

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 8월 30일 (30.08.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/155753 A1

(51) 국제특허분류:
B01D 71/06 (2006.01) **C02F 1/44** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002595

(22) 국제출원일: 2017년 3월 9일 (09.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0024776 2017년 2월 24일 (24.02.2017) KR

(71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826
서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).

(72) 발명자: **곽승엽 (KWAK, Seung-Yeop)**; 06544 서울시
서초구 신반포로 270, 114동 702호, Seoul (KR). **변승환 (BYUN, Seung-Hwan)**; 06082 서울시 강남구 영동대로
112길 15, 1803호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L
PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, 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, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

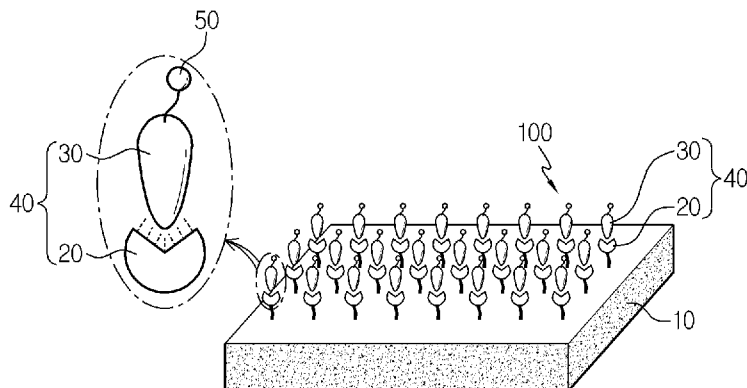
— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: RENEWABLE WATER TREATMENT SEPARATION MEMBRANE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 재생 가능한 수처리 분리막 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a separation membrane, which adsorbs and separates pollutants such as heavy metals in polluted water and, simultaneously, can check the replacement time of the separation membrane by using a change in fluorescence intensity. The separation membrane is reusable and renewable without replacement of the entire separation membrane.

(57) 요약서: 본 발명은 오염수 중 중금속과 같은 오염 물질을 흡착 분리함과 동시에 형광 강도의 변화로 인해 분리막의 교체 시기 확인이 가능한 분리막에 대한 것이다. 상기 분리막은 분리막 전체를 교체하지 않고도 분리막의 재사용이 가능한, 재생 가능한 것이다.



WO 2018/155753 A1

명세서

발명의 명칭: 재생 가능한 수처리 분리막 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 2017년 2월 24일자로 출원된 한국특허출원 제10-2017-0024776호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 재생 가능한 수처리용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분리막 기능 회복을 통해 재사용이 가능한 수처리용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 분리막을 통한 수처리 방식은 기존의 물리, 화학, 생물학적 수처리 방식에 비해 단순하고, 작은 설치공간, 낮은 에너지 소모를 요구함에도 불구하고 우수한 정화능력을 갖는 이점이 있어 그 사용이 점차 증가하고 있는 추세이다.
- [4] 하지만, 분리막을 이용하여 수처리 시, 제거하고자 하는 오염물질들이 분리막 표면이나 내부 기공에 쌓여 분리막의 성능을 저하시키는 분리막 파울링(fouling) 문제가 발생하여 분리막의 수명을 크게 단축시키는 문제가 있다.
- [5] 이에, 분리막 파울링을 유발하는 소수성 오염물질의 부착을 억제하기 위해, 친수성 재료나 오염 물질들을 분해시킬 수 있는 재료들을 분리막 표면에 코팅(coating), 그래프팅(grafting)하여 도입하거나, 이들 재료가 혼합된 도프용액을 이용하여 분리막을 제작하는 시도들이 이루어져 왔다.
- [6] 또한, 한국 특허공개 제10-2012-0048378호는 형광 나노 입자를 분리막에 담지하여 분리막의 오염 정도를 측정하는 내용을 개시하고 있으나, 형광에 의해 단지 교체 시기만을 확인하는 것에 불과하였다.
- [7] 이러한 시도들은 분리막 파울링 속도를 늦춰 분리막의 수명을 연장시킬 수는 있으나, 내파울링 기능성 재료의 처리 한계에 도달하면, 분리막 성능을 회복시키기 위해 분리막 전체의 교체가 불가피한 문제가 있다.
- [8] 또한, 부여하고자 하는 기능성이 분리막에 발현되기 위해서는 각각의 기능별로 적합한 도입 공정의 개발이 필수적이어서, 제조 비용 및 개발 시간이 많이 필요하여, 여전히 기술개발이 요구되고 있는 실정이다.
- [9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로, 오염수 중 중금속과 같은 오염 물질을 흡착 분리함과 동시에 형광 강도의 변화로 인해 분리막의 교체 시기 확인이 가능한 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 분리막의 전체를 교체하지 않고도 분리막의 재사용이 가능한, 재생 가능한 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다. 본 발명의

다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12]

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 분리막 및 상기 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 본 발명의 제1 측면은 상기 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 분리막 기재; 및 분리막 기재의 적어도 일측 표면에 도입된 형광성 유기 나노 입자;를 포함하며, 상기 형광성 유기 나노 입자는 금속 입자와의 배위 결합이 가능하며, 결합에 의해 소광(quenching)되는 것이다.

[13]

본 발명의 제2 측면은, 상기 제1 측면에 있어서, 상기 형광성 유기 나노 입자는 포르피린, 서브프탈로시아닌, 프탈로시아닌, 페닐렌 중 선택된 1종 이상인 거대고리(macrocyclic) 화합물이며, 상기 거대고리 화합물은 적어도 어느 하나의 작용기로 치환된 것이거나, 또는 비치환된 것이다.

[14]

본 발명의 제3 측면은, 상기 제1 측면 또는 제2 측면에 있어서, 상기 분리막 기재는 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체가 도입되어 있고, 상기 형광성 유기 나노 입자는 상기 링커 복합체에 결합된 형태로 분리막 기재에 도입된 것이다.

[15]

본 발명의 제4 측면은, 상기 제3 측면에 있어서, 상기 링커 복합체는 분리막의 적어도 일측 표면에 도입된 다이엔체 유래 작용기, 및 상기 다이엔체 유래 작용기와 커플링된 친다이엔체 유래 작용기를 포함하는 것이거나, 분리막의 적어도 일측 표면에 도입된 친다이엔체 유래 작용기, 및 상기 친다이엔체 유래 작용기와 커플링된 다이엔체 유래 작용기를 포함하는 것이다.

[16]

본 발명의 제5 측면은, 상기 제4 측면에 있어서, 형광성 유기 나노 입자가 링커 복합체에 결합되어 분리막에 도입된 것이며, 여기에서 상기 형광성 유기 나노 입자는 링커 복합체 중 친다이엔체 유래 작용기와 결합된 것이다.

[17]

본 발명의 제6 측면은, 상기 제5 측면에 있어서, 상기 친다이엔체 유래 작용기는 작용기의 일단이 형광성 유기 나노 입자와 결합하고 이의 타단은 말레이미드가 결합되어 있어 말레이미드가 친다이엔체로 작용하여 분리막에 도입된 다이엔체와 결합된 것이다.

[18]

본 발명의 제7 측면은, 상기 제5 측면 또는 제6 측면에 있어서, 상기 다이엔체 유래 작용기는 작용기의 일단이 분리막과 결합하고, 이의 타단은 플란이 결합되어 있어 플란이 다이엔체로 작용하여 친다이엔체와 결합된 것이다.

[19]

본 발명의 제8 측면은, 상기 제1 측면 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리막 기재는 고분자 재료, 무기 재료 및 금속 재료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것이다.

[20]

본 발명의 제9 측면은, 상기 제8 측면에 있어서, 상기 고분자 재료는 폴리테트라플로오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE),

폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리설펜(Polysulfone, PSF), 폴리에테르설펜(Polyethersulfone, PES), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리염화비닐(Polyvinyl chloride, PVC), 셀룰로오스(Cellulose) 및 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것이다.

- [21] 또한 본 발명은 수처리용 분리막의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 제10 측면은 상기 방법에 대한 것으로서, 하기 (S10) 단계 내지 (S30) 단계를 포함한다.
- [22] (S10) 분리막의 적어도 일측 표면에 다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계;
- [23] (S20) 형광성 유기 나노 입자에 친다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계; 및
- [24] (S30) (S10)의 결과물과 (S20)의 결과물을 반응시켜 다이엔체 유래 작용기 및 친다이엔체 유래 작용기를 결합시켜 커플링 시키는 단계.
- [25] 본 발명의 제11 측면은 상기 제10 측면에 있어서, 상기 (S30) 단계는 분리막이 20°C 내지 70°C의 온도 범위에서 가열 처리되어 수행되는 것이다.
- [26] 또한 본 발명은 수처리용 분리막의 재생 방법을 제공한다. 본 발명의 제12 측면은 상기 방법에 대한 것으로서, 하기 (S100) 단계 내지 (S300) 단계를 포함한다.
- [27] (S100) 중금속을 포함하는 오염물질을 포함하는 물(water)을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수처리용 분리막으로 여과하여, 형광성 유기 나노 입자에 오염물질이 부착되는 단계;
- [28] (S200) 상기 오염물질이 부착된 분리막을 가열 처리하여, 상기 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체의 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기의 커플링을 해리시키는 단계; 및
- [29] (S300) 친다이엔체 유래 작용기가 결합된 형광성 유기 나노 입자를 첨가하여 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기를 재결합시키는 단계.
- [30] 본 발명의 제13 측면은, 상기 제12 측면에 있어서, 상기 (S200) 단계는 분리막이 80°C 내지 200°C가 되도록 가열 처리 하는 것이다.
- [31] 본 발명의 제14 측면은, 상기 제12 측면 또는 제13 측면에 있어서, 상기 (S200) 단계는 디엘스 엘더 역반응에 의해 수행되는 것이다.
- [32] 본 발명의 제15 측면은, 상기 제12 측면 내지 제14 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 (S200) 단계의 수행 이전에, (S250) 분리막의 형광의 강도를 측정하여 기설정 강도에 미치지 못하는 경우 분리막 회수를 결정하는 단계를 더 포함한다.
- [33]

발명의 효과

- [34] 본 발명은 분리막에 도입된 형광성 유기 나노 입자에 의해 오염수 중 중금속과 같은 오염 물질의 분리가 가능하며, 이와 동시에 상기 형광성 유기 나노 입자의

소광 효과를 통해 분리막의 교체 시기 확인이 가능하다. 또한, 중금속과 결합된 유기 나노 입자는 간이한 열처리 공정에 의해 제거될 수 있어 분리막의 재생 사용이 가능하다.

[35]

도면의 간단한 설명

[36] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

[37]

[38] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리용 분리막의 개략적인 사시도이다.

[39] 도 2는 프탈로시아닌의 합성 단계별로 FT-IR을 확인하여 나타낸 것이다.

[40] 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른 수처리용 분리막의 제조 방법을 도식화하여 나타낸 것이다.

[41] 도 4는 분리막의 표면에 형광성 유기 나노 입자가 도입하여 분리막의 표면이 개질된 상태를 ATR-IR을 통해 확인할 결과이다.

[42] 도 5는 본 발명의 일 실시양태에 따른 형광성 유기 나노 입자가 도입된 PTFE 소재 분리막의 형광 물성 변화를 나타낸 것이다.

[43] 도 6은 ATR FT-IR 스펙트라를 통해 프탈로시아닌 입자의 부착 및 탈착 과정을 나타낸 것이다.

[44] 도 7은 형광 스펙트라를 통해 프탈로시아닌 입자의 부착과 탈착에 따른 형광 물성을 변화를 확인한 것이다.

[45] 도 8은 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 분리막의 구조 및 상기 분리막을 이용하여 오염물질이 제거되는 기작을 도식화하여 나타낸 것이다.

[46]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[47]

발명의 실시를 위한 형태

[48] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을

이해하여야 한다.

[49]

[50] 본 발명은 수처리용 분리막에 대한 것이다. 상기 수처리용 분리막은 예를 들어 한외여과 및 정밀여과 중 하나 이상의 분야에 적용될 수 있다. 본 발명에 있어서 상기 수처리용 분리막은 적어도 일측 표면에 형광성 유기 나노 입자가 도입되어 있는 것이다. 또한, 상기 형광성 유기 나노 입자는 금속 입자와 배위 결합이 가능한 것이며, 금속 입자와의 결합에 의해 형광의 강도가 약화되거나 형광이 소거되는 소광(quenching) 특성이 있는 것이다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 형광성 유기 나노 입자는 분리막에 도입된 링커 복합체와 결합된 형태로 분리막에 도입된 것일 수 있다.

[51]

[52] 다음으로 본 발명의 구체적인 다양한 실시양태에 대해 첨부된 도면을 참조하여 설명한다.

[53]

[54] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수처리용 분리막의 개략적인 사시도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재생 가능한 수처리용 분리막(100)은 분리막 기재(10) 및 상기 분리막에 도입된 형광성 유기 나노 입자(50)를 포함하며, 상기 형광성 유기 나노 입자는 링커 복합체(40)에 연결된 상태로 분리막에 도입된 것이다. 또한, 상기 링커 복합체(40)는 다이엔체 유래 작용기(20) 및 상기 다이엔체 유래 작용기(20)와 커플링된 친다이엔체 유래 작용기(30)를 포함하는 것으로서, 상기 다이엔체 유래 작용기(20)은 상기 분리막 기재(10)의 적어도 일 표면에 도입된 것이며, 상기 친다이엔체 유래 작용기(30)는 형광성 상기 유기 나노 입자(50)와 결합되어 있다.

[55]

[56] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재는 당해 기술분야에서 적용되는 물질은 제한없이 적용할 있다. 이의 비제한적인 예로 고분자 재료, 무기 재료 및 금속 재료 중 어느 하나 또는 이 중 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 재료는 폴리테트라플로오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 폴리에테르설폰 (Polyethersulfone, PES), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리염화비닐(Polyvinyl chloride, PVC), 셀룰로오스(Cellulose) 및 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 이 중 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 고분자 재료는 바람직하게는 폴리테트라플로오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리설폰(Polysulfone,

PSF), 폴리에테르설향(Polyethersulfone, PES) 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[57] 또한, 분리막 기재로 사용할 수 있는 무기 재료는 알루미늄 산화물 (Alumina), 규산화물(silica), 티타늄산화물(Titania) 중 적어도 어느 하나이거나, 이들을 혼합하여 사용할 수 있고, 분리막 기재로 사용할 수 있는 금속물질은 스테인리스 스틸(Stainless steel), 팔라듐 합금(Palladium alloy) 중 적어도 어느 하나이거나, 이들을 혼합하여 사용할 수 있다.

[58]

[59] 아울러, 분리막 기재는 전술한 물질을 사용하거나, 표면을 OH, -NH₂, -CN, -CO-, -COOH, 및 -CONH-로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로 개질하여 사용할 수 있다.

[60] 본 발명에 있어서, 상기 형광성 유기 나노 입자는 포르피린, 서브프탈로시아닌, 프탈로시아닌, 퍼닐렌 중 선택된 1종 이상인 거대고리(macrocyclic) 화합물인 것이다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 거대 고리 화합물은 적어도 어느 하나의 작용기로 치환된 것이거나, 또는 비치환 된 것일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 거대고리 화합물은 아미노프탈로나이트릴의 4량체 형태인 나이트로프탈로시아닌일 수 있다.

[61]

[62] 이러한 형광성 유기 나노 입자는 분자 구조의 코어 부분에 금속 및/또는 금속 이온과 배위결합을 할 수 있는 형태이다. 또한, 형광을 발광하는 특성을 나타내며, 이러한 형광 발광 특성은 금속 및/또는 금속 이온과의 결합에 의해 소거된다. 따라서 이러한 형광성 유기 나노 입자의 도입으로 오염물질인 중금속 이온을 제거함과 동시에 분리막의 광학적 특성 변화를 포착하여 분리막의 교체 시기를 확인하는데 유용하다.

[63]

[64] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 금속 또는 금속 이온은 중금속 또는 이들의 이온일 수 있다. 상기 중금속은 비중이 약 4.0 이상, 또는 5.0 이상인 금속인 것이다. 이러한 중금속의 비제한적인 예로는 알루미늄(Al), 비소(As), 바륨(Ba), 우라늄(U), 비스무스(Bi), 티타늄(Ti), 세슘(Cs), 안티몬(Sb), 코발트(Co), 베릴륨(Be), 망간(Mn), 크롬(Cr), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 주석(Sn), 수은(Hg), 납(Pb) 등을 들 수 있다.

[65]

[66] 본 발명에 있어서, 이러한 형광성 유기 나노 입자는 링커를 통해 분리막에 도입될 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 본 발명의 상기 링커는 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체의 형태일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 분리막은 분리막 기재는 일면 또는 양면에 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체가 구비되어 있으며, 형광성 유기 나노 입자가 상기 링커 복합체에 결합된 형태로 분리막에 도입된 것이다.

[67]

[68] 본 발명에 적용할 수 있는 다이엔체는 이중결합-단일결합-이중결합 순으로 이루어진 구조를 갖는 물질로, s-시스형 다이엔 형태를 갖는 물질은 제한없이 사용할 수 있으며, 비제한적인 예로는 부타다이엔(Butadiene), 사이클로펜타다이엔 (Cyclopentadiene), 피롤(Pyrrole), 퓨란(Furan) 중 어느 하나이거나, 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 다이엔체는 퓨란(Furan)일 수 있다.

[69]

[70] 또한, 친다이엔체는 다이엔체와 커플링 결합하여, 고리를 형성할 수 있는 물질로, 본 발명에 적용할 수 있는 친다이엔체는 이중결합 혹은 삼중결합을 포함하는 물질은 제한없이 사용할 수 있으며, 비제한적인 예로는 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile), 퀴논(Quinone), 말레산무수물(Maleic anhydride) 말레이미드(Maleimide) 중 선택된 1종 이상인 것이다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 친다이엔체는 말레이미드(Maleimide)일 수 있다.

[71]

[72] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체는 다이엔체 및 친다이엔체의 디엘스-엘더 반응(Diels-Alder reaction)의 결과물인 것으로서, 결합 및 해리가 가능한 가역적 공유결합 형태일 수 있다.

[73] 상기 디엘스-엘더 반응(Diels-Alder reaction)은 열역학적으로 평형상태에 있는 계의 온도, 압력, 물질의 농도 등을 변경하여, 정·역반응을 조절할 수 있는 반응인 것이다.

[74]

[75] 디엘스-엘더 반응(Diels-Alder reaction)은 콘쥬게이티드(conjugated) 다이엔과 친다이엔의 유기화학반응으로, 콘쥬게이티드(conjugated)다이엔과 친다이엔의 혼합물에 열(heat)등의 에너지를 가해주면 정반응이 진행되어, 고리 모양의 사이클로헥세인이 형성된다. 또한 이의 역반응은 고리 모양의 사이클로헥세인이 해리되어 콘쥬게이티드(conjugated) 다이엔체와 친다이엔체의 혼합물로 분해된다.

[76]

[77] 본 발명은 전술한 디엘스-엘더 반응(Diels-Alder reaction)으로 형성된 다이엔체-친다이엔 링커 복합체에 의해 형광성 유기 나노 입자가 수처리용 분리막 표면에 도입됨으로써 파울링에 의해 성능이 저하된 분리막을 재생 사용할 수 있다.

[78]

[79] 보다 상세하게는, 오염물질이 부착된 수처리용 분리막 표면을 고온으로 가열하면 디엘스-엘더 역반응(retro Diels-Alder reaction)이 진행되면서, 다이엔체-친다이엔의 결합이 해리된다. 이러한 결합 해리를 통해 오염물질을 쉽게 제거할 수 있으며, 다시 적절한 온도에서 순수한 다이엔체-친다이엔체를

결합시켜 링커 복합체를 형성함으로써 분리막의 기능성을 회복시킬 수 있다.

[80]

[81] 본 발명에 적용할 수 있는 상기 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체는 분리막 기재의 일면 또는 양면에 도입된 다이엔체 유래 작용기와 상기 다이엔체 유래 작용기와 커플링된 친다이엔체 유래 작용기를 포함할 수 있다. 이때 상기 형광성 유기 나노 입자는 친다이엔체 유래 작용기와 결합되어 분리막에 도입된다.

[82]

[83] 또한, 다른 일 실시예에 따르면, 상기 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체는 분리막의 일면 또는 양면에 도입된 친다이엔체 유래 작용기와 상기 친다이엔체 유래 작용기와 커플링된 다이엔체 유래 작용기를 포함할 수 있다. 이때 상기 형광성 유기 나노 입자는 다이엔체 유래 작용기와 결합되어 분리막에 도입된다.

[84]

[85] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재에 도입된 다이엔체 유래 작용기 또는 상기 분리막 기재에 도입된 친다이엔체 유래 작용기는 각각 독립적으로 분리막 기재 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부이거나, 바람직하게는 1 내지 10 중량부일 수 있다.

[86]

[87] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 친다이엔체 유래 작용기는 작용기의 일단이 형광성 유기 나노 입자와 결합하고 이의 타단은 말레이미드가 결합되어 있는 것일 수 있다. 이때 말레이미드가 친다이엔체로 작용하여 분리막에 도입된 다이엔체, 예를 들어 푸란과 결합된 링커 복합체를 형성할 수 있다.

[88]

[89] 다음으로 수처리용 분리막 제조방법 및 수처리용 분리막의 재생방법에 대해 설명한다. 다음 설명하는 내용 중 전술한 수처리용 분리막과 동일한 구성에 있어서, 설명의 반복이 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 수 있으나, 동일하게 적용할 수 있음은 물론이다.

[90]

[91] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 재생 가능한 수처리용 분리막의 제조방법은 하기 (S10) 내지 (S30)의 단계를 포함한다:

[92] (S10) 분리막의 적어도 일측 표면에 다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계;

[93] (S20) 형광성 유기 나노 입자에 친다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계; 및

[94] (S30) (S10)의 결과물과 (S20)의 결과물을 반응시켜 다이엔체 유래 작용기 및 친다이엔체 유래 작용기를 결합시켜 링커 복합체를 통해 형광성 유기 나노 입자가 분리막에 도입되는 단계.

[95]

[96] 상기 (S20)에서 형광성 유기 나노 입자에 친다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계는 형광성 유기 나노 입자와 친다이엔체 유래 작용기가 직접 결합할 수

있다. 또는 친다이엔에 유래 작용기나 형광성 유기 나노 입자 중 적어도 어느 하나의 말단에 두 성분의 결합이 가능하도록 하는 치환기를 도입하고 이러한 치환기를 통해 두 성분이 결합하도록 할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 치환기는, 예를 들어 아민기, 알콜기, 카르복실기, 싸이올기 등을 포함할 수 있다. 예를 들어 형광성 유기 나노 입자의 말단에 아민기를 포함하는 치환기를 도입하여 아민기가 친다이엔체 유래 작용기와 결합하도록 할 수 있다. 치환기 도입에 의한 결합은 전술한 내용에 한정되는 것은 아니며 본 발명의 형광성 유기 나노 입자와 친다이엔체 유래 작용기의 결합이 가능한 치환기이면 어느 것이나 사용할 수 있음은 자명하다.

[97]

[98] 이때, (S30)의 링커 복합체는 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기의 디엘스-엘더 반응(Diels-Alder reaction)에 의해 형성될 수 있으며, 이때 상기 반응은 20°C 내지 70 °C, 또는 40 내지 60 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[99]

[100] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 분리막에 친다이엔체를 도입하고, 형광성 나노 유기 입자와 다이엔체를 결합시킨 후 다이엔체와 친다이엔체를 복합화하여 링커 복합체를 형성하는 방법으로 형광성 나노 유기 입자가 분리막에 도입되는 순서로 분리막을 제조하는 것도 가능하다.

[101]

[102] 또한, 본 발명의 다른 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 수처리용 분리막 제조 방법은 분리막의 적어도 일 표면에 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체를 도입한 이후에 형광성 유기 입자를 친다이엔체 또는 다이엔체와 결합시키는 방법으로 수행되는 것도 가능하다.

[103]

[104] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수처리용 분리막의 재생 방법을 제공한다. 상기 재생 방법은 하기 (S100) 내지 (S300)의 단계를 포함할 수 있다.

[105] (S100) 형광성 유기 나노 입자에 오염물질이 부착된 분리막을 준비하는 단계;

[106] (S200) 상기 오염물질이 부착된 분리막을 가열 처리하여, 링커 복합체의 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기의 커플링을 해리시키는 단계; 및

[107] (S300) 친다이엔체 유래 작용기가 결합된 형광성 유기 나노 입자를 첨가하고 링커 복합체를 형성하는 단계.

[108] 상기 방법은 링커 복합체 중 다이엔체 유래 작용기가 분리막에 결합되어 있고 형광성 유기 나노 입자가 친다이엔체 유래 작용기에 결합되어 있는 구현예를 가정한 것이다. 또한, 상기 (S200)단계를 수행함으로써 형광성 유기 나노 입자가 결합된 친다이엔체가 분리막으로부터 제거되며 이때 오염물질이 형광성 유기 나노 입자에 부착되어 있어 (S200)에 의해 오염물질이 함께 제거되는 효과가

있다. 한편, (S300) 단계에서 첨가되는 친다이엔체 유래 작용기는 형광성 유기 나노 입자가 부착된 것이며, 이때 형광성 유기 나노 입자는 오염물질이 부착되지 않은 것으로서 형광특성이 유지되는 상태인 것이다. 한편, 상기 형광성 유기 나노 입자는 (S200) 단계 수행 후 회수되어 오염물질을 제거한 후 재생된 것을 사용할 수 있다.

[109]

[110] 만일, 링커 복합체 중 친다이엔체 유래 작용기가 분리막에 결합되어 있고 형광성 유기 나노 입자가 다이엔체 유래 작용기에 결합되어 있는 분리막을 재생시키는 경우에는 (S200)단계 수행후 친다이엔체 유래 작용기가 분리막에 결합되고 다이엔체 유래 작용기가 회수되므로 (S300) 단계에서 다이엔체 유래 작용기가 결합된 형광성 유기 나노 입자를 첨가하여 링커 복합체를 재현할 수 있다.

[111]

[112] 상기 수처리한 분리막을 가열 처리하여, 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체의 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기의 커플링을 해리시켜 오염물질을 제거하는 단계에서 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체의 결합을 끊을 수 있는 반응은 다양하게 적용될 수 있으나, 바람직하게는 디엘스-엘더 역반응(retro Diels-Alder reaction)일 수 있다. 이때, 가열 처리하는 온도는 80 내지 200 °C이고, 바람직하게는 100 내지 150 °C이며, 상기 온도 범위 밖에서는 디엘스-엘더 역반응(retro Diels-Alder reaction)이 진행되지 않기 때문이다.

[113]

[114] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 실시예를 들어 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가지는 자에게 본 발명을 보다 완전하기 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[115]

[116] [실시예 1]

[117] 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재 표면에 푸란 작용기를 도입시키기 위해 먼저 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재를 히드라진(hydrazine) 증기에 노출 시킨 후 264nm의 자외선을 100W의 출력으로 48시간 동안 조사하여 아민기로 개질된 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재를 얻었다. 이후, Furfuryl glycidyl ether 용액에 아민기로 개질된 폴리테트라 플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재를 함침시킨 후 60 °C에서 반응시켜 최종적으로, 푸란 작용기로 표면 개질된 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재를 제조하였다.

[118]

- [119] 이때, XPS 표면 산소 원자 비율 분석을 통하여 아민기로 개질된 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재 100 중량부에 대하여 2 내지 20 중량부의 퓨란 작용기가 도입되었음을 확인하였다.
- [120] 한편, 도 4는 분리막의 표면 개질 여부를 ATR FT-IR을 통해 확인한 결과를 나타낸 것이다. 도 4의 초록색 그래프는 퓨란 작용기가 도입된 분리막의 FT-IR 결과로 퓨란의 탄소 이중결합 강도가 나타나는 것이 확인되었다.
- [121]
- [122] 다음으로 나이트로기를 포함하는 4-아미노 프탈로나이트릴(4-aminophthalonitrile)을 전구체로 사용하여 말레이미드기가 결합된 프탈로시아닌을 준비하였다.
4-아미노프탈로나이트릴(4-aminophthalonitrile)을 프로판올(propanol)에 용해시킨 후 케톡사임(ketoxime)을 투입하여 4량체 형태의 나이트로 프탈로시아닌을 제조하였다. 다음으로 상기 준비된 4량체 형태의 나이트로프탈로시아닌을 질소 분위기에서 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide)에 용해시킨 후 소듐설파이드 수화물(sodium sulfide hydrate)을 투입하여 프탈로시아닌의 말단을 아민기로 개질한다. 그 다음으로 준비된 아미노프탈로시아닌을 트라이에틸아민(triethylamine) 과 함께 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에 용해시킨 후 말레이미드 유도체를 투입하여 공유 결합시켜 최종적으로 말레이미드 치환기를 갖는 프탈로시아닌(Pc-Maleimide)을 수득하였다.
- [123]
- [124] 도 2는 프탈로시아닌 합성 단계별로 FT-IR 을 통해 확인한 결과이다. 이를 통해 4-나이트로프탈로나이트릴에 아미노기를 도입하고 말레이미드와 결합시켜 말레이미드 치환기가 도입된 프탈로시아닌이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [125]
- [126] 프탈로시아닌-말레이미드(Pc-Maleimide)를 5% 농도로 톨루엔 유기 용매에 녹였다. 이 용액에 퓨란기로 개질된 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재를 함침시킨 후 약 60°C에서 퓨란과 말레이미드간의 Diels-Alder 반응을 통해 프탈로시아닌을 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE)에 도입시켜 프탈로시아닌-PTFE (프탈로시아닌-PTFE) 분리막을 제조하였다.
- [127]
- [128] 이때, 제조된 프탈로시아닌-PTFE (프탈로시아닌-PTFE) 분리막은 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE) 분리막 기재 100 중량부 기준으로 1 내지 10 중량부의 Pc-Maleimide 를 함유하고 있었다.
- [129]
- [130] 도 3은 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 분리막의 제조 방법을 도식화하여 나타낸 것이다.
- [131]
- [132] [성능 평가]

[133] 분리막의 형광 물성 변화 평가실험

[134] 실시예 1에서 제조된 분리막을 이용하여 중금속 제거능 및 형광 물성 변화를 확인하였다. 크롬 6가 이온 및 철 3가 이온을 0.001 내지 0.01 중량부 포함하고있는 중금속 수용액을 준비한 후 프탈로시아닌-PTFE 분리막에 30분간 투과시키면서 분리막 표면의 형광 물성 변화를 300-800 nm 영역대에서 관찰하였다.

[135]

[136] 도 5는 실시예 1에서 제조된 분리막의 형광 물성 변화를 확인하여 나타낸 그래프이다. 도 5에서 (a)와 (b)는 Cr(VI), (c)와 (d)는 Fe(III)에 대한 형광 소거능을 확인한 것이다. 이에 따르면 350-500 nm의 B-band 영역대와 700-800 nm의 Q-band 영역대에서 각각 나타나는 형광 물성이 중금속 이온 함유 원수의 분리막 투과 시간에 따라 소거되는 것이 확인되었다.

[137]

[138] 분리막의 재생 능력 평가

[139] 실시예 1에 의해 제조된 분리막을 톨루엔 용매에 함침시킨 후 150°C에서 디엘스-엘더 역반응을 진행하여 분리막 표면에 부착된 프탈로시아닌을 제거하였다. 프탈로시아닌이 탈착된 PTFE 분리막에 다시 프탈로시아닌을 도입시키기 위해 실시예 1과 동일한 방법으로 Diels-Alder 반응을 진행하여 프탈로시아닌이 표면 결합된 분리막을 제조하였다. 프탈로시아닌의 PTFE 분리막 표면 부착 및 탈착 반응을 3회 반복 실시하여 재현성을 확인하였다.

[140]

[141] 도 6는 실시예 1에 의해 제조된 분리막의 프탈로시아닌의 부착 및 탈착 과정을 나타내는 FT-IR 스펙트라 결과이다. 이에 따르면 프탈로시아닌의 도입 및 제거에 따라 색상으로 표시된 부분의 강도가 변화되고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 해당 부분에서 프탈로시아닌의 C=O, N-H, C-N IR 밴드들이 관찰되며, 이들 IR 밴드들은 retro Diels-Alder 반응 시 대부분 사라지는 것을 보여준다.

[142] 또한, 도 7은 형광 스펙트라를 확인하여 나타낸 결과이다. 이에 따르면 프탈로시아닌의 부착과 탈착에 따른 형광 물성의 변화를 확인할 수 있다. 형광 물성은 Pc 도입시 확인되나 retro Diels-Alder 반응 이후에는 형광이 소멸되어 확인되지 않는다.

[143]

[144] [부호의 설명]

- [145] 10 : 분리막 기재
- [146] 20 : 다이엔체 유래 작용기
- [147] 30 : 친다이엔체 유래 작용기
- [148] 40 : 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체
- [149] 50 : 형광성 나노 유기 입자
- [150] 100 : 재생 가능한 수처리용 분리막

청구범위

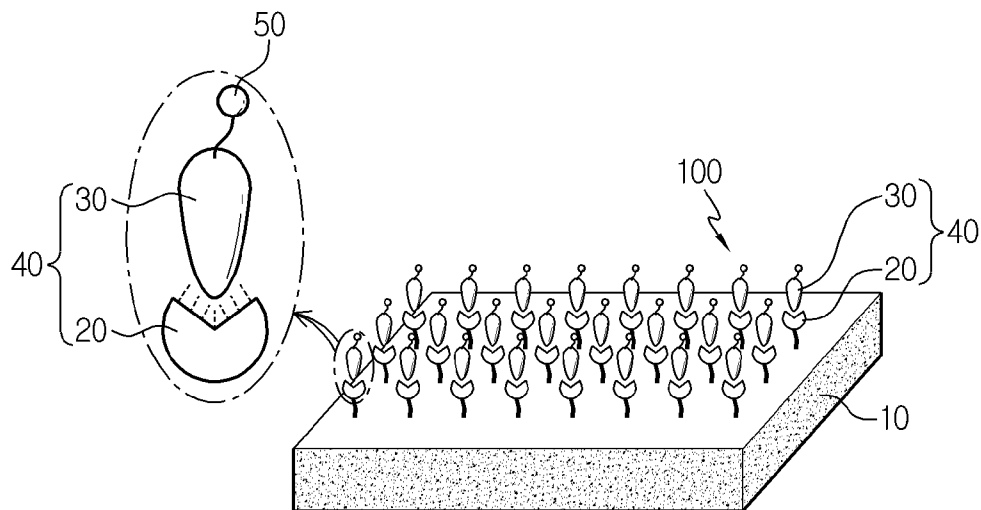
- [청구항 1] 분리막 기재; 및
분리막 기재의 적어도 일측 표면에 도입된 형광성 유기 나노 입자;를
포함하며,
상기 형광성 유기 나노 입자는 금속 입자와의 배위 결합이 가능하며,
결합에 의해 소광(quenching)되는 것을 특징으로 하는 것인, 재생 가능한
수처리용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 형광성 유기 나노 입자는 포르피린, 서브프탈로시아닌,
프탈로시아닌, 페닐렌 중 선택된 1종 이상인 거대고리(macrocyclic)
화합물이며, 상기 거대고리 화합물은 적어도 어느 하나의 작용기로
치환된 것이거나, 또는 비치환된 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분리막 기재는 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체가 도입되어 있고,
상기
형광성 유기 나노 입자는 상기 링커 복합체에 결합된 형태로 분리막
기재에 도입된 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 링커 복합체는 분리막의 적어도 일측 표면에 도입된 다이엔체 유래
작용기, 및 상기 다이엔체 유래 작용기와 커플링된 친다이엔체 유래
작용기를 포함하는 것이거나, 분리막의 적어도 일측 표면에 도입된
친다이엔체 유래 작용기, 및 상기 친다이엔체 유래 작용기와 커플링된
다이엔체 유래 작용기를 포함하는 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
형광성 유기 나노 입자가 링커 복합체에 결합되어 분리막에 도입된
것이며, 여기에서 상기 형광성 유기 나노 입자는 링커 복합체 중
친다이엔체 유래 작용기와 결합된 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 친다이엔체 유래 작용기는 작용기의 일단이 형광성 유기 나노
입자와 결합하고 이의 타단은 말레이미드가 결합되어 있어 말레이미드가
친다이엔체로 작용하여 분리막에 도입된 다이엔체와 결합된 것을
특징으로 하는 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 다이엔체 유래 작용기는 작용기의 일단이 분리막과 결합하고, 이의
타단은 플란이 결합되어 있어 플란이 다이엔체로 작용하여 친다이엔체와
결합된 것을 특징으로 하는 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 분리막 기재는 고분자 재료, 무기 재료 및 금속 재료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 수처리용 분리막.

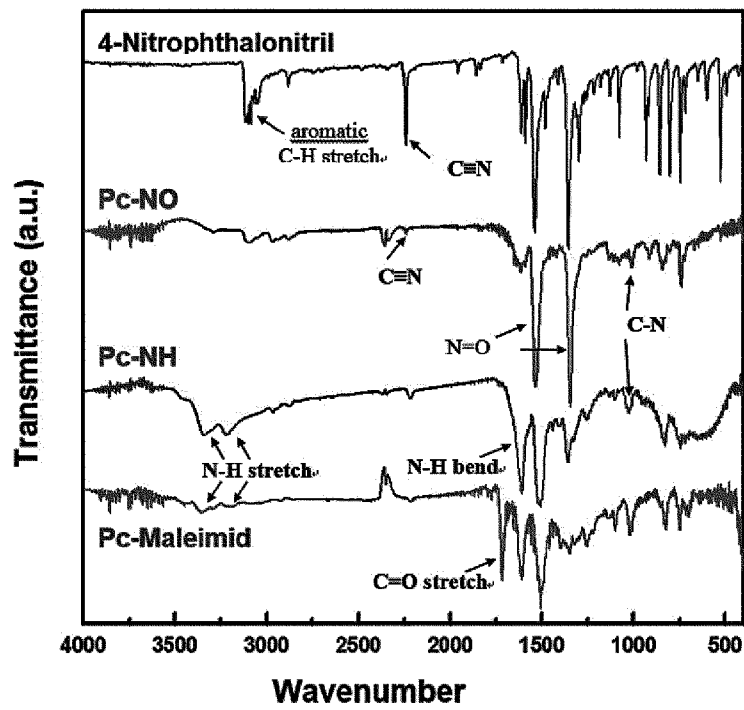
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 고분자 재료는 폴리테트라플로오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리설향 (Polysulfone, PSF), 폴리에테르설향(Polyethersulfone, PES), 폴리아크릴로니트릴 (Polyacrylonitrile, PAN), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리염화비닐(Polyvinyl chloride, PVC), 셀룰로오스(Cellulose) 및 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 수처리용 분리막.
- [청구항 10] 하기 (S10) 단계 내지 (S30) 단계를 포함하는 수처리용 분리막의 제조 방법:
 (S10) 분리막의 적어도 일측 표면에 다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계;
 (S20) 형광성 유기 나노 입자에 친다이엔체 유래 작용기를 도입하는 단계; 및
 (S30) (S10)의 결과물과 (S20)의 결과물을 반응시켜 다이엔체 유래 작용기 및 친다이엔체 유래 작용기를 결합시켜 커플링 시키는 단계.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
 상기 (S30) 단계는 분리막이 20°C 내지 70°C의 온도 범위에서 가열 처리되어 수행되는 것인 수처리용 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] (S100) 중금속을 포함하는 오염물질을 포함하는 물(water)을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수처리용 분리막으로 여과하여, 형광성 유기 나노 입자에 오염물질이 부착되는 단계;
 (S200) 상기 오염물질이 부착된 분리막을 가열 처리하여, 상기 다이엔체-친다이엔체 링커 복합체의 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기의 커플링을 해리시키는 단계; 및
 (S300) 친다이엔체 유래 작용기가 결합된 형광성 유기 나노 입자를 첨가하여 다이엔체 유래 작용기와 친다이엔체 유래 작용기를 재결합시키는 단계;를 포함하는 수처리용 분리막의 재생방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
 상기 (S200)는 분리막이 80°C 내지 200°C가 되도록 가열 처리 하는 것인, 수처리용 분리막의 재생 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
 상기 (S200) 단계는 디엘스 엘더 역반응으로 이루어지는 것인 수처리용

- 분리막의 재생 방법.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 (S200) 단계의 수행 이전에, (S250) 분리막의 형광의 강도를
측정하여 기설정 강도에 미치지 못하는 경우 분리막 회수를 결정하는
단계를 더 포함하는 것인, 수처리용 분리막의 재생 방법.

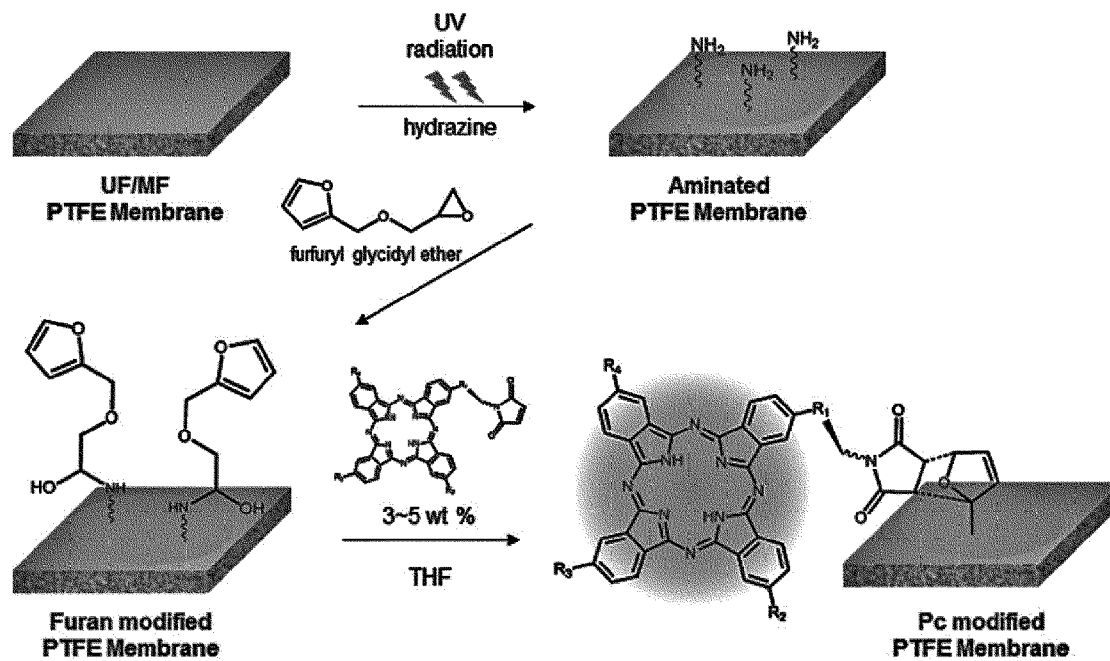
[도1]



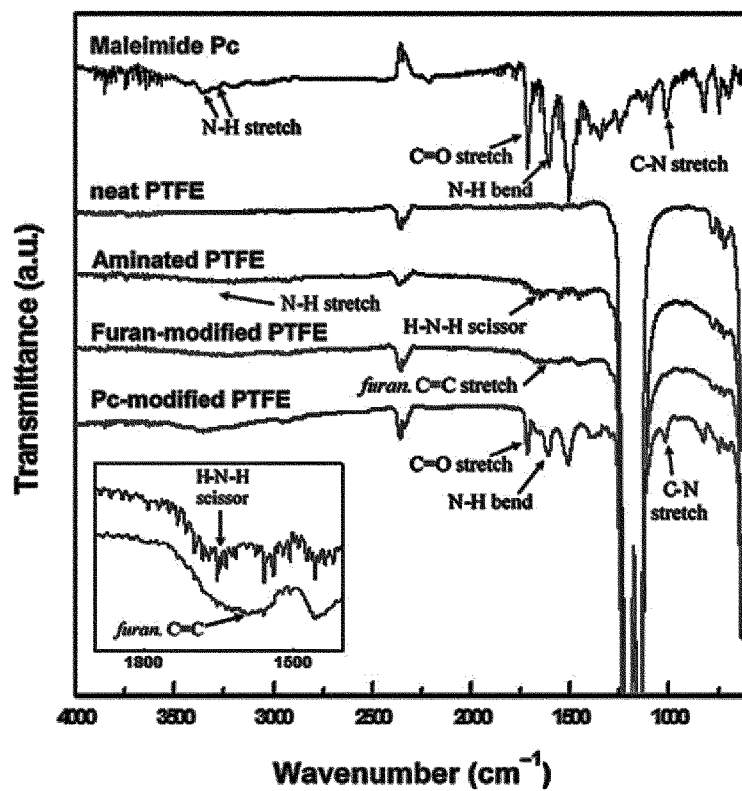
[도2]



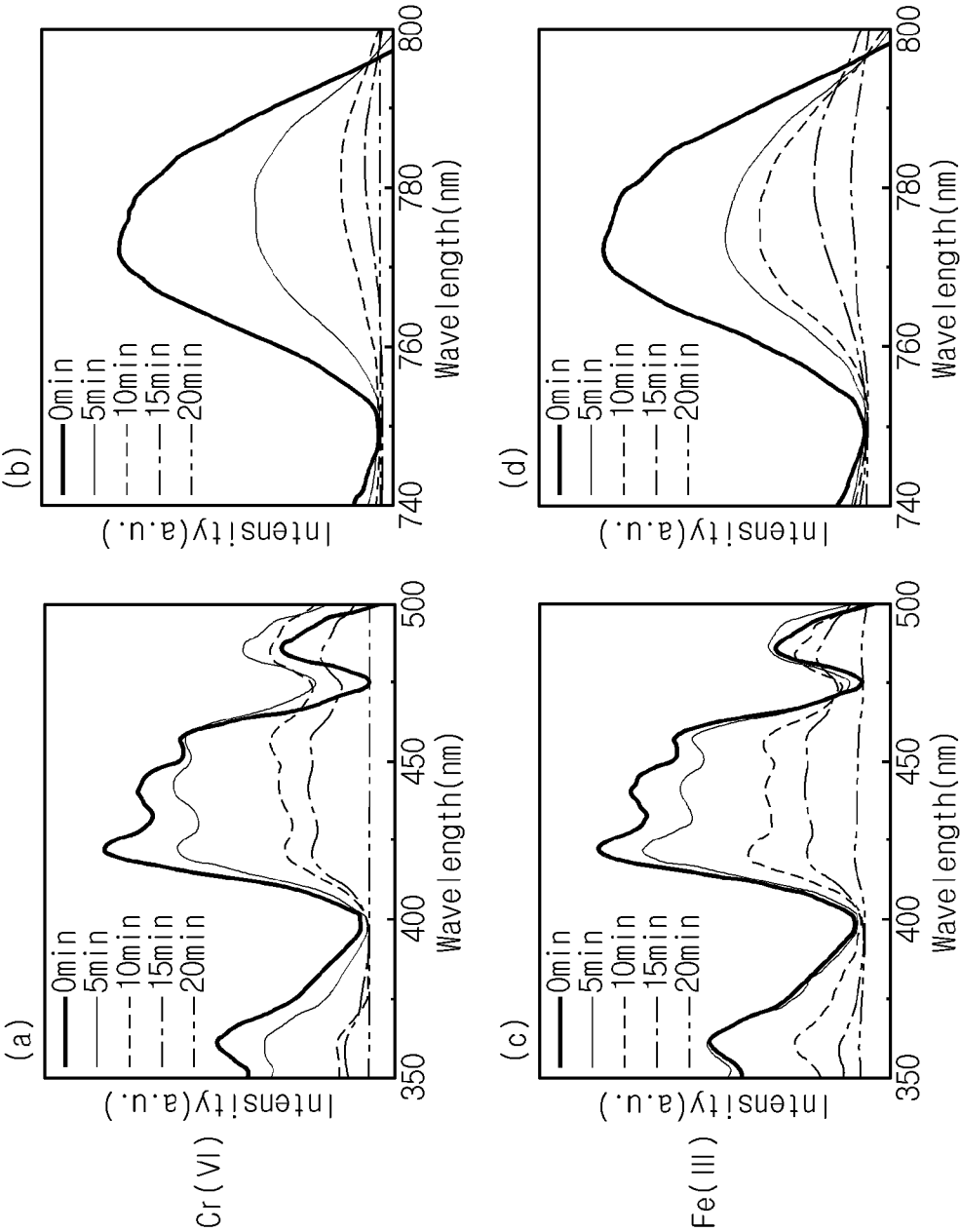
[도3]



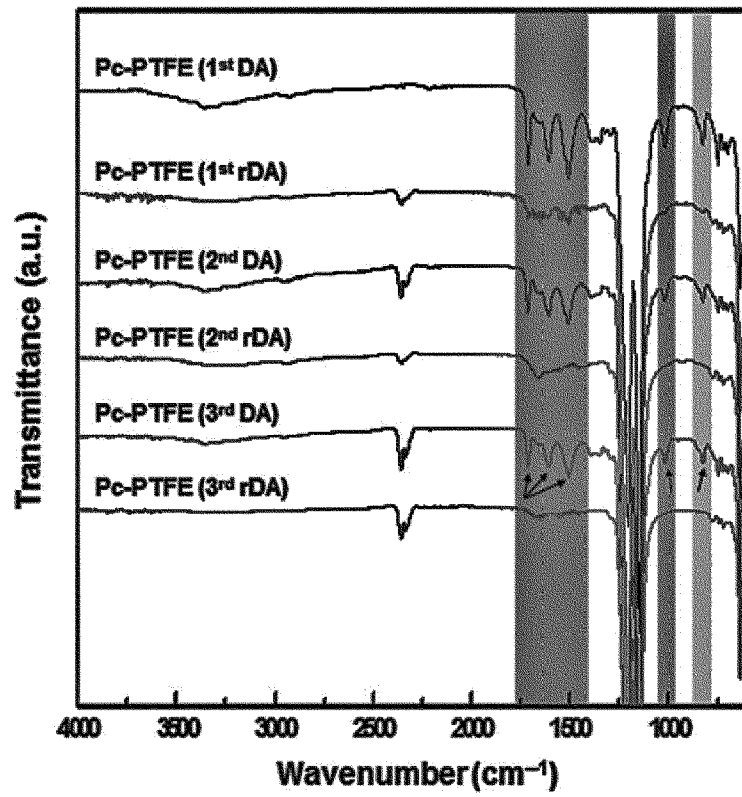
[도4]



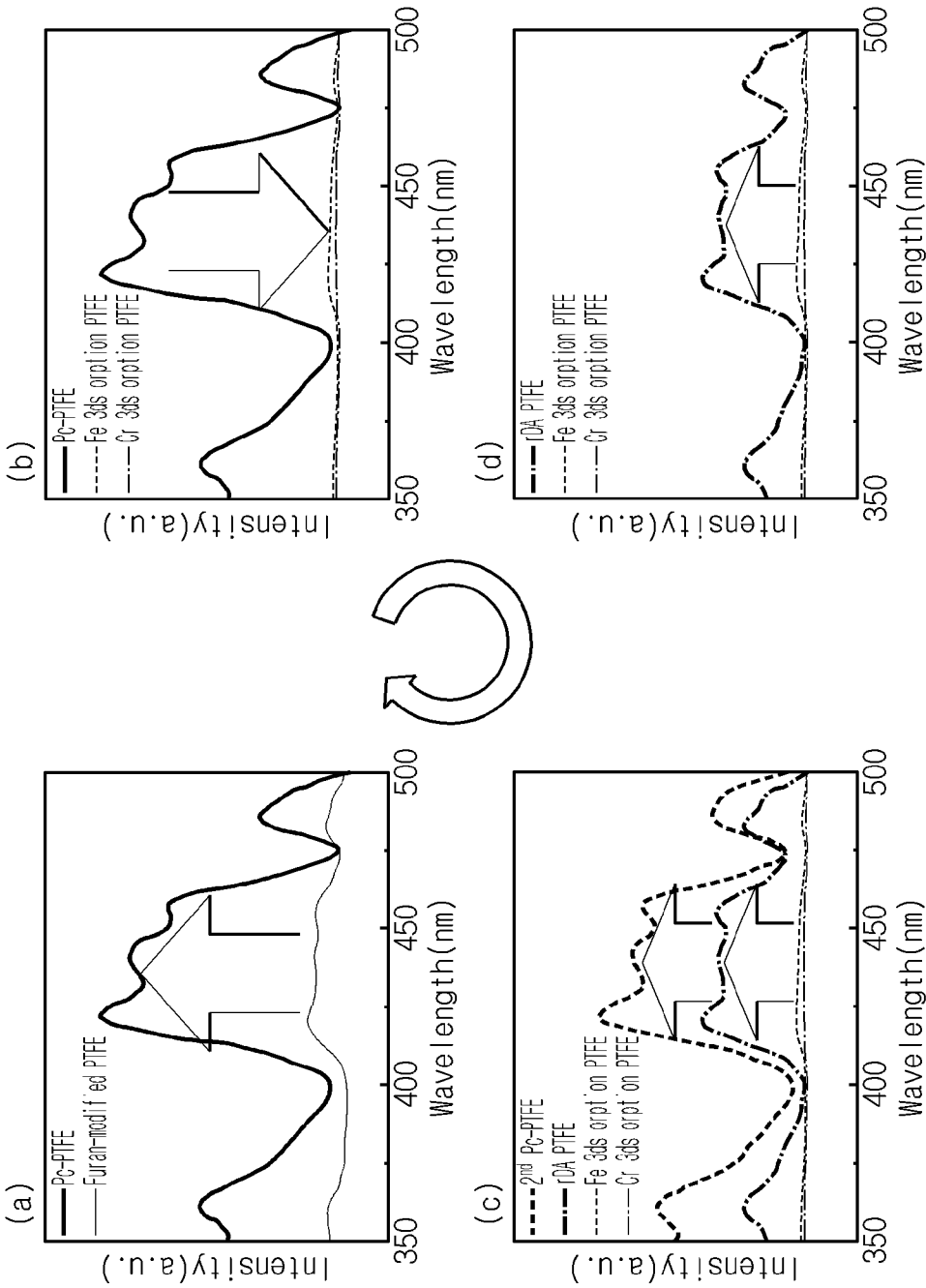
[도5]



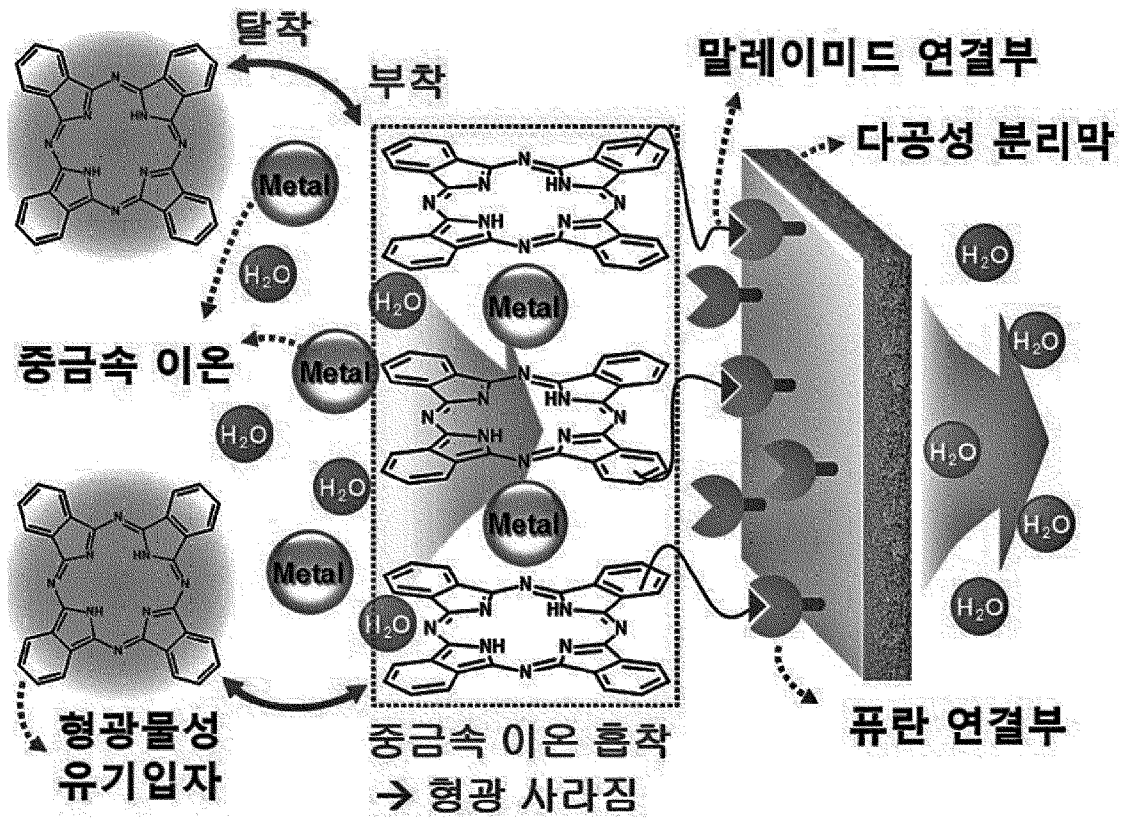
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 71/06; C08J 9/28; B01D 65/08; G01N 21/64; B01D 65/02; B01D 71/00; B01D 65/10; C08K 5/32; B01D 67/00; 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 (KIPO internal) & Keywords: water treatment, separation membrane, recycling, fluorescent organic nano particle, diene, dienophile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0048378 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 15 May 2012 See abstract; and paragraphs [0015], [0016].	1-9, 12-15
Y	XU, Hui et al., "RECENT PROGRESS IN METAL-ORGANIC COMPLEXES FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS", Chemical Society Reviews, 2014, vol. 43, pages 3259-3302. See page 3289, 4.1.	1-9, 12-15
X	KR 10-2017-0014642 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 08 February 2017 See abstract; and claims 1-16.	10-11
Y		3-9, 12-15
A	JP 2014-118551 A (TOHOKU UNIV.) 30 June 2014 See the entire document.	1-15
A	KR 10-0128283 B1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 03 April 1998 See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 NOVEMBER 2017 (22.11.2017)	Date of mailing of the international search report 23 NOVEMBER 2017 (23.11.2017)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BYUN, Seong Hwan et al., "DEVELOPMENT OF METAL ION SENSING MEMBRANE BY THERMO REVERSIBLE ASSEMBLY OF PHTHALOCYANINE", 2016 MRS Fall Meeting Symposium PM4: Novel Materials, Fabrication Routes and Devices for Environmental Monitoring, 28 November 2016, pages 1-2. See the entire document. [* The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.]	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0048378 A	15/05/2012	KR 10-1159076 B1	03/07/2012
KR 10-2017-0014642 A	08/02/2017	KR 10-1711049 B1	13/03/2017
JP 2014-118551 A	30/06/2014	NONE	
KR 10-0128283 B1	03/04/1998	EP 0343108 A2	23/11/1989
		EP 0343108 A3	21/08/1991
		EP 0343108 B1	31/08/1994
		JP 02-255863 A	16/10/1990
		JP 02706664 B2	28/01/1998
		US 4981888 A	01/01/1991

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 71/06; C08J 9/28; B01D 65/08; G01N 21/64; B01D 65/02; B01D 71/00; B01D 65/10; C08K 5/32; B01D 67/00; 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))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:수처리, 분리막, 재생, 형광성유기나노입자, 다이엔체, 친다이엔체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0048378 A (한국화학연구원) 2012.05.15 요약; 및 단락 [0015],[0016] 참조.	1-9,12-15
Y	XU, HUI 등, "RECENT PROGRESS IN METAL-ORGANIC COMPLEXES FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS", Chemical Society Reviews, 2014, 43권, 3259-3302 페이지. 3289 페이지, 4.1 참조.	1-9,12-15
X	KR 10-2017-0014642 A (서울대학교산학협력단) 2017.02.08 요약; 및 청구항 1-16 참조.	10-11
Y		3-9,12-15
A	JP 2014-118551 A (TOHOKU UNIV.) 2014.06.30 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-0128283 B1 (시바 스펙셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드) 1998.04.03 전체 문헌 참조.	1-15

☒ 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

2017년 11월 22일 (22.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 23일 (23.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



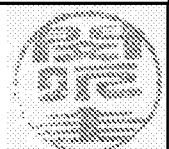
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	변성환 등, "DEVELOPMENT OF METAL ION SENSING MEMBRANE BY THERMO REVERSIBLE ASSEMBLY OF PHTHALOCYANINE", 2016 MRS Fall Meeting Symposium PM4: Novel Materials, Fabrication Routes and Devices for Environmental Monitoring, 2016.11. 28, 1-2 페이지. 전체 문헌 참조 [*위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.]	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0048378 A	2012/05/15	KR 10-1159076 B1	2012/07/03
KR 10-2017-0014642 A	2017/02/08	KR 10-1711049 B1	2017/03/13
JP 2014-118551 A	2014/06/30	없음	
KR 10-0128283 B1	1998/04/03	EP 0343108 A2	1989/11/23
		EP 0343108 A3	1991/08/21
		EP 0343108 B1	1994/08/31
		JP 02-255863 A	1990/10/16
		JP 02706664 B2	1998/01/28
		US 4981888 A	1991/01/01