



- (51) 국제특허분류:
B01D 67/00 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004134
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 21일 (21.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0060653 2015년 4월 29일 (29.04.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이정현 (LEE, Jung-hyun); 02803 서울시 성북구 종암로 25길 30, 117-1203, Seoul (KR). 이종석 (LEE, Jong Suk); 02799 서울시 성북구 종암로 24가길 80, 101-1002, Seoul (KR). 최완석 (CHOI, Wan Suk); 17027 경기도 용인시 처인구 포곡읍 포곡로 118번길 24-13, 502호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 이처영 (LEE, Cheo Young) 등; 06133 서울시 강남구 테헤란로 123 11층, Seoul (KR).

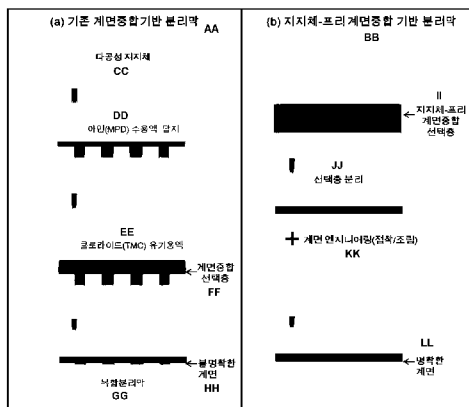
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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: METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATOR USING SELECTIVE LAYER PREPARED THROUGH SUPPORT-FREE INTERFACIAL POLYMERIZATION

(54) 발명의 명칭 : 지지체-프리 계면중합으로 제조된 선택층을 이용한 분리막의 제조방법



AA ... Existing interfacial polymerization-based separator
BB ... Support-free interfacial polymerization-based separator
CC ... Porous support
DD ... Immersing in aqueous amine (MPD) solution
EE ... Chloride (TMC) organic solution
FF ... Interfacial polymerization selective layer
GG ... Composite separator
HH ... Indefinite interface
JJ ... Support-free interfacial polymerization selective layer
KK ... Selective layer separation
LL ... Definite interface

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a composite separator using a selective layer prepared through the interfacial polymerization (support-free interfacial polymerization) on a free interface without a support and, more specifically, to a method for manufacturing a composite separator comprising a reverse osmotic membrane, which is obtained by preparing a selective layer through a spontaneous reaction of two organic monomers on an interface between two immiscible solutions and allowing the selective layer to adhere to a support. By employing the method for manufacturing a composite separator having a selective layer prepared through the support-free interfacial polymerization according to the present invention, a high-functional reverse osmotic membrane can be prepared using various supports other than an existing polysulfone support, thereby extending the application range of the reverse osmotic membrane, which has been restricted due to low chemical resistance of polysulfone. In addition, the preparation method for the selective layer can be controlled more precisely than an existing method, and the analysis of components (selective layer, support, and interface) of the composite separator is easy.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합(지지체-프리 계면중합)으로 제조된 선택층을 이용한 복합체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 서로 섞이지 않는 용액 간의 계면에서 두 유기단량체를 자발적으로 반응시켜 선택층을 제조하고 이를 지지체에 부착시킨 역삼투막을 포함한 복합체 분리막의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 지지체-프리 계면중합을 통한 선택층을 가지는 복합체 분리막의 제조방법으로 기존의 폴리설펀 지지체 이외의 다양한 지지체를 사용하여 고성능의 역삼투막을 제조할 수 있으며, 이를 통해 폴리설펀의 낮은 내화학성으로 인해 제한된 역삼투막의 응용 범위를 확장시킬 수 있다. 또한, 선택층 제조 시 기존 방법보다 보다 정교하게 제어할 수 있으며, 복합체 분리막의 구성요소들(선택층, 지지체, 계면)의 분석이 용이하다.

명세서

발명의 명칭: 지지체-프리 계면중합으로 제조된 선택층을 이용한 분리막의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합(지지체-프리 계면중합)으로 제조된 선택층을 이용한 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 서로 섞이지 않는 용액간의 계면에서 유기단량체를 자발적으로 반응시켜 고분자 선택층을 제조하고, 이를 지지체에 부착시켜 역삼투막을 포함한 박막 복합체 형태의 분리막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 역삼투막에 대한 이론적 제안 및 그에 관한 연구는 1950년대에 시작되어 1958년 UCLA의 Loeb과 Sourirajan이 셀룰로오스계 고분자를 이용한 역삼투막을 개발하였다. 이는 가격이 저렴하고 제조 공정이 간단한 장점이 있지만, 제거성능이 높지 않고, 화학적 내구성이 취약한 문제점을 지니고 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Cadotte이 폴리아마이드 기반 역삼투막을 개발하여 셀룰로오스계 분리막이 가지고 있는 성능 및 내구성의 문제를 해결하였고, 현재는 미국의 DuPont사가 박막 복합체 형태의 폴리아마이드 분리막을 상용화하여 생산하고 있다. 즉, 현재 나권형 모듈에 사용되는 역삼투막은 폴리에틸렌 부직포를 기반으로 한 폴리설펜 한외여과막 지지체 위에 얇은 방향족 폴리아마이드 선택층이 올려진 복합체 형태로 되어 있으며, 분리막의 투과성능이 우수하다는 장점을 가지고 있다(K.P. Lee *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 370:1-22, 2011).
- [4] 이러한 현재의 기술에서 폴리아마이드 기반 역삼투막은 다공성 지지체에 유기단량체 용액을 함침시킨 후, 이를 섞이지 않는 다른 유기단량체 용액에 접촉시켜 두 유기단량체간의 계면중합 반응을 유도함으로써 폴리아마이드 선택층을 제조하는 형태로 제작된다. 이러한 제작 방식은 폴리아마이드 선택층의 구조(두께, 밀도, 가교도 등)가 지지체의 특성(물리화학적 구조)에 절대적으로 의존하는 문제를 가지고 있으며, 실제로 이 때문에 특정 화학구조(폴리설펜)와 특정 물리적구조(작은 공극 구조)를 가진 지지체 이외의 지지체를 사용하여 분리막을 제조할 경우, 폴리아마이드 선택층이 제대로 형성되지 않아 역삼투막의 제품사양과 응용분야를 확장하는데 한계점을 가지고 있다. 이로 인해 공법 등을 개선하여 현재 사용되는 지지체와 다른 종류의 지지체를 사용하여 역삼투막을 제조하려는 연구가 지속되고 있으나, 현재 상업화에 다다른 성과는 존재하지 않는다.

[5]

- [6] 계면중합은 계면에서 두 유기단량체를 자발적으로 반응시켜 고분자를 중합하는 방법으로, 서로 섞이지 않는 두 용액에 각 유기단량체를 용해시키고 두 용액을 접촉시켜 용액 간의 계면에서 고분자를 중합하는 방법이다. 폴리아닐린, 나일론 등의 다양한 고분자가 이 방법을 통해 제조되고 있으며, 분리막 분야에서는 현재 가장 널리 이용되는 중합 기술이다. 일반적인 상용 역삼투 분리막은 폴리설폰 지지체 위에서 수용액상의 아민 단량체와 유기 용매상의 아실 클로라이드 단량체를 계면중합하여 형성되는 선택층의 조합으로 이루어진 복합체 형태를 가진다.
- [7] 상기 형식으로 제작되는 계면중합 분리막은 DuPont사에서 최초로 개발되었고, 그 이전의 막보다 우수한 분리성능을 지녀 상용화 이후 현재까지 역삼투막 시장의 다수를 점하고 있다. 그러나 현재의 상용 역삼투막은 표면 요철로 인한 막오염이 심할 뿐 아니라, 지지체인 폴리설폰의 화학적 내구성이 우수하지 못해 그 활용 분야가 매우 제한되는 단점 또한 가지고 있다.
- [8] 현재 역삼투막의 지지체로 주로 사용되는 폴리설폰 한외여과막은 높은 소수성을 띠며 공극 크기가 작은 특성을 가지고 있다. 이와 물리화학적으로 다른 구조를 가지고 있는 지지체를 사용하여 기존의 계면중합 방식으로 막을 제조할 경우, 선택층의 형성이 원활하게 일어나지 않아, 우수한 성능을 갖는 분리막 제작이 어려워 지지체의 종류를 대체하는 것이 불가능하다.
- [9]
- [10] 이에, 본 발명자들은 지지체의 특성에 영향을 받지 않는 복합체 형태의 역삼투막 제조방법을 개발하고자 예의 노력한 결과, 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합(지지체-프리 계면중합)으로 제조된 선택층을 지지체 위에 부착시킴으로써 지지체 특성에 구애받지 않는 역삼투막을 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [11]
- [12] **발명의 요약**
- [13] 본 발명의 목적은 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합(지지체-프리 계면중합)을 통해 제조된 선택층을 이용한 분리막의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [14] 본 발명의 다른 목적은 계면중합 분리막을 이용한 해수담수화, 수처리방법, 유용물질 농축방법 및 불순물 제거방법을 제공하는 데 있다.
- [15]
- [16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 제1용매에 제1유기단량체가 용해되어 있는 제 1 용액과 제2용매에 제2유기단량체가 용해되어 있는 제 2용액을 접촉시켜 상기 두 용액 사이에 계면을 형성시키는 단계; 상기 형성된 계면에서 상기 제1유기단량체와 제2유기단량체 간의 중합반응을 유도하여 계면선택층을 형성시키는 단계; 및 상기 계면선택층을 지지체에 부착시키는 단계를 포함하는 복합체 분리막의 제조방법을 제공한다.

- [17] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조되고 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합으로 형성된 1-1000nm 두께의 선택층이 지지체에 부착되어 있는 복합체 분리막을 제공한다.
- [18] 본 발명은 또한, 상기 복합체 분리막을 이용한 해수담수화 및 수처리 방법을 제공한다.
- [19] 본 발명은 또한, 상기 복합체 분리막을 이용한 유용물질의 농축방법을 제공한다.
- [20] 본 발명은 또한, 상기 복합체 분리막을 이용한 불순물의 제거방법을 제공한다.
- [21]

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합(지지체-프리 계면중합)과 기존 계면중합을 이용한 분리막의 제조방법을 비교한 것이다.
- [23] 도 2는 지지체-프리 계면중합으로 제조된 선택층 및 이를 이용한 복합체 분리막의 제조방법을 나타낸 것이다.
- [24] 도 3은 지지체-프리 계면중합과 기존 계면중합을 이용한 방법으로 제조된 분리막 선택층의 표면 및 단면 구조를 비교한 것이다.
- [25] 도 4는 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된 선택층을 이용하여 제조될 수 있는 다양한 형태의 복합체 분리막을 나타낸 것이다.

[26]

발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예

- [27]
- [28] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[29]

- [30] 본 발명은 지지체의 특성에 영향을 받지 않는 복합체 형태의 역삼투막 제조방법을 개발하고자 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합(지지체-프리 계면중합)으로 제조된 선택층 및 이를 이용한 복합체 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 두 용액(주로 수용액과 유기용매) 간의 계면에서 두 유기단량체를 자발적으로 반응시켜 고분자 선택층을 제조하고 이를 지지체에 부착시키는 방법에 관한 것이다.

- [31] 본 발명의 일 실시예에서는, 기존 계면중합 방법에 비해 본 발명의 지지체-프리 계면중합 방법은 지지체의 특성에 영향을 받지 않고 합성된 동일한 선택층을 합성·부착하여 복합체 형태의 분리막을 제조할 수 있다. 기존 계면중합 기반의 분리막과는 달리, 지지체와 선택층 간의 계면이 명확하여 구조 및 물성 분석이 용이하다. 또한, 분리막 선택층의 표면 및 단면 구조를 비교해보면, 기존 계면중합 방법에 비해 지지체-프리 계면중합 방법으로 제조된 선택층이 더 얇고

요철도 적어, 수투과 성능과 내오염 특성이 우수할 것으로 예측하였다. 특히 지지체-프리 계면중합으로 형성된 약 17nm 두께의 선택층은 기존 계면중합으로 형성된 약 80~200nm 두께의 선택층보다 얇아서 정밀하고 성능이 우수한 분리막의 제조가 가능하므로 막의 공정 개선을 더욱 증가시킬 수 있다.

- [32] 본 발명의 일 양태로, 지지체 없는 자유계면에서 형성된 선택층을 가지는 복합체 분리막은 다음과 같이 제조하는 것이 바람직하다. 우선, 다공성 지지체를 틀에 고정하고 용기에 넣은 후 지지체가 완전히 잠길 만큼, 제1유기단량체가 용해된 제1용액을 용기에 넣는다. 그 다음, 제1용액이 담긴 용기 위에 제2유기단량체가 용해된 제2용액을 주의 깊게 넣어 두 용액 사이에서 계면이 형성되도록 한다. 이때 형성되는 계면은 지지체의 표면으로부터 떨어져있어, 지지체가 선택층 합성에 영향을 주지 않는다. 여기서, 두 용액에 각각 녹아 있는 유기단량체 간의 반응이 계면에서 일어나도록 하여 선택층을 제조한다. 그 다음, 용기 아래의 밸브를 열어 유기단량체 용액의 수위를 아래로 서서히 낮추가며, 제조된 선택층이 지지체 표면에 안착되도록 한다. 그 다음, 잔여 용액을 제거하고, 세척을 통해 잔류 반응물을 완전히 제거한 후 건조하여 막 제조를 완성한다.
- [33] 상기 계면중합 분리막 제조방법에 사용된 다공성 지지체는 1~1000nm 사이의 공극 크기를 가지는 한외여과막으로, PAN(polyacrylonitrile), PVDF(polyvinylidene fluoride), PSF(polysulfone), PES(polyethersulfone) 등을 포함한다. 필요한 경우 선택층과 지지체간의 계면접착을 강화하기 위하여, 지지체 표면을 산·염기, 플라즈마, UV처리, 유무기 코팅 방식으로 화학적 처리하여 사용한다. 또한, 계면중합시 제1유기단량체를 용해하는 제1용매로는 물 등의 극성 용매를 사용하며, 제2유기단량체를 용해하는 제2용매로는 상기 제1용매와 섞이지 않는 헥산, 톨루엔 등의 유기 용매를 사용할 수 있다. 제1유기단량체는 아민, 하이드록실 또는 시아네이트 말단기를 가지는 분자이며, 제2유기단량체는 제1유기단량체와 자발적으로 중합반응하는 아실 클로라이드 등의 말단기를 가지는 분자를 포함한다.
- [34] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 제1용매에 제1유기단량체가 용해되어 있는 제1용액과 제2용매에 제2유기단량체가 용해되어 있는 제2용액을 접촉시켜 두 용액 사이에 계면을 형성시키는 단계; 상기 형성된 계면에서 상기 제1유기단량체와 제2유기단량체 간의 중합반응을 유도하여 계면선택층을 형성시키는 단계; 및 상기 계면선택층을 지지체에 부착시키는 단계를 포함하는 복합체 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [35] 본 발명에 있어서, 상기 계면선택층의 지지체 부착은 다양한 형태로 가능하다. 예를 들면, (i) 지지체 상면과 선택층 하면이 서로 반대의 전하를 가짐으로써 상기 두 표면 간의 정전기적 인력으로 부착될 수 있으며; (ii) 지지체 상면의 카르복실기(-COOH)(또는, 아민기(-NH₂))와 선택층 하면의 아민기(-NH₂)(또는, 카르복실기(-COOH))의 극성, 이온결합 또는 수소결합으로 부착될 수 있고(예:

PAN 지지체를 NaOH 용액으로 표면개질시켜 이온결합 및 수소결합으로 선택층을 부착); (iii) 지지체 표면을 화학적으로 처리하여 친수성을 높임으로써 물리·화학적으로 안정되게 선택층이 지지체에 부착되도록 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 지지체의 표면처리는 산·염기처리, 화학적 산화, 플라즈마 및 UV처리, 단원자 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 유기물 코팅 등을 통해 이루어질 수 있다.

- [36] 본 발명에 있어서, 선택층과 지지체 간의 접착력을 향상시키는 지지체 표면처리 방법으로는 염산(hydrochloric acid), 황산(sulfuric acid), 질산(nitric acid) 및 과산화수소(hydrogen peroxide), 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 포함하는 산성 용액을 이용한 화학적 산화법, 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 수산화 칼륨(potassium hydroxide), 수산화 암모늄(ammonium hydroxide)을 포함하는 염기성 용액을 이용한 화학적 산화법, 플라즈마 산화법, UV (ultraviolet) 산화법, 단원자층 증착법(ALD), 화학기상증착법(CVD), 구리(copper), 구리 산화물(copper oxide), 아연 산화물(zinc oxide), 티타늄 산화물(titanium oxide), 주석 산화물(tin oxide), 알루미늄 산화물(aluminum oxide) 등을 이용한 무기물 코팅, 폴리하이드록시에틸렌메타크릴레이트(polyhydroxyethylenemethacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리하이드록시메틸렌(polyhydroxymethylene), 폴리아릴아민(polyallylamine), 폴리아미노스티렌(polyaminostyrene), 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine) 등의 유기 및 고분자 코팅을 수행할 수 있다.
- [37] 본 발명에 있어서, 상기 지지체는 폴리설향(polysulfone, PSF), 폴리에테르설향(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone, PEEK), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA), 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole, PBI) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 재료로 제조되는 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 지지체는 다공성으로 약 1nm~1000μm의 공극 크기를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [38] 본 발명에 있어서, 상기 제1용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤 및 클로로포름으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 제1유기단량체는 아민, 하이드록실 또는 시아네이트 말단기를 가지는 분자, m-페닐렌

디아민(m-phenylene diamine: MPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylene diamine: OPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylene diamine: PPD), 피페라진(piperazine), m-자일렌 디아민(m-xylene diamine: MXDA), 에틸렌 디아민(ethylenediamine), 트리메틸렌디아민(trimethylenediamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylenediamine), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), 이소포론디아민(isophorodiamine: IPDA), 트리에탄올아민(triethanolamine), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 메틸 디에탄올아민(methyl diethanolamine), 하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine), 하이드로퀴논(hydroquinone), 레소시놀(resorcinol), 카테콜(catechol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세린(glycerine), 폴리바이닐알코올(polyvinyl alcohol), 4,4'-비페놀(4,4'-biphenol), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(methylene diphenyl diisocyanate), m-페닐렌 디이소시아네이트(m-phenylene diisocyanate), p-페닐렌 디이소시아네이트(p-phenylene diisocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 유기단량체인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [39] 본 발명에 있어서, 상기 제2용매는 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 클로로폼, 테트라하이드로퓨란 및 아이소파라핀으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 제2단량체는 아실 클로라이드 말단기를 가지는 분자, 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 5-이소시아네이토이소프탈로일 클로라이드(5-isocyanato-isophthaloyl chloride), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride), 트리멜리토일 클로라이드(trimellitoyl chloride), 포스포릴 클로라이드(phosphoryl chloride), 글루타알데하이드(glutaraldehyde) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 유기단량체인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [40] 본 발명의 다른 실시예에서는, 기존 계면중합 또는 지지체-프리 계면중합을 이용한 제조방법에 따라서 분리막의 성능이 크게 달라지는 것을 확인하였다. 즉, PAN을 지지체로 사용하여, 기존 계면중합 방법으로 제조된 분리막은 염(NaCl)제거율이 약 96.7%인 반면, 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된 분리막의 염제거율은 약 99.0%로 염제거 성능이 매우 우수하여, 해수담수화용 역삼투 분리막으로의 적용이 가능하다. 또한, 기존 계면중합 방법으로 제조된 분리막의 수투과도는 약 $8.7 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 인데 반해, 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된 분리막의 수투과도는 약 $13.3 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 이어서 투과유량 측면에서도 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, 동일한 중합조성과 지지체를 사용하였음에도 염제거율 및 수투과도 모두에서 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된

분리막이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 상기 지지체-프리 계면중합 방법은 해수담수화 및 수처리 분야의 역삼투막, 나노필트레이션, 정삼투, 압력지연삼투용 분리막 제조에 활용할 수 있다(도 4). 예를 들어, 본 발명의 방법으로 제조된 분리막은 멸균/무균 시스템, 식수(배수)의 정화 시스템, 해수의 탈염 시스템, 식품 및 화학물의 유효 성분 농축 시스템 등에 활용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[41] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 계면중합기반의 복합체 분리막을 이용한 해수담수화, 수처리 방법, 유용물질 농축방법 및 불순물 제거방법에 관한 것이다. 상기 불순물의 제거방법은 역삼투, 나노필트레이션, 정삼투 또는 압력지연삼투 공정일 수 있다.

[42]

[43] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[44]

[45] 실시예 1: 지지체 없는 자유계면에서(지지체-프리 계면중합으로) 형성된 선택층을 가지는 복합체 분리막 제조

[46] 재료

[47] 1. 다공성 지지체: 약 20nm 공극 크기를 가지는 PAN(polyacrylonitrile) 지지체를 NaOH 수용액 상에서 가수 분해하여 표면을 개질시켰다.

[48] 2. 계면중합 유기단량체 및 용매: 제1유기단량체로 MPD (m-phenylenediamine)를 사용하였고, 이를 제1용매인 물에 용해하였다. 제2유기단량체로는 TMC (trimesoyl chloride)를 사용하였고, 이를 제2용매인 헥산(n-hexane)에 용해하였다.

[49]

[50] 제조방법

[51] 1. 선정된 다공성 PAN 지지체를 밸브가 있는 용기에 고정하였다.

[52] 2. 용기에 고정된 PAN 지지체 위에 제1용액(MPD 수용액)을 부어 지지체가 완전히 잠기게 하였다.

[53] 3. 제1용액과 섞이지 않는 유기용매로 제조된 제2용액(TMC 용액)을 부어 계면을 형성하고, 두 유기단량체(MPD와 TMC) 간의 중합반응을 유도하여 선택층을 제조하였다.

[54] 4. 밸브를 열어 반응에 사용된 용액을 제거함과 동시에, 계면의 수위를 천천히 낮춰 중합된 선택층이 손상되지 않도록 지지체 상부에 안착시킨다.

[55] 5. 선택층의 부착을 확인한 후 잔여 단량체를 헥산으로 세척하여 제거한 후, 중합을 완료하였다.

[56] 6. 제조된 분리막을 50°C 오븐에서 30분간 건조하여, 분리막의 제조를

완성하였다.

[57]

[58] 복합체 분리막 선택층의 표면 요철 및 두께의 특징 관찰

[59] 상기 제조된 분리막의 선택층의 형태는 S-4800 전계 방출 주사형

전자현미경(field emission scanning EM(Hitachi High-technologies CO., Japan))을 사용하여 관찰하였다.

[60]

그 결과, 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 기존 계면중합 방법에 비해 본 발명의 지지체-프리 계면중합법은 지지체가 없는 계면에서 선택층의 중합이 일어나기 때문에, 지지체의 구조적 특징에 영향을 받지 않는 선택층을 합성·부착하여 복합체 분리막을 제조할 수 있었다. 한편, 본 발명에 의해 제조된 분리막의 경우, 기존 계면중합기반의 분리막과는 달리 지지체와 선택층간의 계면이 명확하였다. 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 분리막 선택층의 표면 및 단면 구조를 비교해보면, 기존 계면중합 방법에 비해 지지체-프리 계면중합 방법으로 제조된 선택층이 더 얇아 수투과 성능이 우수하고, 표면 요철도 적어 내오염 특성이 우수할 것으로 예측하였다. 특히, 지지체-프리 계면중합으로 형성된 약 17nm 두께의 선택층을 가지는 분리막은 기존 계면중합으로 형성된 약 80~200nm 두께의 선택층보다 얇아서 정밀한 형태로 분리막의 제조가 가능하므로 막의 공정 개선을 더욱 증가시킬 수 있다.

[61]

[62] 실시예 2: 제조된 분리막의 성능 검증

[63] PAN을 지지체로 사용하여 실시예 1의 방법으로 제조된 복합체 분리막의 성능을 검증하기 위해서 NaCl 2000ppm 수용액을 고압(15.5 bar) 조건에서 하기 (1) 또는 (2)의 분리막에 투과시켜 수투과도 및 염제거율로 분리막의 성능을 비교하였다.

[64]

(1) 기존 계면중합 기반 분리막(미국특허 제4,277,344호; 미국특허 제5,614,099호에 게시된 방법으로 제조됨)

[65]

(2) 지지체-프리 계면중합 기반 분리막(본 발명의 지지체-프리 계면중합 방법으로 제조됨)

[66]

그 결과, 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 2가지 제조방법에 따라서 분리막의 성능이 크게 달라지는 것을 확인하였다. 즉, 기존 계면중합 방법으로 제조된 분리막은 염(NaCl)제거율이 약 96.7%인 반면, 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된 분리막은 약 99.0%로 매우 우수하여 역삼투 분리막으로 응용이 가능하다. 또한, 수투과도의 경우 기존 계면중합방법으로 제조된 분리막은 약 8.7Lm⁻²h⁻¹인데 반해, 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된 분리막은 약 13.3Lm⁻²h⁻¹로 높은 수투과 성능을 보임을 확인할 수 있었다. 즉, 동일한 지지체와 용액조성을 사용하였음에도 염제거율 및 수투과도 모두에서 지지체-프리 계면중합의 방법으로 제조된 분리막이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[67]

표 1은 기존 계면중합 기반 분리막과 지지체-프리 계면중합 기반 분리막의

수투과도 및 염제거율 성능을 비교한 것이다.

[68]

[69] [표1]

	기존 계면중합 기반 분리막	지지체-프리 계면중합 기반 분리막
수투과도($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	8.7 ± 1.0	13.3 ± 0.8
염(NaCl)제거율(%)	96.7 ± 1.4	99.0 ± 0.3

[70]

산업상 이용가능성

[71] 본 발명에 따른 지지체 없는 계면중합(지지체-프리 계면중합)을 통한 선택층을 가지는 복합체 분리막의 제조방법으로 기존의 폴리설폰 지지체 이외의 다양한 지지체를 사용하여 고성능의 역삼투막을 제조할 수 있으며, 지지체 다양화를 통해 폴리설폰의 낮은 내화학성으로 인해 제한된 역삼투막의 응용 범위를 확장시킬 수 있다.

[72]

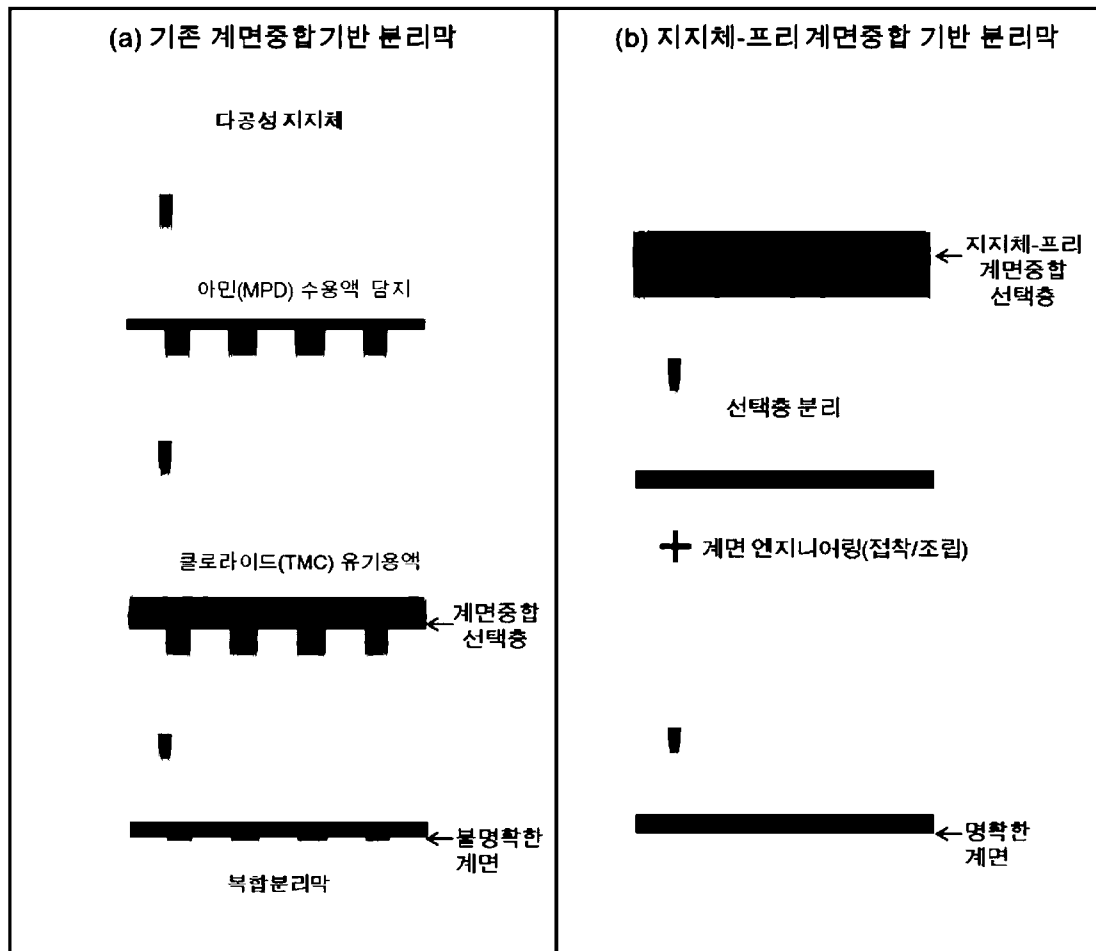
[73] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

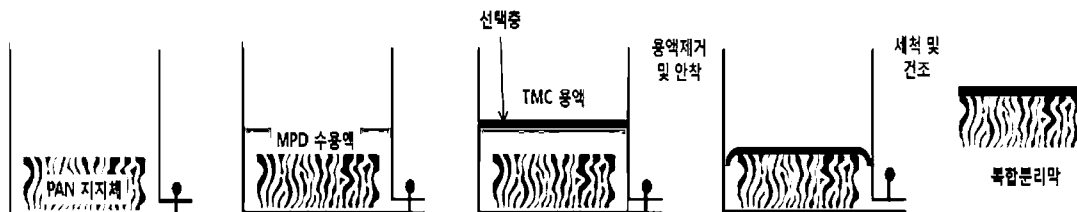
- [청구항 1] 다음 단계를 포함하는 복합체 분리막의 제조방법:
 (a) 제1용매에 제1유기단량체가 용해되어 있는 제1용액과 제2용매에 제2유기단량체가 용해되어 있는 제2용액을 접촉하여 상기 두 용액 사이에 계면을 형성시키는 단계;
 (b) 상기 형성된 계면에서 상기 제1유기단량체와 제2유기단량체 간의 중합반응을 유도하여 계면선택층을 형성시키는 단계; 및
 (c) 상기 계면선택층을 지지체에 부착시키는 단계.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 지지체는 폴리설향(polysulfone, PSF), 폴리에테르설향(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone, PEEK), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리카보네이트(polycarbonate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA), 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole, PBI) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 재료로 제조되는 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 지지체는 다공성으로 1nm~1000μm의 공극 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤 및 클로로포름으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1단량체는 m-페닐렌 디아민(m-phenylene diamine: MPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylene diamine: OPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylene diamine: PPD), 피페라진(piperazine), m-자일렌 디아민(m-xylene diamine: MXDA), 에틸렌 디아민(ethylenediamine), 트리메틸렌디아민(trimethylenediamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylenediamine), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), 이소포론디아민(isophoroediamine: IPDA), 트리에탄올아민(triethanolamine), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 메틸 디에탄올아민(methyl diethanolamine),

- 하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine), 하이드로퀴논(hydroquinone), 레소시놀(resorcinol), 카테콜(catechol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세린(glycerine), 폴리바이닐알코올(polyvinyl alcohol), 4,4'-비페놀(4,4'-biphenol), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(methylene diphenyl diisocyanate), m-페닐렌 디이소시아네이트(m-phenylene diisocyanate), p-페닐렌 디이소시아네이트(p-phenylene diisocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 유기단량체인 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제2용매는 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 클로로폼, 테트라하이드로퓨란 및 아이소파라핀으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제2유기단량체는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride), 5-이소시아네이트이소프탈로일 클로라이드(5-isocyanato-isophthaloyl chloride), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride), 트리멜리토일 클로라이드(trimellitoyl chloride), 포스포릴 클로라이드(phosphoryl chloride) 및 글루타알데하이드(glutaraldehyde)로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 단량체인 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 (c) 단계는 산성 또는 염기성 용액을 이용한 화학적 산화법, 플라즈마 산화법, UV 산화법, 단원자층 증착법(ALD), 화학기상증착법(CVD) 및 무기물 또는 유기물 코팅법으로 구성된 군에서 선택된 공정에 의하여 지지체의 표면을 처리함으로써 수행하는 것을 특징으로 하는 복합체 분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되고 지지체 없는 자유계면에서의 계면중합으로 형성된 1~1000nm 두께의 선택층이 지지체에 부착되어 있는 복합체 분리막.
- [청구항 10] 제8항의 복합체 분리막을 이용한 해수담수화 및 수처리 방법.
- [청구항 11] 제8항의 복합체 분리막을 이용한 유용물질의 농축방법.
- [청구항 12] 제8항의 복합체 분리막을 이용한 불순물의 제거방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 불순물의 제거방법은 역삼투, 나노필트레이션, 정삼투 또는 압력지연삼투 공정인 것을 특징으로 하는 제거방법.

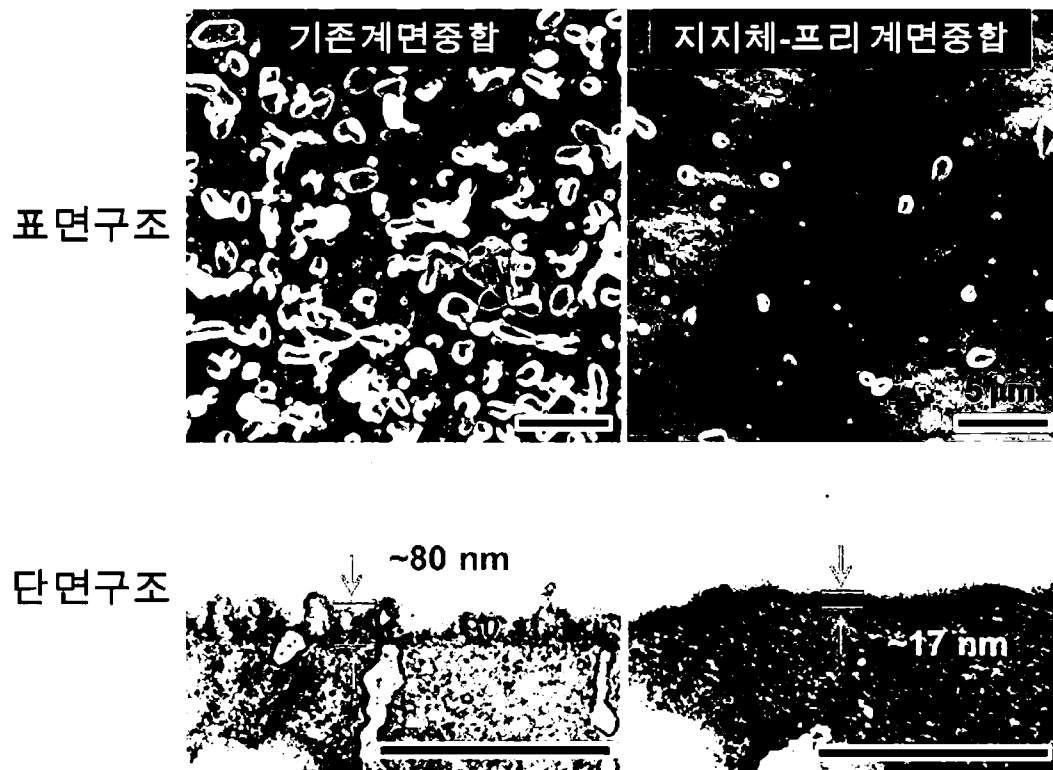
[도1]



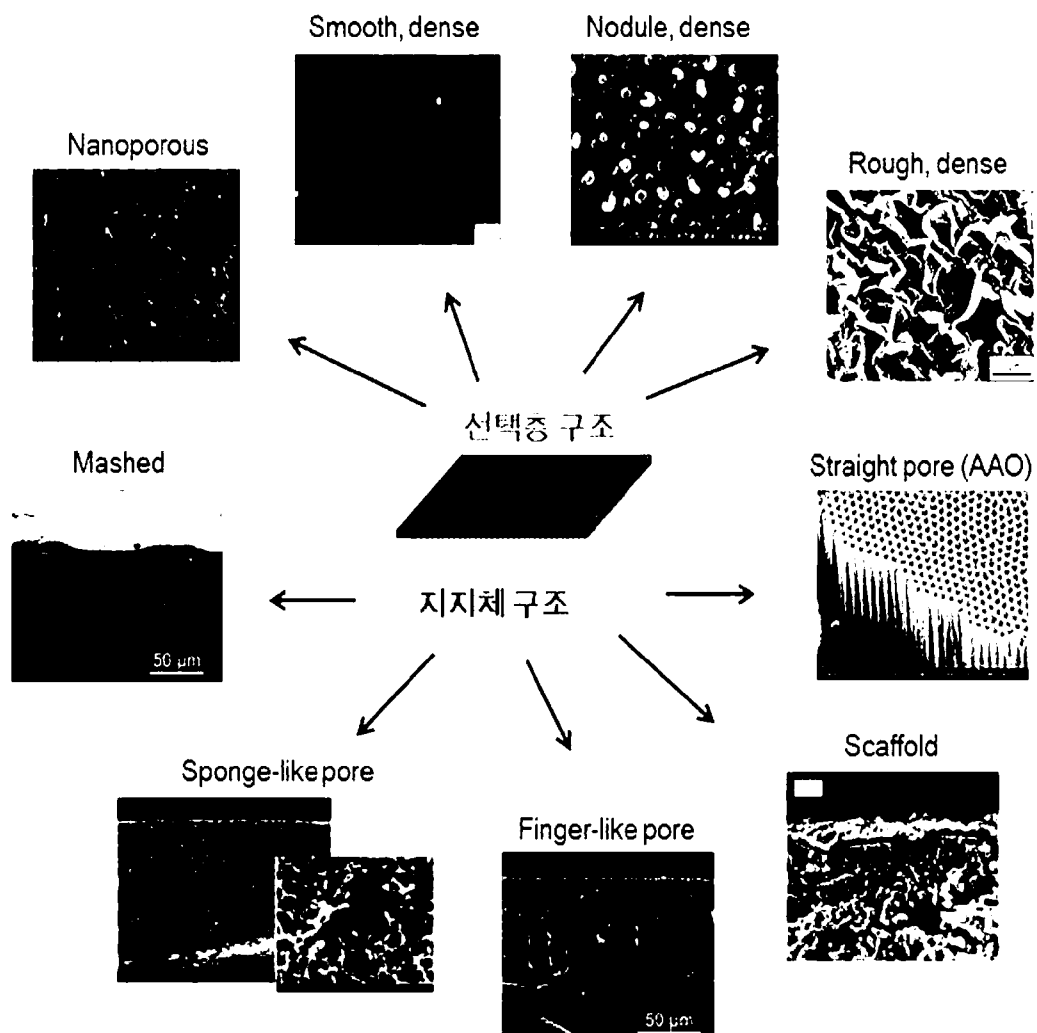
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 61/02(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 67/00; B01D 69/10; B01D 69/12; B01D 71/00; B01D 61/00; B01D 71/02; B01D 61/02; C02F 1/44

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: composite separation membrane, support, organic monomer, solvent, interface selective layer, interfacial polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PARK, Jong Won et al., Academic thesis, The Membrane Society of Korea Autumn Meeting, pages 87-89, 31 October 1997 See pages 88-89.	1-13
Y	KR 10-2014-0114109 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 September 2014 See abstract; paragraph [0042]; and claims 1-2.	1-13
Y	KR 10-2011-0056672 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 31 May 2011 See abstract; and claim 2.	2
Y	KR 10-2013-0098031 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 04 September 2013 See abstract; and claim 23.	8
A	KR 10-1998-0068279 A (CHEIL SYNTHETICS INC.) 15 October 1998 See abstract; and claims 1-5.	1-13



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

28 JULY 2016 (28.07.2016)

Date of mailing of the international search report

29 JULY 2016 (29.07.2016)

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/KR2016/004134

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0114109 A	26/09/2014	KR 10-1511374 B1	10/04/2015
KR 10-2011-0056672 A	31/05/2011	KR 10-1103384 B1	06/01/2012
KR 10-2013-0098031 A	04/09/2013	KR 10-1417988 B1	07/08/2014
KR 10-1998-0068279 A	15/10/1998	KR 10-0211338 B1	02/08/1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 61/02(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 67/00; B01D 69/10; B01D 69/12; B01D 71/00; B01D 61/00; B01D 71/02; B01D 61/02; C02F 1/44

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: 복합체 분리막, 지지체, 유기단량체, 용매, 계면선택층, 계면중합

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	박종원 등, 학술논문자료, 한국막학회 주계종회 및 학술발표회, 페이지 87-89, 1997.10.31 페이지 88-89 참조.	1-13
Y	KR 10-2014-0114109 A (한국과학기술연구원) 2014.09.26 요약; 단락 [0042]; 및 청구항 1-2 참조.	1-13
Y	KR 10-2011-0056672 A (한국화학연구원) 2011.05.31 요약; 및 청구항 2 참조.	2
Y	KR 10-2013-0098031 A (한국전기연구원) 2013.09.04 요약; 및 청구항 23 참조.	8
A	KR 10-1998-0068279 A (제일합섬 주식회사) 1998.10.15 요약; 및 청구항 1-5 참조.	1-13

☐ 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

2016년 07월 28일 (28.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 29일 (29.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

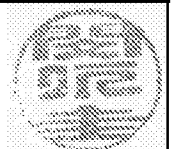
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0114109 A	2014/09/26	KR 10-1511374 B1	2015/04/10
KR 10-2011-0056672 A	2011/05/31	KR 10-1103384 B1	2012/01/06
KR 10-2013-0098031 A	2013/09/04	KR 10-1417988 B1	2014/08/07
KR 10-1998-0068279 A	1998/10/15	KR 10-0211338 B1	1999/08/02