



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월06일

(11) 등록번호 10-1567180

(24) 등록일자 2015년11월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 71/82* (2006.01) *B01D 65/08* (2006.01)  
*B01D 69/02* (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)  
*B01D 71/36* (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7023409
- (22) 출원일자(국제) 2012년03월14일  
 심사청구일자 2014년01월24일
- (85) 번역문제출일자 2013년09월04일
- (65) 공개번호 10-2014-0035341
- (43) 공개일자 2014년03월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/056604
- (87) 국제공개번호 WO 2012/124745  
 국제공개일자 2012년09월20일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2011-055854 2011년03월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1019870009742 A\*  
 JP2011011194 A  
 JP평성11104470 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 니뽀 교아 가부시끼가이샤  
 일본 1080075 도쿄도 미나토구 코난 1초메 8반 1  
 5고 더블유 빌딩
- (72) 발명자  
 오구라, 도모카  
 일본 1080075 도쿄도 미나토구 코난 1초메 8반 1  
 5고 니뽀 교아 가부시끼가이샤 내  
 야마카와, 게이이치  
 일본 1080075 도쿄도 미나토구 코난 1초메 8반 1  
 5고 니뽀 교아 가부시끼가이샤 내
- (74) 대리인  
 장수길, 김성완, 이석재

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 수처리 필터용 여과재 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명이 해결해야 하는 과제는, 친수성과 내약품성이라는 서로 상반된 특성을 갖고, 수명이 긴 수처리 필터용 여과재와 그의 제조 방법을 제공하는 데에 있다. 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재를 포함하며; 친수성 코팅층은 가교 친수성 고분자와 고전자 밀도 부위를 갖고; 가교 친수성 고분자 중 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있고; 고전자 밀도 부위는  $\pi$  전자를 갖는 것이며 가교 친수성 고분자에 공유결합하고 있는 것을 특징으로 한다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재를 포함하며,  
 친수성 코팅층은 가교 친수성 고분자와 고전자 밀도 부위를 갖고,  
 가교 친수성 고분자 중 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있고,  
 고전자 밀도 부위는  $\pi$  전자를 갖는 것이며 가교 친수성 고분자에 공유결합하고 있되,  
 단, 가교 친수성 고분자의 주쇄 및 가교 친수성 고분자의 가교쇄의 주쇄는  $\pi$  전자를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 수처리 필터용 여과재.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 고전자 밀도 부위가 지방족 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 복소 방향족기, 카르보닐기, 니트릴기, 술폰사이드 결합, 술폰닐 결합 및 술폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 것인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 고전자 밀도 부위가 아미드 결합을 갖는 것인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 고전자 밀도 부위가 방향족 탄화수소기를 갖는 것인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 고전자 밀도 부위가 친수성기를 더 갖는 수처리 필터용 여과재.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 친수성기가 수산기, 술폰산기, 카르복시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 다공질 기제가 다공질 불소 수지막인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 다공질 불소 수지막이 다공질 PTFE막인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 친수성 고분자가 폴리비닐알코올, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·비닐알코올 공중합체, 폴리알킬렌글리콜 또는 금속 알콕시드인 수처리 필터용 여과재.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 수처리 필터용 여과재를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리 필터.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 막간 압력차 20 kPa에서의 투수량이  $1 \text{ mL/min/cm}^2$  이상인 수처리 필터.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 0.6 질량% 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후에 있어서의 투수량의 감소율이 70% 이하인 수처리 필터.

**청구항 13**

제10항에 기재된 수처리 필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리 장치.

**청구항 14**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 수처리 필터용 여과재를 제조하기 위한 방법이며,  
 다공질 기재를 친수성 고분자 용액 및 가교제 용액에 침지하는 공정,  
 친수성 고분자를 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교하는 공정,  
 이어서,  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물을 반응시킴으로써, 고전자 밀도 부위를 가교 친수성 고분자에 공유결합시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수처리 필터용 여과재의 제조 방법.

**청구항 15**

수처리 필터용 여과재의 내산화성을 개선하기 위한 방법이며,  
 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재에  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위를 공유결합시킴으로써, 수처리 필터의 세정에 사용되는 산화성 물질에 대한 내산화성을 개선하는 공정을 포함하며,  
 가교 친수성 고분자 중 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있지만, 가교 친수성 고분자의 주쇄 및 가교 친수성 고분자의 가교쇄의 주쇄는  $\pi$  전자를 갖지 않는 것을 특징으로 하는, 수처리 필터용 여과재의 내산화성 개선 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수처리 필터용 여과재, 해당 여과재를 포함하는 수처리 필터, 해당 수처리 필터를 포함하는 수처리 장치, 해당 여과재의 제조 방법, 및 수처리 필터용 여과재의 내산화성을 개선하기 위한 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 공장 등으로부터의 배수시 오수의 정화 처리나 지하수의 이용시 등에 있어서, 불용 성분의 제거는 중요하다. 이러한 제거에는, 일반적으로 수처리용 필터가 이용되고 있다.

[0003] 수처리 필터에는, 사용에 의해 당연히 불용 성분이 축적될 뿐 아니라, 미생물과 그의 세포의 산물과의 혼합체인 소위 바이오파울링(biofouling)이 부착된다. 이들을 방치하면 클로킹을 일으키기 때문에, 수처리 필터는 정기적으로 세정할 필요가 있다. 그러나, 바이오파울링은 미생물의 방어 수단인만큼 용이하게 제거할 수 있는 것은 아니며, 어느 종류의 화학 물질에조차 내성을 갖는 경우도 있어, 완전한 제거가 곤란하다. 따라서, 수처리 필터의 세정에는, 차아염소산염 등의 산화제가 이용되고 있다.

[0004] 차아염소산염은 넓은 범위의 미생물에 대하여 효과를 나타내어, 바이오파울링을 용해 제거할 수 있다. 게다가, 즉효성, 표백 작용이나 탈취 작용도 나타내며, 수용성이 높고, 저렴하며, 비교적 독성이 낮고, 불연성이기 때문에, 식품 산업이나 수처리 산업 분야에서 널리 이용되고 있다.

[0005] 이와 같이 수처리 필터의 세정에 범용되고 있는 차아염소산염이기는 하지만, 효과가 높은 만큼 필터 자체에도 손상을 입혀, 그 수명을 손상시킨다는 문제가 있다. 구체적으로는, 차아염소산염 중 염소는  $Cl^+$ 의 상태에 있어, 안정적인 염화물 이온( $Cl^-$ )에 비하여 극도로 전자 부족의 상태이기 때문에 차아염소산염은 강력한 산화제로서 작용하여, 필터 소재의 친수성기나 고분자 골격을 공격하고, 나아가 고분자 골격을 절단하는 경우가 있다. 따라

서, 필터의 소재를 내약품성이 높은 것으로 하는 것이 검토되어 왔다.

[0006] 내약품성이 우수한 소재로는 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 등의 불소 수지가 있다. 실제로 불소 수지는 수처리 필터의 소재로서 이용되고 있지만, 친수성이 떨어진다는 결점이 있다. 따라서, 불소 수지를 포함하는 필터의 친수성을 향상시키기 위한 기술이 개발되고 있다.

[0007] 예를 들면 특허문헌 1에는, 다공질 PTFE막을 불소 함유 비닐 단량체와 친수성기 함유 비닐 단량체와의 친수성 공중합체로 함침 처리하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2 내지 3에는, 다공질 PTFE막의 표면을, 가교한 폴리비닐알코올 등의 친수성 고분자로 피복하는 방법이 개시되어 있다.

[0008] 또한, 소재의 고안보다도 표면 처리에 의해 필터의 내약품성을 향상시키는 기술로서, 히드록시 라디칼 등의 활성종에 대한 내구성을 향상시키기 위해, 필터 기재의 표면에 산화 작용을 미치는 활성종을 소거하는 금속을 포함하는 항산화 금속막을 구비하는 필터가 특허문헌 4에 개시되어 있다.

[0009] 그 밖에 특허문헌 5에는, 흡윤 상태와 건조 상태의 반복에 의한 수투과성의 저하를 억제하는 기술로서, 가교성 코팅막으로 피복된 다공질막이고, 가교성 코팅이 블록 이소시아네이트 또는 우레탄을 포함하는 막이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)6-1876호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)8-283447호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-11194호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2009-195824호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2007-100088호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 상술한 바와 같이, 수처리 필터의 내약품성이나 친수성을 향상시키기 위한 기술은 다양하게 개발되고 있다.

[0012] 그러나, 수처리 필터의 세정에 이용되는 차아염소산염은 매우 강력한 산화제로, 이에 견딜 수 있는 친수화제는 없는 것이 현실이다. 따라서, 폴리비닐알코올은 강산이나 강염기에도 견딜 수 있는 우수한 친수화제이지만, 차아염소산염에 대한 내성은 충분하지 않기 때문에, 특허문헌 1 내지 3의 필터는 세정에 의한 수명 단축의 문제를 해결할 수 없다.

[0013] 또한, 특허문헌 4의 필터는, 담지 또는 증착되는 금속이 금, 백금, 은 등 고가이므로 제조 비용이 높을 뿐 아니라, 사용에 의해 탈락하기 때문에 마찬가지로 수명이 길지 않다.

[0014] 또한, 특허문헌 5의 다공질막도 차아염소산염에 대한 내성이 충분하지 않다. 상세하게는, 해당 다공질막을 피복하는 가교 코팅막은, 폴리비닐 친핵성 중합체가 블록 이소시아네이트 또는 우레탄으로 가교되어 있다는 화학 구조를 갖는다. 이 가교 코팅막 내의 우레탄기나 이소시아네이트기는 전자 밀도가 높고 친핵성을 나타내기 때문에 차아염소산염의 공격을 받아 절단되기 쉽다. 그 결과, 가교 코팅막이 탈락하여, 친수성이 극단적으로 저하된다는 문제가 있다.

[0015] 따라서 본 발명이 해결해야 하는 과제는, 친수성과 내약품성이라는 서로 상반된 특성을 가지며, 수명이 긴 수처리 필터용 여과재와 그의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0016] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 수처리 필터의 세정에 이용되는 차아염소산염이 강력한 산화제이고, 그 중에서도 Cl<sup>+</sup> 이온이 매우 강한 친전자성을 나타내기 때문에, 다공질 기

재를 코팅하는 친수성 고분자를 친핵성이 비교적 낮은 가교기로 가교한 뒤에, 추가로 친전자체에 대하여 반응성이 높은  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위를 해당 가교 친수성 고분자에 공유결합시키고, 해당 부위를 차아염소산염에 우선적으로 공격시키면 다공질 기재를 차아염소산염으로부터 유효하게 보호할 수 있을 것이라 생각하고, 이 점을 실험적으로 증명하여 본 발명을 완성하였다.

- [0017] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재를 포함하며; 친수성 코팅층은 가교 친수성 고분자와 고전자 밀도 부위를 가지고; 가교 친수성 고분자 중 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있고; 고전자 밀도 부위는  $\pi$  전자를 갖는 것이며 가교 친수성 고분자에 공유결합하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 수처리 필터용 여과재에 있어서, 고전자 밀도 부위로는 지방족 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 복소 방향족기, 카르보닐기, 니트릴기, 술폰사이드 결합, 술폰닐 결합 및 술폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 것을 들 수 있다.
- [0019] 그 밖에, 상기 고전자 밀도 부위로는, 아미드 결합이나 방향족 탄화수소 부위를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0020] 상기 고전자 밀도 부위로는, 친수성기를 더 갖는 것이 바람직하다. 고전자 밀도 부위가 방향족 탄화수소기 등, 활성이 높은  $\pi$  전자를 갖는 것이면서 친수성이 아닌 경우에는, 차아염소산염에 대한 내산화성은 향상되어도 여과재 자체의 친수성이 감소되는 경우가 있다. 이러한 경우에는 추가로 친수성기를 도입하여 여과재의 친수성을 담보한다.
- [0021] 이러한 친수성기로는 수산기, 술폰산기, 카르복시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0022] 다공질 기재로는, 다공질 불소 수지막을 이용할 수도 있으며, 특히 다공질 PTFE막이 바람직하다. 수처리 필터용 여과재에는, 당연히 높은 여과 성능이 요구되는데, 특히 하수 처리장 등 대규모로 물을 처리해야만 하는 경우, 5년 내지 10년의 수명이 요구된다. 따라서, 수처리 필터용 여과재에는 장기간에 걸친 강도나, 산이나 알칼리 등에 대한 내약품성도 필요하다. 이 점에서, 다공질 불소 수지막, 특히 다공질 PTFE는 매우 우수한 내약품성을 나타내며, 차아염소산염에 의한 세정 처리에도 견딜 수 있을 뿐 아니라, 다공질 PTFE는 연신되어 있기 때문에 강도도 높다.
- [0023] 상기 친수성 고분자로는 폴리비닐알코올, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·비닐알코올 공중합체, 폴리알킬렌글리콜 또는 금속 알콕시드를 들 수 있다. 이들은 소수성의 다공질 기재에도 적절한 친수성을 부여할 수 있을 뿐 아니라, 그의 친수성 때문에 소수성 부분을 갖는 바이오파울링이 부착되기 어렵다.
- [0024] 본 발명에 따른 수처리 필터는, 상기 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 수처리 필터의 특성으로는, 막간 압력차 20 kPa에서의 투수량이 1 mL/min/cm<sup>2</sup> 이상, 및 0.6 질량% 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후에 있어서의 투수량의 감소율이 70% 이하를 들 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 수처리 장치는, 상기 본 발명에 따른 수처리 필터를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재의 제조 방법은, 상기 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재를 제조하기 위한 방법으로서, 다공질 기재를 친수성 고분자 용액 및 가교제 용액에 침지하는 공정; 친수성 고분자를 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교하는 공정; 이어서,  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물을 반응시킴으로써, 고전자 밀도 부위를 가교 친수성 고분자에 공유결합시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재의 내산화성의 개선 방법은, 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재에,  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위를 공유결합시킴으로써, 수처리 필터의 세정에 사용되는 산화성 물질에 대한 내산화성을 개선하는 공정을 포함하며; 가교 친수성 고분자 중 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0028] 대규모 하수 처리장 등에서는, 불용 성분의 제거에 이용되는 수처리 필터의 수명으로는 5년 내지 10년이 요망되고 있다. 그러나, 차아염소산염 등의 산화제를 이용한 세정 처리에 의해 친수성기나 친수성 코팅층을 구성하는

친수성 가교 고분자가 공격을 받기 때문에, 1년 내지 5년 간격으로 부득이하게 필터 교환을 하고 있는 것이 실정이다.

[0029] 한편, 본 발명에 따른 수처리 필터는, 차아염소산염 등의 산화제의 공격을 보다 받기 쉬운 고전자 밀도 부위를 친수성 코팅층의 주쇄나 가교쇄와는 별도의 위치에 갖기 때문에, 세정 처리시에 친수성기나 친수성 가교 고분자가 영향을 받기 어려워 수명이 길다.

[0030] 따라서, 본 발명에 따른 수처리 필터는, 특히 대량의 물을 처리해야 하고 필터 교환이나 유지 보수에 막대한 비용을 요하는 대규모 수처리 시설에서, 이러한 교환이나 유지 보수의 빈도를 감소시킬 수 있는 것으로서 산업상 매우 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0031] [도 1] 도 1은, 차아염소산나트륨으로 처리한 후에 있어서의 종래의 필터용 여과재와 본 발명에 따른 필터용 여과재에 대하여 물을 적하한 경우의 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0032] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재를 포함하며; 친수성 코팅층은 가교 친수성 고분자와 고전자 밀도 부위를 갖고; 가교 친수성 고분자 중 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있고; 고전자 밀도 부위는  $\pi$  전자를 갖는 것이며 가교 친수성 고분자에 공유결합하고 있는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명에 따른 수처리 필터는, 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재를 포함한다. 이러한 기재는 친수성이면서 다공질임으로써 배수 등의 필터로서 이용할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0034] 예를 들면, 다공질 기재의 소재로는 친수성 고분자인 셀룰로오스 및 그의 유도체, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올 및 그의 유도체, 폴리(메트)아크릴산 및 그의 유도체 등을 들 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 친수성 코팅층을 갖는 다공질 기재는 필터로서 이용하는 것이기 때문에, 독립 기포만을 갖는 것으로는 불충분하며, 표면으로부터 이면까지의 연통 구멍을 가질 필요가 있다. JIS P8117에 정해진 걸리 번호(Gurley number)로 말하자면, 1000초 이하가 바람직하다. 걸리 번호가 1000초 이하 정도인 것이면 충분한 수투과성을 나타내어, 수처리 필터로서 사용할 수 있다. 걸리 번호의 하한으로는 0.1초가 바람직하다. 또한, 걸리 번호란, 1.29 kPa의 압력하에 100 cm<sup>3</sup>의 공기가 6.45 cm<sup>2</sup>인 면적의 시료를 수직 방향으로 통과하는 시간(초)을 말한다. 또한, 단위면적당 중량으로 말하면, 0.5 g/m<sup>2</sup> 이상이 바람직하다. 단위면적당 중량이 0.5 g/m<sup>2</sup> 이상이면, 필터로서 충분한 강도를 확보할 수 있다. 단위면적당 중량의 상한으로는 500 g/m<sup>2</sup>가 바람직하다.

[0036] 본 발명에 따른 다공질 기재는 친수성 코팅층으로 피복되어 있다. 이러한 다공질 기재는 소수성일 수도 있다. 예를 들면, 불소 수지 등을 포함하는 내구성이 높은 다공질 기재를 친수성 코팅층으로 코팅하여 이용함으로써, 필터의 수명을 더욱 연장시키는 것이 가능해진다. 이러한 불소 수지로는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리삼불화염화에틸렌(PCTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 클로로트리플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체(ECTFE) 등을 들 수 있다. 이러한 다공질 기재로는 연신 다공질 폴리테트라플루오로에틸렌(연신 다공질 PTFE)이 바람직하다.

[0037] 다공질 기재의 형상은 원하는 필터의 형상에 맞출 수 있다. 또한, 그의 두께도 사용시에 있어서의 수압 등에 의해 적절하게 조정할 수 있지만, 통상은 15  $\mu$ m 이상, 1 mm 이하 정도로 할 수 있다. 또한, 부직포 등의 서포트재를 이용하는 경우에는 50  $\mu$ m 이상 1 mm 이하 정도로 할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 다공질 기재는 친수성 코팅층으로 피복되어 있으며, 해당 친수성 코팅층은 가교 친수성 고분자와 고전자 밀도 부위를 갖는다.

[0039] 친수성 고분자로는, 예를 들면 폴리비닐알코올, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·비닐알코올 공중합체, 폴리알킬렌글리콜, 규소 알콕시드 등의 금속 알콕시드를 들 수 있다.

[0040] 또한, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 기본 골격에  $\pi$  전자가 존재하는 경우, 이러한  $\pi$  전자가 산화제의

공격을 받아, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 기본 골격이 절단되는 경우가 있을 수 있다. 따라서, 다공질 기재나 친수성 고분자로는, 그의 기본 골격에  $\pi$  전자를 갖지 않는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 기본 골격이란, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 주쇄와, 가교 친수성 고분자의 가교쇄의 주쇄를 말한다. 즉, 본 발명에 따른 고밀도 전자 부위는, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 주쇄 중 일부를 구성하는 것은 아니며, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 주쇄에 결합하고 있는 관능기나 분지쇄에 공유결합하고 있다. 또한, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자가 친수성기를 갖는 경우, 해당 친수성기로는  $\pi$  전자를 갖지 않는 히드록시기나 아미노기가 보다 바람직하다.

[0041] 본 발명에 따른 친수성 고분자는 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교되어 있다. 친수성 고분자가 포화 지방족 탄화수소기만으로 가교되어 있는 경우, 이러한 가교쇄는 산화제에 공격되기 어려워 안정적이다. 그러나 에테르기, 히드록시기 및 아미노기는 고립 전자쌍을 갖지만  $\pi$  전자는 갖지 않아,  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위보다도 친핵성이 낮다. 따라서, 본 발명에 따른 여과재를 차아염소산염 등의 산화제로 세정하여도, 가교쇄는 비교적 공격되기 어려워, 본 발명의 친수성 코팅층은 보다 안정적이기 때문에, 이들 관능기는 가교쇄의 관능기로서 허용된다.

[0042] 가교쇄의 길이는 적절하게 조정할 수 있지만, 예를 들면 가교쇄를 구성하는 포화 지방족 탄소기의 주쇄의 탄소수로는 2 이상 15 이하가 바람직하다. 또한, 상기에서 주쇄의 탄소수란, 가교쇄가 분지 구조를 갖는 경우, 친수성 고분자를 결합하는 직쇄상 부위의 탄소수를 말하며, 가교쇄를 구성하는 포화 지방족 탄소기로부터 분지 부위의 탄소를 제외한 부위의 탄소수를 말한다.

[0043] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재로는, 친수성 코팅층을 구성하는 가교 친수성 고분자에,  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위가 공유결합하고 있다.

[0044] 수처리 필터는, 통상 바이오파울링을 제거하기 위해, 차아염소산염 등의 산화제에 의해 정기적으로 세정 처리해야만 하는데, 종래의 수처리 필터는 이러한 세정 처리에 의해 손상을 받아, 그 수명이 단축되고 있었다. 한편, 본 발명에 따른 수처리 필터는, 차아염소산염 등에 의한 세정 처리에 대하여 내구성을 갖기 때문에 수명이 길다.

[0045] 보다 상세하게는, 차아염소산염은 강력한 산화제이고 친전자성을 나타내기 때문에, 전자 밀도가 보다 높은 부위를 우선적으로 공격한다. 일반적으로 수처리 필터는, 상술한 바와 같이 친수성 고분자를 원료로 하거나, 또는 친수성 고분자에 의해 코팅되어 있기 때문에 친수성이고, 물에 대한 습윤성을 나타낸다. 이러한 친수성 고분자의 친수성은, 일반적으로 다수의 친수성기에 의하는 바가 크지만, 친수성기는 그의 전자 밀도가 높기 때문에 차아염소산염에 의한 공격을 받아, 친수성기 자체가 분해되거나 친수성기가 결합되어 있는 기본 골격이 절단되어 버린다. 그래서 본 발명에서는, 친전자체에 대하여 반응성이 높은  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위를, 다공질 기재를 피복하는 친수성 코팅층 중 가교 친수성 고분자에 고전자 밀도 부위를 도입하여, 세정 처리시에 차아염소산염에 우선적으로 공격시킨다. 그에 따라 친수성기나 친수성 코팅층을 구성하는 가교 친수성 고분자의 주쇄나 특정 구조를 갖는 가교쇄를 선택적으로 보호하고, 친수성기나 가교 친수성 고분자의 기본 골격의 분해나 절단을 억제하여 필터의 수명을 유지하고 있다.

[0046]  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위로는 지방족 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 복소 방향족기, 카르보닐기, 니트릴기, 술폭시드 결합, 술포닐 결합 및 술포산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 것을 들 수 있다.

[0047] 지방족 불포화 탄화수소기로는, 예를 들면 탄소수 2 내지 6의 이중 결합 및/또는 탄소수 2 내지 6의 삼중 결합을 하나 이상 포함하는 1가 또는 2가의 지방족 불포화 탄화수소 부위를 말한다. 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-메틸-3-부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등의  $C_{2-6}$ 알케닐기; 에틸닐기, 프로피닐기, 1-메틸-2-프로피닐기, 2-메틸-2-프로피닐기, 부티닐기, 1-메틸-2-부티닐기, 2-메틸-2-부티닐기, 1-메틸-3-부티닐기, 2-메틸-3-부티닐기, 펜티닐기, 1-메틸-2-펜티닐기, 2-메틸-2-펜티닐기, 1-메틸-3-펜티닐기, 2-메틸-3-펜티닐기, 1-메틸-4-펜티닐기, 2-메틸-4-펜티닐기, 헥시닐기 등의 1가  $C_{2-6}$ 알키닐기;  $-CH=CH-$ 나  $-C\equiv C-$  등의 2가 불포화 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 본원에 있어서는, 다른 부위와의 결합수가 1인 것을 1가, 다른 부위와의 결합수가 2인 것을 2가라고 한다.

[0048] 방향족 탄화수소기로는, 예를 들면 탄소수 6 내지 12의 1가 방향족 탄화수소기나, 탄소수 6 내지 12의 2가 방향

족 탄화수소기를 말한다. 예를 들면, 페닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 1가 C<sub>6-12</sub> 방향족 탄화수소기; 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기 등의 2가 C<sub>6-12</sub> 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0049] 복소 방향족기는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5원 헤테로아릴기, 6원 헤테로아릴기, 축합 헤테로아릴기, 5원 헤테로아릴렌기, 6원 헤테로아릴렌기, 축합 헤테로아릴렌기를 말한다. 예를 들면, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 티에닐기, 푸릴기, 옥사졸릴기, 이소옥사졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 티아디아졸기 등의 1가 5원 헤테로아릴기; 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기 등의 1가 6원 헤테로아릴기; 인돌리디닐기, 인돌릴기, 이소인돌릴기, 인다졸릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 크로메닐기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기 등의 1가 축합 헤테로아릴기; 및 이들에 대응하는 2가 헤테로아릴렌기를 들 수 있다.

[0050] 또한, 상기한 지방족 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 및 복소 방향족기는 일반적인 치환기를 갖는 것일 수도 있다.

[0051] 카르보닐기는 다른 관능기에 포함되는 것일 수도 있다. 카르보닐기를 포함하는 관능기는, 예를 들면 카르바모일기, 카르복시기, 포르밀기, C<sub>2-7</sub>아실기, C<sub>2-7</sub>알콕시카르보닐기, 우레아기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 아미드 결합, 우레탄 결합 등이다. 이들 중에서도, 카르바모일기, 카르복시기, C<sub>2-7</sub>알콕시카르보닐기, 아미드 결합이나 우레탄 결합 등은 전자 밀도가 카르보닐기 자체보다도 높고, 차아염소산염 등에 공격되기 쉽기 때문에 보다 바람직하다. 또한, 친수성 고분자의 친수성기가 히드록시기인 경우, 이것에 이소시아네이트 화합물을 반응시키면 반응 부분은 우레탄 결합이 된다. 그러나 이러한 우레탄 결합 중 에테르 산소 원자(-O-)는 친수성 고분자의 수산기에서 유래하기 때문에, 여기서의 " $\pi$  전자를 갖는 기"는 아미드기라 한다.

[0052] 고전자 밀도 부위로는 A군:  $\pi$  전자에 추가로 고립 전자쌍을 갖는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 갖는 것이 보다 바람직하고, B군: 고립 전자쌍을 갖는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자와  $\pi$  전자가 인접하고 있는 것이 더욱 바람직하고, C군: 서로 공액하고 있는 2 이상의  $\pi$  전자를 가지며 고립 전자쌍을 갖는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자와 해당 공액  $\pi$  전자가 인접하고 있는 것이 특히 바람직하다.

[0053] 고전자 밀도 부위의 종류는 다공질 기재나, 친수성 코팅층에 포함되는 친수성 고분자의 종류 등에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 친수성 코팅층에 포함되는 친수성 고분자가 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐알코올 공중합체인 경우에는, 고전자 밀도 부위 중  $\pi$  전자를 갖는 기로는 카르보닐기가 바람직하다는 것이 실험적으로 확인되어 있다.

[0054] 또한, 고전자 밀도 부위 중  $\pi$  전자를 갖는 기로는, 활성이 높은  $\pi$  전자를 갖는 기가 바람직하다. 예를 들면, 방향족 탄화수소기나 복소 방향족기는  $4n+2$ 개( $n$ 은 0 이상의 정수를 나타냄)의  $\pi$  전자를 가지며, 2 이상의 이중 결합이 공액하고 있기 때문에, 이들 기에 포함되는  $\pi$  전자의 활성은 매우 높다. 따라서, 고전자 밀도 부위 중에서도 방향족 탄화수소기나 복소 방향족기는 특히 차아염소산염에 우선적으로 공격되기 쉽기 때문에, 다공질 기재나 친수성 고분자의 친수성기나 기본 골격을 보다 유효하게 보호할 수 있다.

[0055] "고전자 밀도 부위가 가교 친수성 고분자에 공유결합하고 있다"란, 친수성 코팅층에 포함되는 가교 친수성 고분자에 고전자 밀도 부위, 보다 구체적으로는  $\pi$  전자를 갖는 기나 결합이 직접 또는 링커기를 통해 간접적으로 공유결합할 수도 있고,  $\pi$  전자를 갖는 기나 결합을 포함하는 화합물이 공유결합하고 있을 수도 있는 것을 의미한다. 또한, 본 발명에 따른 고밀도 전자 부위는, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 주쇄의 일부를 구성하는 것은 아니며, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자의 주쇄에 결합하고 있는 관능기나 분지쇄에 공유결합하고 있다. 또한, 다공질 기재나 가교 친수성 고분자가 친수성기를 갖는 경우, 해당 친수성기로는  $\pi$  전자를 갖지 않는 히드록시기나 아미노기가 보다 바람직하다.

[0056] 고전자 밀도 부위로는, 추가로 친수성기를 갖는 것이 바람직하다. 고전자 밀도 부위 중  $\pi$  전자를 갖는 기나 결합이 방향족 탄화수소 등 소수성의 것이며, 고전자 밀도 부위가 가교 친수성 고분자의 친수성기에 결합하는 경우에는, 본 발명 여과재 전체의 친수성이 저하될 우려가 있다. 이러한 경우, 고전자 밀도 부위가 친수성기를 갖는 것이면, 여과재의 친수성을 유지할 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는, 다공질 기재를 친수성 고분자 용액 및 가교제 용액에 침지하는 공정; 친수성 고분자를 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함할 수도 있는 포화 지방족 탄화수소기로 가교하는 공정; 이어서,  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물을 반응시킴으로써, 고전자 밀도 부위를 가교 친수성 고분자에 공유결합시키는 공정을 포함하는 방법

에 의해 제조할 수 있다. 이하, 본 발명의 방법을 공정마다 설명한다.

- [0058] (1) 침지 공정
- [0059] 우선, 다공질 기재를 친수성 고분자 용액 및 가교제 용액에 침지한다.
- [0060] 필요하다면, 다공질 기재를 친수성 고분자 용액 또는 가교제 용액의 용매로 사전에 적셔 놓는다. 예를 들면, 친수성 고분자 용액 또는 가교제 용액의 용매가 물이나 알코올이고, 다공질 기재의 재질이 소수성의 불소 수지인 경우, 충분히 코팅할 수 없는 경우가 있을 수 있다. 이러한 경우, 다공질 기재를 사전에 용매로 적셔 놓음으로써, 충분한 코팅이 가능해질 수 있다. 예를 들면, 다공질 기재를 사전에 물에 적셔 놓고자 하는 경우에는, 우선은 에탄올 등의 알코올에 적셔 놓고, 이어서 물에 적시면 된다.
- [0061] 다공질 기재를 친수성 고분자 용액 및 가교제 용액에 침지하는 순서는 임의이지만, 친수성 코팅층의 주된 성분은 친수성 고분자이기 때문에, 최초로 친수성 고분자 용액에 침지하는 것이 바람직하다.
- [0062] 친수성 고분자 용액의 용매는, 고분자가 친수성이기 때문에 물, 수산화성 유기 용매, 및 물과 수산화성 유기 용매와의 혼합액이 바람직하다. 수산화성 유기 용매로는, 메탄올이나 에탄올 등의 알코올 용매; 디에틸에테르나 테트라히드로푸란 등의 에테르 용매; 아세톤 등의 케톤 용매; 디메틸포름아미드나 디메틸아세트아미드 등의 아미드 용매를 들 수 있다.
- [0063] 친수성 고분자 용액의 농도는 적절하게 조정할 수 있지만, 예를 들면 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하로 할 수 있다.
- [0064] 가교제는 반응 후의 가교체에 남는 관능기가 에테르기, 히드록시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이거나, 관능기가 남지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, (폴리)에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 디글리세린 트리글리시딜에테르, 테트라글리세린 테트라글리시딜에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르 등의 디에폭시 화합물; 글리옥살, 말론디알데히드, 숙신알데히드, 글루타르알데히드, 헥산디알, 헵탄디알, 옥탄디알, 노난디알, 데칸디알 등의 디알데히드 화합물; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디부톡시실란, 테트라프로폭시실란 등의 규소알콕시드 화합물; 염화비닐, 염화비닐리덴, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 메톡시에톡시에틸비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르 등의 비닐 화합물; 에틸렌글리콜 모노알릴에테르, 트리메틸올프로판 알릴에테르, 디에틸렌글리콜 모노알릴에테르, 펜타에리트리톨 트리알릴에테르, 글리세린 모노알릴에테르 등의 알릴 화합물; 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 알켄 화합물 등을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 가교 반응 후, 가교체에  $\pi$  전자가 남는 가교제는 사용할 수 없다.
- [0065] 가교제 용액의 용매로는, 친수성 고분자 용액의 용매와 마찬가지로 것을 사용할 수 있다.
- [0066] 가교제 용액의 농도도 적절하게 조정할 수 있지만, 예를 들면 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하로 할 수 있다.
- [0067] 반응을 촉진시키기 위해, 친수성 고분자 용액 또는 가교제 용액 중 적어도 하나에 염기 또는 산을 첨가할 수도 있다. 이러한 염기로는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물을 들 수 있고, 산으로는 염산을 들 수 있다.
- [0068] 본 공정에서는, 친수성 고분자 용액 또는 가교제 용액 중 한 쪽에 다공질 기재를 침지한 후에, 다른 쪽에 침지한다. 이들 침지 처리는 연속하여 행할 수도 있고, 또는 한 쪽에 침지한 후에 용액을 어느 정도 건조시킨 뒤, 다른 쪽의 용액에 침지할 수도 있다.
- [0069] (2) 가교 공정
- [0070] 계속해서, 사용한 가교제에 따른 수단으로 친수성 고분자를 가교함으로써, 다공질 기재 상에 가교 친수성 고분자를 포함하는 강고한 친수성 코팅층을 형성한다.
- [0071] 예를 들면, 가교제로서 디에폭시 화합물이나 디알데히드 화합물 등을 이용한 경우에는 가열할 수 있다.
- [0072] 가열 조건은 친수성 고분자가 충분히 가교되는 범위에서 적절하게 조정할 수 있다. 예를 들면, 가열 온도는 90℃ 이상 200℃ 이하로 할 수 있고, 가열 시간은 5분 이상 10시간 이하로 할 수 있다.

- [0073] 예를 들면, 친수성 고분자가 친수성기로서 히드록시기를 갖고, 가교제로서 디에폭시 화합물을 이용한 경우에는, 가교쇄에 에테르기(-O-)와 히드록시기가 포함된다. 친수성 고분자가 친수성기로서 아미노기를 갖고, 가교제로서 디에폭시 화합물을 이용한 경우에는, 가교쇄에 아미노기(-NH-)와 히드록시기가 포함된다. 친수성 고분자가 친수성기로서 히드록시기를 갖고, 가교제로서 디알데히드 화합물을 이용한 경우에는, 가교쇄에 에테르기가 포함된다.
- [0074] 단, 친수성 고분자가 친수성기로서 아미노기를 갖고, 가교제로서 디알데히드 화합물을 이용한 경우에는,  $\pi$  전자를 포함하는 이미노기(-N=C<)가 형성된다. 이러한 경우에는 환원제를 작용시킴으로써, 이미노기를 아미노기(-NH-)로 환원하는 것이 바람직하다.
- [0075] 가교제로서 규소알콕시드 화합물을 이용한 경우에는, 촉매로서 붕소 이온과 할로젠 이온을 첨가하고, pH를 8 이상 10 이하로 조정함으로써, 규소알콕시드를 중합시키면서 친수성 고분자를 중합할 수 있다.
- [0076] 가교제로서 알켄 화합물 등을 이용한 경우에는, 자외선을 조사함으로써 라디칼을 발생시켜, 친수성 고분자의 주쇄 상의 관능기나 주쇄 자체를 가교할 수 있다. 자외선으로는 10 nm 이상 400 nm 이하의 파장광을 사용할 수 있다.
- [0077] (3) 고전자 밀도 부위 결합 공정
- [0078] 이어서, 친수성 코팅한 다공질 기재에  $\pi$  전자를 갖는 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물을 반응시킴으로써, 고전자 밀도 부위를 가교 친수성 고분자에 공유결합시킨다.
- [0079] 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물이란, 가교 친수성 고분자에  $\pi$  전자를 포함하는 기나 결합을 공유결합시키기 위한 화합물이고,  $\pi$  전자를 포함하는 기나 결합에 추가로, 친수성 고분자의 친수성기나 기본 골격에의 반응성기를 갖는 화합물로서, 해당 반응 부위 자체가  $\pi$  전자를 포함하는 기가 되는 화합물을 들 수 있다. 예를 들면 후자로서, 이소시아네이트 화합물을 친수성 고분자의 히드록시기에 반응시키면, 반응 부위는 -O-와 -NH(C=O)-를 포함하는 우레탄 결합이 된다. 이 경우, -O-는 친수성 고분자의 히드록시기에서 유래하기 때문에, 본 발명에서는  $\pi$  전자를 포함하는 결합은 아마이드 결합으로 한다.
- [0080] 히드록시기에 공유결합하기 위한 반응성기로는, 예를 들면 이소시아네이트기; 이소티오시아네이트기; 산클로라이드기나 산브로마이드기 등의 산할라이드기; 숙신산이미드, 프탈산이미드, N-히드록시숙신이미드, 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 등의 활성 이미드; p-니트로페닐에스테르 등의 활성 에스테르; 알데히드기를 들 수 있다.
- [0081] 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물에 있어서의 상기 반응성기의 수는 2 이상일 수도 있다. 이 경우, 다공질 기체가 반응성 관능기를 갖는 경우에는 다공질 기재 자체가, 또는 친수성 코팅층을 구성하는 친수성 고분자가 가교됨으로써, 필터의 강도나 내구성을 한층 더 향상시킬 가능성이 있다.
- [0082] 또한, 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물 1분자당 고전자 밀도 부위의 수도 2 이상일 수도 있다. 친수성 고분자의 친수성기를 통해 고전자 밀도 부위를 공유결합시키는 경우, 그의 친수성기에 대하여 고전자 밀도 부위가 2 이상이면, 나머지 친수성기가 보다 유효하게 보호됨으로써, 차아염소산염에 의한 세정 효과를 거처도 필터의 친수성 등의 저하가 억제된다.
- [0083] 보다 구체적인 반응 조건은, 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물의 반응성기의 종류 등에 의해 적절하게 결정할 수 있다. 예를 들면, 친수성 고분자의 주된 친수성기가 히드록시기이고, 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물의 반응성기가 활성 에스테르기인 경우에는, 해당 전구체 화합물을 적절한 용해성을 갖는 용매에 용해시키고, 친수성 코팅된 다공질 기체를 해당 용액에 침지하거나 또는 해당 용액을 친수성 코팅된 다공질 기재에 도포한 후, 필요에 따라 가열함으로써 고전자 밀도 부위를 친수성 코팅층의 친수성 고분자에 공유결합시켜 고전자 밀도 부위를 도입할 수 있다. 한편, 친수성 코팅층의 친수성 고분자의 주된 친수성기가 히드록시기이고, 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물의 반응성기가 알데히드기인 경우에는, 적절한 산 촉매를 용액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0084] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 처리하여야 할 배수 등을 투과시켜야 하는데, 상기 반응시에 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물의 농도가 너무 높으면 다공질 기재의 연통 구멍이 클로킹할 우려가 있을 수 있다. 반응 용액에 있어서의 고전자 밀도 부위의 전구체 화합물의 적절한 농도는, 다공질 기재의 다공률이나 내성 향상용 화합물의 종류 등에 따라서도 다르지만, 통상 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하가 바람직하다. 해당 농도로는 0.02 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 특히 바람직

하고, 또한 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0085] 상기 침지 또는 용액의 도포 후의 가열 온도나 가열 시간은, 예비 실험 등에 의해 적절하게 결정할 수 있지만, 예를 들면 100℃ 이상 250℃ 이하 정도에서 10분 이상 5시간 이하 정도 가열 처리할 수 있다.

[0086] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는, 통상법에 의해 수처리 필터로 할 수 있다. 예를 들면, 가공한 뒤에 적용하여야 할 수처리 장치에 맞춘 형상으로 잘라내거나, 또는 사전에 원하는 형상으로 한 본 발명 여과재를 가공할 수 있다. 가공으로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 플리트 가공, 통상 가공, 나선형 가공, 적층, 프레임에의 첩부 등을 들 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 투수성이 우수하다. 예를 들면, 막간 압력차 20 kPa에서의 투수량으로는 1 mL/min/cm<sup>2</sup> 이상이다.

[0088] 또한, 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는, 수처리 필터의 세정에 이용되는 차아염소산염 등의 산화제에 대하여 높은 내성을 나타낸다. 예를 들면, 0.6 질량% 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후에 있어서의 투수량의 감소율은 70% 이하이다. 해당 투수량 감소율은 65% 이하가 보다 바람직하고, 60% 이하가 더욱 바람직하고, 55% 이하가 더욱 바람직하고, 50% 이하가 더욱 바람직하고, 40% 이하가 더욱 바람직하고, 30% 이하가 특히 바람직하다. 또한, 해당 감소율은 이하의 식으로 산출할 수 있다.

[0089] 산화제에 의한 투수량 감소율(%)=[1-(0.6 질량% 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후의 막간 압력차 20 kPa에서의 투수량)/(상기 침지 전의 막간 압력차 20 kPa에서의 투수량)]×100

[0090] 또한, 본 발명 필터를 이용하여 수처리 장치를 제조하는 것도 가능하다. 예를 들면, 플리트 가공한 본 발명 필터의 양면에 유로가 되는 다공질 소재를 배치하여, 통상의 케이스에 넣어 양끝을 밀봉함으로써 카트리리지 필터로 하거나, 마찬가지로 본 발명 필터의 양면에 유로가 되는 다공질 소재를 배치하여, 봉투상으로 양사이드와 길이 방향의 한쪽 끝을 밀봉하고, 유로가 되는 코어재의 주위로 현회(懸回)시켜 나선형 필터로 할 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 수처리 필터와 수처리 장치는 여과재 자체가 친수성을 나타내기 때문에, 물이나 수계 유기 용매를 포함하는 매체의 여과에 유용하다. 예를 들면, 약제나 단백질 등을 포함하는 용액이나 현탁액, 상수, 공업 폐수, 하수나 오수, 주스 등의 음료 등의 여과에 적용할 수 있다.

[0092] 또한, 본 발명 여과재는 차아염소산염 등의 산화제에 의한 세정에 충분히 견디는 것이다. 따라서, 특히 폐수나 하수 등의 대규모 여과에 있어서 특히 유용하다.

[0093] 상술한 바와 같이, 종래의 수처리 필터용 여과재는 바이오파울링의 제거 등을 위해 이용되는 산화성 물질에 대한 내산화성이 충분하지 않아, 세정에 의해 수명이 짧아진다. 그러나 본 발명에서는, 산화성 물질에 대한 반응성이 매우 높은 π 전자를 갖는 고전자 밀도 부위를 친수성 다공질 기재에 공유결합시킴으로써, 친수성 다공질 기재에 대하여 우선적으로 π 전자 부분을 공격시켜, 결과적으로 친수성 다공질 기재를 산화성 물질로부터 지키고 있다. 또한, 해당 π 전자 부분은 공유결합하고 있기 때문에, 내산화성 물질을 담지시키는 경우와 달리 탈락하기 어렵다.

[0094] 따라서, 본 발명에 따르면, 세정에 사용되는 산화성 물질에 대한 수처리 필터용 여과재의 내산화성을 개선하고, 그의 수명을 연장시키는 것이 가능해진다.

[0095] 본원은 2011년 3월 14일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-055854호에 기초하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2011년 3월 14일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-055854호의 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해 인용된다.

[0096] [실시예]

[0097] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 원래부터 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니며, 전·후술하는 취지에 적합한 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론 가능하고, 이들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0098] 또한, 이하 특별히 지정하지 않는 한, "%"는 질량%를 나타내는 것으로 한다.

[0099] 실시예 1

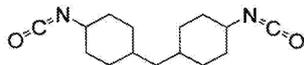
[0100] (1) 친수성 연신 폴리테트라플루오로에틸렌 다공질막의 제조

[0101] 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막(자판 고아텍스사 제조, 제품명 "SM9-54020", 공경: 0.2  $\mu\text{m}$ , 두께 200  $\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 부직포와의 적층체)을 미리 에탄올에 함침하고, 해당 에탄올을 순수로 치환한 후, 1.0 질량% 폴리비닐알코올 수용액(쿠라레사 제조, 제품명 "PVA-107")에 침지하였다. 계속해서, 가교제인 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르를 농도가 2.0 질량%가 되도록 0.2% 수산화칼륨 수용액에 혼합하고, 해당 혼합액에 상기 막을 침지하였다. 대기압하에 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 어닐링 처리를 행하였다. 그 후, 끓는물에 30분간 침지하여 세정하고, 이어서 건조시킴으로써, 친수성 연신 폴리테트라플루오로에틸렌 다공질막(이하, 단순히 "친수성 ePTFE막"이라 함)을 얻었다.

[0102] (2) 본 발명에 따른 필터용 여과재의 제조

[0103] 시판되고 있는 35% 친수화 블록 이소시아네이트 수용액(바이엘 머티리얼 사이언스사 제조, 제품명 "바이히두르 (Bayhydur)(등록상표) BL5335", 이하 "BL5335"라 약기함)(0.086 g)에, 전량이 30 g이 될 때까지 물을 가하여 0.1% 수용액으로 하였다. 해당 수용액을 상기 친수성 ePTFE막에 얇게 도포하고, 바 코팅(다이이찌 리카사 제조)에 의해 과잉의 해당 수용액을 제거하였다. 이어서, 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열 처리하여 BL5335의 말단 이소시아네이트기와 폴리비닐알코올의 수산기를 반응시켜 공유결합시킴으로써, 필터용 여과재를 얻었다.

[0104] 또한, BL5335의 기본 골격은 하기 구조라고 발표되어 있으며, 그의 상세한 화학 구조는 명백하게 되어 있지 않지만, XRF 및 IR의 측정 결과, 주된 친수성기로서 수산기를 갖고 있다.



[0105]

[0106] 상기 반응에 있어서는, BL5335의 말단 이소시아네이트기와 폴리비닐알코올의 수산기가 반응하여  $\pi$  전자를 포함하는  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 기가 형성된다.

[0107] 실시예 2

[0108] 상기 실시예 1에 있어서, BL5335를 0.429 g 이용하고, 그의 수용액 농도를 0.5%로 한 것 이외에는 동일하게 하여 필터용 여과재를 제작하였다.

[0109] 실시예 3

[0110] 상기 실시예 1에 있어서, BL5335를 0.696 g 이용하고, 그의 수용액 농도를 0.8%로 한 것 이외에는 동일하게 하여 필터용 여과재를 제작하였다.

[0111] 실시예 4

[0112] 상기 실시예 1에 있어서, BL5335를 0.858 g 이용하고, 그의 수용액 농도를 1%로 한 것 이외에는 동일하게 하여 필터용 여과재를 제작하였다.

[0113] 실시예 5

[0114] 상기 실시예 1에 있어서, BL5335를 1.716 g 이용하고, 그의 수용액 농도를 2%로 한 것 이외에는 동일하게 하여 필터용 여과재를 제작하였다.

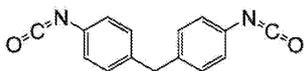
[0115] 실시예 6

[0116] 상기 실시예 1에 있어서, BL5335를 2.574 g 이용하고, 그의 수용액 농도를 3%로 한 것 이외에는 동일하게 하여 필터용 여과재를 제작하였다.

[0117] 실시예 7

[0118] 시판되고 있는 30% 블록 이소시아네이트 수용액(메이세이 가가꾸 고교사 제조, 제품명 "메이카네이트 MF")(0.15 g)에, 전량이 30 g이 될 때까지 물을 가하여 0.15% 수용액으로 하였다. 상기 실시예 1과 동일하게 하여 해당 수용액을 상기 친수성 ePTFE막에 도포한 후, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 열 처리함으로써 필터를 얻었다.

[0119] 또한, 메이카네이트의 화학 구조식은 이하와 같고, 말단 이소시아네이트기와 폴리비닐알코올의 수산기가 반응하여  $\pi$  전자를 포함하는  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 기가 형성된다. 또한, 벤젠환도  $\pi$  전자를 갖는다.



[0120]

[0121]

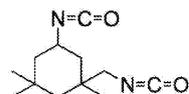
실시예 8

[0122]

시판되고 있는 39% 친수화 블록 이소시아네이트 수용액(바이엘 머티리얼 사이언스사 제조, 제품명 "바이히두르 (등록상표) BL-XP-2669", 이하, "XP2669"라 약기함)(0.389 g)에, 전량이 30 g이 될 때까지 물을 가하여 0.5% 수용액으로 하였다. 상기 실시예 1과 동일하게 하여 해당 수용액을 상기 친수성 ePTFE막에 도포한 후, 80℃에서 5분간 열 처리함으로써 필터를 얻었다.

[0123]

또한, XP2669의 기본 골격은 이하와 같고, 이것에 친수기가 도입되어 있다. 상기 반응에 있어서, XP2669의 말단 이소시아네이트기와 폴리비닐알코올의 수산기가 반응하여 π 전자를 포함하는 -O-C(=O)-NH-기가 형성된다.



[0124]

[0125]

비교예 1

[0126]

상기 실시예 1 (1)에서 얻은 친수성 ePTFE막을 그대로 이용하였다.

[0127]

비교예 2

[0128]

상기 실시예 1 (1)에서 얻은 친수성 ePTFE막을 170℃에서 30분간 열 처리한 것을 이용하였다.

[0129]

시험예 1 흡윤성 시험

[0130]

상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 2의 필터용 여과재에 10 cm의 높이에서부터 스포이드를 이용하여 물을 1방울(약 0.1 mL) 떨어뜨려, 이하의 기준에 의해 흡윤성을 평가하였다.

[0131]

5점: 물방울이 1초간 이내에 필터용 여과재에 침투하는 경우

[0132]

4점: 물방울이 1초 초과 1분간 이내에 필터용 여과재에 침투하는 경우

[0133]

3점: 물방울이 1분 초과 3분간 이내에 필터용 여과재에 침투하는 경우

[0134]

2점: 물방울이 3분간 이내에 필터용 여과재에 침투하지 않고, 필터용 여과재가 약간 젖기만 한 경우

[0135]

1점: 물방울이 전혀 필터용 여과재에 침투하지 않고, 필터용 여과재가 젖지 않는 경우.

[0136]

또한, 각 필터용 여과재를 0.6 질량% 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후 수세하고, 실온에서 밤새 건조시켰다. 이어서, 상기와 마찬가지로의 조건으로 흡윤성을 시험하였다. 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 차아염소산나트륨 수용액에 침지한 후의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 각 필터용 여과재에 물방울을 적하한 모습의 사진을 도 1에 도시하였다.

표 1

		NaClO 처리전	NaClO 처리후
비교예 1	미처리 친수성 ePTFE막	5	1
비교예 2	열처리 친수성 ePTFE막	5	1
실시예 1	0.1% BL5335 처리 친수성 ePTFE막	5	5
실시예 2	0.5% BL5335 처리 친수성 ePTFE막	5	5
실시예 3	0.8% BL5335 처리 친수성 ePTFE막	4	4
실시예 4	1% BL5335 처리 친수성 ePTFE막	4	4
실시예 5	2% BL5335 처리 친수성 ePTFE막	3	3
실시예 6	3% BL5335 처리 친수성 ePTFE막	2	2
실시예 7	0.15% 메이카네이트 처리 친수성 ePTFE막	2	2
실시예 8	0.5% XP2669 처리 친수성 ePTFE막	5	5

[0137]

[0138]

표 1과 도 1의 결과와 같이, 미처리된 친수성 다공질 PTFE막(비교예 1) 및 열 처리만 한 친수성 다공질 PTFE막(비교예 2)에는, 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후, 친수성이 저하되어 있다. 이는 차아염소산나트륨에 의해 다공질 PTFE를 피복하고 있는 PVA의 수산기의 수가 감소하고, PVA의 기본 골격이 절단되어 막의 친수성이 저하된 것이라고 생각할 수 있다. 이에 따라 차아염소산염에 의한 정기적인 세정을 반복한 경우, 압력차가 높아져 유량이 저하된다.

[0139]

한편, 본 발명에 따른 필터용 여과재는 차아염소산염에 의한 처리에도 불구하고, 친수성은 거의 저하되지 않았다. 이는  $\pi$  전자를 포함하여 전자 밀도가 높은 아미드기가 차아염소산염에 의해 우선적으로 공격되고, 결과적으로 차아염소산염의 공격으로부터 PVA가 보호되어 친수성이 유지된 것이라고 생각할 수 있다.

[0140]

따라서, 본 발명에 따른 여과재를 수처리 필터에 적용한 경우에는, 배수 처리 등에 이용함에 있어서, 효율적인 차아염소산염에 의한 세정 처리를 행하여도 그 성능이 열화하기 어려워, 종래의 것보다도 수명이 긴 것이 실증되었다.

[0141]

또한, 본 실험은 친수성의 열화 정도를 명백한 것으로 하기 위해 물방울을 적하하였지만, 실제 수처리에서는 대량의 물을 필터에 도입하기 때문에, 수처리 필터용 여과재의 친수성으로는 상기 2점의 수준으로도 충분하다.

[0142]

실시예 9

[0143]

공경: 0.2  $\mu\text{m}$ 의 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막 대신에 공경: 0.5  $\mu\text{m}$ 의 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막(자판 고아텍스사 제조, 제품명 "SM9-54050", 두께 200  $\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 부직포와의 적층체)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 본 발명에 따른 필터용 여과재를 제작하였다.

[0144]

실시예 10

[0145]

공경: 0.2  $\mu\text{m}$ 의 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막 대신에 공경: 0.5  $\mu\text{m}$ 의 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막(자판 고아텍스사 제조, 제품명 "SM9-54050", 두께 200  $\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 부직포와의 적층체)을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 본 발명에 따른 필터용 여과재를 제작하였다.

[0146]

실시예 11

[0147]

공경: 0.2  $\mu\text{m}$ 의 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막 대신에 공경: 0.5  $\mu\text{m}$ 의 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막(자판 고아텍스사 제조, 제품명 "SM9-54050", 두께 200  $\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 부직포와의 적층체)을 이용한 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 하여 본 발명에 따른 필터용 여과재를 제작하였다.

[0148]

비교예 3

[0149]

250 mL 용량인 삼각 플라스크에 폴리비닐알코올(1 g, 쿠라레사 제조, 제품명 "PVA-107")과 물(49 g)을 넣었다. 해당 혼합물을 약 90°C에서 교반함으로써, 폴리비닐알코올을 용해시켰다. 해당 용액을 실온까지 냉각한 후, 격렬하게 교반하면서 이소프로필알코올(약 45 g)과 시판되고 있는 30% 블록 이소시아네이트 수용액(블록 이소시

아네이트 환산으로 0.05 g, 메세이 가가꾸 고교사 제조, 제품명 "메이카네이트 MF")을 가하였다. 해당 용액을 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌막(자판 고아텍스사 제조, 제품명 "SM9-54050", 공경: 0.5  $\mu\text{m}$ , 두께 200  $\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 부직포와의 적층체)에 분무한 후, 해당 막을 상기 용액에 완전히 침지하였다. 해당 막을 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 가열한 후, 추가로 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 가열함으로써, 폴리비닐알코올이 디이소시아네이트 화합물에 의해 가교된 친수성 고분자로 코팅된 필터용 여과재를 제작하였다.

- [0150] 비교예 4
- [0151] 블록 이소시아네이트의 사용량을 0.1 g으로 한 것 이외에는 비교예 3과 동일하게 하여, 폴리비닐알코올이 디이소시아네이트 화합물에 의해 가교된 친수성 고분자로 코팅된 필터용 여과재를 제작하였다.
- [0152] 시험예 2 투수량 시험
- [0153] 실시예 9 내지 11 및 비교예 3 내지 4의 필터용 여과재를 실제 배수 여과를 상정하여 막간 압력차를 20 kPa로 하고, 1분당 또한 1  $\text{cm}^2$ 당 투수량을 측정하였다.
- [0154] 또한, 각 필터용 여과재를 0.6 질량% 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후 수세하고, 실온에서 밤새 건조시켰다. 이어서, 상기와 마찬가지로의 조건으로 투수량을 측정하였다. 또한, 투수량의 감소율을 산출하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

		투수량 ( $\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$ )		투수량 감소율 (%)
		NaClO 처리전	NaClO 처리후	
실시예 9	코팅층 중 가교 PVA를 0.1% BL5335로 처리	5.35	3.58	33
실시예 10	코팅층 중 가교 PVA를 0.5% BL5335로 처리	5.02	3.64	27
실시예 11	코팅층 중 가교 PVA를 0.15% 메이카네이트로 처리	6.60	3.08	53
비교예 3	5% 메이카네이트로 코팅층 PVA를 직접 가교	0.28	측정불가	100
비교예 4	10% 메이카네이트로 코팅층 PVA를 직접 가교	0.34	측정불가	100

- [0155]
- [0156] 상기 결과와 같이, 코팅층 중 폴리비닐알코올을 디이소시아네이트 화합물로 직접 가교한 경우, 반드시 이유는 분명하지 않지만, 당초 투수량 자체가 낮았다. 또한, 차아염소산나트륨 수용액으로 처리한 후에는, 측정 한계 이하까지 투수량이 저하되었다. 그 이유로는, 코팅층 중 가교체가 차아염소산나트륨에 공격을 받아 절단되고, 코팅층이 탈락하여, 막의 친수성이 저하된 것으로 생각된다.
- [0157] 한편, 코팅층의 폴리비닐알코올을 가교한 뒤 추가로  $\pi$  전자를 갖는 고밀도 전자 부위를 결합시킨 경우에는, 당초 투수량이 높은데다, 차아염소산나트륨에 2주간이나 접촉한 후에도 투수량은 충분히 유지되고 있었다. 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 우수한 수투과성과 함께, 산화제에 높은 내성을 갖고 있음이 실증되었다.
- [0158] 시험예 3 질량 변화 시험
- [0159] 상기 시험예 2의 고찰을 검증하기 위해, 각 필터용 여과재의 질량 변화를 시험하였다. 구체적으로는, 실시예 9 내지 11 및 비교예 3 내지 4의 필터용 여과재를 칭량하였다. 이어서, 시험예 2와 마찬가지로 차아염소산나트륨 수용액에 2주간 침지한 후, 칭량하였다. 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

		질량 (g)		질량 변화율
		NaClO 처리전	NaClO 처리후	
실시예 9	코팅층 중 가교 PVA를 0.1% BL5335로 처리	0.137	0.137	0%
실시예 10	코팅층 중 가교 PVA를 0.5% BL5335로 처리	0.138	0.138	0%
실시예 11	코팅층 중 가교 PVA를 0.15% 메이카네이트로 처리	0.145	0.145	0%
비교예 3	5% 메이카네이트로 코팅층 PVA를 직접 가교	0.158	0.155	1.90%
비교예 4	10% 메이카네이트로 코팅층 PVA를 직접 가교	0.142	0.139	2.11%

[0160]

[0161]

상기 결과와 같이, 코팅층 중 폴리비닐알코올을 디이소시아네이트 화합물로 직접 가교한 경우, 차아염소산나트륨으로 처리함으로써 명확한 질량 감소가 인정되었다. 한편, 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재에서는, 차아염소산나트륨 처리 후에도 명확한 질량 감소는 보이지 않았다. 이러한 결과로부터도, 본 발명에 따른 수처리 필터용 여과재는 우수한 수투과성과 함께 산화제에 높은 내성을 갖고 있음이 명백해졌다.

도면

도면1

