(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 9 월 12 일 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/137049 A1

(51) 국제특허분류:
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/82* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008185

(22) 국제출원일: 2013 년 9 월 10 일 (10.09.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0024482 2013 년 3 월 7 일 (07.03.2013) KR
10-2013-0108428 2013 년 9 월 10 일 (10.09.2013) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **이영주 (LEE, Young-Ju)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **유정은 (YOO, Joung-Eun)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **신정규 (SHIN, Chong-Kyu)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김재홍 (KIM, Jae-Hong)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이필 (LEE, Phill)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE)**; 135-971 서울시 강남구 언주로 30 길 13 대림아크로텔 7 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2014/137049 A1

(54) **Title**: POLYAMIDE-BASED WATER TREATMENT MEMBRANE WITH REMARKABLE CONTAMINATION RESISTANCE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 내오염성이 우수한 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to a water treatment membrane and a preparation method therefor, the water treatment membrane comprising: a porous support; a polyamide layer formed on the porous support; and a protective layer formed on the surface of the polyamide layer and formed from an aqueous solution containing an amine-containing compound, an epoxy-containing compound and a fluorine-containing compound.

(57) **요약서**: 본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 형성되며, 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 의해 형성된 보호층을 포함하는 수처리 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 내오염성이 우수한 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폴리아미드층 상에 특정 화합물을 포함하는 코팅층을 형성하여 내오염 성능을 향상시킨 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 반투과성막으로 격리된 두 용액 사이에서 용매가 용질의 농도가 낮은 용액에서 높은 용액 쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 삼투 현상이라 하며, 이때 용매의 이동으로 용질의 농도가 높은 용액 측에 작용하는 압력을 삼투압이라고 한다. 그런데 삼투압보다 높은 외부 압력을 걸어주면 용매는 용질의 농도가 낮은 용액 쪽으로 이동하게 되는데, 이 현상을 역삼투라고 한다. 역삼투 원리를 이용하여 압력 구배를 구동력으로 해서 반투과성 막을 통해 각종 염이나 유기 물질을 분리해낼 수 있다. 이러한 역삼투 현상을 이용한 수처리 분리막은 분자 수준의 물질을 분리하고, 염수 또는 해수에서 염을 제거하여 가정용 및 건축용, 산업용 용수를 공급하는데 사용되고 있다.

[3] 이러한 수처리 분리막의 대표적인 예로는, 폴리아미드계 수처리 분리막을 들 수 있으며, 폴리아미드계 수처리 분리막은 미세 다공층 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 방법으로 제조되고 있으며, 보다 구체적으로는, 부직포 위에 폴리설폰층을 형성하여 미세 다공성 지지체를 형성하고, 이 미세 다공성 지지체를 m-페닐렌 디아민(m-Phenylene Diamine, mPD) 수용액에 침지시켜 mPD층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드(TriMesoyl Chloride, TMC) 유기 용매에 침지시켜 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드층을 형성하는 방법으로 제조되고 있다.

[4] 한편, 이러한 수처리 분리막이 상업적으로 사용되는 위해서는 몇 가지 갖추어야할 조건이 있는데, 그 중 하나는 높은 염배제율을 갖는 것이다. 상업적으로 요구되는 수처리 분리막의 염배제율은 반염수에 대해 적어도 97% 이상이다. 수처리 분리막의 또 다른 중요한 성질로는 비교적 낮은 압력에서도 상대적으로 많은 물을 통과시킬 수 있는 능력, 즉 고유량 특성을 들 수 있다. 일반적으로 막의 투과 유량은 해수에 대해서는 800psi 압력에서 10gallon/ft^2-day(gfd), 염수에 대해서는 220psi 압력에서 15gfd 이상인 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.

[5] 한편, 최근에는 수처리 분리막의 염배제율 및 투과유량 등과 같은 성능을 향상시키는 것과 함께 막의 오염을 방지하는 것이 중요한 과제로 대두되고 있다.

막의 오염이란 부유 물질 또는 용해 물질이 막 표면에 흡착 또는 부착하는 것으로, 오염이 발생하면 투과유량이 저하되고, 오염 물질로 인해 분리막 표면에 미생물이 흡착 성장되어 분리막 표면에 바이오 필름(Bio-film)이 형성되는 2차 오염이 발생하기 쉽다. 오염된 분리막은 투과 성능이 떨어지기 때문에 일정 유량의 투과수를 얻기 위해서는 압력의 잦은 보정이 필요하거나, 막의 오염이 심각할 경우 세척을 해야 하므로 바람직하지 않다.

[6] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, 폴리아미드막 표면에 폴리비닐알코올과 같은 친수성 고분자를 코팅하거나, 폴리알킬렌 옥사이드를 함유하는 코팅층을 형성하는 등의 방법이 제안되었다. 그러나, 이러한 종래 방법들은 코팅층이 친수성 물질들로 이루어지기 때문에, 친수성 오염물질에 대한 내오염성이 충분하지 않다는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리아미드층 상에 특정한 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 보호층을 형성함으로써, 내오염성이 우수한 폴리아미드계 수처리 분리막을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

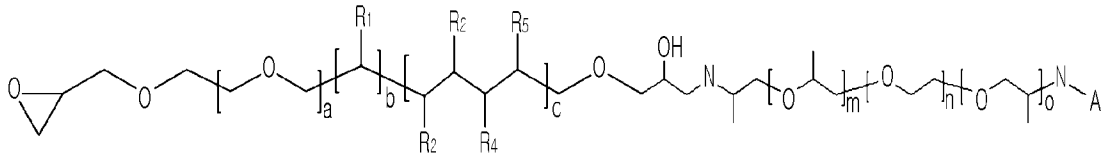
[8] 일 측면에서, 본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 형성되며, 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 의해 형성된 보호층을 포함하는 수처리 분리막을 제공한다.

[9]

[10] 다른 측면에서, 본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 형성되며, 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 보호층을 포함하는 수처리 분리막을 제공한다.

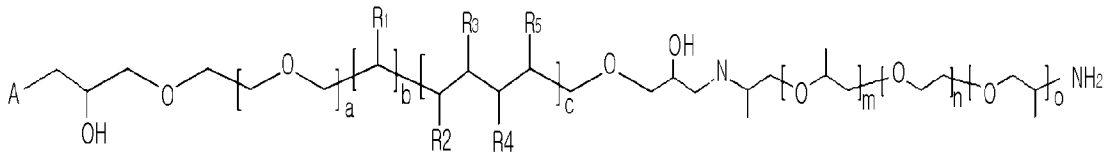
[11] [화학식 6]

[12]



[13] [화학식 7]

[14]



[15] 상기 화학식 6 및 7에서, A는 플루오르기로 치환된 $C_{1\sim20}$인 알킬렌, 아릴

알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알케닐렌, 아릴 알케닐렌 또는 알케닐렌 옥사이드; R_1은 수소 또는 히드록시기; R_2 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 알콕시알킬옥시란기; a는 0 내지 150의 정수, 바람직하게는 3 내지 150의 정수, 보다 더 바람직하게는, 3 내지 50의 정수; b는 0 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; c는 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; m은 0 내지 10의 정수; n은 0 내지 15의 정수; o는 0 내지 10의 정수이다.

[16] 또 다른 측면에서, 본 발명은 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 마련하는 단계; 및 상기 폴리아미층 상에 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[17] 이때, 상기 수용액은, 아민기 함유 화합물 0.5 내지 10중량%, 에폭시기 함유 화합물 0.5 내지 10중량%, 플루오르 함유 화합물 0.01 내지 2중량% 및 잔부의 용매를 포함하는 것이 바람직하다.

[18] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 아민기 함유 화합물은 양 말단에 아민기가 부착된 화합물인 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 폴리알킬렌글리콜의 양 말단에 아민기가 부착된 화합물일 수 있다.

[19] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 에폭시기 함유 화합물은 (폴리)에틸렌계 에폭시 수지, (폴리)글리세린계 에폭시 수지, (폴리)소르비톨계 에폭시 수지와 같이 수용성이며, 에폭시기를 2개 이상 부착된 화합물로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[20] 한편, 상기 플루오르 함유 화합물은 플루오르기로 치환된 $C_{1\sim20}$인 알킬렌, 아릴 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알케닐렌, 아릴 알케닐렌 또는 알케닐렌 옥사이드화합물일 수 있으며, 바람직하게는 $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$, $CHF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$, $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$, $F(CH_2)_{10}COOH$, $F(CH_2)_7COCl$, $F(CH_2)_{10}CH_2CH_2OH$, $F(CH_2)_8CH_2CH_2OH$, $(CF_3)_2CCH_3COF$, $F(CF_2)_6CH_2CHCH_2O$, $CF_3CHCHCOCl$ 및 $F(CF_2)_6CH_2NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

[21] 폴리아미드층 상에 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 의해 보호층을 형성한 본 발명의 수처리 분리막은 오염 물질에 의한 투과유량 감소가 현저하게 줄어들어 우수한 내오염성을 갖는다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[22] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[23]

[24] 본 발명자들은 염제거율 및 투과유량 특성이 우수하고, 오염 물질의 종류에 관계없이 우수한 내오염성을 나타낼 수 있는 수처리 분리막을 개발하기 위해

연구를 거듭한 결과, 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 폴리아미드층 상에 보호층을 형성할 경우, 상기와 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[25]

[26] 보다 구체적으로는, 본 발명의 수처리 분리막은 다공성 지지체, 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층, 및 상기 폴리아미드층 표면에 형성되며, 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 의해 형성된 보호층을 포함한다.

[27]

[28] 상기 다공성 지지체층으로는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드, 폴리비닐리젠플루오라이드 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 중에서도 특히 폴리설폰이 바람직하다.

[29]

[30] 다음으로, 상기 폴리아미드층은 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물의 계면 중합체 의해 형성될 수 있으며, 이때 상기 아민 화합물은, 이로써 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 또한, 상기 아실 할라이드 화합물은, 이로써 제한 되는 것은 아니나, 예를 들면, 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

[31]

[32] 한편, 본 발명의 수처리 분리막은 상기 폴리아미드층 상에 보호층을 포함하며, 상기 보호층은 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 의해 형성된다.

[33]

[34] 이때, 상기 아민기 함유 화합물은 양 말단에 존재하는 아민기가 폴리아마이드 활성층의 미반응기에 공유결합하여 보호층과 폴리아미드층이 단단하게 결합될 수 있게 하며, 또한 친수 특성을 가지는 백본(backbone)의 존재로 인하여 수처리 분리막의 파울링(fouling) 저항력을 높여주는 기능을 부여하기 위한 것이다. 본 발명에서 사용가능한 아민기 함유 화합물은, 바람직하게는 양 말단에 아민기가 부착된 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 폴리알킬렌글리콜의 양 말단에 아민기가 치환된 화합물일 수 있으며, 이때 상기 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등일 수 있다.

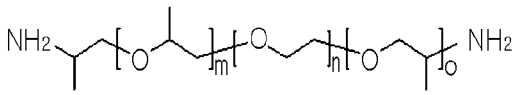
[35]

[36] 예를 들면, 본 발명에서 사용가능한 아민기 함유 화합물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물일 수 있다.

[37]

[38] [화학식 1]

[39]



[40] 상기 [화학식 1]에서, m은 0 내지 10의 정수, n은 0 내지 15의 정수, o는 0 내지 10의 정수이다.

[41]

[42] 한편, 본 발명에 사용가능한 아민기 함유 화합물로는, 시판되는 상품을 사용할 수도 있으며, 예를 들면, Jeffamine(제조사: Huntsman) 등이 사용될 수 있다. 한편, 상기 아민기 함유 화합물은 수용액 전체 중량에 대하여, 0.5 내지 10중량% 정도, 바람직하게는 0.5 내지 5중량% 정도 함량으로 포함되는 것이 좋다. 아민기 함유 화합물의 함량이 10 중량 %를 초과할 경우, 보호층이 두꺼워지면서, 투과 유량이 현저히 떨어질 수 있고 0.5 중량 % 미만인 경우에는 안티파울링 특성 증가 효과가 미미하다.

[43]

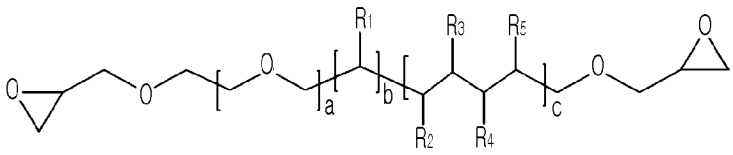
[44] 다음으로, 상기 에폭시기 함유 화합물은 양 말단에 존재하는 에폭시기가 아민기 함유 화합물과 반응하여 사슬(chain)이 긴 폴리머를 형성하고 그에 따라 수처리 분리막의 염제거율을 향상시키고, 아민과 반응하지 않고 남은 에폭시기는 폴리아미드층의 미반응기에 공유결합하여 보호층과 폴리아미드층이 단단하게 결합되어 안정적인 보호층을 구현한다. 또한, 상기 에폭시기 함유 화합물 역시 친수 특성을 가지는 백본(backbone)의 존재로 인하여 수처리 분리막의 파울링(fouling) 저항력을 높여주는 기능도 부여한다. 본 발명에서 사용가능한 에폭시기 함유 화합물로는, 예를 들면, (폴리)에틸렌계 에폭시 수지, (폴리)글리세린계 에폭시 수지, (폴리)소르비톨계 에폭시 수지와 같이 수용성이며, 에폭시기가 2개 이상 부착된 화합물로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[45]

[46] 보다 바람직하게는, 본 발명에서 사용가능한 에폭시기 함유 화합물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물일 수 있다.

[47] [화학식 2]

[48]



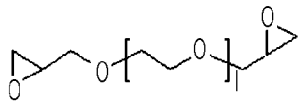
[49] 상기 화학식 2에서, R_1은 수소 또는 히드록시기; R_2 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 알콕시알킬옥시란기; a는 0 내지 150의 정수, 바람직하게는 3 내지 150의 정수, 보다 더 바람직하게는, 3 내지 50의 정수; b는 0 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; c는 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 또는 1이다.

[50]

[51] 보다 구체적으로는, 본 발명에서 사용가능한 에폭시기 함유 화합물은, 예를 들면, 하기 [화학식 3] 내지 [화학식 5]로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[52] [화학식 3]

[53]

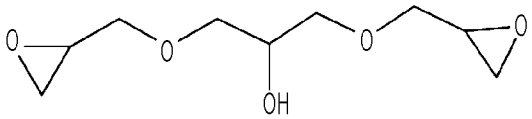


[54] 상기 화학식 3에서, 1은 4 내지 150의 정수임.

[55]

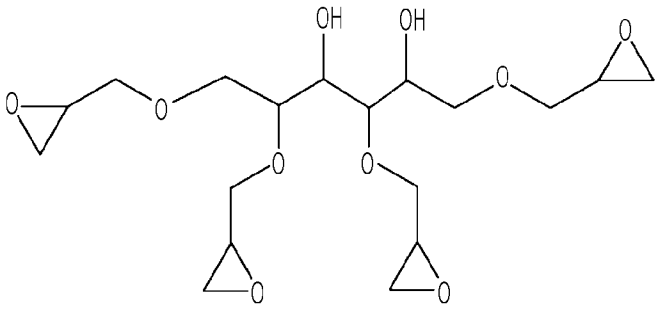
[56] [화학식 4]

[57]



[58] [화학식 5]

[59]



[60] 한편, 상기 에폭시기 함유 화합물은 수용액 전체 중량에 대하여, 0.5 내지 10중량% 정도, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 정도 함량으로 포함되는 것이 좋다. 아민 화합물과 유사하게 에폭시 함유 화합물의 경우도 10 중량%를 초과하여 사용하게 되면 보호층의 두께가 두꺼워지면서 투과 유량이 현저히 떨어질 수 있고 0.5 중량 % 미만 사용 시 안티파울링 특성 향상 효과가 미미하다.

[61]

[62] 한편, 상기 아민기 함유 화합물과 에폭시 함유 화합물은 10 : 1 내지 1 : 1의 중량비로 포함되는 것이 바람직하다. 아민기 함유 화합물과 에폭시기 함유 화합물의 함량비가 상기 수치 범위를 만족할 경우, 아민기 함유 화합물과 에폭시기 함유 화합물이 반응하면서, 보호층을 이루는 물질의 사슬(chain) 길이를 길게 해주어 염 제거에 더욱 효과적이게 만들어줄 수 있기 때문이다.

[63]

[64] 다음으로, 상기 플루오르 함유 화합물은 수처리 분리막에 내오염 특성을 부여하기 위한 것으로, 본 발명에서 사용가능한 플루오르 함유 화합물로는, 플루오르기로 치환된 $C_{1\sim20}$인 알킬렌, 아릴 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알케닐렌, 아릴 알케닐렌 또는 알케닐렌 옥사이드 화합물 등을 들 수 있으며, 구체적인 예로는, $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$, $CHF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$, $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$, $F(CH_2)_{10}COOH$, $F(CH_2)_7COCl$, $F(CH_2)_{10}CH_2CH_2OH$, $F(CH_2)_8CH_2CH_2OH$, $(CF_3)_2CCH_3COF$, $F(CF_2)_6CH_2CHCH_2O$, $CF_3CHCHCOCl$, $F(CF_2)_6CH_2NH_2$ 등을 들 수 있다. 한편, 상기 플루오르 함유 화합물은 수용액 전체 중량에 대하여, 0.01 내지 2중량% 정도, 바람직하게는 0.01 내지 1중량% 정도 함량으로 포함되는 것이 좋다. 플루오르 화합물의 경우 2 중량 % 초과 사용하게 되면 수용액 상에 녹이기 힘들어 사용하기에 적합하지 않다. 반면 0.1 중량 % 미만으로 사용 시에는 안티파울링 효과가 미미하다.

[65]

[66] 바람직하게는, 상기 수용액은, 아민기 함유 화합물 0.5 내지 10중량%, 에폭시기 함유 화합물 0.5 내지 10중량%, 플루오르 함유 화합물 0.01 내지 2 중량% 및 잔부의 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 용매는 물일 수 있다. 한편, 상기 잔부는 수용액 전체 100중량%에서 고형분 성분, 즉 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물의 총 중량%를 제외한 나머지 중량%를 의미한다. 수용액 내의 성분의 함량이 상기 범위 일 때, 보호층을 이루는 물질의 사슬(chain) 길이를 적당하게 만들어주면서 보호층 최외각 표면이 주로 플루오르로 구성될 수 있고, 그로 인해, 투과 유량 및 염배제율을 우수하게 유지하면서 안티 파울링(anti-fouling) 특성을 효과적으로 얻을 수 있다.

[67]

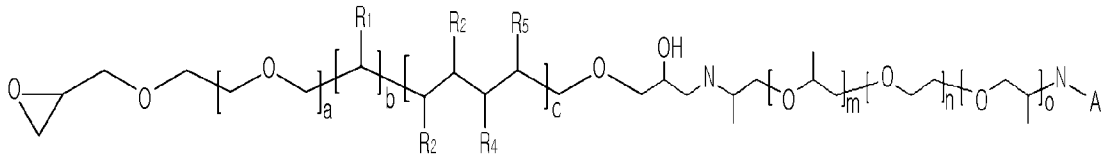
[68] 또한, 상기 수용액에 있어서, 고형분 함량은 1 내지 20% 정도인 것이 바람직하다. 고형분 함량이 1% 미만인 경우에는 안티 파울링 효과 향상 정도가 미미하고, 20%를 초과할 경우, 보호층의 두께가 두꺼워져 투과 유량 및 염배제 특성에 악영향을 미칠 수 있기 때문이다.

[69]

[70] 한편, 상기와 같이, 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 보호층을 형성할 경우, 이러한 보호층에서 상기 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물은 반응을 통해 결합된 형태로 존재하게 된다. 예를 들면, 상기 보호층은 하기 화학식 6 및/또는 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[71] [화학식 6]

[72]

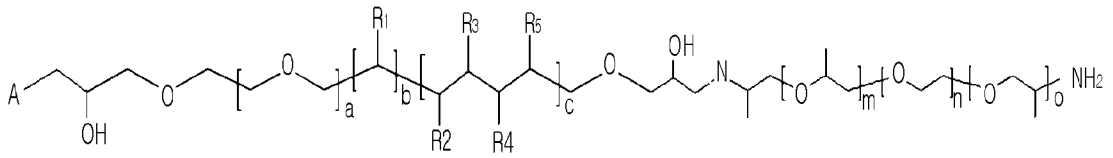


[73] 상기 화학식 6에서, A는 플루오르기로 치환된 $C_{1\sim20}$인 알킬렌, 아릴 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알케닐렌, 아릴 알케닐렌 또는 알케닐렌 옥사이드; R_1은 수소 또는 히드록시기; R_2 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 알콕시알킬옥시란기; a는 0 내지 150의 정수, 바람직하게는 3 내지 150의 정수, 보다 더 바람직하게는, 3 내지 50의 정수; b는 0 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; c는 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; m은 0 내지 10의 정수; n은 0 내지 15의 정수; o는 0 내지 10의 정수이다.

[74]

[75] [화학식 7]

[76]



[77] 상기 화학식 7에서, A는 플루오르기로 치환된 $C_{1\sim20}$인 알킬렌, 아릴 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알케닐렌, 아릴 알케닐렌 또는 알케닐렌 옥사이드; R_1은 수소 또는 히드록시기; R_2 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 알콕시알킬옥시란기; a는 0 내지 150의 정수, 바람직하게는 3 내지 150의 정수, 보다 더 바람직하게는, 3 내지 50의 정수; b는 0 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; c는 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 또는 1; m은 0 내지 10의 정수; n은 0 내지 15의 정수; o는 0 내지 10의 정수이다.

[78]

[79] 한편, 보다 바람직하게는, 상기 화학식 6 및 7에서, 상기 A는 $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)CO$-, $CHF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHOHCH_2$-, $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHOHCH_2$-, $F(CH_2)_{10}CO$-, $F(CH_2)_7CO$-, $F(CH_2)_{10}CH_2CH_2O$-, $F(CH_2)_8CH_2CH_2O$-, $(CF_3)_2CCH_3CO$-, $F(CF_2)_6CH_2CHOHCH_2$-, $CF_3CHCHCO$-, $F(CF_2)_6CH_2NH$-일 수 있다.

[80]

[81] 본 발명자들의 연구 결과, 상기와 같은 보호층이 폴리아미드층 상에 형성되면, 폴리아미드층 표면에 플루오르가 부착되면서, 플루오르 특유의 발유성으로 인해 오염 물질이 수처리 분리막 표면에 흡착되는 것이 방지되고, 특히 유기 물질에 의한 바이오 파울링 방지 효과가 우수한 것으로 나타났다.

[82]

[83] 보다 구체적으로는, 본 발명의 수처리 분리막은 32,000ppm의 NaCl과 100ppm의 카제인 혼합 수용액을 투입한 후 6시간 이후에 800psi의 압력에서 측정한

투과유량의 감소 비율이 5% 이하로 매우 우수한 내오염성을 갖는다.

[84]

[85] 상기와 같은 본 발명의 수처리 분리막은 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 마련하는 단계; 및 상기 폴리아미층 상에 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[86]

[87] 이때, 상기 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 마련하는 단계는, 시판되는 폴리아미드계 분리막을 구입하거나, 당해 기술 분야에 잘 알려진 폴리아미드계 수처리 분리막 제조 공정을 통해 수행될 수 있다. 예를 들면, 다공성 지지체를 m-페닐렌 디아민(m-Phenylene Diamine, mPD) 수용액에 침지하여 mPD층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드(TriMesoyl Chloride, TMC) 유기 용매에 침지하여 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드 활성층을 형성할 수 있다. 또한, 침지법 대신 스프레이 또는 코팅 등의 방법을 통해 폴리아미드 활성층을 형성할 수도 있다.

[88]

[89] 다음으로, 상기 폴리아미층 상에 보호층을 형성하는 단계는, 예를 들면, 폴리아미드층이 형성된 지지체를 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 침지시키는 방법을 통해 수행될 수 있다. 수용액에 포함되는 각 성분의 구체적인 예 및 함량 등은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[90]

[91] 한편, 상기 침지 시간은 형성하고자 하는 보호층의 두께 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들면, 0.1분 내지 10시간 정도, 바람직하게는 1분 내지 1시간 정도인 것이 좋다. 침지 시간이 0.1 분 미만일 경우, 보호층이 충분히 형성되지 않으며, 침지 시간이 10시간을 초과할 경우에는, 보호층 두께가 너무 두꺼워져 수처리 분리막의 투과유량이 감소되는 부정적인 영향이 있다.

[92]

[93] 상기와 같은 과정을 거쳐 폴리아미드층 상에 보호층이 형성된 후에 필요에 따라, 세척를 수행할 수 있다. 상기 세척 단계는, 이로써 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 상기와 같은 과정을 통해 보호층을 형성시킨 후 3차 증류수로 1 ~ 10분, 바람직하게는 1 ~ 2분간 세척함으로 수행될 수 있다.

[94]

[95] 상기와 같이 제조된 본 발명의 수처리 분리막은 정밀 여과막(Micro Filtration), 한외 여과막(Ultra Filtration), 나노 여과막(Nano Filtration) 또는 역삼투막(Reverse Osmosis) 등으로 이용될 수 있으며, 특히 바람직하게는 역삼투막으로 이용될 수 있다.

[96]

[97] 본 발명은 또한, 상기 본 발명에 따른 수처리 분리막을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리 모듈을 제공한다. 상기 본 발명의 수처리 모듈의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 그 예에는 판형(plate & frame) 모듈, 관형(tubular) 모듈, 중공사형(Hollow & Fiber) 모듈 또는 나권형(spiral wound) 모듈 등이 포함된다. 또한, 본 발명의 수처리 모듈은 전술한 본 발명의 수처리 분리막을 포함하는 한, 그 외의 기타 구성 및 제조 방법 등은 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 공지된 일반적인 수단을 제한 없이 채용할 수 있다.

[98]

[99] 상기와 같은 본 발명의 수처리 모듈은 가정용/산업용 정수 장치, 하수 처리 장치, 해담수 처리 장치 등과 같은 수처리 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

[100]

발명의 실시를 위한 형태

[101] 이하, 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 더 자세히 설명한다.

[102]

[103] **제조예 - 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체 제조**

[104] DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액에 18중량%의 폴리술폰 고형분을 넣고 80℃ ~ 85℃에서 12시간 이상 녹여 균일한 액상이 얻었다. 이 용액을 폴리에스테르 재질의 95 ~ 100㎛ 두께의 부직포 위에 150㎛ 두께로 캐스팅한다. 그런 다음, 캐스팅된 부직포를 물에 넣어 다공성 폴리술폰 지지체를 제조하였다.

[105] 상기 방법으로 제조된 다공성 폴리술폰 지지체를 2중량%의 메타페닐렌디아민을 포함하는 수용액에 2분 동안 담갔다 꺼낸 후, 지지체 상의 과잉의 수용액을 25psi 롤러를 이용하여 제거하고, 상온에서 1분간 건조하였다.

[106] 그런 다음, 상기 지지체를 ISOL-C(SK Chem)용매를 사용한 0.1중량%의 트리메조일클로라이드 유기 용액에 1분간 담갔다가 꺼내고, 60℃ 오븐에서 10분간 건조하였다. 그런 다음, 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 상온에서 2시간 이상 수세한 후, 증류수로 수세하여 200nm두께의 폴리아미드층을 갖는 다공성 지지체를 제조하였다.

[107]

[108] **실시예 1**

[109] 제파민(Jeffamine) 0.5중량%을 탈이온수(DIW) 에 녹인 후 $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$ 0.2중량%을 넣어 반응시키고, 여기에 PEGDE(폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, PolyEthylene Glycol Diglycidyl Ether) 0.5중량%를 넣어 반응시켜 보호층 형성용 수용액(I)을 제조하였다.

[110] 이때 상기 PEGDE의 중량평균분자량은 526이였으며, Jeffamine의 중량평균분자량은 1900이었으며, 상기 폴리머 수용액의 고형분 농도는 1.2wt%였다.

[111] 상기 보호층 형성용 수용액(I)에 제조예에 의해 얻어진 폴리아미드층을 갖는 다공성 지지체을 1분간 침지시킨 후, 3차 증류수로 세척하여 보호층을 형성하였다.

[112]

[113] **실시예 2**

[114] $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$를 0.4중량% 첨가하여, 폴리머 수용액 농도가 1.4wt%이 된 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[115]

[116] **실시예 3**

[117] $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$를 0.6중량% 첨가하여, 폴리머 수용액 농도가 1.6wt%이 된 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[118]

[119] **실시예 4**

[120] $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$를 0.8중량% 첨가하여, 폴리머 수용액 농도가 1.8wt%이 된 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[121]

[122] **실시예 5**

[123] $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$ 0.2wt% 대신 $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$ 0.03wt%를 첨가하였으며, 폴리머 수용액의 고형분 농도가 1.03wt%가 된 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[124]

[125] **실시예 6**

[126] $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$를 0.07중량%로 첨가하여, 폴리머 수용액 농도가 1.07wt%이 된 점을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[127]

[128] **실시예 7**

[129] $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$를 0.1중량%로 첨가하여, 폴리머 수용액 농도가 1.1wt%이 된 점을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[130]

[131] **실시예 8**

[132] Jeffamine을 0.5중량% 대신 0.7중량%를 사용하고, PEGDE를 0.5중량% 대신 0.3중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[133]

[134] **실시예 9**

[135] Jeffamine을 0.5중량% 대신 0.9중량%를 사용하고, PEGDE를 0.5중량% 대신 0.1중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[136]

[137] **실시예 10**

[138] Jeffamine을 0.5중량% 대신 0.7중량%, PEGDE를 0.5중량% 대신 0.3중량% 사용한 점을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[139]

[140] **실시예 11**

[141] Jeffamine을 0.5중량% 대신 0.9중량%, PEGDE를 0.5중량% 대신 0.1중량% 사용한 점을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[142]

[143] **비교예 1**

[144] 상기 제조예에 의해 얻어진 분리막을 0.2wt% 탄산나트륨 수용액으로 상온에서 2분간 수세하고, 증류수로 다시 1분간 수세한 다음 건조시켰다.

[145]

[146] **비교예 2**

[147] 불소 화합물을 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[148]

[149] **비교예 3**

[150] 에폭시 화합물을 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호층을 형성하였다.

[151]

[152] **실험예 - 내오염성 평가**

[153] 실시예 1~11 및 비교예 1~3에 의해 제조된 수처리 분리막의 내오염성을 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 내오염성 평가는 32,000ppm의 NaCl 수용액과 100ppm의 카제인 혼합 수용액을 사용하여 800psi의 압력으로 측정하였다. 초기 염 배제율 및 투과 유량을 측정한 후, 100ppm의 카제인 수용액을 평가기 탱크에 투입하고, 6시간 운전 후에 염배제율과 유량의 변화를 다시 측정하였다. 측정 결과는 [표 1]에 도시하였다.

[154] 표 1

[Table 1]

	카제인 투입 직후 초기유량(GFD)	카제인 투입 6시간 후 초기 유량(GFD)	카제인 투입 직후 염 제거율(%)	카제인 투입 6시간 후 염 제거율(%)
실시예 1	39.57	36.21	99.31	99.38
실시예 2	40.11	36.05	99.35	99.53
실시예 3	40.89	37.28	99.37	99.62
실시예 4	37.15	31.58	99.42	99.65
실시예 5	40.95	37.26	99.36	99.54
실시예 6	41.01	37.70	99.38	99.59
실시예 7	38.16	33.58	99.40	99.61
실시예 8	39.57	36.25	99.34	99.63
실시예 9	39.78	36.20	99.38	99.65
실시예 10	40.47	37.19	99.31	99.61
실시예 11	39.73	36.27	99.37	99.64
비교예 1	48.05	35.06	98.17	99.12
비교예 2	41.58	32.57	99.27	99.48
비교예 3	42.01	33.16	99.19	99.35

[155] [표 1]에 나타난 바와 같이, 보호층을 형성시킨 경우 실시예 1~11의 수처리 분리막은 비교예의 수처리 분리막에 비해 카제인 투입 후 투과 유량 감소 폭이 매우 적어, 내오염성이 향상된 것을 알 수 있다.

[156] 또한, 실시예 3과 실시예 8 및 9의 유량 특성 및 염제거율 특성과, 실시예 6과 실시예 10 및 11의 유량 특성 및 염제거율 특성을 비교해보면, 아민과 에폭시 화합물 중량%를 조절하여, 아민 화합물의 비율이 높은 상태에서 중합도를 높여줄수록 유량 감소폭은 동등한 수준이면서 염제거율이 소폭이지만 향상되는 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 다공성 지지체;
상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및
상기 폴리아미드층 표면에 형성되며, 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액에 의해 형성된 보호층을 포함하는 수처리 분리막.

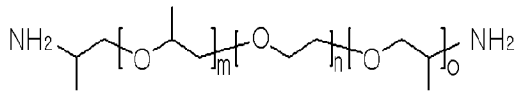
[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 수용액은,
아민기 함유 화합물 0.5 내지 10 중량%,
에폭시기 함유 화합물 0.5 내지 10 중량%,
플루오르 함유 화합물 0.1 내지 2 중량%, 및
잔부의 용매를 포함하는 것인 수처리 분리막.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 아민기 함유 화합물은 폴리알킬렌글리콜의 양 말단에 아민기가 부착된 화합물인 수처리 분리막.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜인 수처리 분리막.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 아민기 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 수처리 분리막.

[화학식 1]

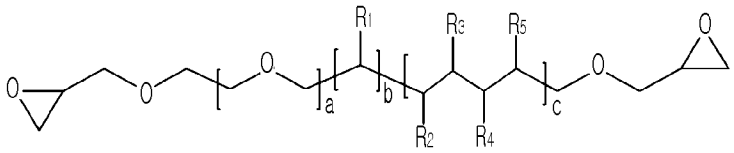


상기 [화학식 1]에서, m은 0 내지 10의 정수, n은 0 내지 15의 정수, o는 0 내지 10의 정수임.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 에폭시기 함유 화합물은, 2 이상의 에폭시기를 포함하는 (폴리)에틸렌계 에폭시 수지, (폴리)글리세린계 에폭시 수지 및 (폴리)소르비톨계 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 수처리 분리막.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 에폭시기 함유 화합물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물인 수처리 분리막.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_1은 수소 또는 히드록시기; R_2 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 알콕시알킬옥시란기; a는 0 내지 150의 정수; b는 0 내지 3의 정수; c는 0 내지 5의 정수임.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 아민기 함유 화합물과 에폭시기 함유 화합물은 10 : 1 내지 1 : 1의 중량비로 포함되는 것인 수처리 분리막.

[청구항 9] 제1항에 있어서,

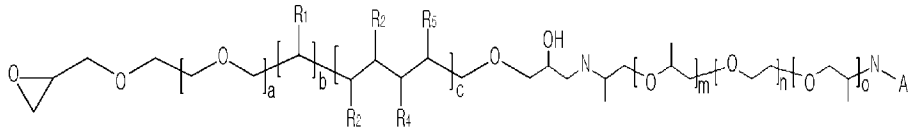
상기 플루오르 함유 화합물은 $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COF$, $CHF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$, $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2O$, $F(CH_2)_{10}COOH$, $F(CH_2)_7COCl$, $F(CH_2)_{10}CH_2CH_2OH$, $F(CH_2)_8CH_2CH_2OH$, $(CF_3)_2CCH_3COF$, $F(CF_2)_6CH_2CHCH_2O$, $CF_3CHCHCOCl$ 및 $F(CF_2)_6CH_2NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 수처리 분리막.

[청구항 10] 다공성 지지체;

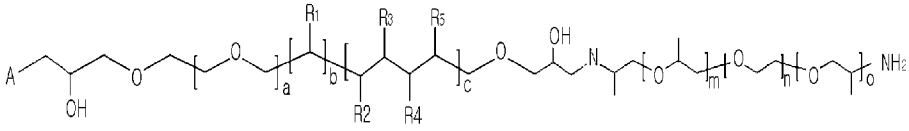
상기 다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및

상기 폴리아미드층 표면에 형성되며, 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 보호층을 포함하는 수처리 분리막.

[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 6 및 7에서, A는 플루오르기로 치환된 $C_{1\sim20}$인 알킬렌기, 아릴 알킬렌기, 알킬렌 옥사이드기, 알케닐렌기, 아릴 알케닐렌기 또는 알케닐렌 옥사이드기; R_1은 수소 또는 히드록시기; R_2 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 알콕시알킬옥시란기; a는 0 내지 150의 정수; b는 0 내지 3의 정수; c는 0 내지 5의 정수; m은 0 내지 10의 정수; n은 0 내지 15의 정수; o는 0 내지 10의 정수이다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 A는 $F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)CO$-, $CHF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CHOHCH_2$-, $CHF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH$- $CHOHCH_2$-, $F(CH_2)_{10}CO$-, $F(CH_2)_7CO$-, $F(CH_2)_{10}CH_2CH_2O$-, $F(CH_2)_8CH_2CH_2O$-, $(CF_3)_2CCH_3CO$-, $F(CF_2)_6CH_2CHOHCH_2$-, $CF_3CHCHCO$- 또는 $F(CF_2)_6CH_2NH$-인 수처리 분리막.

[청구항 12] 청구항 1 또는 청구항 10의 수처리 분리막을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리 모듈

[청구항 13] 청구항 12항의 수처리 모듈을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리 장치.

[청구항 14] 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 마련하는 단계; 및
상기 폴리아미층 상에 아민기 함유 화합물, 에폭시기 함유 화합물 및 플루오르 함유 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조 방법.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 수용액은, 아민기 함유 화합물 0.5 내지 10 중량%, 에폭시기 함유 화합물 0.5 내지 10 중량%, 플루오르 함유 화합물 0.1 내지 2 중량%, 및 잔부의 용매를 포함하는 것인 수처리 분리막의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/008185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/12(2006.01)i, B01D 61/02(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 71/82(2006.01)i, B01D 71/56(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/12; B01D 39/00; B01D 71/56; B01D 71/00; B01D 61/02; B01D 69/10; B01D 71/82

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: water treatment membrane, porous support, polyamide layer, amine group, epoxy group, fluor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0083700 A (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) 22 July 2010	1-2,8-9,14-15
A	See claims 1, 7-8 and 10-13.	3-7,10-13
A	US 2003-0121844 A1 (KOO, Ja-Young et al.) 03 July 2003 See claims 1-3.	1-15
A	US 2007-01758820 A1 (KOO, Ja-Young et al.) 02 August 2007 See claims 1 and 8.	1-15
A	KR 10-2007-0013687 A (COWAY CO., LTD.) 31 January 2007 See claims 1, 5 and 13.	1-15
A	KR 10-2012-0140214 A (LG CHEM. LTD.) 28 December 2012 See claims 1 and 7.	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
13 DECEMBER 2013 (13.12.2013)	**13 DECEMBER 2013 (13.12.2013)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/008185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0083700 A	22/07/2010	KR 10-1114537 B1	27/02/2012
		WO 2010-082710 A1	22/07/2010
US 2003-0121844 A1	03/07/2003	US 6913694 B2	05/07/2005
US 2007-0175820 A1	02/08/2007	US 7537697 B2	26/05/2009
KR 10-2007-0013687 A	31/01/2007	CN 101258182 A	03/09/2008
		CN 101258182 B	16/11/2011
		EP 1907445 A1	09/04/2008
		EP 1907445 A4	31/08/2011
		JP 04891319 B2	07/03/2012
		JP 2009-501630 A	22/01/2009
		KR 10-0680109 B1	07/02/2007
		US 2008-0237118 A1	02/10/2008
		US 7766173 B2	03/08/2010
		WO 2007-013710 A1	01/02/2007
KR 10-2012-0140214 A	28/12/2012	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/008185

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/12(2006.01)i, B01D 61/02(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 71/82(2006.01)i, B01D 71/56(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 69/12; B01D 39/00; B01D 71/56; B01D 71/00; B01D 61/02; B01D 69/10; B01D 71/82

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: 수처리 분리막, 다공성 지지체, 폴리아미드층, 아민기, 에폭시기, 플루오르

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0083700 A (경희대학교 산학협력단) 2010.07.22 청구항 1, 7-8 및 10-13 참조.	1-2,8-9,14-15
A		3-7,10-13
A	US 2003-0121844 A1 (KOO, JA-YOUNG 외 3명) 2003.07.03 청구항 1-3 참조.	1-15
A	US 2007-0175820 A1 (KOO, JA-YOUNG 외 3명) 2007.08.02 청구항 1 및 8 참조.	1-15
A	KR 10-2007-0013687 A (웅진코웨이주식회사) 2007.01.31 청구항 1, 5 및 13 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0140214 A (주식회사 엘지화학) 2012.12.28 청구항 1 및 7 참조.	1-15

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 12월 13일 (13.12.2013)	2013년 12월 13일 (13.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/008185

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0083700 A	2010/07/22	KR 10-1114537 B1	2012/02/27
		WO 2010-082710 A1	2010/07/22
US 2003-0121844 A1	2003/07/03	US 6913694 B2	2005/07/05
US 2007-0175820 A1	2007/08/02	US 7537697 B2	2009/05/26
KR 10-2007-0013687 A	2007/01/31	CN 101258182 A	2008/09/03
		CN 101258182 B	2011/11/16
		EP 1907445 A1	2008/04/09
		EP 1907445 A4	2011/08/31
		JP 04891319 B2	2012/03/07
		JP 2009-501630 A	2009/01/22
		KR 10-0680109 B1	2007/02/07
		US 2008-0237118 A1	2008/10/02
		US 7766173 B2	2010/08/03
		WO 2007-013710 A1	2007/02/01
KR 10-2012-0140214 A	2012/12/28	없음	