

(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2019-509172

(P2019-509172A)

(43) 公表日 平成31年4月4日(2019.4.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/64 (2006.01)	B O 1 D 71/64	4 D 0 0 6
B O 1 D 69/00 (2006.01)	B O 1 D 69/00	4 J 0 4 3
B O 1 D 69/06 (2006.01)	B O 1 D 69/06	4 L 0 3 5
B O 1 D 69/08 (2006.01)	B O 1 D 69/08	4 L 0 4 5
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 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-544871 (P2018-544871)
 (86) (22) 出願日 平成29年2月22日 (2017.2.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年10月23日 (2018.10.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/001938
 (87) 国際公開番号 W02017/146457
 (87) 国際公開日 平成29年8月31日 (2017.8.31)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0023238
 (32) 優先日 平成28年2月26日 (2016.2.26)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0021377
 (32) 優先日 平成29年2月17日 (2017.2.17)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 515276668
 アイユーシーエフ・エイチワイユー (イン
 ダストリー・ユニバーシティ コーオペレ
 ーション ファウンデーション ハンヤン
 ユニバーシティ)
 IUCF-HYU (INDUSTRY-
 UNIVERSITY COOPERAT
 ION FOUNDATION HANY
 ANG UNIVERSITY)
 大韓民国 133-791 ソウル ソン
 ドング ワンシムニョ 222
 (74) 代理人 110000800
 特許業務法人創成国際特許事務所

最終頁に続く

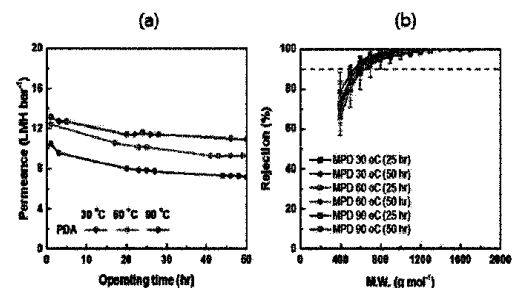
(54) 【発明の名称】 熱転換ポリ (ベンゾオキサゾールイミド) 共重合体基盤の超薄型複合膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 本発明は熱転換ポリ (ベンゾオキサゾールイミド) 共重合体基盤の超薄型複合膜及びその製造方法に関するもので、熱転換ポリ (ベンゾオキサゾールイミド) 共重合体で多孔性支持体を形成し、前記多孔性支持体上に薄膜の活性層を含む超薄型複合膜を製造する技術に関するものである。本発明によって製造された超薄型複合膜は熱的及び化学的安全性及び機械的物性に優れて高い作動圧力にも耐えることができるだけでなく、内部濃度分極を最小化して高い水透過度及びそれによる高い電力密度を得ることができ、圧力遅延浸透工程又は正浸透工程に応用することができる。また、有機溶媒に対する化学的及び熱的安全性に優れ、有機溶媒ナノ濾過性能に優れるだけでなく、特に高温の有機溶媒条件でもナノ濾過性能が安定的に維持されるので、有機溶媒ナノ濾過膜として応用することもできる。

【選択図】 図 1 3

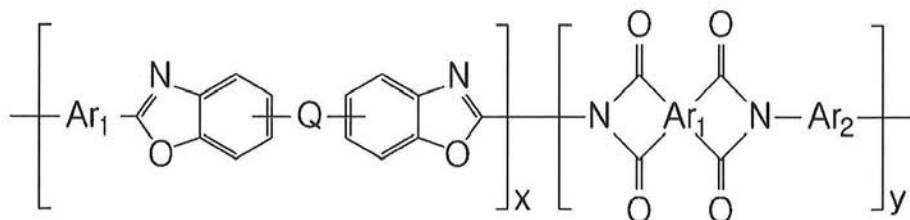


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体；及び前記支持体上に形成された薄膜の活性層；を含む、超薄型複合膜であって、

【化 1】



10

前記化学式 1 において、 Ar_1 は置換又は非置換の 4 価の炭素数 6 ～ 24 のアリレン基及び置換又は非置換の 4 価の炭素数 4 ～ 24 の複素環基の何れかから選択される芳香族環基であり、前記芳香族環基は単独で存在するか；2 個以上が互いに縮合環を形成するか；2 個以上が単一結合、O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 又は CO-NH で連結されており、

Ar_2 は置換又は非置換の 2 価の炭素数 6 ～ 24 のアリレン基及び置換又は非置換の 2 価の炭素数 4 ～ 24 の複素環基の何れかから選択される芳香族環基であり、前記芳香族環基は単独で存在するか；2 個以上が互いに縮合環を形成するか；2 個以上が単一結合、O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 又は CO-NH で連結されており、

Q は単一結合であるか；O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、CO-NH、C(CH₃)(CF₃)、又は置換又は非置換のフェニレン基であり、x、y はそれぞれ繰り返し単位内のモル分率であり、0.1 ≤ x ≤ 0.9、0.1 ≤ y ≤ 0.9、x + y = 1 である超薄型複合膜。

20

【請求項 2】

前記多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体は電気紡糸膜又は中空糸膜であることを特徴とする、請求項 1 に記載の超薄型複合膜。

30

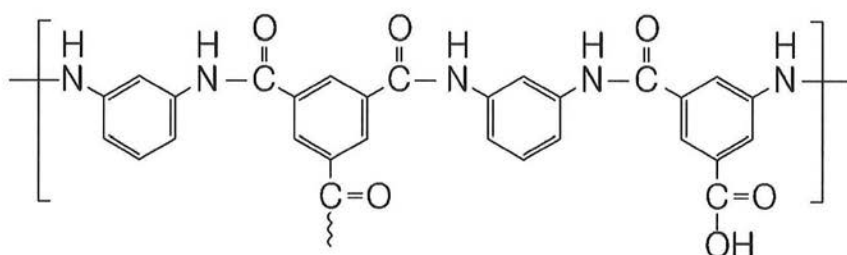
【請求項 3】

前記電気紡糸膜は、厚さが 10 ～ 80 μm、気孔率が 60 ～ 80 % であることを特徴とする、請求項 2 に記載の超薄型複合膜。

【請求項 4】

前記薄膜の活性層は下記の化学式 2 で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の超薄型複合膜。

【化 2】



40

【請求項 5】

前記薄膜の活性層は、厚さが 50 ～ 300 nm であることを特徴とする、請求項 4 に記載の超薄型複合膜。

50

【請求項 6】

前記超薄型複合膜は圧力遅延浸透工程用であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の超薄型複合膜。

【請求項 7】

前記超薄型複合膜は正浸透工程用であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の超薄型複合膜。

【請求項 8】

前記超薄型複合膜は有機溶媒ナノ濾過用であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の超薄型複合膜。

【請求項 9】

I) 酸二無水物、オルト-ヒドロキシジアミン及び芳香族ジアミンを反応させてポリアミク酸溶液を得た後、共沸熱イミド化法によってヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を合成する段階；

I I) 前記 I) 段階のヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を有機溶媒に溶かした高分子溶液から電気紡糸法又は非溶媒誘起相分離法によって製膜する段階；

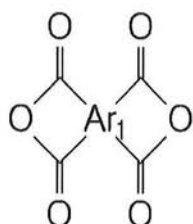
I I I) 前記 I I) 段階で得た膜を熱転換して請求項 1 に記載の化学式 1 で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体支持体を得る段階；及び

I V) 前記支持体上に請求項 4 に記載の化学式 2 で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミド薄膜の活性層を形成する段階；を含む、超薄型複合膜の製造方法。

【請求項 10】

前記 I) 段階の酸二無水物は下記の化学式 3 で表示されることを特徴とする、請求項 9 に記載の超薄型複合膜の製造方法。

【化 3】

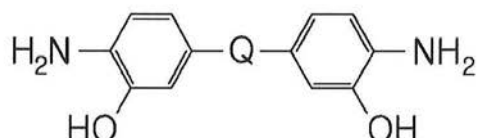


(前記化学式 3 において、 Ar_1 は請求項 1 に記載の化学式 1 で定義した通りである)

【請求項 11】

前記 I) 段階のオルト-ヒドロキシジアミンは下記の化学式 4 で表示されることを特徴とする、請求項 9 に記載の超薄型複合膜の製造方法。

【化 4】

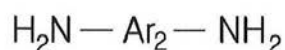


(前記化学式 4 において、 Q は請求項 1 に記載の化学式 1 で定義した通りである)

【請求項 12】

前記 I) 段階の芳香族ジアミンは下記の化学式 5 で表示されることを特徴とする、請求項 9 に記載の超薄型複合膜の製造方法。

【化 5】



10

20

30

40

50

(前記化学式 5 において、 Ar_2 は請求項 1 に記載の化学式 1 で定義した通りである)

【請求項 13】

前記 I I I) 段階の熱転換は、高純度の不活性ガス雰囲気中で $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $300 \sim 400^\circ\text{C}$ まで昇温した後、 $1 \sim 2$ 時間の間、等温状態を維持することによって行われることを特徴とする、請求項 9 に記載の超薄型複合膜の製造方法。

【請求項 14】

前記 I V) 段階を遂行する前、前記 I I I) 段階で得られた支持体を親水化処理する段階；をさらに含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の超薄型複合膜の製造方法。

【請求項 15】

前記 I V) 段階で製造された超薄型複合膜を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で後処理する段階；をさらに含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の超薄型複合膜の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体基盤の超薄型複合膜及びその製造方法に関する。より詳しくは、熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体から多孔性支持体を形成し、この多孔性支持体上に薄膜の活性層を含む複合膜を作製して、圧力遅延浸透工程、正浸透工程又は有機溶媒ナノ濾過工程に応用する技術に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、海水の浸透圧を用いてエネルギーを生成する塩度差発電が注目されている。その中で圧力遅延浸透工程(pressure retarded osmosis process)に関する研究が活発に進んでいる。圧力遅延浸透工程は、塩度差のある 2 種の溶液の浸透圧差を駆動力として、分離膜を介して浸透現象の反対方向に浸透圧より低い圧力をかけて浸透方向への水の流れを妨げることにより、分離膜を透過した水がタービンを回して電気を発生する方式である。

【0003】

前記圧力遅延浸透工程用の分離膜としては平膜又は中空糸膜が主流をなしており、一般的に厚さが $100 \sim 200 \mu\text{m}$ のポリスルホン(PS)又はポリエチレンテレフタレート(PET)系の多孔性支持体及び厚さが約 100 nm のポリアミド(PA)系薄膜活性層を有する超薄型複合膜(thin-film composite membrane)が大部分を占めている(特許文献 1)。

30

【0004】

しかし、通常の圧力遅延浸透工程用の分離膜は、水が膜を通じて透過されるとき、流入溶液の塩が選択的透過性を有する活性層に詰まって支持体の内部に積もるに伴って活性層と支持体との間の境界面の塩分濃度が増加する現象である内部濃度分極が発生することによって水透過の駆動力である濃度差が減少するため、究極的には水透過度が低下して電力密度が低くなる欠点がある。これは、支持体の厚さが $100 \sim 200 \mu\text{m}$ と厚いことが最大の原因と認識される。また、圧力遅延浸透工程に使われる分離膜は高い作動圧力に耐えなければならないので、熱的及び化学的安全性とともに機械的物性にも優れたものでなければならない。

40

【0005】

一方、化学産業と製薬産業で要求される分離工程は、蒸留、結晶、吸着、抽出などの工程を伴い、ほとんど有機溶媒を用いて行っているため、有機溶媒分離膜に対する要求がたゆまず増加しているのが実情である。しかし、従来から開発又は商用化されている大部分の分離膜は水処理用又は気体分離用として製造されているため、多様な有機溶媒に露出する環境では安定的な化学構造を維持するには限界があった。したがって、有機溶媒分離膜に対する産業的需要が存在し、その規模も小さくないにもかかわらず、今まで有機溶媒分

50

離膜はあまり開発されていないのが実情である。

【0006】

ただ、有機溶媒ナノ濾過膜として、ポリイミド支持体上にポリアミド薄膜層を形成した複合膜、テトラアミンとジカルボン酸から重合したポリベンズイミダゾール膜及びポリエーテルエーテルケトン膜などが知られている。特に、有機溶媒ナノ濾過膜の場合には、気孔の大きさも重要であるが、溶媒又は溶質と分離膜との間の相互作用が分離膜の性能に影響を及ぼすので、有機溶媒に対する安全性に優れた素材の開発が至急である。また、従来の非対称膜の形態で製造されたポリイミド、架橋ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン膜などは有機溶媒に安定であると言っても優れた透過度を得難い場合が多いから、限定された有機溶媒及び温度範囲で使われているため、種々の分離膜の材質、形態及び分離性能の向上が要求されている（特許文献2及び3）。

10

【0007】

また、酸二無水物、オルト-ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンを反応させてヒドロキシポリイミド-ポリイミド共重合体膜を得て、これを熱処理することによって熱転換ポリ（ベンゾオキサゾール-イミド）共重合体膜を製造して気体分離膜として使用した例が知られている。しかし、有機溶媒に対する化学的安全性及び有機溶媒の分離性能に関する具体的な内容が開示されたことがなかったので、有機溶媒ナノ濾過膜への応用を考慮することができなかった（非特許文献1）。

【0008】

したがって、本発明者らは、熱的及び化学的安全性及び機械的物性に優れた熱転換ポリ（ベンゾオキサゾール-イミド）共重合体膜の応用分野を拡大するために研究を繰り返した。その結果、熱転換ポリ（ベンゾオキサゾール-イミド）共重合体膜を多孔性支持体で形成し、その多孔性支持体上に薄膜の活性層を形成して超薄型複合膜を製造することができれば、圧力遅延浸透工程又は正浸透工程用の分離膜だけでなく、有機溶媒に対する安全性及び分離性能によって有機溶媒ナノ濾過膜としても応用することができることに着眼して本発明を完成するに至った。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】大韓民国特許登録第10-1391654号公報

30

【特許文献2】アメリカ特許公開第2015/0231572号公報

【特許文献3】アメリカ特許公開第2013/0118983号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Chul Ho Jung et al、J. Membr. Science 350, 301-309 (2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は前記のような問題点に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、熱的、化学的安全性及び機械的物性に優れ、高い作動圧力にも耐えることができるだけでなく、内部濃度分極を最小化して高い水透過度及びそれによる高い電力密度を得ることができることにより、圧力遅延浸透工程又は正浸透工程に応用することができ、また有機溶媒に対する化学的及び熱的安全性に優れ、特に高温の有機溶媒条件でもナノ濾過性能が安定的に維持されて有機溶媒ナノ濾過工程に応用することもできる熱転換ポリ（ベンゾオキサゾール-イミド）共重合体基盤の超薄型複合膜及びその製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

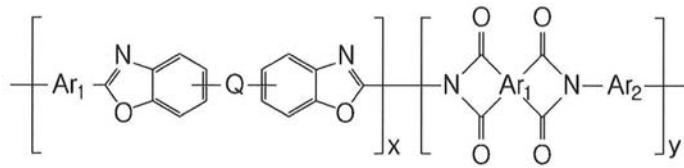
前述したような目的を達成するために、本発明は、下記の化学式1で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾール-イミド）共重合体支持体；及び

50

前記支持体上に形成された薄膜の活性層；を含む、超薄型複合膜を提供する。

【0013】

【化1】



【0014】

前記化学式1において、 Ar_1 は置換又は非置換の4価の炭素数6～24のアリレン基及び置換又は非置換の4価の炭素数4～24の複素環基から選択される芳香族環基であり、前記芳香族環基は単独で存在するか；2個以上が互いに縮合環を形成するか；2個以上が単一結合、O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂又はCO-NHで連結されており、

Ar_2 は置換又は非置換の2価の炭素数6～24のアリレン基及び置換又は非置換の2価の炭素数4～24の複素環基から選択される芳香族環基であり、前記芳香族環基は単独で存在するか；2個以上が互いに縮合環を形成するか；2個以上が単一結合、O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂又はCO-NHで連結されており、

Qは単一結合であるか；O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、CO-NH、C(CH₃)(CF₃)、又は置換又は非置換のフェニレン基であり、x、yはそれぞれ繰り返し単位内のモル分率であり、0.1 ≤ x ≤ 0.9、0.1 ≤ y ≤ 0.9、x + y = 1である。

【0015】

前記多孔性熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体支持体は、電気紡糸膜又は中空糸膜であることが好ましい。

【0016】

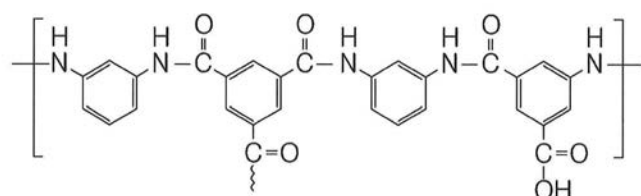
前記電気紡糸膜は、厚さが10～80 μm、気孔率が60～80%であることが好ましい。

【0017】

前記薄膜の活性層は、下記の化学式2で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミドであることが好ましい。

【0018】

【化2】



【0019】

前記薄膜の活性層は、厚さが50～300 nmであることが好ましい。

【0020】

前記超薄型複合膜は圧力遅延浸透工程用であることが好ましい。

【0021】

前記超薄型複合膜は正浸透工程用であることが好ましい。

【0022】

前記超薄型複合膜は有機溶媒ナノ濾過用であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0023】

また、本発明は、I) 酸二無水物、オルト-ヒドロキシジアミン及び芳香族ジアミンを反応させてポリアミック酸溶液を得た後、共沸熱イミド化法によってヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を合成する段階；

II) 前記I) 段階のヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を有機溶媒に溶かした高分子溶液から電気紡糸法又は非溶媒誘起相分離法によって製膜する段階；

III) 前記II) 段階で得た膜を熱転換して上記の化学式1で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体支持体を得る段階；及び

IV) 前記支持体上に上記の化学式2で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミド薄膜の活性層を形成する段階；を含む、超薄型複合膜の製造方法を提供する。

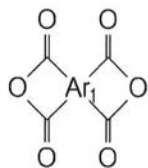
10

【0024】

前記I) 段階の酸二無水物下記化学式3で表示されることが好ましい。

【0025】

【化3】



20

【0026】

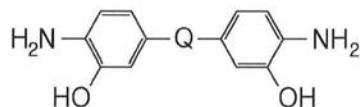
前記化学式3において、Ar₁は上記の化学式1で定義した通りである。

【0027】

前記I) 段階のオルト-ヒドロキシジアミンは下記化学式4で表示されることが好ましい。

【0028】

【化4】



30

【0029】

前記化学式4において、Qは上記の化学式1で定義した通りである。

【0030】

前記I) 段階の芳香族ジアミンは下記化学式5で表示されることが好ましい。

【0031】

【化5】



40

【0032】

前記化学式5において、Ar₂は上記の化学式1で定義した通りである。

【0033】

前記III) 段階の熱転換は、高純度の不活性ガス雰囲気中で1～20℃/minの昇温速度で300～400℃まで昇温した後、1～2時間の間、等温状態を維持することによって行われることが好ましい。

【0034】

前記IV) 段階を遂行する前、前記III) 段階で得られた支持体を親水化処理する段階；をさらに含むことが好ましい。

【0035】

50

前記 I V) 段階で製造された超薄型複合膜を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で後処理する段階；をさらに含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0036】

本発明によって製造された、多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体上に薄膜の活性層が形成された超薄型複合膜は、熱的、化学的安全性及び機械的物性に優れ、高い作動圧力にも耐えることができるだけでなく、内部濃度分極を最小化して高い水透過度及びそれによる高い電力密度を得ることができるので、圧力遅延浸透工程又は正浸透工程に応用することができる。また、有機溶媒に対する化学的及び熱的安全性に優れ、有機溶媒ナノ濾過性能に優れるだけでなく、特に高温の有機溶媒条件でもナノ濾過性能が安定的に維持されるので、有機溶媒ナノ濾過膜に応用することもできる。

10

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】実施例1～9による多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体（電気紡糸膜）の製造工程及び走査電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図2】実施例1～9で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体のATR-IRスペクトルである。

【図3】実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体（a）及び実施例11によって製造された超薄型複合膜（b）のATR-IRスペクトルである。

20

【図4】実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体の熱転換条件による熱重量減少特性を示した熱重量分析（TGA）グラフである。

【図5】実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体の有機溶媒に対する安全性を観察した写真である。

【図6】従来の商用化した逆浸透用ポリスルホン系複合膜（a）、正浸透用セルロース系超薄型複合膜（b）及び本発明の実施例11によって製造された超薄型複合膜（c）の表面（Surface）、活性層（Active layer）、膜全体（Total）の走査電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図7】実施例11で製造された超薄型複合膜の後処理（500ppm NaOCl、1000ppm NaOCl）前後の水透過度及び塩排除率を示したグラフである〔供給溶液：2000ppm NaCl（20℃）〕。

30

【図8】本発明の一具現例による超薄型複合膜の水透過量及び電力密度を示したグラフである〔誘導溶液：1M NaCl（20℃）、供給溶液：脱イオン水（20℃）〕。

【図9】実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体の純粋溶媒透過度実験結果を示したグラフである。

【図10】実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールイミド）共重合体支持体の高温DMF内での形態及び構造変化を観察した結果である〔（a）寸法変化グラフ、（b）肉眼写真、（c）走査電子顕微鏡（SEM）画像〕。

【図11】実施例11で製造された超薄型複合膜のTHF透過度（a）及び排除率（b）を示したグラフである。

40

【図12】実施例11で製造された超薄型複合膜のDMF透過度（a）及び排除率（b）を示したグラフである。

【図13】実施例11で製造された超薄型複合膜の高温DMF透過度（a）及び排除率（b）を示したグラフである。

【図14】実施例11で製造された超薄型複合膜の有機溶媒ナノ濾過膜の使用前（Before）と後（After）のモルフォロジーを観察した走査電子顕微鏡（SEM）画像である。

【発明を実施するための形態】

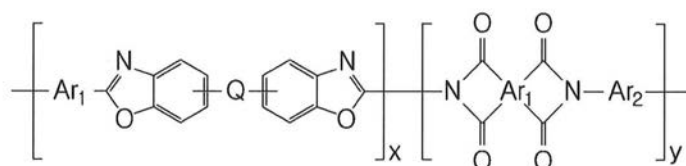
【0038】

50

本発明は、下記の化学式 1 で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体；及び前記支持体上に形成された薄膜の活性層；を含む超薄型複合膜を提供する。

【0039】

【化 1】



10

【0040】

前記化学式 1 において、 Ar_1 は置換又は非置換の 4 価の炭素数 6～24 のアリレン基及び置換又は非置換の 4 価の炭素数 4～24 の複素環基の何れかから選択される芳香族環基であり、前記芳香族環基は単独で存在するか；2 個以上が互いに縮合環を形成するか；2 個以上が単一結合、O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 又は CO-NH で連結されており、

Ar_2 は置換又は非置換の 2 価の炭素数 6～24 のアリレン基及び置換又は非置換の 2 価の炭素数 4～24 の複素環基の何れかから選択される芳香族環基であり、前記芳香族環基は単独で存在するか；2 個以上が互いに縮合環を形成するか；2 個以上が単一結合、O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 又は CO-NH で連結されており、

Q は単一結合であるか；O、S、CO、SO₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_p (1 ≤ p ≤ 10)、(CF₂)_q (1 ≤ q ≤ 10)、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、CO-NH、C(CH₃)(CF₃)、又は置換又は非置換のフェニレン基であり、x、y はそれぞれ繰り返し単位内のモル分率であり、0.1 ≤ x ≤ 0.9、0.1 ≤ y ≤ 0.9、x + y = 1 である。

20

【0041】

前記多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体は前記化学式 1 で定義した繰り返し単位の構造から見て化学的及び熱的安全性に優れることが分かる。

30

【0042】

また、前記多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体は電気紡糸膜又は中空糸膜であることが好ましい。一般に、電気紡糸膜は電気紡糸法（electrospinning）によって数百 nm 大きさの繊維をボトムアップ（bottom-up）方式で積んで小さい厚さ及び連結された気孔構造（interconnected pore structure）の高い気孔率を有する多孔性支持体に製膜することができる。したがって、本発明では、前記多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体が電気紡糸膜の場合、その厚さが 10～80 μm、気孔率が 60～80 % のものを好ましく使うことができる。

【0043】

従来、水処理用の分離膜として応用される超薄型複合膜のポリスルホン系又はポリエチレンテレフタレート系多孔性支持体はその厚さが 100～200 μm と厚いので、エネルギー生産のための圧力遅延浸透工程用又は水生産のための正浸透工程用の分離膜として使うとき、内部濃度分極（internal concentration polarization）が厚い多孔性支持体の内部で発生して水透過の駆動力である濃度差が減少するので、結果として水透過度が低下し、それによって電力密度が低くなる問題点があった。

40

【0044】

そこで、本発明は、電気紡糸膜から得られる多孔性支持体の厚さを 10～80 μm と非常に薄く、さらに気孔率が 60～80 % と非常に高いものを使うことにより、内部濃度分

50

極を最小化して高い水透過度及びそれによる高い電力密度を得ることができ、圧力遅延浸透工程又は正浸透工程に応用することができ、また物質伝達抵抗 (mass transport resistance) を最小化することができるので、化学的及び熱的安全性に優れた特性を有するとともに、有機溶媒ナノ濾過膜として応用することもできるものである。

【0045】

ここで、前記電気紡糸膜から得られる多孔性支持体の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であれば、支持体の厚さがあまりにも薄くて機械的物性が低下することがあり、その厚さが $80\text{ }\mu\text{m}$ を超えれば、支持体の内部で濃度分極が発生するか物質伝達抵抗が増加する問題が発生することがある。また、多孔性支持体の気孔率が 60% 未満であれば、水透過度又は有機溶媒分離性能が落ちることがあり、気孔率が 80% を超えれば、円滑に製膜できない。

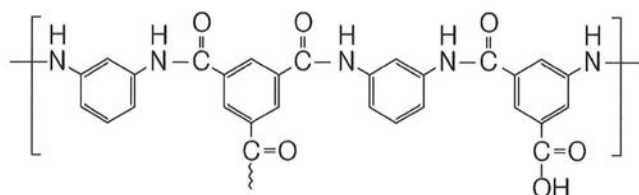
10

【0046】

また、前記多孔性支持体上に形成される薄膜の活性層は下記の化学式 2 で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミドであってもよい。

【0047】

【化 2】



20

【0048】

ここで、前記薄膜の活性層の厚さは $50\sim 300\text{ nm}$ であることが好ましい。活性層の厚さが 50 nm 未満であれば、圧力遅延浸透工程に応用するとき、高い作動圧力に耐え難く、その厚さが 300 nm を超えれば、水透過又は物質伝達に対する抵抗性に問題が生じることがあるからである。

【0049】

また、前記化学式 1 で表示されるポリ (ベンゾオキサゾールーイミド) 共重合体の構造は、酸二無水物とジアミンを反応させて得たポリアミック酸をイミド化させることによって製造されるポリイミドの合成を基本とする。また、熱転換ポリベンゾオキサゾールは芳香族イミド連結環のオルト位置にあるヒドロキシ基のような作用基がイミド環のカルボニル基を攻撃してカルボキシベンゾオキサゾール構造の中間体を形成した後、後続の熱処理によって脱カルボキシ化 (decarboxylation) することによって合成されるものであり、本発明では下記のような段階を含む超薄型複合膜の製造方法を提供する。

30

【0050】

すなわち、本発明では、I) 酸二無水物、オルト-ヒドロキシジアミン及び芳香族ジアミンを反応させてポリアミック酸溶液を得た後、共沸熱イミド化法によってヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を合成する段階；

40

II) 前記 I) 段階のヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を有機溶媒に溶かした高分子溶液を電気紡糸法又は非溶媒誘起相分離法で製膜する段階；

III) 前記 II) 段階で得た膜を熱転換して前記化学式 1 で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ (ベンゾオキサゾールーイミド) 共重合体支持体を得る段階；及び

IV) 前記支持体上に前記化学式 2 で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミド薄膜の活性層を形成する段階；を含む超薄型複合膜の製造方法を提供する。

【0051】

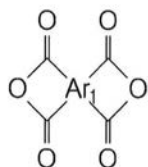
通常ポリイミドを合成するためには、まず酸二無水物とジアミンを反応させてポリアミック酸を得なければならない。本発明でも酸二無水物として下記の化学式 3 で表示される

50

化合物を使う。

【0052】

【化3】



【0053】

(前記化学式3において、 Ar_1 は前記化学式1で定義した通りである)

10

【0054】

ポリイミドを合成するための単量体として酸二無水物は、前記化学式3で定義したようなものであればいずれでも制限なしに使うことができるが、合成されるポリイミドの熱的及び化学的特性をさらに向上可能な点を考慮して、フッ素基を有する4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンフタル酸二無水物(6FDA)、又は4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)を使うことが好ましい。

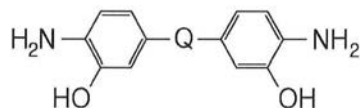
【0055】

また、本発明では、究極的にポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体の構造を有するものであるので、オルト-ヒドロキシポリイミドを熱転換してポリベンゾオキサゾール単位を導入することができることに着眼して、オルト-ヒドロキシポリイミドを合成しようとオルト-ヒドロキシジアミンとしては下記の化学式4で表示される化合物を使う。

20

【0056】

【化4】



【0057】

(前記化学式4において、Qは前記化学式1で定義した通りである)

【0058】

30

オルト-ヒドロキシジアミンとしては、前記化学式4で定義したようなものであればいずれでも制限なしに使うことができるが、合成されるポリイミドの熱的及び化学的特性をさらに向上可能な点を考慮してフッ素基を有する2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(APAF)、又は3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(HAB)を使うことがより好ましい。

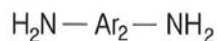
【0059】

また、本発明では、共単量体として下記の化学式5で表示される芳香族ジアミンを使って前記化学式3の酸二無水物及び化学式4のオルト-ヒドロキシジアミンとともに反応させることによってヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を合成することができる。

40

【0060】

【化5】



【0061】

(前記化学式5において、 Ar_2 は前記化学式1で定義した通りである)

【0062】

芳香族ジアミンとしては、前記化学式5で定義したようなものであればいずれでも制限なしに使うことができるが、4,4'-オキシジアニリン(ODA)又は2,4,6-トリメチルフェニレンジアミン(DAM)を使うことがより好ましい。

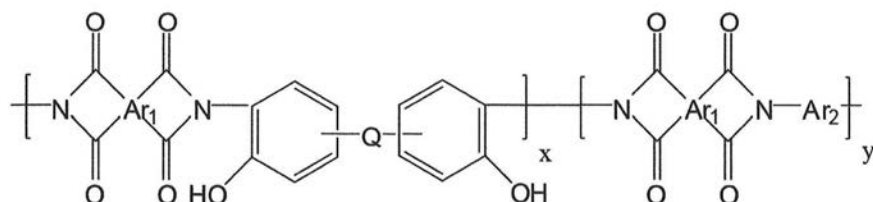
50

【0063】

すなわち、前記 I) 段階では、化学式 3 の酸二無水物、化学式 4 のオルト-ヒドロキシジアミン及び化学式 5 の芳香族ジアミンを N-メチルピロリドン (NMP) のような有機溶媒に溶解及び攪拌してポリアミック酸溶液を得た後、共沸熱イミド化法 (azeotropic thermal imidization) によって下記の化学式 6 で表示される一般式 1 のヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を合成する。

【0064】

【化 6】



10

【0065】

(前記一般式 1 において、 Ar_1 、 Ar_2 、 Q 、 x 及び y は前記化学式 1 で定義した通りである)

【0066】

ここで、共沸熱イミド化法はポリアミック酸溶液にトルエン又はキシレンを添加して攪拌して 160～200℃で 6～24 時間の間にイミド化反応を遂行することになる。この間に、イミド環の生成に伴って放出された水はトルエン又はキシレンの共沸混合物として分離される。

20

【0067】

ついで、前記一般式 1 で表示される前記 I) 段階のヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体を N-メチルピロリドン (NMP) のような有機溶媒に溶かした高分子溶液を通常の電気紡糸法 (electrospinning) 又は非溶媒誘起相分離法 (nonsolvent induced phase separation) で製膜することにより支持体としての電気紡糸膜又は中空糸膜を得る。

【0068】

ついで、前記ヒドロキシ基含有ポリイミド-ポリイミド共重合体電気紡糸膜又は中空糸膜を熱転換して前記化学式 1 で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ (ベンゾオキサゾール-イミド) 共重合体支持体を得る。

30

【0069】

ここで、前記熱転換は、高純度の不活性ガス雰囲気中で 1～20℃/min の昇温速度で 300～400℃まで昇温させた後、1～2 時間の間、等温状態を維持することによって遂行される。

【0070】

最後に、前記化学式 1 で表示される繰り返し単位を有する多孔性熱転換ポリ (ベンゾオキサゾール-イミド) 共重合体支持体上に前記化学式 2 で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミド薄膜の活性層を形成することによって本発明の目的物である超薄型複合膜を製造する。

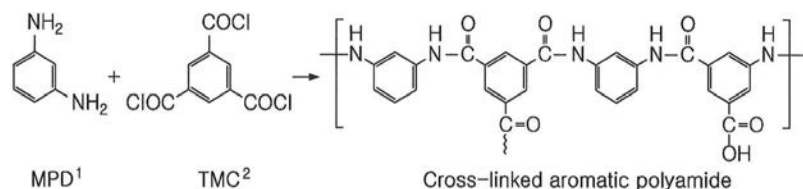
40

【0071】

ここで、前記化学式 2 で表示される繰り返し単位を有する架橋構造の芳香族ポリアミド薄膜の活性層は、下記の化学式 7 で表示される反応式 1 によってメターフェニレンジアミン (MPD) とトリメソイルクロリド (TMC) の界面重合反応によって形成されることが好ましい。

【0072】

【化 7】



【0073】

一方、本発明では、多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体上に架橋構造の芳香族ポリアミド薄膜の活性層を形成する前に、前記支持体を親水化処理することによって薄膜の活性層を円滑に形成することができる。ここで、前記支持体の親水化処理のためには、公知のポリドパミン（PDA）コーティング、ポリビニルアルコール（PVA）コーティング又はプラズマコーティングなどの多様な方法を使うことができ、特に前記支持体をポリドパミンでコートして親水化処理することがより好ましい。

【0074】

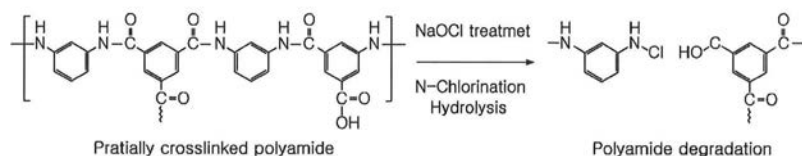
実際に、本発明の一具現例では、多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体をポリドパミンでコートして親水化処理した結果、接触角がコーティング前の114°からコーティング後に58°に約半分に減少したことから親水化処理が確かになされたことを確認し、ATR-IR分析によってもヒドロキシル基とアセタール基が観測されたことから多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体がポリドパミンでコートされたことが分かった。

【0075】

また、上述した超薄型複合膜の製造方法において、前記I V）段階で製造された超薄型複合膜を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で後処理する段階；をさらに含むこともできる。このような後処理工程によって多孔性支持体上に部分的に架橋された構造のポリアミド薄膜で下記の化学式8で表示される反応式2で示したようにポリアミドの分解が起こる。

【0076】

【化 8】



【0077】

以下、本発明による実施例を添付図面に基づいて具体的に説明する。

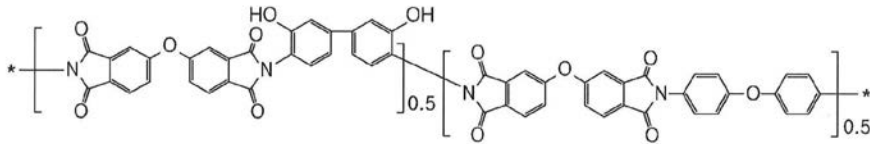
【0078】

〔合成例1〕 ヒドロキシ含有ポリイミドーポリイミド共重合体の合成

3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル（HAB）5. 0 mmol 及び 4, 4'-オキシジアニリン（ODA）5. 0 mmol を無水NMP 10 ml に溶解させ、0℃に冷却し、これに無水NMP 10 ml に溶解させた4, 4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）10. 0 mmol を添加した。この反応混合物を0℃で15分間攪拌した後、常温に昇温して一晩中放置した後、ポリアミック酸粘性溶液を得た。ついで、ポリアミック酸溶液にオルト-キシレン20 ml を添加した後、強く攪拌及び加熱して180℃で6時間の間、イミド化を遂行した。この過程でイミド環の生成によって放出された水はキシレン共沸混合物として分離された。このように得られた茶色溶液を常温に冷却し、蒸留水に浸漬し、温水で数回洗浄し、120℃の対流式オーブンで12時間乾燥する一連の過程によって下記の化学式9で表示されるヒドロキシ基含有ポリイミドーポリイミド共重合体を合成し、これをODPA-HAB₅-ODA₅と名付けた。

【0079】

【化 9】



【0080】

前記合成例 1 で化学式 9 で表示されるヒドロキシ基含有ポリイミドーポリイミド共重合体が合成されたことを次のように $^1\text{H-NMR}$ 及び FT-IR データから確認した。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 10.41 (s, -OH), 8.10 (d, H_{ar} , $J=8.0\text{Hz}$), 7.92 (d, H_{ar} , $J=8.0\text{Hz}$), 7.85 (s, H_{ar}), 7.80 (s, H_{ar}), 7.71 (s, H_{ar}), 7.47 (s, H_{ar}), 7.20 (d, H_{ar} , $J=8.3\text{Hz}$), 7.04 (d, H_{ar} , $J=8.3\text{Hz}$). FT-IR (film): ν (O-H) at 3400 cm^{-1} , ν (C=O) at 1786 and 1705 cm^{-1} , Ar (C-C) at 1619 , 1519 cm^{-1} , imide ν (C-N) at 1377 cm^{-1} , imide (C-N-C) at 1102 and 720 cm^{-1}

【0081】

〔合成例 2～9〕ヒドロキシ含有ポリイミドーポリイミド共重合体の合成

合成例 1 と同様な方法でヒドロキシ基含有ポリイミドーポリイミド共重合体を製造したが、反応物として下記の表 1 に記載した多様な酸二無水物、オルトーヒドロキシ及び芳香族ジアミンを使い、合成された各サンプルは合成例 1 のような方式で名付けた。

【0082】

【表 1】

合成例	サンプル名	モル分率
合成例 2	ODPA-HAB ₈ -ODA ₂	x=0.8, y=0.2
合成例 3	6FDA-APAF ₈ -ODA ₂	x=0.8, y=0.2
合成例 4	6FDA-APAF ₅ -DAM ₅	x=0.5, y=0.5
合成例 5	6FDA-HAB ₅ -ODA ₅	x=0.5, y=0.5
合成例 6	6FDA-HAB ₈ -ODA ₂	x=0.8, y=0.2
合成例 7	6FDA-HAB ₅ -DAM ₅	x=0.5, y=0.5
合成例 8	6FDA-APAF ₂ -ODA ₈	x=0.2, y=0.8
合成例 9	6FDA-APAF ₅ -ODA ₅	x=0.5, y=0.5

【0083】

6FDA (4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンフタル酸二無水物)

APAF (2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン)

DAM (2, 4, 6-トリメチルフェニレンジアミン)

【0084】

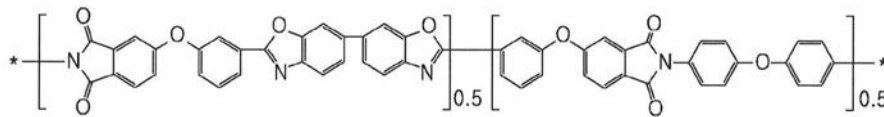
〔実施例 1〕熱転換ポリ (ベンゾオキサゾールイミド) 共重合体支持体 (電気紡糸膜) の製造

合成例 1 で得られた ODPA-HAB₅-ODA₅ をジメチルアセトアミド (DMAc) に溶かして 10 重量% の溶液を準備した。23G ニードルを装着した 10ml シリンジに高分子溶液 6ml を充填した後、電気紡糸装置 (ES-robot、NanoNC、大韓民国) のシリンジポンプに装着し、通常の電気紡糸条件で放射して電気紡糸膜 (HPI) を得た。前記得られた電気紡糸膜をアルミナ板とカーボン布の間に入れ、高純度のアルゴンガス雰囲気中で $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 400°C まで昇温した後、 400°C で 2 時間の間、等温状態を維持して熱転換することにより、下記の化学式 10 で表示される熱転換ポリ

(ベンゾオキサゾールーイミド) 共重合体電気紡糸膜 (PBO) を製造した。

【0085】

【化10】



【0086】

〔実施例2～9〕熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体(電気紡糸膜)の製造

合成例2～9で得られたサンプルを使って実施例1と同様な方法で熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体電気紡糸膜を製造したところ、図1に示すように、前記実施例1～9による多孔性熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体(電気紡糸膜)の製造工程及び走査電子顕微鏡(SEM)画像からナノ繊維形態の多孔性電気紡糸膜が製造されたことが分かった。

【0087】

〔実施例10〕熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体(中空糸膜)の製造

合成例1で得られたODPA-HAB₅-ODA₅サンプルから中空糸の形成のためのドープ溶液を取得し〔ドープ溶液の組成：ODPA-HAB₅-ODA₅25重量%、N-メチルピロリドン(NMP)とプロピオン酸(PA)の混合物(NMP：PA=50：50モル%)65重量%、エチレングリコール10重量%〕、前記ドープ溶液をポーア溶液(水)と一緒に二重紡糸ノズルに供給してから吐き出して(エアギャップ：5cm)通常の非溶媒誘起相分離法(nonsolvent induced phaseseparation、NIPS)によって中空糸膜を得た。前記得られた中空糸膜を高純度のアルゴンガス雰囲気中で10℃/minの速度で400℃まで昇温した後、400℃で2時間の間に等温状態を維持することによって熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体中空糸膜を製造した。

【0088】

〔実施例11〕熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体を含む超薄型複合膜の製造

実施例1で製造された熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体電気紡糸膜をポリドパミン(PDA)でコートして親水化処理した後、3.5重量%のメターフェニレンジアミン(MPD)水溶液に浸漬し、過量の溶液を除去した後、支持体の表面に0.15重量%のトリメソイルクロリドヘキサン溶液を注いで界面重合反応を遂行した。ヘキサンを洗浄し、空气中に放置した後、90℃のオーブンで硬化させることにより、熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体(電気紡糸膜)上に架橋構造のポリアミド薄膜活性層が形成された超薄型複合膜を製造した。

【0089】

〔実施例12〕熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体を含む超薄型複合膜の製造

実施例10で製造された熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体中空糸膜を支持体として、3.5重量%のメターフェニレンジアミン(MPD)水溶液を中空糸の内部に流し、過量の溶液を除去した後、0.15重量%のトリメソイルクロリドヘキサン溶液を中空糸の内部に流して界面重合反応を遂行した後、再び過量の溶液を除去し、空气中に放置及び乾燥することにより、熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)共重合体支持体(中空糸膜)上に架橋構造のポリアミド薄膜活性層が形成された超薄型複合膜を製造した。

【0090】

図2には実施例1～9で製造された多孔性熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールーイミド)

共重合体支持体のATR-IRスペクトルを示した。3400 cm⁻¹付近で現れるO-Hストレッチングピークがなくなり、1480 cm⁻¹及び1054 cm⁻¹付近で典型的なベンゾオキサゾール環に起因する二つの明らかなピークが現れたことから、熱処理過程でベンゾオキサゾール環が形成されたことが分かった。さらに、イミド基固有の吸収バンドも1784 cm⁻¹及び1717 cm⁻¹付近で見られることから400℃に至る熱転換温度でも芳香族イミド連結環の熱的安全性を確認することができた。

【0091】

下記の表2に、前記実施例1で製造された熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体（電気紡糸膜）の多様な厚さによる機械的物性、平均気孔径、気孔率及び水透過度を示した。

【0092】

【表2】

厚さ(μm)	機械的物性(MD/TD)		平均気孔径(μm)	気孔率(%)	水透過度(LMH)
	引張強度(Mpa)	伸び率(%)			
20	35/51	11/28	0.22	75	8541
40	23/29	6/13	0.20	64	3304
60	23/34	5/12	0.12	61	2334

【0093】

MD (machine direction: 機械方向)、TD (transverse direction: 垂直方向)

【0094】

前記表2から、本発明によって製造された熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体は従来の水処理用分離膜に応用される多孔性支持体の厚さ（100～200 μm）より非常に薄いながらも機械的物性に優れることを確認することがされ、気孔率も非常に高く、これによる水透過度が大きく向上することが分かった。

【0095】

また、図3には実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体（a）及び実施例11で製造された超薄型複合膜（b）のATR-IRスペクトルを示した。図3に示すように、実施例11で製造された超薄型複合膜（b）の場合には、実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体（a）とは違い、3444 cm⁻¹及び3310 cm⁻¹付近でN-H基の伸縮振動と水素結合を確認し、1667 cm⁻¹と1542 cm⁻¹でC=O基の伸縮振動とN-H基の平面曲げ（plane bending）を確認することができた。

【0096】

図4には実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体の多様な熱転換条件（375℃で0.5時間、375℃で1時間、375℃で2時間、400℃で2時間）による熱重量減少特性を熱重量分析（TGA）グラフで示した。前記熱重量分析は、10℃/minで400℃まで加熱した後、400℃で2時間維持した後、さらに800℃まで加熱して測定した。通常熱転換による重量減少は理論的に100%熱転換が進んだときに約9%である。図4から分かるように、40分から160分の間で熱転換前支持体（pristine）の重量減少も10%であることから熱転換が円滑に進んだことが分かり、各熱転換条件で処理された支持体の定量的な重量減少データからその熱転換程度を逆に計算することができた。

【0097】

また、図5には実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体の有機溶媒に対する安全性を観察した写真を示した。製膜に使用された有機溶媒であるジメチルアセトアミド（DMAc）を用いて化学的安全性実験を進めた結

10

20

30

40

50

果、熱転換前支持体（HPI）は有機溶媒に溶ける反面、熱転換後支持体（PBO）は有機溶媒に溶けずに形態を維持することを確認することができた。

【0098】

図6には従来の商用化した逆浸透用ポリスルホン系複合膜（a）、正浸透用セルロース系超薄型複合膜（b）及び本発明の実施例11で製造された超薄型複合膜（c）の表面（Surface）、活性層（Active layer）、膜全体（Total）の走査電子顕微鏡（SEM）画像を示した。本発明の実施例11でポリアミド薄膜層がよく形成された超薄型複合膜を観察することができ、前記形成されたポリアミド薄膜層の厚さ（61nm）が従来の逆浸透用ポリスルホン系複合膜（209nm）より約3倍も薄く形成されたことが分かった。また、膜の総厚さも従来の逆浸透用ポリスルホン系複合膜（204μm）より12倍以上著しく薄い厚さ（16μm）であることを確認した。すなわち、図6から、本発明の実施例11で製造された超薄型複合膜は従来の商用化された逆浸透用ポリスルホン系複合膜及び正浸透用セルロース系超薄型複合膜に比べて著しく薄くて多孔性の構造を有することが分かり、その活性層の厚さも非常に薄くて複合膜の内部に生成される濃度分極及び物質伝達抵抗を最小化することができる。したがって、本発明の実施例11による超薄型複合膜は分離膜としての性能が優れると予測することができ、支持体の優れた耐熱性、耐化学性によって圧力遅延浸透工程又は正浸透工程及び有機溶媒ナノ濾過膜としての応用が可能であることを予測することができる。

【0099】

また、図7には本発明の実施例11で製造された超薄型複合膜の後処理（500ppm NaOCl、1000ppm NaOCl）前後の水透過度（water permeability）及び塩排除率（salt rejection）をグラフで示した〔供給溶液：2000ppm NaCl（20℃）〕。NaOCl処理を行うことにより、塩排除率は大きく損失しないながらも水透過度を約2倍以上向上させることができることを確認したので、本発明による超薄型複合膜は正浸透工程用に適することが分かる。

【0100】

また、図8には本発明の一具現例による超薄型複合膜の水透過量（water flux）及び電力密度（power density）をグラフで示した〔誘導溶液：1M NaCl（20℃）、供給溶液：脱イオン水（20℃）、Hydration Technology Innovations社の常用ポリスルホン系超薄型複合膜（HTI）、本発明によって製造された超薄型複合膜TR40（厚さ40μm）、TR60（厚さ60μm）、TR40_{NaOCl}（厚さ40μm、NaOCl 1000ppmで10分間処理したもの）〕。図8に示すように、従来のHTIの場合、5W/m²と電力密度が低いが、本発明で製造された超薄型複合膜（TR40_{NaOCl}）は最大で21W/m²の高い電力密度を得ることができた。また、本発明では支持体の厚さによる抵抗を調べるためにTR40とTR60を比較した結果、TR40は物質伝達抵抗が減少し高い電力密度を示すことを確認することができた。

【0101】

また、図9には実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体の純粋溶媒透過度実験結果をグラフで示した。図9に示すように、イソプロピルアルコール（IPA）、蒸留水（Water）、クロロホルム（Chloroform）、ジメチルホルムアミド（DMF）、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン（Toluene）、アセトニトリル（Acetonitrile）、ヘプタン（Heptane）などの多様な有機溶媒を対象として透過度実験を進めた結果、支持体の耐化学性だけでなく、高い気孔率と高い純粋溶媒透過度性能を示すので、有機溶媒ナノ濾過用支持体としての役割を果たすとともに耐化学性及び耐熱性を有するので有機溶媒ナノ濾過膜として応用することができることが分かった。

【0102】

また、図10の実施例1で製造された多孔性熱転換ポリ（ベンゾオキサゾールーイミド）共重合体支持体の高温DMF内で形態及び構造の変化を観察した結果〔（a）寸法変化

グラフ、(b) 肉眼写真、(c) 走査電子顕微鏡 (SEM) 画像] から耐熱性及び耐化学性を確認したところ、最も厳しい条件である高温 (30℃、60℃、90℃、120℃) DMF 溶媒内でさえ、前記支持体は数字上で、肉眼で、及び走査電子顕微鏡 (SEM) 画像でも大きな変化がないことが分かった。

【0103】

また、図11には実施例11で製造された超薄型複合膜のTHF透過度(a)及び排除率(b)をグラフで示した。ここで、2g/L濃度のポリスチレン/THF溶液で、30℃、30bar及び50L/hrの流速でvolumetric cylinderを用いて測定し、透過液の体積を一定時間の間、測定し、透過液と供給液を同等に採取し、HPLC-UV/Visで排除率を測定した。図11に示すように、5LMH/barの高い透過度と236~1600g/mol分子量のポリスチレンに対して99%以上の排除率を示すことを確認することができた。

10

【0104】

また、図12には実施例11で製造された超薄型複合膜のDMF透過度(a)及び排除率(b)をグラフで示した。ここで、2g/L濃度のポリスチレン/DMF溶液及び1g/L濃度の染料(dye)溶液で30℃、30bar及び50L/hrの流速でvolumetric cylinderを用いて測定し、測定に使用した染料はChrysoidine G(-charge、249g/mol)、Methylene Orange(+charge、327g/mol)及びBrilliant Blue(+charge、826g/mol)であった。測定時、これまでと同様に一定時間の間に透過液の体積を測定して透過度を計算し、染料に対する排除率をUV spectroscopyを用いてそれぞれの波長(wavelength)の差を観察した。図12に示すように、約8LMH/barの高い透過度を示し、chargeにかかわらず、溶質(solute)の大きさによる排除率プロファイルを確認することができた。

20

【0105】

また、図13には実施例11で製造された超薄型複合膜の高温DMF透過度(a)及び排除率(b)をグラフで示した。ここで、より厳しい測定条件である高温(30℃、60℃、90℃)のDMF溶媒でも安定的で優れた性能を示した。すなわち、システムの温度が上昇するに伴って溶媒の粘度が減少するので透過度が増加する反面、排除率はほとんど変わらないことが分かった。これは、活性層及び支持体の化学的安全性が高温でも非常に優れるので、透過度のみ増加し、排除率は維持される傾向を示すと解釈され、このように厳しい条件でも有機溶媒ナノ濾過膜として応用することができることを示唆している。

30

【0106】

また、図14には実施例11で製造された超薄型複合膜の有機溶媒ナノ濾過膜として使用する前(Before)と使用した後(After)のモルフォロジーを観察した走査電子顕微鏡(SEM)画像を示した。ここで、有機ナノ濾過膜として使用前後の走査電子顕微鏡(SEM)画像を比較しても大きな変化がないので、本発明による前記超薄型複合膜の安全性を確認することができた。

【産業上の利用可能性】

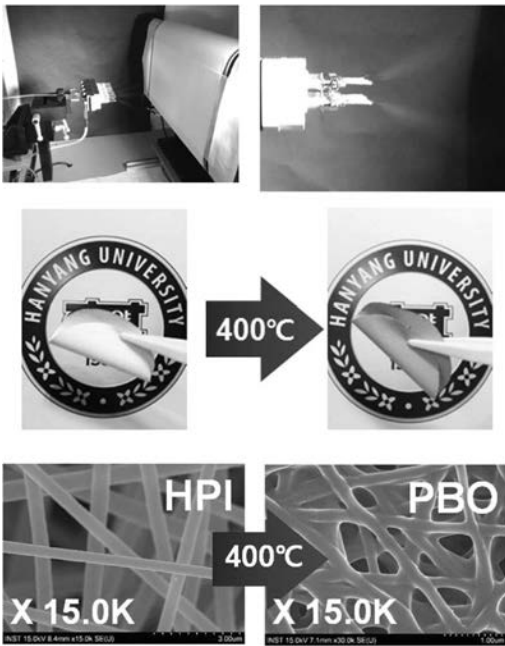
【0107】

上述したように、本発明によって製造された、多孔性熱転換ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)共重合体支持体上に薄膜の活性層が形成された超薄型複合膜は、熱的、化学的安全性及び機械的物性に優れており、高い作動圧力にも耐えることができるだけでなく、内部濃度分極を最小化して高い水透過度及びそれによる高い電力密度を得ることができるので、圧力遅延浸透工程又は正浸透工程に応用することができる。また、有機溶媒に対する化学的及び熱的安全性に優れ、有機溶媒ナノ濾過性能に優れるだけでなく、特に高温の有機溶媒条件でもナノ濾過性能が安定的に維持されるので、有機溶媒ナノ濾過膜として応用することもできる。

40

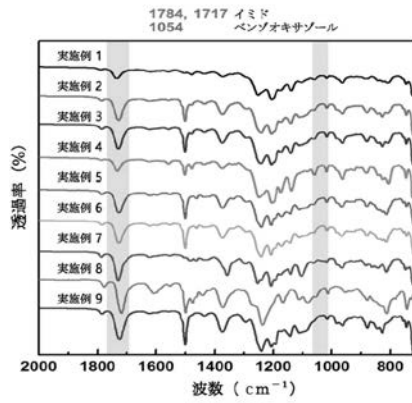
【図 1】

FIG.1



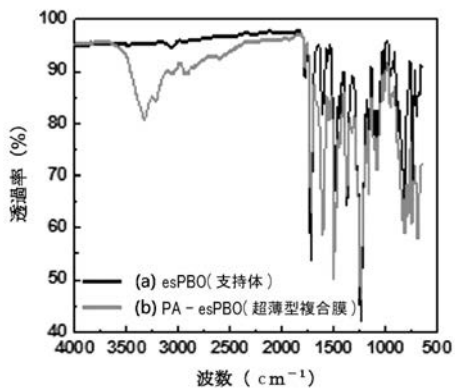
【図 2】

FIG.2



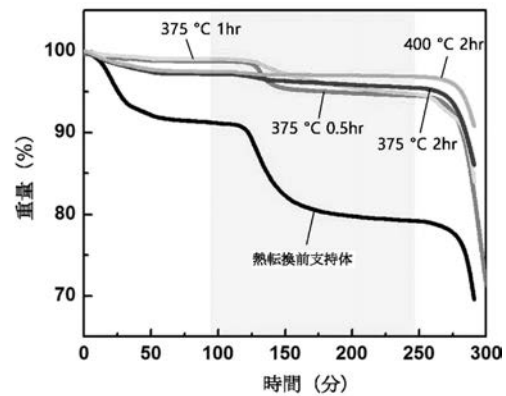
【図 3】

FIG.3



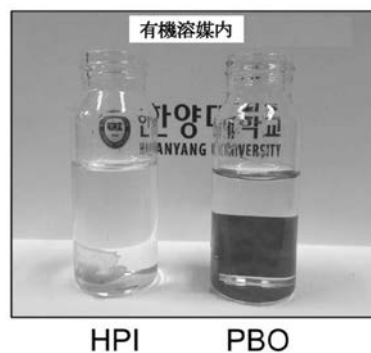
【図 4】

FIG.4

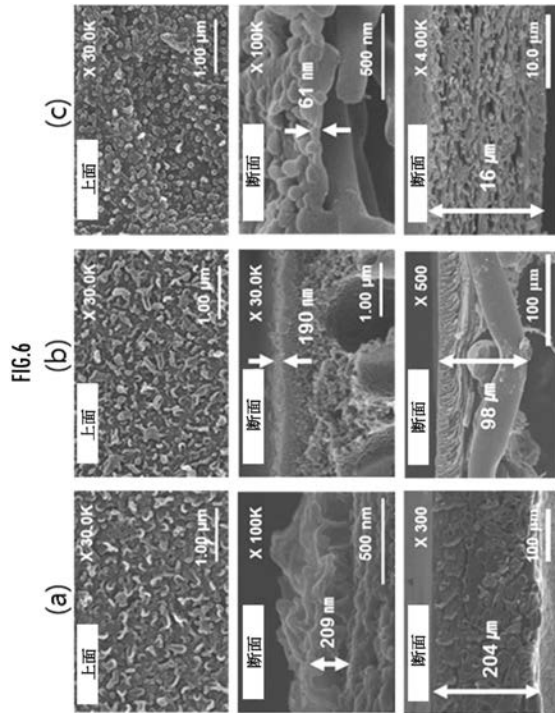


【図 5】

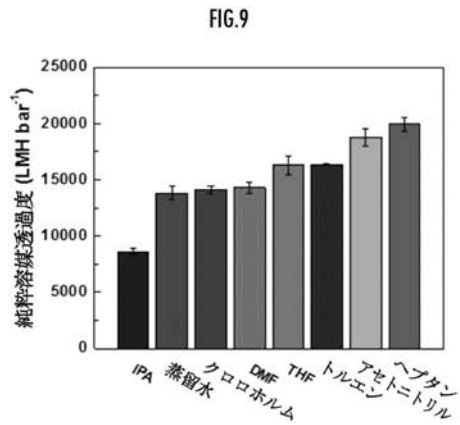
FIG.5



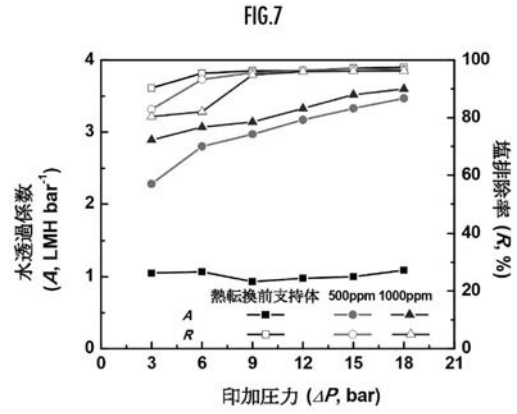
【図 6】



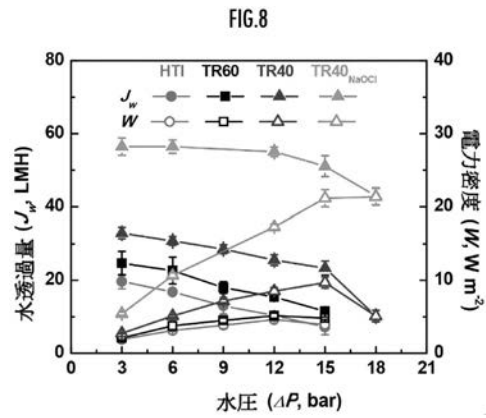
【図 9】



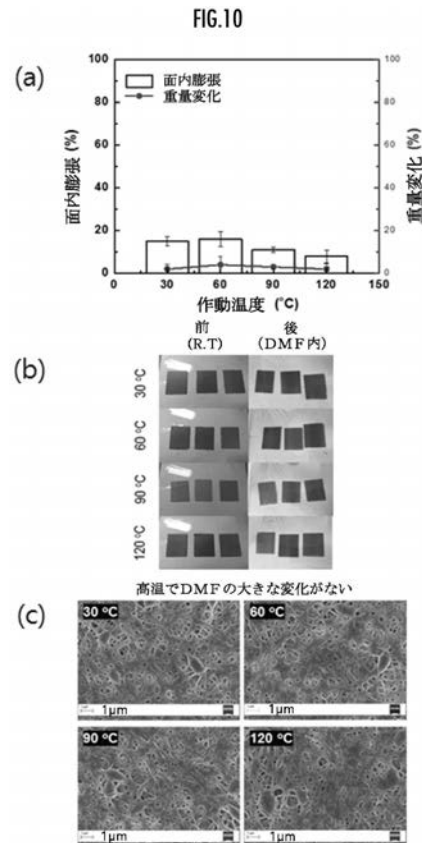
【図 7】



【図 8】

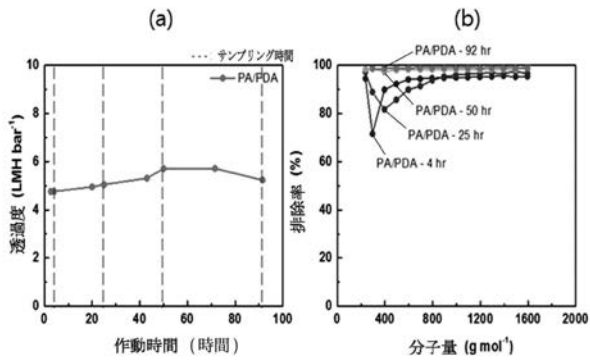


【図 10】



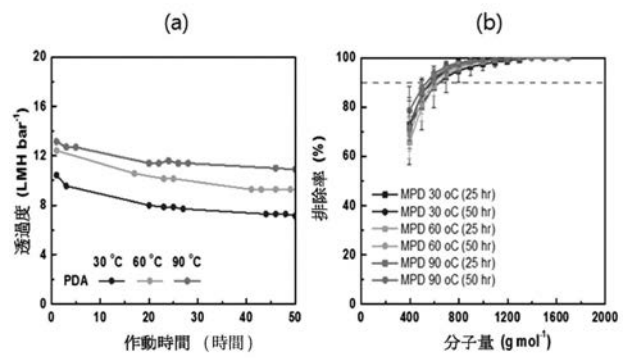
【図 1 1】

FIG.11



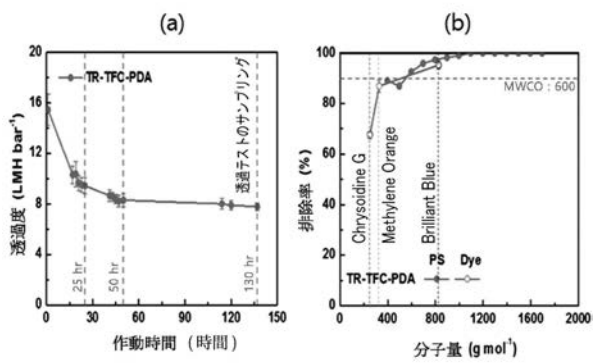
【図 1 3】

FIG.13



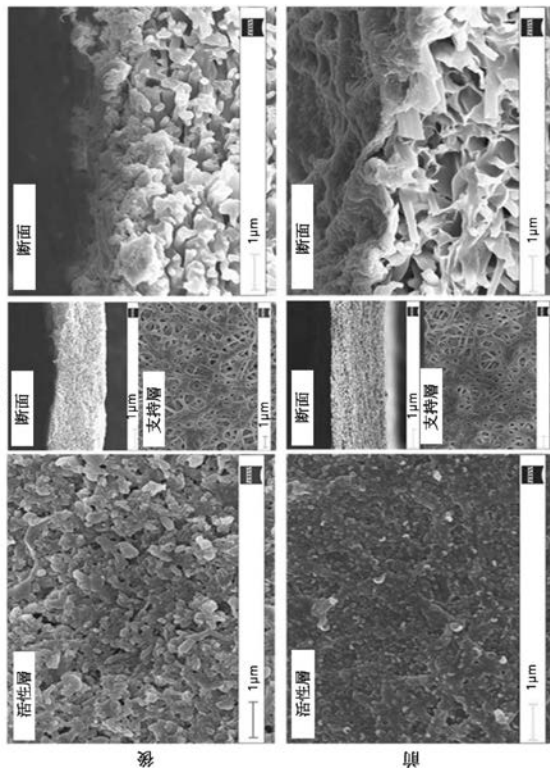
【図 1 2】

FIG.12



【図 1 4】

FIG.14



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01D 69/10(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i, B01D 71/64(2006.01)i, B01D 71/56(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 61/00(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i</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 69/10; B01D 69/12; H01M 8/10; B01D 71/64; C08G 73/10; B01D 61/02; B01D 71/56; B01D 67/00; B01D 61/00; C02F 1/44 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 (KIP0 internal) & Keywords: benzoxazole, benzoxazole, polyimide, thermal conversion, thermal conversion, thermal transition, film, electrolyte membrane, thin film, composite membrane, separation membrane, separation membrane, porous membrane, polymer membrane, electrode membrane, membrane electrode, membrane, separator, separator		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0034602 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 03 April 2015 See claim 1; paragraphs [0010], [0126], [0136]; and tables 1-2, example 10.	1-3,6,7
Y		8
Y	XU, Y. M. et al., "Aromatic Polyimide and Crosslinked Thermally Rearranged Poly (benzoxazole-co-imide) Membranes for Isopropanol Dehydration via Pervaporation", Journal of Membrane Science, (Published online) 31 October 2015, vol. 499, pages 317-325 See abstract; and figure 2.	8
A	KR 10-2014-0003278 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 09 January 2014 See the entire document.	1-3,6-8
A	KR 10-2014-0073011 A (TORAY CHEMICAL KOREA INC.) 16 June 2014 See the entire document.	1-3,6-8
A	KR 10-2011-0084849 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 26 July 2011 See the entire document.	1-3,6-8
☐ 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 "I" 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 14 SEPTEMBER 2017 (14.09.2017)		Date of mailing of the international search report 14 SEPTEMBER 2017 (14.09.2017)
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. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001938

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of group 1 (claims 1 to 3 and claims 6 to 8 (a part of claims 6 to 8)): the invention relates to an ultra-thin film type composite membrane including: a porous thermal conversion poly(benzoxazole-imide) copolymer support having a repeated unit represented by chemical formula 1; and a thin film active layer formed on the support.

The invention of group 2 (claims 4 to 8 (a part of claims 6 to 8)): the invention relates to an ultra-thin membrane including: a porous thermal conversion poly(benzoxazole-imide) copolymer support having a repeated unit represented by chemical formula 1; and a thin film active layer formed on the support wherein the thin film active layer includes a compound indicated by chemical formula 2.

The invention of group 3 (claims 9 to 15): the invention relates to a method for manufacturing an ultra-thin composite membrane including a step for acquiring porous thermal conversion poly(benzoxazole-imide) copolymer support indicated by chemical formula 1.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
claims 1-3, 6-8

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0034602 A	03/04/2015	CN 105636678 A KR 10-1571393 B1 US 2016-0214065 A1 WO 2015-046774 A1	01/06/2016 24/11/2015 28/07/2016 02/04/2015
KR 10-2014-0003278 A	09/01/2014	KR 10-1391654 B1	07/05/2014
KR 10-2014-0073011 A	16/06/2014	NONE	
KR 10-2011-0084849 A	26/07/2011	KR 10-1201491 B1 KR 10-1697693 B1 KR 10-2012-0114194 A WO 2011-087344 A2 WO 2011-087344 A3	21/12/2012 18/01/2017 16/10/2012 21/07/2011 02/02/2012

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2017/001938
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01D 69/10(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i, B01D 71/64(2006.01)i, B01D 71/56(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 61/00(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 69/10; B01D 69/12; H01M 8/10; B01D 71/64; C08G 73/10; B01D 61/02; B01D 71/56; B01D 67/00; B01D 61/00; C02F 1/44 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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 벤즈옥사졸, 벤족사졸, 폴리이미드, 열변환, 열전환, 열전이, 필름, 전해질막, 박막, 복합막, 분리막, 격리막, 다공막, 고분자막, 전극막, 막전극, 멤브레인, 세퍼레이터, 세파레이터		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0034602 A (한양대학교 산학협력단) 2015.04.03 청구항 1; 단락 [0010], [0126], [0136]; 및 표 1-2, 실시예 10 참조.	1-3,6,7
Y		8
Y	XU, Y. M. 등 "Aromatic Polyimide and Crosslinked Thermally Rearranged Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes for Isopropanol Dehydration via Pervaporation", Journal of Membrane Science, (온라인 공개) 2015.10.31, 499권, 페이지 317-325 초록; 및 도면 2 참조.	8
A	KR 10-2014-0003278 A (웅진케미칼 주식회사) 2014.01.09 전체 문헌 참조.	1-3,6-8
A	KR 10-2014-0073011 A (도레이케미칼 주식회사) 2014.06.16 전체 문헌 참조.	1-3,6-8
A	KR 10-2011-0084849 A (한양대학교 산학협력단) 2011.07.26 전체 문헌 참조.	1-3,6-8
☐ 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 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 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 신구성 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 2017년 09월 14일 (14.09.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 09월 14일 (14.09.2017)
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

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2017/001938

제2기제단 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기제단 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

제1발명군(청구항 제1항 내지 제3항 및 제6항 내지 제8항(청구항 제6항 내지 제8항은 일부에 한함)): 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합 지지체; 및 상기 지지체 위에 형성된 박막 활성층을 포함하는 초박형 복합막에 관한 발명임.

제2발명군(청구항 제4항 내지 제8항(청구항 제6항 내지 제8항은 일부에 한함)): 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합 지지체; 및 상기 지지체 위에 형성된 박막 활성층을 포함하며, 상기 박막 활성층은 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 초박형 복합막에 관한 발명임.

제3발명군(청구항 제9항 내지 제15항): 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 다공성 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 공중합 지지체를 얻는 단계를 포함하는 초박형 복합막의 제조방법에 관한 발명임.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☒ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.
청구항 1-3, 6-8

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/001938

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0034602 A	2015/04/03	CN 105636678 A KR 10-1571393 B1 US 2016-0214065 A1 WO 2015-046774 A1	2016/06/01 2015/11/24 2016/07/28 2015/04/02
KR 10-2014-0003278 A	2014/01/09	KR 10-1391654 B1	2014/05/07
KR 10-2014-0073011 A	2014/06/16	없음	
KR 10-2011-0084849 A	2011/07/26	KR 10-1201491 B1 KR 10-1697693 B1 KR 10-2012-0114194 A WO 2011-087344 A2 WO 2011-087344 A3	2012/12/21 2017/01/18 2012/10/16 2011/07/21 2012/02/02

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 71/56 (2006.01)	B 0 1 D 71/56	
B 0 1 D 69/10 (2006.01)	B 0 1 D 69/10	
C 0 8 G 73/22 (2006.01)	C 0 8 G 73/22	
D 0 1 F 6/74 (2006.01)	D 0 1 F 6/74	Z
D 0 1 D 5/04 (2006.01)	D 0 1 D 5/04	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, 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

(72)発明者 イ, ヨンム
大韓民国 0 6 6 0 2 ソウル ソチョーグ ソチョーデロ 6 5ーギル 1 3ー1 0 1 0 9ー1 1 0 1

(72)発明者 キム, ジフン
大韓民国 0 7 4 2 9 ソウル ヨンドゥンポーグ デジタルーロ 6 9ーギル 1 3 1 0 1ー1 6 0 6

(72)発明者 イ, サンミン
大韓民国 4 9 4 5 8 プサン サハーグ タデーロ 2 2 7 ボンーギル 4 5 1 0 1ー7 1 2

(72)発明者 バク, サンヒョン
大韓民国 0 5 5 0 4 ソウル ソンパーグ オリンピックーロ 3 5ーギル 1 0 4 2 8ー5 1 0

(72)発明者 ムン, ソンジュ
大韓民国 3 9 3 0 7 キョンサンブクト クミーシ ソンギーロ 3ーギル 5 4 2 0 2ー4 0 5

(72)発明者 カン, ナレ
大韓民国 1 4 2 5 6 キョンギード クァンミョンーシ オリーロ 8 0 1 1 0 4ー1 0 4

(72)発明者 イ, ジョンミョン
大韓民国 0 8 8 1 7 ソウル クァナクーク シンリムーロ 1 1ーギル 9 7ー1 9

(72)発明者 キム, ジュソン
大韓民国 2 2 2 2 8 インチョン ナムーグ インジューデロ 4 7 0 ボンーギル 1 3

(72)発明者 チョン, ジュンテ
大韓民国 1 4 4 4 2 キョンギード プチョンーシ オジョンーロ 2 5 3

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA14 KA14 MA01 MA03 MA07 MA09 MA24 MA31 MB13
MB15 MB16 MC56X MC58 NA44 NA49 NA54 PA01 PB03 PB20
PC80
4J043 PA05 QB15 QB26 RA35 RA52 SA06 SA44 SA47 SA54 SA71
SB03 TA22 TA47 TA71 TB01 UA121 UA131 UA132 UA632 UB061
UB062 UB121 UB122 UB401 XA16 YA06 ZA31 ZB13
4L035 BB02 DD07 DD13 DD20 FF01
4L045 AA01 BA34 BA60