

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 29일 (29.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/161483 A2

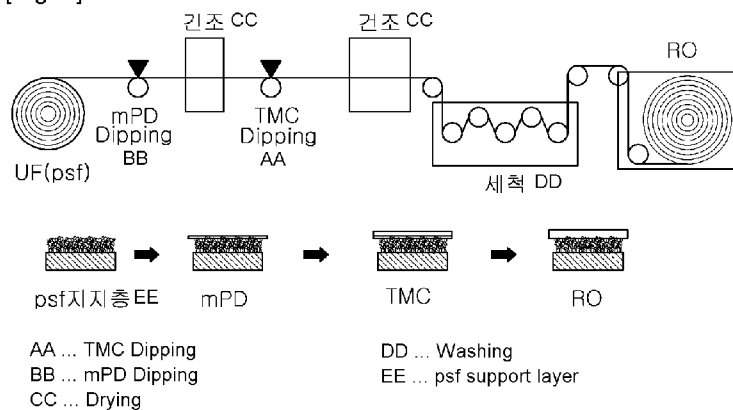
- (51) 국제특허분류:
B01D 69/02 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003961
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 18일 (18.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0048041 2011년 5월 20일 (20.05.2011) KR
10-2012-0052842 2012년 5월 18일 (18.05.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울시 영등포구 여의도동 20, 150-875 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 유정은 (YOO, Jong-Eun) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 2동 939 매그놀리아 1820 호, 302-828 Daejeon (KR). 신정규 (SHIN, Chong-Kyu) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 18-9, 305-358 Daejeon (KR). 정승표 (JEONG, Seung-Pyo) [KR/KR]; 경기도 광주시 태전동 성원아파트 304-035, 464-712 Gyeonggi-do (KR). 이필 (LEE, Phill) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 반석동 반석마을 7단지아파트 704-1605, 305-750 Daejeon (KR). 이영주 (LEE, Young-Ju) [KR/KR]; 대구광역시 북구 침산동 431-2 침산청구 아파트 105-1703, 702-050 Daegu (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 서울특별시 서초구 서초동 1451-34 서초평화빌딩 13층, 137-070 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, 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, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A REVERSE OSMOSIS MEMBRANE, AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANE PREPARED THEREBY

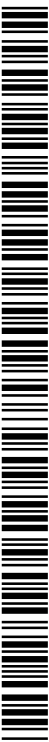
(54) 발명의 명칭 : 역삼투 분리막의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a reverse osmosis membrane, and to a reverse osmosis membrane prepared thereby, the method comprising the steps of: forming a first coating layer, the thickness of which is 20 μm to 30 μm, by applying an aqueous amine solution onto one side of a microporous support body; removing the excess aqueous amine solution from the support body; and forming a second coating layer, the thickness of which is 10 μm to 30 μm, by applying an aliphatic hydrocarbon-based organic solution comprising acyl halide on the first coating layer.

(57) 요약서: 본 발명은 미세 다공성 지지체의 일면에 아민 수용액을 20μm 내지 30μm 두께로 도포하여 제 1 코팅층을 형성하는 단계, 상기 지지체 상의 과잉의 아민 수용액을 제거하는 단계, 및 상기 제 1 코팅층 상에 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액을 10μm 내지 30μm 두께로 도포하여 제 2 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 역삼투 분리막의 제조 방법 및 이에 의해 제조되는 역삼투 분리막에 관한 것이다.



WO 2012/161483 A2



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 역삼투 분리막의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막

기술분야

- [1] 본 발명은 역삼투 분리막의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 두께가 얇고, 균일도가 우수한 활성층을 형성할 수 있으며, 우수한 투과 유량 및 염 배제 특성을 갖는 역삼투 분리막의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막에 관한 것이다.

배경기술

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

[3]

- [4] 이러한 역삼투 분리막의 대표적인 예로는, 폴리아미드계 역삼투 분리막을 들 수 있으며, 폴리아미드계 역삼투 분리막은 미세 다공층 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 방법으로 제조되고 있으며, 보다 구체적으로는, 도 1에 도시된 바와 같이, 부직포 위에 폴리설폰층을 형성하여 미세 다공성 지지체를 형성하고, 이 미세 다공성 지지체를 m-페닐렌 디아민(m-Phenylene Diamine; mPD) 수용액에 침지시켜 mPD층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드(TriMesoyl Chloride, TMC) 유기 용매에 침지시켜 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드층을 형성하는 방법으로 제조되고 있다.

[5]

- [6] 그러나, 이러한 종래의 방법에 의해 제조된 폴리아미드계 역삼투 분리막은 활성층의 두께가 매우 두껍기 때문에 투과유량 효율이 떨어지고, 활성층의 막 두께의 균일성이 떨어지며, 활성층 형성 위해 소요되는 침지 시간이 길어 생산성이 떨어진다는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 활성층 두께가 얇고

균일하며, 투과 유량 및 염 배제율이 우수한 역삼투 분리막의 제조 방법 및 이에 의해 제조되는 역삼투 분리막을 제공한다.

과제 해결 수단

[8] 이를 위해, 본 발명은 미세 다공성 지지체의 일면에 아민 수용액을 20 μm 내지 30 μm 두께로 도포하여 제1코팅층을 형성하는 단계; 상기 지지체 상의 과잉의 아민 수용액을 제거하는 단계; 및 상기 제1코팅층 상에 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액을 10 μm 내지 30 μm 두께로 도포하여 제2코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 역삼투 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[9]

[10] 다른 측면에서, 본 발명은 미세 다공성 지지체; 및 상기 미세 다공성 지지체 상에 형성되며, 아민 수용액에 의해 형성되는 제1코팅층과 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액에 의해 형성되는 제2코팅층의 계면 중합 반응에 의해 형성되는 활성층을 포함하며, 상기 활성층의 두께가 90nm 내지 150nm인 역삼투 분리막을 제공한다.

[11]

[12] 또 다른 측면에서, 본 발명은 상기 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되며, 활성층의 두께가 90nm 내지 150nm인 역삼투 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[13] 본 발명의 방법에 의해 제조된 역삼투 분리막의 경우, 활성층 두께가 얇고 균일할 뿐 아니라, 투과유량 및 염 배제율이 매우 우수하다.

[14] 또한, 본 발명의 제조 방법에 따르면, 활성층 형성을 위한 침지 공정이 필요하지 않기 때문에 생산 시간이 짧아지고, 생산성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[15] 도 1은 종래의 역삼투 분리막의 제조 과정을 보여주는 도면이다.

[16] 도 2는 본 발명의 역삼투 분리막의 제조 과정을 보여주는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[17] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[18]

[19] 도 2에는 본 발명의 역삼투 분리막 제조 과정의 일 구현예가 도시되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 역삼투 분리막의 제조 방법은 미세 다공성 지지체의 일면에 아민 수용액을 도포하여 제1코팅층을 형성하는 단계; 상기 지지체 상의 과잉의 아민 수용액을 제거하는 단계; 및 상기 제1코팅층 상에 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액을 도포하여 제2코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.

[20]

[21] 먼저, 미세 다공성 지지체의 일면에 아민 수용액을 도포하여 제1코팅층을

형성한다.

[22]

[23] 이때, 상기 미세 다공성 지지체는 부직포 상에 고분자 재료가 캐스팅된 것을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설펀, 폴리에테르설펀, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리젠플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 중에서도 특히 폴리설펀이 바람직하다.

[24]

[25] 또한, 상기 아민 수용액은, 이로써 제한되는 것은 아니나, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[26]

[27] 한편, 상기 도포는 직접 도포 방식으로 이루어지는 것이 바람직하다. 여기서 직접 도포란, 예를 들면, 바-코팅, 롤 코팅, 에어 나이프 코팅, 슬롯 다이 코팅 등의 방법으로 미세 다공성 지지체의 일면에 아민 수용액을 직접 부여하는 것을 의미하는 것으로, 본 명세서에서는 종래의 아미드 활성화층 형성 방식인 침지법과 구별되는 의미로 사용한다.

[28]

한편, 상기 제1코팅층의 건조 전 부착량은 $20\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$, 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 정도이다. 아민 수용액의 건조 전 부착량이 상기 범위보다 적을 경우 부착량이 적기 때문에 제2코팅층과의 반응이 충분하게 일어나지 않고, 상기 범위보다 클 경우 과잉의 부착량으로 인해 활성화층의 두께가 두껍고 불균일하게 형성되어 막의 성능을 저하시킨다.

[29]

[30] 상기와 같이 제1코팅층을 형성한 후에, 과잉의 아민 수용액을 제거한다. 이때 상기 아민 수용액의 제거는 바, 롤러, 에어 나이프, 스펀지 등을 이용하여 이루어질 수 있다. 또한, 수용액 제거 후에, 필요에 따라 건조 단계가 추가로 수행될 수 있다.

[31]

[32] 그런 다음, 상기 아민 수용액이 도포된 미세 다공성 지지체 상에 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액을 도포하여 제2코팅층을 형성한다.

[33]

이때, 상기 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액은 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 유기 용매로는, 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 프레온류와 탄소수가 8~12인 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 알칸과 같은 물과 섞이지 않는 소수성 액체, 예를 들면, 탄소수가 8~12인

알칸과 그 혼합물인 Isol-C(Exxon Cor.), Isol-G(Exxon Cor.)등이 사용될 수 있다.

[34]

[35] 상기 제2코팅층의 도포 역시 직접 도포 방식, 예를 들면, 바-코팅, 롤 코팅, 에어나이프 코팅, 슬롯 다이 코팅 등의 방법으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[36]

[37] 가장 바람직하게는, 상기 제1코팅층과 제2코팅층은 모두 직접 도포 방식, 예를 들면, 바-코팅, 롤 코팅, 에어나이프 코팅, 슬롯 다이 코팅 등의 방법으로 도포되는 것이 좋다. 이 경우, 어느 한층만 코팅 방식으로 도포된다거나 혹은 두 층 모두 코팅 방식으로 도포되지 않는 경우에 비해 활성층이 얇고 균일하게 형성되어 분리막의 유량을 향상 시킬 수 있다.

[38]

[39] 한편, 상기 제2코팅층의 건조 전 부착량은 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$, 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 내지 $28\mu\text{m}$ 정도이다. 제2코팅층의 건조 전 부착량이 상기 범위보다 적을 경우 제1코팅층, 즉 아민 수용액과의 반응이 충분하게 일어나지 않고, 상기 범위보다 클 경우 과잉의 부착량으로 인해 활성층의 두께가 두껍고 불균일하게 형성되어 막의 성능을 저하시킨다.

[40]

[41] 상기와 같이, 아민 수용액이 도포된 미세 다공성 지지체 상에 아실할라이드 포함 유기 용매를 도포하게 되면, 상기 아민 수용액 내의 아민과 유기 용액 내의 아실할라이드가 서로 접촉하여 계면 중합이 형성되면서 폴리아미드 활성층이 형성되게 된다.

[42]

[43] 또한, 상기 폴리아미드 활성층은 건조 후 총 두께가 90nm 내지 150nm 정도, 특히 90nm 내지 135nm 정도인 것이 바람직하다. 활성층 두께가 90nm 미만인 경우에는 제1코팅층과 제2코팅층 사이에 반응이 충분이 일어나지 않았기 때문에 투과유량 및 염배제율 개선 효과가 종래의 침지 방식에 의해 제조된 분리막에 비해 오히려 떨어지며, 150nm 를 초과하면 활성층의 두께가 두껍고 막이 불균형하게 생성되었기 때문에 성능이 또한 떨어진다.

[44]

[45] 상기와 같은 과정을 통해, 미세 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층이 형성되면, 이를 건조하고, 세척하는 과정을 수행한다. 이때 상기 건조는 60°C ~ 70°C 에서 5분 ~ 10분 정도 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 세척은, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 염기성 수용액에서 세척할 수 있다. 사용가능한 염기성 수용액은, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 탄산나트륨 수용액을 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 상온에서 2시간 이상 수행되는 것이 바람직하다.

[46]

[47] 상기와 같은 방법에 의해 형성된 본 발명의 역삼투 분리막은 미세 다공성

지지체; 및 상기 미세 다공성 지지체 상에 형성되며, 아민 수용액에 의해 형성되는 제1코팅층과 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액에 의해 형성되는 제2코팅층의 계면 중합 반응에 의해 형성되는 활성층을 포함한다.

[48]

[49] 이때 활성층은 총 두께가 90nm-150nm 정도인 것이 바람직하다. 활성층 두께가 90nm 미만인 경우에는 제1코팅층과 제2코팅층 사이에 반응이 충분이 일어나지 않았기 때문에 투과유량 및 염배제율 개선 효과가 종래의 침지 방식에 의해 제조된 분리막에 비해 오히려 떨어지며, 150nm를 초과하면 활성층의 두께가 두껍고 막이 불균형하게 생성되었기 때문에 성능이 또한 떨어진다.

[50] 또한, 이러한 본 발명의 활성층 두께는 침지법에 의해 형성되는 활성층의 두께가 0.2~1 μ m인 점을 감안할 때, 매우 얇은 것이다.

[51]

[52] 또한, 본 발명의 역삼투 분리막의 활성층은 막 균일도가 매우 우수하다. 예를 들면, 본 발명의 활성층은 그 평균 표면 조도가 5nm 내지 20nm 정도, 예를 들면 10nm 내지 20nm 또는 5nm 내지 10nm 정도일 수 있다. 이때 상기 평균 표면 조도는 분리막을 건조시켜 샘플을 만든 후 원자 간력 현미경에 포함되어 있는 미세한 탐침을 분리막 표면에 원자의 크기까지 근접시키며 양자의 원자간에 작용하는 힘을 사용하여 측정할 수 있다.

[53]

[54] 이와 같이 본 발명의 역삼투 분리막은 활성층의 막 균일도가 우수하기 때문에, 막 표면에 기공이 고르게 형성될 수 있고, 그 결과 투과 유량 및 염 배제율이 종래의 역삼투막에 비해 우수하다.

[55]

[56] 또한, 본 발명의 역삼투 분리막은 얇은 두께를 가지고 있어서 투과 유량 효율이 높으며, 또한 높은 염 배제율을 갖기 때문에, 해수 및 염수의 담수화, 반도체 산업용 초순수 제조 및 각종 산업용 폐수 처리 등에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[57]

발명의 실시를 위한 형태

[58] 이하에서, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[59]

[60] 실시예 1

[61] 부직포 위에 캐스팅된 140 μ m 두께의 다공성 폴리술폰 지지체 위에 1중량%의 트리에틸아민이 포함되어 있는 2중량%의 메타페닐렌디아민 수용액을 6번 바를 이용하여 13.72 μ m 두께로 도포하여 제1코팅층을 형성하였다. 지지체 위의 과잉 아민 수용액을 제거한 후, ISOPAR 용매를 사용한 0.1중량%의

트리메조일클로라이드 유기 용액을 12번 바를 이용하여 27.43 μm 두께로 도포하여 제2코팅층을 형성한 후, 60°C 오븐에서 10분간 건조하고, 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 상온에서 2시간 이상 수세하여, 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 91nm 였으며, 평균 표면 조도는 10nm 였다.

[62]

[63] 실시예 2

[64] 메타페닐렌디아민 수용액을 9번 바를 이용하여 20.57 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 6번 바를 이용하여 13.72 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 94nm 였으며, 평균 표면 조도는 9nm 였다.

[65]

[66] 실시예 3

[67] 메타페닐렌디아민 수용액과 트리메조일클로라이드 유기 용액을 9번 바를 20.57 μm 두께로 이용하여 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 97nm 였으며, 평균 표면 조도는 9nm 였다.

[68]

[69] 실시예 4

[70] 메타페닐렌디아민 수용액을 9번 바를 이용하여 20.57 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 12번 바를 이용하여 27.43 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 98nm 였으며, 평균 표면 조도는 9nm 였다.

[71]

[72] 실시예 5

[73] 메타페닐렌디아민 수용액을 12번 바를 이용하여 27.43 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 6번 바를 이용하여 13.72 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 100nm 였으며, 평균 표면 조도는 7nm 였다.

[74]

[75] 실시예 6

[76] 메타페닐렌디아민 수용액을 12번 바를 이용하여 27.43 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 9번 바를 이용하여 20.57 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 124nm 였으며, 평균 표면 조도는 6nm

였다.

[77]

[78] 실시예 7

[79] 메타페닐렌디아민 수용액과 트리메조일클로라이드 유기 용액을 12번 바를 이용하여 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 135nm 였으며, 평균 표면 조도는 6nm 였다.

[80]

[81] 비교예 1

[82] 부직포 위에 캐스팅된 140 μ m 두께의 다공성 폴리술폰 지지체를 1중량%의 트리에틸아민이 포함되어 있는 2중량%의 메타페닐렌디아민 수용액에 2분 동안 침지시킨 후, 지지체 위의 과잉 아민 수용액을 제거하였다. 그런 다음, ISOPAR 용매를 사용한 0.1중량%의 트리메조일클로라이드 유기 용액에 상기 지지체를 1분 동안 침지한 후, 60°C 오븐에서 10분간 건조하고, 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 상온에서 2시간 이상 수세하여, 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 835nm였으며, 평균 표면 조도는 20nm 였다.

[83]

[84] 비교예 2

[85] 부직포 위에 캐스팅된 140 μ m 두께의 다공성 폴리술폰 지지체 상에 1중량%의 트리에틸아민이 포함되어 있는 2중량%의 메타페닐렌디아민 수용액을 9번 바를 이용하여 20.57 μ m 두께로 코팅한 다음, 지지체 위의 과잉 아민 수용액을 제거하였다. 그런 다음, ISOPAR 용매를 사용한 0.1중량%의 트리메조일클로라이드 유기 용액에 상기 지지체를 1분 동안 침지한 후, 60°C 오븐에서 10분간 건조하고, 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 상온에서 2시간 이상 수세하여, 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 469nm 였으며, 평균 표면 조도는 18nm 였다.

[86]

[87] 비교예 3

[88] 부직포 위에 캐스팅된 140 μ m 두께의 다공성 폴리술폰 지지체를 1중량%의 트리에틸아민이 포함되어 있는 2중량%의 메타페닐렌디아민 수용액에 2분 동안 침지시킨 후, 지지체 위의 과잉 아민 수용액을 제거하였다. 그런 다음, ISOPAR 용매를 사용한 0.1중량%의 트리메조일클로라이드 유기 용액을 9번 바를 이용하여 상기 지지체 상에 20.57 μ m 두께로 코팅하고, 60°C 오븐에서 10분간 건조하고, 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 상온에서 2시간 이상 수세하여, 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 597nm 였으며, 평균 표면 조도는 17nm 였다.

[89]

- [90] 비교예 4
- [91] 메타페닐렌디아민 수용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 65nm 였으며, 평균 표면 조도는 11nm 였다.
- [92]
- [93] 비교예 5
- [94] 메타페닐렌디아민 수용액을 6번 바를 이용하여 $13.72\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 69nm 였으며, 평균 표면 조도는 11nm 였다.
- [95]
- [96] 비교예 6
- [97] 메타페닐렌디아민 수용액을 9번 바를 이용하여 $20.57\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 70nm 였으며, 평균 표면 조도는 12nm 였다.
- [98]
- [99] 비교예 7
- [100] 메타페닐렌디아민 수용액을 12번 바를 이용하여 $27.43\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 71nm 였으며, 평균 표면 조도는 12nm 였다.
- [101]
- [102] 비교예 8
- [103] 메타페닐렌디아민 수용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 6번 바를 이용하여 $13.72\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 74nm 였으며, 평균 표면 조도는 12nm 였다.
- [104]
- [105] 비교예 9
- [106] 메타페닐렌디아민 수용액을 3번 바를 이용하여 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 9번 바를 이용하여 $20.57\mu\text{m}$ 두께로 코팅한

점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 78nm 였으며, 평균표면 조도는 13nm 였다.

[107]

[108] 비교예 10

[109] 메타페닐렌디아민 수용액을 3번 바를 이용하여 6.86 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 12번 바를 이용하여 27.43 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 76nm 였으며, 평균 표면 조도는 14nm 였다.

[110]

[111] 비교예 11

[112] 메타페닐렌디아민 수용액을 6번 바를 이용하여 13.72 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 6번 바를 이용하여 13.72 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 85nm 였으며, 평균 표면 조도는 14nm 였다.

[113]

[114] 비교예 12

[115] 메타페닐렌디아민 수용액을 6번 바를 이용하여 13.72 μm 두께로 코팅하고, 트리메조일클로라이드 유기 용액을 9번 바를 이용하여 20.57 μm 두께로 코팅한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투 분리막을 제조하였다. 제조 후 역삼투 분리막의 활성층 총 두께는 82nm 였으며, 평균 표면 조도는 14nm 였다.

[116]

[117] 실험예

[118] 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 12에 의해 제조된 역삼투 분리막의 초기 염제거율과 초기 투과 유량을 측정하였다. 초기 염제거율과 초기 투과 유량은 평판형 투과셀과 고압 펌프, 저장조, 그리고 냉각 장치를 포함하는 역삼투막 셀 장치에 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 12에 의해 제조된 역삼투 분리막을 장착시킨 후, 25°C에서 32,000ppm의 염화나트륨 수용액을 1400mL/min의 유량으로 투과시키면서 측정하였다. 상기 평판형 투과 셀은 크로스-플로우 방식으로, 유효 투과 면적은 140cm²이다. 역삼투 분리막을 투과 셀에 설치한 다음, 평가 장비의 안정화를 위해 3차 증류수를 이용하여 1시간 정도 충분히 예비 운전을 실시하였다. 그런 다음, 32,000ppm의 염화나트륨 수용액을 투입하고, 압력과 투과 유량이 정상 상태에 이를 때까지 1시간 정도 운전한 다음, 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 투과 유량을 계산하였으며, 전도도 미터를 사용하여 투과 전후의 염 농도를 분석하여 염 배제율을 계산하였다. 측정 결과는

하기 [표 1]에 나타내었다.

[119] 표 1

[Table 1]

	투과유량(gallon/ft ² ·day)	염배제율(%)	활성층두께(nm)	표면조도(nm)
실시예 1	19.35	97.02	91	10
실시예 2	20.55	97.86	94	9
실시예 3	21.55	98.35	97	9
실시예 4	21.49	98.28	98	9
실시예 5	20.12	97.56	100	7
실시예 6	20.38	98.29	124	6
실시예 7	20.21	98.12	135	6
비교예 1	19.12	96.89	835	20
비교예 2	18.89	97.12	469	18
비교예 3	19.85	96.98	597	17
비교예 4	18.13	94.56	65	11
비교예 5	18.71	95.23	69	11
비교예 6	19.28	95.48	70	12
비교예 7	19.91	95.99	71	12
비교예 8	17.89	95.24	74	12
비교예 9	18.11	95.49	78	13
비교예 10	18.36	95.82	76	14
비교예 11	18.21	96.20	85	14
비교예 12	19.08	96.68	82	14

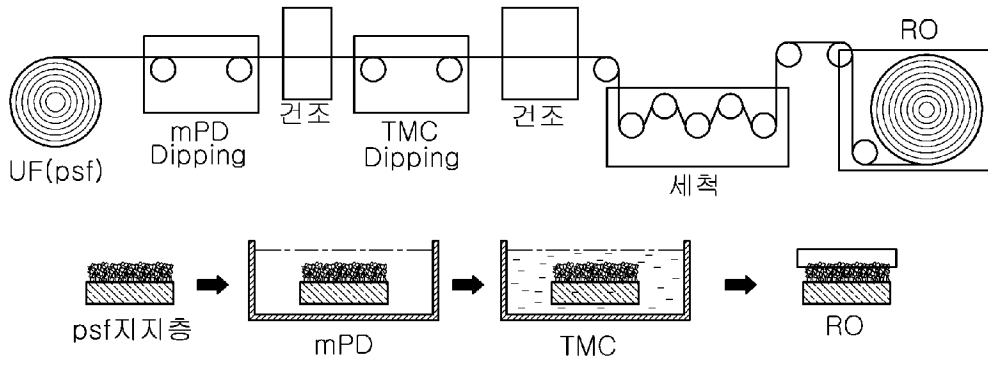
[120]

청구범위

- [청구항 1] 미세 다공성 지지체의 일면에 아민 수용액을 20 μm 내지 30 μm 두께로 도포하여 제1코팅층을 형성하는 단계; 상기 지지체 상의 과잉의 아민 수용액을 제거하는 단계; 및 상기 제1코팅층 상에 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액을 10 μm 내지 30 μm 두께로 도포하여 제2코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 역삼투 분리막의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1코팅층 및 제2코팅층 형성 단계는 마-코팅, 롤 코팅, 에어나이프 코팅 또는 슬롯 다이 코팅으로 이루어지는 역삼투 분리막의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 미세 다공성 지지체는 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 역삼투 분리막의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 아민 수용액은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 역삼투 분리막의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액은 트리메조일클로라이드, 이소탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 역삼투 분리막의 제조 방법.
- [청구항 6] 미세 다공성 지지체; 및 상기 미세 다공성 지지체 상에 형성되며, 아민 수용액에 의해 형성되는 제1코팅층과 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액에 의해 형성되는 제2코팅층의 계면 중합 반응에 의해 형성되는 활성층을 포함하며, 상기 활성층의 두께가 90nm 내지 150nm인 역삼투 분리막.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 활성층은 평균 표면조도가 5nm 내지 10nm인 역삼투 분리막.

- [청구항 8] 제6항에 있어서,
 상기 미세 다공성 지지체는 폴리설펜, 폴리에테르설펜,
 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드,
 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌,
 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴
 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는
 역삼투 분리막.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
 상기 아민 수용액은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민,
 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민,
 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 및 이들의
 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 역삼투 분리막.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
 상기 아실할라이드를 포함하는 지방족 탄화 수소계 유기 용액은
 트리메조일클로라이드, 이소탈로일클로라이드 및
 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종
 이상을 포함하는 역삼투 분리막.
- [청구항 11] 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되며,
 활성층의 두께가 90nm 내지 150nm인 역삼투 분리막.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 활성층의 표면 조도가 5nm 내지 10nm인 역삼투 분리막.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

