

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 22일 (22.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/104955 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 71/06 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/011678
- (22) 국제출원일: 2016년 10월 18일 (18.10.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0177947 2015년 12월 14일 (14.12.2015) KR
- (71) 출원인: (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩
(공덕동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이정재 (LEE, Jeong Jae); 05118 서울시 광진구
광나루로 56길 32 현대 2차아파트 207동 1805호,
Seoul (KR). 임성한 (LIM, Seong Han); 13922 경기도 안
양시 동안구 관악대로 135 삼성래미안아파트 123동
1706호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 06131 서울시 강남
구 강남대로 94길 67, 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, JP, KE, KG, 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, 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).

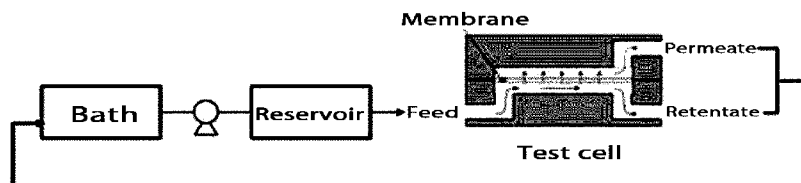
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYKETONE SEPARATOR FOR HIGH-TEMPERATURE WATER TREATMENT

(54) 발명의 명칭: 고온 수처리용 폴리케톤 분리막

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer separator used in an apparatus for treating boiler feed water for the recovery of oil sands and, more specifically, to a polyketone separator that has excellent heat resistance and filtration performance by using polyketone as a separator and thus is applicable to a steam assisted gravity drainage (SAGD) method.

(57) 요약서: 본 발명은 오일샌드를 회수하기 위한 보일러 공급수를 처리하는 장치에 사용되는 고분자 분리막에 관한 것으로 보다 상세하게는 폴리케톤을 분리막으로 사용하여 내열성과 여과성능이 우수하여 SAGD(Steam Assisted Gravity Drainage)공법에 적용 가능한 폴리케톤 분리막에 관한 것이다.

WO 2017/104955 A1

명세서

발명의 명칭: 고온 수처리용 폴리카톤 분리막

기술분야

- [1] 본 발명은 오일샌드, 셰일오일 등 비전통 석유자원 채취 공정의 고온 수처리에 사용 가능한 고분자 분리막에 관한 것으로 보다 상세하게는 내열성과 여과성능이 우수하여 SAGD(Steam Assisted Gravity Drainage)공법의 보일러 용수 처리 공정에 적용 가능한 폴리카톤 분리막에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 오일샌드는 비투멘(bitumen)·모래·물·점토의 혼합물이다. 오일샌드가 석유로서의 의미를 갖는 것은 비투멘을 함유하고 있기 때문인데, 비투멘은 검은색의 무겁고 끈적끈적한 형태의 점성질 원유로 초중질원유로 생각할 수 있다. 통상적인 원유는 물보다 가볍지만, 비투멘은 물과 비슷한 비중을 가진다. 이러한 비투멘은 자연 상태에서는 시추공이나 송유관 내에서 흐르지 않기 때문에 열을 가하거나 희석제(초중질원유 혹은 경질석유제품)와 혼합해 비중과 점성도를 낮춘 후 송유관으로 수송이 가능하다는 점에서 통상적인 원유와는 다른 특징을 보인다.
- [3] 오일샌드 채굴방식은 노천채굴과 지하회수법으로 나뉘는데, 노천채굴은 지표면(75m이내에 적용)에 묻혀있는 오일샌드를 석탄 캐듯이 파내어 지상설비에서 비투멘을 분리한 후 개질과정을 거친다. 이에 반해 지하회수법은 깊은 땅속에 있는 것을 채굴하는 방식으로 땅속에 파이프를 삽입하고 증기를 집어넣은 후 열을 통해 오일샌드 덩어리에서 비투멘을 분리한 후 지상으로 끌어 올린다.
- [4] 지하회수법(지하 75m이하에 적용)에서 널리 사용되는 공법은 SAGD(Steam Assisted Gravity Drainage)인데, 이는 수평관을 통해 오일샌드에 증기열을 가해 액화된 비투멘을 바로 아래에 위치한 다른 수평관을 통해 추출하는 공법이다.
- [5] 상기한 SAGD법에서 문제가 되는 것은 오일샌드의 고점도이다. 오일샌드의 원유성분인 비투멘은 15~20%의 아스팔텐 성분을 포함한다. 아스팔텐은 극성이 강한 지방족 탄화수소의 사슬구조 및 방향족 고리형태로 구성되어 있으며, 높은 분자량으로 인하여 함량이 증가하면 점도가 높아지는 특성이 있다.
- [6] 비투멘 내의 아스팔텐은 수소결합과 δ -결합의 오버랩을 통해 레진성분 구조의 극성작용기와 상호작용으로 콜로이드 응집현상이 발생되기 때문이다.
- [7] 상기의 이유로 인하여, 비투멘은 고점도의 특성을 갖기 때문에 SAGD 공정에서 비투멘의 점도를 낮추는 동시에 흐름성을 부여하여 회수율을 증진시키기 위한 다양한 연구가 진행 중이며, 고온, 고압의 스팀을 주입하는 방법이 널리 사용되고 있다.
- [8] 고압, 고온의 스팀을 발생시키는 스팀 보일러는 OTSG(Once through steam

generation)가 널리 사용된다. OTSG 보일러는 공급수의 순도가 TDS(Total Dissolved Solid, 총용존 고형물질)를 기준으로 수천 ppm 정도도 사용할 수 있고, 스팀 회수율도 80% 정도로 무난한 장점이 있다.

- [9] 상기한 OTSG 보일러를 통해 발생한 스팀은 파이프를 통해 오일샌드 정에 주입된 후 비투멘과 섞여 채취된다. 채취된 용액에서 비투멘을 추출하고 남은 물은 다시 OTSG 보일러의 원수로 사용되는데, 다량의 유기물과 무기이온을 함유하고 있기 때문에 OTSG 보일러에 공급되기 전에 상기 오염물을 제거하는 수처리 공정을 거치게 된다. OTSG 보일러 원수처리 공정에서는 주로 보일러에 오염을 일으키는 경도물질을 제거하며, 특히 실리카의 제거가 필요하다. 현재 OTSG 보일러 원수처리 공정은 일반적으로 석회를 투입하여 경도물질을 침강, 제거하는 라임소프트닝(warm lime softening) 공정과 이온교환막을 조합한 공정이 사용되고 있으나, 약품 사용, 공정 중 열 손실 등으로 인해 분리막을 이용한 공정개발이 진행되고 있다. 그러나, SAGD 공정의 에너지 소비를 줄이기 위해서는 OTSG 보일러 원수처리 공정을 최소 85°C 이상의 고온에서 진행해야 하기 때문에 상업적으로 사용되고 있는 기존의 고분자 분리막은 고온 내구성 문제로 인하여 사용이 어렵고, 무기분리막의 경우에는 고분자 분리막 대비 비용이 높고, 처리량이 매우 적은 단점이 있어 분리막 공정 적용에 어려움을 겪고 있다.

- [10] SAGD 공정은 셰일오일의 채취공정에도 적용되며, 보일러 원수처리 현황은 오일샌드와 유사하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로 SAGD 공정의 보일러 공급수 처리장치에 적용 가능한 내열성과 내약품성이 우수한 폴리케톤 재질의 고분자 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체와;
- [13] 상기 지지체 상에 도포된 폴리케톤 고분자;를 포함하는 것을 특징으로 한 SAGD 공정 보일러 공급수 처리장치에 사용되는 분리막을 과제 해결을 위한 수단으로 제공한다.
- [14] 본 발명의 분리막의 재질로 사용된 폴리케톤은 일산화탄소와 에틸렌이 공중합된 이원 공중합체(copolymer) 또는 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌이 공중합된 원 공중합체(terpolymer)인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명의 폴리케톤 재질의 분리막은 내열성이 우수하여 100°C이상의 열수(hot water)에 노출되었을 때 기공 구조가 거의 변화하지 않아 SAGD 공정의 보일러

공급수 처리장치에 적용하였을 경우 종래의 통상적인 고분자 분리막에서 발생하는 기공의 막힘 또는 거대기공의 생성 등 분리막 열화가 발생하지 않아 장기 운전이 가능하며, 무기 분리막 대비 경제성 있는 공정의 구성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명의 폴리케톤 분리막의 기공 입자크기 및 입자크기의 변화를 측정하기 위한 장치의 개념도이고,
- [17] 도 2는 본 발명의 폴리케톤 분리막의 원상태(pristine)의 분리막, 85°C의 물에 10일간 침지시킨 후 꺼낸 분리막, 95°C의 에틸렌 글리콜 50wt% 용액에 10일간 침지시킨 후 꺼낸 분리막의 SEM사진이며,
- [18] 도 3은 본 발명의 폴리케톤 분리막, 염소처리된 폴리에틸렌 분리막, 폴리비닐리덴 플루오라이드 분리막의 원상태(pristine) 및 140°C에서 노출된 상태에서의 기공의 크기와 형상을 나타낸 SEM사진이고,
- [19] 도 4는 본 발명의 폴리케톤 분리막의 연속여과 성능을 측정하기 위한 공정도이며,
- [20] 도 5는 시간의 경과에 따른 폴리케톤 분리막의 여과성능의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 이하 도면과 실시예를 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 상세하게 설명하고자 한다.
- [22]
- [23] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아닐 뿐만 아니라, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [24]
- [25] 본 발명은 SAGD 공정의 보일러 공급수 처리장치에 사용되는 분리막에 관한 것이다. 상기 분리막은 폴리케톤으로 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명에서 바람직한 폴리케톤은 단량체 단위가 교대로 있는 중합체이며, 따라서 폴리케톤 중합체가 일반식-(CO)-A'-(여기서 A'는 적용된 단량체 A로부터 유래된 단량체 단위를 나타냄) 단위로 구성된다. 여기서 상기 폴리케톤 중합체는 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물(간단히 A로 나타냄)과 일산화탄소의 고분자량 선형중합체로 구성되어 있고, 중합체가 녹지 않거나 실제로 녹지 않는 희석액 내에서 단량체를 팔라듐-함유 촉매 조성물 용액과 접촉시켜 제조할 수 있다. 중합 과정 동안, 중합체는 희석액 내에서 현탁액의 형태로 얻어진다. 중합체 제조는 주로 배치식(batchwise)으로 수행된다.

[27]

[28] *중합체의 배치식 제조는 통상적으로 희석액 및 단량체를 함유하고 원하는 온도 및 압력을 갖는 반응기에 촉매를 도입시킴으로써 수행한다. 중합이 진행됨에 따라 압력이 떨어지고 희석액 내 중합체의 농도가 올라가며 현탁액의 점성이 높아진다. 현탁액의 점성이, 예를 들어 열 제거와 관련한 어려움이 생길 정도까지 높은 값에 도달할 때까지, 중합을 계속한다. 배치식 중합체 제조 동안, 원한다면 중합동안 반응기에 단량체를 첨가하여 온도 뿐만 아니라 압력을 일정하게 유지할 수 있다.

[29]

본 발명에서는 액상 매체로서 종래 폴리케톤의 제조에 주로 사용되어 오던 메탄올, 디클로로메탄 또는 니트로메탄 뿐 아니라, 초산과 물로 이루어지는 혼합용매, 에탄올과 프로파놀, 이소프로파놀 등을 사용할 수 있다. 특히 폴리케톤의 제조에 액상 매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용하면, 폴리케톤의 제조비용을 절감시키면서 촉매활성도 향상시킬 수 있다. 또한, 메탄올 또는 디클로로메탄 용매의 사용은 중합 단계 중 정지 반응을 유발하는 메커니즘을 형성하므로 용매에서 메탄올 또는 디클로로메탄을 제외한 초산, 물의 사용은 확률적으로 촉매 활성의 중단 효과를 가지고 있지 않으므로 중합 활성의 향상에 지대한 역할을 한다.

[30]

액상매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용 시, 물의 농도가 10용량% 미만으로 적을 때는 촉매활성에 영향을 덜 미치지만, 10용량% 이상의 농도가 되면 촉매활성이 급격히 증가한다. 반면, 물의 농도가 30용량%를 초과하면 촉매활성은 감소하는 경향을 보인다. 본 발명에서는 액상매체로서 70~90용량%의 초산과 30~10용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[31]

본 발명에 있어서 유기금속착체 촉매는, 주기율표 (IUPAC 무기화학 명명법 개정판, 1989)의 (a) 제9족, 제10족 또는 제11족 전이금속 화합물, (b) 제15족의 원소를 포함하는 리간드, 및 (c) pKa가 4 이하인 산의 음이온으로 이루어진다.

[32]

제9족, 제10족 또는 제11족 전이금속 화합물(a) 중 제 9족 전이금속 화합물의 예로서는, 코발트 또는 루테튬의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체적인 예로서는 초산 코발트, 코발트 아세틸아세테이트, 초산 루테튬, 트리플루오로 초산 루테튬, 루테튬 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산 루테튬 등을 들 수 있다.

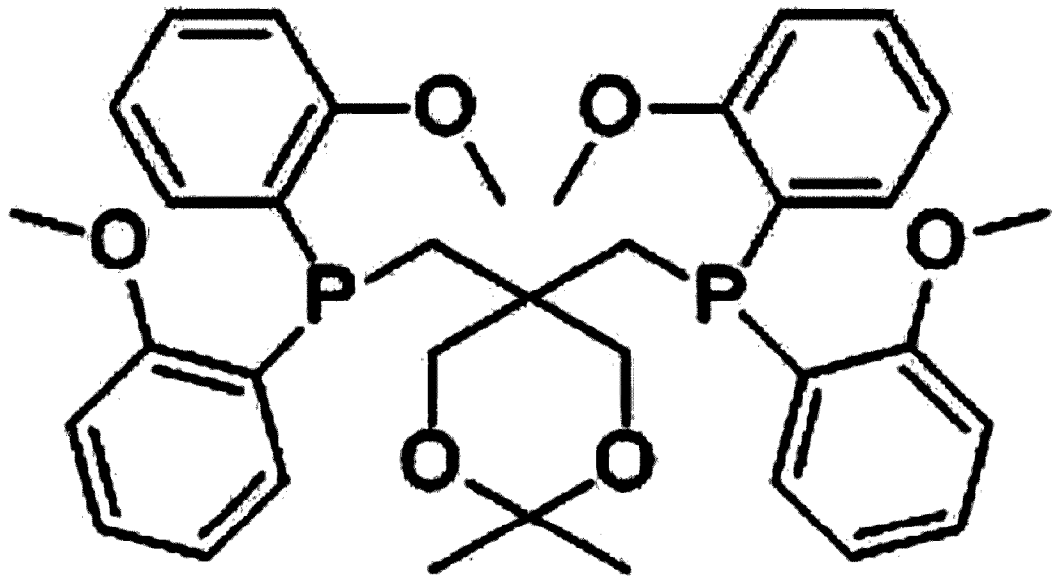
[33]

제 10족 전이금속 화합물의 예로서는, 니켈 또는 팔라듐의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체적인 예로서는 초산 니켈, 니켈 아세틸아세테이트, 초산 팔라듐, 트리플루오로 초산 팔라듐, 팔라듐 아세틸아세테이트, 염화 팔라듐, 비스(N,N-디에틸카바메이트)비스(디에틸아민)팔라듐, 황산팔라듐 등을 들 수 있다.

- [34] 제11족 전이금속 화합물의 예로서는, 구리 떠는 은의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체적인 예로서는 초산 구리, 트리플루오로 초산 구리, 구리 아세틸아세테이트, 초산 은, 트리플루오로 초산 은, 은 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산 은 등을 들 수 있다.
- [35] 이들 중에서 값싸고 경제적으로 바람직한 전이금속 화합물 (a)는 니켈 및 구리 화합물이고, 폴리카톤의 수득량 및 분자량의 면에서 바람직한 전이금속 화합물 (a)는 팔라듐 화합물이며, 촉매활성 및 고유점도 향상의 면에서는 초산 팔라듐을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [36] 제 15족의 원자를 가지는 리간드(b)의 예로서는, 2,2-비피리딜, 4,4-디메틸-2,2-비피리딜, 2,2-비-4-피콜린, 2,2-비키놀린 등의 질소 리간드, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,3-비스[디(2-메틸)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-이소프로필)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노] 프로판, 1,2-비스(디페닐포스피노)시클로헥산, 1,2-비스(디페닐포스피노)벤젠, 1,2-비스[(디페닐포스피노)메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠, 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센, 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐) 포스피노]프로판 등의 인 리간드를 들 수 있다.
- [37] 이들 중에서 바람직한 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)는, 제 15족의 원자를 가지는 인 리간드이고, 특히 폴리카톤의 수득량의 면에서 바람직한 인 리간드는 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 폴리카톤의 분자량의 측면에서는 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판이고, 유기용제를 필요로 하지 않고 안전하다는 면에서는 수용성의 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 합성이 용이하고 대량으로 입수가 가능하고 경제면에 있어서 바람직한 것은 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄이다.
- [38] 메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 합성이 용이하고 대량으로 입수가 가능하고 경제면에 있어서 바람직한 것은 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄이다.
- [39] 본 발명에 있어서 바람직한 제15족 원자를 가지는 리간드 (b)는 1,3-비스-[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판 또는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀) 이고, 보다 바람직하게는 1,3-비스-[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판 또는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀) 이 더 바람직하다.

[40] [화학식 1]

[41]



[42] 상기 화학식 1의

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)은 현재까지 소개된 폴리카톤 중합촉매 중 최고활성을 보이는 것으로 알려진 3,3-비스-[비스-(2-메톡시페닐)포스파닐메틸]-1,5-디옥사-스파이로[5,5]운데칸과 동등한 활성 발현을 보이되 그 구조는 더욱 단순하고 분자량 또한 더욱 낮은 물질이다. 그 결과, 본 발명은 당분야의 폴리카톤 중합촉매로서 최고활성을 확보하면서도 그 제조비용 및 원가는 더욱 절감된 신규한 폴리카톤 중합촉매를 제공할 수 있게 되었다. 폴리카톤 중합촉매용 리간드의 제조방법은 다음과 같다. 비스(2-메톡시페닐)포스핀, 5,5-비스(브로모메틸)-2,2-디메틸-1,3-디옥산 및 수소화나트륨(NaH)을 사용하여

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 중합촉매용 리간드의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 폴리카톤 중합촉매용 리간드 제조방법은 종래 3,3-비스-[비스-(2-메톡시페닐)포스파닐메틸]-1,5-디옥사-스파이로[5,5]운데칸의 합성법과는 달리 리튬이 사용되지 않는 안전한 환경하에서 용이한 프로세스를 통해

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)을 상업적으로 대량합성할 수 있다.

[43] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리카톤 중합촉매용 리간드 제조방법은 (a) 질소 대기하에서 비스(2-메톡시페닐)포스핀 및 디메틸설폭시드(DMSO)를 반응용기에 투입하고 상온에서 수소화나트륨을 가한 뒤 교반하는 단계; (b) 얻어진 혼합액에 5,5-비스(브로모메틸)-2,2-디메틸-1,3-디옥산 및

디메틸설폭시드를 가한 뒤 교반하여 반응시키는 단계; (c) 반응 완료 후 메탄올을 투입하고 교반하는 단계; (d) 톨루엔 및 물을 투입하고 층분리 후 유층을 물로 세척한 다음 무수황산나트륨으로 건조 후 감압 여과를 하고 감압 농축하는 단계; 및 (e) 잔류물을 메탄올 하에서 재결정하여 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)을 얻는 단계;를 거쳐 수행될 수 있다.

- [44] 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물 (a)의 사용량은, 선택되는 에틸렌성 불포화 화합물의 종류나 다른 중합조건에 따라 그 적합한 값이 달라지기 때문에, 일률적으로 그 범위를 한정할 수는 없으나, 통상 반응대역의 용량 1리터당 0.01~100밀리몰, 바람직하게는 0.01~10밀리몰이다. 반응대역의 용량이라는 것은, 반응기의 액상의 용량을 말한다.
- [45] pKa가 4 이하인 산의 음이온(c)의 예로서는, 트리플루오로 초산, 트리플루오로메탄 술폰산, p-톨루엔 술폰산, m-톨루엔 술폰산 등의 pKa가 4 이하인 유기산의 음이온; 과염소산, 황산, 질산, 인산, 헥세로폴리산, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로인산, 플루오로규산 등의 pKa가 4 이하인 무기산의 음이온; 트리스펜타플루오로페닐보란, 트리스페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐)보레이트, N,N-디메틸아리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 붕소화합물의 음이온을 들 수 있다.
- [46] 특히 본 발명에 있어서 바람직한 pKa가 4 이하인 산의 음이온 (c)는 p-톨루엔 술폰산인데, 이는 액상매체로서 초산과 물의 혼합용매와 함께 사용하는 경우에, 높은 촉매 활성을 가질 뿐 아니라, 높은 고유점도를 가지는 폴리케톤의 제조가 가능해진다.
- [47] 상기 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물과 (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드의 몰비는 팔라듐 원소 1몰당 리간드의 제 15족 원소 0.1 내지 20몰, 바람직하게는 0.1 내지 10몰, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5몰의 비율로 첨가되는 것이 좋다. 리간드가 팔라듐 원소 대비 0.1몰 미만으로 첨가되면, 리간드와 전이금속간의 결속력이 저하되어 반응 도중 팔라듐의 탈착이 가속화되며, 반응이 빨리 종결되는 단점이 발생하고, 리간드가 팔라듐 원소 대비 20몰을 초과하여 첨가되면, 유기금속 착체 촉매에 의한 중합반응에 리간드가 가리움 효과를 발생시켜 반응속도가 현저히 저하되는 단점이 생길 수 있다.
- [48] (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물과 (c) pKa가 4 이하인 산의 음이온의 몰비는 팔라듐 원소 1몰당 산의 몰비가 0.1 내지 20몰, 바람직하게는 0.1 내지 10몰, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5몰의 비율로 첨가되는 것이 좋다. 산이 팔라듐 원소 대비 0.1몰 미만으로 첨가되면, 폴리케톤의 고유점도 향상의 효과가 만족스럽지 못하고, 산이 팔라듐 원소 대비 20몰을 초과하여 첨가되면, 폴리케톤 제조용 촉매 활성이 오히려 감소하는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

- [49] 본 발명에 있어서, 상기 폴리카톤 제조용 촉매와 반응시키는 반응가스는 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물을 적절히 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [50] 일산화탄소와 공중합하는 에틸렌성 불포화 화합물의 예로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 비닐시클로헥산을 포함하는 C2 내지 C20의 α -올레핀; 스티렌, α -메틸스티렌을 포함하는 C2 내지 C20의 알케닐 방향족 화합물; 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸노르보르넨, 5-페닐노르보르넨, 테트라시클로도데센, 트리시클로도데센, 트리시클로운데센, 펜타시클로펜타데센, 펜타시클로헥사데센, 8-에틸테트라시클로도데센을 포함하는 C4 내지 C40의 환상 올레핀; 염화비닐을 포함하는 C2 내지 C10의 할로겐화 비닐; 에틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트를 포함하는 C3 내지 C30의 아크릴산 에스테르 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 선택하여 사용할 수 있다. 이들 에틸렌성 불포화 화합물은 단독 또는 복수종의 혼합물로서 사용된다. 이들 중에서 바람직한 에틸렌성 불포화 화합물은 α -올레핀이고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2 내지 4인 α -올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.
- [51] 폴리카톤의 제조시, 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물의 투입비를 1:1로 하는 것이 일반적이지만, 본 발명에서는 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물의 투입비는 몰비율 1:10 내지 10:1로 조절하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서와 같이 에틸렌성 불포화 화합물과 일산화탄소를 적절한 비율로 혼합하여 사용할 경우, 촉매활성 면에서도 효과적이며, 제조된 폴리카톤의 고유점도 항상 효과를 동시에 달성할 수 있다. 일산화탄소 또는 에틸렌을 5몰% 미만 또는 95몰%를 초과하여 투입할 경우, 반응성이 떨어지며, 제조된 폴리카톤의 물성이 나빠질 수 있다.
- [52] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 폴리카톤 폴리머는 일산화탄소와 에텐(ethene)과의 코폴리머 또는 일산화탄소와 에텐과 적어도 3개의 탄소원자를 가지는 제2의 에틸렌계 불포화 탄화수소, 특히 프로펜(propene) 같은 α -올레핀과의 터폴리머(terpolymer)이다.
- [53] 상기 폴리카톤 터폴리머를 본 발명의 블랜드의 주요 폴리머 성분으로서 사용할 때에, 터폴리머내의 제2의 탄화수소 부분을 포함하고 있는 각단위에 대하여, 에틸렌 부분을 포함하고 있는 단위가 적어도 2개 있다. 제2의 탄화수소 부분을 포함하고 있는 단위가 10~100개 있는 것이 바람직하다.
- [54] 일 구체예로, 상기 폴리카톤 폴리머는 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 공중합체로서, y/x 가 0.01 이하 인 것이 바람직하다. 상기 y/x 값의 수치가 0.01을 초과하는 경우는 기계적 물성이 떨어진다.
- [55] $[-CH_2CH_2-CO]_x$ (1)
- [56] $[-CH_2-CH(CH_3)-CO]_y$ (2)
- [57] 한편, 본 발명에서 사용하는 폴리머의 통상의 융점은 $175^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 이고, 또한

일반적으로는 210°C~270°C 이다. 표준 세관점도 측정장치를 사용하고 HFIP(Hexafluoroisopropylalcohol)로 60°C에 측정한 폴리머의 극한 점도 수(LVN)는 0.5dl/g~10dl/g, 또한 바람직하게는 5.0dl/g~7.0dl/g이다. 이 때, 폴리카톤 폴리머의 고유점도가 5.0 미만일 경우 다공체로의 제조 시 기계적 강도(내마모성)가 떨어지며, 7.0을 초과하는 경우 작업성이 떨어진다.

[58] 폴리카톤 폴리머의 바람직한 제조 방법은 미국 특허 제4,843,144호에 개시되어 있다. 본 발명에서는 액상 매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용하고, 중합 반응은 (a)팔라듐 화합물과 (b)인의 2차 배위자 및 (c)pKa 4이하의 산의 음이온으로 구성된 촉매 조성물에 의해 일어나는 것으로, 상기 촉매는 상기 3성분을 접촉시킴으로써 생성된다. 접촉시키는 방법은 임의의 방법을 채용할 수 있는데, 적당한 용매 중에 3성분을 미리 혼합한 용액을 만들어 사용해도 좋고, 중합계에 3성분을 각기 공급하여 중합계 내에서 접촉시켜도 무방하다.

[59] 한편, 폴리카톤의 분자량 분포는 2.5 내지 3.5인 것이 바람직한데, 2.5 미만은 중합수율이 떨어지며, 3.5 이상은 성형성이 떨어지는 문제점이 있었다. 상기 분자량 분포를 조절하기 위해서는 팔라듐 촉매의 양과 중합온도에 따라 비례하여 조절이 가능하다. 즉, 팔라듐 촉매의 양이 많아지거나, 중합온도가 100°C 이상이면 분자량 분포가 커지는 양상을 보인다.

[60] 본 발명을 실시함에 있어서, 중합법으로서는 액상 매체를 사용하는 용액중합법, 현탁중합법, 소량의 중합체에 고농도의 촉매 용액을 함침시키는 기상중합법 등이 사용된다. 중합은 배치식 또는 연속식 중 어느 것이어도 좋다. 중합에 사용하는 반응기는, 공지의 것을 그대로, 또는 가공하여 사용할 수 있다. 중합온도에 대해서는 특별히 제한은 없고, 일반적으로 40 내지 250°C, 바람직하게는 50 내지 180°C가 채용된다. 반응온도가 40°C 미만이면 중합반응성이 나빠 반응이 진행되지 않으며, 반응온도가 250°C를 초과하면 고분자로의 중합반응보다 올리고머 또는 단량체 제조 및 분해반응과 같은 부반응이 활발하게 일어나 폴리카톤 수율이 떨어진다. 중합시의 압력에 대해서도 제한은 없으나, 일반적으로 상압 내지 20MPa, 바람직하게는 4 내지 15MPa이다. 상압 이하의 압력에서는 중합반응의 속도가 매우 낮으며, 20MPa 이상의 압력에서는 부반응속도가 높아지는 단점이 있다.

[61]

[62] 이하, 상기 제조된 폴리카톤 공중합체를 이용하여 도프를 제조하여 분리막을 제조하는 방법을 설명한다.

[63] 본 발명에서는 ZnCl₂, CaCl₂ 및 LiCl 의 세 가지 금속염을 용매인 물에 용해하여 금속염 수용액을 제조한 후 상기 금속염 수용액에 상기 폴리카톤 공중합체를 용해시킨 도프 용액을 제조한다. 여기서 금속염 수용액은 ZnCl₂/CaCl₂, ZnCl₂/LiCl, ZnCl₂/CaSCN, ZnCl₂/CaCl₂/LiCl 및 ZnCl₂/CaCl₂/CaSCN으로 구성되는 군에서 선택되는 금속염의 수용액인 것이 바람직하다.

[64] 도프 용액이 제조되면, 제조된 도프 용액을 일정한 두께로 지지체 상에

도포한다. 먼저 지지체가 이동하면서 드럼과 나이프 사이의 일정한 간격을 통과함에 따라 도프 용액이 지지체의 한 면에 균일한 두께로 도포된다. 본 발명의 다양한 구현 예들에 의하면 도프 용액을 도포하는 수단으로 나이프와 드럼 이외에, 나이프와 유리판, 나이프와 표면이 매끈하게 가공된 단단한 재질의 판 또는 드럼과 유리판, 드럼과 드럼, 드럼과 표면이 매끈하게 가공된 단단한 재질의 판 또는 익스트루더와 유리판, 익스트루더와 드럼, 익스트루더와 표면이 매끈하게 가공된 단단한 재질의 판 등이 이용될 수 있다.

[65] 상기 지지체는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[66]

[67] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[68]

[69] [실시예 1]

[70] 일산화탄소와 에틸렌으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 공중합체는 초산 팔라듐, 트리 플루오르 초산 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로부터 생성한 촉매 조성물의 존재 하에서 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 7배의 몰비이고, 중합온도 72°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 공중합체의 용점은 225°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 고유점도(LVN)는 6.0dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, 분자량 분포(MWD)는 3.0 이었다.

[71] 상기 폴리케톤 공중합체를 농도 8wt%으로 ZnCl₂/CaCl₂/LiCl=20:30:10 wt%의 비의 62wt% 금속염 수용액에 첨가하고, 폴리케톤 도프 용액을 감압 상태에서 밀폐하고 70°C에서 1시간 동안 교반하고, 이후 70°C에서 10mmHg로 30분간 감압하여 기포를 제거하여, 투명한 폴리케톤 도프 용액을 형성한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 지지체상에 도포하여 분리막을 제조하였다.

[72]

[73] [비교예 1]

[74]

[75] *폴리케톤 대신 염소처리된 폴리에틸렌을 사용하여 도프용액을 제조한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 지지체상에 도포하여 분리막을 제조하였다.

[76]

[77] [비교예 2]

[78] 폴리케톤 대신 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용하여 도프용액을 제조한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 지지체상에 도포하여 분리막을 제조하였다.

[79]

[80]

[81] [시험예 1: 기공 입자크기 및 입자크기의 변화율 측정]

[82] 도 1과 같은 장치를 이용하여 상기 실시예 1에 의하여 제조된 폴리케톤

분리막의 기공입자의 크기 및 크기의 변화를 측정하였다. 제조된 원상태(pristine)의 분리막, 85°C의 물에 10일간 침지시킨후 꺼낸 분리막, 95°C의 에틸렌 글리콜 50wt% 용액에 10일간 침지시킨후 꺼낸 분리막에 대하여 평균 기공크기, 최대 기공크기, 기공크기 변화, 기공크기 변화율을 측정하였다. 그 결과를 표 1 및 도 2를 통해 도시하였다.

[83] 또한 제조된 원상태(pristine)의 분리막을 온도를 달리한 건조 오븐에서 1일 동안 건조시킨 후, 평균 기공크기, 최대 기공크기, 기공크기 변화, 기공크기 변화율을 측정하였다. 그 결과를 표 2를 통해 제시하였다.

[84] 입자의 크기는 PMI Capillary Flow Porometer를 통해 측정하였다.

[85]

[86] [표1]

	온도(°C)	평균 기공 사이즈(μm)	최대 기공 사이즈(μm)	기공 사이즈변화(μm)	기공 사이즈변화 율(%)
원 상태(pristine)		0.062	0.064		
85°C의 물	85	0.063	0.064	+0.001	1.5
50wt%의 EG	95	0.061	0.064	-0.001	-1.5

[87]

[88] [표2]

	온도(°C)	평균 기공 사이즈(μm)	최대 기공 사이즈(μm)	기공 사이즈변화(μm)	기공 사이즈변화 율(%)
건조오븐	130	0.064	0.066	+0.002	3.1
140	0.064	0.065	+0.002	3.1	

[89]

[90] [시험예 2: 기공 입자크기의 변화 비교]

[91] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에 의하여 제조된 고분자 분리막을 각각 건조오븐에서 1일 동안 건조시킨 후, 평균 기공크기, 최대 기공크기, 기공크기 변화, 기공크기 변화율을 측정하였다. 그 결과를 도 3을 통해 나타내었다.

[92] 표 1과 도 2를 통해 본 발명의 폴리케톤 고분자 분리막은 기공 사이즈가 균일하고, 용매의 종류 및 고온 노출 등과 같은 극한 조건하에서도 기공 사이즈의 변화율이 매우 낮은 것으로 나타났다. 반면 염소처리된 폴리에틸렌 및 폴리비닐리덴플루오라이드 재질의 분리막은 고온 노출시 기공의 크기 변화가

매우 심해 열적 안정성이 낮은 것으로 확인되었다.

[93]

[94] [시험예 3: 폴리카톤 분리막을 이용한 보일러 처리수의 여과특성 측정(Batch filtration)]

[95] 오일샌드(Alberta Innovates Technology Futures) 1kg을 물 1kg에 혼합하여 120°C, 2.4bar의 오토클레이브에서 가열하여 비투멘을 추출한 후, 25°C로 냉각시켜 중간층만을 추출하였다. 추출한 중간층을 원심분리기에 넣고 2,000rpm으로 30분간 원심분리한 후, 여과지(Whatman)를 사용하여 45 μ m 이상의 고체성분은 제거하여 합성 보일러 원수(Synthetic Boiler Feed Water)를 제조하였다. 상기 제조된 합성 보일러 원수(Synthetic BFW)의 탁도는 2,535 NTU, 실리카 농도는 840.4 mg/L였다.

[96] 상기 제조된 합성 보일러 원수(Synthetic BFW)를 상기 실시예 1에 의하여 제조된 폴리카톤 분리막을 사용하여 상온, 1 bar의 조건에서 cell dead end filtration equipment (AMICON)를 이용하여 30분간 여과시켜 탁도와 실리카 및 기타 무기질의 농도를 측정하였다. 폴리카톤 분리막의 여과성능을 비교하기 위하여 동일한 Synthetic BFW를 시린지 필터(Millipore PTFE 0.45 μ m)을 사용하여 동일한 방법으로 30분간 여과시켜 탁도와 실리카 및 무기질의 농도를 측정하였다. 그 결과를 표 3을 통해 나타내었다.

[97]

[98] [표3]

	탁도(NTU)	Si	Fe	Mg	Ca	Na
폴리카톤 분리막	0.53	2.6	0	0.4	0.4	1.409
시린지 필터	37	6.7	0.6	0.6	0.4	1.913

[99]

[100] 상기 표 3을 통해 본 발명의 폴리카톤 분리막의 탁도 개선효과 및 무기물질의 농도 감소가 시린지 필터에 비하여 현저히 우수함을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 폴리카톤 분리막의 여과성능은 탁월한 것으로 판명되었다.

[101]

[102] [시험예 4: 폴리카톤 분리막을 이용한 보일러 처리수의 여과특성 측정(Continuous filtration)]

[103] 시험예 3과 동일한 방법으로 합성 보일러 처리수(Synthetic BFW)를 제조하여 도 4에 도시된 연속여과 성능 측정 공정에 85°C의 온도로 연속적으로 공급한 후, 시간에 따른 여과성능의 변화를 측정하였다. 도 4의 Test Cell에는 실시예 1에

의하여 제조된 폴리카톤 분리막을 위치시켰으며, 상기 시간에 따른 여과성능의 변화를 도 5를 통해 제시하였다.

- [104] 도 5를 참조하면 본 발명의 폴리카톤 분리막의 여과성능은 여과가 시작된 후 감소되기 시작하다가 48시간이 경과한 후 40 LMH으로 일정하게 유지되어 2주일 이상 지속됨을 알 수 있다. 이는 본 발명의 폴리카톤 분리막이 내열성이 탁월하여 장기간 사용 가능하다는 것을 의미한다. 이는 본 발명의 폴리카톤 분리막의 우수한 내구성을 입증한다고 할 수 있다.

[105]

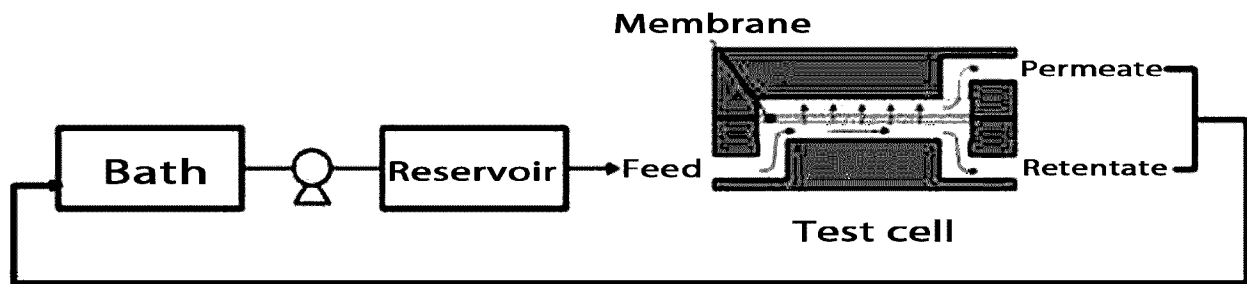
청구범위

- [청구항 1] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체; 및
상기 지지체 상에 도포된 폴리케톤 고분자;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온 수처리용 폴리케톤 분리막.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 폴리케톤 고분자는 하기 화학식 (1)과 (2)의 표시되는 반복 단위로 이루어진 공중합체로서, y/x 가 0.01 이하인 것을 특징으로 하는 고온 수처리용 폴리케톤 분리막.

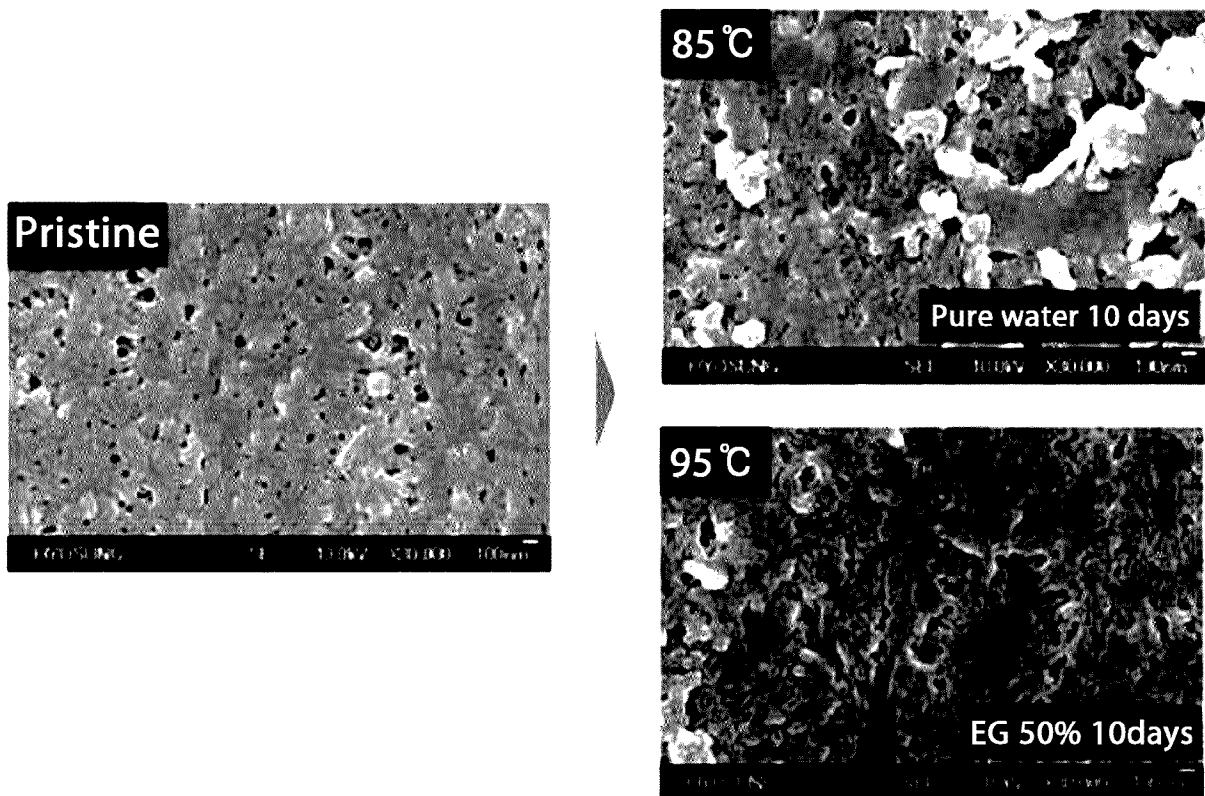
$$-[-CH_2CH_2-CO]_x- \text{ (1)}$$

$$-[-CH_2-CH(CH_3)-CO]_y- \text{ (2)}$$
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 폴리케톤 고분자의 고유점도는 5~7 dl/g 이고, 분자량 분포는 2.5 내지 3.5 인 것을 특징으로 하는 고온 수처리용 폴리케톤 분리막.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 고온 수처리용 폴리케톤 분리막은 지하회수(Steam Assisted Gravity Drainage, SAGD)공법의 보일러 용수 처리 공정에 적용되는 것을 특징으로 하는 고온 수처리용 폴리케톤 분리막.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 고온 수처리용 폴리케톤 분리막은 85°C의 물 또는 95°C의 에틸렌 글리콜 50wt% 용액에 10일간 침지한 후의 기공 사이즈 변화율이 3%이하인 것을 특징으로 하는 고온 수처리용 폴리케톤 분리막.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 고온 수처리용 폴리케톤 분리막은 130 내지 140°C의 온도에서 1일간 건조처리 한 후 기공 사이즈 변화율이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 고온 수처리용 폴리케톤 분리막.

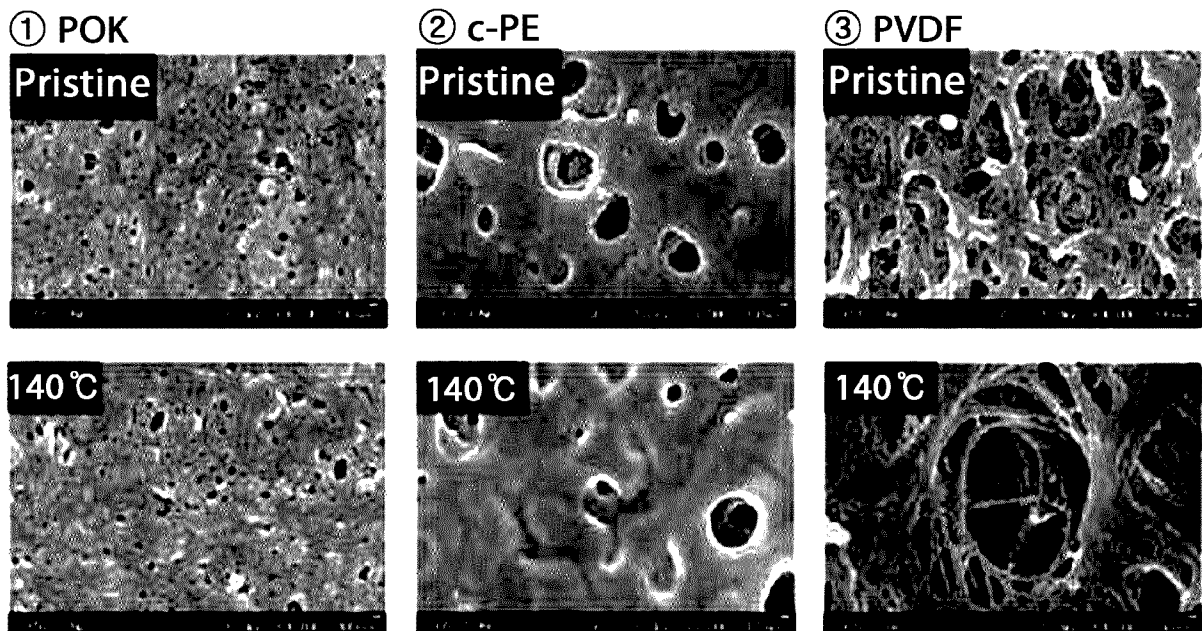
[도1]



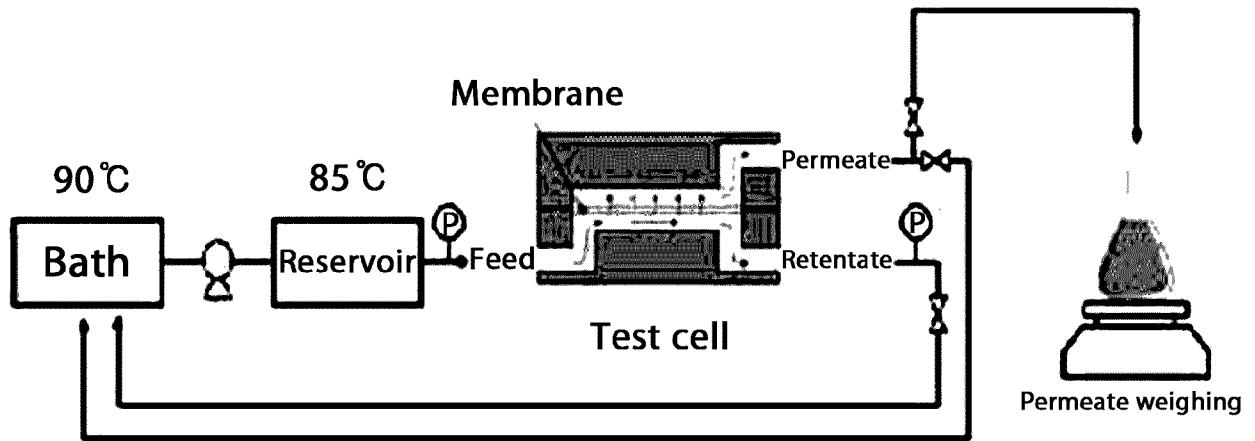
[도2]



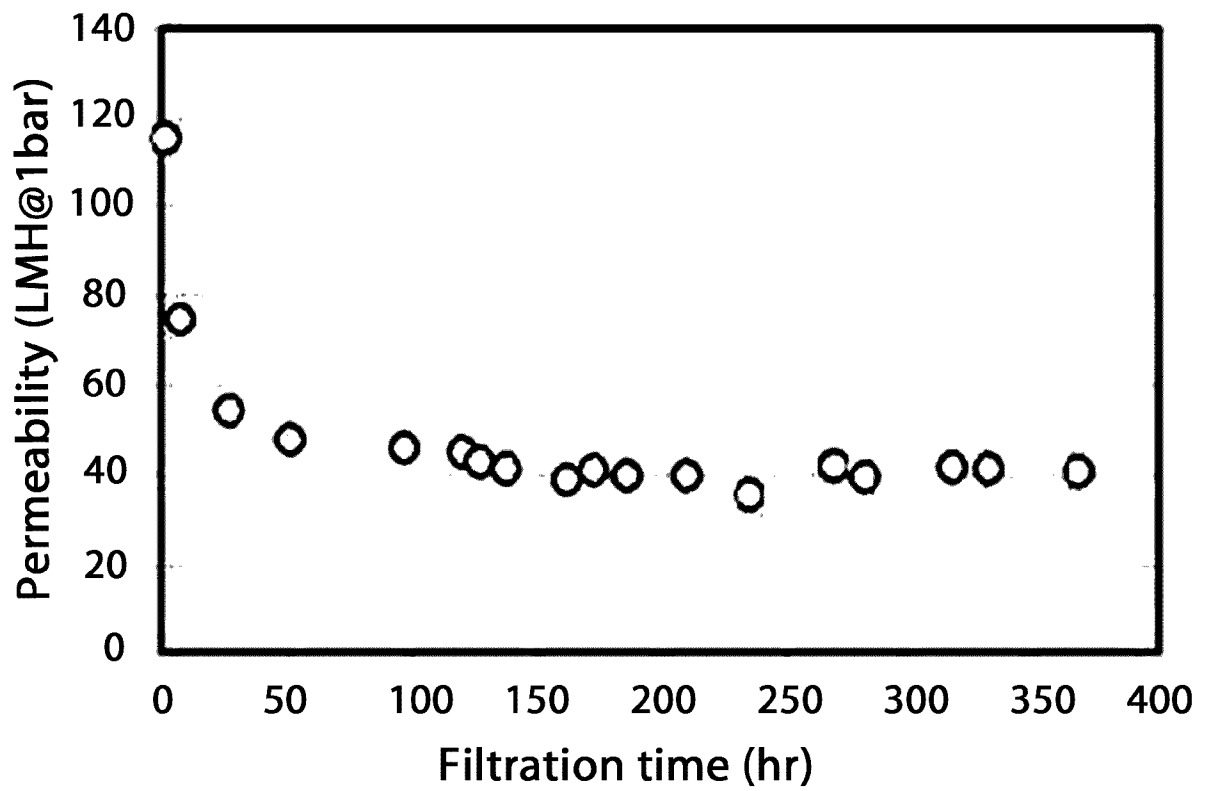
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/011678**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, C02F 1/44(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 71/06; C08J 9/28; C02F 1/24; D02G 3/48; C02F 1/28; B01D 39/16; D01F 6/30; C02F 1/44; B01D 71/56; B01D 67/00; B01D 69/10

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: polyethylene terephthalate, support, polyketone, high temperature water treatment, separator, steam assisted gravity drainage, SAGD method, boiler water, pore size, heat resistance, filtering performance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0051337 A (ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION) 30 April 2014 See abstract; claims 1-15; paragraphs [0055]-[0063], [0046], [0093]-[0094].	1-3,5-6
Y		4
Y	US 2012-0228219 A1 (GOEBEL, P. et al.) 13 September 2012 See abstract; paragraphs [0001], [0012].	4
A	JP 2012-167209 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP.) 06 September 2012 See abstract; claims 1-5; paragraph [0004].	1-6
A	KR 10-2007-0031063 A (HYOSUNG CORP.) 19 March 2007 See abstract; claim 1; pages 3, 9; example 1; table 1.	1-6
A	WO 2012-074673 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPAY) 07 June 2012 See claims 11-12; paragraphs [0011]-[0013], [0030]-[0033].	1-6



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

13 JANUARY 2017 (13.01.2017)

Date of mailing of the international search report

16 JANUARY 2017 (16.01.2017)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/011678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0051337 A	30/04/2014	CN 103781832 A CN 103781832 B EP 2749588 A1 EP 2749588 B1 TW 2013-19134 A TW 1468449 B US 2014-0217013 A1 WO 2013-035747 A1	07/05/2014 19/08/2015 02/07/2014 16/12/2015 16/05/2013 11/01/2015 07/08/2014 14/03/2013
US 2012-0228219 A1	13/09/2012	TW 2013-02467 A US 8940169 B2 WO 2012-122207 A1	16/01/2013 27/01/2015 13/09/2012
JP 2012-167209 A	06/09/2012	NONE	
KR 10-2007-0031063 A	19/03/2007	NONE	
WO 2012-074673 A1	07/06/2012	CA 2818329 A1 CN 102476881 A RU 2013124951 A US 2012-0132588 A1	07/06/2012 30/05/2012 10/01/2015 31/05/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 71/06; C08J 9/28; C02F 1/24; D02G 3/48; C02F 1/28; B01D 39/16; D01F 6/30; C02F 1/44; B01D 71/56; B01D 67/00; B01D 69/10

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: 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 지지체, 폴리카톤, 고온 수처리, 분리막, 지하회수, SAGD 공법, 보일러 용수, 기공 사이즈, 내열성, 여과성능

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0051337 A (아사히 가세이 쉐이 가부시키가이샤) 2014.04.30 요약; 청구항 1-15; 단락 [0055]-[0063], [0046], [0093]-[0094] 참조.	1-3, 5-6
Y		4
Y	US 2012-0228219 A1 (GOEBEL, P. 등) 2012.09.13 요약; 단락 [0001], [0012] 참조.	4
A	JP 2012-167209 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP.) 2012.09.06 요약; 청구항 1-5; 단락 [0004] 참조.	1-6
A	KR 10-2007-0031063 A (주식회사 효성) 2007.03.19 요약; 청구항 1; 페이지 3, 9; 실시예 1; 표 1 참조.	1-6
A	WO 2012-074673 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPAY) 2012.06.07 청구항 11-12; 단락 [0011]-[0013], [0030]-[0033] 참조.	1-6

☐ 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

2017년 01월 13일 (13.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 16일 (16.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

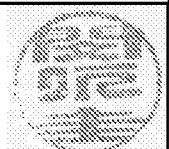
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0051337 A	2014/04/30	CN 103781832 A CN 103781832 B EP 2749588 A1 EP 2749588 B1 TW 2013-19134 A TW I468449 B US 2014-0217013 A1 WO 2013-035747 A1	2014/05/07 2015/08/19 2014/07/02 2015/12/16 2013/05/16 2015/01/11 2014/08/07 2013/03/14
US 2012-0228219 A1	2012/09/13	TW 2013-02467 A US 8940169 B2 WO 2012-122207 A1	2013/01/16 2015/01/27 2012/09/13
JP 2012-167209 A	2012/09/06	없음	
KR 10-2007-0031063 A	2007/03/19	없음	
WO 2012-074673 A1	2012/06/07	CA 2818329 A1 CN 102476881 A RU 2013124951 A US 2012-0132588 A1	2012/06/07 2012/05/30 2015/01/10 2012/05/31