

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일

2018 년 6 월 28 일 (28.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2018/117652 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 39/04 (2006.01)

B01J 41/04 (2006.01)

B01J 41/14 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 26/06 (2006.01)

C08F 8/36 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/015145

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일:

2017 년 12 월 20 일 (20.12.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0177359 2016 년 12 월 23 일 (23.12.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPORATION) [KR/KR]; 03129 서울시 종로구 33길 31, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김민준 (KIM, Min June); 34070 대전시 유성구 지족북로 33, 103동 1302호, Daejeon (KR). 김용균 (KIM, Yong Kyun); 34136 대전시 유성구 유성대로822 번길 36-12, 102호, Daejeon (KR). 이승윤 (LEE, Seung Yoon); 34008 대전시 유성구 봉산로 39, 205동 1010호, Daejeon (KR). 조성환 (CHO, Sung Hwan); 35201 대전시 서구 만년로 45, 103동 812호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울시 강남구 강남대로 84길 23, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,

(54) Title: INCOHERENT MIXED BED ION EXCHANGE RESIN AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 비응집성 혼합층 이온 교환 수지 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to: an incoherent mixed bed ion exchange resin comprising a cation exchange resin and an anion exchange resin, which are respectively pretreated with a specific water-soluble cationic polymer electrolyte and a specific water-soluble anionic polymer electrolyte, thereby generating no coherence between the cation exchange resin and the anion exchange resin, enabling easy separation, having a low organic carbon (organic material) elution, and having no lowering of resistivity; and a method for preparing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 특정의 수용성 양이온 고분자 전해질 및 특정의 수용성 음이온 고분자 전해질로 각각 전처리된 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지를 포함함으로써, 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 상호 간에 응집이 발생하지 않고 쉽게 분리 가능하며, 총유기탄소(유기물) 용출이 낮고, 비저항이 하락하지 않는 비응집성 혼합층 이온 교환 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2018/117652 A1

명세서

발명의 명칭: 비응집성 혼합층 이온 교환 수지 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 특정의 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 양이온 교환 수지 및 특정의 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 음이온 교환 수지를 포함함으로써, 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 상호 간에 응집이 발생하지 않고 쉽게 분리 가능하며, 총유기탄소(유기물) 용출이 낮고, 비저항이 하락하지 않는 비응집성 혼합층 이온 교환 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 혼합층(또는 혼상계) 이온 교환 수지는 전자 공업, 화력 발전소 및 원자력 발전소 등에 있어서 액체로부터 이온성 불순물을 제거하는 목적으로 이용되고 있다. 혼합층 이온 교환 수지는 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지를 동일한 수지 바닥에 충전한 것이다.
- [3] 그런데, 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지가 동일한 탭에 충전되면, 이들의 수지가 서로 엉겨 붙어 응집이 생기는 것으로 알려져 있다. 이러한 응집이 발생하면, 수지의 채널링(양이온 교환 수지와 음이온 교환수지의 고착에 의해 충전한 수지가 최대 충전이 되지 않고, 체적이 팽창하는 현상)이나, 상호 표면 오염 등의 문제가 생긴다.
- [4] 이러한 응집을 방지하기 위해, 다양한 방법이 검토되고 있다. 우선, 음이온 교환 수지 표면을 코팅 처리하는 방법이 개발되고 있는데, 예를 들면, 일본 특허 공개번호 1998(평성10)-156194호에는 숄폰화된 폴리(비닐 방향족) 고분자 전해질과 접촉시킴으로써 전처리한 음이온 교환 수지 및 그것을 이용한 혼상계 이온 교환 수지가 개시되어 있다. 그러나 숄폰화된 폴리(비닐 방향족) 고분자 전해질을 음이온 교환 수지에 코팅하면 응집이 발생하지 않지만, 많은 총유기탄소(유기물)가 용출되며, 비저항이 하락하는 문제가 발생하고, 또한 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지가 쉽게 분리되지 않는 문제가 생긴다.
- [5] 양이온 교환 수지를 코팅한 예로서는, 일본 특허 공개번호 1982(소화57)-21978호에, 보일러 복수를 혼합바닥 이온 교환 수지 장치에 통수하는 보일러 복수의 처리 방법에 있어서, 양이온성 고분자 전해질로 처리한 강산성 양이온 교환 수지를 이용하는 것을 특징으로 하는 기술이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개번호 1998(평성10)-202118호에는, 분자량 5만 이상의 선형 고분자 전해질을 표면에 부착해서 이루어지는 이온 교환 수지가 개시되어 있다. 그러나, 이들의 문헌에는 양이온성 고분자 전해질이라는 기재가 있을 뿐이며, 실제로 예시되어 있는 화합물은 폴리(트리메틸 암모늄 메틸스티렌) 등과 같은 폴리스티렌의 페닐기에 직접 또는 알킬기를 통해 1~3급 아민 내지 4급

암모늄기가 결합된 형태; 및 비닐 피리딘 또는 그 유도체, 또는 폴리(메타크릴 옥시에틸 트리메틸 암모늄) 등과 같은 (메타)아크릴산의 폴리머에 에스테르 결합 또는 아미드 결합을 통해 1~3급 아민 내지 4급 암모늄기가 결합된 형태이다. 또한, 일본 특허 공개번호 1980(소화55)-67539호에, 4급 아민 구조를 함유한 수용성 양이온 고분자 전해질로 양이온 교환 수지를 전처리 하는 것을 특징으로 하는 기술이 개시되어 있다.

- [6] 그러나 본 발명자들의 연구에 의하면, 이들의 화합물로 처리한 양이온 교환 수지는 많은 총유기탄소(유기물)가 용출되고, 비저항이 하락하는 문제가 발생하며, 또한 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지가 쉽게 분리 되지 않는 문제가 생긴다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 특정의 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 양이온 교환 수지 및 특정의 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 음이온 교환 수지를 포함함으로써, 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 상호 간에 응집이 발생하지 않고 쉽게 분리 가능하며, 총유기탄소(유기물)의 용출이 낮고, 비저항이 하락하지 않는 비응집성 혼합층 이온교환수지 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명의 일 구체예는, a) 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 음이온 교환 수지; 및 b) 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 양이온 교환 수지를 포함하는 혼합층 이온 교환 수지를 제공한다.
- [9] 본 발명의 다른 구체예는, 음이온 교환 수지를 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로 코팅하는 음이온 교환 수지의 전처리 단계; 및 양이온 교환 수지를 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 코팅하는 양이온 교환 수지의 전처리 단계를 포함하는 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따른 혼합층 이온 교환 수지는 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 상호 간에 응집이 발생하지 않고 완전히 분리 가능하며, 특히 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지에 코팅된 고분자 전해질로부터의 총유기탄소(유기물) 용출이 낮고, 비저항의 하락이 없어, 일반적인 처리 방법으로 제조된 혼합층 이온 교환 수지와 비교하여 월등히 우수한 효과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [11] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [12] 본 발명에 따른 비응집성 혼합층 이온 교환 수지는, a) 술폰화된 구조를 갖는

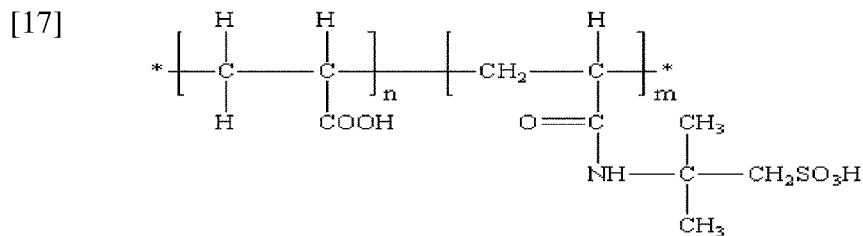
수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 음이온 교환 수지; 및 b) 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 양이온 교환 수지를 포함한다.

- [13] 또한 본 발명에 따른 비응집성 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법은, 음이온 교환 수지를 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로 코팅하는 음이온 교환 수지의 전처리 단계; 및 양이온 교환 수지를 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 코팅하는 양이온 교환 수지의 전처리 단계를 포함한다.

[14]

- [15] 본 발명에서 사용되는 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질은 유리산 형태, 또는 예를 들어, 소듐, 포타슘 혹은 암모늄염과 같은 수용성 염 형태로 사용될 수 있다. 구체적으로 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질은 아크릴산과 술폰화된 아크릴아마이드의 코폴리머일 수 있고, 바람직하게는 아크릴산과 아크릴아마이드 메틸프로판 술폰산의 코폴리머일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물일 수 있다.

- [16] [화학식 1]



- [18] 상기 화학식 1에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

[19]

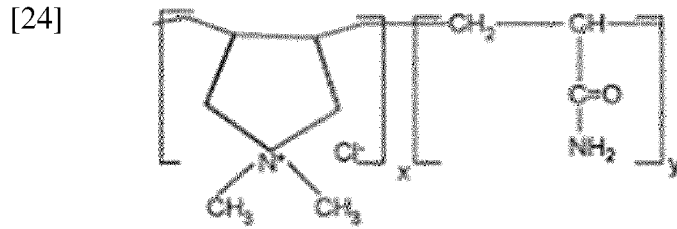
- [20] 상기 수용성 음이온 고분자 전해질은 아크릴산과 술폰화된 아크릴아마이드가 2:98 내지 98:2의 몰비로 공중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [21] 본 발명의 실시예에 유용한 수용성 음이온 고분자 전해질은 수평균 분자량(Mn)의 범위가 1,000 ~ 1,000,000이며, 바람직하게는 10,000 ~ 500,000이며, 보다 바람직하게는 12,000 ~ 200,000, 가장 바람직하게는 15,000 ~ 100,000이다. 수평균 분자량은 적합한 분자량 표준을 사용한 수성 상 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 기준으로 한다.

- [22] 또한 본 발명에서 사용되는 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질은 유리산 형태, 또는 예를 들어, 클로라이드, 히드록사이드 혹은 암모늄염과 같은 수용성 염 형태로 사용될 수 있다. 구체적으로 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질은 분자내 고리형 4급 암모늄염 구조를 갖는 화합물일 수 있고, 바람직하게는 분자내 고리형 4급 암모늄염과 아크릴아마이드의 코폴리머일 수 있으며, 더욱 바람직하게는

디알릴디메틸암모늄과 아크릴아마이드의 코폴리머일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물일 수 있다.

[23] [화학식 2]



[25] 상기 화학식 2에서, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

[26] 상기 수용성 양이온 고분자 전해질은 아크릴아마이드와 디알릴디메틸암모늄이 2:98 내지 98:2의 몰비로 공중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[27] 본 발명의 실시예에 유용한 수용성 양이온성 고분자 전해질은 수평균 분자량의 범위가 10,000 ~ 1,000,000이며, 바람직하게는 12,000 ~ 500,000이며, 보다 바람직하게는 15,000 ~ 200,000, 가장 바람직하게는 20,000 ~ 150,000이다. 수평균 분자량은 적합한 분자량 표준을 사용한 수성 상 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 기준으로 한다.

[28] 본 명세서에서, “수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된” 또는 “수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된”이란 수용성 양이온 고분자 전해질 또는 수용성 음이온 고분자 전해질을 사용한 전처리에 의해 양이온 교환 수지 또는 음이온 교환 수지의 표면 전하를 감소시키는 것을 의미 한다.

[29] 수용성 음이온 고분자 전해질에 의한 음이온 교환 수지의 전처리 방법은 음이온 교환 수지의 분해 없이 수용성 음이온 고분자 전해질의 점착이 가능한 어떠한 방법도 될 수 있다. 예를 들면, 수용성 음이온 고분자 전해질과 음이온 교환 수지를 함유하는 수용액을 반응기에 첨가하여 이들이 적절하게 서로 접촉하게 하는 방법이 있다. 이들을 접촉되게 하는 가능한 방법 중 한 가지는 수용성 음이온 고분자 전해질, 음이온 교환 수지 및 물을 반응기에서 천천히 교반하는 것을 포함할 수 있다. 음이온 교환 수지 표면의 일부 또는 전체는 수용성 음이온 고분자 전해질과의 접촉에 의해 코팅된다. 음이온 교환 수지는 바람직하게 수용성 음이온 고분자 전해질로 충분히 코팅되어 수용성 음이온 고분자 전해질의 분자량과 코팅량을 조절하여 음이온 교환능이 저하되지 않는다.

[30] 마찬가지로, 수용성 양이온 고분자 전해질에 의한 양이온 교환 수지의 전처리 방법은 양이온 교환 수지 분해 없이 수용성 양이온 고분자 전해질의 점착이 가능한 어떠한 방법도 될 수 있다. 예를 들면, 수용성 양이온 고분자 전해질과 양이온 교환 수지를 함유하는 수용액을 반응기에 첨가하여 이들이 적절하게 서로 접촉하게 하는 방법이 있다. 이들을 접촉되게 하는 가능한 방법 중 한 가지는 수용성 양이온 고분자 전해질, 양이온 교환 수지 및 물을 반응기에서

천천히 교반하는 것을 포함할 수 있다. 양이온 교환수지 표면의 일부 또는 전체는 수용성 양이온 고분자 전해질과의 접촉에 의해 코팅된다. 양이온 교환수지는 바람직하게 수용성 양이온 고분자 전해질로 충분히 코팅되어 수용성 양이온 고분자 전해질의 분자량과 코팅 양을 조절하여 양이온 교환능이 저하되지 않는다.

- [31] 수용성 음이온 고분자 전해질의 처리량은 음이온 교환수지 비드(beads)로 나타난 표면 전하를 감소시키기에 적절한 양, 특히 수용성 음이온 고분자 전해질의 중간 정도의 양이어야 한다. 그 범위는 음이온 교환수지의 1 리터당 10 내지 500 mg, 바람직하게 15 내지 150 mg, 가장 바람직하게 20 내지 100 mg의 범위이다. 전처리 온도는 25 내지 80°C, 바람직하게 25 내지 40°C의 범위이다. 전처리 기간은 전처리 온도에 따라 다르지만, 범위는 일반적으로 0.1 내지 24시간, 바람직하게 0.5 내지 2시간이다. 음이온 교환수지는 전처리 후에 적절한 양의 탈이온수로 세정한다.
- [32] 첨가된 수용성 음이온 고분자 전해질은 실질적으로 음이온 교환수지에 정량적으로 점착한다. 따라서, 수용성 음이온 고분자 전해질의 코팅량은 음이온 교환수지 1 리터 당 10 내지 500 mg, 바람직하게 15 내지 150 mg, 더욱 바람직하게 20 내지 100 mg의 범위이다.
- [33] 수용성 양이온 고분자 전해질의 처리량은 양이온 교환수지 비즈(beads)로 나타난 표면 전하를 감소시키기에 적절한 양, 특히 수용성 양이온 고분자 전해질의 중간 정도의 양이어야 한다. 그 범위는 양이온 교환수지의 1 리터당 10 내지 500 mg, 바람직하게 15 내지 150 mg, 가장 바람직하게 20 내지 100 mg의 범위이다. 전처리 온도는 25 내지 80°C, 바람직하게 50 내지 60°C의 범위이다. 전처리 기간은 전처리 온도에 따라 다르지만, 범위는 일반적으로 0.1 내지 24시간, 바람직하게 0.5 내지 2시간이다. 양이온 교환수지는 전처리 후에 적절한 양의 탈이온수로 세정한다.
- [34] 첨가된 수용성 양이온 고분자 전해질은 실질적으로 양이온 교환수지에 정량적으로 점착한다. 따라서, 수용성 양이온 고분자 전해질의 코팅량은 양이온 교환수지 1 리터 당 10 내지 500 mg, 바람직하게 15 내지 150 mg, 더욱 바람직하게 20 내지 100 mg의 범위이다.
- [35] 본 명세서에서, "이온 교환수지"라는 용어는 당해 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 용어이다. 일반적으로, 이것은 약산성 또는 강산성 양이온 교환수지, 또는 약염기성 또는 강염기성 음이온 교환수지일 수 있는 이온 교환수지의 겔 타입 또는 거대그물(macroreticular) 타입을 의미한다. 본 발명에서 양이온 교환수지 또는 음이온 교환수지의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 당해 기술 분야에서 사용된 공지된 수지를 사용할 수 있다.
- [36] 양이온 교환수지와 음이온 교환수지는, 예를 들면 모노비닐리덴 방향족 가교 폴리머, 또는 (메트)아크릴산 에스테르계 가교 폴리머이다. 구체적인 예는, 스티렌 또는 비닐 톨루엔 같은 모노비닐리덴 방향족 모노머와 코폴리머화할 수

있는 가교제로부터 유도된 수지, 및 아크릴산 또는 메타크릴산 같은 아크릴산 모노머와 코폴리머화 할 수 있는 가교제로부터 유도된 수지이다. 바람직한 가교제는 디비닐 벤젠과 디비닐 톨루엔 같은 디- 또는 폴리비닐리덴 방향족 시약 또는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트이다.

[37] 강산성 양이온 교환 수지는 작용기로 술포산 기를 가지며, 약산성 양이온 교환 수지는 작용기로 카복실산 기, 포스핀산 기, 페녹사이드 기 등을 가진다. 강염기성 음이온 교환 수지는 작용기로 4급 암모늄 기를 가지며, 약염기성 음이온 교환 수지는 작용기로 1차 아미노 기, 2차 아미노 기 또는 3차 아미노 기를 가진다.

[38] 본 발명에 따른 혼합층 이온 교환 수지는 바람직하게 강산성 양이온 교환 수지 및 강염기성 음이온 교환 수지를 함유할 수 있다. 강산성 양이온 교환 수지는 바람직하게 술포산 기를 함유하는 모노비닐리덴 방향족 가교 폴리머일 수 있으며, 모노비닐리덴 방향족 화합물과 코폴리머화 가능한 가교제의 술포화된 화합물이 특히 바람직하다. 강염기성 음이온 교환 수지는 바람직하게 모노비닐리덴 방향족 화합물과 4급 암모늄 기의 가교 폴리머일 수 있다. 바람직한 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지 중에서 바람직한 모노비닐리덴 방향족 화합물은 스티렌이며, 바람직한 가교제는 비닐 벤젠이다.

[39] 본 발명에서 사용된 양이온 또는 음이온 교환 수지는 전형적으로 약 0.15 내지 약 1.2 밀리미터(mm), 바람직하게 약 0.4 내지 약 0.7 mm 범위의 평균 부피 입자 직경을 갖는 폴리머 비즈 형태로 제조될 수 있다.

[40] 본 발명의 혼합층 이온 교환 수지에서 사용하는데 적합한 시판되는 대표적인 양이온 교환 수지는, 예를 들면 Trilite(상표명) MC-08H 또는 Trilite(상표명) MC-10H이다. 본 발명의 혼합층 이온 교환 수지에서 사용하는데 적합한 시판되는 대표적인 음이온 교환 수지는, 예를 들면 Trilite(상표명) MA-12OH 또는 Trilite(상표명) MA-10OH 이다. Trilite는 주식회사 삼양사의 상표명이다.

[41] 본 발명의 혼합층 이온 교환 수지에서, 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지의 충전율은 이온 교환 수지의 사용 목적에 따라 달라질 수 있으나, 일반적으로 양이온 교환 수지/음이온 교환 수지의 부피비로서 1/99 내지 99/1, 바람직하게 1/10 내지 10/1, 가장 바람직하게 1/2 내지 2/1의 범위이다.

[42] 본 명세서에서, “표면 전하를 줄인다”라는 용어는 양이온 교환 수지 비드의 표면 전하가 양이온 고분자 전해질의 전처리에 의해 미처리된 양이온 교환 수지의 표면 전하에 비례하여 감소된다는 것, 또는 음이온 교환 수지 비드의 표면 전하가 음이온 고분자 전해질의 전처리에 의해 미처리된 음이온 교환 수지의 표면 전하에 비례하여 감소된다는 것을 의미한다. 전처리된, 양이온 교환 수지 또는 음이온 교환 수지의 표면 전하 감소는 전처리된 양이온 교환 수지와 전처리된 음이온 교환 수지 간의 응집(클럼핑)의 감소로 입증된다.

[43] 본 명세서에서, 응집은 당업자들에게 알려진 통상적인 기술을 사용하여 용이하게 측정될 수 있다. 예를 들면, 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지의

기지의 축적물을 혼합하고, 혼합층 수지를 침착하고, 침착된 혼합층 수지의 부피를 측정할 수 있다. 응집은 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 구성 성분의 전체 부피와 비교한 후 혼합층 수지의 부피 증가에 의해 결정될 수 있다.

[44]

[45] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[46]

[47] [실시예]

[48]

[49] 실시예 1

[50]

[51] 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환 수지의 제조
[52] 2L 반응기에 탈이온수 500ml를 채운 후 1L의 강산성 양이온 교환 수지(상품명: Trilite MC-08H)를 투입한 다음, 총 17mg의, 수평균 분자량이 120,000인 N,N-디메틸-N-2-프로페닐-2-프로펜-1-아미늄 클로라이드 폴리머 2-프로펜아마이드 [INCI Name: Polyquaternium-7] (Lubrizol Chemical Co. 제품)를 수용성 양이온 고분자 전해질로서 탈이온수 50ml에 용해하여 반응기에 투입하였다. 30분 동안 교반 후 60°C로 승온하고, 이어서 1시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하였고, 필터를 통해 탈이온수 500ml로 강산성 양이온 교환 수지를 2회 세척함으로써 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환 수지를 얻었다.

[53]

[54] 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지 제조
[55] 2L 반응기에 탈이온수 500ml를 채운 후 1L의 강염기성 음이온 교환 수지(상품명: Trilite MA-12OH)를 투입한 다음, 총 20mg의, 수평균 분자량이 100,000인 아크릴산-2-아크릴아마이드-2-메틸프로판 술폰산 코폴리머 (AA/AMPS, Shandong Taihe Water Treatment Technologies Co. 제품)를 수용성 음이온 고분자 전해질로서 탈이온수 50ml에 용해하여 반응기에 투입하였다. 이후 40°C에서 1시간 동안 교반 한 다음, 필터를 통해 탈이온수 500ml로 강염기성 음이온 교환 수지를 2회 세척함으로써 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지를 얻었다.

[56]

[57] 응집 및 분리능 시험 방법

[58] 메스 실린더를 사용하여 250ml의 강산성 양이온 교환 수지 부피를 측정하고, 그 체적은 탭되어 수면 아래에 침착한 상태에서 측정 되었다. 메스 실린더를 사용하여 250ml의 강염기성 음이온 교환 수지 부피를 측정하고 그 체적은 탭되어 수면 아래에 침착한 상태에서 측정 되었다. 상기 2개의 수지를 유리 스토퍼를 장착한 1000ml의 메스 실린더에 각각 채웠다. 혼합 수지는 침착하게

하고 총 체적을 기록 하였다. 충전된 500ml로부터의 체적 증가는 응집에 의한 것이다.

[59] 분석값: 500 (응집 없음)

[60]

[61] 분리도 체크 방법

[62] 이 조작은 혼합층 이온 교환 수지의 제조, 상기 혼합 수지의 초순수 설비의 초기 사용 및 그 후의 역세에 의한 수지 분리를 시뮬레이션하는 것이다. 메스 실린더를 사용하여 192ml의 강염기성 음이온 교환 수지 부피를 측정하고 그 체적은 탭되어 수면 아래에 침착한 상태에서 측정되었다. 메스 실린더를 사용하여 128ml의 강산성 양이온 교환 수지 부피를 측정하고 그 체적은 탭되어 수면 아래에 침착한 상태에서 측정되었다.

[63] 상기 2개의 수지는 2인치 직경을 가지는 유리 컬럼에 충전되었다. 수지는 30분 동안 4 L/min의 유속으로 질소 가스로 혼합되었다. 혼합 수지는 그 후 직경 2.5cm의 유리 컬럼에 충전되었다. 초순수 (비저항 18.24 MΩ.cm, Total Organic Carbon(TOC) 1.0 ppb)를 7시간 동안 SV(공간속도) 2로 흘려보낸 후 작동을 정지하고, 수지를 컬럼 내에서 10시간 정치하였다. 그 후 혼합 수지를 2인치 직경의 유리 역세 컬럼으로 옮겼다. 혼상 수지는 10분 간, 충전된 수지 높이의 배가 될 때까지 충분한 유속으로 탈이온수로 역세하였다. 유속을 0으로 감소시켰다. 물은 약 100ml/분의 속도로 컬럼의 바닥으로 배수되었다. 양이온 수지 및 음이온 수지 층간의 경계의 컬럼 바닥으로부터의 높이 및 바닥의 합계 길이를 기록하였다. 음이온 및 양이온 층의 체적%를 계산하였다. 완전한 분리는 이 시험에 의해 60%의 음이온층 체적%를 부여한다.

[64]

[65] 비저항 및 총유기탄소(TOC) 체크 방법

[66] 실시예 1의 양이온 교환 수지 200 ml와 음이온 교환 수지 300 ml를 혼합하여 컬럼(지름 30 mm)에 충전하였다. 이후 초순수 (비저항: 18.24 MΩ.cm, Total Organic Carbon(TOC): 1.0 ppb)를 공간 속도 30으로 3시간 동안 흘려 보낸 후 실시간으로 비저항과 총유기탄소(TOC)를 측정하였다.

[67]

[68] 실시예 2

[69] 수평균 분자량이 120,000인 N,N-디메틸-N-2-프로페닐-2-프로펜-1-아미늄 클로라이드 폴리머 2-프로펜아마이드의 함량을 17mg에서 60mg으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환 수지를 제조 하였다.

[70] 또한 실시예 1과 동일한 방법으로 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지를 제조 하였다.

[71] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.

[72]

[73] **실시예 3**

[74] 아크산-2-아크릴아마이드-2-메틸프로판 술폰산 코폴리머의 함량을 20mg에서 60mg으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지를 제조 하였다.

[75] 또한 실시예 1과 동일한 방법으로 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환 수지를 제조 하였다.

[76] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.

[77]

[78] **비교예 1**

[79] 실시예 1과 동일한 방법으로 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환 수지를 제조 하였으며, 강염기성 음이온 교환 수지는 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리 하지 않았다.

[80] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.

[81]

[82] **비교예 2**

[83] 실시예 1과 동일한 방법으로 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지를 제조 하였으며, 강산성 양이온 교환 수지는 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리 하지 않았다.

[84] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.

[85]

[86] **비교예 3**

[87] 강산성 양이온 교환 수지 및 강염기성 음이온 교환 수지 모두 고분자 전해질로 전처리 하지 않은 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산성 양이온 교환 수지 및 강염기성 음이온 교환 수지를 얻었다.

[88] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.

[89]

[90] **비교예 4**

[91] 2L 반응기에 탈이온수 500ml를 채운 후 1L 강산성 양이온 교환 수지(상품명: Trilite MC-08H)를 투입한 다음, 수평균 분자량이 14,000인 0.1 N 황산에 용해한 폴리(4-비닐 피리딘) 17mg을 수용성 양이온 고분자 전해질로서 탈이온수 50ml에 용해하여 반응기에 투입하였다. 이후 60°C에서 1시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하였고, 필터를 통해 탈이온수 500ml로 강산성 양이온 교환 수지를 2회 세척함으로써 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환

수지를 얻었다.

- [92] 또한 2L 반응기에 탈이온수 500ml를 채운 후 1L의 강염기성 음이온 교환 수지(상품명: Trilite MA-12OH)를 투입한 다음, 수평균 분자량이 10,000인 폴리스티렌 술폰산 나트륨 20mg을 수용성 음이온 고분자 전해질로서 탈이온수 50ml에 용해하여 반응기에 투입하였다. 이후 40°C에서 1시간 동안 교반한 다음, 필터를 통해 탈이온수 500ml로 강염기성 음이온 교환 수지를 2회 세척함으로써, 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지를 얻었다.
- [93] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.
- [94]
- [95] **비교예 5**
- [96] 수평균 분자량이 14,000인 0.1N 황산에 용해한 폴리(4-비닐 피리딘)의 함량을 17mg에서 100mg으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 강산성 양이온 교환 수지를 제조하였다.
- [97] 또한 수평균 분자량이 10,000인 폴리스티렌 술폰산 나트륨의 함량을 20mg에서 66mg으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 강염기성 음이온 교환 수지를 제조하였다.
- [98] 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 응집 및 분리능 시험을 실시하고, 분리도를 체크하였으며, 비저항 및 총유기탄소(유기물)를 체크하였다.
- [99] [표 1]

[100]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
수용성 양이온 고분자 전해질	종류	Polyquaternium-7	Polyquaternium-7	Polyquaternium-7	비처리	비처리	0.1 N 황산에 용해한 폴리(4-비닐 피리딘)	0.1 N 황산에 용해한 폴리(4-비닐 피리딘)
	사용량 (mg)	17	60	17	-	-	17	100
수용성 음이온 고분자 전해질	종류	AA/AMPS	AA/AMPS	AA/AMPS	비처리	AA/AMPS	비처리	폴리스티렌 술폰산 나트륨
	사용량 (mg)	20	20	60	-	20	20	66
응집성 Test (총 체적 mL)	500	500	500	500	500	> 1,000	550	510
분리성 Test (음이온 증, 체적%)	60	60	60	55	58	0	50	58
비저항 MΩ.cm (1시간)	18.20	18.15	18.10	18.15	18.15	-	17.80	17.90
ΔTOC ppb (3시간)	20	35	40	15	17	-	60	110

① 응집성 Test

- 총 체적 (mL): 500 (양이온 교환 수지: 음이온 교환 수지=250 mL : 250 mL)

② 분리성 Test

- 총 체적 (mL): 320 (양이온 교환 수지: 음이온 교환 수지=128 mL : 192 mL)

[101]

[102] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 경우, 양이온 교환 수지가 특정의 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리되고, 음이온 교환 수지 역시 특정의 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리되어 있기 때문에, 응집성 시험에서 응집이 발생하지 않았고, 분리도 시험에서도 완전한 분리도를 수행할 수 있었다.

[103] 반면 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 중 어느 하나만이 고분자 전해질로 전처리된 비교예 1 및 2의 경우, 응집이 발생하지는 않았으나, 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지가 완전히 분리되지 않는 현상이 발생하였다. 즉 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 중 어느 하나만을 고분자로 전처리한 경우에는 응집 발생은 없으나, 혼상 분리도에서 완전한 분리가 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있다.

[104] 또한 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 어느 것도 고분자 전해질로 전처리되지 않은 비교예 3의 경우, 많은 응집이 발생하였고, 또한 분리도 전혀 이루어지지 않았음을 알 수 있다.

[105] 양이온 교환 수지가 통상적인 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리되고, 음이온 교환 수지 역시 통상적인 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 비교예 4 및 5의 경우, 수용성 양이온 고분자 전해질 및 수용성 음이온 고분자 전해질의 사용량이 증가함에 따라 응집성 및 분리성이 어느 정도 개선되기는 하였으나, 응집 발생을 완전히 차단하지 못하였고, 완전한 분리가 이루어지지

않았음을 알 수 있다.

[106]

[107] 또한 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 및 비교예에 대한 비저항 및 총유기탄소(TCO) 측정 결과, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 경우, 유의미한 비저항 저하 및 총유기탄소(TOC) 증가는 없었으나, 본 발명에 따르지 않은 비교예 4 및 5의 경우, 비저항이 낮았으며, 총유기탄소(TOC)가 높았다.

[108] 특히, 실시예 1과 비교예 4를 대비할 때, 수용성 양이온 고분자 전해질 및 수용성 음이온 고분자 전해질의 사용량이 동일함에도 불구하고, 특정의 수용성 양이온 고분자 전해질 및 특정의 수용성 음이온 고분자 전해질을 사용하지 않은 비교예 4에서는 비저항의 저하 및 총유기탄소(TOC) 증가가 상당함을 확인할 수 있다.

[109] 또한 비교예 4 및 5를 대비할 때, 수용성 양이온 고분자 전해질 및 수용성 음이온 고분자 전해질의 사용량이 증가할수록 총유기탄소(TOC) 용출이 증가함을 알 수 있다.

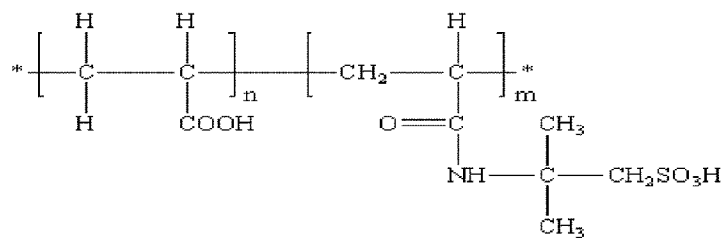
[110] 따라서 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3과 같이, 양이온 교환 수지가 특정의 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리되고, 음이온 교환 수지 역시 특정의 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리될 때에, 고분자 전해질의 사용량을 줄여 총유기탄소(TOC)의 용출은 낮추면서도, 비저항의 하락을 방지할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] a) 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리된 음이온 교환수지; 및
b) 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리된 양이온 교환수지
를 포함하는 혼합층 이온 교환 수지.

- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질이 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물인, 혼합층 이온 교환 수지:

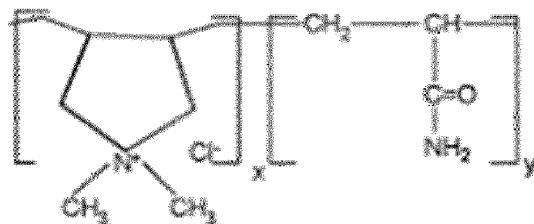
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질이 하기 화학식 2로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물인, 혼합층 이온 교환 수지:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 양이온 교환 수지는 강산성 양이온 교환 수지이고, 음이온 교환 수지는 강염기성 음이온 교환 수지인, 혼합층 이온 교환 수지.

- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 강산성 양이온 교환수지는 술폰산 기를 함유하는 모노비닐리텐 방향족 가교 폴리머이고, 강염기성 음이온 교환수지는 모노비닐리텐 방향족 화합물과 4급 암모늄 기의 가교 폴리머인, 혼합층 이온 교환 수지.

- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 음이온 교환 수지가 음이온 교환 수지 1 리터 당 10~500 밀리그램의 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로

- 전처리되는, 혼합층 이온 교환 수지.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 양이온 교환수지가 양이온 교환수지 1 리터 당 10~500 밀리그램의 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리되는, 혼합층 이온 교환 수지.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질은 1,000~1,000,000 범위의 수평균 분자량을 갖고, 아크릴산과 술폰화된 아크릴아마이드가 2:98 내지 98:2의 몰비로 공중합된 것인, 혼합층 이온 교환 수지.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질은 10,000~1,000,000 범위의 수평균 분자량을 갖고, 아크릴아마이드와 디알릴디메틸암모늄이 2:98 내지 98:2의 몰비로 공중합된 것인, 혼합층 이온 교환 수지.
- [청구항 10] 음이온 교환 수지를 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로 코팅하는 음이온 교환 수지의 전처리 단계; 및 양이온 교환 수지를 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 코팅하는 양이온 교환 수지의 전처리 단계를 포함하는 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 음이온 교환 수지가 음이온 교환수지 1 리터 당 10~500 밀리그램의 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질로 전처리되는, 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서, 양이온 교환 수지가 양이온 교환수지 1 리터 당 10~500 밀리그램의 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질로 전처리되는, 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 10 항에 있어서, 술폰화된 구조를 갖는 수용성 음이온 고분자 전해질은 1,000~1,000,000 범위의 수평균 분자량을 갖고, 아크릴산과 술폰화된 아크릴아마이드가 2:98 내지 98:2의 몰비로 공중합된 것인, 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 10 항에 있어서, 4급 암모늄염 구조를 갖는 수용성 양이온 고분자 전해질은 10,000~1,000,000 범위의 수평균 분자량을 갖고, 아크릴아마이드와 디알릴디메틸암모늄이 2:98 내지 98:2의 몰비로 공중합된 것인, 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 10 항에 있어서, 양이온 교환 수지는 강산성 양이온 교환 수지이고, 음이온 교환 수지는 강염기성 음이온 교환 수지인, 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 10 항에 있어서, 음이온 교환 수지의 전처리 단계 및 양이온 교환 수지의 전처리 단계는 25°C 내지 80°C의 온도에서 0.1 내지 24 시간 동안 수행되는, 혼합층 이온 교환 수지의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015145**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J 39/04(2006.01)i, B01J 41/04(2006.01)i, B01J 41/14(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i, C08F 220/54(2006.01)i, C08F 26/06(2006.01)i, C08F 8/36(2006.01)i, C08F 8/32(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)

B01J 39/04; C08J 5/20; B01J 43/00; B01J 47/04; B01J 39/20; B01J 41/14; B01J 41/04; C08F 220/06; C08F 220/54; C08F 26/06; C08F 8/36; C08F 8/32

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: sulfonation, quaternary ammonium salt, mixed layer ion exchange resin, pretreatment, water soluble polymer electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2961417 A1 (SMALL, Hamish) 22 November 1960 See columns 1, 2; claims 1-13; and examples 1, 2.	1-16
Y	KR 10-0882895 B1 (ROHM AND HAAS COMPANY) 10 February 2009 See paragraphs [0006]-[0046]; and claims 1-5.	1-16
Y	JP 10-202118 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 04 August 1998 See paragraphs [0007]-[0014]; and claims 1-7.	1-16
Y	JP 2013-094703 A (ROHM & HAAS CO.) 20 May 2013 See paragraphs [0009]-[0027]; and claims 1-5.	1-16
A	JP 10-156194 A (ROHM & HAAS CO.) 16 June 1998 See paragraphs [0001]-[0012]; and claims 1-8.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 MARCH 2018 (29.03.2018)

Date of mailing of the international search report

29 MARCH 2018 (29.03.2018)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/015145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2961417 A1	22/11/1960	US 3168486 A	19 65/02 /02
KR 10-0882895 B1	10/02/2009	DE 60201649 T2	20/10/2005
		EP 1291083 A1	12/03/2003
		EP 1291083 B1	20/10/2004
		JP 2003-176371 A	24/06/2003
		JP 4871482 B2	08/02/2012
		KR 10-2003-0022044 A	15/03/2003
		TW 1295587 B	11/04/2008
		US 2004-0039070 A1	26/02/2004
		US 7521484 B2	21/04/2009
JP 10-202118 A	04/08/1998	JP 3811537 B2	23/08/2006
JP 2013-094703 A	20/05/2013	CN 103084222 A	08/05/2013
		CN 103084222 B	18/11/2015
		EP 2586530 A1	01/05/2013
		EP 2586530 B1	17/05/2017
		JP 5567539 B2	06/08/2014
		KR 10-1476398 B1	24/12/2014
		KR 10-2013-0047591 A	08/05/2013
		KR 10-2014-0107155 A	04/09/2014
		US 2013-0109769 A1	02/05/2013
		US 9126195 B2	08/09/2015
JP 10-156194 A	16/06/1998	BR 9705893 A	01/06/1999
		CA 2220806 A1	26/05/1998
		CA 2220806 C	10/08/2004
		CN 1103638 C	26/03/2003
		CN 1184004 A	10/06/1998
		DE 69729531 T2	18/08/2005
		EP 0844024 A2	27/05/1998
		EP 0844024 A3	10/06/1998
		EP 0844024 B1	16/06/2004
		JP 4030168 B2	09/01/2008
		MX 9708948 A	30/09/1998
		TW 389774 B	11/05/2000
		US 5902833 A	11/05/1999
		US 6060526 A	09/05/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 39/04(2006.01)i, B01J 41/04(2006.01)i, B01J 41/14(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i, C08F 220/54(2006.01)i, C08F 26/06(2006.01)i, C08F 8/36(2006.01)i, C08F 8/32(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 39/04; C08J 5/20; B01J 43/00; B01J 47/04; B01J 39/20; B01J 41/14; B01J 41/04; C08F 220/06; C08F 220/54; C08F 26/06; C08F 8/36; C08F 8/32

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: 술폰화, 4급 암모늄염, 혼합층 이온 교환 수지, 전처리, 수용성 고분자 전해질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2961417 A1 (SMALL, HAMISH) 1960.11.22 컬럼 1, 2; 청구항 1-13; 및 실시예 1, 2 참조.	1-16
Y	KR 10-0882895 B1 (롬 앤드 하스 캄파니) 2009.02.10 단락 [0006]-[0046]; 및 청구항 1-5 참조.	1-16
Y	JP 10-202118 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 1998.08.04 단락 [0007]-[0014]; 및 청구항 1-7 참조.	1-16
Y	JP 2013-094703 A (ROHM & HAAS CO.) 2013.05.20 단락 [0009]-[0027]; 및 청구항 1-5 참조.	1-16
A	JP 10-156194 A (ROHM & HAAS CO.) 1998.06.16 단락 [0001]-[0012]; 및 청구항 1-8 참조.	1-16

☐ 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

2018년 03월 29일 (29.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 29일 (29.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2961417 A1	1960/11/22	US 3168486 A	1965/02/02
KR 10-0882895 B1	2009/02/10	DE 60201649 T2	2005/10/20
		EP 1291083 A1	2003/03/12
		EP 1291083 B1	2004/10/20
		JP 2003-176371 A	2003/06/24
		JP 4871482 B2	2012/02/08
		KR 10-2003-0022044 A	2003/03/15
		TW I295587 B	2008/04/11
		US 2004-0039070 A1	2004/02/26
		US 7521484 B2	2009/04/21
JP 10-202118 A	1998/08/04	JP 3811537 B2	2006/08/23
JP 2013-094703 A	2013/05/20	CN 103084222 A	2013/05/08
		CN 103084222 B	2015/11/18
		EP 2586530 A1	2013/05/01
		EP 2586530 B1	2017/05/17
		JP 5567539 B2	2014/08/06
		KR 10-1476398 B1	2014/12/24
		KR 10-2013-0047591 A	2013/05/08
		KR 10-2014-0107155 A	2014/09/04
		US 2013-0109769 A1	2013/05/02
		US 9126195 B2	2015/09/08
JP 10-156194 A	1998/06/16	BR 9705893 A	1999/06/01
		CA 2220806 A1	1998/05/26
		CA 2220806 C	2004/08/10
		CN 1103638 C	2003/03/26
		CN 1184004 A	1998/06/10
		DE 69729531 T2	2005/08/18
		EP 0844024 A2	1998/05/27
		EP 0844024 A3	1998/06/10
		EP 0844024 B1	2004/06/16
		JP 4030168 B2	2008/01/09
		MX 9708948 A	1998/09/30
		TW 389774 B	2000/05/11
		US 5902833 A	1999/05/11
		US 6060526 A	2000/05/09