

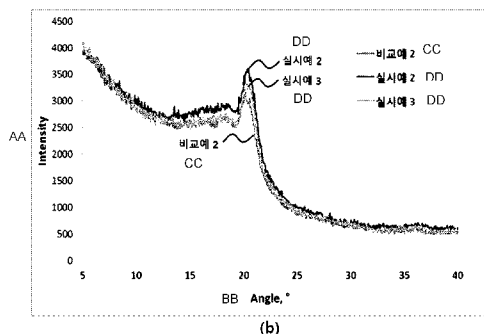
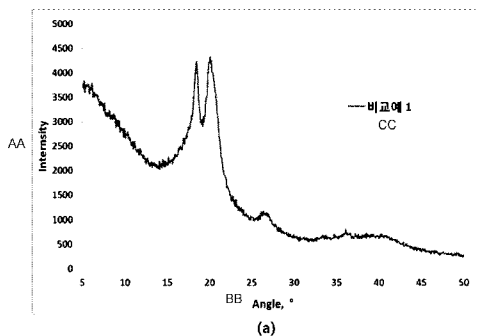


- (51) 국제특허분류: C08J 3/20 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08J 3/02 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010911
- (22) 국제출원일: 2015년 10월 15일 (15.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0151181 2014년 11월 3일 (03.11.2014) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 배수경 (BAE, Su Gyeong); 34070 대전시 유성구 지족북로 33, 104-1705 (지족동, 한화꿈에그린아파트), Daejeon (KR). 이진원 (LEE, Jin Won); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 109-104 (신성동, 대림두레아파트), Daejeon (KR). 박범진 (PARK, Bum Jin); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 109-405 (신성동, 대림두레아파트), Daejeon (KR). 김정은 (KIM, Jeong Eun); 34070 대전시 유성구 지족북로 33, 208-2204 (지족동, 한화꿈에그린아파트), Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 박상훈 (PARK, Sang Hoon); 06170 서울특별시 강남구 봉은사로 610, 308호 (삼성동, 수도빌딩), 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYMER RESIN COMPOSITION FOR PRODUCING FILTRATION MEMBRANE HAVING IMPROVED HYDROPHILICITY AND MECHANICAL STRENGTH

(54) 발명의 명칭: 친수성 및 기계적 강도가 향상된 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법



AA ... Intensity
BB ... Angle, °

CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) Abstract: Disclosed are a polymer resin composition for filtration membrane production capable of improving the physical strength of a hydrophilized polymer filtration membrane, particularly a polymer resin composition for filtration membrane production which not only improves the physical strength of a hydrophilized polymer filtration membrane but also uses additives used to allow for higher hydrophilicity, and a polymer filtration membrane production method using same. The present invention provides a method for preparing a polymer resin composition for filtration membrane production and a polymer filtration membrane production method using same, the method for preparing a polymer resin composition for filtration membrane production comprising the steps of: (a) mixing a hydrophobic polymer base resin, a first solvent, and a hydrophilic organic additive so as to prepare a polymer solution; (b) preparing a hydrophilic inorganic additive in the form of a sol; and (c) adding the hydrophilic inorganic additive to the polymer solution.

(57) 요약서: 친수화된 고분자 여과막의 물리적 강도를 향상시킬 수 있는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물로서, 구체적으로는 친수화된 고분자 여과막의 물리적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 더 높은 친수성을 가질 수 있도록 하는데 사용되는 첨가제를 이용한 여과막 제조용 고분자 수지 조성물과 이를 이용한 고분자 여과막의 제조방법이 개시된다. 본 발명은 (a) 소수성 고분자 베이스 수지, 제 1 용매 및 친수성 유기 첨가제를 혼합하여 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 졸 형태의 친수성 무기 첨가제를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 친수성 무기 첨가제를 상기 고분자 용액에 첨가하는 단계;를 포함하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법 및 이를 이용한 고분자 여과막의 제조방법을 제공한다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 친수성 및 기계적 강도가 향상된 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 친수성 및 기계적 강도가 향상된 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 발명은 2014년 환경부에서 지원하는 글로벌탄환경기술개발사업의 일환으로 수행된 연구로부터 도출된 것이다.
- [3] [과제고유번호: GT-14-B-01-002-0, 과제명: 생물오염제어 기능성 복합 분리막 기반의 하폐수 재이용 공정개발]

배경기술

- [4] 의약 분야, 반도체 분야, 전지 분야, 생명공학 분야, 유제품, 음료 및 식품 분야, 수처리 분야 등 다양한 분야에서 액체 또는 기체의 분리를 위하여 고분자 여과막을 이용하고 있다.
- [5] 고분자 여과막은 물질의 분리 공정에 있어서 공정의 효율 및 경제성을 결정할 수 있는 중요한 인자이며, 이러한 고분자 여과막으로는 고분자 입자를 몰드에 주입하고 소결하여 얻어지는 소결막이나, 결정성 고분자 필름이나 중공사를 연신하여 다공성을 부여하는 연신막이나, 고분자 필름에 방사선을 조사하고 이를 에칭 용액에 담그어 제조되는 트랙킹 에칭막이나, 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 회석제와 혼합하여 제조하는 열유도 상변환막이나, 고분자 수지를 포함하는 균질 용액을 비용매에 담궈서 형성되는 용매 교환법에 의한 상변환막 등이 알려져 있다.
- [6] 현재 정밀 여과막이나 한외 여과막을 상업적으로 제조하기 위해서는 용매 교환법을 주로 사용하고 있다. 그리고 최근에는 고분자 용액을 캐스팅하고 이를 비용매 응집조에 침전시키는 방법(비용매 유도 상전이, Nonsolvent Induced Phase Separation)이 사용되고 있다.
- [7] 한편, 다공성 고분자 막은 대개의 경우 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 셀룰로오스아세테이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 고분자가 사용된다. 셀룰로오스아세테이트를 제외한 고분자들은 소수성 고분자로서 미생물이나 부유물질 등의 축적에 의해 여과성능이 떨어지고 수명이 단축된다. 이를 위해 친수성 고분자를 비용매 유도 상전이 공정을 통해 분리막을 제조하여 친수성을 증가시키고 높은 투과유속을 갖도록 하는 것이지만, 물리적 강도가 약한 문제점을 가지고 있어, 쉽게 파단되거나 손상으로 장기적으로 사용하기 어려운 결점이 있다.
- [8] 대한민국 공개특허 제2007-0072120호는 소수성 고분자 용액에 친수성

첨가제인 폴리메틸메타아크릴레이트를 첨가하여 비대칭 여과막의 친수화 제조방법에 관해 개시하고 있다. 이와 같은 친수화 방법은 소수성 고분자와의 혼화성이 우수해 거의 영구적으로 친수성이 유지된다는 장점이 있으나, 친수성 첨가제인 폴리메틸메타아크릴레이트의 낮은 취성으로 막의 물리적 강도가 저하되는 어려움이 있다.

- [9] 국제공개특허 제2006/006340호는 수처리용 폴리불화비닐리덴계 막의 친수성을 향상시키는 방법에 관한 것으로, 폴리비닐리덴계 수지를 중합하는 단계, 입상형태의 무기 첨가제인 산화티탄 및 유기 액상체를 포함하는 용액 제조단계, 혼합 조성물을 용융 압출하고, 용매를 추출하는 단계로 이루어진 기술을 개시하고 있다. 그러나 입상형태의 무기 첨가제인 산화티탄은 장기간 물에 접촉시키면 폴리불화비닐리덴계 막으로부터 탈리가 발생하여 친수화 효과가 영구적이지 못하며, 탈리된 첨가제가 여과액에 혼합되는 경우에는 수처리 용도로 만족되지 않는 어려움이 있다. 또한 산화티탄의 경우에는 수처리 막의 첨가제로서 경제성이 낮다는 문제점이 있다.
- [10] Ochoa 등(N.A. Ochoa et al., Journal of Membrane Science, 2003, p203-211.)은 친수성 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트를 이용하여 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 친수성을 향상시키는 방법이 개시하고 있으나, 폴리메틸메타크릴레이트 첨가제의 첨가량 대비 친수성 효과가 적고, 막의 기계적 강도가 낮아질 수 있는 문제가 있다.
- [11] Yu 등(LY Yu et al., Journal of Membrane Science, 2009, p257-265.)은 무기 첨가제인 산화규소를 이용하여 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막의 친수성 및 물리적 강도를 향상시키는 방법을 개시하고 있으나, 막의 기계적 안정성 및 친수성을 향상시킬 수 있는 산화규소의 첨가량이 한정적인 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 따라서 본 발명은 상기 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 친수화된 고분자 여과막의 물리적 강도를 향상시킬 수 있는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물로서, 구체적으로는 친수화된 고분자 여과막의 물리적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 더 높은 친수성을 가질 수 있도록 하는데 사용되는 첨가제를 이용한 여과막 제조용 고분자 수지 조성물과 이를 이용한 고분자 여과막의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, (a) 소수성 고분자 베이스 수지, 제1 용매 및 친수성 유기 첨가제를 혼합하여 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 졸 형태의 친수성 무기 첨가제를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 친수성 무기 첨가제를 상기 고분자 용액에 첨가하는 단계;를 포함하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.

- [14] 또한 상기 고분자 용액은 상기 소수성 고분자 베이스 수지 1~50중량%, 상기 제1 용매 1~80중량% 및 상기 친수성 유기 첨가제 0.01~50중량%로 구성된 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [15] 또한 상기 소수성 고분자 베이스 수지는 폴리에테르술폰(PES), 폴리스ulfon(PSf), 폴리이씨케톤(PEK), 폴리이씨이씨케톤(PEEK), 술폰화된 고분자(sulfonated polymer), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐라이덴 클로라이드(PVDC), 클로린네이트 폴리비닐클로라이드(CPVC), 폴리비닐라이덴플로라이드-헥사플로로프로필렌(PVDF-HFP) 및 에틸렌클로로트리플로로에틸렌(ECTFE)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [16] 또한 상기 친수성 유기 첨가제는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리프로필렌 글리콜(PPG) 및 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록 코폴리머(PEO-PPO-PEO)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [17] 또한 상기 친수성 무기 첨가제는 상기 고분자 용액 100중량부에 대하여 0.1~10중량부 함량으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [18] 또한 상기 친수성 무기 첨가제는 티타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 산화아연(ZnO) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [19] 또한 상기 (b) 단계는 실리카 전구체 및 제2 용매를 혼합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [20] 또한 상기 실리카 전구체는 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라메톡시실란(TMOS), 트리메톡시메틸실란(MTMS) 및 디메틸 디에톡시실란(DMDEOS)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 제공한다.
- [21] 상기 또 다른 과제 해결을 위하여 본 발명은, 상기 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 고분자 수지 조성물을 비용매에 침전시키는 비용매 유도 상전이 단계;를 포함하는 고분자 여과막 제조방법을 제공한다.
- [22] 또한 상기 여과막은 평막형 또는 중공사형의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 이러한 본 발명에 따르면 소수성 고분자 베이스 수지에 친수성 유기 첨가제를

혼합하여 여과막의 친수성을 향상시킴은 물론, 친수성 및 물리적 강도를 향상시키기 위해 소수성 고분자 베이스 수지에 친수성 유기 첨가제가 혼합된 고분자 용액에 친수성 무기 첨가제를 혼합하되, 기존의 입상 형태가 아닌 줄 형태로 혼합함으로써, 친수화 능력이 기존 친수성 유기 첨가제를 첨가한 경우의 막에 비해 더욱 향상될 뿐만 아니라 물리적 강도도 유지할 수 있고, 장기간 막을 운영하는 경우에도 손실되는 양을 최소화 할 수 있는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법 및 이를 이용하여 고분자 여과막을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명의 실시예 2 및 3, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프,
- [25] 도 2는 본 발명의 실시예 4 및 비교예 3에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막의 광학현미경 측정 결과를 나타낸 사진.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [27]
- [28] 본 발명자들은 여과막 제조용 고분자 수지 조성물에 있어, 종래 친수성 향상을 위해 첨가되는 친수성 무기 첨가제와 함께 기계적 강도 향상을 위해 첨가되는 무기 첨가제를 사용할 경우 친수성 및 기계적 강도 향상이 서로 양립하기 어려운 문제에 직시하고 예의 연구를 거듭한 결과, 친수성 무기 첨가제를 줄 형태로서, 친수성 유기 첨가제가 혼합된 고분자 용액에 첨가할 경우 기계적 강도를 유지하면서 친수성을 더욱 증가시키는 것을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.
- [29] 따라서 본 발명은 (a) 소수성 고분자 베이스 수지, 제1 용매 및 친수성 유기 첨가제를 혼합하여 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 줄 형태의 친수성 무기 첨가제를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 친수성 무기 첨가제를 상기 고분자 용액에 첨가하는 단계;를 포함하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법을 개시한다.
- [30] 상기 (a) 단계는 소수성 고분자 베이스 수지를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계로, 이러한 고분자 베이스 수지는 최종 제조되는 고분자 수지 조성물로부터 제조되는 여과막의 기본적인 골격을 이루고 기공이 형성되는 장소가 된다.
- [31] 상기 고분자 베이스 수지로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 정밀여과막 또는

한외여과막 등의 여과막에 적용되는 통상적인 고분자 수지가 제한 없이 적용될 수 있으며, 예컨대 폴리에테르술폰(PES), 폴리스술폰(PSf), 폴리에씨케톤(PEK), 폴리에씨씨케톤(PEEK), 술폰화된 고분자(sulfonated polymer), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐라이덴 클로라이드(PVDC), 클로린네이트 폴리비닐클로라이드(CPVC), 폴리비닐라이덴플로라이드-헥사플로로프로필렌(PVDF-HFP), 에틸렌클로로트리플로로에틸렌(ECTFE) 등이 적용될 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 적용될 수 있다. 이때 상기 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)는 50,000~2,000,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다.

[32] 본 발명에서 상기 고분자 베이스 수지는 상기 고분자 용액에서 1~50중량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 5~40중량%로 포함될 수 있다. 즉 본 발명에 따른 고분자 수지 조성물을 사용하여 제조된 고분자 여과막의 기계적 물성을 확보함과 동시에, 고분자 베이스 수지의 과량 첨가시 발생할 수 있는 기공 형상 및 분포 제어의 어려움 등을 감안하여, 상기 고분자 베이스 수지의 함량은 전술한 범위에서 조절되는 것이 유리하다.

[33] 상기 제1 용매는 고분자 용액이 적절한 점도를 갖도록 하고, 고분자 베이스 수지가 충분히 용해될 수 있도록 한다. 이러한 제1 용매로는 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), N-메틸-피롤리디논(NMP), N-옥틸-피롤리디논, N-페닐-피롤리디논, 디메틸설폭시드(DMSO), 설포란, 카테콜, 에틸 락테이트, 아세톤, 에틸 아세테이트, 부틸 카르비톨, 모노에탄올아민, 부티롤 락톤, 디글리콜 아민, γ -부티롤락톤, 테트라히드로푸란(THF), 메틸 포르메이트, 디에틸 에테르, 에틸 벤조에이트, 아세트니트릴, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디옥산, 메틸 카르비톨, 모노에탄올아민, 피리딘, 프로필렌 카르보네이트, 톨루엔, 데칸, 헥산, 헥산류, 크실렌류, 시클로헥산, 1H,1H,9H-퍼플루오로-1-노난올, 퍼플루오로-1,2-디메틸시클로부탄, 퍼플루오로-1,2-디메틸시클로헥산 및 퍼플루오로헥산(류)가 단독 또는 혼합된 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), N-메틸-피롤리디논(NMP), 디메틸설폭시드(DMSO) 또는 설포란이 사용될 수 있다.

[34] 본 발명에서 제1 용매는 상기 고분자 용액에서 1~80중량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 10~70중량%, 보다 바람직하게는 20~60중량%로 포함될 수 있다. 즉 고분자 용액에 포함되는 고분자 베이스 수지가 충분히 용해될 수 있도록 하면서도, 고분자 여과막의 제조에 요구되는 적절한 점도를 부여하고, 과량 첨가시 발생할 수 있는 기공 형상 및 분포 제어의 어려움 등을 감안하여, 상기 제1 용매의 함량은 전술한 범위에서 조절되는 것이 유리하다.

[35] 상기 친수성 유기 첨가제는 소수성 고분자 베이스 수지의 친수화를 위해

첨가되는 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 성분들이 포함될 수 있으며, 예컨대 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리프로필렌 글리콜(PPG) 및 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록 코폴리머(PEO-PPO-PEO)가 단독 또는 혼합된 것이 사용될 수 있고, 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)가 사용될 수 있다.

- [36] 본 발명에서 친수성 유기 첨가제는 상기 고분자 용액에서 0.01~50중량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.1~30중량%, 더욱 바람직하게는 1~10중량% 포함될 수 있다. 상기 친수성 유기 첨가제 함량이 0.01중량% 미만일 경우에는 고분자 베이스 수지의 친수화 정도가 미흡할 수 있고, 50중량%를 초과할 경우에는 제조되는 여과막의 기계적 강도가 저하될 수 있다.
- [37] 상기 (b) 및 (c) 단계는 상기 고분자 용액에 첨가되어 제조되는 여과막의 물리적 강도를 유지시킴과 동시에 친수화 능력을 더욱 향상시키기 위한 친수성 무기 첨가제를 제조 및 고분자 용액에 첨가하는 단계로, 본 발명에서는 친수성 무기 첨가제를 졸 형태로 제조하여 고분자 용액에 첨가한다.
- [38] 친수성 무기 첨가제의 함량은 상기 고분자 용액 100중량부를 기준으로 0.01~10중량부인 것이 바람직하고, 0.05~5중량부인 것이 더욱 바람직하고, 0.1~1중량부인 것이 가장 바람직하다. 상기 친수성 무기 첨가제 함량이 0.01중량부 미만일 경우에는 막의 친수성 및 물리적 강도에 미치는 영향이 미비할 수 있고, 10중량부를 초과할 경우에는 친수성 유기 첨가제와의 혼화성이 저하되며, 상호 작용이 어려워질 수 있기 때문에 친수성 무기 첨가제의 함량을 적절히 조절하는 것은 매우 중요하다.
- [39] 이러한 친수성 무기 첨가제로는 예컨대 티타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 지르코니아(ZrO_2) 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 실리카(SiO_2)가 사용될 수 있다.
- [40] 졸 형태의 친수성 무기 첨가제를 제조하는 방법을 바람직한 예시로서 실리카 졸을 들어 설명하면, 실리카 전구체 및 제2 용매를 혼합하여 실리카 졸을 제조할 수 있다. 상기 실리카 전구체로는 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라메톡시실란(TMOS), 트리메톡시메틸실란(MTMS), 디메틸 디에톡시실란(DMDEOS) 등이 사용될 수 있으며, 제2 용매로는 특별히 한정되는 것은 아니나 예컨대 에탄올, 염산, 증류수 등이 단독 또는 혼합된 것이 사용될 수 있다.
- [41] 이때 실리카 전구체가 상기 고분자 용액에 균일하게 분산되도록 하는 것이 중요한데, 본 발명에서는 실리카 졸의 함량 조성이 실리카 전구체 50~70중량%, 에탄올 20~40중량% 및 증류수 5~20중량%일 때 가장 효과적인 것으로 확인되었다.
- [42] 한편 상기 고분자 수지 조성물은 제조되는 고분자 여과막의 물성과 용도,

여과막 표면 또는 내부에 형성되는 기공의 형태와 크기를 조절하기 위하여, 선택적으로 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가제로는 이러한 목적을 달성할 수 있는 통상적인 성분들이 포함될 수 있으며, 예컨대 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 염화리튬(LiCl), 과염소산리튬(LiClO₄), 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤(Acetone), 인산, 프로피온산, 아세트산, 피리딘, 폴리비닐피리딘 등이 단독 또는 혼합된 것일 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 전술한 목적을 감안하여 조절될 수 있으며, 바람직하게는 상기 고분자 용액 100중량부에 대하여 0.1~50중량부, 보다 바람직하게는 1~20중량부로 포함될 수 있다.

- [43] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 전술한 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 고분자 수지 조성물을 비용매에 침전시키는 비용매 유도 상전이 단계;를 포함하는 고분자 여과막 제조방법이 개시된다.
- [44] 고분자 수지 조성물은 소정의 기재 상에 10~300 μ m 두께로 도포될 수 있고, 바람직하게는 50~250 μ m의 두께로 도포될 수 있다.
- [45] 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하는 단계는 통상적으로 알려진 고분자 수지의 도포 또는 코팅 방법을 제한 없이 적용할 수 있다. 예컨대 고분자 수지 조성물을 도포하는 단계에서는 라인 분사를 행하는 캐스팅 나이프 도포 장치를 이용하여 기재의 전체면에 걸쳐 균일한 도포를 진행할 수 있다.
- [46] 도포 시 사용되는 기재로는 부직포, 폴리에스테르계 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 셀룰로스아세테이트 또는 이들이 혼합(블렌드)된 수지를 사용할 수 있다. 또한 기재는 제조되는 여과막의 구체적인 형태 또는 특성에 따라서 다양한 형태를 가질 수 있는데, 구체적으로 상기 기재는 평막형 또는 중공사(hollow fiber)형의 구조를 가질 수 있다.
- [47] 상기 비용매 유도 상전이 단계는 응고조 처리에 따른 막 형성 단계로서, 도포된 고분자 수지 조성물을 비용매에 침전시켜서 내부 기공을 형성시키고 막을 제조하는 단계이다. 사용되는 응고 용매는 고분자 막을 녹이지 않는 다양한 유기용매, 물, 글라이콜류 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 물, 물과 유기용매, 또는 물과 글라이콜류가 혼합된 응고 용매가 사용될 수 있고, 더욱 바람직하게는 물이 사용될 수 있다. 이때 사용되는 응고 용매의 온도는 0~90°C인 것이 바람직하고, 5~50°C인 것이 더욱 바람직하고, 10~30°C인 것이 가장 바람직하다.
- [48] 상기 고분자 여과막의 제조방법은 상기 비용매 유도 상전이 단계의 결과물을 세척하고 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 비용매 유도 상전이 단계의 결과물을 녹이지 않는 용매를 사용하여 세척한 뒤 일정 온도에서 건조함으로써 최종적으로 고분자 여과막을 얻을 수 있다. 세척에는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 물 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 20~90°C의 물이 사용될 수 있다. 또한 세척 후 결과물을 20~200°C, 바람직하게는 40~100°C의 온도하에서 건조하여, 최종적으로 미세 다공성 고분자 여과막이 얻어질 수 있다.
- [49] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게

실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기에 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[50]

[51] 실시예 1

[52] 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 만들기 위해서 테트라에톡시실란(TEOS) 62중량%, 에탄올 27중량%, 염산 0.5중량% 및 증류수 10.5중량% 함량으로 60~70°C로 유지하면서 혼합하여 제조하였다. 한편 고분자 용액을 만들기 위해서 소수성 고분자로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 11중량%, 용매인 디메틸아세트아마이드(DMAc) 86중량%, 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 3중량% 함량으로 혼합하여 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 고분자 용액에 실리카 졸 100중량부에 대하여 실리카 졸 0.1중량부 함량으로 첨가하여 고분자 수지 조성물을 제조하였다. 고분자 수지 조성물을 25°C로 유지하면서 캐스팅 나이프의 두께를 200 μ m로 조절하여 캐스팅한 후 비용매인 물(20°C)에 12시간 침전시켜서 고분자 막을 형성시키고, 형성된 고분자 막을 30°C 증류수로 1~2시간 세척한 후 드라이오븐에서 25°C의 온도로 24시간 건조시켜 최종 폴리비닐리덴플루오라이드 막을 제조하였다.

[53]

[54] 실시예 2

[55] 실시예 1에서 실리카 졸을 1중량부 함량으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리비닐리덴플루오라이드 막을 제조하였다.

[56]

[57] 실시예 3

[58] 실시예 1에서 실리카 졸을 3중량부 함량으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리비닐리덴플루오라이드 막을 제조하였다.

[59]

[60] 실시예 4

[61] 다음과 같이 이중층 증공사막을 제조하였다.

[62] 지지층용 고분자 용액은 소수성 고분자로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 40중량%, 감마-부티로락탄(γ -Butyrolactone) 44.5중량%, N-메틸피롤리돈(NMP) 10중량%, 에틸렌 글리콜(EG) 2중량%, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 3중량% 및 염화리튬(LiCl) 0.5중량% 함량으로 혼합하여 준비하였다.

[63] 표면층용 고분자 수지 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 11중량%, 용매인 디메틸아세트아마이드(DMAc) 86중량% 및 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 3중량%를 혼합하여 제조한 고분자 용액 100중량부에, 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 1중량부, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 10중량부 및 염화리튬(LiCl) 1중량부를

혼합하여 준비하였다.

- [64] 내부홀 형성 보어(Bore) 용액은 디메틸아세트아마이드(DMAc)와 에틸렌글리콜(EG)을 6:4의 중량비로 혼합하여 상온에서 준비하였다.
- [65] 지지층용 고분자 용액은 140°C의 노즐을 통해 열유도 상전이법으로, 표면층용 고분자 수지 조성물은 상온의 노즐에서 비용매 상전이법으로, 보어 용액과 함께 동시에 노즐을 통해 토출시켰다. 방사 토출량은 지지층 : 코팅층 : 내부홀 = 3 : 1 : 2 비율로 토출되도록 하였다. 이후 형성된 중공사막을 5°C 비용매인 증류수 응고조에 침지시킨 후, 40°C 증류수로 12시간 세척하고 24시간 건조시켜 최종 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막을 제조하였다.

[66]

[67] **비교예 1**

- [68] 실시예 1에서 친수성 유기 첨가제를 첨가하지 않고, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 14중량% 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리비닐리덴플루오라이드 막을 제조하였다.

[69]

[70] **비교예 2**

- [71] 실시예 1에서 실리카 졸을 첨가하지 않을 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리비닐리덴플루오라이드 막을 제조하였다.

[72]

[73] **비교예 3**

- [74] 실시예 4의 표면층용 고분자 수지 조성물에서 실리카 졸을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막을 제조하였다.

[75]

[76] **비교예 4**

- [77] 실시예 4의 지지층용 고분자 용액에서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 35중량% 및 감마-부티로락탄(γ -Butyrolactone)을 49.5중량%로 조절하고, 표면층용 고분자 수지 조성물에서 폴리비닐피롤리돈(PVP) 15중량부로 조절하고, 실리카 졸 대신 전구체인 테트라에톡시실란(TEOS)을 1중량부 함량으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막을 제조하였다.

[78]

- [79] 상기 실시예 및 비교예에 사용된 고분자 수지 조성물의 조성을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

[80] [표1]

구분	고분자 용액(중량%)			첨가제(중량부)			
	PVDF	DMAc	PMMA	실리카 졸	실리카 전구체	PVP	LiCl
실시예 1	11	86	3	0.1	-	-	-
실시예 2	11	86	3	1	-	-	-
실시예 3	11	86	3	3	-	-	-
실시예 4	11	86	3	1	-	10	1
비교예 1	14	86	-	1	-	-	-
비교예 2	11	86	3	-	-	-	-
비교예 3	11	86	3	-	-	10	1
비교예 4	11	86	3	-	1	15	1

[81]

[82] 시험예 1

[83] 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된

폴리비닐리덴플루오라이드계 수지막 표면의 친수화 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정기(쥬에스이오, Phoenix 300 touch)로 접촉각을 측정하고 그 결과를 하기 표 2(평막) 및 표 3(중공사막)에 나타내었다.

[84]

[85] [표2]

구분	순수 투과유속(L/m ² hr)	초기 접촉각(°)
비교예 1	10	62
비교예 2	220	61
실시예 1	230	59
실시예 2	400	46
실시예 3	80	35

[86] [표3]

구분	순수 투과유속(L/m ² hr)	초기 접촉각(°)
비교예 3	280	61
비교예 4	260	70
실시예 4	360	56

[87]

[88] 표 2에 나타낸 바와 같이, 초기 접촉각의 경우 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 첨가한 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막이 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 첨가하지 않은 비교예 2에 비해 접촉각이 낮게 측정되어 친수성이 향상되었음을 알 수 있다. 그리고 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸의 함량이 증가할수록 접촉각이 감소하여 친수성이 향상하는 것을 알

수 있다. 이는 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 의해 친수성이 향상된 폴리비닐리덴플루오라이드 막이 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸에 의해 친수성이 더욱 향상된 것을 보여주고 있다.

[89] 또한 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 첨가하고, 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 첨가하지 않은 비교예 1에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막은 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 첨가한 실시예 2에 비해 접촉각이 높아 친수성이 저하되는 것을 알 수 있다. 이는 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 단독으로 첨가한 막의 경우보다 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸과 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 동시에 첨가한 경우 두 첨가제의 상호 작용으로 인해 막의 친수성이 더 많이 향상된 것을 보여주고 있다.

[90] 실시예 4 및 비교예 3에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 이중층 중공사막의 초기 접촉각의 경우 표 3에 나타낸 바와 같이 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 첨가하지 않은 비교예 3에 비해 실리카 졸을 첨가한 실시예 4에 따라 제조된 이중층 중공사막의 접촉각이 감소하여 친수성이 향상된 것을 알 수 있다. 또한 실리카 졸을 제조하기 위한 전구체인 테트라에톡시실란(TEOS)를 무기 첨가제로 첨가하여 제조한 비교예 4의 경우 초기 접촉각이 증가한 것으로 나타났다. 이는 테트라에톡시실란(TEOS)은 친수성 무기 첨가제로는 부적합하며, 이를 전구체로 하여 제조된 실리카 졸 형태가 친수성을 향상시키는 데 도움을 준다는 것을 보여준다.

[91] 반면, 동일한 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 첨가하여 평막으로 제조된 실시예 2에 비해 전반적으로 접촉각이 낮게 나타난 것을 알 수 있다. 이는 이중층 중공사막을 노즐을 통해 토출시키는 과정에서 열유도 상전이법으로 토출된 지지층의 높은 온도에 의해 친수성 무기 첨가제 및 친수성 유기 첨가제가 소량 손실되었기 때문이다.

[92]

[93] **시험예 2**

[94] 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2에 의해 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 순수 투과유속을 측정하기 위해 지름 40mm의 원형 다공판을 이용하여 0.1bar 진공 조건에서 순수 투과유속의 평균값을 측정하고, 그 결과를 상기 표 2에 나타내었다.

[95] 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸을 첨가하지 않은 비교예 2에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 투과유속에 비해 실리카 졸을 첨가한 실시예 1 및 2의 분리막 투과유속이 증가한 것을 알 수 있다. 이는 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸에 의해 막의 친수성이 향상되면서 나타나는 결과이다.

[96] 반면, 실리카 졸의 함량이 3중량부 이상 첨가되는 실시예 3에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 투과유속은 현저히 감소된 것을 알 수 있다. 이는 친수성 무기 첨가제인 실리카 졸의 함량이 일정량을 초과할 경우 실리카

줄의 응집현상이 발생하여 막의 기공을 막기 때문이다.

[97]

[98] **시험예 3**

[99] 실시예 4, 비교예 3 및 4에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막의 순수 투과유속을 측정하기 위해 유효막 길이가 10cm인 4개의 중공사막 샘플을 관형 튜브에 삽입 후 에폭시로 고정시켜 Dead-end 타입의 분리막 모듈을 제작하였다. 1kg/cm²의 압력으로 모듈에 증류수를 유입시키고 중공사막 내부에서 외부로 투과된 물의 양을 측정하여 단위면적당 순수 투과유속을 측정하고 그 결과를 상기 표 3에 나타내었다.

[100] 친수성 무기 첨가제인 실리카 줄을 첨가한 실시예 4에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 이중층 중공사막의 투과유속이 실리카 줄을 첨가하지 않은 비교예 3의 중공사막 투과유속보다 증가한 것을 알 수 있다. 즉 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 단독으로 첨가하여 제조된 이중층 중공사막에 비해 친수성 무기 첨가제인 실리카 줄과 함께 첨가하여 제조된 이중층 중공사막의 투과유속이 더 높게 나타난 것을 알 수 있으며, 이는 친수성 무기 첨가제인 실리카 줄에 의해 막의 친수성이 향상되면서 나타난 결과이다.

[101]

[102] **시험예 4**

[103] 실시예 2 및 3, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 결정구조를 확인하기 위해 방사선원은 40kV, 20~30mA으로 하고 Scanning angle은 5~50°로 하는 X선 회절 분석을 수행하고 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[104] 도 1(a)에 나타낸 바와 같이 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 첨가하지 않은 비교예 1에 따라 제조된 막의 결정구조는 18°, 20°, 26° 및 40°의 피크값을 갖는 α 상으로 나타난 것을 알 수 있다. 그러나 도 1(b)에 나타낸 바와 같이 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 첨가한 비교예 2에 의해 제조된 막의 결정구조는 20° 및 36°의 피크값을 갖는 β 상으로 나타난 것을 알 수 있다. 이는 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 의해 폴리비닐리덴플루오라이드의 결정구조가 변화한 것이다.

[105] 즉 친수성 유기 첨가제인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 의해 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 친수성이 향상되는 반면, 폴리비닐리덴플루오라이드의 결정구조가 α 상에서 β 상으로 변화하면서 기계적 강도가 저하될 수 있다는 문제점이 있다. 그러나 도 1(b)와 같이 친수성 무기 첨가제인 실리카 줄을 첨가하여 제조된 실시예 2 및 3에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막은 피크값이 증가하였으며, 이는 실리카 줄에 의해 결정화도가 증가하여 물리적 강도가 증가할 수 있음을 나타낸 결과이다.

[106]

[107] **시험예 5**

[108] 실시예 4 및 비교예 3에 따라 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 중공사막의 단면구조를 확인하기 위해 광학현미경(Olympus, AHMT3-513NU)을 이용하여 70배율로 측정한 결과를 각각 도 2(a) 및 도 2(b)에 나타내었다.

[109] 도 2에 나타낸 바와 같이 폴리비닐리덴플루오라이드 이중층 중공사막의 평균 외경은 약 $1300\mu\text{m}$, 평균 내경은 약 $700\mu\text{m}$ 이며, 표면층의 단면구조는 핑거(Finger) 구조임을 알 수 있다.

[110]

[111] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

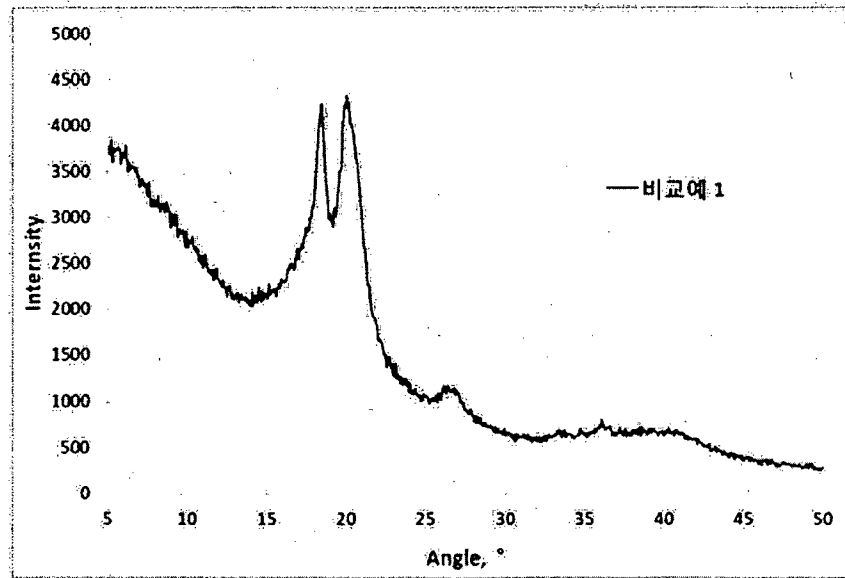
[112] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

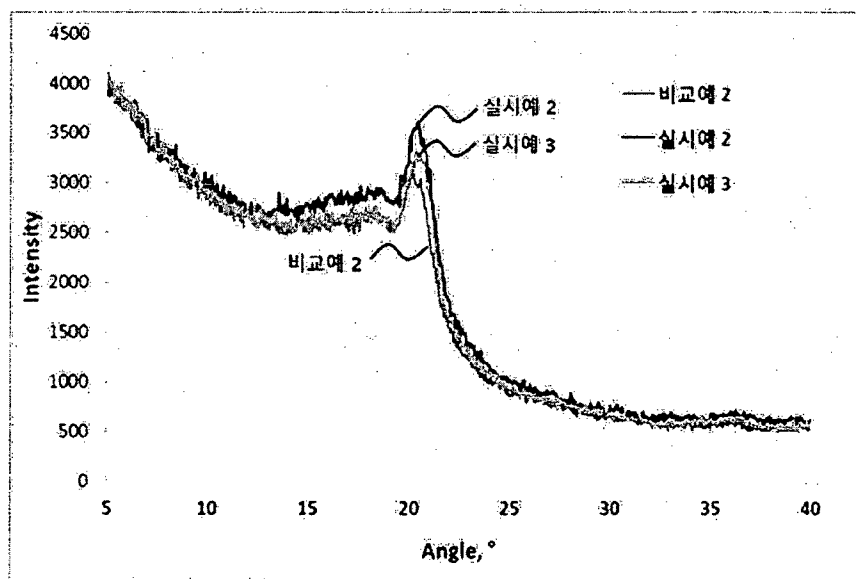
- [청구항 1] (a) 소수성 고분자 베이스 수지, 제1 용매 및 친수성 유기 첨가제를 혼합하여 고분자 용액을 제조하는 단계;
(b) 졸 형태의 친수성 무기 첨가제를 제조하는 단계; 및
(c) 상기 친수성 무기 첨가제를 상기 고분자 용액에 첨가하는 단계;
를 포함하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고분자 용액은 상기 소수성 고분자 베이스 수지 1~50중량%,
상기 제1 용매 1~80중량% 및 상기 친수성 유기 첨가제
0.01~50중량%로 구성된 것을 특징으로 하는 여과막 제조용
고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 소수성 고분자 베이스 수지는 폴리에테르술폰(PES),
폴리술폰(PSf), 폴리이씨케톤(PEK), 폴리이씨이씨케톤(PEEK),
술포화된 고분자(sulfonated polymer),
폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF),
폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐라이덴
클로라이드(PVDC), 클로린네이트 폴리비닐클로라이드(CPVC),
폴리비닐라이덴플로라이드-헥사플로로프로필렌(PVDF-HFP) 및
에틸렌클로로트리플로로에틸렌(ECTFE)으로 이루어진 군에서
선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자
수지 조성물 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 친수성 유기 첨가제는 폴리아크릴로니트릴(PAN),
폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐아세테이트(PVAc),
폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA),
폴리프로필렌 글리콜(PPG) 및
폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록
코폴리머(PEO-PPO-PEO)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인
것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 친수성 무기 첨가제는 상기 고분자 용액 100중량부에 대하여
0.1~10중량부 함량으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 여과막
제조용 고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 친수성 무기 첨가제는 티타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2),
알루미나(Al_2O_3), 산화아연(ZnO) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진

- 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계는 실리카 전구체 및 제2 용매를 혼합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 실리카 전구체는 테트라에톡시실란(TEOS),
테트라메톡시실란(TMOS), 트리메톡시메틸실란(MTMS) 및 디메틸 디에톡시실란(DMDEOS)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 여과막 제조용 고분자 수지 조성물 제조방법.
- [청구항 9] 제1항의 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하는 단계; 및
상기 도포된 고분자 수지 조성물을 비용매에 침전시키는 비용매 유도 상전이 단계;
를 포함하는 고분자 여과막 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 여과막은 평막형 또는 중공사형의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

[도1]

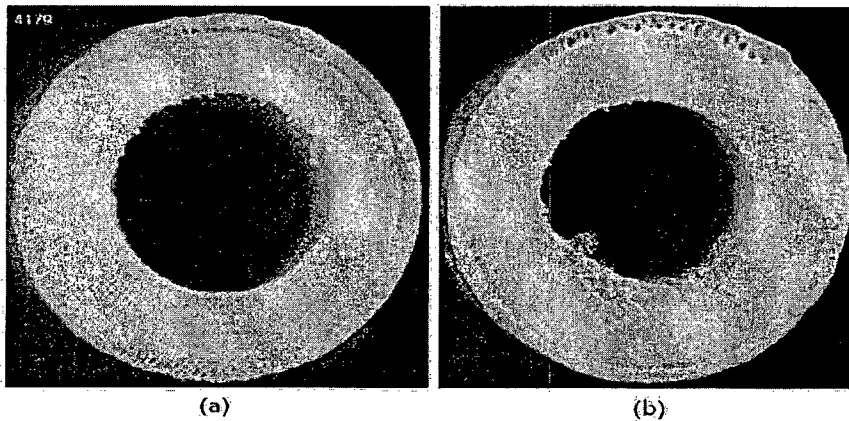


(a)



(b)

[도2]



(a)

(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/20(2006.01)i, C08J 3/02(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08K 3/22(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)

C08J 3/20; B01D 71/82; B01D 69/12; B01D 71/06; C08J 7/04; B82Y 30/00; B01D 69/00; B01D 71/24; C08J 3/02; C08L 101/00; C08K 3/22

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: filtration membrane, hydrophobic, hydrophicity, polymer, inorganic, hydrophobic polymer base, solvent, organic additive, inorganic additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0536643 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 14 December 2005	1-6,9,10
Y	See claims 1, 2; and page 3, line 1-page 4, line 17.	7,8
Y	KR 10-2014-0112595 A (CHUNG ANG UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 24 September 2014 See abstract; and paragraphs [0048]-[0050].	7,8
A	KR 10-2004-0074362 A (KOLON CORPORATION) 25 August 2004 See abstract; claim 1; and page 4, lines 15-30.	1-10
A	KR 10-2004-0100750 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 02 December 2004 See abstract; and claims 1-9.	1-10
A	KR 10-2007-0072120 A (HYOSUNG CORPORATION) 04 July 2007 See abstract; and claims 1-7.	1-10



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

29 JANUARY 2016 (29.01.2016)

Date of mailing of the international search report

01 FEBRUARY 2016 (01.02.2016)

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/KR2015/010911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0536643 B1	14/12/2005	KR 10-2004-0089886 A	22/10/2004
KR 10-2014-0112595 A	24/09/2014	KR 10-1458442 B1	10/11/2014
KR 10-2004-0074362 A	25/08/2004	KR 10-0846395 B1	15/07/2008
KR 10-2004-0100750 A	02/12/2004	KR 10-0543573 B1	20/01/2006
KR 10-2007-0072120 A	04/07/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/20(2006.01)i, C08J 3/02(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/20; B01D 71/82; B01D 69/12; B01D 71/06; C08J 7/04; B82Y 30/00; B01D 69/00; B01D 71/24; C08J 3/02; C08L 101/00; C08K 3/22

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: 여과막, 소수성, 친수성, 고분자, 무기, 소수성 고분자 베이스, 용매, 유기 첨가제, 무기 첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0536643 B1 (한국화학연구원) 2005.12.14	1-6,9,10
Y	청구항 1, 2; 및 페이지 3, 라인 1-페이지 4, 라인 17 참조.	7,8
Y	KR 10-2014-0112595 A (중앙대학교 산학협력단) 2014.09.24	7,8
	요약; 및 단락 [0048]-[0050] 참조.	
A	KR 10-2004-0074362 A (주식회사 코오롱) 2004.08.25	1-10
	요약; 청구항 1; 및 페이지 4, 라인 15-30 참조.	
A	KR 10-2004-0100750 A (한국화학연구원) 2004.12.02	1-10
	요약; 및 청구항 1-9 참조.	
A	KR 10-2007-0072120 A (주식회사 효성) 2007.07.04	1-10
	요약; 및 청구항 1-7 참조.	

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 01월 29일 (29.01.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 02월 01일 (01.02.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0536643 B1	2005/12/14	KR 10-2004-0089886 A	2004/10/22
KR 10-2014-0112595 A	2014/09/24	KR 10-1458442 B1	2014/11/10
KR 10-2004-0074362 A	2004/08/25	KR 10-0846395 B1	2008/07/15
KR 10-2004-0100750 A	2004/12/02	KR 10-0543573 B1	2006/01/20
KR 10-2007-0072120 A	2007/07/04	없음	