

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-521494

(P2014-521494A)

(43) 公表日 平成26年8月28日 (2014. 8. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/56 (2006. 01)	B O 1 D 71/56	4 D O O 6
B O 1 D 69/10 (2006. 01)	B O 1 D 69/10	4 G O 7 3
B O 1 D 69/00 (2006. 01)	B O 1 D 69/00	
B O 1 D 69/02 (2006. 01)	B O 1 D 69/02	
B O 1 D 69/12 (2006. 01)	B O 1 D 69/12	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

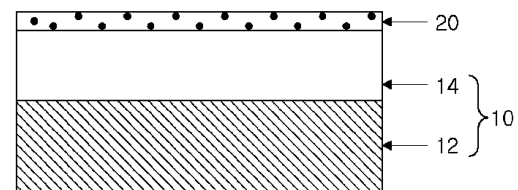
(21) 出願番号	特願2014-520153 (P2014-520153)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成25年6月7日 (2013. 6. 7)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成26年1月6日 (2014. 1. 6)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/005052		イーデロ・1 2 8
(87) 国際公開番号	W02013/183969	(71) 出願人	505176556
(87) 国際公開日	平成25年12月12日 (2013. 12. 12)		コリア ユニバーシティ リサーチ アンド
(31) 優先権主張番号	10-2012-0061812		ビジネス ファウンデーション
(32) 優先日	平成24年6月8日 (2012. 6. 8)		大韓民国, ソウル 1 3 6 - 7 0 1, ソン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ブクーク, アナムードン, 5 - カ, 1, コ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0065379		リア ユニバーシティ内
(32) 優先日	平成25年6月7日 (2013. 6. 7)	(74) 代理人	110000877
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		龍華国際特許業務法人
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面処理されたゼオライトを含む高透過流量逆浸透膜及びこれを製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、多孔性支持体と、上記多孔性支持体上に形成され、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される1つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含むポリアミド活性層と、を含む逆浸透膜、及びこれを製造する方法に関する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性支持体と、
前記多孔性支持体上に形成され、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含むポリアミド活性層と、
を含む、逆浸透膜。

【請求項 2】

前記化合物はアミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基を有するシラン系化合物である、請求項 1 に記載の逆浸透膜。

10

【請求項 3】

前記表面処理されたゼオライトはアミノ基を有する化合物で表面処理されたゼオライトであり、前記アミノ基がポリアミド活性層と化学的に結合する、請求項 1 または 2 に記載の逆浸透膜。

【請求項 4】

前記ゼオライトは MFI (Zeolite Socony Mobil-five) 型、LTA (Zeolite A) 型、又は FAU (Faujasite) 型構造である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の逆浸透膜。

【請求項 5】

前記表面処理されたゼオライトの最大粒径と最小粒径との差が 10 ~ 200 nm である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の逆浸透膜。

20

【請求項 6】

前記表面処理されたゼオライトの平均粒径が 50 ~ 200 nm である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の逆浸透膜。

【請求項 7】

多孔性支持体を形成する段階と、
前記多孔性支持体上に、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含む多官能性アミン溶液及び多官能性酸ハロゲン化合物溶液を界面重合させてポリアミド活性層を形成する段階と、
を含む、逆浸透膜の製造方法。

30

【請求項 8】

前記表面処理されたゼオライトは多官能性アミン溶液 100 重量 % に対して 0.001 重量 % ~ 1 重量 % 含まれる、請求項 7 に記載の逆浸透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理されたゼオライトを含む高透過流量逆浸透膜及びこれを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

分離膜は、孔径によって、精密ろ過膜 (Micro Filtration; MF)、限外ろ過膜 (Ultra Filtration; UF)、ナノろ過膜 (Nano Filtration; NF) 及び逆浸透膜 (Reverse Osmosis; RO) 等に分類される。一方、上記逆浸透分離膜は、一種の半透過膜であり、塩の溶けている水溶液の一方から加圧する場合に溶液と溶質の分離が一定方向に起こるという原理を用いて汽水や海水等の塩分を除去することにより、多量の産業用水、農業用水、家庭用水等を比較的低い塩度の水に淡水化するのに用いられてきた。

40

【0003】

より具体的には、上記逆浸透分離膜を用いた半塩水脱塩工程及び海水淡水化工程とは、塩分やイオン等の溶けている水溶液を加圧して逆浸透分離膜を通過させるとき、水溶液中

50

の塩分やイオン等は膜を通過せずにろ過されて精製された水は膜を通過する過程のことである。この際、加えられる圧力は水溶液の有する浸透圧以上でなければならず、水溶液の塩度が高いほど浸透圧が大きくなり、その結果、供給水に加えられるべき上記圧力はより高くなるため、より多くのエネルギーが消耗される。

【0004】

したがって、多量の塩を含有している汽水や海水等を淡水化するための逆浸透分離膜に求められる条件には、優れた塩除去能力と、比較的低い圧力でも多量の浄水が膜を通過できる特性、即ち、高透過流量の特性がある。

【0005】

韓国特許第0477590号(2000.10.05公開)は、「高流量逆浸透膜の製造方法」に関するものであり、1種又は2種以上の水溶性多官能性アミン水溶液を支持層上に被覆し余剰の溶液を除去した後に多官能性アシルハライド等のアミン反応性化合物とホスフィニルアルキルクロライドが共に溶解されている有機溶媒に上記支持層を接触させて支持層の表面に界面重合が起こるようにして形成された膜を塩基性水溶液で水洗して製造することを特徴とする高流量逆浸透膜の製造方法を開示している。上記従来技術はポリアミド活性層を形成する界面重合反応時にホスフィニルアルキルクロライドが添加されるものであり、上記ホスフィニルアルキルクロライドは界面重合反応に関与して大きな流動性及び一体性を有し且つ微細表面構造を稠密にする役割をする。しかしながら、上記従来技術は、透過流量を高くするという長所はあるが、塩除去率が一定水準に維持されずに偏差が大きいという問題がある。

10

20

【0006】

一方、韓国公開特許1996-0013437号公報(1996.05.22公開)は、「抗菌性が与えられた逆浸透モジュールハウジングの製造方法」に関するものであり、ポリエステル不織布上に積層させた多孔性支持体とその表面に多官能性アミン溶液と多官能性ハロゲン化合物溶液を界面重合させて得た架橋ポリアミド系超薄膜(ultra thin film)が活性層となる複合半透過膜を渦巻き形に巻いたモジュールエレメントを、ポリプロピレン樹脂とゼオライトに銀と銅を吸着させた化合物を混練して製作したモジュールハウジングに組み立てて細菌除去能力を向上させた抗菌性に優れた逆浸透モジュールハウジングを開示している。しかしながら、これは、ゼオライトを含むモジュールハウジングに、複合半透過膜を渦巻き形に巻いて形成したモジュールエレメントを組み立てたものであり、抗菌性を向上させるためのものにすぎず、ポリアミド系活性層の透過流量及び塩除去率の向上とは全く関係がない。その上、構造が複雑であるため、多様な分野に適用するのに限界があった。

30

【0007】

よって、本発明の出願人は、より効果的に逆浸透膜の透過流量及び塩除去率の性能を向上させるための研究を重ねた結果、本発明を発明した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、透過流量及び塩除去率が向上した逆浸透膜の製造方法及びこれを用いた逆浸透膜を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、多孔性支持体と、上記多孔性支持体上に形成され、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される1つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含むポリアミド活性層と、を含む逆浸透膜を提供する。

【0010】

上記化合物はアミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される1つ以上の作用基を有するシラン系化合物であることができる。

【0011】

50

また、上記表面処理されたゼオライトはアミノ基を有する化合物で表面処理されたゼオライトであり、上記アミノ基がポリアミド活性層と化学的に結合することができる。

【0012】

上記ゼオライトはMFI (Zeolite Socony Mobil-five) 型、LTA (Zeolite A) 型、又はFAU (Faujasite) 型構造であることができる。

【0013】

上記表面処理されたゼオライトの最大粒径と最小粒径との差が10～200nmであることができる。

【0014】

上記表面処理されたゼオライトの平均粒径が50～200nmであることができる。

【0015】

また、本発明は、多孔性支持体を形成する段階と、上記多孔性支持体上に表面処理されたゼオライトを含む多官能性アミン溶液及び多官能性酸ハロゲン化合物溶液を界面重合させてポリアミド活性層を形成する段階と、を含む逆浸透膜の製造方法を提供する。

【0016】

上記表面処理されたゼオライトは多官能性アミン溶液100重量%に対して0.001重量%～1重量%含まれることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される1つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含むポリアミド活性層によって、塩除去率が一定水準以上に維持され且つ透過流量が向上した逆浸透膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一実施形態として、表面処理されたゼオライトを含むポリアミド活性層を含む逆浸透膜を示す図である。

【図2】本発明の製造例5により製造された表面処理されたゼオライト(IV)を走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、SEM)で観察した写真である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下では、添付の図面を参照して本発明の好ましい実施形態について説明する。しかし、本発明の実施形態は様々な他の形態に変形されることができ、本発明の範囲は以下で説明する実施形態に限定されない。また、本発明の実施形態は、当該技術分野で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。したがって、図面における要素の形状及び大きさなどはより明確な説明のために誇張されることがある。

【0020】

図1には本発明の逆浸透膜の一実施形態が示されている。図1に示されたように、本発明の逆浸透膜は、多孔性支持体10と、上記多孔性支持体10上に形成され、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される1つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含むポリアミド活性層20と、を含む。

【0021】

上記多孔性支持体10としては、不織布12上に高分子材料層14が形成されたものを用い、上記不織布材料としては、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、微孔質ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフッ化ビニリデン等を用いることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0022】

上記高分子材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレ

10

20

30

40

50

ンオキサイド、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリメチルクロライド及びポリビニリデンフルオライドからなる群から選択されるいずれか１つを用いることができる。

【００２３】

上記多孔性支持体１０の厚さは１００～２００μｍ、１２０～１７０μｍ、又は１４０～１５０μｍであることができる。これは、多孔性支持体１０の厚さが１００μｍより薄くなる場合は、水処理の逆浸透膜の運転時に加えられる圧力に耐えられないことから、逆浸透膜が損傷する可能性が高く、２００μｍより厚くなる場合は、表面粗さが大きくなる可能性があり、また、水が抜け出るときに水が抜け出る通路（pathway）が長くなることから、分離膜の性能が低下する可能性が高いためである。

10

【００２４】

また、上記多孔性支持体１０は、微細多孔性構造を有するものであり、水が十分に透過することができる孔径を有し、ポリアミド活性層の形成のための支持体としての役割をすることができるものであれば特に制限されない。上記多孔性支持体１０の孔径は１～５００nm、好ましくは１０～７０nmであることができる。多孔性支持体１０の孔径のサイズが上記数値範囲を外れる場合は、ポリアミド活性層２０が多孔性支持体１０の孔の間に入り込むため、円滑な膜形成が困難であるか又は透過流量が低下する可能性がある。この際、孔径（Pore size）とは、孔のサイズを意味する。

20

【００２５】

一方、上記ポリアミド活性層２０は上記多孔性支持体１０上に形成され塩を排除する機能を行うものであり、本発明において上記ポリアミド活性層２０は表面処理されたゼオライトを含むことを特徴とする。

【００２６】

この際、上記ゼオライトとしては、天然のもの又は合成されたものを用いることができる。但し、上記ゼオライトの粒子のサイズ及び粒子の形状の均一性を考慮すると、合成ゼオライトがより好ましい。また、ゼオライトを合成する方法としては、特別な制限なしに公知の技術を用いることができる。例えば、水熱合成法を用いてゼオライトを合成することができる。

30

【００２７】

一方、上記ゼオライトを構成する基本的な単位は、 TO_4 であり、この際、上記Ｔは、特に限定されず、珪素元素（Si）、アルミニウム（Aluminum）及びチタニウム（Titanium）からなる群から選択される１つ以上であることができる。

【００２８】

一方、本発明は、上記のようなゼオライトをアミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される１つ以上の作用基を有する化合物で表面処理して用いることを特徴とする。

【００２９】

上記のように、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される１つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトは水溶液上における分散度が高いため、上記のような作用基で表面処理されたゼオライトを用いる場合、ポリアミド活性層２０内にゼオライトが均一に含まれることができる。

40

【００３０】

一方、上記アミノ基は、置換又は非置換のアミノ基であり、例えば、非置換アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアルキレン基、又はアルキレンアミノ基であることができる。また、上記グリシジル基は、置換又は非置換のグリシジル基であることができる。

【００３１】

特に、アミノ基で表面処理されたゼオライトを用いる場合、上記ゼオライトの表面のアミノ基は、ポリアミド活性層２０を形成する界面重合反応に関与する。即ち、ゼオライトの表面のアミノ基は、多官能性酸ハロゲン化合物と反応してポリアミド活性層２０と化学

50

的に結合する。その結果、ポリアミド活性層 20 とゼオライトの付着力に優れ、上記ゼオライトがポリアミド活性層 20 に欠陥をもたらすことなくポリアミド活性層 20 内にゼオライトが均一に含まれることができる。

【0032】

一方、本発明において、上記ゼオライトの表面処理とは、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基とゼオライトの表面の作用基との間で水素結合、イオン結合又は共有結合等の結合が形成されることを意味する。

【0033】

また、上記表面処理されたゼオライトは、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基を有するシラン系化合物で表面処理されたものであることができる。上記シラン系化合物は人体に害がないという長所がある。また、上記シラン系化合物でゼオライトを表面処理する場合、シラン系化合物とゼオライトの表面の作用基との間で安定的な結合が形成されることができる。

10

【0034】

上記アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基を有するシラン系化合物は、1 次アミン系シラン類、2 次アミン系シラン類及び / 又は 3 次アミン系シラン類であることができる。上記シラン系化合物は、特に限定されず、例えば、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン (3 - aminopropyltriethoxysilane)、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (3 - aminopropyltrimethoxysilane)、4 - アミノブチルトリエトキシシラン (4 - aminobutyltriethoxysilane) 及びグリシドキシプロピルトリメトキシシラン (glycidoxypropyltrimethoxysilane) からなる群から選択される 1 つ以上であることができる。

20

【0035】

一方、ゼオライトは、これを構成するユニットが連結される方法によって、MFI (Zeolite Socony Mobil - five) 型、LTA (Zeolite A) 型、又は FAU (Faujasite) 型構造に分類されることができる。上記ゼオライトとして上記 MFI 型構造のゼオライトを用いる場合、均一で小さいサイズのゼオライト粒子を得るのが容易になる。

【0036】

30

一方、本発明の上記表面処理されたゼオライトは、半径が 1.5 ~ 3.5 程度の細孔を有することができる。上記表面処理されたゼオライトが上記数値範囲を満たす細孔を有する場合、上記細孔のサイズは水和された Na^+ (水和されたイオンの半径が 4.2) 及び Cl^- (水和されたイオンの半径が 3.9) イオンのサイズより小さいため、上記 Na^+ 及び Cl^- イオンの除去効率が高くなることができる。また、上記ゼオライトは、規則的な細孔を有する。

【0037】

一方、上記表面処理されたゼオライトの平均粒径は 50 ~ 200 nm であることができる。或いは、上記表面処理されたゼオライトの平均粒径は 70 ~ 160 nm であることができる。上記ゼオライトの平均粒径が 50 nm 未満の場合は、上記ゼオライトを均一に合成するのが困難になる可能性があり、上記ゼオライトの平均粒径が 200 nm を超える場合は、上記ゼオライトに表面欠陥が発生する可能性がある。

40

【0038】

上記表面処理されたゼオライトの最大粒径と最小粒径との差は 10 ~ 200 nm であることができる。また、上記表面処理されたゼオライトの最大粒径と最小粒径との差は 20 ~ 120 nm 又は 100 ~ 150 nm であることもできる。上記数値範囲を満たす場合にも、塩除去率が誤差範囲内で同等以上維持され且つ透過流量の性能が向上することができる。

【0039】

一方、上記本発明のポリアミド活性層 20 は、上記表面処理されたゼオライトを含む多

50

官能性アミン溶液と多官能性酸ハロゲン化合物溶液を界面重合させて形成されることができる。本発明では、アミノ基及び／又はグリシジル基のような親水性作用基がゼオライトの表面に存在するため、多官能性アミン水溶液内で分散がうまくなされ、上記親水性作用基が多官能性酸ハロゲン化合物と反応してゼオライト粒子がポリアミド活性層 20 内に均一に分布されることができる。

【0040】

一方、本発明において、上記ポリアミド活性層 20 の厚さは、数百ナノメートル程度、例えば、150～200nm であることができる。また、上記ポリアミド活性層 20 の仮想の気孔 (pore) の直径は 1～10、2～5 又は 2～3 であることができる。

【0041】

次いで、本発明の逆浸透膜の製造方法を説明する。本発明の逆浸透膜の製造方法は、多孔性支持体を形成する段階と、上記多孔性支持体上に、アミノ基及びグリシジル基からなる群から選択される 1 つ以上の作用基を有する化合物で表面処理されたゼオライトを含む多官能性アミン溶液及び多官能性酸ハロゲン化合物溶液を界面重合させてポリアミド活性層を形成する段階と、を含む。

【0042】

上記多孔性支持体を形成する段階は、例えば、不織布上に高分子材料層を形成する方法により行われることができる。この際、上記高分子材料層は、当該技術分野でよく知られた方法、例えば、キャストリング法、コーティング法、浸漬法等により形成されることができる。この際、上記不織布材料、高分子の材料及び多孔性支持体の厚さ及び孔径等については、前述と同じであるため、その具体的な説明を省略する。

【0043】

一方、上記ポリアミド活性層を形成する段階は、例えば、上記多孔性支持体に上記表面処理されたゼオライトを含む多官能性アミン溶液を接触させる段階と、上記多官能性アミン溶液上に多官能性酸ハロゲン化合物溶液を接触させる段階と、を含み、この際、上記多官能性アミン化合物と多官能性酸ハロゲン化合物が界面重合してポリアミド活性層を形成する。

【0044】

この際、上記多官能性アミン溶液は、特に制限されず、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,6-ベンゼントリアミン、4-クロロ-1,3-フェニレンジアミン、6-クロロ-1,3-フェニレンジアミン、3-クロロ-1,4-フェニレンジアミン又はこれらの混合物を含む溶液であることができる。この際、上記多官能性アミン溶液は、好ましくは、水を溶媒とする。

【0045】

一方、上記表面処理されたゼオライトは、上記多官能性アミン溶液の全重量に対して 0.001 重量%～1 重量%含まれることができる。或いは、上記表面処理されたゼオライトは、上記多官能性アミン溶液の全重量に対して 0.01 重量%～0.1 重量%含まれることができる。上記多官能性アミン溶液 100 重量%に対して上記表面処理されたゼオライトが 1 重量%を超えて添加される場合は、ゼオライトの分散が効果的になされない可能性があるため、逆浸透膜の活性層に欠陥をもたらして塩除去率が減少する可能性がある。これに対し、上記多官能性アミン溶液 100 重量%に対して上記表面処理されたゼオライトが 0.001 重量%未満添加される場合は、性能の向上に効果的に寄与するほどではないため、ゼオライトを添加しなかった逆浸透膜と差異がない。

【0046】

上記多官能性酸ハロゲン化合物溶液は、有機溶媒に多官能性アシルハライド、多官能性スルホニルハライド、及び多官能性イソシアネートからなる群から選択された 1 つ以上の反応物質を溶解させて製造される。本発明で使用可能な多官能性アシルハライドは、トリメソイルクロライド (TMC)、イソフタロイルクロライド (IPC) 及びテレフタロイルクロライド (TPC) からなる群から選択された 1 つ以上であることができる。

【0047】

上記有機溶媒としては、これに制限されず、例えば、フレオン類のようなハロゲン化炭化水素、炭素数 8 ~ 12 の n - アルカン (a l k a n e) 等の脂肪族炭化水素溶媒であって水に混じらない疎水性液体を用いることができる。具体的な例として、ヘキサン (h e x a n e)、シクロヘキサン (c y c l o h e x a n e)、ヘプタン (h e p t a n e) 有機溶媒、及び上記炭素数 8 ~ 12 のアルカン (a l k a n e) の混合物である I s o l - C (E x x o n 社)、I s o l - G (E x x o n 社) 等を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

一方、上記接触は、当該技術分野でよく知られている溶液の接触方法、例えば、浸漬法、コーティング法、スプレー法等により行われることができるが、特に制限されない。

【 0 0 4 9 】

また、本発明の製造方法は、必要に応じて、上記多官能性アミン溶液の接触段階及び / 又は多官能性酸ハロゲン溶液の接触段階の後に、過剰の溶液を除去する段階をさらに含むことができる。また、上記過剰の溶液を除去する段階の後に、必要に応じて、乾燥段階をさらに含むこともできる。

【 0 0 5 0 】

また、本発明の製造方法は上記ポリアミド活性層形成段階の後に、洗浄段階及び / 又は乾燥段階をさらに含むことができ、この際、上記洗浄液としては水が好ましい。洗浄時間は、特に限定されず、12 時間以上 ~ 一日以下である。また、上記乾燥段階は、1 時間以下行われることが好ましいが、特に制限されない。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

【 0 0 5 2 】

製造例 1 - 多孔性支持体の製造

N , N - ジメチルホルムアミド (N , N - D i m e t h y l f o r m a m i d e) (以下、「DMF」という。) 溶液に 18 重量%のポリスルホンソリッド (s o l i d) を入れて 80 ~ 85 で 12 時間以上溶かした後、ホモジニアスな液相のポリスルホンが得られたら、ポリエステル材質の 95 ~ 100 μ m の不織布上に、上記製造されたポリスルホンを 45 ~ 50 μ m でキャストした後、水に浸漬させる。これにより、ポリスルホン層を含む多孔性支持体を得られる。

【 0 0 5 3 】

製造例 2 - ゼオライト (I) 合成

30 . 6 g のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (t e t r a p r o p y l a m m o n i u m h y d r o x i d e) (以下、「TPAOH」という。) と 11 . 7 g の 3 次精製水 (d e i o n i z e d w a t e r 、以下、「DIW」という。) との混合溶液に 0 . 34 g のアルミニウムイソプロポキシド (a l u m i n u m i s o p r o p o x i d e) をさらに入れて 1 時間攪拌した。ここに 17 g の T E O S (T e t r a e t h y l o r t h o s i l i c a t e 、以下、「TEOS」という。) をさらに入れて 3 日間攪拌した後、攪拌された混合溶液をオートクレーブに入れて 90 で 24 時間水熱反応させた。オートクレーブを常温で冷却させた後に生成された M F I ゼオライトを遠心分離器を用いて D I W で数回洗浄し、70 で乾燥した後、550 で 5 時間焼成してゼオライト (I) を製造した。

【 0 0 5 4 】

上記方法により製造されたゼオライト (I) は、平均粒径が 90 nm、最小粒径が 80 nm、最大粒径が 100 nm であった。この際、粒径の測定のために、走査電子顕微鏡 (S E M) を用いた。

【 0 0 5 5 】

製造例 3 - ゼオライト (I I) 合成

30 . 6 g の T P A O H と 11 . 7 g の D I W との混合溶液に 0 . 34 g のアルミニウムイソプロポキシド (a l u m i n u m i s o p r o p o x i d e) をさらに入れて 1

10

20

30

40

50

時間攪拌した。ここに17gのTEOSをさらに入れて3日間攪拌した後、攪拌された混合溶液をオートクレープに入れて90で24時間水熱反応させた。オートクレープを常温で冷却させた後に生成されたMFIゼオライトを遠心分離器を用いてDIWで数回洗浄した後、沈殿されずに残った溶液をオートクレープに入れて180で7時間もう一回水熱反応させた。オートクレープを常温で冷却させた後に生成されたMFIゼオライトを遠心分離器を用いてDIWで数回洗浄し、70で乾燥した後、550で5時間焼成してゼオライト(II)を製造した。

【0056】

上記方法により製造されたゼオライト(II)は、平均粒径が150nm、最小粒径が80nm、最大粒径が200nmであった。この際、粒径の測定のために、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。

10

【0057】

製造例4 - ゼオライト(III)合成

30.6gのTPAOHと11.7gのDIWとの混合溶液に0.34gのアルミニウムイソプロポキシド(aluminum isopropoxide)をさらに入れて1時間攪拌した。ここに17gのTEOSをさらに入れて3日間攪拌した後、攪拌された混合溶液をオートクレープに入れて90で24時間水熱反応させた。オートクレープを常温で冷却させた後に生成されたMFIゼオライトを遠心分離器を用いてDIWで数回洗浄した後、沈殿されずに残った溶液をオートクレープに入れて120で24時間もう一回水熱反応させた。オートクレープを常温で冷却させた後に生成されたMFIゼオライトを遠心分離器を用いてDIWで数回洗浄し、70で乾燥した後、550で5時間焼成してゼオライト(III)を製造した。

20

【0058】

上記方法により製造されたゼオライト(III)は、平均粒径が80nm、最小粒径が50nm、最大粒径が100nmであった。この際、粒径の測定のために、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。

【0059】

製造例5 - ゼオライト(IV)

500mlのエタノール(EtOH)、40mlのDIW、20mlの水酸化アンモニウム(NH₄OH)を入れて攪拌した後、ここに製造例2により製造されたゼオライト(I)0.5gを入れて攪拌した。攪拌された混合溶液に5mlの3-アミノプロピルトリエトキシラン(3-aminopropyl triethoxysilane)を入れて30分間攪拌した後に密封して80のオーブンに4時間放置した後、遠心分離器を用いてゼオライトを分離し、表面処理されたゼオライト(IV)を得た。

30

【0060】

上記表面処理されたゼオライト(IV)を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、図2に示されたように均一なサイズのMFI型構造のゼオライトが合成されたことが確認できた。

【0061】

製造例6 - ゼオライト(V)

製造例2により製造されたゼオライト(I)の代わりに製造例3により製造されたゼオライト(II)を用いた点以外は製造例5と同じ方法で表面処理されたゼオライト(V)を得た。

40

【0062】

製造例7 - ゼオライト(VI)

製造例2により製造されたゼオライト(I)の代わりに製造例4により製造されたゼオライト(III)を用いた点以外は製造例5と同じ方法で表面処理されたゼオライト(VI)を得た。

【0063】

製造例8 - ゼオライト(VII)

50

500mlのエタノール(EtOH)、40mlのDIW、20mlの水酸化アンモニウム(NH₄OH)を入れて攪拌した後、ここに製造例3により製造されたゼオライト(II)0.5gを入れて攪拌した。攪拌された混合溶液に5mlのクロロジメチルオクタデシルシラン(Chlorodimethyl Octadecylsilane)を入れて30分間攪拌した後に密封して80 のオーブンに4時間放置した後、遠心分離器を用いてゼオライトを分離し、表面処理されたゼオライト(VII)を得た。

【0064】

実施例1

製造例1により製造された多孔性支持体を2重量%のm-フェニレンジアミン(m-Phenylenediamine)(以下、「MPD」という。)及び製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%を含む水溶液に2分間浸漬させた。この際、上記ゼオライト(IV)を粒子分散させるために、1時間以上の超音波分解(Sonication)を経てから用いた。その後、上記多孔性支持体上の過剰の水溶液を25psiのローラーを用いて除去し、1分間常温乾燥した。その後、上記コーティングされた多孔性支持体をIsol C溶媒(SKCCorp.)に0.1重量/体積%(wt/v%)の1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロライド(1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)(以下、「TMC」という。)を含有する多官能性酸ハロゲン化合物溶液に1分間浸漬した後に界面重合を終結させ、過剰の有機溶液を除去するために60 のオーブンで10分間乾燥した。上記方法で得られた逆浸透膜を0.2重量%の炭酸ナトリウム水溶液で常温で2時間以上水洗した後、蒸留水で水洗する。上記のような方法で、計180μmの厚さを有する逆浸透膜が得られた。

10

20

【0065】

実施例2

製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%の代わりに製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)1重量%を用いた点以外は実施例1と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【0066】

実施例3

製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%の代わりに製造例6によって得られた表面処理されたゼオライト(V)0.01重量%を用いた点以外は実施例1と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

30

【0067】

実施例4

製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%の代わりに製造例6によって得られた表面処理されたゼオライト(V)0.1重量%を用いた点以外は実施例1と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【0068】

実施例5

製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%の代わりに製造例6によって得られた表面処理されたゼオライト(V)1重量%を用いた点以外は実施例1と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

40

【0069】

実施例6

製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%の代わりに製造例7によって得られた表面処理されたゼオライト(VI)0.01重量%を用いた点以外は実施例1と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【0070】

実施例7

製造例5によって得られた表面処理されたゼオライト(IV)0.01重量%の代わりに

50

に製造例 7 によって得られた表面処理されたゼオライト (V I) 0 . 1 重量 % を用いた点以外は実施例 1 と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【 0 0 7 1 】

実施例 8

製造例 5 によって得られた表面処理されたゼオライト (I V) 0 . 0 1 重量 % の代わりに製造例 7 によって得られた表面処理されたゼオライト (V I) 1 重量 % を用いた点以外は実施例 1 と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【 0 0 7 2 】

比較例 1

上記ゼオライトを添加しなかった点以外は実施例 1 と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

10

【 0 0 7 3 】

比較例 2

製造例 5 によって得られた表面処理されたゼオライト (I V) 0 . 0 1 重量 % の代わりに製造例 2 によって得られたゼオライト (I) 0 . 1 重量 % を用いた点以外は実施例 1 と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【 0 0 7 4 】

比較例 3

製造例 5 によって得られた表面処理されたゼオライト (I V) 0 . 0 1 重量 % の代わりに製造例 4 によって得られたゼオライト (I I I) 0 . 1 重量 % を用いた点以外は実施例 1 と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

20

【 0 0 7 5 】

比較例 4

製造例 5 によって得られた表面処理されたゼオライト (I V) 0 . 0 1 重量 % の代わりに製造例 8 によって得られた表面処理されたゼオライト (V I I) 0 . 0 1 重量 % を用いた点以外は実施例 1 と同じ方法で逆浸透膜を製造した。

【 0 0 7 6 】

実験例 1

膜の評価に用いた逆浸透膜セル装置は、平板状透過セルと高圧ポンプ、貯蔵槽、冷却装置を含んで構成される。平板状透過セルは、クロスフロー (c r o s s - f l o w) 方式の構造を有し、有効透過面積が 140 cm^2 である。

30

【 0 0 7 7 】

洗浄した分離膜を透過セルに設置した後、評価装備の安定化のために 3 次蒸留水を用いて 1 時間程度十分に予備運転を行った。その後、 $32,000\text{ ppm}$ の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液に替えて圧力と水透過度が正常状態に達するまで 1 時間程度装備運転を行った後、 $32,000\text{ ppm}$ の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液、 $4,500\text{ ml/min}$ の流量、 800 psi の圧力、 25°C の条件で 10 分間透過する水の量を測定して流量を計算した。また、上記と同じ条件で、伝導度メーター ($\text{Conductivity Meter}$) を用いて透過前後の塩濃度を分析して塩除去率を計算した。

【 0 0 7 8 】

上記実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4 から得た逆浸透膜に対して上記の方法によりそれぞれ初期塩除去率及び初期透過流量を測定し、その結果を下記表 1 に示した。

40

【 0 0 7 9 】

【表 1】

区分	初期塩除去率 (%)	初期透過流量 (GFD)
実施例 1	98.34	36.61
実施例 2	98.99	42.03
実施例 3	97.83	51.75
実施例 4	97.46	48.81
実施例 5	97.59	42.91
実施例 6	99.70	39.97
実施例 7	98.06	39.13
実施例 8	98.01	40.59
比較例 1	98.14	34.50
比較例 2	97.80	35.77
比較例 3	97.52	36.16
比較例 4	93.97	49.84

10

20

【0080】

実施例 1、2、6、7 及び 8 は、比較例と比べ、初期塩除去率及び透過流量がすべて向上した。また、粒径が 80 ~ 200 nm の MFI ゼオライトを用いた実施例 3 ~ 5 は、塩除去率が約 97.5 ~ 97.8 であり、他の実施例と同等水準以上に維持され且つ透過流量が非常に向上した。したがって、表面処理されたゼオライトの最大粒径と最小粒径との差が 120 nm 程度の場合にも、本発明による効果が得られることが分かる。

30

【0081】

一方、クロロジメチルオクタデシルシラン (Chlorodimethyl Octadecylsilane) でゼオライトを表面処理した比較例 4 は、初期塩除去率が実施例 1 より 5 % 程度減少した 93.97 % 程度と非常に低かった。これは、界面重合によるポリアミド活性層の形成時にクロロジメチルオクタデシルシランで表面処理されたゼオライトが添加されると、クロロジメチルオクタデシルシランの直線状 (linear) の構造が上記界面に欠陥をもたらし、上記ゼオライトがポリアミド活性層とうまく結合されないためである。

40

【0082】

以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されず、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的思想から外れない範囲内で多様な修正及び変形が可能であるということは、当技術分野の通常の知識を有する者には明らかである。

【符号の説明】

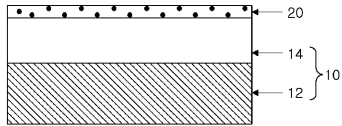
【0083】

- 10 多孔性支持体
- 12 不織布
- 14 高分子材料層
- 20 ポリアミド活性層

50

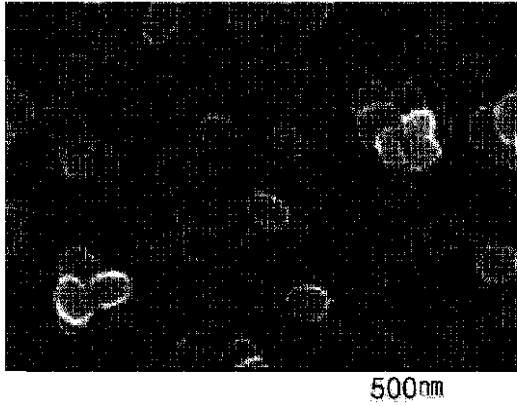
【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】

[Fig. 2]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 69/12(2006.01)i, B01D 61/02(2006.01)i, B01D 71/56(2006.01)i, B01D 71/82(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 69/12; B01D 63/00; B01D 69/10; B01D 71/56; C02F 1/44; B01D 71/00; B01D 61/02; B01D 71/02; B01D 71/82 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: osmosis, desalination, desalinization, salt removal, zeolite, headstone, silane based, amino acid, glicidyl group, porosity, surface-treatment, coating		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0011626 A (NANO H2O, INC.) 08 February 2011 See abstract; claims 1, 3, 4 and 9; paragraphs [0138], [0141], [0163], [0170], [0175], [0188]-[0189] and [0195]-[0197]; and figure 8.	1-8
Y	KR 10-2010-0083700 A (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) 22 July 2010 See abstract; claims 1, 7, 10 and 18; paragraphs [0011]-[0012], [0015], [0027], [0031], [0040], [0066] and [0071]-[0072].	1-8
A	US 2008-0237126 A1 (HOEK, E. M. V. et al.) 02 October 2008 See abstract; claims 1, 3-5; paragraphs [0005], [0007], [0010], [0038]-[0040] and [0045]; and figures 4a-4b.	1-8
A	WO 2010-123926 A2 (HEAD WATERS TECHNOLOGY INNOVATION, LLC.) 28 October 2010 See abstract; claim 1; page 2, lines 8-20; page 3, lines 5-12; and page 4, lines 26-34.	1-8
A	KR 10-2005-0103992 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 02 November 2005 See abstract; page 3, lines 9-10, 31-34; page 4, lines 10-11 and 14-18.	1-8
☐ 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 05 SEPTEMBER 2013 (05.09.2013)		Date of mailing of the international search report 06 SEPTEMBER 2013 (06.09.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/005052

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0011626 A	08/02/2011	AU 2009-236162 A1	22/10/2009
		CA 2720673 A1	22/10/2009
		CA 2766352 A1	20/01/2011
		CN 102089068 A	08/06/2011
		EP 2276558 A2	26/01/2011
		EP 2448657 A2	09/05/2012
		JP 2011-516264 A	26/05/2011
		JP 2012-532015 A	13/12/2012
		US 2009-0272692 A1	05/11/2009
		US 2010-0062156 A1	11/03/2010
		US 2010-0202950 A1	12/08/2010
		US 2011-0005997 A1	13/01/2011
		US 8177978 B2	15/05/2012
		WO 2009-129354 A2	22/10/2009
		WO 2009-129354 A3	28/01/2010
		WO 2010-120325 A1	21/10/2010
		WO 2010-120326 A1	21/10/2010
		WO 2010-120327 A1	21/10/2010
		WO 2010-123518 A1	28/10/2010
		WO 2011-008549 A2	20/01/2011
		WO 2011-008549 A3	31/03/2011
KR 10-2010-0083700 A	22/07/2010	KR 10-1114537 B1	27/02/2012
		WO 2010-082710 A1	22/07/2010
US 2008-0237126 A1	02/10/2008	AU 2007-317516 A1	15/05/2008
		AU 2007-317516 B2	04/04/2013
		CA 2667579 A1	15/05/2008
		EP 2188044 A2	26/05/2010
		JP 2010-508140 A	18/03/2010
		US 8029857 B2	04/10/2011
		WO 2008-057842 A2	15/05/2008
		WO 2008-057842 A3	25/09/2008
WO 2010-123926 A2	28/10/2010	CN102438736 A	02/05/2012
		US 2010-0270239 A1	28/10/2010
		US 2012-132591 A1	31/05/2012
		WO 2010-123926 A3	20/01/2011
KR 10-2005-0103992 A	02/11/2005	KR 10-0583136 B1	23/05/2006

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2013/005052

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/12(2006.01), B01D 61/02(2006.01), B01D 71/56(2006.01), B01D 71/82(2006.01)

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 69/12; B01D 63/00; B01D 69/10; B01D 71/56; C02F 1/44; B01D 71/00; B01D 61/02; B01D 71/02; B01D 71/82

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:역삼투, 담수화, 탈염, 염분제거, 제올라이트, 비석, 실란제, 아미노기, 글리시딜기, 다공성, 표면처리, 코팅

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0011626 A (나노에이치투오, 인코포레이티드.) 2011.02.08. 요약; 청구항 1,3,4,9항; 단락 [0138], [0141], [0163], [0170], [0175], [0188]-[0189], [0195]-[0197]; 및 도면 8 참조.	1-8
Y	KR 10-2010-0083700 A (경희대학교 산학협력단.) 2010.07.22. 요약; 청구항 1,7,10,18항; 단락 [0011]-[0012], [0015], [0027], [0031], [0040], [0066], 및 [0071]-[0072] 참조.	1-8
A	US 2008-0237126 A1 (HOEK, E. M. V 외 2명.) 2008.10.02. 요약; 청구항 1,3-5항; 단락 [0005], [0007], [0010], [0038]-[0040], [0045]; 및 도면 4a-4b 참조.	1-8
A	WO 2010-123926 A2 (HEAD WATERS TECHNOLOGY INNOVATION, LLC.) 2010.10.28. 요약; 청구항 1항; 페이지 2, 라인 8-20; 페이지 3, 라인 5-12; 및 페이지 4, 라인 26-34 참조.	1-8
A	KR 10-2005-0103992 A (한국전력공사.) 2005.11.02. 요약; 페이지 3, 라인 9-10, 라인 31-34; 페이지 4, 라인 10-11, 및 라인 14-18 참조.	1-8

☐ 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 이후
에 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 신
규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과
조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명
은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 09월 05일 (05.09.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 09월 06일 (06.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (문산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/005052

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0011626 A	2011/02/08	AU 2009-236162 A1 CA 2720673 A1 CA 2766352 A1 CN 102089068 A EP 2276558 A2 EP 2448657 A2 JP 2011-516264 A JP 2012-532015 A US 2009-0272692 A1 US 2010-0062156 A1 US 2010-0202950 A1 US 2011-0005997 A1 US 8177978 B2 WO 2009-129354 A2 WO 2009-129354 A3 WO 2010-120325 A1 WO 2010-120326 A1 WO 2010-120327 A1 WO 2010-123518 A1 WO 2011-008549 A2 WO 2011-008549 A3	2009/10/22 2009/10/22 2011/01/20 2011/06/08 2011/01/26 2012/05/09 2011/05/26 2012/12/13 2009/11/05 2010/03/11 2010/08/12 2011/01/13 2012/05/15 2009/10/22 2010/01/28 2010/10/21 2010/10/21 2010/10/21 2010/10/28 2011/01/20 2011/03/31
KR 10-2010-0083700 A	2010/07/22	KR 10-1114537 B1 WO 2010-082710 A1	2012/02/27 2010/07/22
US 2008-0237126 A1	2008/10/02	AU 2007-317516 A1 AU 2007-317516 B2 CA 2667579 A1 EP 2188044 A2 JP 2010-508140 A US 8029857 B2 WO 2008-057842 A2 WO 2008-057842 A3	2008/05/15 2013/04/04 2008/05/15 2010/05/26 2010/03/18 2011/10/04 2008/05/15 2008/09/25
WO 2010-123926 A2	2010/10/28	CN102438736 A US 2010-0270239 A1 US 2012-132591 A1 WO 2010-123926 A3	2012/05/02 2010/10/28 2012/05/31 2011/01/20
KR 10-2005-0103992 A	2005/11/02	KR 10-0583136 B1	2006/05/23

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 D 71/02 (2006.01) B 0 1 D 71/02
C 0 1 B 39/20 (2006.01) C 0 1 B 39/20

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 リー、ヨン - ジュ
 大韓民国、305-380、デジョン、ユソン - グ、ムンジ - ドン 104-1、エルジー ケム
 リサーチ パーク内

(72)発明者 ユー、ジョン - サン
 大韓民国、339-700、チュンチェオンナム - ド、ヨンギ - グン、ジョチウォン - エウブ、ソ
 チャン - リ、コリア ユニバーシティーセジョン キャンパス、インスティテュート オブ テク
 ノロジー 328B、エナジー マテリアルズ ラボラトリー

(72)発明者 キム、ジェ - ホン
 大韓民国、305-380、デジョン、ユソン - グ、ムンジ - ドン 104-1、エルジー ケム
 リサーチ パーク内

(72)発明者 シン、チョン - キュ
 大韓民国、305-380、デジョン、ユソン - グ、ムンジ - ドン 104-1、エルジー ケム
 リサーチ パーク内

(72)発明者 キム、ユン - キュン
 大韓民国、339-700、チュンチェオンナム - ド、ヨンギ - グン、ジョチウォン - エウブ、ソ
 チャン - リ、コリア ユニバーシティーセジョン キャンパス、インスティテュート オブ テク
 ノロジー 328B、エナジー マテリアルズ ラボラトリー

F ターム(参考) 4D006 GA03 HA41 LA06 MA03 MA06 MA09 MA10 MA40 MB01 MB06
 MC03X MC22 MC23 MC26 MC28 MC29 MC39 MC45 MC48 MC49
 MC54 MC56X MC58 MC59 MC62 MC63 MC71 NA05 NA10 NA46
 NA54 NA64 PA01
 4G073 BA57 BA63 BB34 BB42 BB57 BB66 BC10 BD16 BD21 CZ02
 CZ03 CZ49 DZ04 DZ08 GA11 UA06 UB40 UB60