

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 12월 20일 (20.12.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/173417 A2

- (51) 국제특허분류:
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) B01D 71/70 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004713
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 15일 (15.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0059061 2011년 6월 17일 (17.06.2011) KR
10-2012-0063816 2012년 6월 14일 (14.06.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울시 영등포구 여의도동 20, 150-875 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이영주 (LEE, Young-Ju)** [KR/KR]; 대구광역시 북구 침산동 431-2 침산청구아파트 105동 1703호, 702-050 Daegu (KR). **신정규 (SHIN, Chong-Kyu)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 18-9, 305-358 Daejeon (KR). **유정은 (YOO, Joung-Eun)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산2동 939 매그몰리아 2114호, 302-828 Daejeon (KR). **정승표 (JEONG, Seung-Pyo)** [KR/KR]; 경기도 광주시 태전동 성원아파트 304동 305호, 464-712 Gyeonggi-do (KR). **이필 (LEE, Phill)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 반석동 반석마을 6단지아파트 606동 1002호, 305-750 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE)**; 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, 135-971 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, 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, 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).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: REVERSE-OSMOSIS MEMBRANE HAVING AN ULTRA-HYDROPHILIC PROTECTIVE LAYER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 초친수성 보호층을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a reverse-osmosis membrane having an ultra-hydrophilic protective layer, comprising: a complex metal oxide containing Si and one or more metal elements selected from the group consisting of Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), and Al (III); and an organic compound which contains an ultra-hydrophilic group and which is physically or chemically linked to the Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), or Al (III) of the complex metal oxide. The present invention also relates to a method for producing the reverse-osmosis membrane. According to the present invention, the reverse-osmosis membrane can be produced such that the performance of the reverse-osmosis membrane in terms of durability, chlorine resistance, and fouling resistance is improved through a single coating.

(57) 요약서: 본 발명은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소와 Si를 함유한 복합금속산화물; 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합한, 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 초친수성 보호층을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 단일 코팅에 의해 내구성, 내염소성 및 내오염성 등의 역삼투막 성능이 향상된 역삼투막을 제공할 수 있다.

WO 2012/173417 A2

명세서

발명의 명칭: 초친수성 보호층을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 초친수성 보호층을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 역삼투막 상층에 초친수성 보호층을 형성함으로써 역삼투막의 성능을 향상시킬 수 있는 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 역삼투막은 다양한 산업분야, 예를 들면, 염수의 탈염(desalting of brine), 초정제수의 제조, 또는 환경 오염의 처리 등에서 응용되어 일상 생활 어디에서나 찾아볼 수 있다. 이러한 막의 차세대 막으로서 더욱 고도화되고 특수한 기능의 중합체 재료를 요구하는 추세이며, 이러한 재료의 기능 및 성질은 막의 응용 목적에 따라 정밀하게 조정되어야 한다.

[4]

[5] 역삼투막의 개선을 위해 막 표면을 다양한 화학 물질로 후처리하는 방법, 또는 막을 형성하는 동안에 첨가제를 사용하는 방법 등이 이용될 수 있다. 후처리와 관련하여 다수의 역삼투막이 폴리비닐 알코올(PVA) 또는 자가-가교결합 작용성(self-crosslinking functionality)을 갖는 비닐 아세테이트 단독 중합체로 피복되고 있으며, 첨가제의 사용에 관련하여서는 여러 가지 막 중에서도 특히 나노여과막 제조 시 중합체 첨가제를 사용하여 중합체 첨가제가 막에 혼입되도록 하고 있다.

[6]

[7] 이와 같이 외부 표면의 개질로 수득되는 막의 중요한 개선점으로는, 장기간의 작동 동안 오염물의 분리를 수행하는 분리층이 안정화되도록 하는 점과, 막수송 특성의 변화로 인해 생기는 유동 손실에 대하여 탈염률(salt rejection)을 개선시켜 균형을 이루게 하는 점을 들 수 있다.

[8]

[9] 일반적인 역삼투막의 상층은 초박막 차폐층(ultra-thin barrier layer) 또는 분리층으로, 통상적으로 10 내지 100나노미터(nm) 두께의 가교결합된 폴리아미드 또는 폴리설폰아미드를 포함한다. 일반적인 폴리아미드의 제조 방법은 수상(aqueous phase) 중의 m-페닐렌디아민(MPD)과 유기상 중의 트리메소일 트리클로라이드(TMC)의 계면중합에 의한 방법에 의한다.

[10]

[11] 제2층 또는 중간층은 통상적으로 폴리설폰과 같은 엔지니어링 플라스틱을 포함하며, 통상적으로 두께는 약 40마이크론(μm)이다. 제2층은, 최상층에 대해

경질의 매끄러운 표면을 제공하며, 당해 층에 의해 상층이 예를 들어, 10 내지 2,000psi의 높은 작동 압력하에서 수행될 수 있다.

[12]

[13] 제3층 또는 기저층은 통상적으로 부직 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 웹이며, 두께는 통상적으로 약 120 μ m이다. 제3층 또는 기저층은 통상적으로 매우 다공성이고 불규칙적이어서, 상층에 대해 적절하고 직접적인 지지체를 제공하지 못하며, 이에 따라 제2층 또는 중간층이 필요하다.

[14]

[15] 역삼투막 분야의 연구 및 산업의 목적은 효율의 증가 및 작동 비용의 감소를 위해 장기간에 걸쳐 탈염물의 손상 없이 물 플럭스(flux)를 개선시키거나 또는 적어도 유지시키는 것이며, 새로운 화학에 대한 불확실성 때문에 널리 사용되고 있는 중합체의 표면 개질의 중요성이 높아지고 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 목적을 달성함에 있어서의 주요 난점은 작동시간에 걸쳐 심각한 플럭스 저하를 가져오는 막의 오염(fouling)이다.

[16]

[17] 이러한 오염의 주요 유형은 미네랄 스케일링, 또는 용액 생성물의 과잉으로 인한 미네랄 침착과 같은 결정성 오염, 용해된 부식산, 오일, 그리스 등의 침착과 같은 유기적 오염, 점토, 침니(silt), 입자성 부식 물질, 이물질(debris) 및 실리카의 침착 등과 같은 입자 및 콜로이드 오염, 및 생물부착(biofouling), 미생물 유기체(microorganism)의 부착 및 축적, 및 생물막(biofilm)의 형성과 같은 미생물 오염(microbial fouling) 등이다.

[18]

[19] 이들 오염을 감소시키기 위해 다양한 접근법이 이용되어 왔으며, 일반적으로 소수성 그룹 또는 친수성 그룹, 및 전기음성 그룹 또는 전기양성 그룹의 부착 등에 의한 막 표면 특성의 개질을 위해 역삼투막 상층에 다층의 코팅층이 형성되고 있다.

[20]

[21] 그러나, 역삼투막의 개선을 위해 이와 같이 다양한 물질의 추가 층을 형성하는 경우 막이 두꺼워지고 다른 물질의 겹 코팅에 의해 얻고자 하는 특성의 최대화가 어려운 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22]

이에 본 발명의 한 측면은 초친수성 보호층의 단일 코팅을 통해 내구성, 내염소성 및 내오염성이 향상된 역삼투막을 제공하는 것이다.

[23]

[24]

이에 본 발명은 다른 측면은 초친수성 보호층의 단일 코팅을 통해 내구성, 내염소성 및 내오염성이 향상된 역삼투막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[25] 본 발명의 일 견지에 의하면, 다공성 지지층, 상기 다공성 지지층 상에 형성된 분리 활성층, 및 상기 분리 활성층 상에 형성된 초친수성층을 포함하는 역삼투 분리막이 제공된다. 이때, 상기 초친수성층은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소와 Si를 함유한 복합금속산화물; 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합한, 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[26]

[27] 상기 복합금속산화물은 메소-포러스(meso-porous) 구조, 나아가 중공(中空) 관형의 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[28]

[29] 상기 중공(中空) 관형의 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 복합금속산화물의 중공 내부에 친수성기 함유 유기 화합물이 물리적 또는 화학적 결합되어 있는 것이 바람직하다.

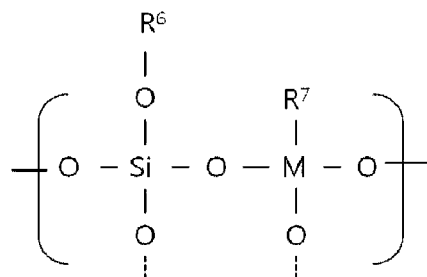
[30]

[31] 또한, 상기 초친수성층은 하기 [화학식 6]로 표시되는 구조를 포함할 수 있다.

[32]

[33] [화학식 6]

[34]



[35]

[36] 상기 [화학식 6]에 있어서, M은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al, R⁶는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, -C_nH_{2n}-OH, -C_nH_{2n}-CHCH₂O 일 수 있고(이때, n은 1 ~ 20), R⁷은 친수성기 함유 유기기임.

[37]

[38] 이때, 상기 친수성기 함유 유기 화합물 중 친수성기는 술폰산염(sulfonate salt), 술폰산(sulfuric acid), 카르복시산염(carboxylate salt), 카르복시산(carboxylic acid), 인산염(phosphate salt), 인산(phosphoric acid) 및 하이드록시기(OH)로 구성된 군에서 선택된 것이 바람직하다.

[39]

[40] 상기 친수성기 함유 유기 화합물은 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적 결합을 할 수 있는 작용기로 하이드록시기(OH), 아민기, 인산기(phosphate)로 구성된 군에서 선택된 작용기를 함유하는 것이

바람직하다.

[41]

[42] 친수성기 함유 유기 화합물은 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 배위 결합을 할 수 있는 킬레이트제인 것이 바람직하다.

[43]

[44] 보다 구체적으로는, 상기 친수성기 함유 유기 화합물은 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-5-설포네이트, 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디설포네이트, 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디설포네이트, 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포산, 1,2-디하이드록시-3-설포산, 1,2-디하이드록시-4-설포산, 1,2-디하이드록시-5-설포산, 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디설포산, 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디설포산, 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-5-카복실레이트, 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디카복실레이트, 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디카복실레이트, 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디카복실산, 1,2-디하이드록시-3-카복실산, 1,2-디하이드록시-4-카복실산, 1,2-디하이드록시-5-카복실산, 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디카복실산, 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디카복실산, 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디포스페이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-포스페이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-포스페이트, 소듐1,2-디하이드록시-5-포스페이트, 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디포스페이트, 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디포스페이트, 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디인산, 1,2-디하이드록시벤젠-3-인산, 1,2-디하이드록시벤젠-4-인산, 1,2-디하이드록시벤젠-5-인산, 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디인산, 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디인산, 디헥사데실포스페이트, 모노도데실포스페이트, 나피온(tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonic acid copolymer)로 구성된 군에서 선택된 것이 바람직하다.

[45]

[46] 메소포러스(mesoporous) 구조를 갖는 복합금속산화물은 용매 및 계면활성제

존재 하에 Si, Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 함유한 전구체의 중합반응에 의해 형성된 것이 바람직하다.

[47]

[48] 상기 용매는 에탄올, 물, 이소프로필 알콜, 메탄올 및 에틸아세테이트로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[49]

[50] 상기 계면활성제는 하기 화학식 3로 표시되는 비이온성 계면활성제 또는 하기 화학식 4로 표시되는 이온성 계면활성제인 것이 바람직하다.

[51]

[52] [화학식 3]

[53] $EO_xPO_yEO_x$

[54] 상기 식에서, $x = 5\sim 40\%$, $y = 90\sim 20\%$, $2x + y = 100\%$ 이고, EO는 에틸렌 옥사이드, PO는 프로필렌 옥사이드이다)

[55]

[56] [화학식 4]

[57] $(C_nH_{2n+1})(CH_2)_3NX_1$

[58] 여기서, $n = 12\sim 18$, $X_1 = Cl$ 또는 Br

[59]

[60] 상기 초친수성층은 실란커플링제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[61]

[62] 상기 초친수성층은 하기 화학식 6으로 표시되는 다관능성 유기물을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[63]

[64] [화학식 5]

[65] $R^3(EO)_kR^4$

[66] 상기 식에서, EO는 에틸렌옥사이드이고, k는 3~400의 정수이며, R^3 은 OH, $C_1\sim C_{15}$ 를 포함하는 (메타)아크릴레이트, $C_1\sim C_{15}$ 를 포함하는 디(메타)아크릴레이트, $C_1\sim C_{15}$ 를 포함하는 트리(메타)아크릴레이트 또는 $C_1\sim C_{15}$ 를 포함하는 비닐기에서 선택되고, R^4 는 수소, $C_1\sim C_3$ 를 포함하는 (메타)아크릴레이트 또는 $C_1\sim C_3$ 를 포함하는 비닐기에서 선택된다.

[67]

[68] 또한, 본 발명의 다른 견지에 의하면, 다공성 지지층 상에 계면중합에 의해 형성된 분리 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 분리 활성층 상에 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소와 Si를 함유한 복합금속산화물; 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합한, 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 초친수성층을 형성하는 단계를 포함하는 역삼투 분리막의 제조방법이

제공된다.

[69]

[70] 상기 초친수성층을 형성하는 단계는 침지에 의해 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[71]

본 발명에 의하면, 단일 코팅에 의해 내구성, 내염소성 및 내오염성 등의 역삼투막 성능이 향상된 역삼투막을 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[72]

본 발명자들은 다층 코팅 없이 역삼투막의 내구성 즉 내오염성 및 내염소성을 향상시킬 수 있는 기술을 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 복합금속산화물과 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 초친수성층 상에 형성할 경우, 단일 코팅만으로도 우수한 막 특성을 갖는 역삼투 분리막을 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[73]

[74]

보다 구체적으로는, 본 발명은 다공성 지지층, 상기 다공성 지지층 상에 형성된 분리 활성층, 및 상기 분리 활성층 상에 형성된 초친수성층을 포함하는 역삼투 분리막에 관한 것이다.

[75]

[76]

본 발명에 있어서, 상기 다공성 지지층은 술폰산 기를 갖는 폴리머를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 술폰산 기를 갖는 폴리머는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴설폰, 폴리알킬설폰, 폴리아랄킬 설폰, 폴리페닐설폰 및 폴리에테르에테르설폰으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[77]

[78]

한편, 상기 분리 활성층은 계면중합에 의해 형성된 폴리아미드를 포함하는 것이 바람직하다.

[79]

[80]

다음으로, 상기 초친수성층은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), 및 Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소와 Si를 함유한 복합금속산화물; 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합된, 친수성기 함유 유기 화합물을 포함한다. 상기와 같이 친수성을 띄는 복합금속산화물에 친수성기 함유 유기 화합물을 물리적으로 또는 화학적으로 결합시키면 친수성의 정도가 향상될 수 있다.

[81]

[82]

한편, 상기 복합금속산화물은 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖거나 또는 나아가 중공(中空) 관형의 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중공(中空) 관형의 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 복합금속산화물의 중공 내부에 친수성기 함유 유기 화합물이 물리적 또는

화학적 결합되어 있는 것이 보다 바람직하다.

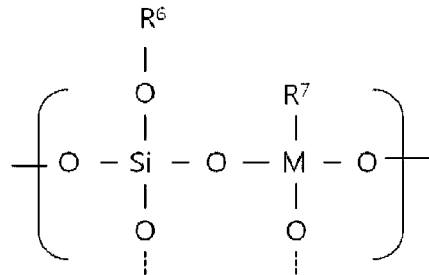
[83]

[84] 예를 들면, 본 발명에 있어서, 상기 복합금속산화물 및 친수성기 함유 유기 화합물은 하기 [화학식 6]로 표시되는 구조로 초친수성층에 존재할 수 있다.

[85]

[86] [화학식 6]

[87]



[88]

[89] 상기 [화학식 6]에 있어서, M은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al이고, R⁶는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, -C_nH_{2n}-OH, -C_nH_{2n}-CHCH₂O 일 수 있고(이때, n은 1 ~ 20), R⁷은 친수성기 함유 유기화합물로부터 유래된 작용기, 즉 친수성기 함유 유기기이다. 이때, 상기 R⁶는 -C_nH_{2n}-OH 또는 -C_nH_{2n}-CHCH₂O이며(이때, n은 1 ~ 20)인 것이 특히 바람직하다.

[90]

[91] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 친수성기 함유 유기 화합물은 치환되거나 치환되지 않은 C₅~C₃₀의 방향족 화합물이거나, 포화 또는 불포화 지방족 화합물일 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은 불포화 지방족 화합물의 경우 그의 중합체 또는 공중합체도 포함한다.

[92]

[93] 상기 친수성기 함유 유기 화합물 중 친수성기는 술포산염(sulfonate salt), 술포산(sulfuric acid), 카르복시산염(carboxylate salt), 카르복시산(carboxylic acid), 인산염(phosphate salt), 인산(phosphoric acid) 및 하이드록시기(OH)로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있으며, 상기 친수성기 함유 유기 화합물은 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적 결합을 할 수 있는 작용기로 하이드록시기(OH), 아민기, 및 인산기(phosphate)로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기를 함유할 수 있다. 예를 들면, 상기 친수성기 함유 유기 화합물은 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 배위 결합을 할 수 있는 킬레이트제인 것이 바람직하다.

[94]

[95] 보다 상세하게, 상기 친수성기 함유 유기 화합물은 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-설포네이트, 소듐

1,2-디하이드록시-5-설포네이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디설포네이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디설포네이트,
 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포산, 1,2-디하이드록시-3-설포산,
 1,2-디하이드록시-4-설포산, 1,2-디하이드록시-5-설포산,
 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디설포산,
 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디설포산,
 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디카복실레이트,
 소듐1,2-디하이드록시-3-카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-카복실레이트,
 소듐1,2-디하이드록시-5-카복실레이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디카복실레이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디카복실레이트,
 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디카복실산, 1,2-디하이드록시-3-카복실산,
 1,2-디하이드록시-4-카복실산, 1,2-디하이드록시-5-카복실산,
 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디카복실산,
 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디카복실산,
 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디포스페이트,
 소듐1,2-디하이드록시-3-포스페이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-포스페이트,
 소듐1,2-디하이드록시-5-포스페이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디포스페이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디포스페이트,
 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디인산, 1,2-디하이드록시벤젠-3-인산,
 1,2-디하이드록시벤젠-4-인산, 1,2-디하이드록시벤젠-5-인산,
 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디인산,
 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디인산, 디헥사테실포스페이트,
 모노도테실포스페이트, 및
 나피온(tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxo-4-methyl-7-octenesulfonic acid copolymer)으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[96]

[97] 상기 복합금속산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물을 유기용매에 용해한 후 소량의 물과 산을 첨가하여 실란 화합물을 가수분해하여 실리카 분산액을 형성하고 난 후, 여기에 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 그 혼합물을 첨가하여 중합반응, 예컨대 졸-겔 반응을 통해 형성될 수 있다. 또는, 상기 복합금속산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물과, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 그 혼합물의 중합반응, 예컨대 졸-겔 반응에 의해 형성될 수 있다.

[98]

[99] [화학식 1]



[101] 상기 식에서 R은 독립적으로 C₁~C₆의 알콕시(alkoxy), 하이드록시(OH), 또는 할로젠(halogen) 원소에서 선택되며, n은 1 내지 4의 정수이고, R'은 독립적으로 불포화 작용기를 포함하거나 포함하지 않는 C₁~C₆의 알킬(alkyl), 비닐 및 수소(H)로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[102] [화학식 2]



[104] 상기 식에서 A는 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al(III)이고, B는 할로젠, 하이드록시(OH), C₁~C₆의 알콕시, 또는 C₅~C₁₀의 β-디케토네이트이며, a은 1 또는 2이고, b은 4, 3, 또는 2이며, c는 0 또는 1이다.

[105]

[106] 한편, 상기 메소포러스(mesoporous) 구조를 갖는 복합금속산화물은 용매 및 계면활성제 존재 하에 Si, Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), 및 Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 함유한 전구체(들)의 중합반응에 의해 형성될 수 있으며, 이때, 상기 용매는 에탄올, 물, 이소프로필 알콜, 메탄올 및 에틸아세테이트로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 계면활성제는 하기 화학식 3으로 표시되는 비이온성 계면활성제 또는 하기 화학식 4로 표시되는 이온성 계면활성제인 것이 바람직하다.

[107]

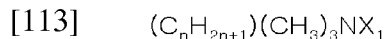
[108] [화학식 3]



[110] 상기 식에서, x = 5~40%, y = 90~20%, 2x + y = 100%이고, EO는 에틸렌 옥사이드, PO는 프로필렌 옥사이드이다.

[111]

[112] [화학식 4]



[114] 여기서, n = 12~18 X₁ = Cl 또는 Br이다.

[115]

[116] 한편, 이로써 한정되는 것은 아니라, 본 발명에 있어서, 상기 초친수성층은 상기 복합금속산화물(실리카-금속산화물) 중 실리카의 Si-OH와 반응할 수 있는 실란 커플링제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 실란 커플링제는 자외선 및 열경화성을 지닌 것이 바람직하다. 실란 커플링제가 추가로 함유될 경우, 표면 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[117]

[118] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 초친수성층은 복합금속산화물(실리카-금속산화물)의 계면 접착력, 내구성 및 기계적 안정성을 향상시키기 위해서 자외선 또는 열에 의해 경화될 수 있는 하기 화학식 5으로

표시되는 다관능성 유기물을 더 포함할 수 있다.

[119]

[120] [화학식 5]

[121] $R^3(EO)_kR^4$

[122] 상기 식에서, EO는 에틸렌옥사이드이고, k는 3~400의 정수이며, R³은 OH, C₁~C₁₅를 포함하는 (메타)아크릴레이트, C₁~C₁₅를 포함하는 디(메타)아크릴레이트, C₁-C₁₅를 포함하는 트리(메타)아크릴레이트 또는 C₁~C₁₅를 포함하는 비닐기에서 선택되고, R⁴는 수소, C₁~C₃를 포함하는 (메타)아크릴레이트 또는 C₁~C₃를 포함하는 비닐기에서 선택된다.

[123]

[124] 다음으로, 본 발명의 역삼투 분리막 제조방법에 대해 설명한다.

[125] 본 발명에 따른 역삼투 분리막은 다공성 지지층 상에 계면중합에 의해 형성된 분리 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 분리 활성층 상에 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), 및 Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소와 Si를 함유한 복합금속산화물 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합한 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 초친수성층을 형성하는 단계를 포함하여 제조될 수 있으며, 이때, 상기 다공성 지지층, 분리 활성층 및 초친수성층의 성분 및 구조는 상술한 바와 같다.

[126]

[127] 상기 분리 활성층을 형성하는 단계는 상기 다공성 지지층을 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 및 피레라진 등으로부터 선택되는 적어도 하나의 다관능성아민을 포함하는 용액에 침지하는 단계 및 트리메소일클로라이드(TMC), 이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPD)로부터 선택되는 적어도 하나의 다관능산 할로젠화물을 포함하는 용액에 침지하는 단계를 포함하여 계면중합에 의해 폴리아미드 분리 활성층을 형성하는 단계인 것이 바람직하다.

[128]

[129] 한편, 초친수성층은 상술한 바와 같은 초친수성 조성물을 포함하는 용액, 바람직하게는 수용액에 침지시킨 후 건조시켜 제조될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 수용액이 바람직하다. 0.1 중량% 미만의 수용액의 경우 초친수 보호층의 졸-겔 반응이 폴리아미드 막에 전체적으로 일어나지 못해 초친수 보호층이 막 위에 부분적으로 형성될 수 있고, 성능 및 내오염성, 내염소성의 장점을 최대한으로 얻지 못하는 문제가 있으며, 5 중량%를 초과하는 수용액의 경우 초친수 보호층이 폴리아미드 막 위에 너무 두껍게 형성되어 유량이 감소하는 문제가 있다. 나아가, 1.5 중량% 초과 2.5 중량% 미만의 수용액을 이용하는 경우 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 초기 투과 유량을 유지하면서도 우수한 염제거율을 획득할 수 있다.

[130]

[131] 침지 시간은 1 내지 10 분인 것이 바람직하며, 1 분 미만인 경우 초친수 물질이 폴리아미드 막에 전체적으로 덮이지 않고 일부분에만 덮이는 문제가 있으며, 10 분을 초과하는 경우 초친수 물질들이 서로 응집(agggregation)되어 막이 두꺼워지고 폴리아미드 막 위에 초친수 물질들이 균일하게 올라가지 않는 문제가 있다.

[132]

[133] 이후, 60 내지 100°C의 온도에서 1 내지 10 분간 처리하여 건조시켜 초친수 보호층을 제조할 수 있다. 처리 온도가 60 °C 미만인 경우 졸-겔 반응이 완결되지 못하여 폴리아미드막 전체를 덮지 못하고, 마지막 세척 단계에서 미반응 물질들이 씻겨져 나갈 수 있는 문제가 있으며, 처리 온도가 100 °C를 초과하는 경우 지지층 및 폴리아미드막에 손상이 생길 수 있는 문제가 있다.

[134]

[135] 본 발명에 따라 제조되는 본 발명의 역삼투 분리막은 초친수성층에서 발현되는 친수성 특성(Hydrophilic chemistry)으로 인해 종래의 역삼투막에 비해 우수한 유량 특성 및 내오염성을 갖는다.

[136]

[137] 또한, 초친수성층 표면에 존재하는 -OH기와 같은 작용기 등에 의해 다양한 기능화(functionalize)가 가능하고, 단일의 코팅막 형성을 통해 역삼투막의 현저한 성능 향상을 획득할 수 있다. 나아가, 초친수성층이 폴리아미드와 화학적 결합되면서 막의 내염소성도 향상되는 것으로 나타났다. 종래에는 일반적으로 내오염성과 내염소성 향상을 위해 서로 다른 종류의 물질을 사용하여 왔으며, 이 경우, 여러 단계의 코팅 과정을 수행해야 했다. 이와 같은 종래 방법의 경우, 코팅막이 여러 겹으로 형성되기 때문에 분리막 특성이 떨어지고, 공정이 복잡해진다는 문제점이 있었다. 본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 하나의 코팅막으로 내오염성과 내염소성을 동시에 향상시키는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 역삼투막의 경우, 코팅막을 하나만 형성하기 때문에 공정이 단순할 뿐 아니라, 코팅막에 의한 막 성능 저하를 최소화할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[138] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명의 예시를 위한 것이며, 하기 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것으로 의도되지 않는다.

[139]

[140] <실시예>

[141]

[142] 제조예 1: 역삼투 분리막의 제조

[143] 역삼투 분리막으로 사용하기 위하여 폴리에스테르 재질의 95~100 μ m 부직포 위에 제조한 폴리술폰을 캐스팅한다. 폴리술폰을 캐스팅하기 위하여

DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액에 18 중량% 폴리술폰 고형물(solid)을 넣고 80~85°C에서 12시간 이상 녹인 후 균질한 액상이 얻어지면 부직포 위에 45~50 μm 폴리술폰을 캐스팅한다.

[144]

[145] 준비된 다공성 폴리술폰 지지체를 2 중량%의 MDP(m-페닐렌디아민)를 포함하는 수용액에 2분 동안 침지시킨 후, 지지체 상의 과잉의 수용액을 25psi 롤러를 이용하여 제거하고 1분간 상온 건조하였다.

[146]

[147] 이후, 상기 코팅된 지지체를 Isol C 용매(SKC Corp.)에 0.1 부피% TMC(1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드)를 함유하는 용액에 1분간 침지한 후 과잉의 유기 용액을 제거하기 위해 60 °C의 오븐에서 10분간 건조하였다.

[148]

[149] 상기 방법으로 얻어진 분리막을 0.2 중량% 탄산나트륨 수용액에 상온에서 2 시간 이상 수세시킨 후, 증류수로 수세한다. 상기와 같은 방법으로 200 μm 두께의 폴리아미드막을 제조하여 분리막을 얻었다.

[150]

[151] 제조에 2: 초친수성층을 구성하는 조성물의 제조

[152] 에탄올 100g에 TEOS(tetraethyl orthosilicate: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) 100g를 혼합하고 물(H_2O) 50g과 HCl 5mL을 첨가하여 30분 정도 반응시킨 후, 에탄올 80g에 P123(ethylene oxide/propylene oxide block copolymer, Mn-5800) 57.5g을 혼합하여 실리카 용액을 제조하였다. 상기 실리카 용액에, 물 50g에 녹인 7mL의 티타늄 클로라이드(TiCl_4)를 혼합하고, 물(H_2O) 20g에 녹인 티론(Tiron; 4,5-dihydroxy-m-benzenedisulfonic acid, disodium salt) 5g을 혼합하여, Si-Ti 복합금속산화물 및 친수성기 함유 화합물을 포함하는 친수성 조성물 용액을 제조하였다. 이때, Ti/Si의 mol ratio는 1/10이다.

[153]

[154] 실험에 1: 수접촉각 평가

[155] 상기 제조에 1에서 제조된 역삼투 분리막을 세척한 후 상기 제조에 2에서 제조된 친수성 조성물에 상온에서 1분간 침지시키고 80°C의 오븐에서 10분간 처리하여 막 표면에 초친수성층 코팅막을 형성하였다.

[156]

[157] 상기 초친수성층 코팅막 형성 후, Contact angle goniometry (PSA 100, KRUSS GmbH)으로 수접촉각을 측정하였다. 물방울은 3 μl 의 마이크로-인젝터로 측정 표면에 떨어뜨렸다. 수접촉각의 결과는 측정 표면의 각기 5개의 물방울의 접촉각을 마이크로스코프로 측정하여 수접촉각의 평균값으로 채택하였다. 측정 결과, 수접촉각은 $23.6 \pm 2.1^\circ$ 이었다.

[158]

[159] 실시예 1

[160] 상기 폴리아미드막을 증류수로 세척한 후 상온에서 건조하였다. 그 이후 0.05M 과황산칼륨 용액에 30분간 침지시켰다. 그 다음 0.5 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물의 수용액(용매: 에탄올)에 상온에서 1분간 침지시키고 80°C 오븐에서 10분간 처리하여 막 표면에 초친수성층의 코팅막을 얻을 수 있었다. 상기 얻어진 막의 표면을 증류수로 씻어준 후 32,000ppm의 NaCl수용액에서 800 psi 압력으로 성능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[161]

[162] 실시예 2

[163] 실시예 1의 0.5 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물 대신, 1중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 실시예 1에서 기술된 동일한 조건 하에서 성능 평가가 이루어졌으며 수행된 복합막의 물성은 하기 표 1에 나타내었다.

[164]

[165] 실시예 3

[166] 실시예 1의 0.5 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물 대신, 1.5중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 실시예 1에서 기술된 동일한 조건 하에서 성능 평가가 이루어졌으며 수행된 복합막의 물성은 하기 표 1에 나타내었다.

[167]

[168] 실시예 4

[169] 실시예 1의 0.5 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물 대신, 2중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 실시예 1에서 기술된 동일한 조건 하에서 성능 평가가 이루어졌으며 수행된 복합막의 물성은 하기 표 1에 나타내었다.

[170]

[171] 실시예 5

[172] 실시예 1의 0.5 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물 대신, 2.5중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 실시예 1에서 기술된 동일한 조건 하에서 성능 평가가 이루어졌으며 수행된 복합막의 물성은 하기 표 1에 나타내었다.

[173]

[174] 실시예 6

[175] 실시예 1의 0.5 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물 대신, 3중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 실시예 1에서 기술된 동일한 조건 하에서 성능 평가가 이루어졌으며 수행된 복합막의 물성은 하기 표 1에 나타내었다.

[176]

[177] 비교예 1

- [178] 상기 폴리아미드막을 증류수로 세척 한 후 어떠한 표면 처리도 하지 않은 상태에서 사용하였으며 실시예 1과 동일하게 막의 성능 평가가 이루어졌으며 수행된 복합막의 물성은 하기 표 1에 나타내었다.
- [179]
- [180] 비교예 2
- [181] 상기 폴리아미드막을 증류수로 세척한 후 상온에서 건조하였다. 그 이후 0.05M 과황산칼륨 용액에 30분간 침지시켰다. 그 다음 0.5 중량%의 글리시도옥시프로필 실란(glycidoxypropyl silane) 수용액에 상온에서 1분간 침지시키고 80°C 오븐에서 10분간 처리하여 막 표면에 내염소성을 향상시킬 수 있는 코팅막을 얻었다. 상기 얻어진 막의 표면을 증류수로 씻어준 후 0.5 중량%의 PVA 수용액에 상온에서 1분간 침지시키고 80°C 오븐에서 10분간 처리하여 내오염성을 향상시킬 수 있는 코팅막을 얻었다. 상기 얻어진 막의 표면을 증류수로 씻어준 후 32,000ppm의 NaCl수용액에서 800 psi 압력으로 성능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- [182]
- [183] 실험예 2: 초기 염제거율 및 초기 투과 유량의 평가
- [184] 초기 염제거율과 초기 투과 유량은 32,000ppm의 NaCl 수용액을 1400ml/min의 유량으로 25°C에서 측정하였고 막 평가에 사용한 역삼투막 셀 장치는 평판형 투과 셀과 고압 펌프, 저장조 그리고 냉각 장치를 포함하여 구성된다. 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과 면적은 140cm²이다.
- [185]
- [186] 세척한 분리막을 투과셀에 설치한 다음 평가 장비의 안정화를 위해 3차 증류수를 이용하여 1 시간 정도 충분히 예비 운전을 실시하였다. 이후, 32,000 ppm NaCl 수용액으로 교체하여 압력과 수투과도가 정상 상태에 이를 때까지 1 시간 정도 장비 운전을 실시한 후, 배분간 투과되는 물의 양을 측정하여 유량을 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후 염 농도를 분석하여 제거율을 계산하였다.
- [187]
- [188] 표 1

[Table 1]

분리막	초기 염제거율(%)	초기 투과유량(GFD)
실시예1	96.65	17.85
실시예2	97.05	17.49
실시예3	97.74	17.56
실시예4	98.31	17.46
실시예5	98.35	15.76
실시예6	98.84	14.18
비교예1	96.00	18.31
비교예2	91.37	10.25

[189]

[190] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 본 발명의 초친수성 물질이 코팅된 분리막의 경우 코팅되지 않은 분리막인 비교예 1의 경우보다 초기 염제거율이 향상됨을 볼 수 있었으며, 이와 함께 투과 유량의 경우 큰 차이를 보이지 않는 것을 볼 수 있으며, 코팅막이 여러겹으로 형성된 비교예 2의 경우, 초기 염제거율 및 초기 투과 유량이 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 한편, 실시예 4에서와 같이 2 중량%의 제조예 2에서 제조된 조성물 코팅 시 초기 투과 유량을 유지하면서도 염제거율 면에서 가장 우수한 결과가 얻어졌다.

[191]

[192] 실험예 3: 내염소성 평가

[193] 내염소성 평가는 32,000 ppm의 NaCl과 2,000ppm의 NaOCl을 함유하는 혼합 수용액으로 이루어졌다. 역삼투 복합막의 다공성 지지층인 부직포 및 폴리술폰층을 통한 염소 및 염의 침투를 배제하기 위하여 평가기 내에서 혼합 용액을 10 내지 30초 정도 흘린 후 정지 상태로 유지하여 폴리아미드 표면으로만 염의 침투가 일어나도록 구성하였으며, 시간에 따른 염제거율과 유량의 변화를 측정하였다.

[194]

[195] 실시예 4 및 비교예 1과 동일한 방법으로 복합막을 제조하였고 32,000ppm의 NaCl 수용액과 2,000pp의 NaOCl 수용액을 혼합한 즉시 800psi의 압력으로 평가기를 운전한 후 성능을 평가하였고, 측정이 끝난 후, 동일한 조건의 평가기에서 복합막을 장착된 상태로 6시간 경과한 후, 12시간 경과한 후 800psi 압력으로 복합막의 성능을 평가하였다. 그 결과를 표 2,3에 나타내었다.

[196]

[197] 표 2

[Table 2]

구분	NaOCl 투입 후 초기 염 제거율(%)	NaOCl 노출 6시간 후 염 제거율(%)	NaOCl 노출 12시간 후 염 제거율(%)
실시예 4	98.25	98.14	98.01
비교예 1	96.03	93.27	76.39

[198]

[199] 표 3

[Table 3]

구분	NaOCl 투입 후 초기 유량(GFD)	NaOCl 노출 6시간 후 유량(GFD)	NaOCl 노출 12시간 후 유량(GFD)
실시예 4	17.52	18.35	19.84
비교예 1	18.38	23.08	32.15

[200] 실험예 4: 내오염성 평가

[201] 내오염성 평가는 32,000 rpm의 NaCl과 100ppm의 카세인(Casein) 수용액을 사용하였다. 초기 염 제거율 및 유량을 평가한 후 100ppm의 카세인 수용액을 평가기 탱크에 투입하여 즉시 염 제거율과 유량의 변화를 측정하였다. 내오염성 평가 실험으로 사용된 오염원은 단백질이 대부분인 카세인을 pH11 이상의 수용액에 녹여 사용하였다.

[202]

[203] 실시예 4 및 비교예 1과 동일한 방법으로 복합막을 제조하였고 32,000 ppm의 NaCl 수용액과 100ppm의 카세인 혼합 수용액을 사용하여 800psi의 압력으로 카세인 수용액 투입 전 후 복합막의 성능을 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[204]

[205]

[206]

[207] 표 4

[Table 4]

구분	카세인 투입 전 초기 염제거율(%)	카세인 투입 2시간 후 염제거율(%)	카세인 투입 전 초기 유량(GFD)	카세인 투입 2시간 후 유량(GFD)
실시예 8	98.27	98.43	17.56	17.48
비교예 1	96.12	95.97	18.28	15.08

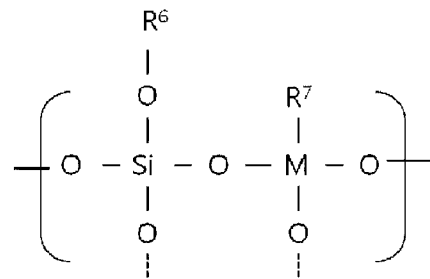
[208]

[209] 상기 표 2 내지 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 초친수성 층이 코팅된 폴리아미드계 복합막은 내염소성과 내오염성이 동시에 향상되는 것을 알 수 있다. 즉, 친수성 물질이 코팅된 막은 오염을 줄이기 위하여 투입되는 NaOCl 등과 같은 세척제에 내성이 강하며 또한 막 표면의 오염도를 줄일 수 있기 때문에 해수담수화 시설과 같은 역삼투막에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 지지층, 상기 다공성 지지층 상에 형성된 분리 활성층, 및 상기 분리 활성층 상에 형성된 초친수성층을 포함하는 역삼투 분리막으로,
상기 초친수성층은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), 및 Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소와 Si를 함유한 복합금속산화물; 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합한 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 역삼투 분리막.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 복합금속산화물은 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 역삼투 분리막.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기복합금속산화물은 중공(中空) 관형의 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 역삼투 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 중공(中空) 관형의 메소-포러스(meso-porous) 구조를 갖는 복합금속산화물은 중공 내부에 친수성기 함유 유기 화합물이 물리적 또는 화학적으로 결합되어 있는 역삼투 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 초친수성층은 하기 [화학식 6]로 표시되는 구조를 포함하는 역삼투 분리막.

[화학식 6]



상기 [화학식 6]에 있어서,
M은 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al,
R⁶는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, -C_nH_{2n}-OH, 또는 -C_nH_{2n}-CHCH₂O (이때, n은 1 ~ 20),
R⁷은 친수성기 함유 유기 화합물로부터 유래된 작용기임.

- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 친수성기 함유 유기 화합물의 친수성기는 술폰산염(sulfonate salt), 황산(sulfuric acid), 카르복시산염(carboxylate salt),

카르복시산(carboxylic acid), 인산염(phosphate salt), 인산(phosphoric acid) 및 하이드록시기(OH)로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나인 역삼투 분리막.

[청구항 7]

제1항에 있어서,
상기 친수성기 함유 유기 화합물은 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적 결합을 할 수 있는 작용기로서 하이드록시기(OH), 아민기, 및 인산기(phosphate)로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기를 함유하는 역삼투 분리막.

[청구항 8]

제1항에 있어서,
상기 친수성기 함유 유기 화합물은 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 배위 결합을 할 수 있는 킬레이트제인 역삼투 분리막.

[청구항 9]

제1항에 있어서,
상기 친수성기 함유 유기 화합물은 디소듐 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-설포네이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-설포네이트, 소듐 1,2-디하이드록시-5-설포네이트, 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디설포네이트, 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디설포네이트, 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포산, 1,2-디하이드록시-3-설포산, 1,2-디하이드록시-4-설포산, 1,2-디하이드록시-5-설포산, 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디설포산, 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디설포산, 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-4-카복실레이트, 소듐1,2-디하이드록시-5-카복실레이트, 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디카복실레이트, 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디카복실레이트, 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디카복실산, 1,2-디하이드록시-3-카르복실산, 1,2-디하이드록시-4-카복실산, 1,2-디하이드록시-5-카복실산, 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디카복실산, 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디카복실산, 디소듐1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디포스페이트, 소듐1,2-디하이드록시-3-포스페이트,

소듐1,2-디하이드록시-4-포스페이트,
 소듐1,2-디하이드록시-5-포스페이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디포스페이트,
 디소듐1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디포스페이트,
 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디인산, 1,2-디하이드록시벤젠-3-인산,
 1,2-디하이드록시벤젠-4-인산, 1,2-디하이드록시벤젠-5-인산,
 1,2-디하이드록시-4-클로로벤젠-3,5-디인산,
 1,2-디하이드록시-6-클로로벤젠-3,5-디인산,
 디헥사테실포스페이트, 모노도테실포스페이트, 및
 나피온(tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonic acid copolymer)으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나인
 역삼투 분리막.

[청구항 10]

제2항에 있어서,
 상기 메소포러스(mesoporous) 구조를 갖는 복합금속산화물은 용매 및 계면활성제의 존재 하에서 Si, Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), 및 Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 함유한 전구체의 중합반응에 의해 형성된 역삼투 분리막.

[청구항 11]

제10항에 있어서,
 상기 용매는 에탄올, 물, 이소프로필 알콜, 메탄올 및 에틸아세테이트로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 역삼투 분리막.

[청구항 12]

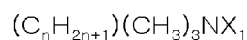
제10항에 있어서,
 상기 계면활성제는 하기 화학식 3으로 표시되는 비이온성 계면활성제 또는 하기 화학식 4로 표시되는 이온성 계면활성제인 역삼투 분리막.

[화학식 3]



(상기 식에서, $x = 5\sim 40\%$, $y = 90\sim 20\%$, $2x + y = 100\%$ 이고, EO는 에틸렌 옥사이드, PO는 프로필렌 옥사이드이다.)

[화학식 4]



(여기서, $n = 12\sim 18$ $X_1 = Cl$ 또는 Br 이다.)

[청구항 13]

제1항에 있어서,
 상기 초친수성층은 실란 커플링제를 더 포함하는 역삼투 분리막.

[청구항 14]

제1항에 있어서,
 상기 초친수성층은 하기 화학식 5으로 표시되는 다관능성 유기물을 더 포함하는 역삼투 분리막.

[화학식 5]



(상기 식에서, EO는 에틸렌옥사이드이고, k는 3~400의 정수이며, R³은 OH, C₁~C₁₅를 포함하는 (메타)아크릴레이트, C₁~C₁₅를 포함하는 디(메타)아크릴레이트, C₁~C₁₅를 포함하는 트리(메타)아크릴레이트 또는 C₁~C₁₅를 포함하는 비닐기에서 선택되고, R⁴는 수소, C₁~C₃를 포함하는 (메타)아크릴레이트 및 C₁~C₃를 포함하는 비닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.)

[청구항 15]

다공성 지지층 상에 계면중합에 의해 형성된 분리 활성층을 형성하는 단계; 및

상기 분리 활성층 상에 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), 및 Al(III)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소와 Si를 함유한

복합금속산화물 및 상기 복합금속산화물 중 Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV) 또는 Al와 물리적 또는 화학적으로 결합한 친수성기 함유 유기 화합물을 포함하는 초친수성층을 형성하는 단계를 포함하는 역삼투 분리막의 제조방법.

[청구항 16]

제15항에 있어서,

상기 초친수성층을 형성하는 단계는 침지에 의해 수행되는 역삼투 분리막의 제조방법.