


| | | |
|--|------------------------------------|--|
|  | (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2014-0059755 (43) 공개일자 2014년05월16일 |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01) B01D 71/80 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7028643 (22) 출원일자(국제) 2012년04월26일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년10월29일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/057591 (87) 국제공개번호 WO 2012/146629 국제공개일자 2012년11월01일 (30) 우선권주장 11164247.6 2011년04월29일 유럽특허청(EPO)(EP) | | (71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜 내셔널 유니버시티 오브 싱가포르 싱가포르 119077 로우어 켄트 리지 로드 21 (72) 발명자 베버 마르틴 독일 67487 마이캄머 디데슈펠더 슈트라쎈 26 말레츠코 크리스티안 독일 67122 알트립 루돌프-비르호브-슈트라쎈 8 (74) 대리인 특허법인코리아나 |

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **술폰화된 폴리아릴에테르를 포함하는 복합 멤브레인 및 정삼투 공정에서의 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 술폰화된 중합체, 예를 들어 술폰화된 폴리아릴에테르에 기초한 기관층(S) 및 폴리아미드 필름층(F)를 포함하는 박막 복합 멤브레인(TFC 멤브레인) 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 멤브레인을 사용하는 삼투 공정, 특히 정삼투(FO) 공정에 관한 것이다.

(72) 발명자

바르첼란 폴커

독일 67273 바이젠하임 암 베르크 쥐드티롤러 링
32

위드조조 나탈리아

싱가포르 650171 싱가포르 171 부키토 바톡 웨스트
애비뉴 8 넘버16-351

청 타이-성

미국 48105 미시간주 앤 아버 파인 릿지 코트 4323

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는 복합 멤브레인:

a) 하기를 포함하는 하나 이상의 기판층 (S)

i) 중합체 P1 의 총 중량에 기초하여 하나 이상의 술폰산기를 포함하는 반복 단위 2 내지 40 중량% 를 포함하는, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1;

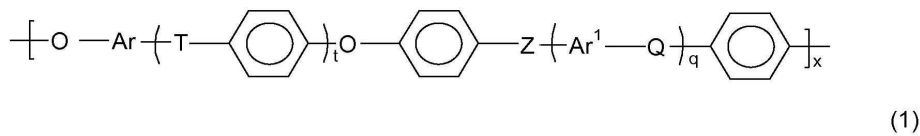
ii) 하나 이상의 중합체 P2;

상기 술폰화된 중합체 P1 및 중합체 P2 는 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리이미드 및 상기 중합체의 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨;

b) 하나 이상의 폴리아미드를 포함하는 하나 이상의 필름층 (F).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 및 하나 이상의 중합체 P2 가 하기 화학식 (1) 에 따른 반복 단위를 포함하는 폴리아릴에테르인 복합 멤브레인:



[식 중,

x 는 0.5 또는 1 이고;

t 및 q 는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고;

Q, T, Z 는 각각 서로 독립적으로 화학 결합 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -R^aC=CR^b- 및 -CR^cR^d- 중 에서 선택되는 기이고,

R^a 및 R^b 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₁₂-알킬기이고,

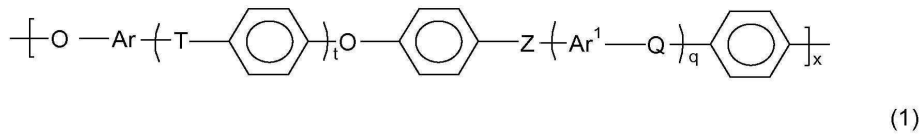
R^c 및 R^d 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴기이고, 이에서 R^c 및 R^d 는 독립적으로 불소 및/또는 염소 원자로 임의로 치환되거나, 이는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 하나 이상의 C₁-C₆-알킬기로 임의로 치환된 C₃-C₁₂-시클로알킬기를 형성할 수 있고;

단, 기 T, Q 및 Z 중 하나 이상은 -SO₂- 또는 C=O 이고, t 및 q 가 0 인 경우, Z 는 -SO₂- 또는 C=O 이고,

Ar, Ar¹ 은 각각 서로 독립적으로 C₁-C₁₂-알킬, C₆-C₁₈-아릴, C₁-C₁₂-알콕시기, 할로젠 원자 및 술폰산기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환되는 C₆-C₁₈-아릴렌기임].

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 및 하나 이상의 중합체 P2 가 하기 화학식 (1) 에 따른 반복 단위로 구성되는 폴리아릴에테르인 복합 멤브레인:



[식 중,

x 는 0.5 또는 1 이고;

t 및 q 는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 또는 2 이고;

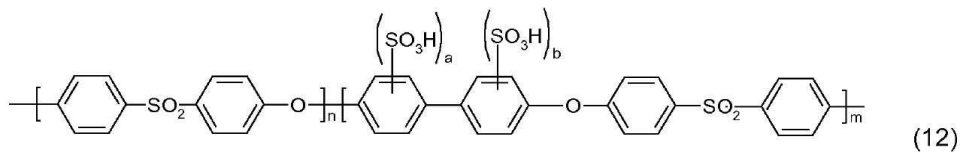
Q, T, Z 는 각각 서로 독립적으로 화학 결합 또는 -O- 및 -SO₂- 로부터 선택되는 기이고,

단, 기 T, Q 및 Z 중 하나 이상은 -SO₂- 이고, t 및 q 가 각각 0 인 경우, Z 는 -SO₂- 이고,

Ar, Ar¹ 은 각각 서로 독립적으로 하나 이상의 술폰산기로 임의로 치환되는 C₆-C₁₂-아릴렌기임].

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 이 하나 이상의 폴리에테르술폰 분획 및 하기 화학식 (12) 에 따른 하나 이상의 폴리페닐렌술폰 분획을 포함하는 블록 공중합체인 복합 멤브레인:



[식 중,

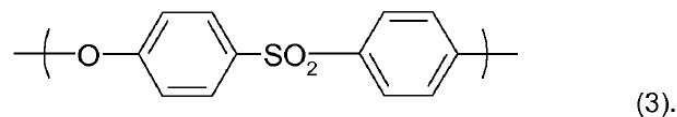
n 은 3 내지 1500 의 정수이고;

m 은 3 내지 1500 의 정수이고;

a 및 b 는 서로 독립적으로 0 내지 2 의 정수이고, 단 a 및 b 모두는 0 이 아님].

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합체 P2 가 하기 화학식 (3) 에 따른 반복 단위로 구성되는 폴리에테르술폰인 복합 멤브레인:



청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 술폰화된 중합체 P1 대 중합체 P2 의 중량비가 0.4 내지 1.5 의 범위인 복합 멤브레인.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 폴리아미드가 85 % 이상의 아미드기가 2 개의 방향족 고리에 직접적으로 결합된 방향족 폴리아미드인 복합 멤브레인.

청구항 8

하기 단계를 포함하는, 하나 이상의 기관층(S) 및 하나 이상의 필름층(F) 을 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법:

a) 하기를 포함하는 중합체 조성물 P 를 제조하는 단계:

i) 중합체 P1 의 총 중량에 기초하여 하나 이상의 술포산기를 포함하는 반복 단위 2 내지 40 중량% 를 포함하는, 하나 이상의 술포화된 중합체 P1;

ii) 하나 이상의 중합체 P2;

iii) 하나 이상의 용매 S1;

iv) 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 하나 이상의 추가의 첨가제;

이에서 술포화된 중합체 P1 및 중합체 P2 는 폴리아릴에테르, 폴리에테르술포, 폴리페닐렌술포, 폴리술포, 폴리아크릴로니트릴, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리이미드 및 상기 중합체 중 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨;

b) 용매 S1 으로부터 중합체 P1 및 P2 를 분리하여 기관층 (S) 을 형성하는 단계;

c) 기관층 (S) 를 둘 이상의 아민기를 갖는 하나 이상의 폴리아민 단량체 및 하나 이상의 용매 S2 를 포함하는 조성물 A1 과 접촉시키는 단계;

d) 기관층 (S) 를 둘 이상의 아실 할라이드기를 갖는 하나 이상의 폴리아실할라이드 단량체 및 하나 이상의 용매 S3 를 포함하는 조성물 A2 와 접촉시켜 기관층 (S) 상에 필름층 (F) 를 형성하는 단계, 이에서 복합 멤브레인이 수득됨.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 중합체 조성물 P 가 하기를 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법:

i) 하나 이상의 술포화된 중합체 P1 2.5 내지 22.5 중량%;

ii) 하나 이상의 중합체 P2 2.5 내지 15 중량%;

iii) N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸술포사이드, 디메틸포름아미드, 트리에틸포스페이트, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 및 메틸 에틸 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매 S1 62.5 내지 95 중량%;

iv) 임의로 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제 0-30 중량%.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 단계 b 에서 용매 S1 으로부터 중합체 P1 및 P2 를 분리하는 단계가 하기에 의해 이루어지는 복합 멤브레인의 제조 방법:

- 중합체 조성물 P 를 지지체에 적용하는 단계;

- 기관층 S 의 형성에 의해 하나 이상의 C₁-C₁₂ 지방족 알코올 및/또는 물을 포함하는 응집 조성물 C 를 중합체 조성물 P 에 첨가하는 단계.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물 A1 이 페닐렌디아민, 페닐렌트리아민, 시클로헥산 트리아민, 시클로헥산 디아민, 피페라진, 및 비피페리딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아민 단량체 0.5 내지 5 중량% 및 50 중량% 이상의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 S2 를 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물 A2 가 프탈로일 클로라이드 (1,2-벤젠디카르보닐 클로라이드), 이소프탈로일 클로라이드 (1,3-벤젠디카르보닐 클로라이드), 테레프탈로일 클로라이드 (TCL, 1,4-벤젠디카르보닐 클로라이드), 및 트리메소일 클로라이드 (TMC, 1,3,5-벤젠-트리-카르보닐-트리클로라이드) 로 이루어

어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아실할라이드 단량체 0.01 내지 4 중량% 및 하나 이상의 탄화수소 용매 S3 를 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c 및/또는 d 에서 기관층 (S) 를 조성물 A1 및/또는 A2 와 접촉시키는 단계가 기관층 (S) 를 조성물 A1 및/또는 조성물 A2 에 담그는 단계에 의해 이루어지는 복합 멤브레인의 제조 방법.

청구항 14

하기 단계를 포함하는 정삼투의 공정:

- 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 복합 멤브레인을 공급하는 단계;
- 복합 멤브레인을 복합 멤브레인의 일 측면에서는 하나 이상의 수성 유도 용액과, 복합 멤브레인의 다른 측면에서는 하나 이상의 수성 공급 용액과 접촉시키는 단계 (이에서 물은 공급물로부터 유도 용액으로 이송됨).

청구항 15

폐수 처리, 해수 탈염, 약학적 조성물의 농축, 식품 조성물의 농축, 폐수로부터의 물 재사용, 전력 생산 및 휴대용 물재생 장치를 위한 정삼투 공정에서의 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 복합 멤브레인의 용도.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 술폰화된 중합체, 예를 들어 술폰화된 폴리아릴에테르에 기초한 기관층 (S) 및 폴리아미드 필름층 (F) 를 포함하는 박막 복합 멤브레인 (TFC 멤브레인) 및 추가로 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 멤브레인을 사용하는 삼투 공정, 특히 정삼투 (FO) 공정에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 멤브레인 기술 (예를 들어 투석, 멤브레인 여과, 예컨대 나노-, 울트라- 및 마이크로-여과 및 삼투 공정) 의 개발 및 응용은 화학, 환경, 및 생체 공학에서의 가장 중요한 최근 진보 중 하나이다.
- [0003] 세계적 물 부족, 특히 가뭄-다발 및 환경적으로 오염된 지역의 관점에서, 반투과성 삼투막에서의 삼투 공정의 가장 중용한 응용 중 하나는 폐수 및 해수의 정제이다. 더 낮은 에너지 소비와 함께 더 낮은 경비로 폐수 또는 해수를 정제시키는 신규한 방법을 제공하기 위해 상당한 노력이 이루어지고 있다. 이러한 맥락에서, 멤브레인에 기초한 정제 및 분리 공정이 증류 공정과 비교하여 보다 매력적이다.
- [0004] 일반적으로, 용어 삼투는 확산 공정을 기재하고 있고, 이에서 용매 분자는 선택적 투과성 멤브레인 (즉, 용질이 아닌 용매에 투과성임) 을 통해 이동되고, 이는 상이한 용질 농도의 2 개 이상의 용액을 더 높은 용질 농도를 갖는 용액으로 분리한다. 이러한 확산 공정은 용질 농도의 균등화를 목적으로 한다. 삼투 공정에서의 선택적 투과성 멤브레인은 또한 "반-투과성" 멤브레인 또는 삼투막으로서 지칭된다.
- [0005] 보통, 삼투막은 10 내지 500 Da 범위의 분획 분자량 (MWCO) 을 나타낸다. 분획 분자량 (MWCO) 은 80 % 이상, 바람직하게는 90 % 이상의 용질 분자가 멤브레인에 의해 유지되는 가장 낮은 분자량 (달톤으로 제시됨) 을 지칭한다.
- [0006] 일반적으로, 기술 응용분야에서 사용되는 2 개의 삼투 공정, 즉 역삼투 (RO) 및 정삼투 (FO) 가 존재하고, 이에서 두 삼투 공정은 용해된 용질 분자 또는 이온으로부터 물을 분리하기 위해 선택적 투과성 멤브레인을 이용한다.
- [0007] 역삼투 (RO) 의 경우에 있어서, 분리를 위한 구동력으로서의 수압이 이용되고, 이에서 용질은 멤브레인의 가압된 측면에 유지되고, 용매는 멤브레인을 통해 다른 측면으로 통과된다. 정삼투 (FO) 는 더 고도로 농축된 용액 (소위 "유도 용액") 에 의해 발생된 구동력으로서 삼투압을 이용하여, 비교적 낮은 염 농도를 갖는 소위 "공급 용액" (예를 들어, 염분 섞인 물 또는 해수) 으로부터 반-투과성 멤브레인을 통해 물이 확산되게 한다.

- [0008] 정삼투 (FO) 는 역삼투 (RO) 및 열 분리 공정에 대해 몇몇 장점을 제공한다. 예를 들어, 정삼투 (FO) 는 역삼투 공정에 필요한 고수압 및 증류에 필요한 고온 없이 작동될 수 있고, 공급 용액에 대해 유해할 수 있다. 다른 분리 공정과 비교하여 FO 공정에 대해 더 적은 에너지가 요구된다. 정삼투는 또한 종래의 역삼투 공정보다 넓은 범위의 오염물의 높은 제거율 및 더 낮은 멤브레인-파울링의 장점을 제공한다.
- [0009] FO 멤브레인은 예를 들어 물재생, 해수 탈염 및 약학적 용액의 농축을 위해 이용될 수 있음은 최근 공지된 것이다. 정삼투의 사용에 있어서의 주요 문제는 오늘날 예를 들어 상업적으로 이용가능한 FO 멤브레인의 제한적인 수, 불충분한 수투과도 및 알려진 FO 멤브레인의 분리 성능 및 삼투 제품의 의도된 용도에 따른 바람직한 유도 용액의 부족이다.
- [0010] 역삼투 공정에서 고압을 견디기 위해 필요하고 FO 공정에서 수투과량 및 높은 염 유출을 야기하는 이의 두겹고 조밀한 지지체층으로 인해, 역삼투 공정에 대해 고안된 멤브레인은 정삼투 공정에 대개 적용될 수 없다. 이와 관련하여, FO 멤브레인에 대한 효과적인 지지체층 (기관층) 은 가능한 얇아야 하고, 고도로 다공성이어야 하고, 유도 용액으로부터 멤브레인의 활성 표면으로의 직접 경로를 제공하여야 한다.
- [0011] 정삼투에 적합한 셀룰로오스 트리아세테이트 (CTA) 에 기초한 최근 다수의 평평한 다시트 멤브레인이 공지되어 있다. 이는 국방, 긴급 구조, 및 레크리에이션 목적을 위해 정수의 응용에 사용된다 (T.Y. Cath, A.E. Childress, M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments". J. Membr. Sci. 281 (2006) 70 참조). 이러한 셀룰로오스 트리아세테이트 멤브레인은 낮은 순수 투과도 및 염 제거율을 나타낸다.
- [0012] 공보 Yip et al. (M. Elimelech, "High Performance thin-film composite forward osmosis membranes", Environ. Sci. Technol. 44 (3812) 2010) 은 정삼투 응용을 위한 폴리술폰 지지체를 포함하는 박막 복합 (TFC) 멤브레인을 기재하고 있다. 그러나, 상기 지지체층 기관은 삼투 공정, 특히 정삼투 공정에서의 장기간 공정에서 멤브레인 무결성을 감소시킬 수 있는 손가락 유사 거대기공으로 이루어진다.
- [0013] 멤브레인, 예컨대 투석막 또는 연료전지에서의 멤브레인의 제조를 위한 폴리아릴에테르 및 술폰화된 폴리아릴에테르의 용도가 최근 기재되어 있다. 문헌 WO 2009/030620 은 투석 필터로서 사용되는 중공 섬유 멤브레인의 제조를 위한 분지형 폴리아릴에테르 및 친수성 중합체의 블렌드를 기재하고 있다. 문헌 WO 2010/142585 는 방향족 폴리아릴렌에테르 블록 공중합체 및 연료 전지용 또는 수처리용 고분자 전해질 멤브레인의 제조를 위한 이의 용도를 기재하고 있다.
- [0014] 그러나, 다수의 응용분야를 위한 신규하고 우수한 정삼투 멤브레인 시스템의 매우 영구적인 필요성이 존재하고, 이는 높은 수투과량, 충분한 염 제거율 및 우수한 화학적 기계적 저항성을 나타낸다. 또한 장기 안정성이 중요한 특징이다.

발명의 내용

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1 은 50 중량% 술폰화된 중합체 P1 을 포함하는 기관층 (S) 의 단면의 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 사진을 보여준다

(a) 단면

(b) 기관층 (S) 의 무거대기공 스폰지 유사 구조 (확대 사진).

도 2 는 복합 멤브레인을 시험하기 위해 사용되는 실험실-규모의 순환 여과 유닛의 구성을 개략적으로 보여주고, 참고부호는 하기 의미를 가진다:

- (1) 교차류 투과셀;
- (2) 저장 탱크에서의 공급 용액;
- (3) 저장 탱크에서의 유도 용액;
- (4) 유량계;
- (5) 펌프;

- (6) 온도 및 압력의 측정 장치;
- (7) 저울;
- (8) 컴퓨터.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 목적은 정삼투에서 사용하기 위한 우수한 특성 (예를 들어, 높은 수투과량) 를 갖는 최근의 단점을 극복할 수 있는 정삼투 (FO) 공정에 특히 적합한 신규한 멤브레인을 제공하는 것이다.
- [0017] 놀랍게도 기관층에 높은 함량의 술폰화된 중합체를 포함하는 복합 멤브레인은 하기 유리한 특성을 갖는 구조를 나타낸다는 것을 밝혀내었다:
- [0018] 상호연결된 다공성 구조를 가진 개방셀;
- [0019] 거대 기공 없음, 및
- [0020] 친수성 구조.
- [0021] 본 발명은 하기를 포함하는 (바람직하게는 하기로 구성되는) 복합 멤브레인에 관한 것이다:
- [0022] a) 하기를 포함하는 (또는 하기로 이루어지는) 하나 이상의 기관층 (S)
- [0023] i) 하나 이상의 술폰산기를 포함하는 반복 단위를 중합체 P1 의 총 중량에 기초하여 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 를 포함하는, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1;
- [0024] ii) 하나 이상의 중합체 P2;
- [0025] 상기 술폰화된 중합체 P1 및 중합체 P2 는 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 폴리에테르이미드 (PEI); 폴리페닐렌옥시드 (PPO), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리이미드 (PI), 및 상기 중합체의 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨;
- [0026] b) 하나 이상의 폴리아미드를 포함하는 (또는 이루어지는) 하나 이상의 필름층 (F).
- [0027] 중합체 P1 및 P2 는 동일한 중합체가 아니다. 특히, 중합체 P2 는 비술폰화된 중합체이다. 본 발명의 의미에서 비술폰화된 중합체는 반복 단위에서의 술폰산기를 포함하지 않는 중합체이다.
- [0028] 본 발명의 의미에서 술폰화된 중합체 P1 은 술폰화된 반복 단위 및 비술폰화된 반복 단위를 포함하는 중합체이고, 이에서 술폰화된 반복 단위의 양 (공중합체 P1 의 중량에 기초함) 은 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 의 범위이다.
- [0029] 복합 멤브레인은 정삼투 공정에서 사용하기에 특히 중요한 하기 바람직한 특성을 보여준다:
- [0030] - 충분하거나 높은 화학적 및 기계적 안정성을 가진 멤브레인 (예를 들어, 압력 지연 삼투에서 사용하기에 적합함);
- [0031] - 최소 다공성, 무거대기공 구조 및 높은 친수성을 갖는 기관층 (S);
- [0032] - 향상된 수투과량 및 감소된 멤브레인 파울링;
- [0033] - 높은 용질 제거율을 위한 거의 무결함 반투과성 활성층.
- [0034] 본 발명의 멤브레인 (박막 조성물 (TFC) 멤브레인) 은 정삼투 응용을 위해 특히 적합하다.
- [0035] 신규 개발된 멤브레인은 해수 담수화, 폐수로부터의 물 재사용, 식품의 삼투 농도 및 정삼투 공정을 통한 약학적 용액을 위해 고안되었다.
- [0036] 본 발명의 복합 멤브레인의 친수성의 무거대기공 멤브레인 기관층 (S) 은 멤브레인 무결성을 향상시킬 수 있다. 또한, 무거대기공 구조 및 멤브레인 기관층 (S) 에의 고함량의 술폰화된 공중합체는 우수한 개선된 수투과량 및 낮은 염 유출을 초래한다. 부가적으로, 멤브레인 파울링은 특히 박막층 (F) 및 기관층 (S) 의 친수성 특징으로 인해 감소될 것이다.

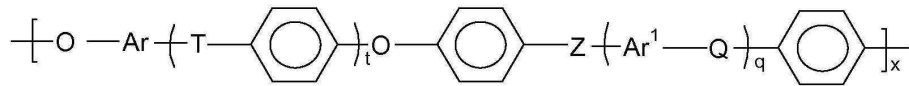
[0037] 본 발명의 의미에서 용어 "거대기공" 은 10 마이크로미터 초과 (> 10 마이크로미터) 의 기공 크기를 가진 기공 (예를 들어, 연장된 기공) 을 의미한다. 거대기공은 대개 상전환 기술을 통해 제조되는 비대칭 중합체성 멤브레인에서 발견될 수 있다.

[0038] 특히, 본 발명의 복합 멤브레인은 하기를 포함하는 하나 이상의 기관층 (S) 을 포함한다:

[0039] i) 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량% 의 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1; 및

[0040] ii) 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량% 의 하나 이상의 중합체 P2.

[0041] 바람직한 구현예에 있어서, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 및/또는 하나 이상의 중합체 P2 는 하기 화학식 (1) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 구성되는) 폴리아릴에테르이다:



(1)

[0042]

[0043] [식 중,

[0044] x 는 0.5 또는 1 이고;

[0045] t 및 q 는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고;

[0046] Q, T, Z 는 각각 서로 독립적으로 화학 결합 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -R^aC=CR^b- 및 -CR^cR^d- 중 에서 선택되는 기이고,

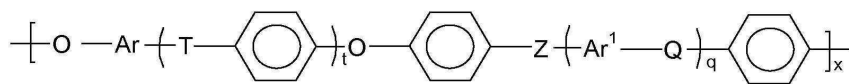
[0047] R^a 및 R^b 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₁₂-알킬기이고,

[0048] R^c 및 R^d 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴기이고, 이에서 R^c 및 R^d 는 독립적으로 불소 및/또는 염소 원자로 임의로 치환되거나, 이는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 하나 이상의 C₁-C₆-알킬기로 임의로 치환된 C₃-C₁₂-시클로알킬기를 형성할 수 있고;

[0049] 단, 기 T, Q 및 Z 중 하나 이상은 -SO₂- 또는 C=O 이고, t 및 q 가 각각 0 인 경우, Z 는 -SO₂- 또는 C=O 이고,

[0050] Ar, Ar¹ 은 각각 서로 독립적으로 C₁-C₁₂-알킬, C₆-C₁₈-아릴, C₁-C₁₂-알콕시기, 할로젠 원자 및 술폰산기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환되는 C₆-C₁₈-아릴렌기임].

[0051] 추가로 바람직한 구현예에 있어서, 중합체 P1 및/또는 중합체 P2 는 폴리에테르술폰 (PESU) (또한 폴리아릴에테르술폰으로 지칭됨) 이다. 바람직하게는, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 및/또는 하나 이상의 중합체 P2 는 바람직하게는 하기 화학식 (1) 에 따른 반복 단위를 포함하는, 바람직하게는 이로 구성되는 폴리에테르술폰 (PESU) 이다:



(1)

[0052]

[0053] 식 중,

[0054] x 는 0.5 또는 1 이고;

[0055] t 및 q 는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고;

[0056] Q, T, Z 는 각각 서로 독립적으로 화학 결합 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- 으로부터 선택되는 기이고;

[0057] 단, 하나 이상의 기 T, Q 및 Z 는 $-SO_2-$ 이고, t 및 q 가 0 인 경우 Z 는 $-SO_2-$ 이고,

[0058] Ar, Ar¹ 은 각각 서로 독립적으로 C₁-C₁₂-알킬, C₆-C₁₈-아릴, C₁-C₁₂-알콕시기, 할로겐 원자 및 술폰산기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환되는 C₆-C₁₈-아릴렌기임].

[0059] 상기 언급한 식 (1) 의 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리에테르술폰 (PESU) 의 용도가 또한 바람직하고, 이에서

[0060] x 는 0,5 또는 1 이고;

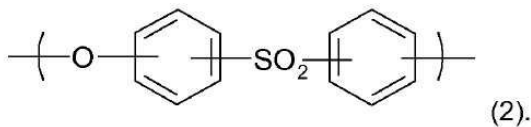
[0061] t 및 q 는 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2 이고;

[0062] Q, T, Z 는 각각 서로 독립적으로 화학 결합 또는 -O- 및 $-SO_2-$ 로부터 선택되는 기이고;

[0063] 단, 하나 이상의 기 T, Q 및 Z 는 $-SO_2-$ 이고, t 및 q 가 0 인 경우, Z 는 $-SO_2-$ 이고,

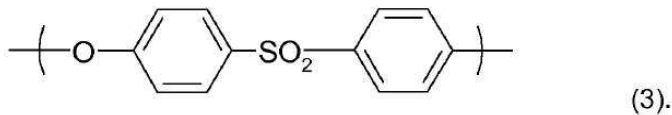
[0064] Ar, Ar¹ 은 각각 서로 독립적으로 하나 이상의 술폰산기로 임의로 치환되는 C₆-C₁₂-아릴렌기이다.

[0065] 하기 화학식 (2) 에 따른 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리에테르술폰 (PESU) 의 용도가 또한 바람직하다:



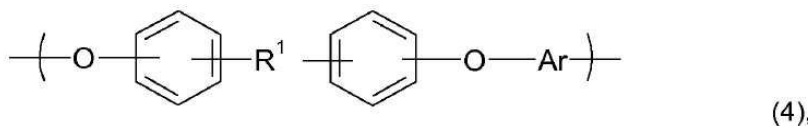
[0066]

[0067] 하기 화학식 (3) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리에테르술폰 (PESU) 의 용도가 또한 바람직하다:



[0068]

[0069] 추가의 구현예에 있어서, 중합체 P1 및/또는 P2 는 화학식 (4) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 구성되는) 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 이다



[0070]

[0071] [식 중,

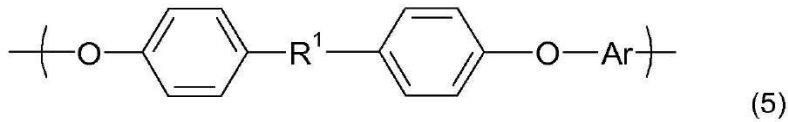
[0072] R¹ 은 C=O 또는 $-SO_2-$ 이고;

[0073] Ar 은 2개의 방향족 라디칼임].

[0074] 라디칼 Ar 은 상기 문헌에서 화학식 (2) 의 구조에 대해 EP-A-1 394 879 에 주어진 바와 같은 의미를 가질 수 있다.

[0075] R¹ 은 바람직하게는 $-SO_2-$ 이다.

[0076] 바람직하게는 중합체 P1 및/또는 P2 는 화학식 (5) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 이다:

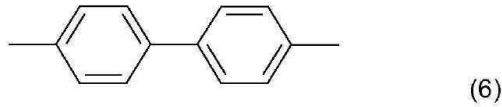


[식 중,

R^1 은 $\text{C}=\text{O}$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 이고;

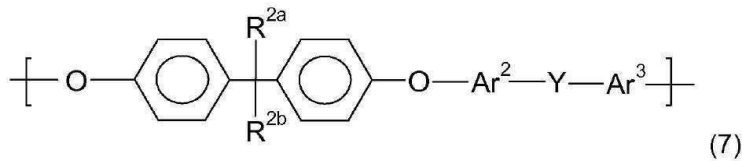
Ar 은 2개의 방향족 라디칼임].

방향족 라디칼 Ar 은 바람직하게는 폴리시클릭 방향족 라디칼, 바람직하게는 화학식 (6) 의 비페닐 라디칼이다



화학식 (4) 및 (5) 의 비페닐 라디칼에 있어서, 페닐기는 또한 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 기를 통해 연결될 수 있다.

추가구현예에 있어서, 중합체 P1 및/또는 P2 는 하기 화학식 (7) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리스ulfon (PSU) 이다:



[식 중,

R^{2a} , R^{2b} 는 각각 서로 독립적으로 H, C_1 - C_6 -알킬, 또는 $-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$ (p 는 0 내지 6 의 정수임) 이고;

Ar^2 , Ar^3 는 각각 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} -알킬, C_6 - C_{18} -아릴, C_1 - C_{12} -알콕시기, 할로젠 원자 및 sulfon산기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환되는 C_6 - C_{18} -아릴렌기이고,

Y 는 $-\text{SO}_2-$ 임].

화학식 (7) 의 반복 단위가 바람직하고, 식 중,

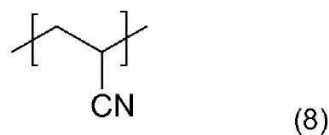
R^{2a} , R^{2b} 는 각각 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 -알킬이고;

Ar^2 , Ar^3 는 각각 서로 독립적으로 하나 이상의 sulfon산기 임의로 치환되는 C_6 - C_{12} -아릴렌기이고,

Y 는 $-\text{SO}_2-$ 이다.

바람직하게는 비스페놀 A 및 4,4'-디클로로디페닐sulfon의 중축합으로부터 수득되는 폴리스ulfon (PSU) 가 본 발명에 사용된다. 바람직하게는 상기 폴리스ulfon이 하나 이상의 중합체 P2 로서 사용된다.

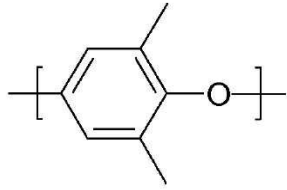
추가구현예에 있어서, 중합체(들) P1 및/또는 P2 는 하기 화학식 (8) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 이다:



추가구현예에 있어서, 중합체(들) P1 및/또는 P2 는 3,3',4,4'-테트라 아민 디페닐렌 및 이소프탈산의 반응 (중축합) 으로부터 수득될 수 있는 폴리벤즈이미다졸 (PBI) 이다.

[0098] 추가의 구현예에 있어서, 중합체(들) P1 및/또는 P2 는 비스프탈산 무수물 및 1,3-디아미노 벤젠 또는 N-페닐-4-니트로프탈이미드 및 비스페놀 A 의 디소듐염의 반응 (중축합) 으로부터 취득될 수 있는 폴리에테르이미드 (PEI) 이다.

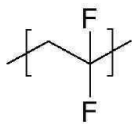
[0099] 추가의 구현예에 있어서, 중합체(들) P1 및/또는 P2 는 하기 화학식 (9) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리페닐렌옥사이드 (PPO) (또한 폴리페닐렌에테르 PPE 로 지칭됨) 이다:



(9)

[0100]

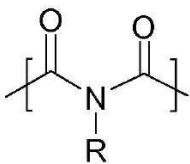
[0101] 추가의 구현예에 있어서, 중합체(들) P1 및/또는 P2 는 하기 화학식 (10) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF) 이다:



(10)

[0102]

[0103] 추가의 구현예에 있어서, 중합체(들) P1 및/또는 P2 는 하기 화학식 (11) 에 따른 반복 단위를 포함하는 (또는 이로 구성되는) 폴리이미드 (PI) 이다:



(11)

[0104]

[0105] 식 중 R 은 지방족 또는 방향족 치환 또는 비치환된 라디칼일 수 있다. 폴리이미드는 바람직하게는 이무수물, 예를 들어 테트라카복실산 및 디아민의 이무수물의 중축합에 의해 제조될 수 있다. 방향족 폴리이미드가 바람직하다. 예를 들어 피로멜리틱 이무수물 및 4,4'-옥소디아닐린으로부터 제조되는 폴리이미드가 사용된다.

[0106] 하기에 술폰화된 중합체 P1 의 바람직한 구현예에 기재되어 있다.

[0107] 바람직하게는 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 은 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 폴리에테르이미드 (PEI); 폴리페닐렌옥사이드 (PPO), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리이미드 (PI), 및 상기 중합체의 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 술폰화된 중합체이고, 이에서 중합체는 상기에서 정의된 바와 같다. 보다 바람직하게는 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 은 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 및 상기 중합체의 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 술폰화된 중합체이고, 중합체는 상기에서 기재된 바와 같이 정의된다.

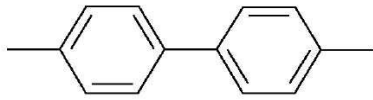
[0108] 중합체가 하나 이상의 술폰산기 (-SO₃H) 를 포함하는 반복 단위를 포함하는 술폰화된 중합체 P1 이 바람직하다.

바람직하게는 하나 이상의 술폰산기가 방향족 고리에 직접 결합된다. 본 발명에 따라 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 은 전형적으로 중합체 P1 의 총 중량에 기초하여 하나 이상의 술폰산기를 포함하는 반복 단위의 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 를 포함한다.

[0109] 술폰산기가 자유산 -SO₃H 의 형태 또는 조건과 별도로 탈양성자화된 형태일 수 있음은 당업자에게 공지되어 있다.

[0110] 특히, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 은 상기에서 정의된 바와 같은 화학식 (1) 에 따른 반복 단위를 포함하는, 바람직하게는 이로 구성되는 폴리아릴에테르이고, Ar 및 Ar¹ 은 각각 서로 독립적으로 하나 이상의 술폰산기

로 치환되는 화학식 (6) 의 비페닐기이다:

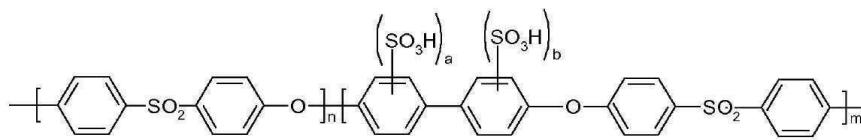


(6)

상기 기재된 바와 같이 2 개 이상의 반복 단위를 포함하는 술폰화된 공중합체가 또한 바람직하고, 이에서 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 블록 공중합체의 용도가 바람직하다. 본 발명의 맥락에서 술폰화된 중합체 P1 으로서 사용하기 위한 바람직한 공중합체는 WO 2010/146052 및 EP-A 1 394 879 에 기재되어 있다.

술폰화된 공중합체 P1 의 제조는 예를 들어 WO 2010/146052 에 기재되어 있는 바와 같은 단량체에서의 직접 술폰화 또는 비술폰화된 중합체 또는 공중합체의 후술폰화 방법을 통해 수행될 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 은 하기 화학식 (12) 에 따른 하나 이상의 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 분획 및 하나 이상의 폴리에테르술폰 (PESU) 분획을 포함하는 블록 공중합체이다:



(12)

[식 중,

n 은 3 내지 1500, 바람직하게는 5 내지 500 의 정수이고;

m 은 3 내지 1500, 바람직하게는 5 내지 500 의 정수이고;

a 및 b 는 서로 독립적으로 0 내지 2 의 정수이고, 단 둘 모두 0 은 아님].

술폰화된 중합체 P1 은 또한 상기 화학식 (12) 에 따른 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있고, 반복 단위는 무작위적으로 분포된다.

본 발명에 따라 사용되는 술폰화된 중합체 P1 은 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 폴리에테르이미드 (PEI), 폴리페닐렌옥시드 (PPO), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리이미드 (PI), 및 상기 중합체 중 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로부터 선택되는 상기 기재된 하나 이상의 중합체의 술폰화 (예를 들어 농축된 술폰산을 사용함) 에 의해 수득될 수 있다. 술폰화된 중합체 P1 은 우선 제조된 중합체, 예를 들어 PESU 및 PPSU 단위를 포함하는 블록 공중합체에 의해 제조되고 이후 농축된 수성 술폰산 (약 98% 강도) 에 의해 선택적으로 술폰화될 수 있다.

바람직하게는, 하나 이상의 술폰화된 공중합체 P1 은 술폰화된 반복 단위 및 비술폰화된 반복 단위를 포함하고, 이에서 술폰화된 반복 단위의 양 (공중합체 P1 의 중량에 기초함) 은 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 의 범위이다.

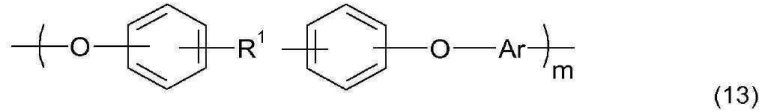
바람직한 구현예에 있어서, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 은 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 폴리에테르이미드 (PEI); 폴리페닐렌옥시드 (PPO), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리이미드 (PI), 및 상기 중합체 중 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체에 기초한 하나 이상의 중합체를 포함하는 공중합체이고, 이에서 상기 중합체(들)은 공중합체 P1 술폰화된 반복 단위의 총 중량에 기초하여 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 를 포함한다. 보다 바람직하게는 하나 이상의 술폰화된 공중합체 P1 은 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU) 에 기초한 하나 이상의 중합체를 포함하고, 이에서 상기 중합체(들)은 공중합체 P1 술폰화된 반복 단위의 총 중량에 기초하여 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 를 포함한다.

추가로 바람직한 구현예에 있어서, 술폰화된 중합체 P1 은 술폰산기 (술폰화된 분획, 친수성 분획) 를 포함하는 반복 단위의 분획 및 술폰산기 (비술폰화된 분획, 소수성 분획) 을 포함하지 않는 반복 단위의 분획을 포함하는 블록 공중합체이고, 이에서 친수성 분획의 중량비는 총 블록 공중합체에 기초하여 2 내지 40 중량%, 바람직하게

는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량% 이다.

[0125] 하나 이상의 술폰화된 공중합체 P1 은 대개 하나 이상의 폴리에테르술폰 (PESU) 분획 및 하나 이상의 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 분획을 포함하는 술폰화된 블록 공중합체이다. 바람직하게는 하나 이상의 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 분획은 하나 이상의 술폰산기를 포함한다.

[0126] 전형적으로 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 분획은 하기 화학식 (13) 을 가진다:



[0127]

[0128] [식 중,

[0129] R^1 은 $\text{C}=\text{O}$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 이고;

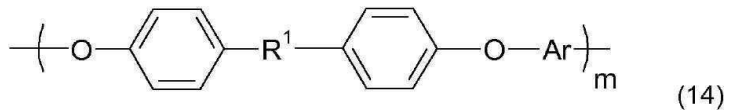
[0130] Ar 은 2가의 방향족 라디칼이고;

[0131] m 은 3 내지 1500, 바람직하게는 5 내지 500 의 정수임].

[0132] 라디칼 Ar 은 또한 EP-A 1 394 879 에서의 화학식 (2) 의 구조에 대해 EP-A 1 394 879 에 주어진 의미를 가진다. 바람직하게는 방향족 라디칼 Ar 은 하나 이상의 술폰산기 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 로 치환된다.

[0133] R^1 은 바람직하게는 $-\text{SO}_2-$ 이다.

[0134] 바람직하게는 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 분획은 하기 화학식 (14) 을 가진다:



[0135]

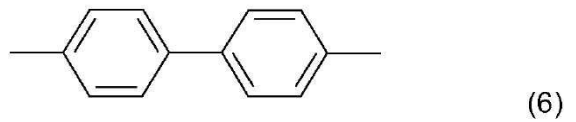
[0136] [식 중,

[0137] R^1 은 $\text{C}=\text{O}$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 이고;

[0138] Ar 은 2가의 방향족 라디칼이고;

[0139] m 은 3 내지 1500, 바람직하게는 5 내지 500 의 정수임].

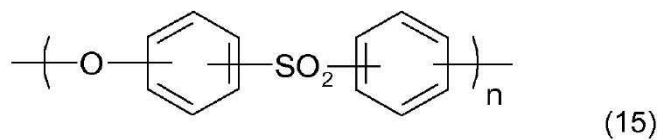
[0140] 방향족 라디칼 Ar 은 바람직하게는 폴리시클릭 방향족 라디칼, 바람직하게는 화학식 (6) 의 비페닐 라디칼이다



[0141]

[0142] 화학식 (6) 의 비페닐 라디칼에 있어서, 페닐기는 또한 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 기를 통해 접속될 수 있다. 바람직하게는 방향족 라디칼 Ar 은 하나 이상의 술폰산기 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 로 치환된다.

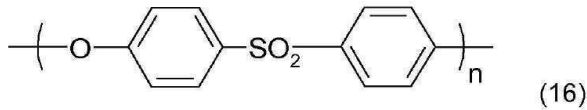
[0143] 전형적으로, 폴리에테르술폰 (PESU) 분획은 하기 화학식 (15) 를 가진다:



[0144]

[0145] 식 중 n 은 3 내지 1500 의 정수이다.

[0146] 바람직하게는, 폴리에테르술폰 (PESU) 분획은 하기 화학식 (16) 을 가진다:



[0147]

[0148]

[0149]

[0150]

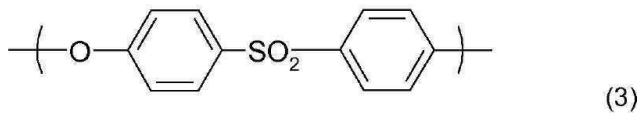
[0151]

[0152]

[0153]

[0154]

[0155]



[0156]

[0157]

[0158]

[0159]

[0160]

[0161]

식 중 n 은 3 내지 1500 의 정수이다.

바람직하게는, 상기 기재된 바와 같은 블록 공중합체가 상기 정의된 폴리페닐렌술폰 (PPSU) 분획 또는 폴리에테르술폰 (PESU) 분획을 포함하는 예비중합체를 사용하여 제조된다. 중합체 P1 을 제조하기 위한 단량체로서 사용될 수 있는 적합한 이가 알코올 및 방향족 디할라이드는 WO 2010/146052 에 언급되어 있다.

하기에 중합체 P2 의 바람직한 구현예가 기재되어 있다:

바람직하게는 하나 이상의 중합체 P2 는 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 폴리에테르이미드 (PEI); 폴리페닐렌옥시드 (PPO), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리이미드 (PI), 및 상기 중합체 중 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 중합체는 상기 기재된 바와 같이 정의된다. 보다 바람직하게는 하나 이상의 중합체 P2 는 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 및 상기 중합체 중 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로부터 선택되고, 중합체 및 반복 단위는 상기 기재된 바와 같이 정의된다.

바람직하게는, 하나 이상의 중합체 P2 는 술폰화된 반복 단위 (술폰산기(들) 을 가진 반복 단위) 를 포함하지 않는다.

바람직하게는 하나 이상의 중합체 P2 는 상기 정의된 바와 같이 화학식 (I) 에 따른 폴리에테르술폰 (PESU) 및/또는 폴리아릴에테르로부터 선택되고, 식 중

Ar , Ar^1 은 각각 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아릴, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시기 및 할로젠 원자로부터 선택되는 하나 이상의 기에 의해 임의로 치환되는 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아릴렌기이다.

바람직하게는, 하나 이상의 중합체 P2 는 하기 화학식 (3) 에 따른 반복 단위로 구성되는 폴리에테르술폰 (PESU) 이다:

특히, 본 발명의 복합 멤브레인은 중합체 P1 및 P2 의 중량에 기초하여 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 35 내지 55 중량% 의 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 복합 멤브레인은 25 중량% 초과, 특히 50 중량% 초과인 술폰화된 중합체 (중합체 P1 및 P2 의 중량에 기초함) 를 포함한다. 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명은 술폰화된 중합체 P1 대 중합체 P2 의 중량비가 0.4 내지 1.5, 바람직하게는 0.4 내지 1, 보다 바람직하게는 0.6 내지 1 의 범위인, 상기 기재된 바와 같은 복합 멤브레인에 관한 것이다.

전형적으로, 기관층 (S) 은 1 내지 200 μm , 10 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 50 μm 범위의 두께를 가진다.

본 발명은 또한 하나 이상의 폴리아미드, 바람직하게는 방향족 폴리아미드 (아라미드) 를 포함하는 (또는 이루어지는) 하나 이상의 필름층 (F) 를 포함하는 복합 멤브레인에 관한 것이다. 바람직하게는, 본 발명은 하나 이상의 폴리아미드가 방향족 폴리아미드 (아라미드) 이고, 이에서 85 % 이상의 아미드기 (CO-NH) 가 2 개의 방향족 고리에 직접 결합되는 복합 멤브레인에 관한 것이다. 바람직하게는 본 발명에 따른 폴리아미드는 폴리-메타페닐렌 이소프탈아미드 (MPIA) 및/또는 폴리-파라페닐렌 테레프탈아미드 (PPTA) 이다.

필름층 (F) 는 기관층의 표면에 2 개 이상의 아민기를 갖는 하나 이상의 폴리아민 단량체, 및 2 개 이상의 아실 할라이드기를 갖는 하나 이상의 폴리아실할라이드 단량체의 반응을 통해 수득될 수 있다. 적합한 폴리아민 단량체 및 폴리아실할라이드 단량체는 복합 멤브레인의 제조 방법과 결합하여 하기에 기재되어 있다.

필름층 (F) 는 바람직하게는 10 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm, 보다 바람직하게는 70 내지 200 nm

의 범위의 필름 두께를 가진다.

- [0162] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 하나 이상의 기관층 (S) 및 하나 이상의 필름층 (F) 을 포함하는 본 발명의 복합 멤브레인의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0163] a) 하기를 포함하는 중합체 조성물 (P) 를 제조하는 단계:
- [0164] i) 하나 이상의 술폰산기를 포함하는 반복 단위의 중합체 P1의 총 중량에 기초하여 2 내지 40 중량% 를 포함하는, 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1;
- [0165] ii) 하나 이상의 중합체 P2;
- [0166] iii) 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 트리에틸포스페이트, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 메틸 에틸 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 용매 S1;
- [0167] iv) 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 하나 이상의 추가의 첨가제;
- [0168] 이에서 술폰화된 중합체 P1 및 중합체 P2 는 독립적으로 폴리아릴에테르, 폴리에테르술폰 (PESU), 폴리페닐렌술폰 (PPSU), 폴리술폰 (PSU), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 폴리에테르이미드 (PEI); 폴리페닐렌옥사이드 (PPO), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리이미드 (PI), 및 상기 중합체 중 2 개 이상의 반복 단위로 구성되는 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0169] b) 용매 S1 으로부터 중합체 P1 및 P2 를 분리하여 기관층 (S) 을 형성하는 단계;
- [0170] c) 기관층 (S) 를 둘 이상의 아민기를 갖는 하나 이상의 폴리아민 단량체 및 하나 이상의 용매 S2 를 포함하는 조성물 A1 과 접촉시키는 단계;
- [0171] d) 기관층 (S) 를 둘 이상의 아실 할라이드기를 갖는 하나 이상의 폴리아실할라이드 단량체 및 하나 이상의 용매 S3 를 포함하는 조성물 A2 와 접촉시켜 기관층 (S) 상에 필름층 (F) 를 형성하는 단계, 이에서 복합 멤브레인이 수득됨.
- [0172] 상기 기재된 방법은 신뢰성 있고 쉬운 정삼투 멤브레인의 제조 방법을 제공하고, 이에서 수득된 복합 멤브레인은 정삼투 응용에서의 우수한 특성, 특히 개선된 수투과량 및 충분하거나 개선된 염 유출 및 충분한 기계적 안정성을 나타낸다.
- [0173] 멤브레인 기관층 (S) 으로서의 술폰화된 및 비술폰화된 중합체의 중합체 블렌드는 친수성 특성을 유도하고 거대 기공 무함유 형태를 달성할 수 있는 한편 멤브레인의 기계적 강도를 유지할 수 있다. 술폰화된 공중합체로부터의 고함량의 친수성 물질 (예를 들어 총 중합체 조성물의 50 중량%) 은 본 발명의 방법을 사용하여 기관층에 도입될 수 있다. 거대기공 무함유 형태를 가진 수득된 TFC-FO 멤브레인은 정삼투에서 높은 수투과량을 달성할 수 있다. 이와 관련하여, 새로 개발된 정삼투 멤브레인은 해수 탈염, 폐수 처리, 약학적 및 과즙 농도, 전력 생산 및 우주에서의 휴대용 물재생에 적용되는 큰 잠재력을 보여준다.
- [0174] 본 발명의 단계 a 는 중합체 조성물 (P) 의 제조에 관한 것이다. 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1 및 하나 이상의 중합체 P2 의 바람직한 구현에는 본 발명의 멤브레인과 관련하여 상기 기재되어 있다.
- [0175] 하나 이상의 용매 S1 은 특히 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 트리에틸포스페이트, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 메틸 에틸 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 하나 이상의 용매 S1 은 N-메틸 피롤리돈이다.
- [0176] 바람직하게는 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 복합 멤브레인의 제조 방법에 관한 것이고, 중합체 조성물 (P) 는 하기를 포함한다:
- [0177] i) 2,5 내지 22.5 중량%, 바람직하게는 2,5 내지 15 중량% 의 하나 이상의 술폰화된 중합체 P1;
- [0178] ii) 2,5 내지 15 중량% 의 하나 이상의 중합체 P2;
- [0179] iii) 62.5 내지 95 중량%, 바람직하게는 70 내지 95 중량%, 바람직하게는 50 내지 95 중량% 의 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 트리에틸포스페이트, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 메틸 에틸 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 용매 S1;

- [0180] iv) 임의로 0-30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%의 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제.
- [0181] 중합체 조성물 (P)와 관련하여 상기에서 제시된 중량 퍼센트는 전체 중합체 조성물 (P)의 중량에 기초한다.
- [0182] 바람직하게는 술폰화된 중합체 P1 및 중합체 P2는 0.4 내지 1.5, 바람직하게는 0.4 내지 1, 보다 바람직하게는 0.6 내지 1의 범위의 중량비 (P1/P2)로 사용된다.
- [0183] 본 발명의 단계 b)는 용매 S1으로부터 중합체 P1 및 P2를 분리하여 기관층 (S)을 형성하는 것과 관련된다.
- [0184] 바람직한 구현예에 있어서, 단계 b에서 용매 S1으로부터 중합체 P1 및 P2를 분리하는 것은 하기에 의해 이루어진다:
- [0185] - 중합체 조성물 (P)를 지지체에 적용하는 것;
- [0186] - 기관층 (S)를 형성하는 것에 의해 하나 이상의 C₁-C₁₂ 지방족 알코올 및/또는 물을 포함하는 응집 조성물 (C)을 중합체 조성물 (P)에 첨가하는 것.
- [0187] 원칙적으로 복합 멤브레인의 형태는 변화될 수 있고, 이러한 경우 멤브레인은 특히 평판형 멤브레인의 형태로 또는 섬유, 예를 들어 중공 섬유의 형태로 존재한다. 바람직하게는 본 발명에 따른 멤브레인은 평판형 멤브레인의 형태이다. 본 발명의 방법이 중공 섬유 멤브레인을 제조하기 위해 사용되는 경우, 단계 b)가 바람직하게는 습식 방식으로 수행된다.
- [0188] 방법에서 사용되는 응집 조성물은 바람직하게는 용매 S1과 완전하게 혼화성인 액체이고, 단 중합체 P1 및 P2는 응집 조성물 (C)에서 불용성 또는 부분 불용성이다. 특히, 응집 조성물은 하나 이상의 지방족 C₁-C₆ 알코올 또는 물 또는 이의 혼합물을 포함한다 (또는 바람직하게는 이로 구성됨). 바람직하게는 응집 조성물은 물, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 액체를 포함한다. 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 물은 응집 조성물 (C)로서 사용된다.
- [0189] 본 발명의 단계 c) 및 d)는 기관층 (S)를 하나 이상의 폴리아민 단량체를 포함하는 조성물 A1 및 하나 이상의 폴리아실할라이드 단량체를 포함하는 조성물 A2와 접촉시켜 필름층 (F)을 기관층 (S)에 형성하는 것과 관련되고, 이에서 복합 멤브레인이 수득된다.
- [0190] 바람직하게는 폴리아미드 필름층 (F)이 형성되는 본 발명의 방법의 단계 c) 및 d)는 소위 계면 중합에 의해 수행된다. 계면 중합은 높은 수투과량을 나타내는 조박막 활성층을 형성할 수 있다. 계면 중합 반응은 일반적으로 유기 측면에서 매우 빠르게 일어나고, 계면 근처에 무결함 조박막 필름을 생성한다. 그 결과, 멤브레인 제조 비용은 매우 감소될 것이다.
- [0191] 본 발명의 의미에서 폴리아민 단량체는 2개 이상의 아민기 (바람직하게는 2개 또는 3개의 아민기)를 갖는 화합물이다. 폴리아민 단량체는 전형적으로 1차 또는 2차 아민기로부터 선택되는 2개 이상의 아민기를 가진다. 바람직하게는 2개 이상의 1차 아민기를 갖는 폴리아민 단량체는 본 발명의 방법에서 이용된다.
- [0192] 하나의 구현예에 있어서, 하나 이상의 폴리아민 단량체는 페닐렌디아민, 페닐렌트리아민, 시클로헥산 트리아민, 시클로헥산 디아민, 피페라진 및 비피페리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0193] 바람직하게는, 폴리아민 단량체는 2개 이상의 아민기를 포함하는 방향족 폴리아민 단량체이고, 이에서 아민기는 방향족 고리에 직접 부착된다. 전형적으로, 방향족 고리는 3개 미만의 방향족 고리를 포함하는 방향족 고리체이고, 바람직하게는 방향족 고리는 페닐이다. 바람직하게는 하나 이상의 폴리아민 단량체가 페닐렌디아민으로부터 선택된다. 바람직하게는 하나 이상의 폴리아민 단량체는 메타-페닐렌 디아민 (MPD)이다.
- [0194] 하나 이상의 용매 S2는 바람직하게는 극성 용매이다. 바람직하게는, 하나 이상의 용매 S2는 물 및 하나 이상의 지방족 C₁-C₆ 알코올과의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 폴리아민 단량체의 수용액이 본 발명에 따라 사용되고, 수성 용매는 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상의 물을 포함한다.
- [0195] 바람직한 구현예에 있어서, 조성물 A1은 0.5 내지 5 중량%의 페닐렌디아민, 페닐렌트리아민, 시클로헥산 트리아민, 시클로헥산 디아민, 피페라진, 및 비피페리딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아민

단량체 및 50 중량% 이상의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 S2 를 포함한다.

- [0196] 본 발명의 의미에서의 폴리아실할라이드 단량체는 2 개 이상의 아실 할라이드를 갖는 화합물 (산할라이드로서 공지됨) 기를 갖는 화합물이고, 이에서 아실 할라이드기는 히드록실기를 할라이드기로 대체함으로써 카르복실산 기로부터 유도된다. 할라이드는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 폴리아실할라이드 단량체는 폴리아실클로라이드이다.
- [0197] 바람직하게는 2 개 이상의 아실 할라이드기 (바람직하게는 2 개 또는 3 개 아실 할라이드기) 를 포함하는 방향족 폴리아실할라이드는 본 발명의 방법에서 이용되고, 이에서 아실 할라이드기는 방향족 고리에 직접 결합된다. 전형적으로 방향족 고리는 3 개 미만의 방향족 고리를 포함하는 방향족 고리계이다. 특히 방향족 고리는 페닐, 비페닐, 나프틸, 바람직하게는 페닐이다. 바람직하게는 하나 이상의 폴리아실할라이드는 방향족 폴리카르복실산, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산 (메타-프탈산), 테레프탈산 (파라-프탈산) 에 기초한 아실 할라이드로부터 선택된다. 바람직하게는 하나 이상의 폴리아실할라이드는 프탈로일 클로라이드 (1,2-벤젠디카르보닐 클로라이드), 이소프탈로일 클로라이드 (1,3-벤젠디카르보닐 클로라이드), 테레프탈로일 클로라이드 (TCL, 1,4-벤젠디카르보닐 클로라이드), 및 트리-메소일 클로라이드 (TMC, 1,3,5-벤젠-트리-카르보닐-트리클로라이드) 로부터 선택된다.
- [0198] 하나 이상의 용매 S3 는 바람직하게는 탄화수소 용매이다. 바람직하게는 하나 이상의 용매 S3 는 C₁-C₁₂ 알칸, C₆-C₁₂ 시클로알칸, 이소파라핀 액체 (z.B. Isopar[®]), C₆-C₁₂ 아렌 (예를 들어, 벤젠, 톨루엔) 으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 적어도 용매 S3 가 헥산, 시클로헥산, 헵탄 및 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 n-헥산이 용매 S3 로서 사용된다.
- [0199] 바람직한 구현예에 있어서, 조성물 A2 는 0.01 내지 4 중량% 의 프탈로일 클로라이드 (1,2-벤젠디카르보닐 클로라이드), 이소프탈로일 클로라이드 (1,3-벤젠디카르보닐 클로라이드), 테레프탈로일 클로라이드 (TCL, 1,4-벤젠디카르보닐 클로라이드), 및 트리메소일 클로라이드 (TMC, 1,3,5-벤젠-트리-카르보닐-트리클로라이드) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아실할라이드 단량체 및 하나 이상의 용매 S3, 바람직하게는 하나 이상의 탄화수소 용매 S3 를 포함한다.
- [0200] 특히 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 복합 멤브레인의 제조 방법에 관한 것이고, 단계 c 및/또는 d 에서 기관층 (S) 를 조성물 A1 및/또는 A2 와 접촉시키는 것은 기관층 (S) 을 조성물 A1 및/또는 A2 에 담금으로써 이루어진다. 바람직하게는 단계 c 및/또는 d) 후 기관층 (S) 에 조성물 A1 및/또는 A2 를 잔류시키는 것은 담금 후의 세정에 의해 이루어진다. 전형적으로, 조성물 A1 에서의 기관층 (S) 의 접촉 시간은 0.1 내지 30 분 (min) 의 범위이다. 전형적으로, 조성물 A2 에서의 기관층 (S) 의 접촉 시간은 5 내지 240 초 (s) 의 범위이다.
- [0201] 상기에서 언급된 바와 같은 본 발명의 방법에서 기관층 (S) 및/또는 복합 멤브레인은 단계 b 및/또는 d 후의 컨디셔닝 단계에서 임의로 처리될 수 있고, 이에서 컨디셔닝 단계는 세정, 세척, 건조 및 가교로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 단계 d 이후 획득되는 기관층 (S) 는 세척되고 건조된다. 바람직하게는, 단계 d 이후 복합 멤브레인은 30 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C, 바람직하게는 50 내지 70 °C 의 범위의 온도에서 (예를 들어 공기 중에서) 세척되고/되거나 건조된다. 전형적으로 복합 멤브레인은 10 초 내지 30 분 동안 세척되고/되거나 건조된다.
- [0202] 획득된 복합 멤브레인은 전형적으로 사용하기 전에 물에서 세척되고 유지된다.
- [0203] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 정삼투의 공정에 관한 것이다:
- [0204] a) 상기 기재된 복합 멤브레인을 공급하는 단계;
- [0205] b) 복합 멤브레인을 복합 멤브레인의 일 측면에 하나 이상의 유도 용액과 접촉시키고 복합 멤브레인의 다른 측면에 하나 이상의 수성 공급 용액과 접촉시키는 단계 (이에서 물은 공급물로부터 유도 용액으로 이동됨).
- [0206] 본 발명의 의미에서 용어 "정삼투 (FO)" 는 구동력으로서 삼투압이 물을 반투과성 멤브레인을 통해 소위 공급 용액으로부터 소위 유도 용액으로 물이 분산되게 하고, 공급 용액은 유도 용액으로서 상대적으로 낮은 염 농도를 나타낸다.
- [0207] 또한 본 발명은 폐수 처리, 해수 탈염, 약학 조성물의 농축, 식품 조성물의 농축, 및 폐수로부터의 물 재사용, 전력 생산 및 휴대용 물재생 장치, 바람직하게는 폐수 처리 및 해수 탈염을 위한 정삼투 공정에서의 본 발명의

복합 멤브레인의 용도 관한 것이다.

- [0208] 본 발명은 하기 실시예에 의해 보다 상세하게 기재된다.
- [0209] 실시예 1 - 숴숴화된 폴리아릴에테르에 기초한 기관층 (S) 의 제조
- [0210] 폴리에테르숴숴 (PESU) (중합체 P2) 및 50/50 중량% 의 상기 중합체의 비를 나타내는 폴리에테르숴숴 (PESU) 및 폴리에닐렌숴숴 PPSU 의 숴숴화된 공중합체 (중합체 P1) 의 캐스팅 용액을 제조하였다.
- [0211] 폴리에테르숴숴 (중합체 P2) 를 단량체 디클로로-디페닐숴숴 (DCDPS) 및 디히드록시-디페닐숴숴 (DHDPS) 을 사용하여 제조하였고, 화학식 (3) 에 따른 반복 단위를 포함하였다.
- [0212] 숴숴화된 폴리에테르숴숴/폴리에닐렌숴숴 공중합체 (중합체 P1) 는 화학식 (12) 에 따른 반복 단위를 포함하고, 이에서 숴숴화된 공중합체 (중합체 P1) 은 중합체 P1 의 중량에 기초하여 11,5 중량% 의 숴숴화된 단위 (숴숴화된 PPSU 단위) 를 나타낸다.
- [0213] 8 중량% 의 PESU (중합체 P2) 및 8 중량% 의 PESU 및 PPSU (중합체 P1) 의 숴숴화된 공중합체의 캐스팅 용액을 16 중량% 에틸렌 글리콜 (EG) 의 첨가 하에 N-메틸 피롤리돈 (NMP>99.5%) 에서의 상기 중합체의 양에 따라 용해 시킴으로써 제조하였다. 완전히 용해시킨 후, 캐스팅 용액을 기포를 제거하기 위한 교반 없이 밤새 유지 하였다.
- [0214] 중합체 용액 (P) 를 이후 60 마이크로 캐스팅 나이프를 사용하는 상 전환 방법을 통해 유리 플레이트 상에 캐스팅하여 균질한 멤브레인 기관을 형성하였다. 이후, 주조 멤브레인 기관층을 용매 교환 공정을 수행하기 위해 물에 담그어 친수성 다공성 기관을 형성하였다. 수득된 멤브레인을 1 일 동안 수돗물로 추가로 세척하여 잔여 용매를 완전하게 제거하였다.
- [0215] 주조 멤브레인 기관 (기관층 (S)) 의 형태는 주사 전자 현미경 FESEM 으로 분석하였다 (상부면, 하부면 및 단면). 도 1a 및 1b 는 기관층 (S) 의 단면을 보여준다. PESU 및 숴숴화된 PESU/PPSU-공중합체의 50/50 중량% 중합체 혼합물로부터의 멤브레인 캐스트의 단면이 거대기공 없는 스폰지 유사 다공성 구조를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다.
- [0216] 부가적으로, 순수를 사용하는 지지체 멤브레인 기관 (기관층 (S)) 의 수투과도 및 분획분자량 (MWCO) 을 결정하였다. 지지체 멤브레인 기관의 순수 투과도 (PWP) 는 188.63 LMH ($L/(m^2 \cdot hr)$) 이었고, 분획분자량 (MWCO) 은 414,829 Da 이었다.
- [0217] 실시예 2 - 기관층 (S) 에의 박막층 (F) 의 제조
- [0218] 실시예 1 에서 제조된 숴숴화된 폴리아릴에테르에 기초한 기관 (기관층 (S)) 을 얇은 폴리아미드층 (필름층 (F)) 의 형성을 위해 사용하였다. 기관층에의 폴리아미드층의 형성은 계면 중합에 기초하였다. 기관층을 탈이온수 (DI 워터) 중 2 중량% 의 MPD (메타-페닐렌디아민) 에 1 분 동안 우선 담구었다. 이후, 여과 종이를 사용하여 멤브레인 표면에서 물방울을 제거하였다. 후속하여, 멤브레인의 상부면을 n-헥산 중 0.05 중량% TMC (트리메소일 클로라이드) 용액에 15 초 동안 접촉시켰다. 수득된 멤브레인을 1 분 동안 60 °C 에서 건조시키고, 이후 2 분 동안 공기 중에서 건조시켰다. 수득된 멤브레인을 정삼투 (FO) 공정에서 사용하기 전에 탈이온수에서 추가로 세정하였다. 상기 공정 후, 폴리아미드 박막 (필름층 (F)) 를 기관층 (S) 상에 형성하였다.
- [0219] 멤브레인의 형태를 주사 전자 현미경 (FE-SEM) 에 의해 분석하였고, 이에서 박막층 복합 멤브레인의 단면 및 상부면을 분석하였다. 폴리아미드 박막의 두께가 대략 150-200 nm 인 것으로 관찰되었다.
- [0220] 이러한 복합 멤브레인에 대한 (50 psi 및 400 ppm NaCl 에서의) RO (역삼투) 시험은 $0.73 \pm 0.016 L/(m^2 \cdot bar \cdot hr)$ 의 PWP (순수 투과도) 및 $91 \pm 0.21 \%$ 의 염제거율을 보여준다.
- [0221] 실시예 3 - 박막 복합 멤브레인을 사용하는 정삼투 공정
- [0222] 실시예 1 및 2 에 기재된 바와 같이 제조된 박막 복합 멤브레인을 정삼투 (FO) 실험에서 시험하였다.
- [0223] FO 실험을 실험실-규모 순환 여과 유닛에서 수행하였다. 여과 단위의 개략도를 도 2 에 나타내었다.
- [0224] 교차류 투과셀 (1) 을 멤브레인의 각 측면에 사각형 채널을 가진 플레이트 및 프레임 구조이다. 공급 용액 (2) 및 유도 용액 (3) 은 저장 탱크에 있고, 펌프 (5) 를 통해 순환된다. 용액 흐름을 유량계 (4) 를 사용

하여 조절하였다. FO 공정에서의 용액 흐름 속도를 공급 용액 (2) 및 유도 용액 (3) 모두에 대해 6.4 cm/s 로 유지시키고, 이들을 셀 채널을 통해 동시 유동시켰다. 각 용액의 온도 및 압력을 측정하였다 (6). 공급 및 유도 용액의 온도를 22 ± 0.5 °C 로 유지시켰다. 2 개의 채널 입구에서의 압력을 1.0 psi 로 유지시켰다.

[0225] 멤브레인을 하기 2 개의 상이한 모드 하에 시험하였다:

[0226] (1) 조밀한 선택층 (필름층 (F)) 에 대한 유도 용액 (압력 지원 삼투/PRO 모드) 및

[0227] (2) 조밀한 선택층 (필름층 (F)) 에 대한 공급수 (FO 모드).

[0228] 상이한 농도를 가진 유도 용액을 염화나트륨 (NaCl) 용액으로부터 제조하였고, FO 공정에서 사용하였다. 수투과 플럭스 대 유도 용액의 부피의 비가 FO 공정 동안 2 % 미만이기 때문에 유도 용액 농도의 변화는 무시된다.

[0229] 탈이온수 (DI 물) 을 공급 용액으로서 사용하였다. 이러한 경우, 염 유출을 실험의 종결시 공급 용액에서의 전도율을 측정하기 위해 계산할 수 있다. 컴퓨터 (8) 에 연결된 저울 (7) (EK-4100i, A & D Company Ltd., Japan) 은 선택된 기간에 대한 유도 용액으로 침투되는 물의 질량을 기록하였다.

[0230] 수투과 플럭스를 이후 공급수의 중량 변화에 기초하여 계산하였다. 수투과 플럭스 J_v ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ (제곱 미터 및 시간에 대한 리터), LMH 로서 축약됨) 는 하기 화학식 (f1) 을 사용하는 공급 또는 유도 용액의 부피 변화로부터 계산되었다:

$$J_v = \Delta V / (A \cdot \Delta t) \quad (f1)$$

[0231] 식 중:

[0232] ΔV (리터 (L)) 는 FO 공정 과정에서 침투 시간 Δt (시간(hr)) 에 대해 수집된 침투수이고;

[0233] A 는 유효 멤브레인 표면적 (제곱 미터 m^2) 이다.

[0234] 공급수에서의 염 농도를 단일 염 용액에 대한 교정 곡선을 사용하여 공급 용액에서의 전도성 측정값으로부터 결정하였다. 유도 용액으로부터 공급 용액으로의 염 역확산인 염 유출 J_s ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ (제곱 미터 및 시간에 대한 그램), gMH 로서 축약됨) 을 이에 따라 하기 화학식 (f2) 를 사용하는 공급 전도성의 증가분으로부터 결정하였다:

$$J_s = \Delta(C_t \cdot V_t) / (A \cdot \Delta t) \quad (f2)$$

[0235] 식 중:

[0236] C_t 및 V_t 는 각각 FO 공정의 종료시에서의 염 농도 및 공급물의 부피이다.

[0237] 유도 용액 농도 (NaCl 농도) 가 변화되는 FO 모드 및 PRO 모드에서의 수투과량 및 염 유출을 표 1 에 요약하였다:

| NaCl 유도용액 의 농도 [mol/L] | FO 모드 | | PRO 모드 | |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 수투과량 [LMH] | 염 유출 [gMH] | 수투과량 [LMH] | 염 유출 [gMH] |
| 0.5 | 15 | 2.5 | 16 | 3 |
| 1 | 22 | 3.5 | 24 | 4.5 |
| 2 | 26 | 4.5 | 33 | 6 |
| 3 | 30 | 9 | 46.5 | 9 |
| 4 | 33 | 9 | 54 | 10 |
| 5 | 39 | 9.5 | 57 | 12.5 |

- [0241] 표 1: FO 및 PRO 모드에서의 공급물로서 DI 워터를 사용하는 본 발명의 복합 멤브레인의 수투과량 및 염 유출.
- [0242] 수투과량은 유도 용액으로서 2M NaCl 을 사용하는 PRO 모드에 대해 염 유출 < 6 gMH 을 사용하여 33 LMH 에 도달할 수 있다. 더 높은 유도 용액 농도, 즉, 5M 에서 수투과량은 PRO 모드에 대해 12.5 gMH 이하의 염 유출을 사용하여 57 LMH 까지 증가될 수 있다.
- [0243] 실시예 4 - 해수를 사용하는 정삼투 공정
- [0244] 실시예 1 및 2 에 기재된 바와 같이 제조된 박막 복합 멤브레인을 사용하는 정삼투 공정을 탈이온수 대신 공급 용액으로 해수를 사용하여 실시예 3 과 유사하게 실시하였다. 공급 용액 농도는 3.5 중량% NaCl 로 이루어지고, 유도 용액 농도 (NaCl) 를 2 M (mol/L) 내지 5 M (mol/L) 로 변화시켰다.
- [0245] 변화되는 유도 용액 농도 (NaCl) 를 사용하는 FO 모드 및 PRO 모드에서의 수투과량을 표 2 에 요약하였다:

| | FO 모드 | PRO 모드 |
|------------------------------|---------------|---------------|
| NaCl 유도 용액의 농도 [mol/L] | 수투과량 [LMH] | 수투과량 [LMH] |
| 2 | 13.5 | 15 |
| 3 | 19.5 | 21 |
| 4 | 22.5 | 25.5 |
| 5 | 25.5 | 27.0 |

- [0246]
- [0247] 표 2: FO 모드 및 PRO 모드에서의 공급물로서 해수 (3.5 중량% NaCl 용액) 을 사용하는 본 발명의 복합 멤브레인의 수투과량
- [0248] 박막 복합 FO 멤브레인의 수투과량은 PRO 모드 하에 시험된 유도 용액으로서 2M NaCl 을 사용하여 15 LMH 에 도달할 수 있다.
- [0249] 실시예 5:
- [0250] 비교를 위해 지지체 물질 (기관층 (S)) 에서의 0 내지 25 중량% 술폰화된 공중합체를 사용한 박막 멤브레인을 실시예 1 및 2 에 유사하게 제조하였고, 실시예 3 에 따라 정삼투 공정에서 시험하였다. 실시예 1 에 기재된 바와 같은 중합체 P1 및 P2 를 사용하였다 (11.5 중량% 의 술폰화된 단위 및 비술폰화된 PESU 를 갖는 술폰화된 PESU/PPSU-공중합체). 하기 캐스팅 용액을 사용하였다:
- [0251] 샘플 1 (0 중량% 술폰화된 공중합체):
- [0252] 16 중량% 의 비술폰화된 PESU (중합체 P2)
- [0253] 16 중량% 의 에틸렌 글리콜 (EG)
- [0254] 68 중량% 의 N-메틸피롤리돈 (NMP)
- [0255] 샘플 2 (25 중량% 술폰화된 공중합체):
- [0256] 12 중량% 의 비술폰화된 PESU (중합체 P2)
- [0257] 4 중량% 의 술폰화된 PESU/PPSU-공중합체 (중합체 P1)
- [0258] 16 중량% 에틸렌 글리콜 (EG)
- [0259] 68 중량% N-메틸피롤리돈 (NMP)
- [0260] 샘플 3 (50 중량% 술폰화된 중합체 실시예 1 참조):
- [0261] 8 중량% 의 비술폰화된 PESU (중합체 P2)
- [0262] 8 중량% 의 술폰화된 PESU/PPSU-공중합체 (중합체 P1)
- [0263] 16 중량% 에틸렌 글리콜 (EG)

[0264]

68 중량% N-메틸피롤리돈 (NMP)

[0265]

상이한 중합체 용액으로부터의 이러한 멤브레인 지지체 물질의 캐스팅 과정은 실시예 1 에 따른다. 이에 따라 계면 중합을 실시예 2 에 기재된 바와 같은 동일한 방법을 사용하여 각각의 수득된 지지체 물질에서 수행하였다.

[0266]

공급 용액으로서 탈이온수 및 유도 용액으로서 2 M 염화나트륨 (NaCl) 용액을 사용하는 실시예 3 에 기재된 바와 같은 정삼투 공정을 상기 멤브레인을 사용하여 수행하였다. 수투과량 및 염 유출과 관련된 데이터를 표 3 에 요약하였다:

| 샘플 | 지지체 물질 | PRO 모드 | | FO 모드 | |
|----|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 수투과량 [LMH] | 염 유출 [gMH] | 수투과량 [LMH] | 염 유출 [gMH] |
| 1 | 0 중량% 술폰화된 중합체 | 13.5 | 3.7 | 10.5 | 3.1 |
| 2 | 25 중량% 술폰화된 중합체 | 21.0 | 3.7 | 16.5 | 3.1 |
| 3 | 50 중량% 술폰화된 중합체 (실시예 1 에 따름) | 33.0 | 6 | 26.0 | 4.5 |

[0267]

표 3: FO 및 PRO 모드에서의 공급물로서 DI 워터를 사용하는 상이한 복합 멤브레인의 수투과량 및 염 유출.

[0268]

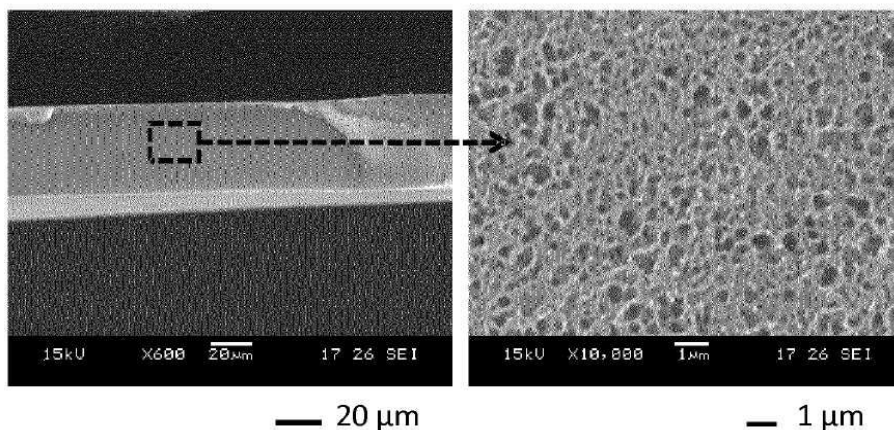
멤브레인 기관층 (S) 에서의 0 중량% 의 술폰화된 중합체를 갖는 박막 복합 멤브레인은 기관층 (S) 에서의 25 중량% 또는 50 중량% 술폰화된 함량을 갖는 것과 비교하여 더 낮은 수투과량을 초래한다는 것을 밝혀내었다.

[0269]

부가적으로, 복합 멤브레인을 주사 전자 현미경을 사용하여 분석하였다. 멤브레인 기관에서의 0 중량% 의 술폰화된 중합체 함량을 갖는 박막 복합 멤브레인은 멤브레인 단면에서 손가락-유사 거대기공 형성을 보여주었다.

도면

도면1



도 1a

도 1b

도면2

