(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 12 월 8 일 (08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/195282 A1

(51) 국제특허분류:
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 63/02* (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01) *D01D 5/06* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005168

(22) 국제출원일: 2016 년 5 월 16 일 (16.05.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0078769 2015 년 6 월 3 일 (03.06.2015) KR

(71) 출원인: **롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION)** [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5 길 51, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김정은 (KIM, Jeong Eun)**; 34070 대전시 유성구 지족북로 33, 208-2204, Daejeon (KR). **배수경 (BAE, Su Gyeong)**; 34070 대전시 유성구 지족북로 33, 104-1705, Daejeon (KR). **박범진 (PARK, Bum Jin)**; 34121 대전시 유성구 대덕대로 590 번길 12-13, 303 호, Daejeon (KR). **최하림 (CHOI, Ha Rim)**; 34120 대전시 유성구 가정로 65, 109 동 204 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

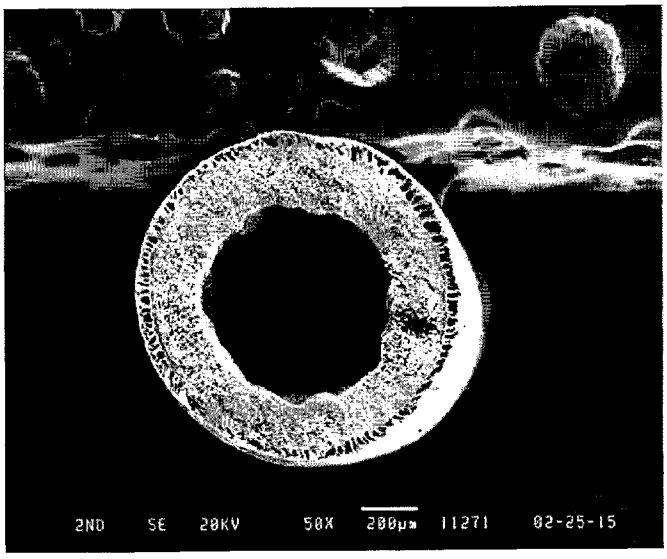
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING HOLLOW FIBER MEMBRANE AND HOLLOW FIBER MEMBRANE

(54) **발명의 명칭** : 중공사막의 제조 방법 및 중공사막

【도 1】



(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing a hollow fiber membrane, the method comprising a step for spinning a spinning liquid into a wet type coagulation bath, the spinning liquid containing: a polymeric resin composition for substrate formation; a polymeric resin composition for surface coating, containing a vinylidene fluoride-based polymer resin, a good solvent, and graphene oxide; and a bore solution, to a hollow type polymeric substrate containing a vinylidene fluoride-based polymer resin, to a hollow fiber membrane formed on the hollow type polymeric substrate and comprising a porous surface coating layer.

(57) **요약서**: 본 발명은, 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 산화 그래핀을 포함한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어 (bore) 용액;을 포함한 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계;를 포함하는 중공사막의 제조 방법과 불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함한 중공형 고분자 기재 및 상기 중공형 고분자 기재 상에 형성된 다공성 표면 코팅층을 포함하는 중공사막에 관한 것이다.

WO 2016/195282 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

중공사막의 제조 방법 및 중공사막

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 6월 3일자 한국 특허 출원 제10-2015-0078769호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 중공사막의 제조 방법 및 중공사막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 강도와 우수한 내화학성을 가지며 높은 수투과율을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 가능하게 하는 중공사막 및 이러한 중공사막의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

1962년 Loeb 과 Sourirajan이 개발한 비대칭 분리막(Asymmetric membrane)은 현재 기체 및 물 산업에 널리 사용되고 있다. 비대칭 분리막은 상부 밀집층(Dense layer)과 하부 기공 지지층(Porous support layer) 으로 구성되어 있으며 대칭 분리막보다 물질 전달력이 우수하고, 긴 수명의 장점을 가지고 있다. 일반적으로 비대칭 분리막 제조 공정에는 대표적으로 건조-젖음(Dry-wet) 상전이법이 널리 사용되고 있다. 건조-젖음(Dry-wet) 제조 공정은 고분자를 용매나 희석제와 함께 섞어 균일한 고분자 도프 용액으로 만들고, 만들어진 고분자 도프 용액을 노즐을 통해 공기 중에 노출시키는 건조(Dry)과정을 거쳐 응고조(Wet)로 침전되어, 응고조 안에서 상전이가 되어 분리막을 형성 한다. 제조된 분리막은 세척, 건조, 후처리를 통해서 최종 중공사막으로 만들어 진다.

일반적으로 비대칭막은 표면에 밀집층(Dense layer)을 가지고 있으며, 이것은 도프 용액 내 고분자의 농도가 증가하면서 고체화(Solidification) 되면서 형성된다. 방사과정에서 도프 용액 내 고분자의 농도가 높아지는 경우는 다음과 같다. 첫째 도프 용액이 에어갭(Air gap)에서 용매가 휘발되는 경우, 둘째 비용매 응고조에서 고분자 용액의 용매가 빠른 속도로

빠져나가 순간 계면에서 고분자 농도가 증가하는 경우, 마지막으로 고분자에 비해 높은 표면 장력을 가진 용매를 사용할 경우로 이와 같이 다양한 원인으로부터 표면에 얇은 밀집층(Dense layer)이 형성된다.

그러나 분리막 표면 밀집층(Dense layer)은 기체분리에서는 활성층으로 작용하나, 수처리 용도로써는 수투과도(Flux)에 있어서 불리한 구조이다. 최근 수처리 중공사막 표면 밀집층(Dense layer)을 억제하는 연구로, 도프 용액에 다수의 기공형성제를 추가하거나, 응고조 비용매를 교체하거나, 에어갭을 최소화하는 등의 연구가 진행되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 높은 강도와 우수한 내화학성을 가지며 높은 수투과율을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 가능하게 하는 중공사막을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 높은 강도와 우수한 내화학성을 가지며 높은 수투과율을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 가능하게 하는 중공사막의 제조 방법에 관한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 빈용매를 포함하는 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 산화 그래핀을 포함한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 용매 및 비용매를 포함한 보어(bore) 용액;을 포함한 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계;를 포함하는, 중공사막의 제조 방법이 제공될 수 있다.

또한, 본 명세서에서는, 불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함한 중공형 고분자 기재; 및 상기 중공형 고분자 기재 상에 형성되고, 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 산화 그래핀을 포함하는 다공성 표면 코팅층;을 포함하고, 500㎛ 내지 5,000㎛의 외경 및 50㎛ 내지 500㎛의 두께를 갖는 중공사막이 제공될 수 있다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 중공사막 제조 방법 및

중공사막에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

상술한 바와 같이, 발명의 일 예에 따르면, 불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 빈용매를 포함하는 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 산화 그래핀을 포함한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 용매 및 비용매를 포함한 보어(bore) 용액;을 포함한 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계;를 포함하는, 중공사막의 제조 방법이 제공될 수 있다.

이에 본 발명자들은 중공사막 제조에 관한 연구를 진행하여, 불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 산화 그래핀을 포함한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 사용하여 제조되는 2중층 구조의 중공사막이 향상된 기계적 물성과 함께 높은 수투과율을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 구현할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 산화 그래핀을 사용함에 따라서, 제조되는 중공사막의 다공성 표면 코팅층에서 고분자 수지의 결정화도 및 결정화 속도를 촉진시키고 결정 크기를 미세화시킬 수 있으며, 이에 따라 중공사막의 강도 및 내화학성 등을 향상시킬 수 있으며, 산화 그래핀의 높은 친수성으로 인하여 수투과율 및 수처리 효율을 높일 수 있다.

후술하는 바와 같이, 상기 다공성 표면 코팅층에는 5㎚ 내지 300㎚의 단면 직경을 갖는 미세 기공이 표면에 형성될 수 있으며, 또한 상기 표면 코팅층 내부에는 상기 고분자 기재에서 상기 표면 코팅층 외부 방향으로 형성된 중공관 타입의 기공이 형성될 수 있다.

상기 중공사막의 제조 방법에서 사용 가능한 산화 그래핀의 종류나 형상 등에 큰 제한이 있는 것은 아니며, 산화 그래핀에는 큰 제한은 없으며, 통상적인 산화 그래핀, 예를 들어 약 0.1nm 에서 10.0nm 정도의 두께의 단층 구조를 갖는 산화 그래핀이면 별 다른 제한 없이 사용 가능하다. 그리고, 이러한 산화 그래핀을 제조하기 위하여, 산화 그라파이트(graphite oxide)에 스카치 테이프를 접착시킨 후 탈착하여 테이프 표면에 붙어

나오는 시트 형태의 산화 그래핀을 얻는 방법, 분쇄한 그라파이트를 산화제를 포함한 산성 용액에 첨가하여 산화시킨 후 초음파 처리를 하여 산화 그래핀을 얻어내는 방법, 또는 그라파이트와 전극판을 전해질 용액에 침지한 이후 전원을 인가하여 산화 그래핀 층을 형성하고 이를 탈락시키는 방법 등이 사용될 수 있다.

또한, 상기 산화 그래핀의 구체적인 형상이나 크기가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 0.05㎚ 내지 100㎚, 또는 0.1 ㎚ 내지 10.0㎚의 단면 직경을 갖는 산화 그래핀을 사용할 수 있다. 상기 단면 직경은 산화 그래핀의 단면 직경 중 최장 길이로 결정할 수 있다.

단면 직경이 과다하게 큰 산화 그래핀을 사용하는 경우, 최종 제조되는 중공사막의 기계적 물성 등이 저하될 수 있으며, 내부 기공 구조 등이 수처리에 적합하지 않을 수 있다. 또한, 단면 직경이 너무 작은 산화 그래핀을 사용하는 경우, 상술한 상기 산화 그래핀을 사용에 따른 상승 효과가 달성되지 않을 수 있다.

상기 일 구현예의 중공사막의 제조 방법에서는 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물, 표면 코팅용 고분자 수지 조성물 및 보어(bore) 용액을 포함한 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계를 통하여 중공사막을 제조할 수 있다.

상기 방사액이 방사 노즐 등으로부터 토출되어 응고조로 이동하는 동안 외부에 노출되는 길이인 에어갭(air gap)은 최종 제조되는 중공사막의 물성 및 용도 등에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 예를 들어 0.5㎝ 내지 15㎝일 수 있다.

상기 습식 응고조에는 물로 채워져 있으며, 이러한 습식 응고조 또는 이에 체류하는 물은 -10 ℃ 내지 60℃의 온도로 유지될 수 있다.

상기 중공사막이 적절한 형상을 갖기 위해서, 상기 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계에서, 방사시 상기 방사액의 최내측부에는 상기 보어(bore) 용액이 위치하며, 상기 방사액의 최외각부에는 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물이 위치할 수 있다. 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물은 상기 방사액의 최내측부 및 상기 방사액의 최외각부 사이에 위치한 상태로 방사될 수 있다.

구체적으로, 상기 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계는 3중관을 포함한 3중 방사 구금을 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 방사 구금의 최내측에 위치한 1종의 관으로부터 보어(bore) 용액이 방사되며, 상기 방사 구금의 최외측에 위치한 다른 1종의 관으로부터 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물이 방사되며, 상기 방사 구금의 최내측 및 최외측 사이에 위치한 또 다른 1종의 관으로부터 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이 방사될 수 있다.

상기 방사액을 습식 응고조로 방사하기 위해서, 상기 방사 노즐에서는 고분자 용액 이송 라인과 노즐에 연결될 수 있고, 고분자 용액을 밀어주기 위한 정량펌프나 질소가스와도 연결될 수 있다.

상기 방사액이 안정화 되면 일정유속의 정량펌프로 밀어주거나 질소가스의 벨브를 열어 일정 압력을 가해주어야 하는데, 통상적으로 사용되는 질소 가스의 압력에 의해서 토출 속도가 결정되며, 상기 토출 속도는 제조되는 중공사막의 물성이나 특성에 따라 조절될 수 있으며, 예를 들어 초당 1㎝ 내지 30㎝의 속도로 토출될 수 있다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물: 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어(bore) 용액의 중량비가 0.5 내지 5: 1: 0.5 내지 5 일 수 있다. 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 또는 상기 보어(bore) 용액의 사용량이 과소하거나 과대하면 최종 제조되는 중공사막의 형상 및 크기 또는 구체적인 물성이 수처리 분야 등에 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어(bore) 용액의 중량비는 각각의 조성물 또는 용액의 방사 속도(g/min) 등으로 정의될 수 있다.

한편, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물을 50℃ 내지 175℃, 또는 100℃ 내지 171℃로 가열하는 단계를 통하여 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물을 중공사막 제조에 사용될 수 있는 고분자 방사 용액 형태로 전환할 수 있다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물의 가열 온도가 너무 낮으면 상기 고분자 수지 조성물의 점도가 충분히 낮아지지 않아서 방사가 어려울 수 있으며, 낮은 가열 온도를 적용하여 얻어진 방사 용액을 사용하면

제조되는 중공사막에 기공이 충분하게 형성되지 않거나 불균일하고 적절하지 않은 크기의 기공이 형성될 수 있다. 또한, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물의 가열 온도가 너무 높으면, 상기 중공사막 제조용 고분자 수지 조성물에 포함되는 성분들이 분해될 수 있다.

상기 중공사막의 제조 방법에서, 상기 방사 구금의 최내측에 위치한 1종의 관에서의 보어(bore) 용액의 온도가 5℃ 내지 50℃이고, 상기 방사 구금의 최외측에 위치한 다른 1종의 관에서의 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물의 온도가 5℃ 내지 50℃이고, 상기 방사 구금의 최내측 및 최외측 사이에 위치한 또 다른 1종의 관에서의 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물의 온도가 50℃ 내지 175℃일 수 있다. 상술한 온도 조건을 만족하기 위하여 가열 수단이나 온도 유지 수단 또는 냉각 수단을 큰 제한 없이 사용 가능하다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 및 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 각각 불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함할 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 반복 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 의미하며, 구체적으로 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 단독중합체, 불화비닐리덴 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

상기 불화비닐리덴 공중합체는 불화비닐리덴 단량체 및 이와 다른 단량체, 예를 들어 테트라플루오르화 에틸렌, 육불화 프로필렌, 삼불화 에틸렌 또는 삼불화 염화 에틸렌과의 공중합체를 포함한다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 100,000 내지 1,000,00, 또는 250,000 지 800,000, 또는 300,000 내지 600,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 중량평균분자량이 너무 작으면, 제조되는 중공사막의 기계적 물성이나 내화학성 등이 충분히 확보되지 못한다. 또한, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 중량평균분자량이 너무 크면, 상기 방사액의 점도가 너무 높아져서 중공사막을 제조하기가 어려워진다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물은 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 10 내지 70중량%, 또는 25중량% 내지 50중량%을 포함할 수 있다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 중 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 함량이 너무 작으면, 제조되는 중공사막의 기계적 물성이나 내화학성 등을 충분히 확보하기 어렵거나 중공사막의 고분자 기재의 형성이 용이하지 않을 수 있다. 또한, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 중 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지의 함량이 너무 크면, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물에 포함된 성분들의 상전이 속도가 크게 낮아지거나 제조되는 중공사막에 형성되는 기공이 크기가 매우 작아져서 수처리 성능이 저하될 수 있다.

상기 양용매(good-solvent)는 폴리불화비닐리덴계 수지를 용해시킬 수 있는 것으로 알려진 용매를 사용할 수 있으며, 21 내지 27 $MPa^{1/2}$의 Total solubility parameter 및 130 내지 230℃의 끓는점을 갖는 양용매를 선택하는 것이 바람직하다.

상기 사용 가능한 양용매의 구체적인 예로는, N-메틸-2-피롤리돈(N-mentyl-2-pyrrolidone), 디메틸포르아마이드(Dimethylformamide), N,N'-디메틸 아세트아마이드(N, N'-dimethyl acetamide), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 헥사메틸 인산 트리아미드(hexamethylphosphoric triamide) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물은 양용매 1 내지 70중량%, 또는 10 내지 60중량%을 포함할 수 있다. 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 중 양용매의 함량이 너무 낮아지면, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이나 이를 이용한 방사 용액의 흐름성이 낮아질 수 있으며 이에 따라 혼련 온도를 높여야 한다. 또한, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 중 양용매의 함량이 너무 높아지면, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이나 이를 이용한 방사 용액을 이용한 열유도상분리법에서 상전이 속도가 과다하게 높아지거나 제조되는 중공사막에 형성되는 기공이 크기가 매우 커져서 수처리 성능이 저하될 수 있다.

상기 빈용매(poor-solvent)는 상온에서는 고분자에 대한 용해력이 없고 고온에서 고분자의 용해력을 갖는 특성을 지니고 있는데, 열유도상전이(TIPS) 공정에서 빈용매는 고분자 분리막의 기공을 형성시키고,

방사용액의 흐름성을 향상시키며, 고분자 용융점을 낮추는 기능을 구현할 수 있다.

상기 빈용매의 구체적인 예로는 디부틸 프탈레이트(Dibutyl phthalate), 디메틸 프탈레이트(Dimethyl phthalate), 디옥틸 세바케이트(Dioctyl sebacate), 디옥틸 아디페이트(dioctyl adipate), 감마부티로락톤(gama-butylolactone), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물은 빈용매 1 내지 75중량%, 또는 10 내지 60중량%을 포함할 수 있다. 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 중 빈용매의 함량이 너무 작으면, 중공사막의 기공률이 저하되거나 기공이 적절히 형성되지 못하여 투과유량이 감소될 수 있다. 또한, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 중 빈용매의 함량이 너무 크면, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이나 이를 이용한 방사 용액의 흐름성이 낮아질 수 있으며 이에 따라 혼련 온도를 높여야 하거나, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이나 이를 이용한 방사 용액을 이용한 열유도상분리법에서 상전이 속도가 과다하게 높아지거나 제조되는 중공사막에 형성되는 기공이 크기가 매우 커져서 수처리 성능이 저하될 수 있다.

한편, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 불화비닐리덴계 고분자 수지 5 내지 90중량%, 또는 10 내지 50중량%을 포함할 수 있다. 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물에 포함되는 불화비닐리덴계 고분자 수지는 다공성이 높은 코팅층을 형성하는 역할을 할 수 있다.

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물 중 불화비닐리덴계 고분자 수지 함량이 너무 작으면 최종 제조되는 중공사막의 표면 코팅층의 기계적 물성 또는 내화학성이 저하될 수 있으며, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물 중 불화비닐리덴계 고분자 수지 함량이 너무 높으면, 최종 제조되는 중공사막의 표면 코팅층에 적절한 기공이 형성되기 용이하기 않아서 수투과도가 저하될 수 있다.

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물에 포함되는 양용매(good-solvent) 또한 폴리불화비닐리덴계 수지를 용해시킬 수 있는 것으로 알려진 용매를 사용할 수 있으며, 21 내지 27 $MPa^{1/2}$의 Total solubility parameter

및 130 내지 230℃의 끓는점을 갖는 양용매를 선택하는 것이 바람직하다. 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 양용매 5 내지 90중량%, 또는 20 내지 90중량%, 또는 25 내지 80중량%을 포함할 수 있다.

상기 사용 가능한 양용매의 구체적인 예로는, N-메틸-2-피롤리돈(N-mentyl-2-pyrrolidone), 디메틸포르아마이드(Dimethylformamide), N,N'-디메틸 아세트아마이드(N, N'-dimethyl acetamide), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide), 헥사메틸 인산 트리아미드(hexamethylphosphoric triamide) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

한편, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 산화 그래핀 0.001 중량% 내지 5 중량%을 포함할 수 있다. 상기 친수성 고분자는 중공사막 표면에 형성되는 표면 코팅층이 보다 높은 친수성을 갖도록 하며 최종 제조되는 다공성 표면 코팅층에서 거대 고분자 결정이 생성되는 것을 방지하며, 이에 따라 높은 수투과율을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 가능하게 한다.

또한, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 0.1 내지 3 중량부, 또는 0.4 내지 2중량부를 포함할 수 있다.

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물 중 산화 그래핀의 함량이 너무 낮으면 상기 표면 코팅층이 충분한 친수성을 갖지 못할 수 있으며 최종 제조되는 다공성 표면 코팅층에서 거대 고분자 결정이 과량 발생할 수 있다. 또한, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물 중 친수성 고분자 첨가제의 함량이 너무 높으면, 상기 표면 코팅층의 기계적 물성이나 내화학성이 오히려 저하될 수 있다.

상기 산화 그래핀은 상기 양용매에 용해되지 않기 때문에, 소정의 방법을 통하여 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다.

이에 따라, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 상기 양용매에 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 산화 그래핀이 분산된 분산체일 수 있다.

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 형성하는 과정에서 사용

가능한 분산 방법에는 큰 제한이 있는 것은 아니며, 예를 들어 통상적으로 알려진 분산제, 구체적으로 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol), 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride), 폴리비닐피롤리돈(poly vinyl pyrrolidone), 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol), 젤라틴(gelatin), 스타치(starch), 소듐폴리아크릴레이트(sodium polyacrylate), 카복시메틸셀룰로오즈(carboxymehylcellulose), 히드록시에틸셀룰로오즈(hydroxyethylcelluose), 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate), 테트라메틸렌 암모늄 브로마이드(tetramethylene ammonium bromide), 디옥틸소듐설포숙시네이트(Aerosol-OT, dioctyl sodium sulfosuccinate), 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyltrimethyl ammonium bromide) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다.

또한, 상기 구현예의 중공사막 제조 방법은 상기 양용매에 산화그래핀을 분산 시킨 이후, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지를 첨가하는 단계를 포함하는 표면 코팅용 고분자 수지 조성물의 형성 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 보어(bore) 용액은 제조되는 중공사막의 내부 홀(hole)을 형성시키고, 제조된 중공사막 내부 모폴로지를 결정하는 역할을 한다. 일반적으로 보어 용액은 고분자에 대한 용매와 비용매를 혼합해서 사용한다.

한편, 상기 보어(bore) 용액은 N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 용매 40 내지 70중량% 및 잔량의 비용매를 포함할 수 있다. 상기 N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 용매를 70중량% 초과로 사용하면 분리막 내부 벽을 용해시킬 수 있다. 또한, 상기 용매를 40 중량% 미만으로 사용하면 중공사막의 내부 다공성이 저하될 수 있다.

상기 비용매는 물, 에틸렌 글리콜, 알코올류 용매, 케톤류 용매, 폴리알킬렌 글리콜 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 및 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 친수성 첨가제 및 무기 금속염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 이러한 친수성 첨가제의 추가 사용에 따라서 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 및 상기 표면 코팅용 고분자

수지 조성물로부터 각각 제조되는 기재 및 표면 코팅층은 보다 높은 친수성을 갖게 되어 중공사막의 수처리 성능이 향상될 수 있다. 또한, 상기 무기 금속염의 사용에 따라서 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 및 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물로부터 각각 제조되는 기재 및 표면 코팅층은 보다 높은 기계적 물성을 가질 수 있으며 균질한 크기의 기공이 형성될 수 있다.

상기 친수성 첨가제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌글리콜(PEG), (메타)아크릴레이트기가 1이상 도입된 친수성 고분자, 글리세롤, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 및 폴리비닐아세테이트(PVAc)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

상기 무기 금속염은 염화 리튬, 염화 나트륨, 염화 칼슘 및 염화 마그네슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

한편, 상기 중공사막의 제조 방법은 상기 습식 응고조로 방사된 결과물을 회수하여 10℃ 내지 80℃의 수조에 침지하는 단계를 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 중공사막의 제조 방법은 상기 습식 응고조로 방사된 결과물을 에틸렌 글리콜, 알코올류 용매, 케톤류 용매 및 폴리알킬렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 용매가 침지하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 제조된 중공사막을 공기 중에 건조시키면 표면장력에 의해서 표면 기공이 막힐 수 있다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 제조된 중공사막은 소정의 수용액, 예를 들어 글리세롤 수용액 (30~60wt%, 적정: 50wt%)에 약 20내지 40시간 함침시킨 후, 꺼내어 공기 중에 건조 시키는 등의 과정을 거칠 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함한 중공형 고분자 기재; 및 상기 중공형 고분자 기재 상에 형성되고, 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 산화 그래핀을 포함하는 다공성 표면 코팅층;을 포함하고, 500㎛ 내지 5,000㎛의 외경 및 50㎛ 내지 500㎛의

두께를 갖는 중공사막이 제공될 수 있다.

상술한 중공사막의 제조 방법을 통하여 제공되는 중공사막은 높은 강도와 우수한 내화학성을 가지면서도 높은 수투과율을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 구현할 수 있다. 특히, 상기 구현예의 중공사막에 포함되는 고분자 기재에는 높은 결정화도를 가지며 상대적으로 작은 결정 크기를 갖는 고분자 수지가 포함될 수 있으며, 이에 따라 중공사막의 강도, 내화학성, 친수성 및 수처리 성능을 향상시킬 수 있다.

그리고, 상기 중공사막의 고분자 기재 상에 소정의 표면 코팅층이 형성될 수 있는데, 이러한 표면 코팅층은 중공사막의 파단 강도 등의 기계적 물성을 동등 수준 이상으로 확보할 수 있게 하면서도 중공사막의 수투과도는 향상시킬 수 있다.

상기 중공사막은 500㎛ 내지 5,000㎛의 외경 및 50㎛ 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함한 중공형 고분자 기재는 0.01㎛ 내지 5㎛, 또는 0.1㎛ 내지 2㎛의 직경을 갖는 불화비닐리덴계 고분자 수지 구형 입자를 포함할 수 있다. 또한, 상기 중공형 고분자 기재는 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 구형 입자들이 2개 이상 연속하여 이어진 구조를 포함할 수 있다.

즉, 상기 고분자 기재는 상술한 다공성 수지 입자들이 2개 이상 연속하여 이어진 구조를 포함하면, 상기 다공성 수지 입자들 사이의 공간에 의한 공극(Air gap)을 포함하는 다공성 고분자 기재일 수 있다.

상기 제조되는 중공사막의 상기 다공성 표면 코팅층은 비용매 유도 상전이에 의하여 형성되어 finger-like 구조의 거대 기공이 형성될 수 있다.

구체적으로, 상기 다공성 표면 코팅층에는 0.0005 ㎛ 내지 30 ㎛의 단면 직경을 갖는 미세 기공이 1개 이상 표면에 형성될 수 있으며, 또한 상기 표면 코팅층 내부에는 상기 고분자 기재에서 상기 표면 코팅층 외부 방향으로 형성된 길이 0.0005 ㎛ 내지 30 ㎛, 0.001㎛ 내지 10㎛인 중공관 타입의 기공이 형성될 수 있다.

상기 다공성 표면 코팅층에 형성되는 기공의 직경은 상기 다공성 표면 코팅층의 단면에서 확인되는 기공의 최장 길이로 정의될 수 있다.

상기 다공성 표면 코팅층에 형성되는 기공의 단면은 SEM 등의 장치 등을 통하여 확인 가능하다. 또한, 상기 상기 다공성 표면 코팅층에 형성되는 기공의 형상 또한 크게 한정되는 것은 아니며, 상기 다공성 표면 코팅층에 형성되는 기공의 단면은 원, 타원 또는 다각형 등의 형상을 가질 수 있다.

상기 다공성 표면 코팅층은 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 0.1 내지 3 중량부, 또는 0.4 내지 2중량부를 포함할 수 있다.

상기 다공성 표면 코팅층 중 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 대비 산화 그래핀의 함량이 너무 낮으면, 상기 다공성 표면 코팅층 충분한 친수성을 갖지 못할 수 있으며 상기 다공성 표면 코팅층에서 거대 고분자 결정이 과량 발생할 수 있다. 또한, 상기 다공성 표면 코팅층 중 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 대비 친수성 고분자 첨가제의 함량이 너무 높으면, 상기 다공성 표면 코팅층의 기계적 물성이나 내화학성이 오히려 저하될 수 있다.

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 산화 그래핀에 관한 보다 구체적인 내용은 상기 일 구현예의 중공사막의 제조 방법에서 상술한 내용을 포함한다.

상기 표면 코팅층은 20 내지 150㎛의 두께를 가질 수 있다.

상기 중공형 고분자 기재 및 상기 다공성 표면 코팅층 각각은 친수성 첨가제 및 무기 금속염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 이러한 친수성 첨가제 및 무기 금속염의 구체적인 예는 상술한 바와 같다.

상술한 바와 같이, 상기 중공사막은 향상된 수처리 성능을 구현할 수 있으며, 예를 들어 160 L/㎡*hr(60 cmHg) 이상, 또는 500 L/㎡*hr(60 cmHg) 이상의 수투과도를 가질 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 높은 강도와 우수한 내화학성을 가지며 높은 수투과율 및 친수성을 구현하여 안정적이고 효율적인 수처리를 가능하게 하는 중공사막 및 이러한 중공사막의 제조 방법이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도1은 실시예1에서 제조된 중공사막의 단면의 50배 확대 사진을 나타낸 것이다.

도2은 실시예1에서 제조된 중공사막의 단면의 300배 확대 사진을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 및 비교예: 중공사막의 제조]

<실시예1>

폴리불화비닐리덴(PVDF) 40 중량%, 감마-부티로락톤 (γ-butyrolactone) 25 중량%, NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 10 중량%, 에틸렌글리콜 10중량%, 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinylpyrrolidone) 10 중량% 및 염화 나트륨 5 중량%을 혼합한 후, 150℃에서 3시간 동안 혼합하여 기재 형성용 고분자 수지 조성물(용액)을 준비하였다.

그리고, 폴리불화비닐리덴 12 중량%, 산화 그래핀(Graphene Oxide) 0.1중량%, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 5 중량%, 염화 나트륨(NaCl) 3중량%, 디메틸아세트아마이드(DMAc) 79.9 중량%을 50℃에서 24시간 혼합하고, 표면 코팅용 고분자 수지 조성물(용액)을 준비하였다.

디메틸아세트아마이드(DMAc) : 에틸렌글리콜(EG)을 65:35의 중량비로 상온에서 보어(bore) 용액을 준비하였다.

3중관을 포함한 3중 방사 구금을 이용하여, 상기 방사 구금의 최내측에 위치한 1종의 관으로부터 보어(bore) 용액을 방사하고, 상기 방사 구금의 최외측에 위치한 다른 1종의 관으로부터 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 방사하고, 상기 방사 구금의 최내측 및 최외측 사이에 위치한 또 다른 1종의 관으로부터 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물을 방사하였다.

상기 방사 구금으로부터 응고조까지의 거리는 6cm이였으며, 상기

응고조의 내부는 5℃로 온도를 유지하였다. 또한, 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이 방사되는 노즐은 140℃로 유지되었고, 상기 보어(bore) 용액이 방사되는 노즐은 상온으로 유지되었으며, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물이 방사되는 노즐은 상온으로 유지되었다. 이때, 상기 방사 토출량(g/min, (RPM))은 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어(bore) 용액의 중량비가 2.4 : 1 : 2.4 (12:5:12)가 되도록 하였다.

상기 습식 응고조로 방사된 결과물을 회수하여 60℃의 수조에 24시간 가량 침지시킨 이후에, 에탄올 및 글리세롤의 1:1 중량비의 혼합 용액에 24시간 가량 침지시켰다. 그리고, 결과물을 물로 세척하고 자연건조 하여 중공사막을 제조하였다.

<실시예 2>

상기 방사 토출량(g/min, (RPM))을 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어(bore) 용액의 중량비가 1.7 : 1 : 1.7 (12:7:12)가 되도록 하였다.

<실시예 3>

상기 방사 토출량(g/min, (RPM))을 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어(bore) 용액의 중량비가 1 : 1 : 1 (12:12:12)가 되도록 하였다.

<비교예1>

(1) 폴리불화비닐리덴(PVDF) 40 중량%, 감마-부티로락톤 (γ-butyrolactone) 55 중량% 및 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinylpyrrolidone) 5중량%을 혼합한 후, 150℃에서 3시간 동안 혼합하여 기재 형성용 고분자 수지 조성물(용액)을 준비하고, (2) 폴리불화비닐리덴 13 중량%, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 3 중량%, 염화 나트륨(NaCl) 1중량%, 디메틸아세트아마이드(DMAc) 83 중량%을 50℃에서 24시간 혼합하고, 표면 코팅용 고분자 수지 조성물(용액)을 준비한 점을 제외하고, 실시예2와

동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.

<비교예2>

폴리불화비닐리덴 13 중량%, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 3 중량%, 염화나트륨(NaCl) 2중량%, 디메틸아세트아마이드(DMAc) 82 중량%을 50℃에서 24시간 혼합하고, 표면 코팅용 고분자 수지 조성물(용액)을 준비한 점을 제외하고, 비교예1과 동일한 방법으로 중공사막을 제조하였다.

[실험예: 중공사막의 물성 측정 및 관찰]

실험예1: 파단강도의 측정

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 중공사막 약 200mm를 준비하였다. 상기 중공사막 단면에 대한 치수는 SEM 혹은 광학현미경을 통해서 측정하였다.

그리고, INSTRON 장비를 사용하여, 상-하 샘플 Grip에 상기 중공사막을 물리고 Grip과 Grip 사이의 유효 길이는 100mm로 적용한 상태에서, 실험속도를 50mm/min으로 하여, 파단하였을 때 최고점의 인장강도를 파단강도로 결정하였다.

실험예2: 수투과율의 측정

상기 실시예 및 비교예에서 각각 얻어진 중공사막으로부터 유효막 길이 10cm인 6개의 중공사막 샘플을 제작하여 관형튜브에 넣고 에폭시로 고정시켜 Dead-end 타입의 분리막 모듈을 제작하였다. 상기 분리막 모듈에 1kg/㎠ 의 압력으로 증류수를 넣고, 중공사막 내부에서 외부로 투과된 물의 양을 측정하였다.

이때, 상기 분리막의 면적은 중공사 내부 지름으로 계산하여 단위면적당 순수투과도를 계산하였으며, 총 5개의 모듈을 제작하여 평균값을 측정하여 수투과도를 결정하였다.

실험예3: 접촉각의 측정

상기 실시예 및 비교예에서 각각 얻어진 중공사막에 대하여 접촉각

측정기로 분리막 표면 접촉각을 측정하였다.

구체적으로, 건조된 중공사막 표면을 측정하고자 하는 시료대 위에 위치시키고, 일정 크기(0.5㎕)의 미세한 물방울을 중공사막의 평평한 표면 위에 접촉한 이후에, 방울 표면과 막 표면이 이루는 각을 초기 접촉각으로 결정하였다. 측정을 5회 반복하여 측정하여 초기 접촉각 평균치를 계산한다.

실험예4: 배제율의 측정

BSA(Bovine serum albumin) 1ppm 수용액을 상기 실시예 및 비교예에서 각각 얻어진 중공사막 통해 2시간 동안 여과하였다. 이 때 여과 방법은 수투과도 측정법과 동일하게 적용하였다.

상기 여과된 BSA 수용액의 농도와 초기 BSA 수용액의 농도 차이를 통해 배제율을 계산하였다. 이때 농도 측정은 UV-vis spectrometer를 이용하였으며, UV-vis spectrometer는 수용액의 흡광도를 측정하여 이를 농도로 환산하였다. 측정된 농도가 높을수록 높은 값의 흡광도를 가지므로 낮아진 흡광도 값으로 용액에 남아있는 BSA 농도를 환산하였으며, 줄어든 농도를 통해 배제율 값을 계산하였다.

상기 실험예 1 내지 4의 결과를 하기 표1에 나타내었다.

【표 1】

	외경(㎛)	두께(㎛)	수투과도 (L/m^2 hr)	파단강도 (MPa)	접촉각 (°)	배제율
실시예1	1095	242	179	4.8 MPa	68	74 %
실시예2	1139	269	597	4.6 MPa	63	76 %
실시예3	1247	316	1102	3.7 MPa	63	69 %
비교예1	1334	274	141	3.0 MPa	70	34 %
비교예2	1255	262	156	3.8 MPa	67	34 %

상기 표1의 실시예 1 내지 3의 중공사막에 대한 실험 결과에 나타난 바와 같이, 표면 코팅용 고분자 수지 조성물(용액)의 토출량에 따라 중공사막 두께에 차이를 보였으며 토출량이 증가할수록 중공사막 두께가 증가하는 경향이 나타났으며 노즐로부터 배출되는 표면 코팅용 고분자 수지

조성물(용액)의 토출량이 증가하면서 토출량이 적은 경우보다 용액량 대비 공기와 접촉하는 시간이 짧아지므로 보다 큰 기공들이 형성된 점이 확인되었다. 즉, 상기 제조되는 중공사막의 표면층은 비용매 유도 상전이에 의하여 형성되어 finger-like 구조의 거대 기공을 형성하게 되는데, 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물이 공기와 접촉하는 시간이 짧아지면서 상기 finger-like 구조의 기공이 보다 더 크게 형성될 수 있다. 상기 기공 크기 증가로 인해 투과유속이 높아지며, 상기 표1에 나타난 바와 같이 수투과도는 179 LMH에서 1102 LMH로 토출량 증가에 따라 큰 폭으로 증가하였다.

그리고, 산화그래핀을 함유한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 사용한 실시예 1 내지 3의 중공사막은 보다 높은 친수성 및 향상된 수투과도를 갖는다는 점이 확인되었는데, 이는 산화그래핀에 함유된 다량의 카르복시기와 히드록시기로 인하여 중공사막의 수투과도 또한 크게 증가함에 따른 것으로 보인다.

이에 반하여, 산화그래핀을 포함하지 않은 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 사용한 비교예 1 내지 2의 중공사막의 경우, 표면 코팅용 고분자 수지 조성물의 토출량이 동일한 실시예2와 비교시 수투과도 및 친수성이 감소하였다는 점이 확인되었다.

산화그래핀을 함유한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 사용한 실시예 1 내지 3의 중공사막은 비교예 1 내지 2에 비하여 보다 높은 파단 강도를 가지며, 구체적으로 표면 코팅용 고분자 수지 조성물의 토출량이 동일한 실시예2와 비교예 1 내지 2를 비교시 파단 강도가 크게 향상되었다는 점이 확인되었다.

이는 제조된 중공사막의 표면 층에 존재하는 산화그래핀이 일종의 핵제 역할을 하여 거대 고분자 결정이 크게 성장하는 것을 방지하면서 다수의 미세한 고분자 결정들을 성장시키는 작용을 하며, 이에 따라 제조된 중공사막의 강성을 높이는데 기여함에 따른 것으로 보인다.

이에 반하여, 비교예 1 내지 2의 중공사막의 표면층에는 산화그래핀이 포함되지 않음에 따라서 고분자 결정이 크게 성장하게 되고

이에 따라 파단 강도 또는 강성이 저하된 것으로 보인다.

산화그래핀을 함유한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물을 사용한 실시예 1 내지 3의 중공사막에서는 산화그래핀이 일종의 핵제 역할을 하여 중공사막 표면에서 다수의 미세한 고분자 결정들이 성장하여 조밀한 구조를 만들어 입자 배제율을 높이는 데에 반하여, 비교예 1 내지 2의 중공사막의 표면층의 경우 상대적으로 큰 고분자 결정이 존재하여 입자가 빠져나갈 확률이 높아지며 상기 표1에서 확인되는 바와 같이 실시예에 비하여 크게 낮은 배제율을 나타내었다.

실험예5: SEM을 이용한 중공사막의 단면 구조 관찰

상기 실시예1의 중공사막을 건조하여 SEM 이미지를 측정하였다. 구체적으로 상기 실시예 1에서 얻어진 중공사막의 시편들을 액체질소 처리 후 나이프 커팅이 아닌 시편을 부러뜨려서 단면을 관찰하였다.

실시예1의 중공사막의 단면은 도1 및 도2에 나타낸 바와 같다. 도1 및 도2에 나타난 바와 같이, 비용매 유도 상전이에 의해서 형성된 코팅층과 열 유도 상전이에 의해서 형성된 지지체로 구성된 중공사막의 구조가 확인된다. 또한, 상기 코팅층은 핑거구조(Finger like structure)의 단면을 보인다. 이러한 핑거 구조는 비용매 유도 상전이 과정에서 용매-비용매 교환속도가 빠르게 진행됨에 따라 형성된 구조이다.

【청구범위】

【청구항 1】

불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 빈용매를 포함하는 기재 형성용 고분자 수지 조성물;

불화비닐리덴계 고분자 수지, 양용매 및 산화 그래핀을 포함한 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및

N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 용매 및 비용매를 포함한 보어(bore) 용액;을 포함한 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계;를 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 상기 양용매에 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 산화 그래핀이 분산된 분산체인, 중공사막 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 양용매에 산화 그래핀을 분산 시킨 이후, 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지를 첨가하는 단계를 포함하는 표면 코팅용 고분자 수지 조성물의 형성 단계를 더 포함하는, 중공사막 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 방사액의 최내측부에는 상기 보어(bore) 용액이 위치하며,

상기 방사액의 최외각부에는 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물이 위치하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 방사액을 습식 응고조로 방사하는 단계는 3중관을 포함한 3중 방사 구금을 이용하여 수행되는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 방사 구금의 최내측에 위치한 1종의 관으로부터 보어(bore) 용액이 방사되며,

상기 방사 구금의 최외측에 위치한 다른 1종의 관으로부터 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물이 방사되며,

상기 방사 구금의 최내측 및 최외측 사이에 위치한 또 다른 1종의 관으로부터 상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물이 방사되는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물은 불화비닐리덴계 고분자 수지 10 내지 70중량%, 양용매 1 내지 70중량% 및 빈용매 1내지 75중량%을 포함하고,

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 불화비닐리덴계 고분자 수지 5 내지 90중량%, 양용매 5 내지 90중량% 및 산화 그래핀 0.001 중량% 내지 5 중량%을 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물 및 상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 각각 친수성 첨가제 및 무기 금속염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌글리콜(PEG), (메타)아크릴레이트기가 1이상 도입된 친수성 고분자, 글리세롤, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 및 폴리비닐아세테이트(PVAc) 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 불화비닐리덴 단독중합체 및 불화비닐리덴 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 불화비닐리덴계 고분자 수지는 100,000 내지 1,000,000의 중량평균분자량을 갖는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 양용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-mentyl-2-pyrrolidone), 디메틸포르아마이드(Dimethylformamide), N,N'-디메틸 아세트아마이드(N,N'-dimethyl acetamide), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 및 헥사메틸 인산 트리아미드(hexamethylphosphoric triamide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 빈용매는 디부틸 프탈레이트(Dibutyl phthalate), 디메틸 프탈레이트(Dimethyl phthalate), 디옥틸 세바케이트(Dioctyl sebacate), 디옥틸 아디페이트(dioctyl adipate), 감마부티로락톤(gama-butylolactone)

및 프로필렌카보네이트(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 보어(bore) 용액은 N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종의 용매 40 내지 70중량% 및 잔량의 비용매를 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 15】

제1항에 있어서,

상기 비용매는 물, 에틸렌 글리콜, 알코올류 용매, 케톤류 용매 및 폴리알킬렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 16】

제1항에 있어서,

상기 기재 형성용 고분자 수지 조성물; 표면 코팅용 고분자 수지 조성물; 및 보어(bore) 용액의 질량비가 0.5 내지 5: 1: 0.5 내지 5인, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 17】

제1항에 있어서,

상기 습식 응고조로 방사된 결과물을 회수하여 40℃ 내지 80℃의 수조에 침지하는 단계를 더 포함하는, 중공사막의 제조 방법.

【청구항 18】

제1항에 있어서,

상기 표면 코팅용 고분자 수지 조성물은 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 0.1 내지 3 중량부를 포함하는,

중공사막의 제조 방법.

【청구항 19】

제1항에 있어서,

상기 산화 그래핀은 0.1㎚ 에서 10.0㎚ 정도의 두께의 단층 구조 및 0.05㎚ 내지 100㎚의 단면 직경을 갖는, 중공사막 제조 방법.

【청구항 20】

불화비닐리덴계 고분자 수지를 포함한 중공형 고분자 기재; 및

상기 중공형 고분자 기재 상에 형성되고, 불화비닐리덴계 고분자 수지 및 산화 그래핀을 포함하는 다공성 표면 코팅층;을 포함하고,

500㎛ 내지 5,000㎛의 외경 및 50㎛ 내지 500㎛의 두께를 갖는, 중공사막.

【청구항 21】

제20항에 있어서,

상기 다공성 표면 코팅층의 표면에는 5㎚ 내지 300㎚의 단면 직경을 갖는 미세 기공이 분포하는, 중공사막.

【청구항 22】

제20항에 있어서,

상기 표면 코팅층은 10 내지 150㎛의 두께를 갖는, 중공사막.

【청구항 23】

제20항에 있어서,

상기 표면 코팅층 내부에는 상기 고분자 기재에서 상기 표면 코팅층 외부 방향으로 형성된 중공관 타입의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는, 중공사막.

【청구항 24】

제20항에 있어서,

상기 중공형 고분자 기재 및 상기 다공성 표면 코팅층 각각은 친수성 첨가제 및 무기 금속염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는, 중공사막.

【청구항 25】

제20항에 있어서,

상기 다공성 표면 코팅층은 상기 불화비닐리덴계 고분자 수지 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 0.1 내지 3 중량부를 포함하는, 중공사막.

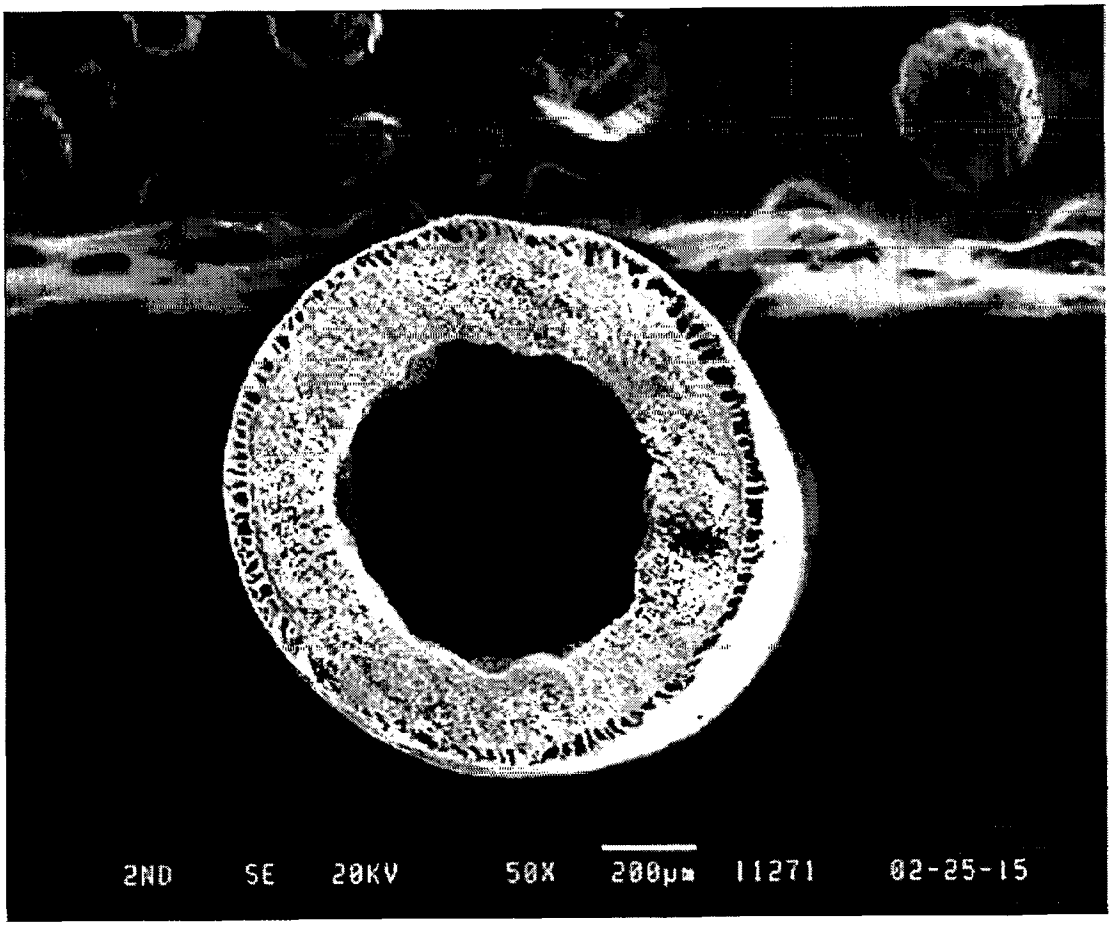
【청구항 26】

제20항에 있어서,

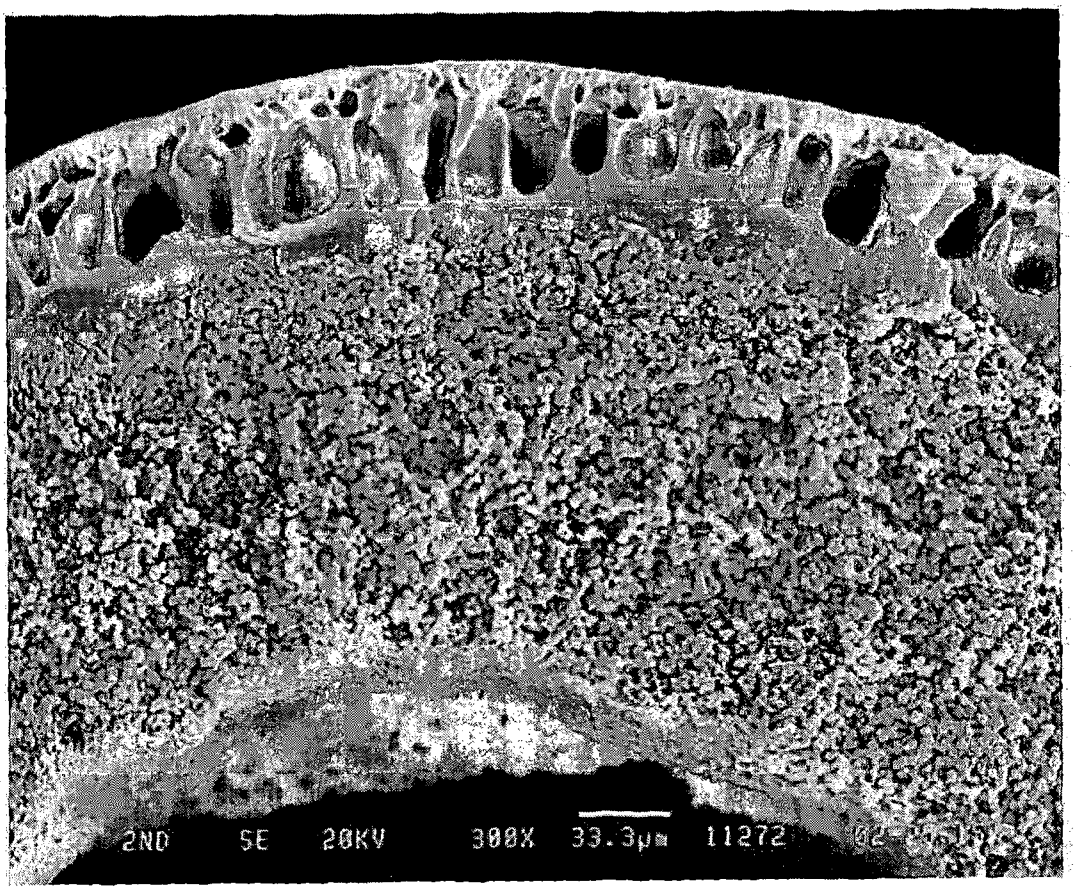
상기 중공사막은 160 L/m^2 hr 이상의 수투과도를 갖는, 중공사막

【도면】

【도 1】



【도 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/005168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/08(2006.01)i, B01D 71/34(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i, D01D 5/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/08; H01M 4/62; H01M 4/64; C02F 1/44; B01D 71/00; B01D 69/02; B01D 71/34; B01D 71/02; B01D 67/00; B01D 63/02; D01D 5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hollow fiber membrane, vinylidene fluoride, polymer, solvent, graphene, spinning

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2009-0013643 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 05 February 2009 See abstract; and claims 1-6.	20-26
A		1-19
Y	KR 10-1487465 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 January 2015 See abstract; paragraphs [0029]-[0031]; and claims 1-6.	20-26
A	KR 10-2013-0040621 A (H2L CO., LTD.) 24 April 2013 See abstract; and claims 1-12.	1-26
A	KR 10-2010-0106025 A (KOLON CORPORATION) 01 October 2010 See abstract; and claims 1-9.	1-26
A	KR 10-2013-0040738 A (SNU R&DB FOUNDATION) 24 April 2013 See abstract; and claims 1-7.	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 SEPTEMBER 2016 (27.09.2016)	**06 OCTOBER 2016 (06.10.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/005168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0013643 A	05/02/2009	KR 10-0941175 B1	10/02/2010
KR 10-1487465 B1	29/01/2015	NONE	
KR 10-2013-0040621 A	24/04/2013	KR 10-1308998 B1	16/09/2013
KR 10-2010-0106025 A	01/10/2010	NONE	
KR 10-2013-0040738 A	24/04/2013	KR 10-1441540 B1	17/09/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/005168

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/08(2006.01)i, B01D 71/34(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 63/02(2006.01)i, D01D 5/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01D 69/08; H01M 4/62; H01M 4/64; C02F 1/44; B01D 71/00; B01D 69/02; B01D 71/34; B01D 71/02; B01D 67/00; B01D 63/02; D01D 5/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 중공사막, 불화비닐리덴, 고분자, 용매, 그래핀, 방사

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2009-0013643 A (한국화학연구원) 2009.02.05 요약; 및 청구항 1-6 참조.	20-26
A		1-19
Y	KR 10-1487465 B1 (한국과학기술연구원) 2015.01.29 요약; 단락 [0029]-[0031]; 및 청구항 1-6 참조.	20-26
A	KR 10-2013-0040621 A (에치투엘 주식회사) 2013.04.24 요약; 및 청구항 1-12 참조.	1-26
A	KR 10-2010-0106025 A (주식회사 코오롱) 2010.10.01 요약; 및 청구항 1-9 참조.	1-26
A	KR 10-2013-0040738 A (서울대학교산학협력단) 2013.04.24 요약; 및 청구항 1-7 참조.	1-26

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 09월 27일 (27.09.2016)	2016년 10월 06일 (06.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/005168

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0013643 A	2009/02/05	KR 10-0941175 B1	2010/02/10
KR 10-1487465 B1	2015/01/29	없음	
KR 10-2013-0040621 A	2013/04/24	KR 10-1308998 B1	2013/09/16
KR 10-2010-0106025 A	2010/10/01	없음	
KR 10-2013-0040738 A	2013/04/24	KR 10-1441540 B1	2014/09/17