

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 13일 (13.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/119649 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 1/08 (2006.01) *B01D 71/10* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
C08J 3/09 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)
B01D 71/12 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015165
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 23일 (23.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0000507 2016년 1월 4일 (04.01.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 모치준 (MO, Chi Joon); 15827 경기도 군포시
변영로 587 번길 39, 가동 606 호, Gyeonggi-do (KR). 이
정재 (LEE, Jeong Jae); 05118 서울시 광진구 광나루로
56 길 32, 207 동 1805 호, Seoul (KR). 임성한 (LIM,
Seong Han); 13922 경기도 안양시 동안구 관악대로
121, 111 동 1101 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김학제 (KIM, Hak Je) 등; 06771 서울시 서초
구 매현로 16 하이브랜드빌딩 15층 피닉스국제특허법
률사무소, 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, KH, 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: ACETYLATED ALKYL CELLULOSE SEPARATION MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 및 그의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a polymer solution for manufacturing an acetylated alkyl cellulose separation membrane by using a heat-induced phase separation method, and a method for manufacturing an acetylated alkyl cellulose separation membrane, the polymer solution comprising an acetylated alkyl cellulose polymer and a compound having an ester group. The separation membrane manufactured by the present invention provides the advantage of excellent water permeability and durability.

(57) 요약서: 본 발명은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 에스터기를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 열 유도 상분리법을 이용한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액 및 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의해 제조되는 분리막은 수투과도 및 내구성이 우수한 이점을 제공한다.



WO 2017/119649 A1

명세서

발명의 명칭: 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 및 그의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아세틸화 알킬 셀룰로오스를 지지층으로 하여 수투과도가 우수하고 내구성이 뛰어난 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적인 분리막 소재로서 폴리설폰(PSF), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌 (PP), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 알려져 있지만, 이들 고분자 소재는 소수성의 성질을 띠고 있어 막 오염성이 취약하다는 단점이 있다.
- [3] 따라서 막 오염 저항성을 만족시킬 수 있는 새로운 친수성 고분자 소재의 분리막 가운데 하나로, 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막이 개발되었다. 일례로 대한민국 특허 제1269574호는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 및 빈용매로서 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 고분자 용액을 사용하여 열유도 상분리법을 통해 분리막을 제조하는 것을 개시하고 있다.
- [4] 아세틸화 알킬 셀룰로오스 재질의 분리막은 다른 고분자 분리막보다 친수성이 높기 때문에 내오염성에 유리한 측면이 있으나 무정형의 고분자 구조로 결정성을 갖기 어렵고 따라서 폴리비닐리덴플루오라이드와 같은 선형 구조의 결정성 고분자를 통해 만들어지는 분리막에 비해 취약하기 때문에 낮은 파단신도를 나타내게 된다. 다수의 분리막이 집속된 중공사막 모듈은 일반적으로 수처리 공정 중에 분리막 표면의 오염을 줄이기 위해 수행되는 공기세정 과정에 의해 중공사막 길이의 단면 방향으로 유동을 하게 되는데 이때 분리막의 낮은 파단신도는 중공사막의 끊어짐을 야기할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

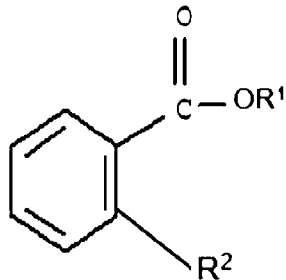
- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 수처리용 분리막에 요구되는 특성으로서 높은 수투과도, 우수한 기계적 물성 및 막 오염 저항성을 가지는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액을 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 우수한 수투과도 성능을 제공하고, 인장강도 및 파단신도와 같은 기계적 물성이 우수한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 수투과도 및 내구성이 우수한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은 아세틸화 알킬

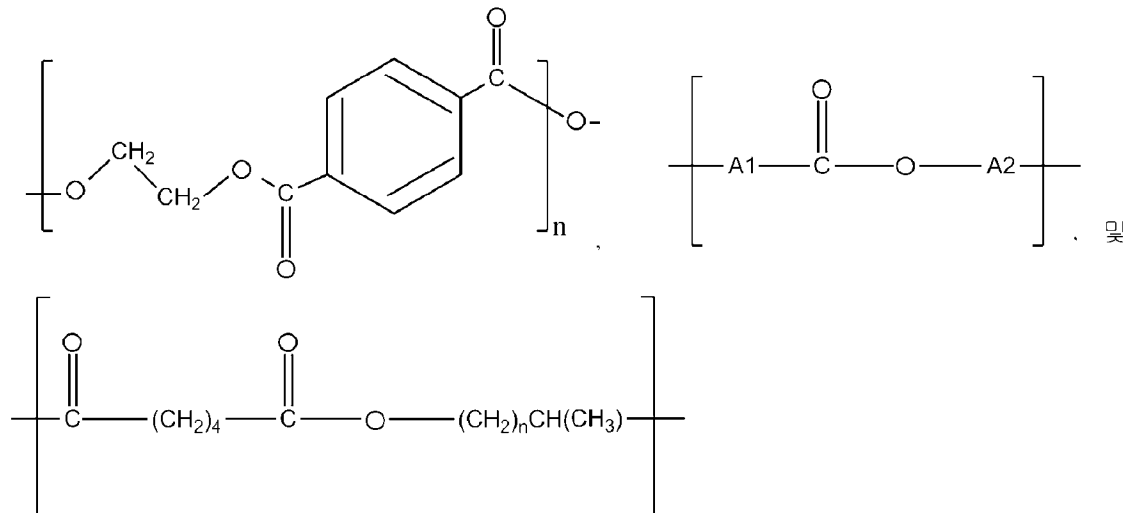
셀룰로오스 고분자와 하기 화학식 1로 표시되는 에스터기를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 열유도 상분리법을 이용한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액에 관한 것이다.

[9] [화학식1]



[10] 상기 식에서, R¹은 하기 화학식 2의 그룹에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하고, R²는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기, 또는 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 잔기임)

[11] [화학식2]



[12] (단, A1 및 A2는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기이고, n은 1 이상 5 이하의 정수임)

[13] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 화학식 1의 에스터기를 포함하는 화합물을 혼합하여 도프 용액을 제조한 후, 열유도 상분리법에 의해서 분리막을 제조하는 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[14] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은 상기 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법에 의해서 제조된 분리막에 관한 것이다.

발명의 효과

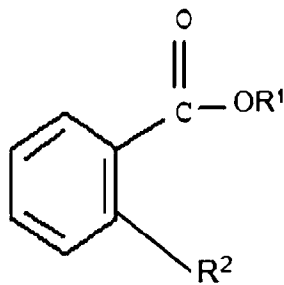
- [15] 본 발명의 분리막은 아세틸화 알킬 셀룰로오스만을 사용하여 제조되는 분리막에 비하여 높은 인장강도와 파단신도를 갖게 되어 분리막 모듈의 내구성을 증대시킨다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하, 본 발명의 구현예들에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [17] 본 발명의 하나의 양상은 열유도 상분리법을 이용한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액에 관한 것으로, 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 하기 화학식 1로 표시되는 에스터기를 갖는 화합물을 포함한다.

- [18] [화학식 1]

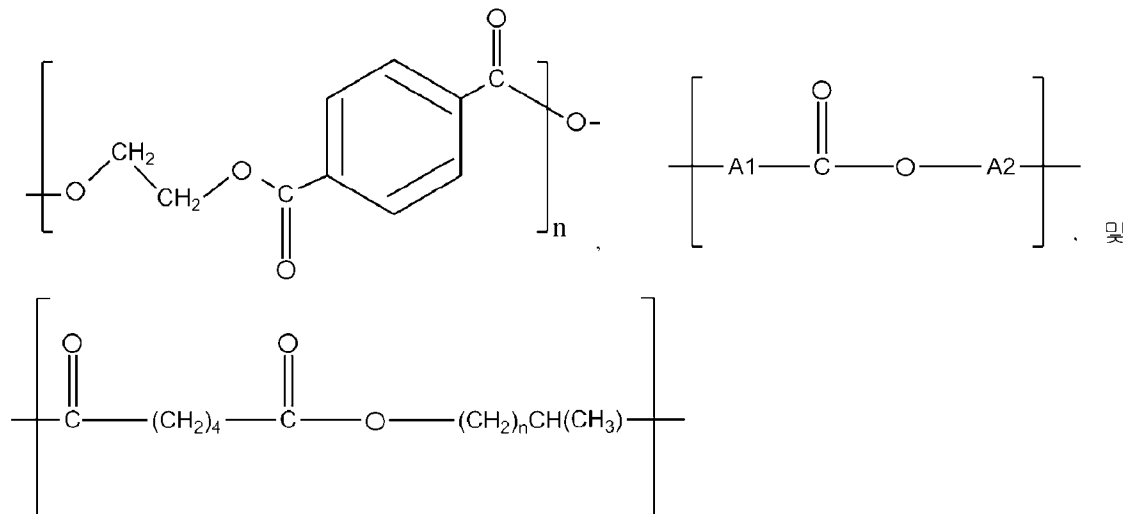
[19]



- [20] 상기 식에서, R¹은 하기 화학식 2의 그룹에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하고, R²는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기, 또는 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 잔기임)

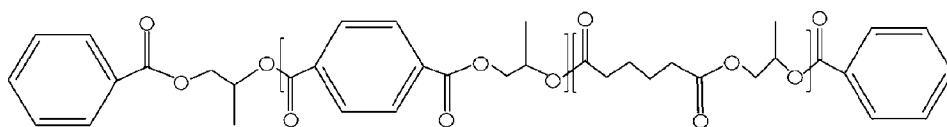
- [21] [화학식 2]

[22]

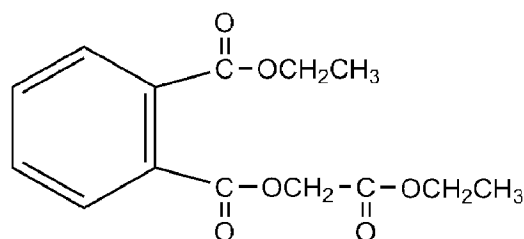


- [23] (단, A1 및 A2는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기이고, n은 1 이상 5 이하의 정수임)

- [24] 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 화학식 1의 에스터기를 포함하는 화합물을 혼합하여 도프 용액을 만들고 이를 열유도 상분리법에 의해 분리막을 제조할 경우, 인장강도 및 파단신도가 우수한 분리막의 제조가 가능하다.
- [25] 열유도 상분리법을 이용하여 분리막을 제조하는 경우 아세틸화 알킬 셀룰로오스와 같은 비결정성 고분자는 액-액 상분리 거동을 하여 bi-continuous 구조를 만들기 때문에 결정성 고분자의 고-액 상분리 거동을 통한 구정형 구조보다 상대적으로 균일한 단면구조를 갖기 때문에 상대적으로 높은 인장강도와 낮은 파단신도를 나타내게 된다.
- [26] 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자로 구성된 도프 용액에 에스터기를 포함하는 화합물을 도입하면 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자의 아세틸기에 포함된 에스터기와 화합물의 에스터기 간의 전자밀도 분포에 따른 전기적 인력이 작용하여 분자간의 결합을 더욱 증대시키기 때문에 이러한 도프 용액으로부터 제조되는 분리막의 인장강도 및 파단신도가 향상된다. 특히 에스터기가 벤젠 고리에 인접하고 분자량이 다소 높은 화합물 즉 폴리에틸렌테레프탈레이트의 반복단위를 포함하는 올리고머의 경우 벤젠 고리에 의한 공명 효과로 전기적인 친화력이 더욱 높아지게 될 뿐만 아니라 에스터기가 반복단위로 적용되므로 단분자 계열의 화합물 대비 결합 사이트가 많기 때문에 인장강도 및 파단신도 증대의 효과가 더욱 커지게 된다.
- [27] 상기 화학식 1의 화합물의 구체적인 예는 하기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물을 포함하지만 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [28] [화학식3]



- [29] [화학식4]



- [30] 상기 화학식 1의 화합물의 중량평균분자량은 200 내지 1,500의 범위 내인 것이 좋다.
- [31] 본 발명에서 사용되는 이세틸화 알킬 셀룰로오스는 분자량 150,000 이상 650,000 이하를 사용함이 가능하고, 더욱 바람직하게는 250,000 내지 500,000의 범위 내인 것을 사용한다. 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막은 고압 조건에서 사용되는 경우 지지층의 강도가 제품의 내구성과 관련 있기 때문에 높은 기계적

강도를 갖는 것이 요구되는데, 분자량 150,000 미만에서는 장기 운전 시 높은 운전 압력에 의해 지지층이 압밀화 되어 투수성능이 저하될 우려가 있고, 분자량 650,000 초과에서는 고분자 용액을 형성하는 용매에 균일하게 용해되지 못해서 지지층의 디펙트를 만들어낼 우려가 있다. 상기 범위 내의 고분자량 이세틸화 알킬 셀룰로오스는 기계적 강도가 우수하여 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 지지층의 소재로 유리하게 사용될 수 있다. 또한, 이세틸화 알킬 셀룰로오스는 기존에 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 소재로 주로 사용되는 폴리설펜, 폴리아서설펜, 폴리비닐리덴플루오라이드에 비해 친수성이 우수하기 때문에 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 투수 성능을 향상시킬 수 있다.

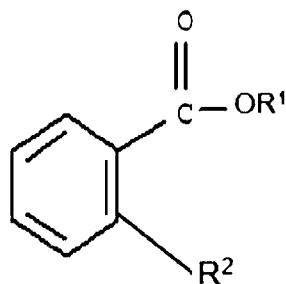
[32] 상기 아세틸화 알킬 셀룰로오스는 아세틸화 메틸 셀룰로오스, 아세틸화 에틸 셀룰로오스, 아세틸화 프로필 셀룰로오스, 아세틸화 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 및 아세틸화 히드록시프로필 셀룰로오스로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[33] 본 발명의 고분자 용액은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자를 10 내지 25 중량%를 포함될 수 있다. 고분자 물질이 10 중량% 미만일 경우 강도가 저하되거나, 기공이 커지게 되어 분리막을 균일하게 형성하기 어려운 문제가 있으며, 25 중량%를 초과할 경우 상기 고분자 용액을 구성하는 용매에 균일하게 용해되기 어렵기 때문에 막에 디펙트를 형성할 우려가 있으며, 고분자 용액의 점도가 지나치게 높아서 막 제조에 어려움이 있을 수 있다.

[34] 본 발명의 다른 양상은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 하기 화학식 1의 에스터기를 포함하는 화합물을 혼합하여 도프 용액을 제조한 후, 열유도 상분리법에 의해서 분리막을 제조하는 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법에 관계 한다.

[35] [화학식 1]

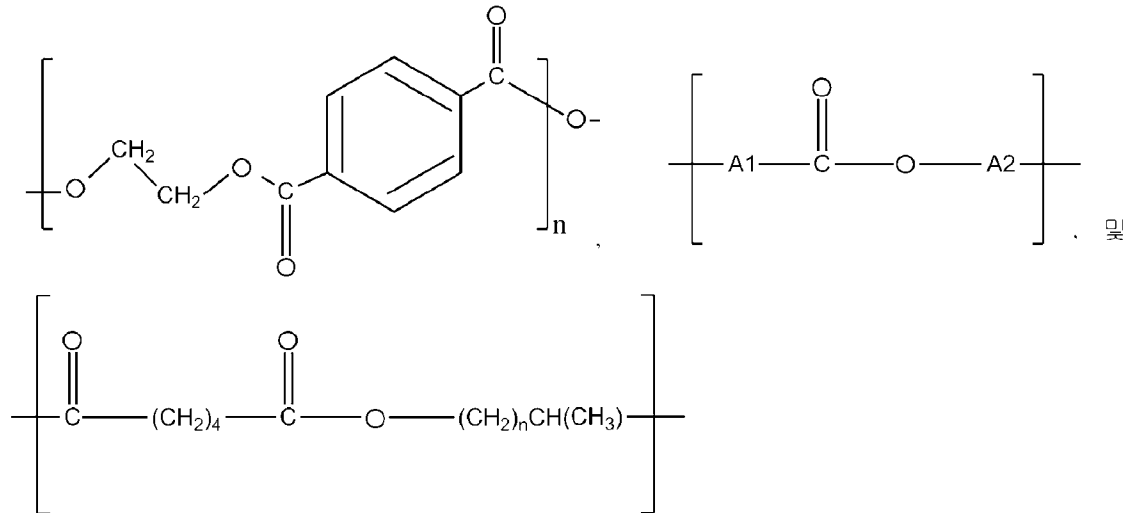
[36]



[37] 상기 식에서, R¹은 하기 화학식 2의 그룹에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하고, R²는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기, 또는 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 잔기임)

[38] [화학식 2]

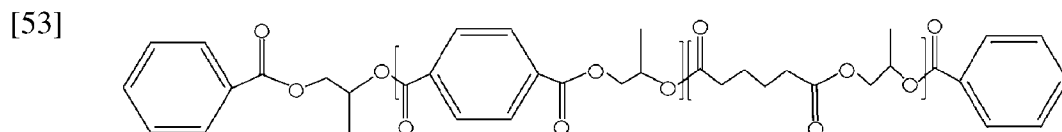
[39]



- [40] (단, A1 및 A2는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기이고, n은 1 이상 5 이하의 정수임)
- [41] 본 발명의 고분자 용액 제조를 위하여, 아세틸화 알킬 셀룰로오스 10 내지 25 중량%와 에스터기를 갖는 화합물 0.1 내지 10 중량% 및 잔량의 빈용매의 비율로 혼합한다. 이때, 아세틸화 알킬 셀룰로오스의 함량이 10 중량% 미만이면 분리막의 강도가 떨어지고, 25 중량%를 초과하면 고분자 용액의 점도가 너무 높아 방사가 용이하지 않으므로, 상기 농도 범위를 유지하는 것이 좋다. 또한, 에스터기를 갖는 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만이면 에스터기를 갖는 화합물의 첨가에 따른 중공사막의 성능 향상이 미미하고, 10 중량%를 초과하면 완전 용해가 어려울 뿐만 아니라 고분자 용액의 점도가 높아서 방사가 용이하지 않다.
- [42] 상기 제조된 고분자 용액의 정제를 위하여, 고분자 용액을 가온한 후에 여과하여 불용성분을 제거할 수 있다. 고분자 용액을 100 내지 200°C 온도로 가열하여 아세틸화 알킬 셀룰로오스를 완전히 용해시킨 다음, 용해 온도에서 여과하여 정제된 고분자 용액을 제조한다.
- [43] 이상의 방법에서 제조된 고분자 용액을 이용하여 제막하여 분리막을 제조할 수 있다. 아세틸화 알킬 셀룰로오스의 용융점이 대략 170°C 정도임을 감안하여, 고분자 용액을 아세틸화된 알킬 셀룰로오스의 용융점 주변 온도인 100°C 내지 200°C 범위 내로 가열하여 방사용액을 제조한다. 고분자 용액의 제조를 위한 가열온도가 100°C 미만인 경우 완전한 용해가 일어나지 않아서 가공성이 떨어지며, 200°C를 초과하는 경우 고분자가 분해된다는 문제점이 있다.
- [44] 제조된 상기 방사용액은 분리막 형태를 만드는 노즐에 방사되어 방사용액을 상분리시킴으로써 분리막을 제조한다. 방사 노즐에서 상기 방사용액이 방사될 때 분리막의 내부 구멍을 형성시켜 주기 위하여 내부 응고욕을 상기 방사용액을 방사시키는 노즐에 정량펌프를 사용하여 주입한다.

- [45] 상기 내부 응고옥으로는 트리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜과 같은 에틸렌글리콜계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합된 용매를 사용할 수 있다. 상기 내부 응고옥에는 비용매로서 물, 알콜류 및 키톤류 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 비용매로서 고분자 용액의 용해 온도보다 끓는 점이 높은 글리세롤을 사용할 수 있다.
- [46] 상분리가 일어나는 외부 응고옥으로는 트리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜과 같은 에틸렌글리콜계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합된 용매, 또는 상기 에틸렌글리콜계와 물의 혼합용액을 사용할 수 있다.
- [47] 상기 과정을 통해 형성된 중공사막을 마지막으로 응고시키기 위하여 비용매에 침지시킨다. 비용매로는 물, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 알콜류 및 키톤류 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 비용매에 양용매 또는 빈용매를 섞은 혼합액을 사용할 수도 있다. 상기 양용매는 디메틸 아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 및 디메틸술폭시드 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상을 사용한다.
- [48] 본 발명의 또 다른 양상은 본 발명의 방법에 의해서 제조되는 셀룰로오스계 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막에 관한 것이다. 본 발명의 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막은 아세틸화 알킬 셀룰로오스를 사용하여 열유도 상분리법(TIPS)으로 분리막을 제조함으로써, 고분자 소재 본연의 친수성으로 인하여 막 오염 저항성을 유지할 수 있고 수투과도가 우수하며, 더 나아가 에스터기를 갖는 화합물을 포함하여 기계적 강도가 향상되어 우수한 내구성을 갖는다. 따라서 이러한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막뿐만 아니라 한외여과막, 나노 여과막 등의 유체 분리막으로서도 유용하다.
- [49] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [50] 실시예 1
- [51] 아세틸화 메틸 셀룰로오스 25 중량%, 하기 화학식 3의 올리고머(중량평균분자량: 1,000) 1.5 중량%, 트리에틸렌글리콜 73.5 중량%를 160°C에서 용해하여 방사구금을 통해 토출하고, 25°C 물로 구성된 응고옥에서 고화시키는 열유도 상분리 방법으로 분리막을 제조하고 순수투과유량, 인장강도 및 파단신도를 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[52] [화학식 3]



[54]

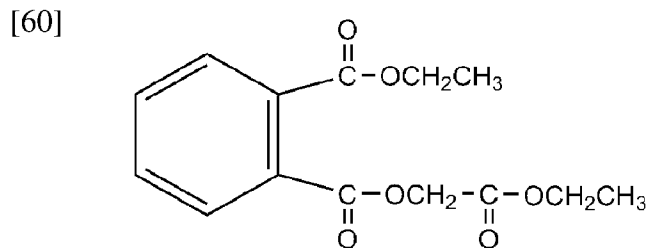
[55] 실시예 2

[56] 아세틸화 메틸 셀룰로오스 20 중량%, 화학식 3의 올리고머 1.5 중량%, 트리에틸렌글리콜 78.5 중량%를 160°C에서 용해하여 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하고 성능을 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[57] 실시예 3

[58] 아세틸화 메틸 셀룰로오스 25 중량%, 하기 화학식 4의 화합물 1.5 중량%, 트리에틸렌글리콜 73.5 중량%를 160°C에서 용해하여 실시예 1과 동일하게 실시하여 분리막을 제조하고 성능을 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[59] [화학식 4]

[61] 실시예 4

[62] 아세틸화 메틸 셀룰로오스 20 중량%, 화학식 4의 화합물 1.5 중량%, 트리에틸렌글리콜 78.5 중량%를 160°C에서 용해하여 실시예 1과 동일하게 실시하여 분리막을 제조하고, 성능을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[63] 비교예 1

[64] 아세틸화 메틸 셀룰로오스 25 중량%, 트리에틸렌글리콜 75 중량%를 160°C에서 용해하여 방사구금을 통해 토출하고 25°C 물로 구성된 응고욕에서 고화시키는 열유도 상분리 방법으로 분리막을 제조하고, 성능을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[65]

[66] 비교예 2

[67] 아세틸화 메틸 셀룰로오스 20 중량%, 트리에틸렌글리콜 80 중량%를 160°C에서 용해하여 비교예 1과 동일하게 분리막을 제조하고, 성능을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[68] <분리막의 물성 평가 방법>

[69] 본 실시예에서 제조된 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 물성을 하기와 같은 방법으로 평가하였다.

[70] 수투과도: 직경 10mm 및 길이 170mm인 아크릴 튜브와 분리막을 준비하였다. 상기 분리막을 160mm의 길이로 절단한 후 개방된 그 일단을 접착제로 밀봉하였다. 이어서, 상기 분리막을 상기 아크릴 튜브에 넣은 후, 아크릴 튜브의 한쪽 말단과 상기 분리막의 개방된 타단부 사이를 밀봉하였다. 그 후, 상온에서

상기 아크릴 튜브의 다른 쪽 개방된 말단을 통해 아크릴 튜브의 내벽과 분리막 사이로 순수를 넣고 1.0 kg/cm²의 질소압을 가하였다. 그리고 1.0 kg/cm² 압력 하에서의 측정된 수투과도($L_{p1.0}$)를 아래의 식 1에 의해 구하였다.

[71] [식 1]

[72] 수투과도 = $V/(S*t*P)$

[73] 여기서, V는 분리막을 투과한 투과수의 양(ml)이고, S는 분리막의 면적(cm²)이고, t는 투과 시간(min)이며, P는 질소압의 크기(kg/cm²)이다.

[74] 파단 신도: 파단신도는 만능재료시험기(Instrone 4303)를 이용하여 측정하였다. 준비된 10N(1kgf) 셀(cell)에 분리막을 120 mm로 절단 후 양 끝 10 mm씩을 그립(grip) 부분에 장착 후 50 mm/min 속도로 분리막을 잡아당겨서 막의 파단 직전의 신율(원래 길이에 대한 늘어난 길이의 비율)을 측정하였다.

[75] 인장 강도: 인장강도는 만능재료시험기(Instrone 4303)를 이용하여 측정하였다. 준비된 10N(1kgf) 셀에 분리막을 120 mm로 절단 후 양 끝 10 mm씩을 그립 부분에 장착 후 50 mm/min 속도로 분리막을 잡아당겨서 막의 파단 강력(Kgf)을 측정하였다.

[76] [표1]

	순수투과유량	인장강도	파단신도
실시예 1	50 LMH	20 MPa	33%
실시예 2	130 LMH	15 MPa	22%
실시예 3	50 LMH	19 MPa	21%
실시예 4	150 LMH	13 MPa	18%
비교예 1	50 LMH	16 MPa	18%
비교예 2	150 LMH	7 MPa	8%

[77] 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1 ~ 2의 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막이 에스터기를 포함하는 화합물을 사용하지 않은 비교예 1~2에서 제조된 분리막에 비해서 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

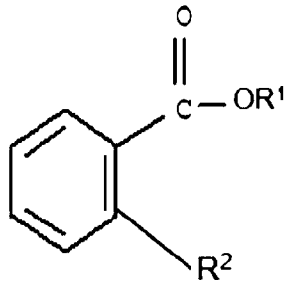
[78] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 참고로 본 발명에 대해서 상세하게 설명하였으나, 이들은 단지 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

[79]

청구범위

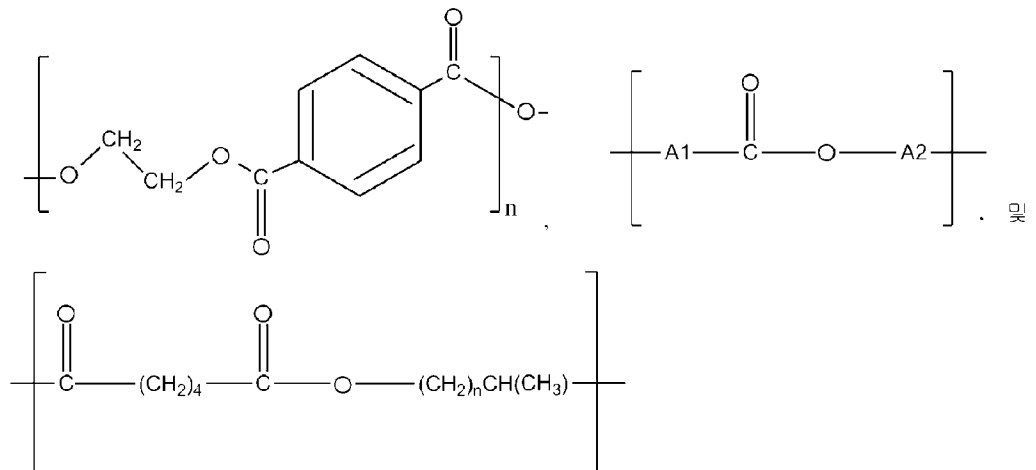
[청구항 1] 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 하기 화학식 1로 표시되는 에스터기를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 열유도 상분리법을 이용한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액.

[화학식 1]



상기 식에서, R¹은 하기 화학식 2에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하고, R²는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기, 또는 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 잔기임)

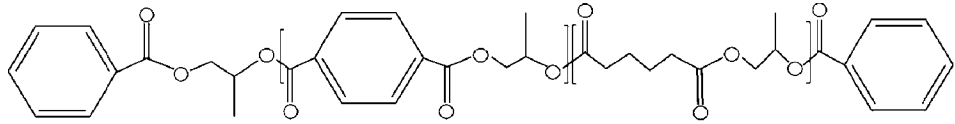
[화학식 2]



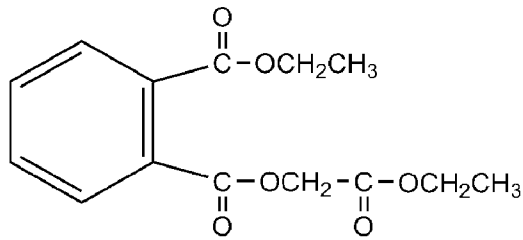
(단, A1 및 A2는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기이고, n은 1 이상 5 이하의 정수임)

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 3의 화합물 또는 화학식 4의 화합물인 것을 특징으로 하는 열유도 상분리법을 이용한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액.

[화학식 3]



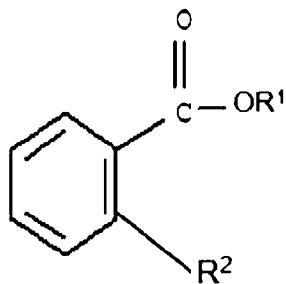
[화학식 4]



[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 중량평균분자량이 200 내지 1,500의 범위 내인 것을 특징으로 하는 열유도 상분리법을 이용한 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막 제조용 고분자 용액.

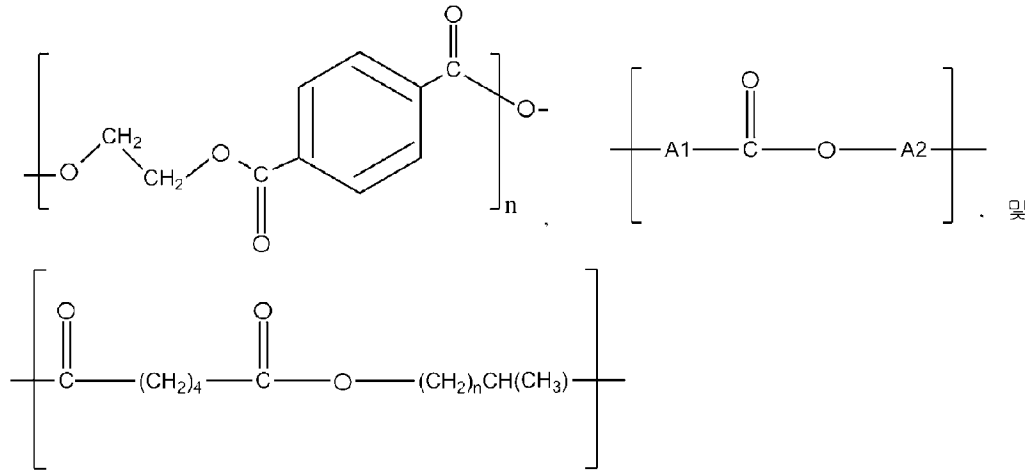
[청구항 4] 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자와 하기 화학식 1의 에스터기를 포함하는 화합물을 혼합하여 도프 용액을 제조한 후, 열유도 상분리법에 의해서 분리막을 제조하는 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서, R¹은 하기 화학식 2에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하고, R²는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 12의 알킬렌글리콜 잔기, 탄소수 6 내지 12의 아릴글리콜 잔기, 또는 탄소수 4 내지 12의 옥시알킬렌글리콜 잔기임)

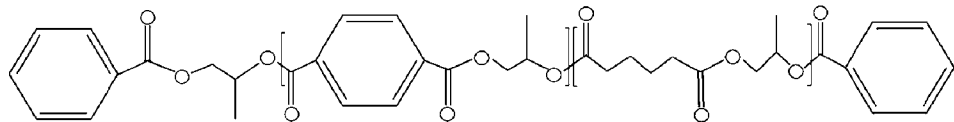
[화학식 2]



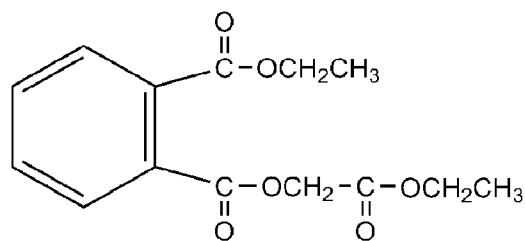
(단, A1 및 A2는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 4 내지 12의 알킬렌디카르복실산 잔기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴디카르복실산 잔기이고, n은 1 이상 5 이하의 정수임)

[청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 3의 화합물 또는 화학식 4의 화합물인 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법.

[화학식 3]



[화학식 4]



[청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 방법은 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자 10 내지 25중량%와 상기 화학식 1의 에스터기를 포함하는 화합물 0.1 내지 10 중량% 및 잔량의 빈용매를 150 내지 200도에서 혼합하여 도프 용액을 제조하는 단계: 상기 도프 용액을 방사하여 방사용액을 상분리시켜 분리막을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법.

[청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 중량평균분자량이 200 내지 1,500 범위인 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법.

[청구항 8] 제4항에 있어서, 상기 아세틸화 알킬 셀룰로오스는 아세틸화 메틸

셀룰로오스, 아세틸화 에틸 셀룰로오스, 아세틸화 프로필 셀룰로오스, 아세틸화 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 및 아세틸화 히드록시프로필 셀룰로오스로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아세틸화 알킬 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법.

[청구항 9] 제4항에 있어서, 상기 아세틸화 알킬 셀룰로오스 고분자의 분자량이 150,000 내지 650,000의 범위 내인 것을 특징으로 하는 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막의 제조방법.

[청구항 10] 제4항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 아세틸화 알킬 셀룰로오스 분리막.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 1/08(2006.01)i, C08K 5/10(2006.01)i, C08J 3/09(2006.01)i, B01D 71/12(2006.01)i, B01D 71/10(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/08(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)

C08L 1/08; C08L 1/10; B01D 71/12; B01D 71/16; C08L 1/12; B29C 41/24; B01D 67/00; C08J 5/18; C08K 5/10; C08J 3/09; B01D 71/10; B01D 69/08; 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: acetylated alkyl cellulose, separator, ester group, thermally induced phase separation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1530432 B1 (HYOSUNG CORPORATION) 19 June 2015 See abstract; claims 1, 2, 6, 7, 10; paragraphs [0015], [0033], [0044], [0045]; and example 1.	1-10
Y	JP 2001-131301 A (KONICA CORP.) 15 May 2001 See claims 1, 6, 9; paragraphs [0039], [0044], [0045], [0097]; and example 1.	1-10
Y	KR 10-2011-0113753 A (ADEKA CORPORATION) 18 October 2011 See claim 1; and paragraphs [0030], [0033].	1-10
A	KR 10-2015-0069422 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 June 2015 See claim 1.	1-10
A	KR 10-2012-0094362 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 24 August 2012 See claim 1.	1-10



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

31 MARCH 2017 (31.03.2017)

Date of mailing of the international search report

31 MARCH 2017 (31.03.2017)

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/KR2016/015165

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1530432 B1	19/06/2015	KR 10-2015-0030464 A	20/03/2015
JP 2001-131301 A	15/05/2001	NONE	
KR 10-2011-0113753 A	18/10/2011	EP 2392613 A1	07/12/2011
		EP 2392613 B1	29/04/2015
		JP 5551618 B2	16/07/2014
		KR 10-1646621 B1	08/08/2016
		US 2011-0277664 A1	17/11/2011
		US 8668771 B2	11/03/2014
		WO 2010-087219 A1	05/08/2010
KR 10-2015-0069422 A	23/06/2015	NONE	
KR 10-2012-0094362 A	24/08/2012	KR 10-1269574 B1	05/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 1/08(2006.01)i, C08K 5/10(2006.01)i, C08J 3/09(2006.01)i, B01D 71/12(2006.01)i, B01D 71/10(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/08(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 1/08; C08L 1/10; B01D 71/12; B01D 71/16; C08L 1/12; B29C 41/24; B01D 67/00; C08J 5/18; C08K 5/10; C08J 3/09; B01D 71/10; B01D 69/08; 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), 구글 & 키워드: 아세틸화 알킬 셀룰로오스, 분리막, 에스터기, 열유도 상분리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1530432 B1 (주식회사 효성) 2015.06.19 요약; 청구항 1, 2, 6, 7, 10; 단락 [0015], [0033], [0044], [0045]; 및 실시예 1 참조.	1-10
Y	JP 2001-131301 A (KONICA CORP.) 2001.05.15 청구항 1, 6, 9; 단락 [0039], [0044], [0045], [0097]; 및 실시예 1 참조.	1-10
Y	KR 10-2011-0113753 A (가부시키가이샤 아데카) 2011.10.18 청구항 1; 및 단락 [0030], [0033] 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0069422 A (한국화학연구원) 2015.06.23 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0094362 A (한국화학연구원) 2012.08.24 청구항 1 참조.	1-10

☐ 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 03월 31일 (31.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 31일 (31.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1530432 B1	2015/06/19	KR 10-2015-0030464 A	2015/03/20
JP 2001-131301 A	2001/05/15	없음	
KR 10-2011-0113753 A	2011/10/18	EP 2392613 A1	2011/12/07
		EP 2392613 B1	2015/04/29
		JP 5551618 B2	2014/07/16
		KR 10-1646621 B1	2016/08/08
		US 2011-0277664 A1	2011/11/17
		US 8668771 B2	2014/03/11
		WO 2010-087219 A1	2010/08/05
KR 10-2015-0069422 A	2015/06/23	없음	
KR 10-2012-0094362 A	2012/08/24	KR 10-1269574 B1	2013/06/05