

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 9월 18일 (18.09.2014)



(10) 국제공개번호  
**WO 2014/142381 A1**

- (51) 국제특허분류:  
*B01D 69/02* (2006.01) *B01D 69/06* (2006.01)  
*B01D 71/64* (2006.01) *D04H 1/728* (2012.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/002643
- (22) 국제출원일: 2013년 3월 29일 (29.03.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2013-0026385 2013년 3월 12일 (12.03.2013) KR
- (71) 출원인: 계명대학교 산학협력단 (INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY) [KR/KR]; 704-701 대구시 달서구 달구벌대로 1095, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 변홍식 (BYUN, Hong Sik); 706-791 대구시 수성구 지산동 지산우방아파트 105동 103호, Daegu (KR). 장원기 (JANG, Won Gi); 702-260 대구시 북구 태전동 254-7번지 태원빌라 B동 104호, Daegu (KR).
- (74) 대리인: 특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이안 빌딩 12-13층, 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, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

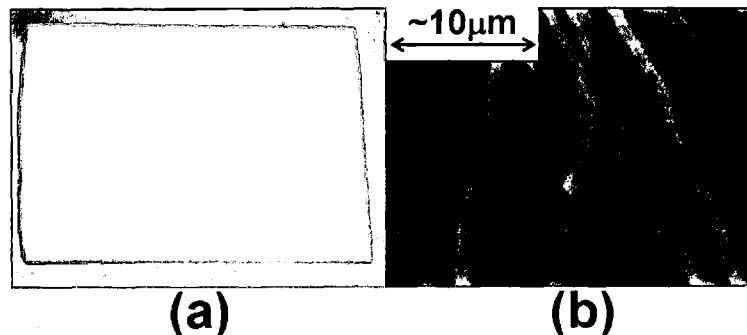
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLLUTION-PROOF NANOFIBER SEPARATION FILM AND POLLUTION-PROOF NANOFIBER SEPARATION FILM MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 내오염성 나노섬유 분리막



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a pollution-proof nanofiber separation film and a pollution-proof nanofiber separation film manufactured thereby. The method for manufacturing a pollution-proof nanofiber separation film comprises the steps of: arranging a spinning solution including polyamideimide, glycol, dimethyl acetamide, and tetrahydrofuran; electrospinning the spinning solution to form a nanofiber web; and heating the nanofiber web.

(57) 요약서: 본 발명은 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 내오염성 나노섬유 분리막에 관한 것이다. 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법은 폴리아미드이미드, 글리콜, 디메틸아세트아마이드 및 테트라하이드로퓨란을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

WO 2014/142381 A1

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

내오염성 나노섬유 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 내오염성 나노섬유  
분리막

5

## 【기술분야】

본 발명은 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된  
내오염성 나노섬유 분리막에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 폴리아미드이미드를  
포함하는 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 제조하고, 이를 열처리하여  
10 기계적 강도가 우수하면서 내오염성 및 수투과 특성이 우수한 내오염성 나노섬유  
분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 내오염성 나노섬유 분리막에 관한 것이다.

## 【배경기술】

분리막을 이용한 공정은 대부분의 분리공정에서 필연적으로 수반하게 되는  
15 상변화 또는 온도 및 압력 변화를 수반하지 않는 에너지 절약형 공정으로 다양한  
분리장치와의 조합 및 분리막 소재 개발로 최근 해수담수화, 식품가공, 각종  
폐수처리, 초순수 제조, 혈액 투석 및 여과, 혈장 분리 등 여러 분야에  
활용됨으로써 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 분리막을 이용하여 콜로이드, 세균,  
오일, 단백질, 염, 바이러스 등 기타 여러 물에 분산된 용질 또는 물에 용해된  
20 염을 제거할 수 있다.

상기 분리막은 기공 크기 및 응용 목적에 따라 분류할 수 있으며,  
정밀여과막 (Microfiltration membrane), 한외여과막(Ultrafiltration membrane),  
나노여과막(Nanofiltration membrane), 역삼투압막(Reverse Osmosis membrane),  
투과증발막(Pervaporation membrane) 및 기체투과막(Gas separation membrane)  
25 등이 있으며, 수처리 또는 액체용 분리막 공정에 주로 사용되는 분리막은  
정밀여과막, 한외여과막 및 역삼투압막이 있다. 우수한 성능을 나타내는 액체용  
분리막을 특징짓는 중요한 요소에는 우수한 투과유량, 고선택성 및 내오염성이  
포함된다.

한편, 폴리아미드이미드(Polyamide-imide)는 분자구조 내에 아마이드(amide)  
30 그룹과 이미드(imide) 그룹을 동시에 가지고 있어 기계적 강도가 우수하며, 높은  
유리전이 온도를 가지고 있어 내열성이 우수한 특성을 가지고 있는 고성능  
고분자로 최근 주목받고 있다. 그러나 유기용매에 대해 내화학성이 부족하고,  
대표적인 소수성 소재로서, 분리막 공정에 있어 높은 압력이 요구되며, 낮은

수투과도가 예상된다. 또한, 유기물에 대한 막오염 현상에 취약한 문제가 있었다.

한편, 수처리 분야에서 나노섬유(nanofiber) 분리막을 사용하는 기술이 최근 주목받고 있다. 상기 나노섬유는 섬유 원료 방사액(용액 또는 용융체)을 하전상태에서 방사하여 미세 직경의 섬유를 제조하는 기술인 전기방사(electrospinning)법으로 제조할 수 있으며, 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

통상적인 전기방사법은 전극의 한 극은 방사노즐부에, 다른 한 극은 콜렉터에 위치한 서로 반대 극성을 가지는 두 전극 사이에서, 하전된 고분자 방사액(용액 또는 용융체)을 방사노즐부를 거쳐 공기중으로 토출하고, 이어서 공기 중에서 하전 필라멘트의 연신 및 또 다른 필라멘트 분기를 거쳐 극세섬유를 제조하는 방법이다. 즉, 하전된 토출 필라멘트는 노즐과 집속장치(collector) 사이에 형성된 전기장 내에서 상호 반발등 전기적 영향으로 심한 요동을 거치면서 극세화된다.

전기방사에 의해 제조되는 나노섬유는 기존의 섬유에서는 얻을 수 없는 다양한 물성을 가지게 되며, 이러한 나노섬유로 구성된 웹은 다공성을 갖는 분리막형 소재로서 다양한 분야에 응용될 수 있으나, 전술한 나노섬유만으로는 적절한 강도를 유지하기 어렵고 취급성 등의 관점에서도 해결되어야 할 문제가 다수 존재하였다.

이에 본 발명자는 연구를 거듭하여 폴리아미드이미드를 포함하는 용액을 전기방사하여 나노섬유를 제조하고, 이를 열처리하여 기계적 강도가 우수하면서 내오염성 및 수투과 특성이 우수한 나노섬유 분리막을 제조하여 본 발명을 완성하였다.

## 【발명의 상세한 설명】

### 【기술적 과제】

본 발명의 목적은 내화학적 및 내오염성이 우수한 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 수투과 특성이 우수한 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 기계적 물성이 우수한 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 생산 단가를 절감할 수 있는 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 의해 제조된 내오염성 나노섬유 분리막을 제공하는 것이다.

### 【기술적 해결방법】

5           본 발명의 하나의 관점은 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 관한 것이다. 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법은 폴리아미드이미드, 글리콜, 디메틸아세트아마이드 및 테트라하이드로퓨란을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

10           상기 방사용액은 폴리아미드이미드 100 중량부, 글리콜 5~30 중량부, 디메틸아세트아마이드 220~250 중량부 및 테트라하이드로퓨란 140~180 중량부로 포함하는 것을 특징으로 한다.

          상기 폴리아미드이미드의 중량평균 분자량(Mw)은 100,000 내지 500,000 g/mol인 것을 특징으로 한다.

15           상기 전기방사는 방사전압 10~20kV, 방사거리 7~10cm 및 방사속도 0.5~1.5ml/hr의 조건으로 실시하는 것을 특징으로 한다.

          상기 열처리 단계는 복수의 나노섬유웹을 적층하여 100~300°C에서 열처리하는 것을 특징으로 한다.

          본 발명의 다른 관점은 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 의해  
20   제조된 내오염성 나노섬유 분리막에 관한 것이다. 상기 내오염성 나노섬유 분리막은 폴리아미드이미드, 글리콜 및 디메틸아세트아마이드를 포함하고, 복수의 기공이 형성되며, 상기 기공의 크기는 0.01 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 45% 내지 75%인 것을 특징으로 한다.

          한 구체예에서 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각은 30도 내지  
25   50도인 것을 특징으로 한다.

### 【유리한 효과】

          본 발명에 따른 내오염성 나노섬유 분리막은 유기용매에 대한 내화학성이 우수하고 여과막 표면이 친수성으로 개질되어 내오염성이 우수하며, 제조공정이  
30   간단하여 생산 단가를 절감할 수 있고, 낮은 압력에서 수투과 특성이 우수하고, 기계적 물성이 우수하여 수처리용 분리막 용도, 특히 정밀여과용 분리막 용도로 적합할 수 있다.

### 【도면의 간단한 설명】

도 1(a)는 본 발명의 한 구체예에 따른 내오염성 나노섬유 분리막의 실물 사진이며, 도 1(b)는 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 전자현미경 사진이다.

도 2(a) 및 도 2(b)는 본 발명의 한 구체예에 따른 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각을 측정한 사진이고, 도 2(c)는 본 발명에 대한 비교예에 따른 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각을 측정한 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예(b) 및 본 발명에 대한 비교예(a)의 인장강도를 나타낸 그래프이다.

### 10 【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 명세서에 기재된 "나노"라는 용어는 나노 스케일을 의미하며, 마이크로 단위를 포함할 수도 있다. 본 발명에서 방사용액에서 전기방사를 통해 복수 개의 나노섬유가 방사되어 구조물을 형성한 것을 "나노섬유웹"으로 정의하며, 상기 나노섬유 분리막을 구성하는 나노섬유웹 사이의 빈 공간을 "기공"으로 정의한다. 또한, 본 발명의 내오염성 나노섬유 분리막의 기공크기, 두께 및 기공도는 상기 나노섬유웹이 적층되어 열처리된 이후의 기공크기, 두께 및 기공도로 정의한다.

본 발명의 하나의 관점은 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서, 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법은 (a) 방사용액 준비단계; (b) 나노섬유웹 형성단계; 및 (c) 열처리 단계;를 포함한다.

한 구체예에서 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법은 폴리아미드이미드, 글리콜, 디메틸아세트아마이드 및 테트라하이드로퓨란을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;를 포함한다.

이하, 본 발명에 따른 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

#### (a) 방사용액 준비단계

상기 단계는 폴리아미드이미드, 글리콜, 디메틸아세트아마이드 및 테트라하이드로퓨란을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계이다.

한 구체예에서 상기 방사용액은 폴리아미드이미드 100 중량부, 글리콜 5~30 중량부, 디메틸아세트아마이드 220~250 중량부 및 테트라하이드로퓨란 140~180 중량부를 혼합하여 방사용액을 제조할 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기

방사용액의 점도가 상기 내오염성 나노섬유 분리막을 형성하기 적합할 수 있다.

상기 폴리아미드이미드(Polyamideimide, PAI)는 분자 내에 아미드결합 및 이미드결합을 함께 포함하여 높은 유리전이온도를 가지고 있으며, 본 발명에서 우수한 기계적 강도 및 내열성을 제공하기 위해 포함된다.

한 구체예에서, 상기 폴리아미드이미드의 중량평균 분자량(Mw)은 100,000 내지 500,000 g/mol일 수 있다. 상기 조건의 폴리아미드이미드를 사용시 상기 방사용액의 점도가 적절하게 제조되어 상기 방사용액을 전기방사시 용이하게 나노섬유웹을 형성할 수 있다.

상기 글리콜은 친수성이 우수하며, 본 발명의 열처리 단계에서 상기 폴리아미드이미드와 가교반응하여 가교결합을 형성하며, 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 표면을 친수성으로 개질하여 친수화도를 향상시키고, 내화학적 및 낮은 압력에서 수투과도를 향상시키기 위한 목적으로 포함된다.

상기 글리콜로는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 프로필렌글리콜(propylene glycol), 1,3-부탄디올(1,3-butane diol), 1,4-부탄디올(1,4-butane diol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexane diol), 3-메틸-1,5-펜탄디올(3-methyl-1,5-pentanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane) 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 디에틸렌글리콜 또는 트리에틸렌글리콜을 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 디에틸렌글리콜이 사용될 수 있다.

상기 글리콜은 상기 폴리아미드이미드 100 중량부에 대하여 5~30 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 5~25 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 10~20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 친수성 개질을 용이하게 하고 액적(液滴)의 표면 접촉각의 크기가 줄어들어 내오염성을 향상시키며, 내화학적 및 낮은 압력에서 수투과도를 향상시킬 수 있다.

상기 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMAc)는 상기 방사용액에서 상기 폴리아미드이미드 및 글리콜을 용해시키는 용매역할을 할 수 있다.

상기 디메틸아세트아마이드는 상기 폴리아미드이미드 100 중량부에 대하여 220~250 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 230~245 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 235~245 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 폴리아미드이미드 및 디에틸렌글리콜을 용이하게 용해시키며, 상기 방사용액의 점도를 상기 내오염성 나노섬유 분리막을 용이하게 형성할 수 있다.

상기 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)은 본 발명에서 상기

폴리아미드이미드 및 상기 글리콜을 용해시키는 용매역할과 함께, 상기 방사용액의 전기방사시 신속하게 상기 나노섬유웹을 형성시키는 목적으로 포함된다.

한 구체예에서 상기 테트라하이드로퓨란은 상기 폴리아미드이미드 100 중량부에 대하여 140~180 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 150~175 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 155~170 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 폴리아미드이미드 및 글리콜을 용이하게 용해시키며, 상기 방사용액의 전기방사하여 신속하게 상기 나노섬유웹을 형성시킬 수 있다.

#### (b) 나노섬유웹 형성단계

상기 단계는 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계이다.

상기 전기방사는 집전체(collector)를 접지된 전도성 기판 상에 위치시키고 상기 접지된 전도성 기판을 음극으로 사용하고, 시간당 토출량이 조절되는 펌프가 부착된 방사노즐을 양극으로 사용하여 실시할 수 있다.

한 구체예에서 상기 전기방사는 방사전압 10~20kV, 방사거리 7~10cm 및 방사속도 0.5~1.5ml/hr의 조건으로 실시할 수 있다. 상기 조건에서 전기 방사시 형성되는 상기 나노섬유웹의 기공도 및 기공의 크기가 적절하게 형성되어 기계적 강도가 우수하며 낮은 압력에서 수투과도를 향상시킬 수 있다.

한 구체예에서 상기 전기방사는 35%~50%의 상대습도에서 실시할 수 있다. 상기 조건에서 상기 나노섬유웹을 용이하게 형성할 수 있다.

#### (c) 열처리 단계

상기 단계는 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계이다. 상기 나노섬유웹은 우수한 기계적 강도 및 수투과도를 달성하기 위하여 서로 적층하여 상기 나노섬유웹의 두께, 기공도 및 기공의 크기를 조절할 수 있다.

한 구체예에서 상기 나노섬유웹을 2~10층으로 적층할 수 있다. 상기 범위로 나노섬유 웹을 적층시 기계적 강도 및 수투과도가 우수한 내오염성 나노섬유 분리막이 제조될 수 있다.

상기 열처리는 상기 적층된 나노섬유웹을 100~300°C에서 가열하여 이루어질 수 있다. 상기 열처리를 통하여 내오염성 나노섬유 분리막의 기계적 강도를 크게 강화시킬 수 있다.

한 구체예에서 상기 형성된 나노섬유웹을 2~10층 적층하여 100~300°C에서, 15~30시간 동안 열처리를 실시할 수 있다. 상기 조건에서 열처리시 상기 폴리아미드이미드 및 글리콜의 가교가 진행되어 기계적 강도 및 수투과도가 우수한

내오염성 나노섬유 분리막이 제조될 수 있다.

본 발명의 다른 관점은 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 제조방법에 의해 제조된 내오염성 나노섬유 분리막에 관한 것이다.

5       상기 내오염성 나노섬유 분리막은 폴리아미드이미드, 글리콜 및 디메틸아세트아마이드를 포함하고, 복수 개의 기공이 형성될 수 있다.

상기 글리콜로는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 프로필렌글리콜(propylene glycol), 1,3-부탄디올(1,3-butane diol), 1,4-부탄디올(1,4-butane diol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol),  
10   트리에틸렌글리콜(triethylene glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexane diol), 3-메틸-1,5-펜탄디올(3-methyl-1,5-pentanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane) 중에서 1종 이상 포함될 수 있다.

도 1(a)는 본 발명의 한 구체예에 따른 내오염성 나노섬유 분리막의 실물 사진이며, 도 1(b)는 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 전자현미경 사진이다. 도  
15   1(b)를 참조하면, 상기 내오염성 나노섬유 분리막을 구성하는 나노섬유의 평균 직경은 300~1000nm 일 수 있다. 바람직하게는 350~950nm 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 450~900nm 일 수 있다. 상기 범위의 직경에서 우수한 내화학적 및 기계적 강도를 가질 수 있어 본 발명의 목적을 용이하게 달성할 수 있다.

한 구체예에서 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 두께는 50~90 $\mu\text{m}$  일 수 있다.  
20   바람직하게는 60~85 $\mu\text{m}$  일 수 있다. 더욱 바람직하게는 65~80 $\mu\text{m}$  일 수 있다. 상기 범위의 두께에서 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 구조적 안정성 및 수투과도가 우수할 수 있다.

상기 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각은 30도 내지 50도 일 수 있다. 바람직하게는 30도 내지 45도 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 30도 내지 40도 일  
25   수 있다. 상기 범위에서 본 발명의 내오염성 나노섬유 분리막의 내오염 특성 및 수투과도가 우수할 수 있다.

상기 내오염성 나노섬유 분리막에 형성된 복수 개의 기공의 크기는 0.01 내지 1.0 $\mu\text{m}$  일 수 있다. 바람직하게는 0.05 내지 0.8 $\mu\text{m}$  일 수 있다. 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.7 $\mu\text{m}$  일 수 있다. 0.01 $\mu\text{m}$  미만의 기공이 형성시  
30   수투과도가 저하될 수 있으며, 1.0 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 기공이 형성시 본 발명의 기계적 강도가 저하될 수 있다.

또한, 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 기공도는 45% 내지 75%일 수 있다. 바람직하게는 50% 내지 70% 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 55% 내지 65% 일 수

있다. 상기 기공도가 45% 미만시 수투과도가 저하되며, 70%를 초과시 구조적 안정성 및 기계적 강도가 저하될 수 있다.

상기 내오염성 나노섬유 분리막은 낮은압력에서 수투과 특성이 우수하며, 기계적 물성이 우수할 수 있다. 예를 들면, 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 인장강도는 20~25 MPa일 수 있다. 따라서 상기 내오염성 나노섬유 분리막은 수처리용 분리막 용도, 특히 정밀여과용 분리막 용도로 적합할 수 있다.

### 【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되지는 않는다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

## 실시예

### 실시예 1~2

하기 표 1의 성분 및 함량으로 방사용액을 준비하고 전기방사하여 나노섬유 웹을 형성하였다. 이때 전압 17kV, 방사속도 0.7ml/hr 및 방사거리(tip to collector distance, TCD)가 10cm 이며, 방사환경으로는 상대습도 35~50%로 유지하면서 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하였다.

상기 나노섬유웹을 8겹으로 적층하여 유리판 사이에 넣고 270°C의 온도로 상압에서, 24 시간동안 dry oven을 이용하여 열처리를 진행하였다. 열처리 진행 후 메탄올과 distilled water를 이용하여 표면에 잔류하고 있는 불순물을 완전히 제거하여 내오염성 나노섬유 분리막을 제조하였다.

### 비교예 1

하기 표 1의 성분 및 함량대로 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 나노섬유 분리막을 제조하였다.

### 비교예 2

적층 및 열처리를 실시하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유 분리막을 제조하였다.

### 비교예 3

열처리를 실시하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내오염성 나노섬유 분리막을 제조하였다.

【표 1】

| 성분/함량<br>단위(중량부) | 실시에 |     | 비교예 |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                  | 1   | 2   | 1   | 2   | 3   |
| 폴리아미드이미드         | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 글리콜(디에틸렌글리콜)     | 20  | 10  | -   | 20  | 10  |
| 디메틸아세트아마이드       | 235 | 240 | 250 | 235 | 240 |
| 테트라하이드로퓨란        | 155 | 160 | 165 | 155 | 160 |

### 시험예

5 (1) 두께: Mitutoyo 사의 Thickness gauge를 이용하여 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

(2) 기공크기: Porous materials 사의 Capillary flow porometer를 이용하여 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

10 (3) 기공도: 제조된 막을 100°C, 상압에서 24시간 동안 건조시킨 후 5cm x 5cm 크기로 각각 잘라 부피와 무게를 측정하고, n-butanol에 3시간 동안 함침시켜 꺼낸 후 무게를 측정하였다. 측정된 값을 하기 식 1에 대입하여 기공도(Porosity)를 계산하여 하기 표 2에 기재하였다.

[식 1]

$$Porosity(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho V_{dry}}$$

15 Jig를 사용하여 100N의 load cell로 5mm/min의 속도를 적용하여 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

(5) 수투과도: 실시에 1~2 및 비교예 1~3의 분리막에 대해 상온의 순수물 상압(ambient pressure)에서 dead-end 방식으로 상기 분리막의 한 측면으로 공급하여 투과된 물의 양을 측정한 뒤, 단위시간, 단위막면적, 단위압력당 투과량으로 환산하여 하기 표 2에 기재하였다.

(6) 표면 접촉각: 제조된 막을 0.1 기압 하에서 48시간 초순수로 여과시킨 후 상온 건조하여 표면 접촉각 측정기((주)에스이오, Phoenix 300 plus)를

사용하여 접촉각을 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.

【표 2】

| 평가항목  | 두께<br>( $\mu\text{m}$ ) | 인장강도<br>(MPa) | 기공크기<br>( $\mu\text{m}$ ) | 기공도<br>(%) | 수투과도<br>( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) | 표면접촉각<br>( $^\circ$ ) |
|-------|-------------------------|---------------|---------------------------|------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
| 실시예 1 | 68                      | 25.0          | 0.37                      | $50 \pm 6$ | 440                                               | $38 \pm 4$            |
| 실시예 2 | 65                      | 23.5          | 0.62                      | $52 \pm 4$ | 480                                               | $42 \pm 4$            |
| 비교예 1 | 75                      | 14.0          | 0.74                      | $55 \pm 5$ | 541                                               | $68 \pm 5$            |
| 비교예 2 | 10                      | 2.5           | 1.55                      | $52 \pm 6$ | 482                                               | $52 \pm 4$            |
| 비교예 3 | 98                      | 2.8           | 1.32                      | $55 \pm 6$ | 430                                               | $56 \pm 5$            |

5 도 2(a)의 상기 실시예 1, 도 2(b)는 실시예 2에 따른 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각을 측정한 사진이고, 도 2(c)는 상기 비교예 1에 따른 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각을 측정한 사진이다. 상기 표 2 및 도 2(a)~(c)에서, 상기 실시예 1~2의 표면 접촉각은 비교예 1~3에 비해 낮았으며, 이를 통해 본 발명의 내오염성 나노섬유 분리막의 친수화도가 우수한 것을 알 수  
10 있었다.

도 3은 상기 비교예 2(a) 및 실시예 1(b)의 인장강도를 나타낸 그래프이다. 도 3에서, 실시예 1의 기계적 강도는 적층 및 열처리를 실시하지 않은 비교예 2의 기계적 강도보다 훨씬 우수한 것을 확인할 수 있었다.

상기 수투과도 시험결과에서 비교예 1이 가장 높은 결과( $541 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )를  
15 보여주었으나, 이러한 결과는 비교예 1( $0.74 \mu\text{m}$ )의 경우 실시예 2( $0.62 \mu\text{m}$ ) 및 실시예 1( $0.37 \mu\text{m}$ )에 비해 큰 기공크기를 가지고 있기 때문에 수투과도가 높게 측정되었다고 판단된다. 게다가, 실시예 1의 경우 기공의 크기가 50% 줄어들었으나, 수투과도는 약 17%만 감소 되었음을 알 수 있었다.

상기 측정결과를 종합했을 때, 본 발명에 따른 내오염성 나노섬유 분리막은  
20 수처리 분리막 용도로 충분히 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

## 【청구의 범위】

## 【청구항 1】

폴리아미드이미드, 글리콜, 디메틸아세트아마이드 및 테트라하이드로퓨란을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계;

- 5       상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및  
       상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;  
       를 포함하는 것을 특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법.

## 【청구항 2】

- 10       제1항에 있어서, 상기 방사용액은 폴리아미드이미드 100 중량부, 글리콜 5~30 중량부, 디메틸아세트아마이드 220~250 중량부 및 테트라하이드로퓨란 140~180 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법.

## 15   【청구항 3】

      제1항에 있어서, 상기 폴리아미드이미드의 중량평균 분자량(Mw)은 100,000 내지 500,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법.

## 【청구항 4】

- 20       제1항에 있어서, 상기 전기방사는 방사전압 10~20kV, 방사거리 7~10cm 및 방사속도 0.5~1.5ml/hr의 조건으로 실시하는 것을 특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법.

## 【청구항 5】

- 25       제1항에 있어서, 상기 열처리 단계는 복수의 나노섬유웹을 적층하여 100~300°C에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법.

## 【청구항 6】

- 폴리아미드이미드, 글리콜 및 디메틸아세트아마이드를 포함하고,  
 30       복수의 기공이 형성되며,  
       상기 기공의 크기는 0.01 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 45% 내지 75%인 것을  
       특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막.

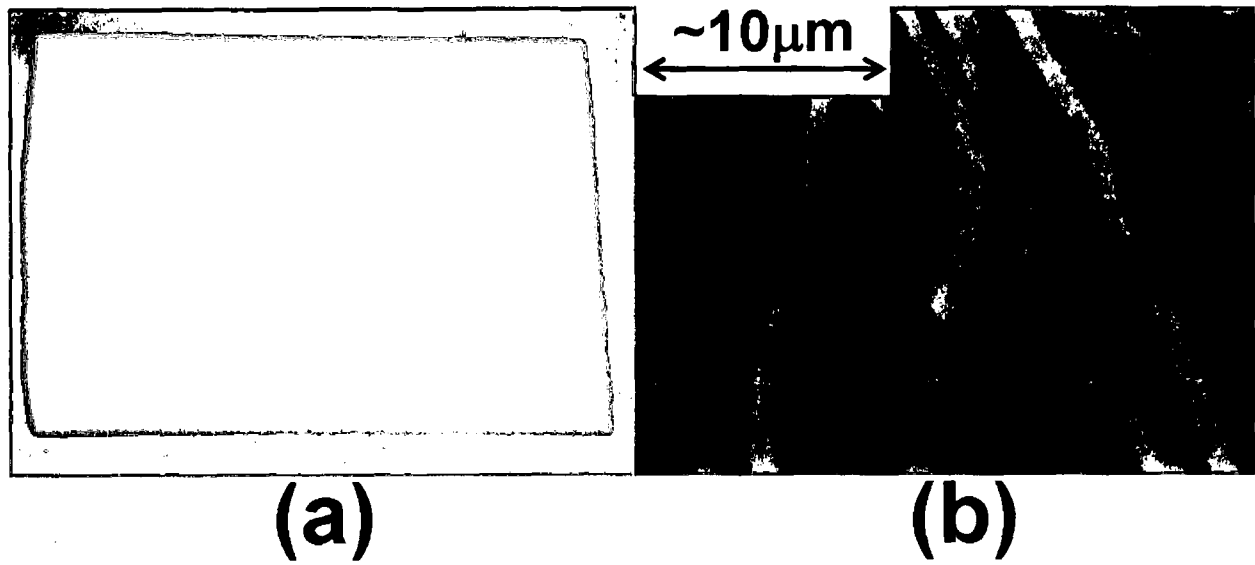
**【청구항 7】**

제6항에 있어서, 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각은 30도 내지 50도인 것을 특징으로 하는 내오염성 나노섬유 분리막.

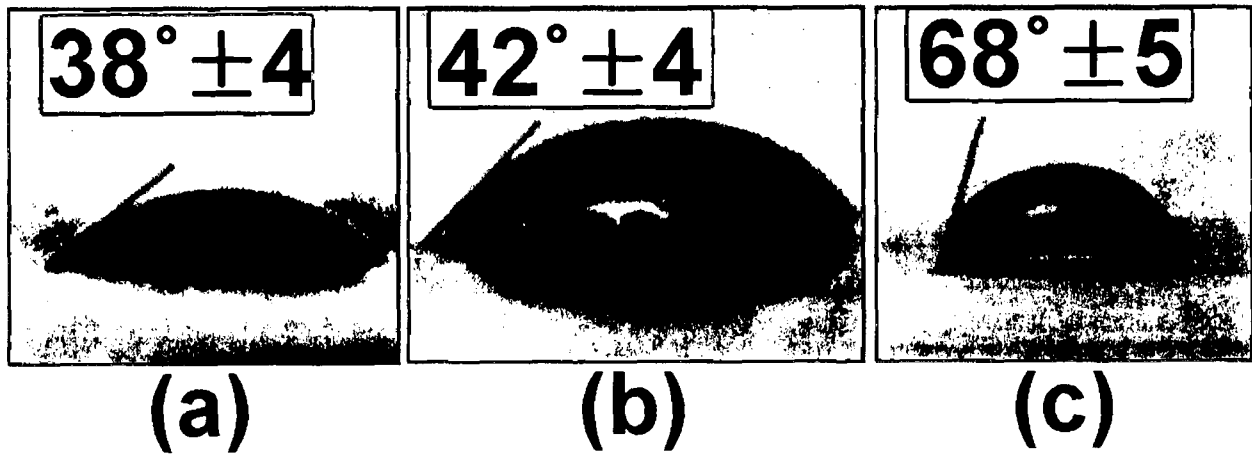
5

1/2

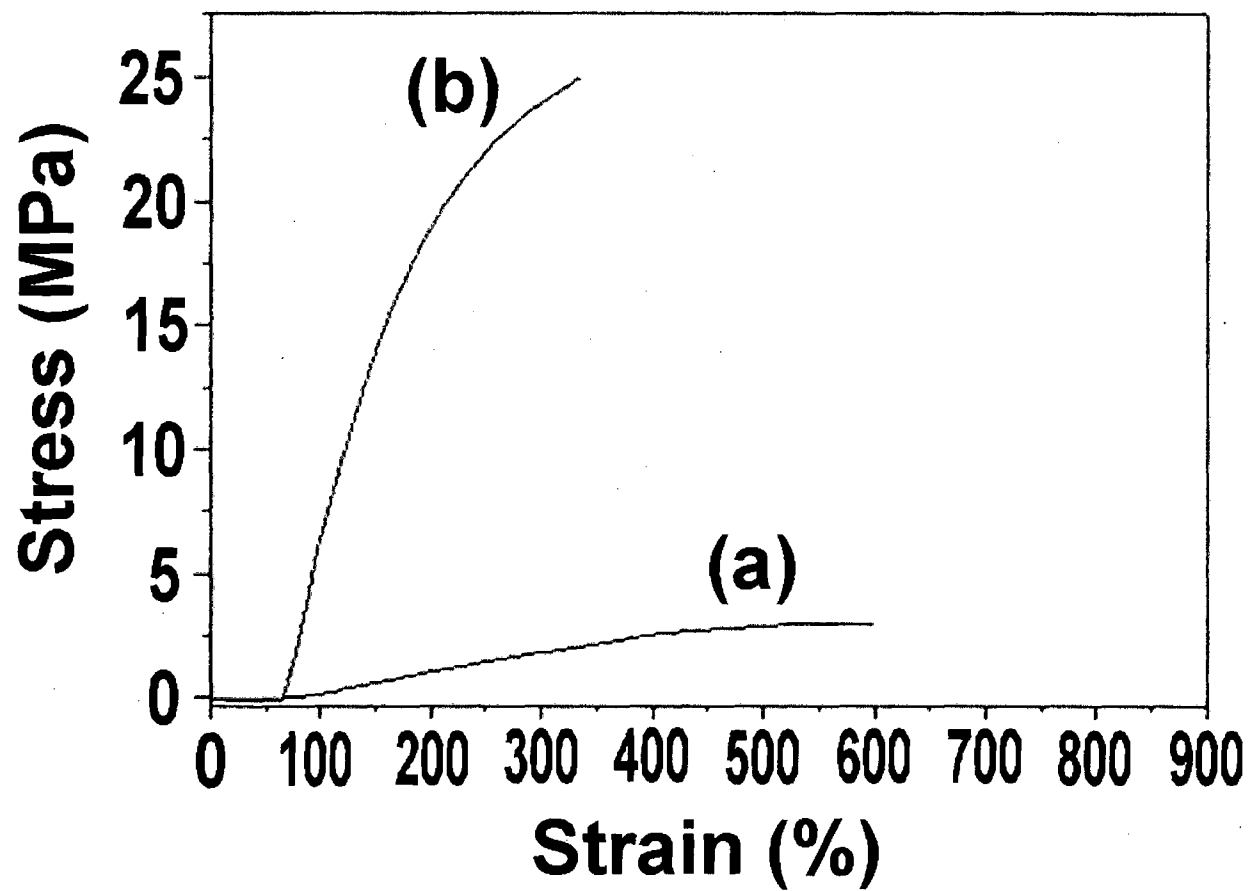
【図 1】



5 【図 2】



【도 3】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/002643

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*B01D 69/02(2006.01)i, B01D 71/64(2006.01)i, B01D 69/06(2006.01)i, D04H 1/728(2012.01)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 69/02; H01M 2/16; H01M 4/583; B82B 3/00; D01F 9/22; H01M 8/02; B01D 39/16; H01M 8/10; H01M 10/052; H01M 10/38; H01M 10/04; B01D 71/64; B01D 69/06; D04H 1/728

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) &amp; Keywords: polyamide imide, glycol, dimethylacetamide, tetrahydrofuran, electro-spinning, nano fiber web, nano fiber separation film, contamination-resistance

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KR 10-2008-0013208 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 February 2008<br>See claims 1-3, 6-8, paragraphs [43]-[44], [55], [72] and table 1. | 1-7                   |
| A         | KR 10-2012-0002488 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 05 January 2012<br>See claims 1, 6-7, 10-11 and paragraphs [19], [28], [32].  | 1-7                   |
| A         | WO 2008-054104 A1 (LG CHEM, LTD.) 08 May 2008<br>See claims 1-2, 9 and paragraphs [36], [42].                                                           | 1-7                   |
| A         | WO 2012-005556 A2 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 12 January 2012<br>See claims 1-2, 7, 14.                                        | 1-7                   |
| A         | WO 2011-078465 A2 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 30 June 2011<br>See claims 1-2, 4, 8-9, 11, 13 and paragraphs [48]-[50].            | 1-7                   |
| A         | WO 2011-055967 A2 (AMOGREENTECH CO., LTD.) 12 May 2011<br>See claims 1-2, 10, 18, 24.                                                                   | 1-7                   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 DECEMBER 2013 (10.12.2013)

Date of mailing of the international search report

10 DECEMBER 2013 (10.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2013/002643**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                                                                                    | Publication<br>date                                                                            |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2008-0013208 A                      | 13/02/2008          | EP 2052426 A1<br>JP 2010-500717A<br>JP 5031835 B2<br>US 2010-0233523 A1<br>WO 2008-018656 A1                                               | 29/04/2009<br>07/01/2010<br>26/09/2012<br>16/09/2010<br>14/02/2008                             |
| KR 10-2012-0002488 A                      | 05/01/2012          | NONE                                                                                                                                       |                                                                                                |
| WO 2008-054104 A1                         | 08/05/2008          | KR 10-2008-0039278 A                                                                                                                       | 07/05/2008                                                                                     |
| WO 2012-005556 A2                         | 12/01/2012          | KR 10-2012-0005403 A<br>WO 2012-005556 A3                                                                                                  | 16/01/2012<br>03/05/2012                                                                       |
| WO 2011-078465 A2                         | 30/06/2011          | KR 10-1279352 B1<br>KR 10-2011-0073109 A<br>WO 2011-078465 A3<br>WO 2011-078465 A4                                                         | 04/07/2013<br>29/06/2011<br>25/08/2011<br>03/11/2011                                           |
| WO 2011-055967 A2                         | 12/05/2011          | CN 102668173 A<br>EP 2498320 A2<br>JP 2013-510389 A<br>KR 10-1208698 B1<br>KR 10-2011-0049715 A<br>US 2012-0225358 A1<br>WO 2011-055967 A3 | 12/09/2012<br>12/09/2012<br>21/03/2013<br>06/12/2012<br>12/05/2011<br>06/09/2012<br>09/09/2011 |

| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>B01D 69/02(2006.01)i, B01D 71/64(2006.01)i, B01D 69/06(2006.01)i, D04H 1/728(2012.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                 |                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>B01D 69/02; H01M 2/16; H01M 4/583; B82B 3/00; D01F 9/22; H01M 8/02; B01D 39/16; H01M 8/10; H01M 10/052; H01M 10/38; H01M 10/04; B01D 71/64; B01D 69/06; D04H 1/728<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리아미드이미드, 글리콜, 디메틸아세트아마이드, 테트라하이드로퓨란, 전기방사, 나노섬유웹, 나노섬유 분리막, 내오염성                                                                         |                                                                                                 |                                                                                                                             |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                 |                                                                                                                             |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                      | 관련 청구항                                                                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | KR 10-2008-0013208 A (한국과학기술연구원) 2008.02.13<br>청구항 1-3, 6-8, 단락 [43]-[44], [55], [72] 및 표 1 참조. | 1-7                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | KR 10-2012-0002488 A (전남대학교산학협력단) 2012.01.05<br>청구항 1, 6-7, 10-11 및 단락 [19], [28], [32] 참조.     | 1-7                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2008-054104 A1 (LG CHEM, LTD.) 2008.05.08<br>청구항 1-2, 9 및 단락 [36], [42] 참조.                  | 1-7                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2012-005556 A2 (전남대학교산학협력단) 2012.01.12<br>청구항 1-2, 7, 14 참조.                                 | 1-7                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2011-078465 A2 (한국화학연구원) 2011.06.30<br>청구항 1-2, 4, 8-9, 11, 13 및 단락 [48]-[50] 참조.            | 1-7                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2011-055967 A2 (주식회사 아모그린텍) 2011.05.12<br>청구항 1-2, 10, 18, 24 참조.                            | 1-7                                                                                                                         |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                 |                                                                                                                             |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                                                 |                                                                                                                             |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2013년 12월 10일 (10.12.2013)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                 | 국제조사보고서 발송일<br>2013년 12월 10일 (10.12.2013)                                                                                   |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br> 대한민국 특허청<br>(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-472-7140                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                 | 심사관<br>이동욱<br>전화번호 +82-42-481-8163<br> |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                     | 공개일                                                                                            |
|-----------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2008-0013208 A  | 2008/02/13 | EP 2052426 A1<br>JP 2010-500717A<br>JP 5031835 B2<br>US 2010-0233523 A1<br>WO 2008-018656 A1                                               | 2009/04/29<br>2010/01/07<br>2012/09/26<br>2010/09/16<br>2008/02/14                             |
| KR 10-2012-0002488 A  | 2012/01/05 | 없음                                                                                                                                         |                                                                                                |
| WO 2008-054104 A1     | 2008/05/08 | KR 10-2008-0039278 A                                                                                                                       | 2008/05/07                                                                                     |
| WO 2012-005556 A2     | 2012/01/12 | KR 10-2012-0005403 A<br>WO 2012-005556 A3                                                                                                  | 2012/01/16<br>2012/05/03                                                                       |
| WO 2011-078465 A2     | 2011/06/30 | KR 10-1279352 B1<br>KR 10-2011-0073109 A<br>WO 2011-078465 A3<br>WO 2011-078465 A4                                                         | 2013/07/04<br>2011/06/29<br>2011/08/25<br>2011/11/03                                           |
| WO 2011-055967 A2     | 2011/05/12 | CN 102668173 A<br>EP 2498320 A2<br>JP 2013-510389 A<br>KR 10-1208698 B1<br>KR 10-2011-0049715 A<br>US 2012-0225358 A1<br>WO 2011-055967 A3 | 2012/09/12<br>2012/09/12<br>2013/03/21<br>2012/12/06<br>2011/05/12<br>2012/09/06<br>2011/09/09 |