(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 5 월 28 일 (28.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/076539 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 75/23 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011028

(22) 국제출원일: 2014 년 11 월 17 일 (17.11.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0143812 2013 년 11 월 25 일 (25.11.2013) KR

(71) 출원인: **롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION)** [KR/KR]; 156-711 서울시 동작구 보라매로 5 길 51, (신대방동), Seoul (KR).

(72) 발명자: **배수경 (BAE, Su Gyeong)**; 305-720 대전시 유성구 가정로 65, 109 동 501 호, Daejeon (KR). **박성률 (PARK, Sung Ryul)**; 305-720 대전시 유성구 가정로 65, 109 동 1304 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

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

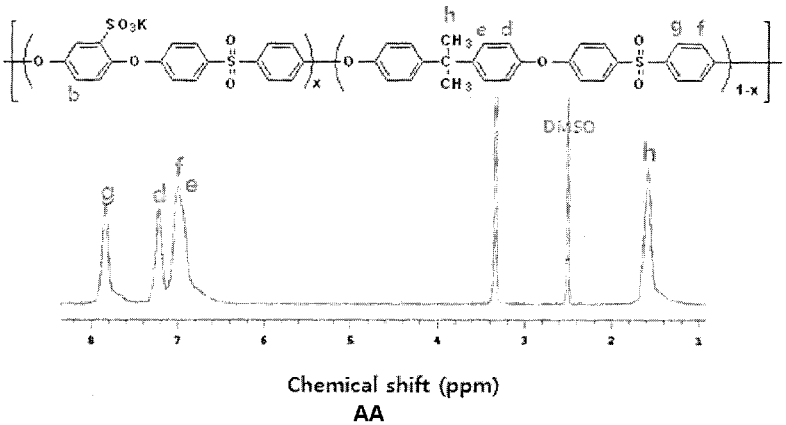
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: POLYMER ADDITIVE FOR PREPARING MICROFILTRATION MEMBRANE OR ULTRAFILTRATION MEMBRANE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제 및 이의 제조 방법



AA

AA ... Chemical shift (ppm)

(57) **Abstract**: The present invention relates to: a polymer additive for preparing a microfiltration membrane or an ultrafiltration membrane, containing a polysulfone-based polymer having a specific chemical structure; and a preparation method therefor. The polymer additive allows pores to be more effectively formed on the surface of a filtration membrane, can readily control the shape and size of the pores, and can greatly reduce fouling phenomenon in which contaminants are adsorbed on the surface of a filtration membrane, since the polymer additive hardly dissolves in water even when used for a long time, while improving the water permeability of the filtration membrane.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/076539 A1

본 발명은 특정 화학 구조를 갖는 폴리설폰계 고분자를 포함하는 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고분자 첨가제는, 여과막 표면에 보다 효율적으로 기공을 형성할 수 있게 하며 상기 기공의 형태와 크기를 용이하게 조절할 수 있고, 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 장시간 사용에도 물에 거의 녹지 않아 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제 및 이의 제조 방법

【기술분야】

본 발명은 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 여과막 표면에 보다 효율적으로 기공을 형성할 수 있게 하며 상기 기공의 형태와 크기를 용이하게 조절할 수 있고, 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 장시간 사용에도 물에 녹지 않아 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있는 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제와 상기 고분자 첨가제의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

정밀여과막 또는 한외여과막의 존재하는 기공의 크기나 형태를 조절하기 위하여 제조 과정에서 다양한 첨가제가 사용된다. 이러한 첨가제의 예로는, polyvinylpyrrolidone 또는 poly(ethylene glycol) 등의 고분자 첨가제; LiCl 또는 $LiClO_4$ 등의 금속염 화합물; acetic acid 또는 phosphoric acid 등의 무기산; propionic acid 등의 유기산; ethanol, acetone, glycerol, ethylene glycol 또는 물 등의 유기 또는 수용성 용매; 등이 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

이러한 첨가제들 중 친수성 첨가제를 넣어 분리막을 제조하게 되면 분리막의 수투과도가 향상 될 뿐 아니라, 분리막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 줄여주게 된다. 하지만 이러한 친수성 첨가제는 물과의 친화도가 높아서 물에 녹는 경우가 대부분인데, 정밀여과막 또는 한외여과막의 실제 운전 과정에서도 친수성 첨가제가 물에 녹게 되어, 첨가제 사용에 따라 유도되는 수투과도 향상이나 앤티파울링(Anti-fouling) 효과가 운전 시간이 지날수록 줄어들어 결국에는 오염원에 의해 흡착이 잘 되고 그로 인해 막의 분리기능을 잃어 수명이 단축되는 문제점이 발생하게 된다.

일본공개특허 평 7-185280 호에는, 소수성 폴리술폰계 고분자막 표면에 부착되는 수용성 고분자 물질을 친수성 폴리페놀을 사용하여 불용화시키는

방법이 개시되어 있으나, 소수성 폴리술폰계 고분자막에 친수성 물질을 코팅하는 이러한 방법에서는 소수성 물질과 친수성 물질 사이의 계면에서 분리가 일어나는 한계가 있었다.

일본공개특허 제 2002-018245 호에는, 방사선 그라프트 중합법을 사용하여 폴리올레핀 등의 다공성 유기 고분자 막의 표면 또는 내부에 양이온 작용기를 도입하는 방법이 개시되어 있으나, 소수성 고분자 막에 도입되는 친수성 양이온 작용기의 양을 조절하기가 용이하지 않았으며, 방사선 그라프트 중합법의 사용에 따라 추가적인 공정 설계 등으로 인하여 최종 제품의 생산이 비용이 증가하고 생산 과정을 단순화하기가 용이하지 않았다.

한국공개특허 제 2009-0034976 호에는, 다공성 중합체 막을 모노퍼술페이트 공급원 및 할라이드 이온과 접촉시켜 다공성 중합체 막의 투수도를 개선시키고 세정하는 방법에 관해서 개시되어 있으나, 이에 따르면 제조된 다공성 중합체 막 자체에 영구적으로 친수성 또는 투수도를 부여하기 용이하지 않으며, 가열 또는 반복 건조 등의 과정에서 친수성이 사라지거나 투수도나 낮아질 수 있다.

이에 따라, 높은 투수성과 향상된 안티파울링 성능을 확보하면서도 여과분리막의 장기 운전 가능성과 안정성을 높일 수 있기 위하여, 물에 쉽게 녹지 않으면서도 높은 친수성을 갖는 물질에 대한 개발과 이러한 물질을 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 첨가제로 적용하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

(특허문헌 0001) 일본공개특허 평 7-185280 호

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제 2002-018245 호

(특허문헌 0003) 한국공개특허 제 2009-0034976 호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

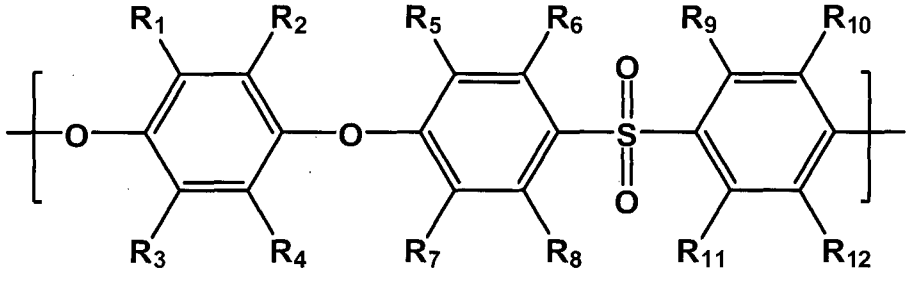
본 발명은, 여과막 표면에 보다 효율적으로 기공을 형성할 수 있게 하며 상기 기공의 형태와 크기를 용이하게 조절할 수 있고, 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 장시간 사용에도 물에 녹지 않아 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있는 정밀여과막 또는 한외여과막의 제조에 사용될 수 있는 고분자 첨가제에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제의 제조 방법에 관한 것이다.

【과제의 해결 수단】

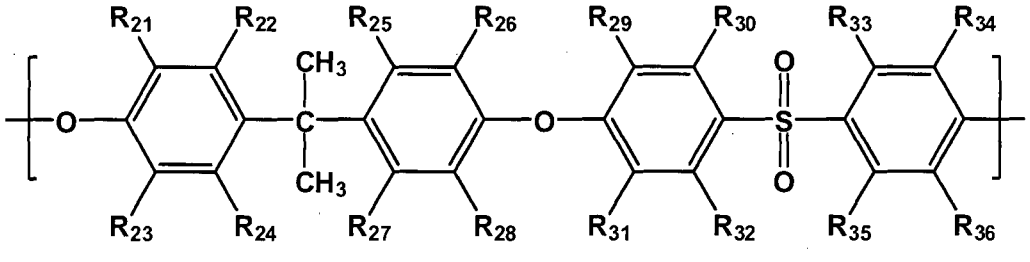
본 발명은 하기 화학식 1 내지 화학식 2 의 반복 단위를 포함하는 폴리설폰계 고분자를 포함하는 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제를 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1 에서, R_1 내지 R_{12} 중 적어도 하나는 설폰산 또는 이의 염이고, 나머지는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고,

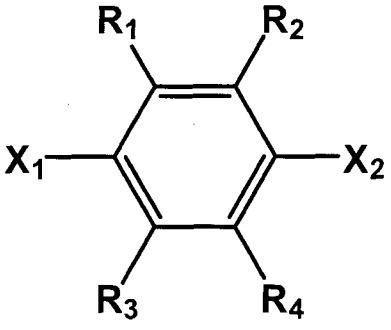
[화학식 2]



상기 화학식 2 에서, R_{21} 내지 R_{36} 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이다.

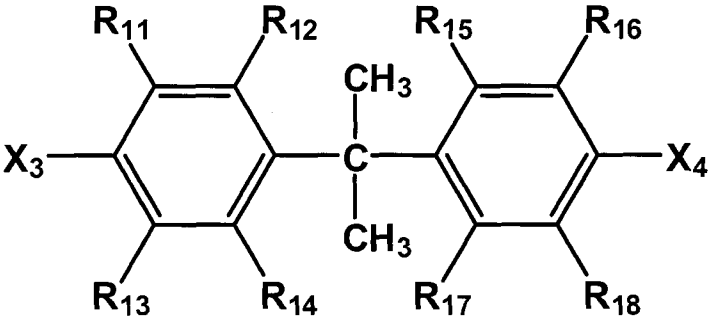
또한, 본 발명은, 하기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제의 제조 방법을 제공한다.

[화학식 21]



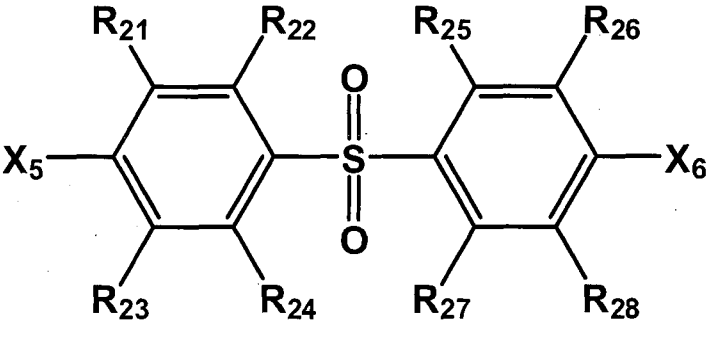
상기 화학식 21 에서, R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 설폰산 또는 이의 염이고, 나머지는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로겐 또는 하이드록시기이며,

[화학식 22]



상기 화학식 22 에서, R_{11} 내지 R_{18} 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 할로겐 또는 하이드록시기이며,

[화학식 23]



상기 화학식 23 에서, R_{21} 내지 R_{28} 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고, X_5 및 X_6 는 각각 독립적으로 할로겐 또는 하이드록시기이다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제와, 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제의 제조 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 내지 화학식 2 의 반복 단위를 포함하는 폴리설폰계 고분자를 포함하는 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제가 제공될 수 있다.

본 발명자들은 정밀여과막 또는 한외여과막에 사용될 수 있는 첨가제에 관한 연구를 진행하여, 상기 화학식 1 및 화학식 2 의 반복 단위를 포함하는 폴리설폰계 고분자를 신규하게 합성해냈으며, 이러한 폴리설폰계 고분자를 정밀여과막 또는 한외여과막의 제조에 사용하면 여과막의 표면 또는 내부에 형태와 크기가 적절하게 조절된 기공이 균일하게 형성될 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 화학식 1 및 화학식 2 의 반복 단위를 포함하는 폴리설폰계 고분자는 높은 친수성을 가지면서도 장시간 물에 노출되어도 녹는 비율이 미미하여, 정밀여과막 또는 한외여과막에 첨가제로 적용시 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있다.

상술한 폴리설폰계 고분자는 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 1 의 반복 단위의 몰수의 비율은 0.5% 내지 95%, 바람직하게는 2% 내지 90%, 보다 바람직하게는 5% 내지 80%일 수 있다.

상기 폴리설폰계 고분자는 설폰산 또는 이의 염이 치환된 반복 단위인 화학식 1 의 반복 단위의 몰 비율이 0.5% 내지 95%일 때 상기 고분자 첨가제가 친수성을 띄면서도 정밀여과막 또는 한외여과막에 적용되었을 때 물에 녹지 않는 특성을 가질 수 있다. 설폰산 또는 이의 염이 치환된 반복 단위의 몰 비율이 너무 작으면 상기 고분자 첨가제가 친수성을 갖지 못할 수 있으며, 상기 설폰산 또는 이의 염이 치환된 반복 단위의 몰 비율이 너무 크면 정밀여과막 또는 한외여과막에 적용되어 장기간 사용시 물에 녹는 양이 크게 증가할 수 있다.

한편, 상기 화학식 1 에서, R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 설폰산 또는 이의 염이고, 나머지는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기일 수 있는데, 이때에는 상기 폴리설폰계 고분자 중 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 1 의 반복 단위의 몰수의 비율은 1% 내지 70%, 바람직하게는 30% 내지 60%일 수 있다.

상기 화학식 1 에서, 상기 설폰산은 $-SO_3H$ 이며, 설폰산의 염은 금속염 또는 암모늄염일 수 있다. 구체적으로, 상기 설폰산의 염은 설폰산($-SO_3H$)의 칼륨염, 나트륨염, 세슘염, 리튬염 또는 탄소수 1 내지 10 의 알킬 아민염일 수 있다.

그리고, 상기 화학식 2 에서, R_{21} 내지 R_{36} 는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기일 수 있다.

상기 폴리설폰계 고분자는 상기 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위 각각이 블록을 이루어서 연결되는 블록 공중합체 일 수 있으며, 또는 상기 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위가 순서 없이 결합되어 형성되는 랜덤 공중합체일 수 있다.

상기 폴리설폰계 고분자는 10,000 내지 150,000 의 수평균분자량, 바람직하게는 20,000 내지 100,000 의 수평균분자량을 가질 수 있다. 상기 폴리설폰계 고분자의 수평균분자량이 너무 작으면, 정밀여과막 또는 한외여과막의 제조에 사용되는 다른 성분(예를 들어, 고분자 베이스 수지 등)과 엉키거나 반응하는 정도가 낮아져서 제조되는 여과막의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 정밀여과막 또는 한외여과막을 장시간 사용하였을 때 상기 폴리설폰계 고분자가 여과막에서 빠져나오거나 침출되어 정밀여과막 또는 한외여과막이 갖는 친수성이 크게 저하될 수 있다. 또한, 상기 폴리설폰계 고분자의 수평균분자량이 너무 크면, 정밀여과막 또는 한외여과막을 제조하는데 사용되는 고분자 용액의 용해도가 낮아져서 적절한 물성을 갖는 여과막 제조가 용이하지 않을 수 있다.

상기 폴리설폰계 고분자는 60℃에서 0.7 dL/g 내지 1.7 dL/g 의 고유 점도를 가질 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제의 제조 방법이 제공될 수 있다.

본 발명자들은 상기 화학식 21, 화학식 22 및 화학식 23 의 단량체를 반응시킴으로서, 상술한 폴리설폰계 고분자를 신규하게 합성해냈다. 상술한 바와 같이, 상기 합성되는 폴리설폰계 고분자는 정밀여과막 또는 한외여과막의 제조에 적용되어 여과막의 표면 또는 내부에 형태와 크기가 적절하게 조절된 기공이

균일하게 형성될 수 있다. 또한, 상기 폴리설폰계 고분자는 높은 친수성을 가지면서도 장시간 물에 노출되어도 녹는 비율이 미미하여, 정밀여과막 또는 한외여과막에 첨가제로 적용시 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있다.

상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계에서는, 상기 화학식 21 및 화학식 23 의 단량체 화합물이 축중합 반응을 하거나, 또는 화학식 22 및 화학식 23 의 단량체 화합물이 축중합 반응을 하고, 이러한 축중합 반응의 결과물이 연속적으로 반응을 하면서 상기 화학식 1 및 화학식 2 의 반복 단위를 포함하는 폴리설폰계 고분자를 형성할 수 있다. 상기 화학식 21 내지 화학식 22 화합물의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 21 의 화합물의 몰수의 비율이 0.5% 내지 95%, 바람직하게는 2% 내지 90%, 보다 바람직하게는 5% 내지 80%일 수 있다.

이에 따라, 상기 합성되는 폴리설폰계 고분자는 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 1 의 반복 단위의 몰수의 비율이 0.5% 내지 95%, 바람직하게는 2% 내지 90%, 보다 바람직하게는 5% 내지 80%일 수 있다.

또한, 상기 화학식 21 및 화학식 22 의 단량체 화합물이 상기 화학식 23 의 화합물과 충분한 효율로 축중합 반응을 진행하기 위해서는, 상기 화학식 21 의 화합물 및 상기 화학식 22 의 화합물 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 23 의 화합물의 몰수의 비율이 80% 내지 150%, 바람직하게는 90% 내지 120%일 수 있다.

상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계는 50 내지 300℃, 바람직하게는 80 내지 200℃의 온도에서 중합 반응이 진행될 수 있다. 상기 상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응하는 온도가 너무 낮으면 중합 효율이 크게 저하될 수 있으며, 상기 반응 온도가 너무 높으면 상기 반응물이 탄화될 수 있다.

그리고, 상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계는 무기 염기 또는 유기 염기의 존재 하에 이루어질 수 있다. 상기 무기 염기는 알칼리 금속, 알칼리토금속 또는 세륨(Ce) 등의 란타넘족의 수산화물, 탄산염, 황산염 일 수 있다. 그리고, 상기 유기 염기는 암모니아를 비롯한 통상의 아민류 중 어느 하나의 화합물일 수 있다.

상기 무기 염기 또는 유기 염기는 상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계에서 상기 화학식 23 의 화합물의 몰수 대비 0.5 배 내지 10 배의 몰수로 첨가해줄 수 있다.

또한, 상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계는 비양성자성 극성용매, 양성자성 극성용매 및 공비용매로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 용매의 존재하에 이루어질 수 있다.

상기 비양자성 극성용매의 예로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 설포란(Sulfolane) 등을 들 수 있다. 또, 상기 양성자성 극성용매의 예로는 클로로포름($CHCl_3$), 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2), 클로로포름(CH_3Cl), 카본테트라클로라이드(CCl_4) 또는 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 들 수 있다. 상기 공비용매로서 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등이 사용될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명은, 여과막 표면에 보다 효율적으로 기공을 형성할 수 있게 하며 상기 기공의 형태와 크기를 용이하게 조절할 수 있고, 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 장시간 사용에도 물에 녹지 않아 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있는 정밀여과막 또는 한외여과막의 제조에 사용될 수 있는 고분자 첨가제와 이러한 고분자 첨가제의 제조 방법이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 실시예 1 내지 2 에서 얻어진 폴리설폰계 고분자의 1H-NMR 스펙트럼을 타낸 것이다.

도 2 는 실시예 1 에서 제조된 폴리에테르술폰 고분자막 표면의 500 배 확대한 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 3 은 실시예 1 에서 제조된 폴리에테르술폰 고분자막 단면 10,000 배 확대한 SEM 사진을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

[제조예 : 폴리설폰계 고분자의 제조]

1. 제조예 1

교반장치, 질소도입관, 마그네틱 스터바, 딘-스탁(Dean-Stark; azeotropic distillation) 장치가 장착된 300 ml 의 3 구 둥근 플라스크에 Potassium 2,5-dihydroxybenzenesulfonate (1.0272 g), Bisphenol-A (19.5188 g)와 K_2CO_3 (15 g), 및 DMAc (180 ml)와 톨루엔 (65 ml)을 첨가하였다. 활성화 단계(activation step)는 150 내지 160 ℃의 온도 범위에서 6 내지 8 시간 진행되었고, 반응 중 부산물로 생산된 물은 반응용매 중 하나인 톨루엔과의 azeotropic distillation 방법에 의하여 제거되었고, 활성화 단계 종료 후 톨루엔은 반응기로부터 제거되었다.

이후에, 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone 25.8444g 을 반응기에 첨가한 후, 반응온도를 약 170 내지 180 ℃로 유지시켜 30 시간 가량 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 얻어진 반응 결과물을 1000 mL 의 물/이소프로판올 (4:1 vol%)에 침전시키고, 물/이소프로판올(4:1 vol%)로 여러번 세척한 후, 120 ℃에서 3 일간 진공 건조시켰다. 최종 생성물은 고체로 얻어졌으며, 90 % 이상의 수율을 얻었다.

상기 얻어진 최종 생성물인 폴리설폰계 고분자의 ^{1}H-NMR 는 도 1 에 나타낸 바와 같다.

2. 제조예 2

Potassium 2,5-dihydroxybenzenesulfonate, Bisphenol-A, 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone 의 몰 비를 1:9:10 으로 다르게 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 폴리설폰계 고분자를 얻었다.

상기 얻어진 최종 생성물인 폴리설폰계 고분자의 1H-NMR 는 도 1 에 나타낸 바와 같다.

[실험예 1: 폴리설폰계 고분자의 물성 평가]

상기 제조예에서 얻어진 폴리설폰계 고분자의 이온교환용량(IEC), 설폰화도(Mea. DS), 고유점도, 수평균분자량, 유리전이온도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1 에 나타내었다.

[표 1] 실험예 1 의 결과

	이온교환용량(IEC) [meqv/g][a]	설폰화도 (Mea. DS)(%)[b]	IV ($dL\ g^{-1}$)[c]	M_n ($g\ mol^{-1}$)[c]	T_g (℃)[d]
제조예 1	0.2-0.5	4.9	1.0	12,000	191
제조예 2	0.4-1.0	9.8	1.2	20,000	195

[a] Calculated from the feed monomer ratio {IEC = (1000 / MW repeat unit) x degree of sulfonation x number of $-SO_3H$,or IEC = 1000/EW}.

[b] Calculated from the relative ^1H NMR integrals of the proton between the aromatic resonances.

[c] Measured by GPC at 60 ℃ in NMP with 0.05 M LiBr.

[d] Determined by DSC with a heating rate of 10 ℃/min in nitrogen (2^{nd} scan).

[실시예 1: 여과막의 제조]

폴리비닐리덴플루오라이드 13 중량%, 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP) 82 중량%, 상기 제조예 1 에서 합성된 폴리설폰계 고분자 5 중량%을 사용하여 고분자 용액을 제조하였다.

제조된 고분자 용액을 이용하여, 부직포 함침 공정 단계를 실시한 후, 고분자 용액을 30℃로 유지하면서 캐스팅 나이프의 두께를 200 ㎛로 조절하여 유리판 상에 캐스팅한 후 비용매인 물(20℃)에 12 시간 침전 시켜서 폴리비닐리덴플루오라이드 고분자막을 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 막을 70℃ 증류수로 3 시간 세척한 후 드라이오븐에서 70℃의 온도로 24 시간 건조시켰다.

이렇게 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막의 기공의 모양, 크기 및 분포도 등을 확인하기 위하여 SEM 으로 관찰하였고 이 결과를 도 2 및 도 3 에 나타내었다. 도 2 에 나타낸 바와 같이 상기 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드

막은 핑거 구조를 나타내었고, 도 3 에 나타낸 바와 같이 상기 제조된 고분자 막에는 0.1 내지 1 ㎛ 크기의 표면 및 단면 기공이 형성되었으며, 약 72%의 기공 형성도로 형성되었다. 상기 생성된 막의 기공 크기와 분포는 버블 포인트법을 이용한 오토 펌-포로미터(CFP-1200AEL)를 이용하여 측정하였다.

그리고, 고분자막 표면의 친수화 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정기(㈜에스이오, Phoenix 300 touch)로 접촉각을 측정하였다. 초기 접촉각은 65° 였으며, 고분자막 표면의 친수화 안정성을 측정하기 위하여 7 일간 물에 접촉한 후의 접촉각을 측정한 결과 67° 로 장기간 안정성이 유지되는 것으로 확인되었다.

[비교예 : 폴리비닐리덴계 분리막의 제조]

1. 비교예 1

폴리비닐리덴플루오라이드 15 중량%, 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP) 85 중량%을 사용하여 고분자 용액을 제조하였다.

제조된 고분자 용액을 이용하여, 고분자 용액을 30℃로 유지하면서 캐스팅 나이프의 두께를 200 ㎛로 조절하여 유리판 상에 캐스팅한 후 비용매인 물(20℃)에 12 시간 침전 시켜서 폴리비닐리덴플루오라이드 고분자막을 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 막을 70℃ 증류수로 3 시간 세척한 후 드라이오븐에서 70℃의 온도로 24 시간 건조시켰다.

이렇게 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막 표면의 친수화 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정기(㈜에스이오, Phoenix 300 touch)로 접촉각을 측정하였다. 초기 접촉각은 84° 으로 확인되었다.

2. 비교예 2

폴리비닐리덴플루오라이드 10 중량%, 용매인 디메틸아세테이트(DMAc) 87 중량%, 고분자 첨가제인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 100,000) 3 중량%을 사용하여 고분자 용액을 제조하였다.

제조된 고분자 용액을 이용하여, 고분자 용액을 30℃로 유지하면서 캐스팅 나이프의 두께를 200 ㎛로 조절하여 유리판 상에 캐스팅한 후 비용매인 물(20℃)에 12 시간 침전 시켜서 폴리비닐리덴플루오라이드 고분자막을

제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 막을 70℃ 증류수로 3 시간 세척한 후 드라이오븐에서 70℃의 온도로 24 시간 건조시켰다.

이렇게 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막 표면의 친수화 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정기(㈜에스이오, Phoenix 300 touch)로 접촉각을 측정하였다. 초기 접촉각은 71° 으로 확인되었다.

3. 비교예 3

폴리비닐리덴플루오라이드 13 중량%, 용매인 디메틸아세테이트(DMAc) 77 중량%, 고분자 첨가제인 폴리비닐피롤리돈(PVP) 7 중량%, 무기염 첨가제인 염화리튬(LiCl) 3 중량%을 사용하여 고분자 용액을 제조하였다.

제조된 고분자 용액을 이용하여, 고분자 용액을 30℃로 유지하면서 캐스팅 나이프의 두께를 200 ㎛로 조절하여 유리판 상에 캐스팅한 후 비용매인 물(20℃)에 12 시간 침전 시켜서 폴리비닐리덴플루오라이드 고분자막을 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 막을 70℃ 증류수로 3 시간 세척한 후 드라이오븐에서 70℃의 온도로 24 시간 건조시켰다.

이렇게 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 막 표면의 친수화 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정기(㈜에스이오, Phoenix 300 touch)로 접촉각을 측정하였다. 초기 접촉각은 70° 으로 확인되었다.

상기 실시예 및 비교예 1 내지 3 의 결과를 참고하면, 상기 제조예에서 합성된 폴리설폰계 고분자를 사용하여 여과막을 제조하는 경우, 제조되는 정밀여과막 또는 한외여과막의 기공의 형태와 크기를 용이하게 조절하여, 기공을 균일한 분포로 형성시킬 수 있다. 또한, 상기 제조예에서 합성된 폴리설폰계 고분자는 여과막의 수투과도를 향상시키면서도 장시간 사용에도 물에 거의 녹지 않아 여과막 표면에 오염물질이 흡착되는 파울링(fouling) 현상을 크게 줄일 수 있음을 확인하였다.

이에 반하여, 상기 실시예의 폴리설폰계 고분자를 사용하지 않고, 폴리에틸렌 글리콜, 또는 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 고분자 첨가제로 사용하여

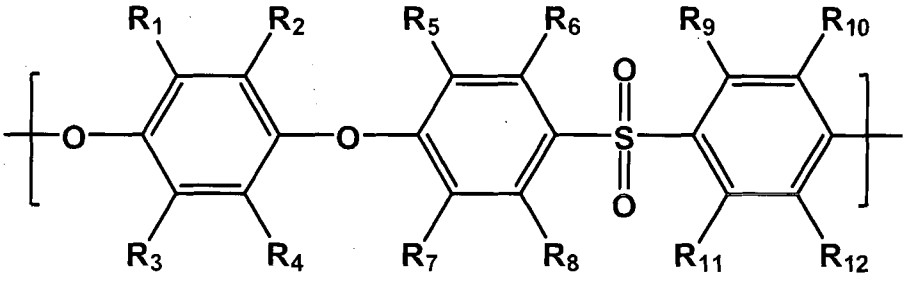
제조한 비교예 1 내지 3 의 고분자막은 높은 접촉각을 나타내어, 실시예에서 제조한 여과막에 비하여 친수성이 낮게 나타내는 것을 확인하였다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

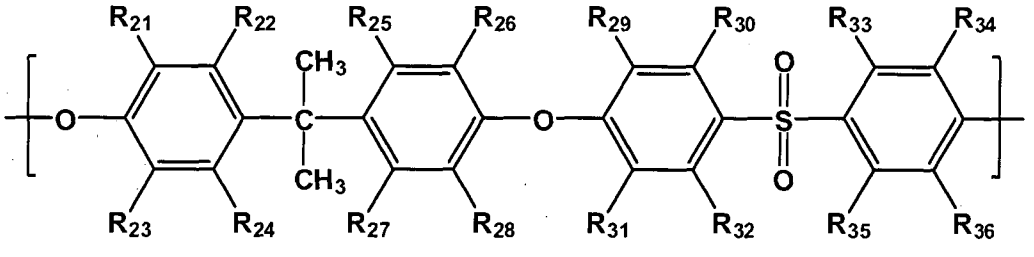
하기 화학식 1 내지 화학식 2 의 반복 단위를 포함하는 폴리설폰계 고분자를 포함하는 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제:

[화학식 1]



상기 화학식 1 에서, R_1 내지 R_{12} 중 적어도 하나는 설폰산 또는 이의 염이고, 나머지는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2 에서, R_{21} 내지 R_{36} 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리설폰계 고분자는 10,000 내지 150,000 의 수평균분자량을 갖는, 고분자 첨가제.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 1 의 반복 단위의 몰수의 비율이 0.5% 내지 95%인, 고분자 첨가제.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 에서, R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 설폰산 또는 이의 염이고, 나머지는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고,

상기 폴리설폰계 고분자 중 화학식 1 의 반복 단위 및 상기 화학식 2 의 반복 단위의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 1 의 반복 단위의 몰수의 비율은 1% 내지 70%인, 고분자 첨가제.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 설폰산의 염은 설폰산($-SO_3H$)의 칼륨염, 나트륨염, 세슘염, 리튬염 또는 탄소수 1 내지 10 의 알킬 아민염인, 고분자 첨가제.

【청구항 6】

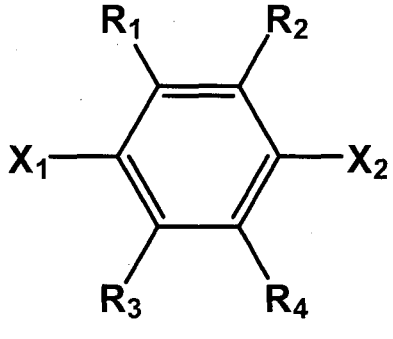
제 1 항에 있어서,

상기 폴리설폰계 고분자는 60℃에서 0.7 dL/g 내지 1.7 dL/g 의 고유 점도를 갖는, 고분자 첨가제.

【청구항 7】

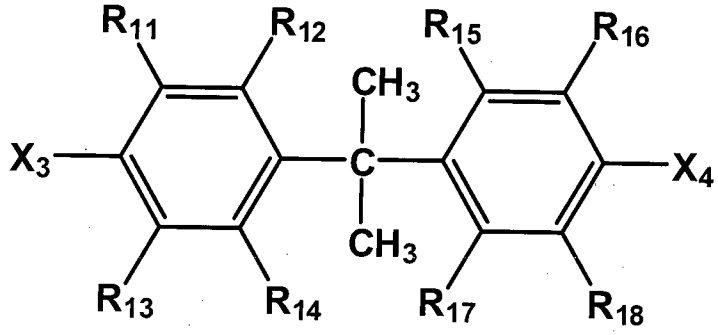
하기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 정밀여과막 또는 한외여과막 제조용 고분자 첨가제의 제조 방법:

[화학식 21]



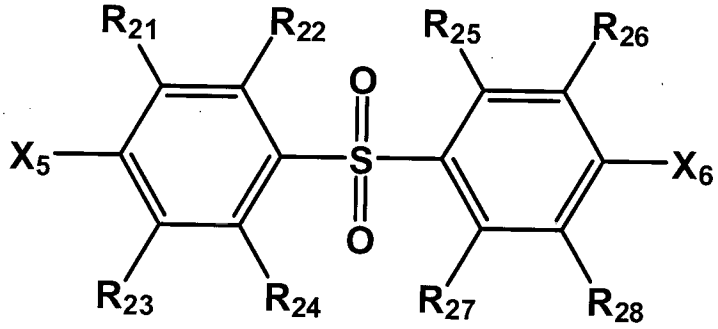
상기 화학식 21 에서, R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 설폰산 또는 이의 염이고, 나머지는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로겐 또는 하이드록시기이며,

[화학식 22]



상기 화학식 22 에서, R_{11} 내지 R_{18} 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 할로겐 또는 하이드록시기이며,

[화학식 23]



상기 화학식 23 에서, R_{21} 내지 R_{28} 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬기이고, X_5 및 X_6 는 각각 독립적으로 할로겐 또는 하이드록시기이다.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 화학식 21 의 화합물 및 상기 화학식 22 의 화합물의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 21 의 화합물의 몰수의 비율이 0.5% 내지 95%인, 고분자 첨가제의 제조 방법.

【청구항 9】

제 7 항에 있어서,

상기 화학식 21 내지 화학식 22 의 화합물의 몰수 총합에 대하여 상기 화학식 23 의 화합물의 몰수의 비율이 80% 내지 150%인, 고분자 첨가제의 제조 방법.

【청구항 10】

제 7 항에 있어서,

상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계는 50 내지 300℃에서 이루어지는 고분자 첨가제의 제조.방법.

【청구항 11】

제 7 항에 있어서,

상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계는 무기 염기 또는 유기 염기의 존재 하에 이루어지는 고분자 첨가제의 제조 방법.

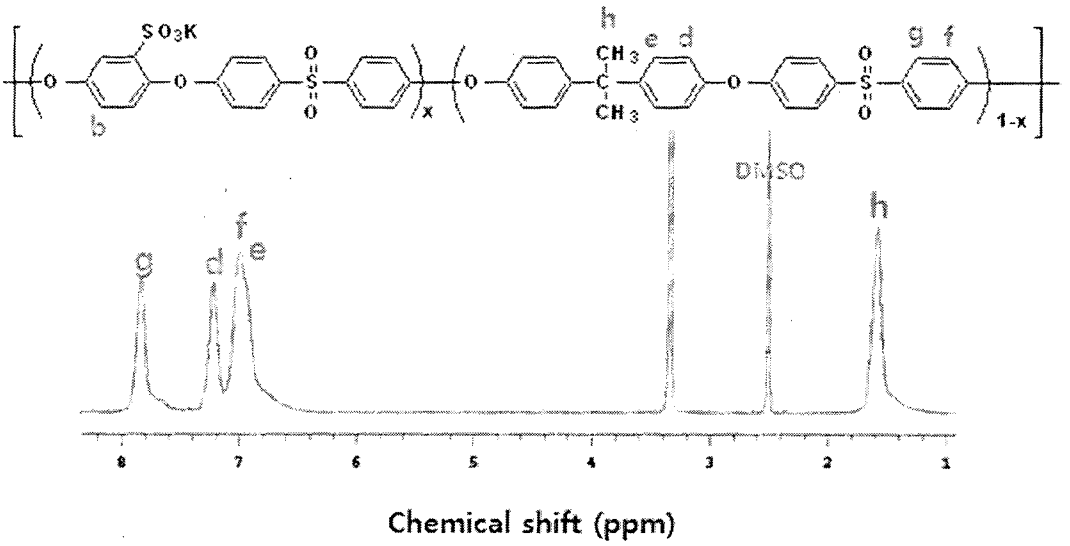
【청구항 12】

제 7 항에 있어서,

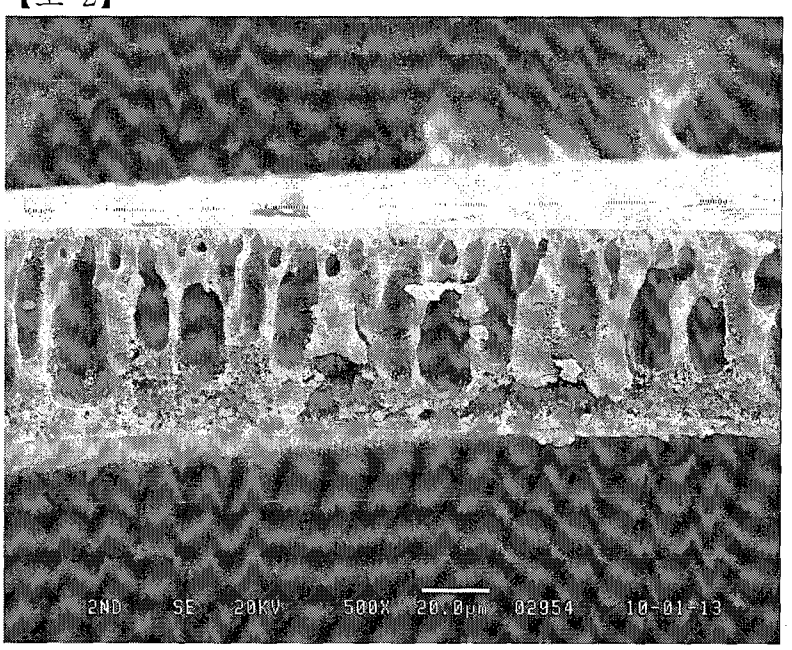
상기 화학식 21 내지 화학식 23 의 화합물을 반응시키는 단계는 비양성자성 극성용매, 양성자성 극성용매 및 공비용매로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 용매의 존재하에 이루어지는 고분자 첨가제의 제조 방법.

【도면】

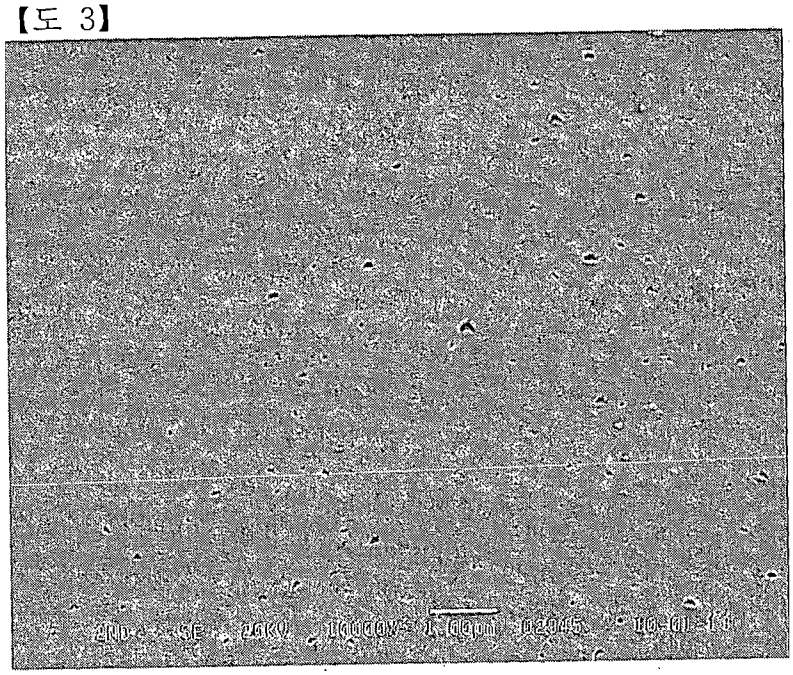
【도 1】


SO3K
b
x
h
e
d
CH3
C
CH3
g
f
1-x
DMSO
h
g
d
f
e
8
7
6
5
4
3
2
1
Chemical shift (ppm)

【도 2】


2ND SE 20KV 500X 20.0μm 02954 10-01-13

【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/011028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 75/23(2006.01)i, C08L 81/06(2006.01)i, B01D 71/68(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)

C08G 75/23; B01D 71/68; C08L 81/06; C08G 65/40; C09D 181/06; C08L 71/10; C08J 5/22; C09D 163/00

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: polysulfone, filtration membrane, reverse osmosis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-232439 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 02 September 2005 See abstract, [0025], [0037], [0038], example 1, claims 1, 4, 11.	1-12
Y	KR 10-1996-0004617 B1 (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CO.) 09 April 1996 See abstract, page 5, example 1, claim 1.	1-12
A	KR 10-2011-0079142 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 07 July 2011 See abstract, the detailed description of the invention, the claims.	1-12
A	KR 10-2010-0095200 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION et al.) 30 August 2010 See abstract, the detailed description of the invention, the claims.	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 FEBRUARY 2015 (04.02.2015)	**06 FEBRUARY 2015 (06.02.2015)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/011028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-232439 A	02/09/2005	CA 2493047 A1	16/07/2005
		US 2005-0159562 A1	21/07/2005
KR 10-1996-0004617 B1	09/04/1996	EP 0489431 A2	10/06/1992
		EP 0489431 A3	02/12/1992
		JP 04-277024 A	02/10/1992
		US 05071448 A	10/12/1991
KR 10-2011-0079142 A	07/07/2011	KR 10-1156942 B	20/06/2012
KR 10-2010-0095200 A	30/08/2010	KR 10-1010387 B	21/01/2011

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2014/011028

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 75/23(2006.01)i, C08L 81/06(2006.01)i, B01D 71/68(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 75/23; B01D 71/68; C08L 81/06; C08G 65/40; C09D 181/06; C08L 71/10; C08J 5/22; C09D 163/00

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: 폴리술폰, 여과막, 역삼투

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2005-232439 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2005.09.02 요약, [0025], [0037], [0038], 실시예1, 청구항 제1항, 제4항, 제11항 참고.	1-12
Y	KR 10-1996-0004617 B1 (Union Carbide Industrial Gases Technology CO.) 1996.04.09 요약, 페이지 5, 실시예1, 청구항 제1항 참고.	1-12
A	KR 10-2011-0079142 A (웅진케미칼 주식회사) 2011.07.07 요약, 발명의 상세한 설명, 특허청구범위 참고.	1-12
A	KR 10-2010-0095200 A (고려대학교 산학협력단 외 1명) 2010.08.30 요약, 발명의 상세한 설명, 특허청구범위 참고.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 02월 04일 (04.02.2015)	2015년 02월 06일 (06.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관
박범용
전화번호 +82-42-481-5598

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/011028

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-232439 A	2005/09/02	CA 2493047 A1	2005/07/16
		US 2005-0159562 A1	2005/07/21
KR 10-1996-0004617 B1	1996/04/09	EP 0489431 A2	1992/06/10
		EP 0489431 A3	1992/12/02
		JP 04-277024 A	1992/10/02
		US 05071448 A	1991/12/10
KR 10-2011-0079142 A	2011/07/07	KR 10-1156942 B	2012/06/20
KR 10-2010-0095200 A	2010/08/30	KR 10-1010387 B	2011/01/21