3 Mw : 6.57×10^3 배합률 : 9 %

[0197] 2) Mn : 2.24×10^4 Mw : 1.15×10^5 배합률 : 84 %

[0198] 3) Mn : 4.68×10^5 Mw : 9.40×10^5 배합률 : 7 %

[0199] 상기 폴리올레핀을 사용하여 권취 속도를 40 m/분으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방사 공정 및 연신 공정을 실시하여, 3 층 구조의 폴리올레핀 복합 중공사막을 얻었다. 그 폴리올레핀 복합 중공사막의 공공률은 65.0 체적% 였다.

[0200] [비교예 1]

[0201] 폴리올레핀 B 로서, 고밀도 폴리에틸렌 (상품명 「HY540」, 닛폰 폴리에틸렌사 제조, 밀도 : 0.960 g/cm³, 비커트 연화점 : 129 °C, MFRD : 1.0 g/10 분, MFRG : 45 g/10 분, FRR (G/D) = 45, 성분량 (FL) : 0.37 질량%, 성분량 (FH) : 1.07 질량%, Mw/Mn = 6.6, ESCR : 100 시간) 을 사용하였다.

[0202] 또, 다공질막층의 형성에 사용하는 상기 고밀도 폴리에틸렌에 대해서 고온 GPC 로 측정된 결과, 솔더 피크는 보이지 않았다. 이것은 「HY540」 이 단독 중합체이기 때문이다.

[0203] 상기 고밀도 폴리에틸렌을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 방사 공정 및 연신 공정을 실시하여, 3 층 구조의 폴리올레핀 복합 중공사막을 얻었다. 그 폴리올레핀 복합 중공사막의 공공률은 47.5 체적% 였다.

[0204] [비교예 2]

[0205] 폴리올레핀 A 로서, 메탈로센계 촉매에 의해서 제조된 에틸렌-옥텐 공중합체 (상품명 「ENGAGE 8400」, 다우 케미컬사 제조, MFRD : 30 g/10 분, 밀도 : 0.870 g/cm³, 용점 : 55 °C, Mw/Mn = 2.0, 옥텐 함유량 : 35 몰%) 를 사용하였다.

[0206] 방사 공정 :

[0207] 상기 에틸렌-옥텐 공중합체를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 방사하여, 3 층 구조를 갖는 미연신의 중공사막 전구체를 얻었다. 그 중공사막 전구체의 내경은 200 μm 였다.

[0208] 연신 공정 :

[0209] 상기 중공사막 전구체를 실시예 1 과 동일하게 하여 어닐 처리하였다. 다음으로, 23±2 °C 하에서 1.25 배 연신하고, 이어서 70 °C 의 가열로 중에서 총연신량이 4.4 배가 될 때까지 열연신하여 2 개의 다공질막층 전구체를 다공질화하였다. 그 후, 100 °C 의 가열로 중에서 0.4 배의 완화 공정을 형성하고, 최종적으로 총연신 배율이 4 배, 열변형 속도로 0.75/min 이 되도록 성형하여 폴리올레핀 복합 중공사막을 얻었다.

- [0210] 그 폴리올레핀 복합 증공사막은, 균질막층이 2 개의 다공질막층에 끼워진 3 층 구조였다.
- [0211] [비교예 3]
- [0212] 폴리올레핀 A 로서, 치글러나타 촉매에 의해서 제조된 폴리에틸렌 (상품명 「FLEXMORE DFDB-1085 NT」, 다우 케미컬사 제조, MFRD : 1.0 g/10 분, 밀도 : 0.884 g/cm³, 용점 : 118 °C, Mw/Mn = 7.0) 을 사용하였다.
- [0213] 방사 공정 :
- [0214] 상기 폴리에틸렌을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 방사하여, 3 층 구조를 갖는 미연신의 증공사막 전구체를 얻었다. 그 증공사막 전구체의 내경은 200 μm 였다.
- [0215] 연신 공정 :
- [0216] 상기 증공사막 전구체를 실시예 1 과 동일하게 하여 어닐 처리하였다. 이어서, 23±2 °C 하에서 1.25 배 연신하고, 이어서 110 °C 의 가열로 중에서 총연신량이 4.4 배가 될 때까지 열연신을 실시하고, 100 °C 의 가열로 중에서 0.4 배의 완화 공정을 형성하고, 최종적으로 총연신 배율이 3 배, 열변형 속도로 0.75/min 이 되도록 성형하여 폴리올레핀 복합 증공사막을 얻었다.
- [0217] 그 폴리올레핀 복합 증공사막은, 균질막층이 2 개의 다공질막층 사이에 끼워진 3 층 구조였다.
- [0218] 각 예에서 얻어진 폴리올레핀 복합 증공사막에 대해서, 산소 투과 속도 (Q_{O2}), 질소 투과 속도 (Q_{N2}) 및 분리 계수 (Q_{O2}/Q_{N2}) 를 측정하여, 기체 투과성과 내용제성을 평가한 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
균질막층	폴리머명	EG8100G	ENGAGE 7387	EG8100G	ENGAGE 8400	DFDB-1085NT	
	Mw/Mn	2.0	2.0	2.0	2.0	7.0	
	MFRD [g/10분]	1.0	0.5	1.0	30	1.0	
	밀도 [g/cm ³]	0.870	0.870	0.870	0.870	0.884	
	용점 T _m [°C]	55	50	55	55	118	
	α-올레핀 함유량 [몰 %]	35	35	35	35	35	
분리 계수 (Q _{O2} /Q _{N2})		2.80	2.80	2.80	3.00	3.20	
다공질막층	폴리머명	H8670B	H6430BM	HY540	H8670B	H8670B	
	Mw/Mn	8.8	12	6.6	8.8	8.8	
	MFR	MFRD [g/10분]	0.7	0.4	1.0	0.7	0.7
		MFRG [g/10분]	54	30	45	54	54
		FRR(G/D)	77	75	45	77	77
	FL [질량 %]	0.38	0.66	0.37	0.38	0.38	
	FH [질량 %]	2.64	3.00	1.07	2.64	2.64	
	밀도 [g/cm ³]	0.966	0.966	0.980	0.966	0.966	
	ESCR [시간]	20	24	100	20	20	
	비커트 연화점 [°C]	128	128	129	128	128	
	공공률 [체적 %]		63.0	65.0	47.5	63.0	63.0
산소 투과 속도 (Q _{O2}) [ml/시간·MPa]		0.159	0.170	0.114	0.420	0.090	
질소 투과 속도 (Q _{N2}) [ml/시간·MPa]		0.051	0.056	0.037	0.410	0.036	
분리 계수 (Q _{O2} /Q _{N2})		3.11	3.03	3.06	1.02	2.50	
기체 투과성		○	○	×	×	×	
내용제성		○	○	○	×	×	

- [0219]
- [0220] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 의 폴리올레핀 복합 증공사막은, 분리 계수 (Q_{O2}/Q_{N2}) 가 3.11 이고, 균질막층의 형성에 사용한 에틸렌-옥텐 공중합체의 분리 계수 (2.80) 가 유지되어 있었다. 또, 산소 투과 속도, 질소 투과 속도가 모두 높아 기체 투과성이 우수하였다. 또, 용제를 통액해도 리크가 발생되지 않아 내용제성도 우수하였다.
- [0221] 또, 실시예 2 의 폴리올레핀 복합 증공사막도 동일하게, 우수한 기체 투과성 및 내용제성을 견비하고 있었다.
- [0222] 한편, 비교예 1 의 폴리올레핀 복합 증공사막은, 균질막층의 형성에 사용한 에틸렌-옥텐 공중합체의 분리 계수가 유지되어 있었다. 그러나, 공공률이 낮았기 때문에, 산소 투과 속도, 질소 투과 속도가 모두 낮아, 실시

예에 비해서 기체 투과성이 열등하였다.

[0223] MFRD 가 30 g/10 분인 에틸렌-옥텐 공중합체를 균질막층의 형성에 사용한 비교예 2 의 폴리올레핀 복합 중공사막은, 그 공중합체에 비해서 분리 계수가 현저하게 낮았다. 또, 산소 투과 속도, 질소 투과 속도가 모두 낮아 실시예에 비해서 기체 투과성이 열등하였다. 또한, 용제의 통액에 의해서 리크가 발생되어 내용제성이 열등하였다.

[0224] Mw/Mn 이 7.0 인 폴리에틸렌을 균질막층의 형성에 사용한 비교예 3 의 폴리올레핀 복합 중공사막은, 균질막층의 형성에 사용한 폴리에틸렌에 비해서 분리 계수가 낮았다.

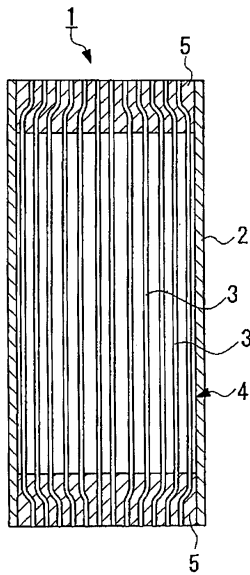
[0225] 또, 산소 투과 속도, 질소 투과 속도가 모두 낮아, 실시예에 비해서 기체 투과성이 열등하였다. 또한, 용제의 통액에 의해서 리크가 발생되어 내용제성이 열등하였다.

[0226] 산업상 이용가능성

[0227] 본 발명의 폴리올레핀 복합 중공사막은, 예를 들어 반도체의 제조 라인, 액정의 컬러 필터 제조 라인 및 잉크젯 프린터의 잉크 제조 등에 있어서, 수계 용액, 유기 용제, 레지스트액 중의 용존 기체량을 저감하는 탈기 용도로서 유용하다. 특히, 반도체의 제조 라인에 있어서의 리소그래피에 사용하는 포토레지스트액이나 현상액의 탈기 용도에 매우 유용하다.

도면

도면1



도면2

