

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104492 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003906
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 6일 (06.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0154858 2012년 12월 27일 (27.12.2012) KR
- (71) 출원인: 광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 500-712 광주 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 최희철 (CHOI, Heechul); 500-712 광주 북구 첨단과기로 261 광주과학기술원 환경공학과, Gwangju (KR). 손문 (SON, Moon); 500-712 광주 북구 첨단과기로 261 광주과학기술원 환경공학과, Gwangju (KR). 리우레이 (LIU, Lei); 500-712 광주 북구 첨단과기로 261 광주과학기술원 환경공학과, Gwangju (KR). 박호식 (PARK, Hosik); 500-712 광주 북구 첨단과기로 261 광주과학기술원 지속가능수자원센터, Gwangju (KR). 최현규 (CHOI, Hyeon-gyu); 500-712 광주 북구 첨단과기로 261 광주과학기술원 환경공학과, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

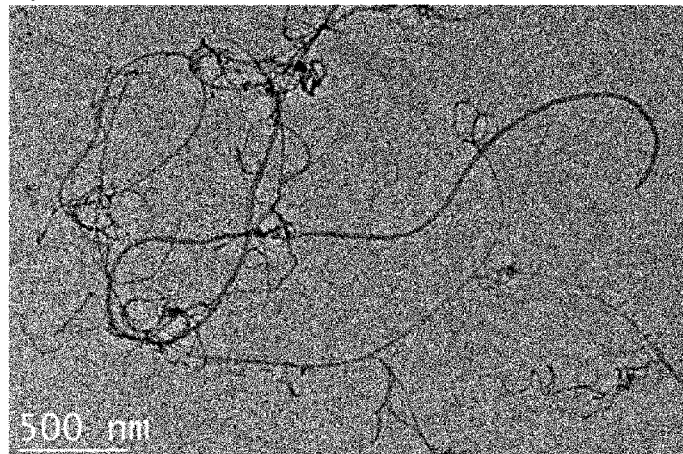
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NANOCOMPOSITE ULTRA-THIN SEPARATION FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 나노복합체 초박형 분리막 및 이의 제조방법

[Fig. 1a]



(57) Abstract: The present invention relates to a nanocomposite ultra-thin separation film and a method for manufacturing the same. The nanocomposite ultra-thin separation film for desalinating seawater, according to the present invention, comprises: 1) a polyamide-based polymer active layer; 2) a polyethersulfone supporting film; 3) an external supporting body; and 4) a carbon nanotube. The nanocomposite ultra-thin separation film, according to the present invention, rapidly increases the hydrophilicity of a porous supporting film so as to more than double the water-permeability of the entire separation film. In addition, due to a physiochemical reaction of the functionalized carbon nanotube, the supporting film which is exposed to air for a long period of time can also be used as a lower body of the ultra-thin separation film.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/104492 A1

**규칙 4.17 에 의한 선언서:**

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 나노복합체 초박형 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 해수담수화용 나노복합체 초박형 분리막은 1) 폴리아미드계 고분자 활성층, 2) 폴리에테르설폰 지지막, 3) 외부 지지체, 및 4) 탄소나노튜브(Carbon nanotube)를 포함한다. 본 발명에 따른 나노복합체 초박형 분리막은 공극성 지지막의 친수성도를 비약적으로 향상시켜 분리막 전체의 물투과도가 2 배 이상 향상된다. 덧붙여, 기능화된 탄소나노튜브의 물리화학적 작용으로, 오랜기간 대기 중에 노출된 지지막도 초박형 분리막의 하부체로 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 나노복합체 초박형 분리막 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 나노복합체 초박형 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 기존 초박형 분리막보다 높은 친수성과 물투과도를 가질 수 있는 해수담수화용 탄소나노튜브/폴리아미드계 고분자 나노복합체 초박형 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 국제연합개발계획(United Nations Development Programme, UNDP)에 따르면 세계 인구의 25%에 해당하는 약 12억 명이 물 부족을 겪고 있으며, Nature는 세계 인구의 80%에 해당하는 56억 인구가 물 안전 위험지대에 살고 있다고 보고했다[Human Development Report(2006), Balancing water supply and wildlife (2010)]. 이러한 물 부족 현상의 해결책으로 역삼투법(reverse osmosis, RO)이 활발히 연구되고 있는데, 이에 사용되는 삼투막은 구동력으로 작용하는 삼투압력(osmotic pressure)이 상용화 가능성과 직결되기 때문에 우선적으로 고려되어야 한다. 따라서, 이러한 삼투압력을 줄이기 위한 초박형 복합막(thin film composite, TFC)이 주목받고 있다.
- [3] 초박형 분리막은 외부 지지체, 지지막(다공성 기질층), 활성층(초박막 밀도층)을 동시에 가지는 것이 대표적이다. 이때 필요한 수리학적 역삼투 압력이 40-60 bar 내외로 높기 때문에 물과 직접적으로 접촉하는 활성층의 종류와 구조, 그리고 지지막의 친수성도가 초박형 분리막의 물투과 성능을 평가하는 주된 영향 인자이다.
- [4] 폴리아미드(PA)계 고분자의 경우 계면중합법(interfacial polymerization)을 통해 수백 나노미터 크기로 합성이 가능하기 때문에 초박막 밀도층인 활성층으로 적용하기 위한 연구 및 상업화가 활발히 진행되고 있다. 지지막의 경우 폴리설폰(PSU)이 압축 저항성과 물투과도, 특히 산성 조건에 대한 안정성이 높아 뒤따른 계면중합에 의한 TFC 분리막의 합성에 적합한 물질로 여겨져 왔다. 그러나 폴리에테르설폰(PES)의 높은 극성과 친수성이 PSU보다 많은 양의 손가락 모양 공극(finger-like pore)을 만들어 물투과도가 높으며, 재료 자체가 가지는 큰 유연성이 PSU보다 분리막의 기계적 강도를 크게 높이기 때문에 수처리에 보다 적합하다고 할 수 있다.
- [5] 현재 NanoH2O Inc.에서 개발한 역삼투용 초박형 분리막이 나노복합체로 주장되는 유일한 상업형 분리막이지만 그 성능과 사용 물질에 대한 논란이 뒤따르고 있다[Christopher J. Kurth et al., 2010]. 반면, 기능화 탄소나노튜브 복합 PES 분리막의 경우 유기막과 혼합한 복합체로 활용될 경우 최근 보고된 바와 같이 물투과도와 막오염도 저항성이 크게 높아진다[대한민국 특허 출원번호

2010-0064452; Celik, E., Heechul, C., et al., 2011]. 이에 따른 탄소나노튜브 복합 단일 막에 대한 연구가 진행되었으며, 복합막의 경우 탄소나노튜브를 활성층에 침지시키는 방법만 연구되어 왔다[대한민국 특허 출원번호 2010-0138687, 2010-0140150].

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 다음과 같다.
- [7] 본 발명에서는 역삼투용 분리막 소재로서 종래의 고분자 초박형 분리막보다 높은 친수성도를 가지는 지지막으로 인한 낮은 요구 구동압력과 높은 물투과도를 가지며, 간단한 방법으로 제조할 수 있는 탄소나노튜브/고분자 나노복합체 초박형 분리막 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 이에 본 발명은, 1) 폴리아미드계 고분자 활성층, 2) 폴리에테르설폰 지지막, 3) 외부 지지체, 및 4) 탄소나노튜브(Carbon nanotube)를 포함하는 나노복합체 초박형 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [10] 또한, 본 발명은,
- [11] a) 외부 지지체에 폴리에테르설폰 지지막을 얹는 단계,
- [12] b) 질산:황산의 부피비가 3:1인 혼합 산성용액을 이용하여 탄소나노튜브의 표면을 산화 개질하는 단계,
- [13] c) 폴리에테르설폰 고분자를 유기 용매와 혼합하여 상기 표면개질된 탄소나노튜브와 기공형성 첨가제와 함께 혼합하여 나노복합 지지막을 제조하는 단계,
- [14] d) 상기 나노복합체를 캐스팅하는 단계,
- [15] e) 상기 캐스팅된 나노복합체를 상전이(Phase inversion)를 위해 대기 중에 기화시키고, 응고조에 침지하여 응고시키는 단계, 및
- [16] f) 상기 합성된 지지체/지지막 하부구조체에 폴리아미드 활성층을 계면중합하는 단계
- [17] 를 포함하는 나노복합체 초박형 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 의한 탄소나노튜브/고분자 나노복합체 초박형 분리막은 역삼투 압력을 견디기 위한 기계적 강도를 가진 1) 외부 지지체, 2) 질산:황산의 부피비가 3:1인 혼합 산성용액을 이용하여 산화 표면 개질된 탄소나노튜브/폴리에테르설폰 고분자를 포함한 지지막, 3) 계면중합한 폴리아미드 활성층의 복합 구조를 가지게 되어, 기존 고분자 멤브레인보다 높은 친수성도를 통한 물투과도의 비약적 상승을 가질 수 있고, 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 한화나노텍에서 구입한 상업용 탄소나노튜브(CNT)의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 도이다.
- [20] 도 2는 산화 표면개질된 탄소나노튜브의 투과전자현미경 사진을 나타낸 도이다.
- [21] 도 3은 상업용 탄소나노튜브와, 표면개질된 탄소나노튜브의 작용기를 퓨리에변환적외선분광기(FT-IR, Nicolet iS10, USA)로 분석한 도이다.
- [22] 도 4는 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막의 지지막의 표면 및 단면 구조를 주사전자현미경(SEM, S-4700, USA)으로 분석한 도이다.
- [23] 도 5는 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막과 상업용 폴리아미드 초박형복합막 활성층의 표면 구조를 주사전자현미경(SEM, S-4700, USA)으로 분석한 도이다.
- [24] 도 6은 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막 전체의 단면 구조를 주사전자현미경(SEM, S-4700, USA)으로 분석한 도이다.
- [25] 도 7은 폴리아미드 초박형 분리막과 탄소나노튜브 나노복합체 초박형 분리막의 물투과도(flux)를 비교하여 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [27] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 지지체층, (b) 상기 지지체 상에 형성된 지지막층, (c) 상기 지지막 상에 형성된 활성층을 포함하는 초박형 분리막으로서, 상기 지지체층, 지지막층, 활성층 중에 상기 지지막층에만 기능화된 탄소나노튜브가 포함되어 있는 나노 복합체 초박형 분리막이 개시된다.
- [28] (i) 기능화된 탄소나노튜브가 상기 3개의 층 중에 활성층에만 있는 경우 또는 (ii) 지지막층과 활성층 모두에 포함되어 있는 경우와는 달리, 본 발명과 같이 지지막층에만 기능화된 탄소나노튜브가 존재하는 경우에 친수성과 물투과도 및 막오염 저항성을 높게 유지하면서도 역삼투막에 적용되는 경우 구동압력이 낮게 요구됨을 확인하였다.
- [29] 일 구현예에 따르면, 제1항에 있어서, 상기 지지체는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 이들 2종 이상의 블렌드, 이들 2종 이상의 공중합체 중에서 선택되고; 상기 지지막은 폴리에테르설폰(PES)계 고분자이며; 상기 활성층은 폴리아미드(PAm)계 고분자이고; 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브이다.
- [30] 본 발명의 다른 측면은 (A) 지지막 고분자, 기능화된 탄소나노튜브, 기공형성 첨가제, 분산매를 포함하는 지지막 형성용 분산액을 수득하는 단계; (B) 지지체 상에 상기 지지막 형성용 분산액을 이용하여 상전이법을 통해 지지막층을

형성하는 단계; (C) 상기 지지막층 상에 계면중합을 통해 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.

- [31] 일 구현예에 따르면, 상기 (B) 단계는 (B1) 상기 지지체 상에 상기 지지막 형성용 분산액을 캐스팅하는 단계; (B2) 상기 캐스팅된 지지막 형성용 분산액 중 분산매 중 적어도 일부를 기화시키는 단계; (B3) 상기 분산매가 기화된 캐스팅된 층을 상기 지지막 고분자의 반응매(non-solvent)와 접촉시켜 상기 지지막 고분자를 응집시키는 단계를 포함한다.
- [32] 다른 구현예에 따르면, 상기 (C) 단계는 (C1) 상기 지지막상에 디아민 계열 제1 단량체를 도포하는 단계; (C2) 상기 디아민 계열 제1 단량체 층 위에 카르보닐기 포함 제2 단량체를 접촉시켜 반응을 진행하는 단계를 포함한다.
- [33] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (B) 단계 수행 전에 (B0) 상기 지지체에 상기 분산매를 도포하고 잉여액을 제거하는 단계를 추가로 수행하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.
- [34] 이와 같이 추가 단계를 수행함으로써 계면 간 접착성이 향상될 뿐만 아니라 형성 가능한 막의 두께도 현저히 감소함을 확인하였다.
- [35] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (C) 단계는 상기 (C2) 단계 후에 (C3) 상기 계면중합된 활성층을 어닐링하는 단계; (C4) 상기 어닐링한 활성층을 비활성 기체를 이용하여 에어 클리닝하는 단계를 추가로 수행하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.
- [36] 이와 같은 추가 단계를 수행함으로써 활성층의 밀도가 더욱 조밀해질 뿐만 아니라, 물투과도는 높게 유지하면서도 불순물 흡착이 오히려 크게 저하되는 효과를 보임을 확인하였다.
- [37] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 지지체는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 이들 2종 이상의 블렌드, 이들 2종 이상의 공중합체 중에서 선택되고; 상기 지지막 고분자는 폴리에테르설폰(PES)계 고분자이며, 상기 기공형성 첨가제는 폴리비닐피롤리돈(PVP)이고; 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc) 중에서 선택되며; 상기 반응매는 탈이온수이고; 상기 활성층은 폴리아미드(PAm)계 고분자이고, 상기 디아민 계열 제1 단량체는 m-페닐렌디아민이고(MPD), 상기 카르보닐기 포함 제2 단량체는 트리메조일 클로라이드(TMC)이며; 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.
- [38] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (B0) 단계는 상기 분산매를 도포하고 나서 시트형 흡착제를 상기 지지체 상에 5초 내지 1분 동안 위치시킴으로써 수행되고; 상기 (B2) 단계는 10-30 분 동안 수행하며; 상기 (C3) 어닐링 단계는 50-70 °C 조건에 30초 내지 10 분 동안 그대로 둜으로써 수행되는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.
- [39] 특히 상기 (B2) 기화단계 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우 기공 구조가

손가락 구조를 보이고 역삼투에 적용하는 경우 별도의 사전 압축 과정이 필요한 것과는 달리, 상기 범위에 있는 경우에는 기공 구조가 손가락 구조에서 스펀지 구조로 전환되고 역삼투를 적용하는 경우 별도의 사전 압축 과정이 필요하지 않음을 확인하였다.

- [40] 또 다른 구현예에 따르면, 제9항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 기능화는 (A1) 산용액으로 불순물을 제거하는 단계 후에, (A2) 중화 건조하고 나서 원자층 증착법을 통해 수행되는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.
- [41] 특히, 탄소나노튜브의 기능화를 원자층 증착법을 통해 수행하는 경우 막오염 저항성은 거의 그대로 유지하면서도 물 투과도가 현저하게 증가함을 확인하였다.
- [42] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 지지막 형성용 분산액 내에 상기 탄소나노튜브는 0.05-2 중량%로 포함되는 나노복합체 초박형 분리막의 제조방법이 개시된다.
- [43] 본 발명의 여러 다른 구현예에 대해서도 이하에서 상세히 기술한다.
- [44] 상기 탄소나노튜브는 직경이 수 nm 내지 수십 nm이고, 길이가 수십 μm 내지 수백 μm 로서 구조의 이방성이 크고, 단일벽(single wall), 다중벽(multi wall), 다발(rope)형태의 다양한 구조를 가질 수 있으나, 다중벽 형태인 것이 보다 바람직하다. 탄소나노튜브는 말린 각도에 따라 zigzag, armchair, chiral 타입으로 나누어지는데 이는 금속성과 반도체성과 같은 전기화학적 특성과 관련이 있으므로 하나에 한정되지 않는다.
- [45] 상기 전술된 탄소나노튜브는 아크 방전법(arc discharge), 레이저 증착법(laser ablation), 화학기상증착법(chemical vapor deposition), 열화학 기상증착법(thermal chemical vapor deposition), 열분해법(pyrolysis of hydrocarbon), 고압 일산화탄소 전환법(high pressure carbon monoxide process, HiPCO) 등에 의하여 제조할 수 있고, 열화학 기상증착법으로 합성되는 것이 바람직하나 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [46] 상기 탄소나노튜브는 질산(HNO_3)과 황산(H_2SO_4)을 이용하여 기능화 한다. 다중벽 탄소나노튜브를 100 °C 하에서 3 : 1 비율의 질산과 황산 용액으로 역류 순환시켜 불순물을 제거한 후, 산성도(pH)가 6-7이 되도록 증류수로 세척한다. 앞서 사용된 것과 같은 비율의 산 용액을 넣고 70 °C에서 초음파 진동을 주어 탄소나노튜브 표면에 기능기를 부착한다.
- [47] 상기 폴리에테르설폰(PES) 고분자 지지막은 폴리설폰(PESU), 폴리에테르설폰과 같은 아릴기(Aryl)와 황산화기의 단위체를 가지는 고분자를 1종 이상 포함할 수 있고, 폴리에테르설폰을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [48] 상기 지지막용 고분자를 녹이기 위한 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc) 등을 1종 이상 포함할 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 포함하는 것이 바람직하나 이에만 한정되는

것은 아니다.

- [49] 상기 지지막용 고분자 물질에 첨가된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)은 기공형성제로서, 물질량은 10,000 또는 40,000 또는 360,000의 값을 가질 수 있으며, 특히 10,000인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [50] 본 발명의 지지막 제조방법에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 분산은 고분자 용매와의 복합 후에 초음파 처리(ultrasonication)에 의해서 수행할 수 있다.
- [51] 상기 폴리에테르설폰과 폴리비닐피롤리돈의 중량비는 전체 용액에 대한 무게비로 15-25 중량%, 0.1 중량%인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 덧붙여, 전체 용액 대비 탄소나노튜브의 중량비는 0.05-2 중량%인 것이 바람직하고, 0.5-2 중량%인 것이 보다 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [52] 또한, 본 발명에 따른 나노복합체 초박형 분리막의 제조방법의 지지막은 유기 용매를 접착제로 하여 외부 지지체 위에 상기 지지막용 나노복합체 고분자를 캐스팅하는 단계와 캐스팅된 나노복합체를 상전이(phase inversion)를 위해 대기 중에 기화시키고, 응고조에 침지하여 응고시키는 단계를 포함한다. 응고조의 용액은 탈이온수인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [53] 본 발명에 따른 나노복합체 초박형 분리막의 제조방법에 있어서, 전술된 캐스팅은 당 기술분야에서 알려진 방법을 이용할 수 있고, 캐스팅 나이프를 이용하여 수행가능하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [54] 상기 나노복합체 고분자 용액의 기화 과정은 30 초 내지 1 분을 넘지 않는 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [55] 상기 응고조 내의 응고 시간은 30 분 내지 1시간 이내가 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [56] 상기 활성층을 형성하기 위해 m-페닐렌디아민(MPD)과 트리메조일클로라이드의 계면중합을 실시하는 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [57] 상기 활성층은 지지막의 상층부를 유기 용매 대비 2 중량%인 m-페닐렌디아민에 10 분간 접촉시키는 것이 바람직하나, 중량%와 시간이 이에만 한정되는 것은 아니다. 사용된 용매는 탈이온수인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않은 무기 용매를 사용할 수 있다.
- [58] 전술된 분리막은 잉여분의 용매를 제거하기 위해 당 기술분야에서 알려진 방법을 이용할 수 있고, 고무 롤러를 이용하여 수행가능하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 이후, 0.1 중량%인 트리메조일클로라이드에 30 초 간 반응시키는 것이 바람직하나, 실시된 중량%와 시간이 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [59] 상기 활성층은 계면중합의 실시 직후에 60 °C 하에서 1 분간 가열하여 고분자의 밀도층을 보다 조밀하게 만들어 주는 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [60] 상기 합성된 나노복합체 초박형 분리막은 비활성기체를 이용하여 표면의

불순물을 제거하고 탈이온수에 저장하는 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[61] 본 발명에 따라 제조되는 탄소나노튜브/고분자 나노복합체 초박형 분리막은 종래의 고분자 초박형 분리막보다 높은 친수성을 가지는 지지막으로 인한 낮은 요구 구동압력과 높은 물투과도를 가지며, 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

[62] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백하다.

발명의 실시를 위한 형태

[63] 실시예

[64] 제조예 1: 표면개질된 CNT의 제조

[65] 열화학기상증착법으로 제조된, 직경 10-15 nm와 길보기밀도 약 0.05 g/cm³을 가지는 다중벽 탄소나노튜브(Multi walled CNT)를 한화 나노텍에서 구입하였다. 산화 표면개질을 위해 구입한 탄소나노튜브에 산 처리를 수행하여 친수성 작용기를 도입하여 소재 자체의 친수성을 증가시켰다. 150 mg의 탄소나노튜브를 부피비 3:1인 질산(70%): 황산(98%) 혼합 산성용액 내에서 100 °C로 유지하여 3 시간 동안 역류 교반하여 불순물을 제거하였다. 교반 후 탄소나노튜브를 pH 7에 도달할 때까지 탈이온수로 씻어내고 상온에서 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 탄소나노튜브를 전술된 것과 동일한 혼합 산성용액에 넣고 70 °C에서 9 시간 동안 초음파 처리(ultrasonication)하여 친수성 작용기를 부착하고, 탈이온수로 pH 7이 되도록 세척한 후, 진공 오븐에 두고 하룻밤 건조시켰다.

[66] 열화학기상증착법을 이용한 상업용 탄소나노튜브 및 제조예 1에 따라 산화 표면개질된 탄소나노튜브를 투과전자현미경(TEM, JEOL-2100, Japan)으로 분석하였고, 이를 각각 하기 도 1 및 도 2에 나타내었다. 표면개질되지 않은 상업용 탄소나노튜브의 길이는 1 μm 이상이었고, 대부분 탄소나노튜브의 말단은 닫힌 구조를 보였다. 한편, 표면개질된 탄소나노튜브의 길이는 500 nm 내외로 짧아졌고, 말단은 열린 구조였다.

[67] 제조예 1에 따라 표면개질된 탄소나노튜브의 작용기를 푸리에변환적외선분광기(FT-IR, Nicolet iS10, USA)로 분석하였고, 이를 하기 도 3에 나타내었다. 표면개질된 탄소나노튜브는 히드록실기(-OH), 카르보닐기(>C=O), 카르복실기(-COOH) 및 페놀기(O-H)에 해당하는 ~3,440, ~1,630, 및 ~1,380 cm⁻¹의 세 피크를 나타내었다. 카르보닐기(>C=O)의 경우 화학적 결합에 의한 진동피크(Vibration peak)가 ~1,630cm⁻¹ 전후로 나타났다.

[68] 실시에 1: 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막의 제조

[69] 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막은 상전이법에 의해 지지막을 합성하고, 계면중합법(interfacial polymerization)을 통해 활성층을 합성하여 제조하였다. 이하, 실시된 합성방법을 명시하였다.

[70] 폴리에테르설폰 고분자를 녹이기 위하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로, 물질량 10,000을 가지는 폴리비닐피롤리돈을 기공형성 첨가제로, 상기 제조에 1의 표면개질된 탄소나노튜브를 첨가제로 넣어 지지막용 용액을 완성하였다. 첨가된 탄소나노튜브는 2 중량%가 사용되었으며 40 °C에서 3 시간 초음파 처리(ultrasonication)를 통해 고분자 용매에 고르게 분산시켰다. 상용 폴리에틸렌테레프탈레이트 외부 지지체 위에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 소량 덧바른 후, 잉여액을 제거하였다. 전술된 용액을 부은 후, 200-300 μm 두께를 가지도록 캐스팅 하였다. 30 초 간 대기 중에 노출시킨 후 응고액인 탈이온수에 넣어 30 분 간 상전이를 일으켜 지지막을 완성하였다.

[71] 합성한 지지막에 활성층을 형성하기 위해 전체 용매 대비 2 중량%인 m-페닐렌디아민을 탈이온수에 녹여 지지막의 상층부와 10분간 접촉시킨 후, 잉여분의 용매를 고무롤러를 이용하여 제거하였다. 이후, 0.1 중량%인 트리메졸클로라이드(Trimesoylchloride)를 헥산(n-Hexane)에 녹여 해당막을 30 초 간 계면중합 시켰다. 합성된 활성층은 계면중합의 실시 직후에 60 °C 하에서 1 분간 가열하여 고분자의 밀도층을 보다 조밀하게 만들어 주었으며, 비활성가스를 이용하여 표면의 불순물을 제거하고 탈이온수에 저장하였다.

[72] 비교예 1: 폴리아미드 초박형 분리막의 제조

[73] 폴리아미드 초박형 분리막은 상전이법에 의해 지지막을 합성하고, 계면중합법(Interfacial polymerization)을 통해 활성층을 합성하여 제조하였다. 실시된 합성방법은 상기 실시에 1과 동일하나 탄소나노튜브의 첨가를 제외하므로 이하 명시하였다.

[74] 폴리에테르설폰 고분자를 녹이기 위하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로, 물질량 10,000을 가지는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)을 기공형성 첨가제로 넣어 지지막용 용액을 완성하였다. 고분자 용매는 40 °C에서 3 시간 초음파 처리(ultrasonication)를 통해 균일하게 분산시켰다. 상용 폴리에틸렌테레프탈레이트 외부 지지체 위에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 소량 덧바른 후, 잉여액을 제거하였다. 전술된 용액을 부은 후, 200-300 μm 두께를 가지도록 캐스팅 하였다. 30 초 간 대기 중에 노출시킨 후 응고액인 탈이온수에 넣어 30 분 간 상전이를 일으켜 지지막을 완성하였다.

[75] 합성한 지지막에 활성층을 형성하기 위해 전체 용매 대비 2 중량%인 m-페닐렌디아민을 탈이온수에 녹여 지지막의 상층부와 10분간 접촉시킨 후, 잉여분의 용매를 고무롤러를 이용하여 제거하였다. 이후, 0.1 중량%인 트리메졸클로라이드(Trimesoylchloride)를 헥산(n-Hexane)에 녹여 해당막을 30 초 간 계면중합 시켰다. 합성된 활성층은 계면중합의 실시 직후에 60 °C 하에서 1

- 분간 가열하여 고분자의 밀도층을 보다 조밀하게 만들어 주었으며, 비활성가스를 이용하여 표면의 불순물을 제거하고 탈이온수에 저장하였다.
- [76] 상기 실시예 1에서 합성한 표면개질 된 탄소나노튜브를 투과전자현미경(TEM, JEM-2100, Jeol, Japan)을 이용하여 분석하였고, 이를 도 2에 나타내었다. 기존의 1 μm 이상의 길이를 가지는 탄소나노튜브는 표면개질 후 500 nm 내외로 짧아졌으며 말단이 개방되었다.
- [77] 합성된 폴리아미드 초박형복합막과 실시예 1의 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막의 표면 작용기를 푸리에변환적외선분광기(FT-IR, Nicolet iS10, USA)로 분석하였고, 이를 도 3에 나타내었다. 두 분리막은 모두 히드록실기(-OH)에 해당하는 $-3,440\text{ cm}^{-1}$ 의 피크가 나타났으나, 케톤($\text{C}=\text{O}$), 카르보닐기($>\text{C}=\text{O}$), 카르복실산염($-\text{COO}^-$), 카르복실기($-\text{COOH}$)에 해당하는 $-1,715, -1,640, -1,400, -1,370\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막에서 두드러지게 나타났다.
- [78] 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막의 지지막의 표면 및 단면 구조를 주사전자현미경(SEM, S-4700, USA)으로 분석하였고, 이를 각각 도 4에 나타내었다. 지지막은 표면과 단면에서 기능화되어 길이가 짧아진 탄소나노튜브가 균일하게 복합되어 있음을 볼 수 있었다. 덧붙여, 하부층은 거대기공(Macropore)이 발달하고 상부는 조밀한 비대칭성(Asymmetric) 구조를 나타내며, 손가락모양의 기공(Finger-like shape)을 가짐을 단면을 통해 알 수 있었다.
- [79] 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막과 상업용 폴리아미드 초박형복합막 활성층의 표면 구조를 주사전자현미경(SEM, S-4700, USA)으로 분석하였고, 이를 각각 도 5에 나타내었다. 두 분리막 모두 활성층은 계면중합으로 인한 폴리아미드의 조직이 치밀한 것으로 나타났으며 지지막인 폴리에테르설폰과는 확연히 다른 가교형태가 나타났으며 표면기공은 관측되지 않았다.
- [80] 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막 전체의 단면 구조를 도 6에 나타내었다. 초박형 분리막의 두께는 외부 지지체를 제외하고 $\sim 135\text{ }\mu\text{m}$ 로 나타났다.
- [81] 학계에 보고된 폴리에테르설폰 한외여과막과 상기 실시예 1의 지지막, 그리고 2 중량%의 탄소나노튜브 복합 폴리에테르설폰 한외여과막(Celik, E., Heechul, C., et al., 2011)의 표면 친수성을 물접촉각 측정장치(contact angle goniometer, Model 100, USA)로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [82] 표 1

[Table 1]

분리막	물 접촉각(°)
폴리에테르설폰	72
실시예 1	59
Celik and Choi	60

[83] 표 1의 결과로부터, 표면개질 된 탄소나노튜브는 분리막의 친수성도를 비약적으로 증가시킴을 알 수 있다.

[84] 상기 실시예 1과 비교예 1, 상업용 초박형 분리막의 표면 친수성을 물접촉각 측정장치(contact angle goniometer, Model 100, USA)로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[85] 표 2

[Table 2]

분리막	물 접촉각(°)
실시예 1	68
비교예 1	70
상업용	70

[86] 상기 표 2의 결과로부터, 지지막에 탄소나노튜브가 복합되더라도 활성층은 폴리아미드 소재 고유의 접촉각이 나타남을 확인하였다.

[87] 상기 실시예 1과 비교예 1을 실험실 규모(laboratory-scale) 역삼투 공정으로 운전하여 물투과도를 측정하여 도 7 및 표 3에 나타내었다. 운전조건으로 NaCl 2000 ppm의 기수(blackish water)를 압력 40과 60 bar, 온도 20 ± 1 °C, 순환유량은 600 cm³/min, 유효면적은 30 cm²의 조건에서 운전하였다.

[88] 표 3

[Table 3]

분리막	압력(bar)	물투과도(L/m ² h)
실시예 1	40	9.92
비교예 1	40	23.60
실시예 1	60	14.18
비교예 1	60	37.60

[89] 상기 표 3의 결과로부터, 탄소나노튜브/폴리아미드 나노복합체 초박형 분리막은 비교예 1에 비해 2배 이상의 물투과도를 가지는 것을 알 수 있다. 이는 표면개질된 탄소나노튜브가 초박형 분리막의 가장 두꺼운 부분인 지지막의 친수성을 증가시킴으로서 물투과에 필수적인 요구압력이 크게 줄어들기

때문으로 사료된다.

산업상 이용가능성

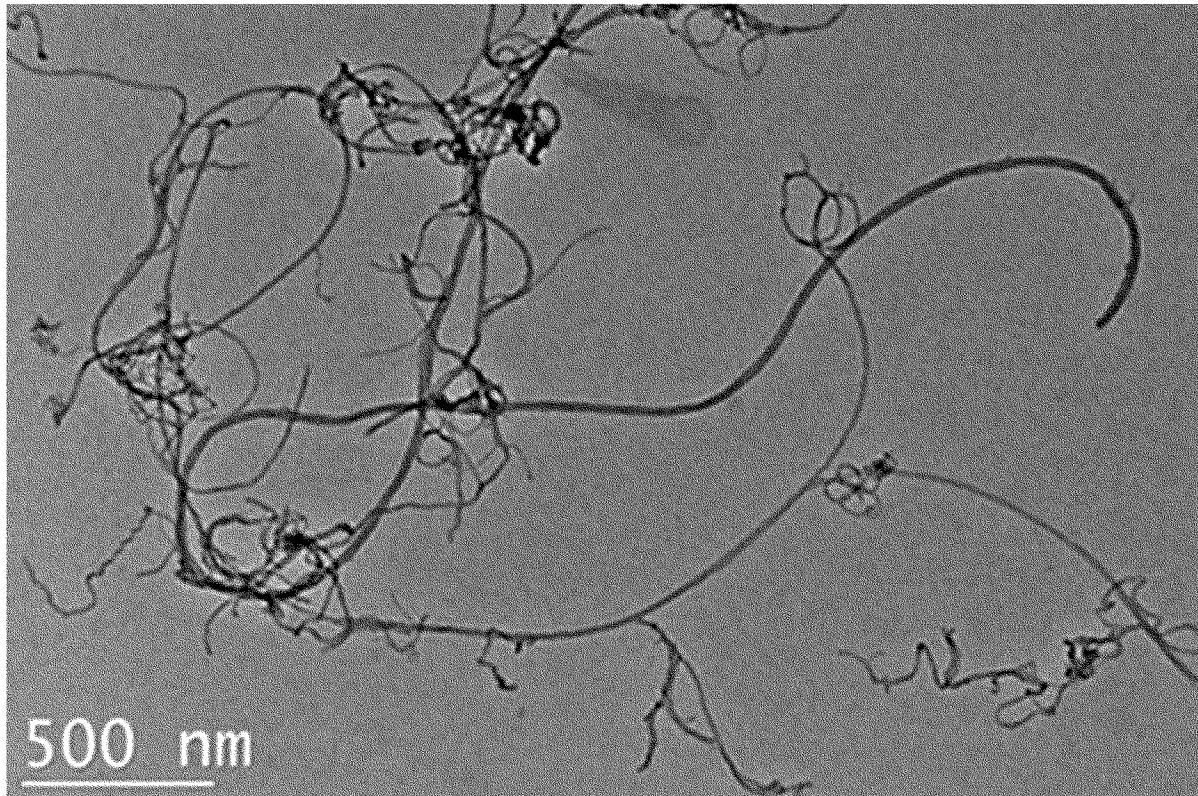
- [90] 본 발명에 의한 탄소나노튜브/고분자 나노복합체 초박형 분리막은 역삼투 압력을 견디기 위한 기계적 강도를 가진 1) 외부 지지체, 2) 질산:황산의 부피비가 3:1인 혼합 산성용액을 이용하여 산화 표면 개질된 탄소나노튜브/폴리에테르설폰 고분자를 포함한 지지막, 3) 계면중합한 폴리아미드 활성층의 복합 구조를 가지게 되어, 기존 고분자 멤브레인보다 높은 친수성도를 통한 물투과도의 비약적 상승을 가질 수 있고, 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

청구범위

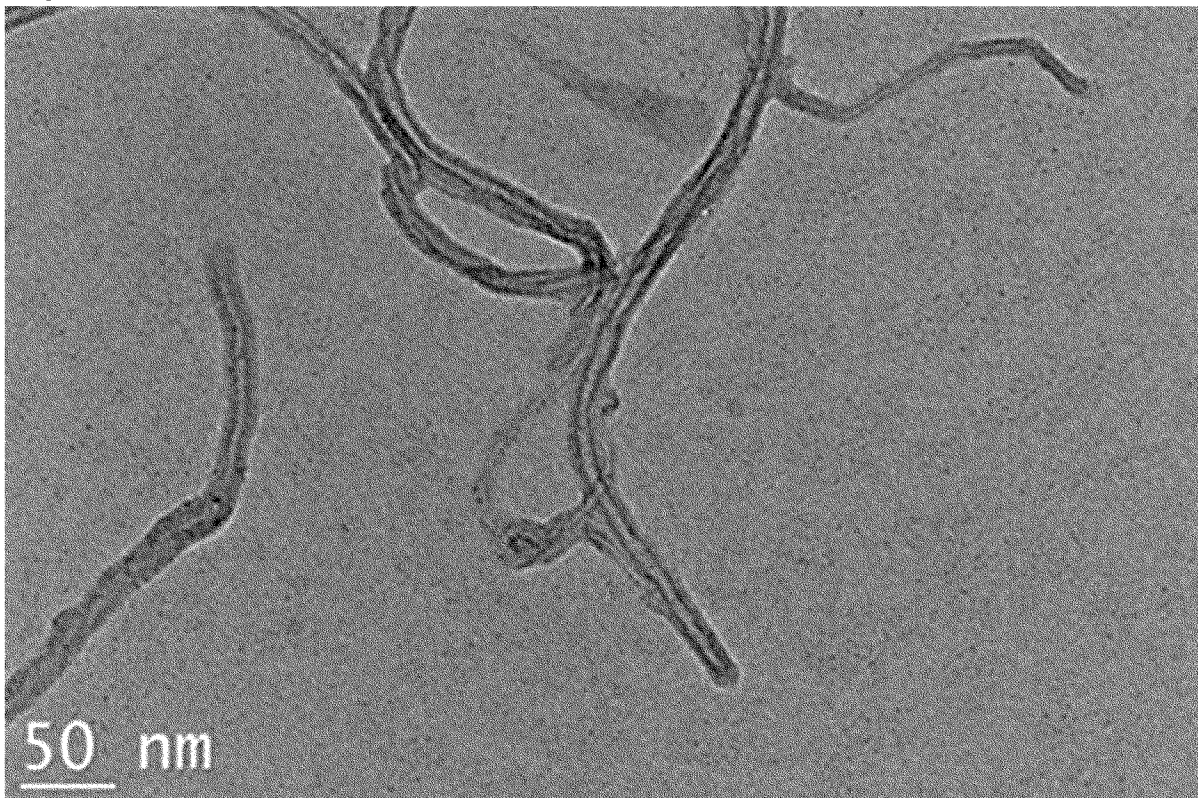
- [청구항 1] (a) 지지체층, (b) 상기 지지체 상에 형성된 지지막층, (c) 상기 지지막 상에 형성된 활성층을 포함하는 초박형 분리막으로서; 상기 지지체층, 지지막층, 활성층 중에 상기 지지막층에만 기능화된 탄소나노튜브가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 지지체는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 이들 2종 이상의 블렌드, 이들 2종 이상의 공중합체 중에서 선택되고; 상기 지지막은 폴리에테르설폰(PES)계 고분자이며; 상기 활성층은 폴리아미드(PAm)계 고분자이고; 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막.
- [청구항 3] (A) 지지막 고분자, 기능화된 탄소나노튜브, 기공형성 첨가제, 분산매를 포함하는 지지막 형성용 분산액을 수득하는 단계; (B) 지지체 상에 상기 지지막 형성용 분산액을 이용하여 상전이법을 통해 지지막층을 형성하는 단계; (C) 상기 지지막층 상에 계면중합을 통해 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 (B) 단계는 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법:
(B1) 상기 지지체 상에 상기 지지막 형성용 분산액을 캐스팅하는 단계;
(B2) 상기 캐스팅된 지지막 형성용 분산액 중 분산매 중 적어도 일부를 기화시키는 단계;
(B3) 상기 분산매가 기화된 캐스팅된 층을 상기 지지막 고분자의 반응매(non-solvent)와 접촉시켜 상기 지지막 고분자를 응집시키는 단계.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 (C) 단계는 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법:
(C1) 상기 지지막상에 디아민 계열 제1 단량체를 도포하는 단계;
(C2) 상기 디아민 계열 제1 단량체 층 위에 카르보닐기 포함 제2 단량체를 접촉시켜 반응을 진행하는 단계.
- [청구항 6] 제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 (B) 단계 수행 전에 (B0) 상기 지지체에 상기 분산매를 도포하고 잉여액을 제거하는 단계를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법.

- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 (C) 단계는 상기 (C2) 단계 후에 수행되는 다음 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법:
(C3) 상기 계면중합된 활성층을 어닐링하는 단계;
(C4) 상기 어닐링한 활성층을 비활성 기체를 이용하여 에어 클리닝하는 단계.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 지지체는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 이들 2종 이상의 블렌드, 이들 2종 이상의 공중합체 중에서 선택되고;
상기 지지막 고분자는 폴리에테르설폰(PES)계 고분자이며, 상기 기공형성 첨가제는 폴리비닐피롤리돈(PVP)이고; 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc) 중에서 선택되며; 상기 반응매는 탈이온수이고;
상기 활성층은 폴리아미드(PAm)계 고분자이고, 상기 디아민 계열 제1 단량체는 m-페닐렌디아민이고(MPD), 상기 카르보닐기 포함 제2 단량체는 트리메조일 클로라이드(TMC)이며;
상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 (B0) 단계는 상기 분산매를 도포하고 나서 시트형 흡착제를 상기 지지체 상에 5초 내지 1분 동안 위치시킴으로써 수행되고;
상기 (B2) 단계는 10-30 분 동안 수행하며;
상기 (C3) 어닐링 단계는 50-70 °C 조건에 30초 내지 10 분 동안 그대로 둠으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 기능화는 (A1) 산용액으로 불순물을 제거하는 단계 후에, (A2) 중화 건조하고 나서 원자층 증착법을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 초박형 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 지지막 형성용 분산액 내에 상기 탄소나노튜브는 0.05-2 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 나노복합체 초박형 분리막의 제조방법.

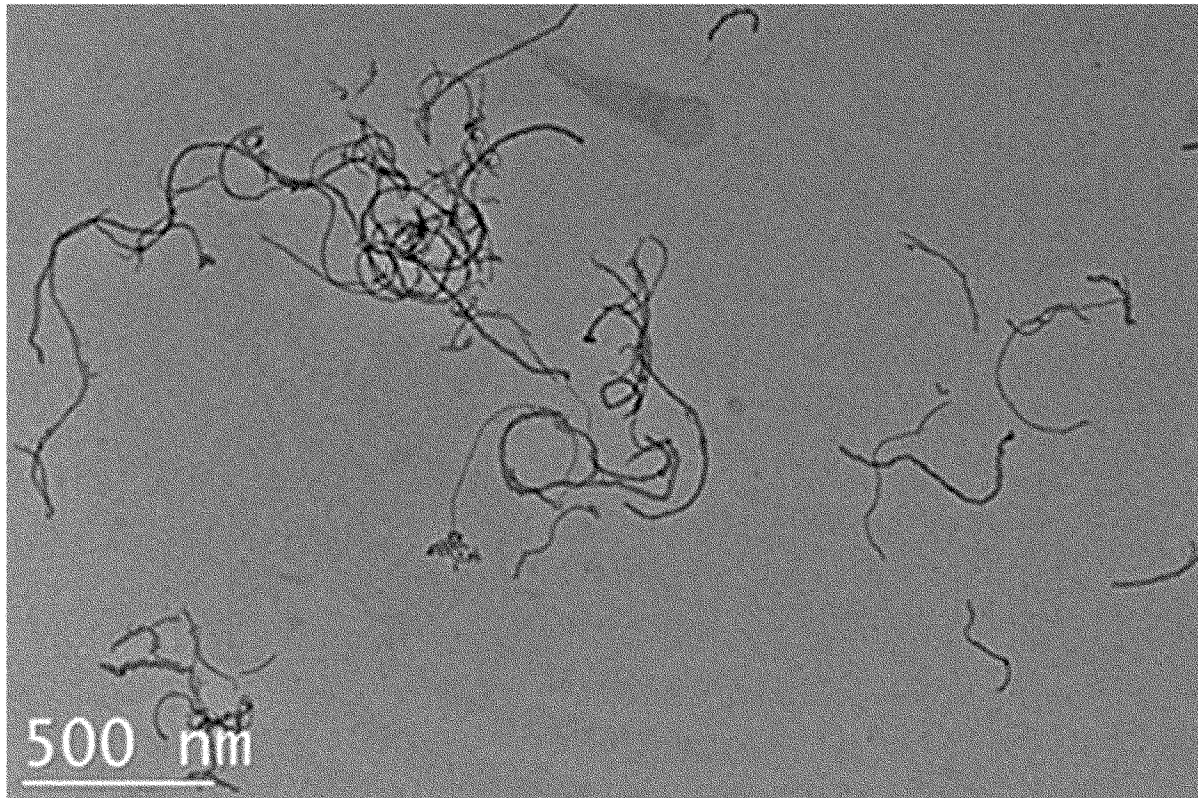
[Fig. 1a]



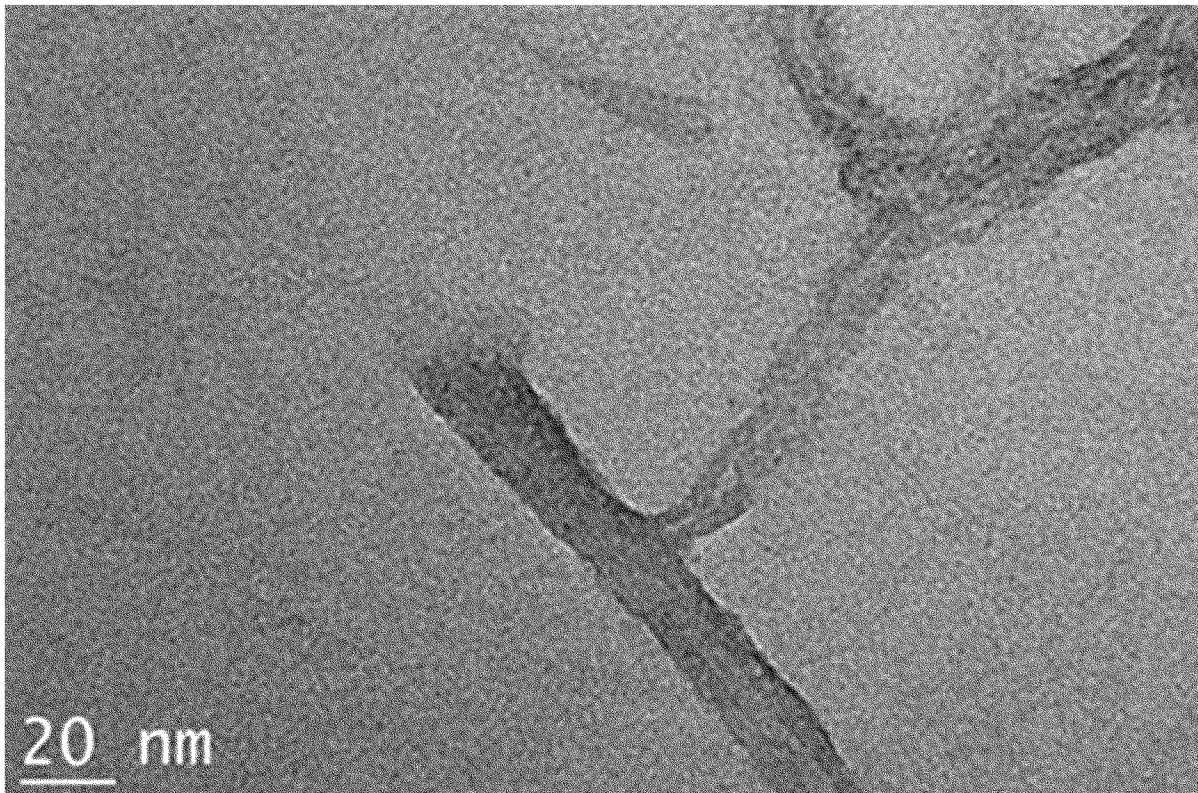
[Fig. 1b]



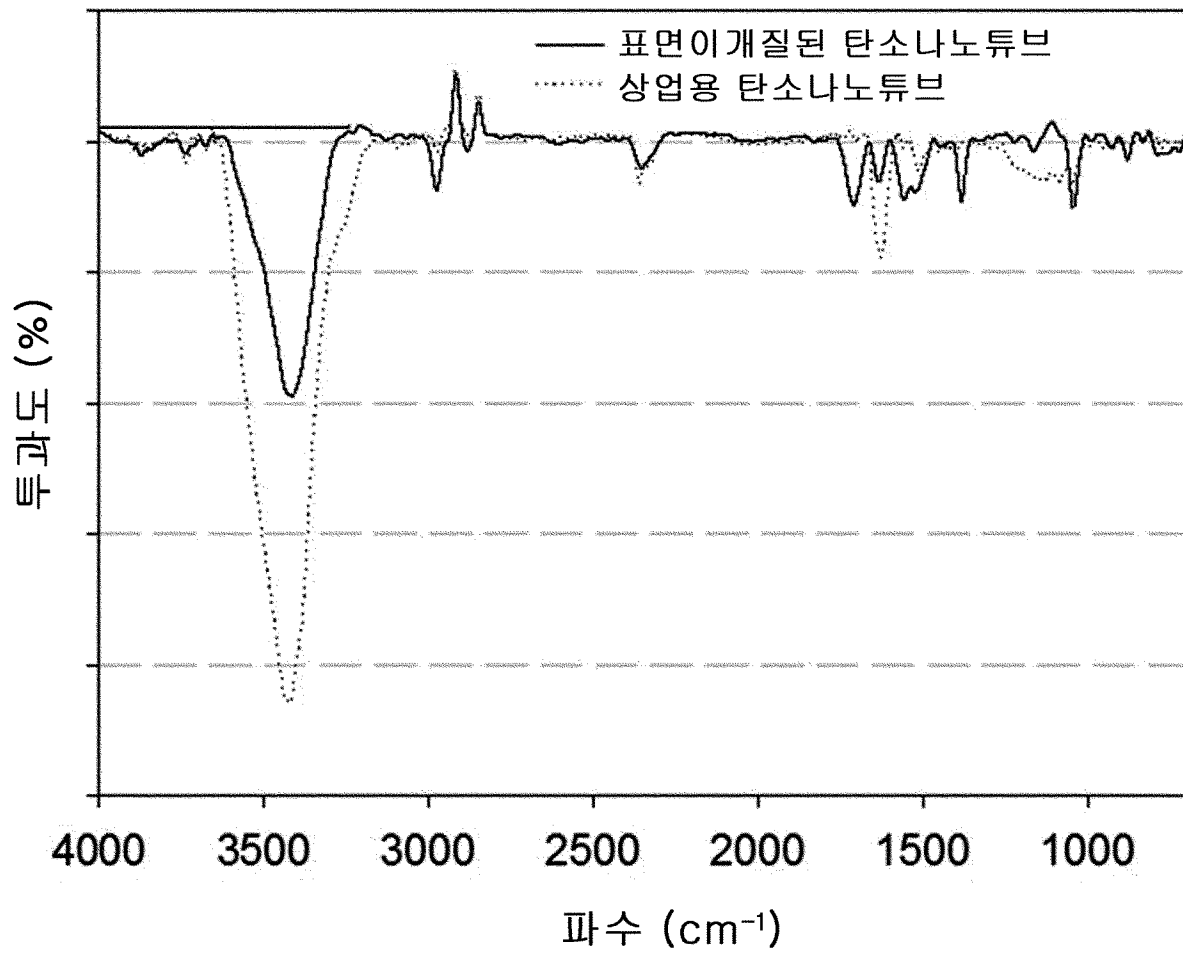
[Fig. 2a]



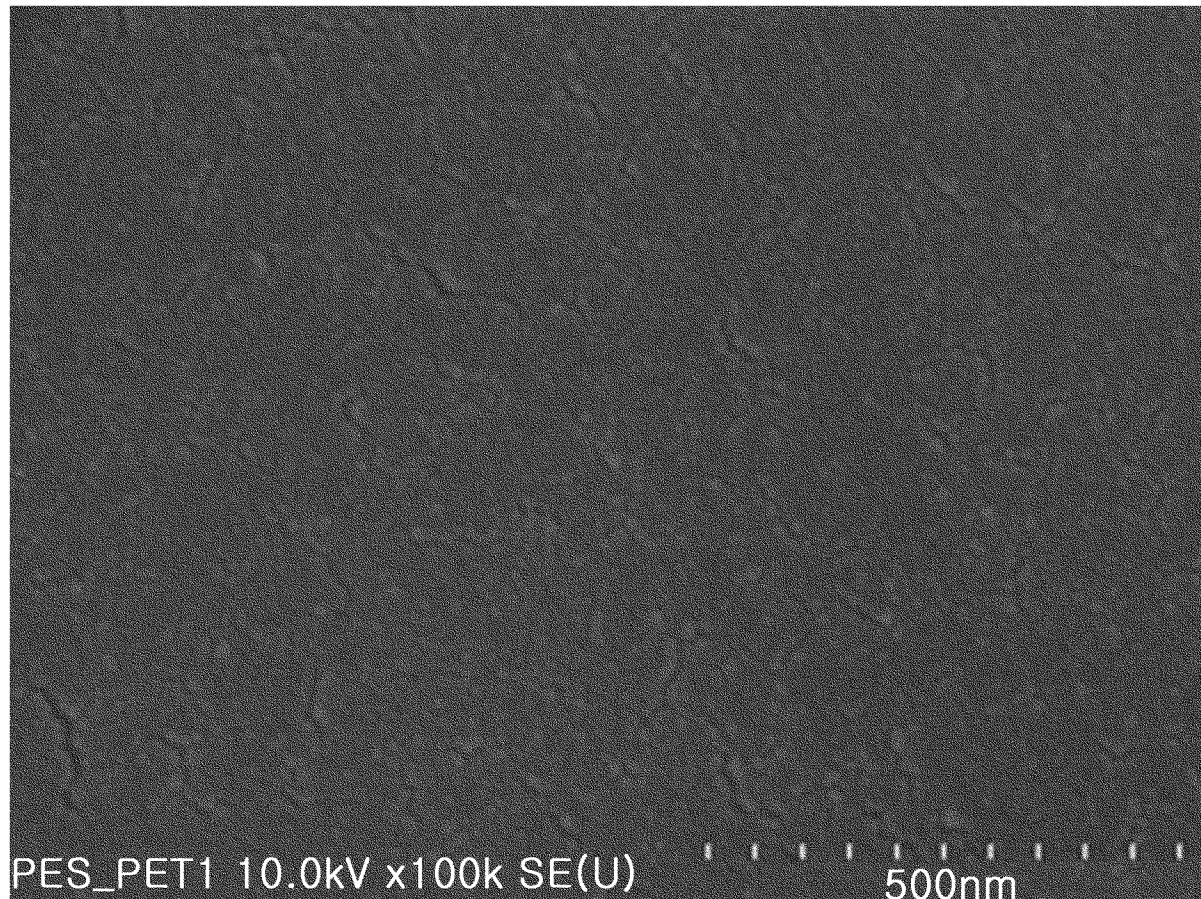
[Fig. 2b]



[Fig. 3]



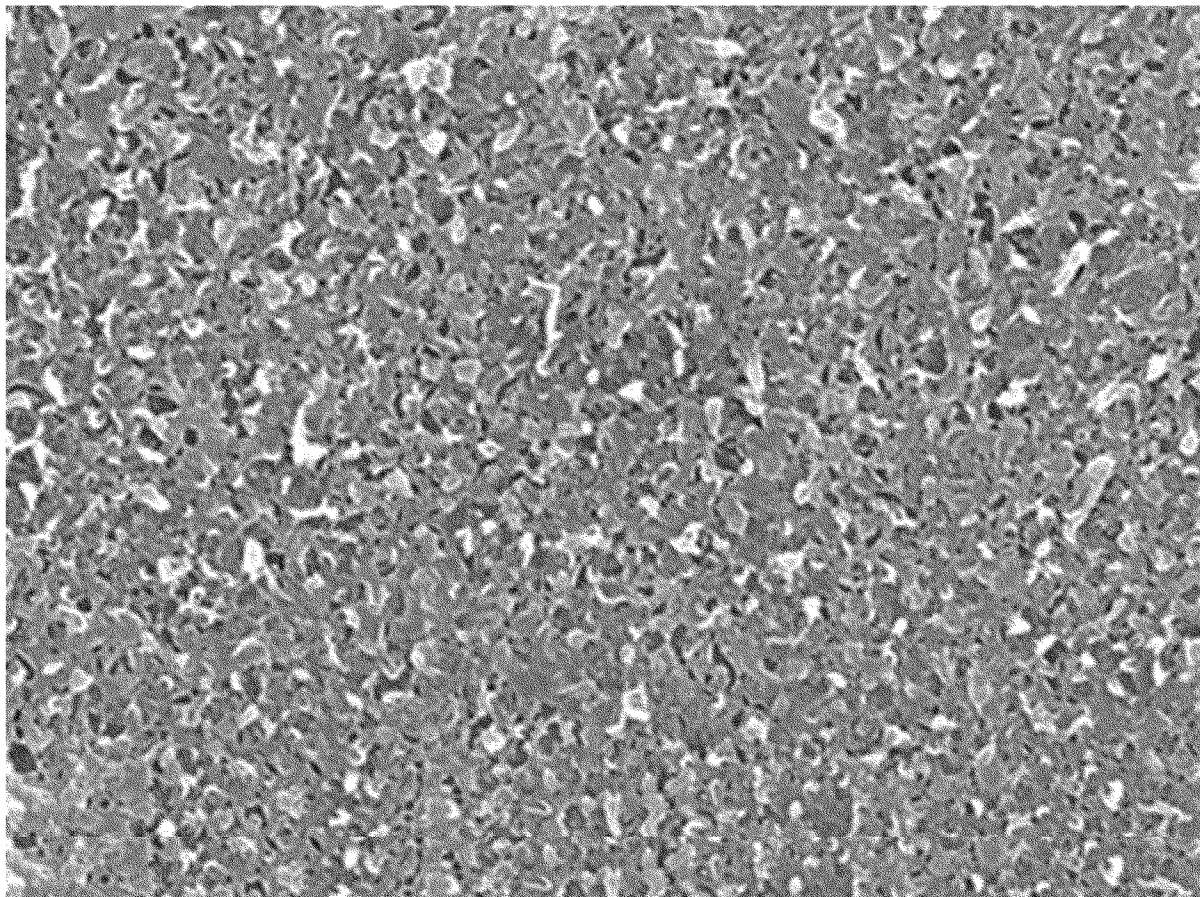
[Fig. 4a]



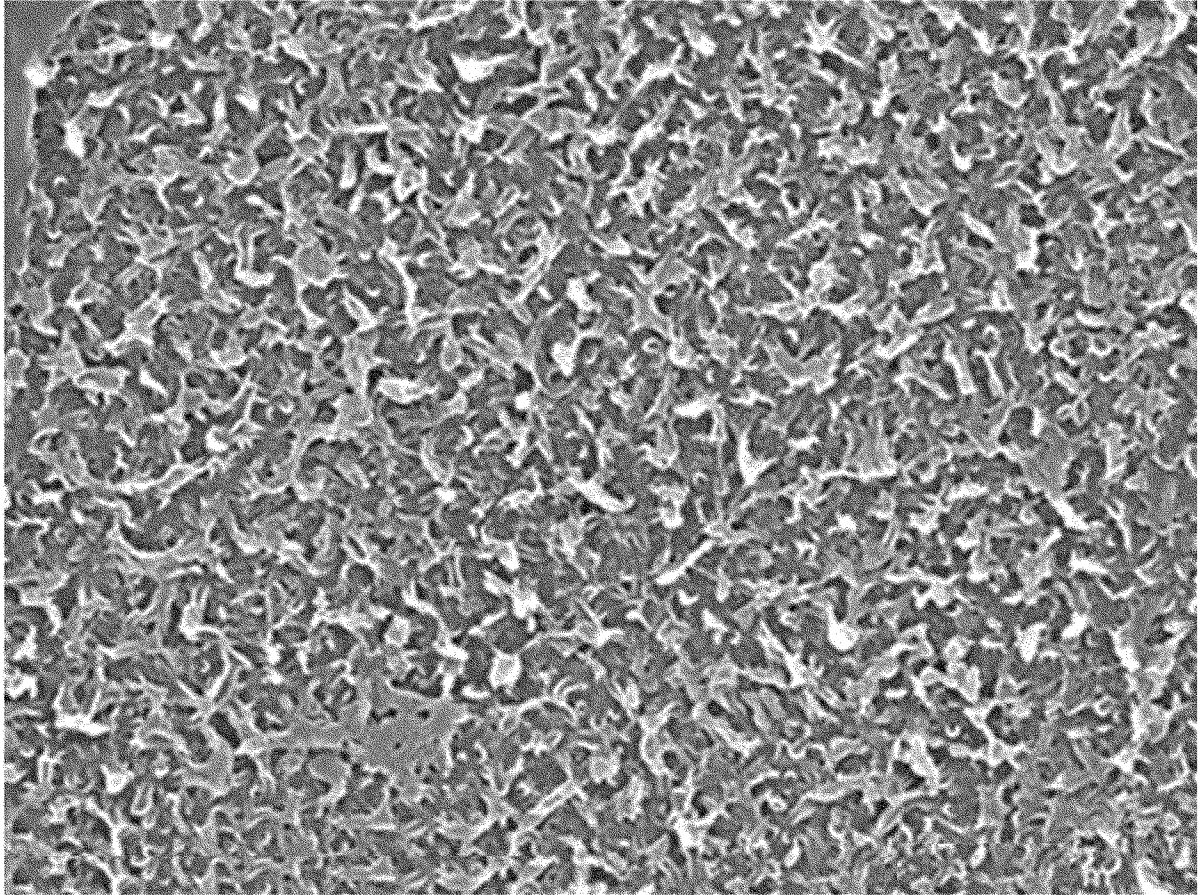
[Fig. 4b]



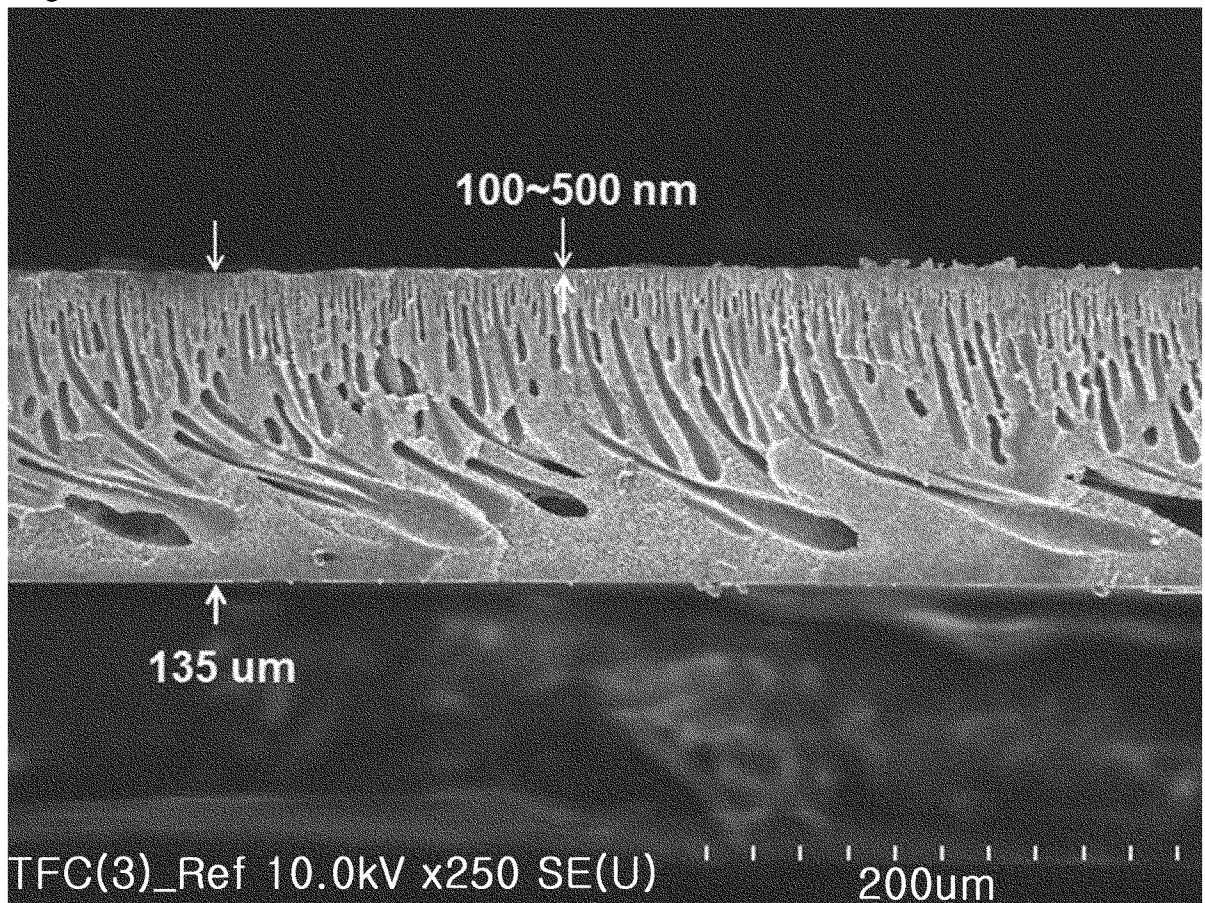
[Fig. 5a]



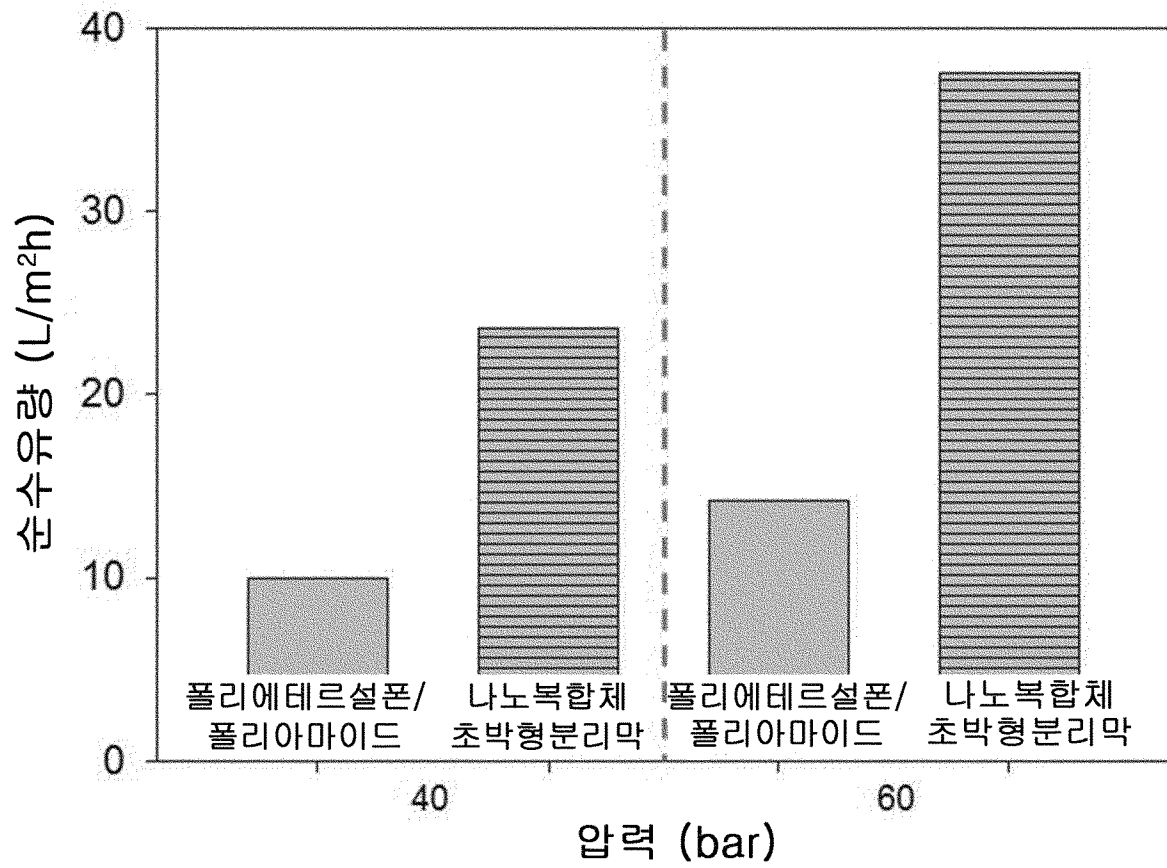
[Fig. 5b]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003906**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 69/12(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/12; B01D 69/08; B01D 69/10; B01D 71/56; B01D 67/00; B01D 71/06; B01D 69/02; B01D 69/00; B01D 61/02

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: nanocomposite, ultra-thin separation membrane, carbon nano tube, support, supporting film, active layer, osmosis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0077997 A (HYOSUNG CORPORATION) 10 July 2012 See abstract, claims 1, 5, 7, paragraphs [0010], [0017]-[0018], [0025], [0035]-[0037]	1-11
A	KR 10-1123859 B1 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 20 March 2012 See abstract, claims 1, 6, 9	1-11
A	KR 10-2011-0068969 A (NANOASIS TECHNOLOGIES, INC.) 22 June 2011 See abstract, claim 1, paragraphs [0009], [0039], [0044]-[0047]	1-11
A	KR 10-2012-0076914 A (HYOSUNG CORPORATION) 10 July 2012 See paragraphs [0028]-[0045]	1-11
A	KR 10-2012-0100076 A (YOON, Ho Sung) 12 September 2012 See claims 1, 2, paragraphs [0023]-[0026]	1-11



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

23 SEPTEMBER 2013 (23.09.2013)

Date of mailing of the international search report

24 SEPTEMBER 2013 (24.09.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0077997 A	10/07/2012	NONE	
KR 10-1123859 B1	20/03/2012	NONE	
KR 10-2011-0068969 A	22/06/2011	AU 2009-267187 A1 CA 2729737 A1 CN 102164659 A EP 2303440 A1 JP 2011-526834 A US 2009-0321355 A1 US 2010-0025330 A1 US 7993524 B2 WO 2010-002805 A1	07/01/2010 07/01/2010 24/08/2011 06/04/2011 20/10/2011 31/12/2009 04/02/2010 09/08/2011 07/01/2010
KR 10-2012-0076914 A	10/07/2012	NONE	
KR 10-2012-0100076 A	12/09/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/12(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 69/12; B01D 69/08; B01D 69/10; B01D 71/56; B01D 67/00; B01D 71/06; B01D 69/02; B01D 69/00; B01D 61/02

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: 나노복합체, 초박형 분리막, 탄소나노튜브, 지지체, 지지막, 활성층, 역삼투

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0077997 A (주식회사 효성) 2012.07.10 요약, 청구항 1, 5, 7, 단락 [0010], [0017]-[0018], [0025], [0035]-[0037] 참조	1-11
A	KR 10-1123859 B1 (고려대학교 산학협력단) 2012.03.20 요약, 청구항 1, 6, 9 참조	1-11
A	KR 10-2011-0068969 A (나노아시스 테크놀로지스 인코오포레이티드) 2011.06.22 요약, 청구항 1, 단락 [0009], [0039], [0044]-[0047] 참조	1-11
A	KR 10-2012-0076914 A (주식회사 효성) 2012.07.10 단락 [0028]-[0045] 참조	1-11
A	KR 10-2012-0100076 A (윤호성) 2012.09.12 청구항 1, 2, 단락 [0023]-[0026] 참조	1-11

☐ 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

2013년 09월 23일 (23.09.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 09월 24일 (24.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

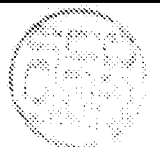
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0077997 A	2012/07/10	없음	
KR 10-1123859 B1	2012/03/20	없음	
KR 10-2011-0068969 A	2011/06/22	AU 2009-267187 A1 CA 2729737 A1 CN 102164659 A EP 2303440 A1 JP 2011-526834 A US 2009-0321355 A1 US 2010-0025330 A1 US 7993524 B2 WO 2010-002805 A1	2010/01/07 2010/01/07 2011/08/24 2011/04/06 2011/10/20 2009/12/31 2010/02/04 2011/08/09 2010/01/07
KR 10-2012-0076914 A	2012/07/10	없음	
KR 10-2012-0100076 A	2012/09/12	없음	