



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월07일
 (11) 등록번호 10-1230843
 (24) 등록일자 2013년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 61/02 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
 B01D 69/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0085995
 (22) 출원일자 2010년09월02일
 심사청구일자 2010년09월02일
 (65) 공개번호 10-2012-0022414
 (43) 공개일자 2012년03월12일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100551574 B1*
 KR100813893 B1
 US4900443 B1
 WO2010096563 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
웅진케미칼 주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
 (72) 발명자
이종민
 경상북도 경산시 남산면 연하길 5-8
김여진
 대구광역시 달서구 조암남로 24, 104동 1102호 (월성동, 태왕아너스 월성)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김민조

(54) 발명의 명칭 **내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 미다공성 지지층 상에 형성된 폴리아미드층 표면에, 폴리아미드층 형성시 반응 잔여 산염화물과 소수성의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하고 1차 또는 2차 아민 그룹을 포함하는 지방족 알콜 화합물간의 공유결합에 의해, 소수성 코팅층이 형성됨으로써, 염수뿐만 아니라 해수와 같이 고농도 원수 조건에서 발생하는 막오염 현상을 근원적으로 방지할 수 있다. 특히, pH 8.0의 조건과 해수와 같은 고농도의 원수 조건에서 소수성 및/또는 친수성의 유기물에 의한 오염물질에 대하여, 내오염성이 개선되므로 해수담수용으로 적합하다.

(72) 발명자

이희경

대구광역시 달서구 월배로 280, 304동 1208호 (상인동, 주공아파트)

정용두

경기도 양주시 백석읍 양주산성로 838-71, 108동 901호 (서광아침의빛아파트)

박형규

대구광역시 달서구 한들로 31, 101동 303호 (장기동, 장기누림타운)

탁태문

서울특별시 서초구 신반포로 171, - 215동 1105호 (잠원동, 신반포아파트)

최형우

서울특별시 송파구 풍성로6길 17-15, 201호 (풍납동)

홍성표

경상북도 구미시 임은동 427-2 웅진아파트 D동 408호

구자영

미국 매사츄세츠 01862 빌레리카 알파인 스트리트 28

특허청구의 범위

청구항 1

미다공성 지지층;

상기 미다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및

상기 폴리아미드층 표면에,

(i) 적어도 하나의 1차 아민 또는 2차 아민을 가지고,

(ii) 적어도 3개 이상의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하는 비말단 하이드록시기를 가지는 지방족 알콜 화합물로 형성된 코팅층;으로 이루어진 내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막.

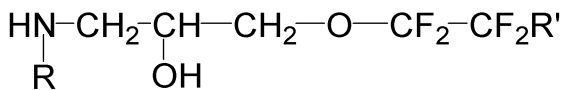
청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 코팅층이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는 상기 폴리아미드 역삼투막:

화학식 1

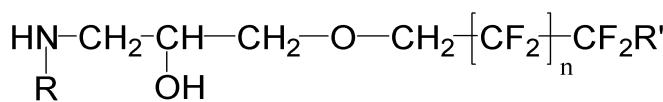


상기에서, R은 C₁~C₆의 알킬기 또는 3개 이상의 플루오르가 치환된 C₁~C₆의 알킬기이고, R'는 수소 또는 플루오르 원자이다.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 코팅층이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는 상기 폴리아미드 역삼투막:

화학식 2



상기에서, R은 C₁~C₆의 알킬기 또는 3개 이상의 플루오르가 치환된 C₁~C₆의 알킬기이고, R'는 수소 또는 플루오르 원자이고, n은 1~8이다.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 코팅층이 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4-헥사플루오르부톡시)-2-프로판올,

1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르헵톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오르헥실톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오르헵톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-

(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오르옥틸톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오르노닐톡시)-2-프로판올 및 1-아미노-3-

(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-옥타데카플루오르데실톡시)-2-프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 상기 폴리아미드 역삼투막.

청구항 6

부직포 상에 폴리술폰 함유용액을 캐스팅하여 부직포 보강 미세다공성 지지층을 준비하고,

상기 지지층 상에 계면중합에 의해 폴리아미드층을 형성하고,

상기 폴리아미드층 표면에,

(i) 적어도 하나의 1차 아민 또는 2차 아민과

(ii) 적어도 3개 이상의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하는 비말단 하이드록시기를 가지는 지방족 알콜 화합물 함유용액을 코팅하여 공유결합시켜 코팅층을 형성하는 제1항의 폴리아미드 역삼투막의 제조방법.

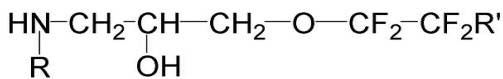
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화합물 함유용액이 0.0001 내지 2중량%로 함유된 수용액인 것을 특징으로 하는 상기 폴리아미드 역삼투막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 코팅층이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는 상기 폴리아미드 역삼투막의 제조방법:

화학식 1

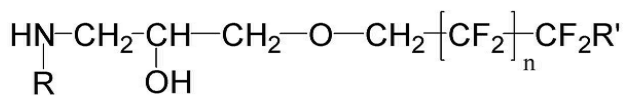


상기에서, R, R'는 제3항에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 코팅층이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는 상기 폴리아미드 역삼투막의 제조방법:

화학식 2



상기에서, R, R' 및 n은 제4항에서 정의한 바와 같다.

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 미다공성 지지층; 상기 미다공성 지지층 상에 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물이 공유결합된 소수성 코팅층;이 형성됨으로써, 염수 뿐만 아니라, 고농도의 해수 조건에서 소수성 및/또는 친수성의 유기물에 의한 오염물질에 대하여, 내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 해리된 물질은 다양한 유형의 선택적인 분리막을 이용하여 그 용매로부터 분리할 수 있다. 이러한 선택적 분리막을 기공 크기의 증가순서로 기재하면, 역삼투 분리막, 한외여과막 및 정밀여과막으로 분류된다.

[0003] 종래 역삼투막의 사용용도는 반염수 또는 해수의 탈염공정이며, 이러한 탈염공정은 공업, 농업, 또는 가정용에 상대적으로 적합한 담수 또는 순수를 대량으로 제공하게 한다. 역삼투막을 사용한 반염수 또는 해수의 탈염공정은 염수로부터 염과 다른 용해된 이온 또는 분자들을 문자 그대로 여과시키는 공정으로, 염수를 역삼투막에

통과시켜 가압함으로써, 정제된 물이 분리막을 통과하는 반면 염과 다른 용해된 이온 또는 분자들은 분리막을 통과하지 못한다. 삼투압은 역삼투 공정에서 필연적으로 발생하며, 이때 원수의 농도가 높을수록 삼투압이 커지기 때문에 이를 처리하기 위해서는 보다 높은 압력이 필요하게 된다.

- [0004] 이에, 역삼투막이 상업적으로 염수 및 해수를 대량으로 탈염화하는데 이용되기 위해서는 몇 가지 갖춰져야 할 조건이 있는데, 그 중 하나는 높은 염배제율을 갖는 것이다. 현재 상업적으로 적용하기 위한 반염수에 대한 역삼투막의 염배제율은 적어도 97% 이상이 요구된다.
- [0005] 역삼투막의 또 다른 중요한 성질로는 비교적 낮은 압력에서도 막을 통해서 상대적으로 많은 물을 통과시킬 수 있는 능력, 즉 고유량 특성이 요구된다. 일반적으로 막의 투과유량은 해수에 대해서는 800psi 압력에서 10gallon/ft²-day(gfd) 이상, 염수에 대해서는 220psi 압력에서 15gfd 이상이 요구된다. 용도에 따라 염배제율 보다 높은 투과유량이 중요하거나 이와 반대로 염배제율이 중요한 경우도 있다.
- [0006] 역삼투막의 일반적인 유형 중 하나는 미세 다공성 지지체 및 상기 미세 다공성 지지체 상에 형성된 폴리아미드 박막으로 이루어진 복합막이다. 상기 폴리아미드 박막은 다관능성 아민과 다관능성 아실할라이드의 계면 중합에 의하여 형성되는 것이다.
- [0007] 대표적으로, 캐도트(Cadotte)의 의한 미국특허 제 4,277,344호에는 적어도 2개의 1급 아민 치환체를 함유하는 방향족 폴리아민과 적어도 3개의 아실할라이드 치환체를 갖는 방향족의 아실할라이드간에 계면중합시켜 얻는 방향족 폴리아미드 복합막에 관하여 개시하고 있다. 바람직한 구현예로서, 미세 다공성 폴리술폰 지지체를 물에 용해된 메타페닐렌디아민으로 코팅한 후, 상기 코팅된 미세 다공성 지지체로부터 과잉의 메타페닐렌디아민 용액을 제거하고, 상기 코팅된 지지체를 프레온(FREON) TF 용매(트리클로로트리플로로에탄)에 용해된 트리메조일클로라이드 용액으로 접촉시킨다. 이때, 계면중합 반응을 위한 접촉시간은 10초이고, 실질적인 반응은 1초 내에 완결된다. 그 결과로 얻어진 폴리술폰/폴리아미드 복합막을 공기상 건조한다.
- [0008] 상술한 캐도트에 의해 개시된 막은 우수한 투과유량과 염배제율을 보이나, 폴리아미드 역삼투 복합막의 투과유량 증가 및 염배제율의 보다 나은 향상을 위하여 다양한 시도가 꾸준히 진행되고 있다. 한편으로는 막의 투과 성능 외에 막의 내화학을 개선하기 위한 시도로 연구가 진행되어 왔으며, 이러한 연구의 대부분은 계면 축중합반응 시 사용되는 용액에 다양한 형태의 첨가제를 사용하는 방법이 주류를 이루고 있다.
- [0009] 구체적으로 계면 축중합반응시에 사용되는 용액에 첨가제를 첨가하여 제막한 일례로는 차우(Chau) 등에 의한 미국 특허 제4,983,291호 및 미국특허 제4,950,404호, 히로세(Hirose) 등에 개시된 미국특허 제5,576,057호 및 미국특허 제5,614,099호, 트란(Tran)에 의한 미국특허 제4,830,885호 및 구(Koo) 등에 의해 개시된 미국특허 제6,245,234호, 미국특허 제6,063,278호 및 미국특허 제6,015,495호가 있으며, 본 발명의 참고자료로 기재한다.
- [0010] 또 다른 일례로는, 이케다(Ikeda)에 의한 미국특허 제5,178,766호에 따르면, 역삼투 분리막의 분리성능을 향상시키기 위하여, 계면중합으로 제막한 폴리아미드 박막 표면에 4급 아민을 공유결합시키고자 하였으며, 사용된 4급 아민은 표면과의 반응기로서 에폭시기, 아지리딘기, 에피설파이드기, 할로게네이티드 알킬기, 아미노기, 카르복실기, 할로게네이티드 카르보닐기, 하이드록시기를 가지는 것을 제시한 바 있다.
- [0011] 상기 기술한 바와 같이, 폴리아미드 복합막의 성능개선을 위하여 다양하게 시도되어 우수한 분리성능 및 투과성능을 가지면서 내화학적 안정성이 뛰어난 역삼투 분리막이 제시되었으나, 막의 물성 중에서 막의 오염문제는 여전히 해결하지 못한 과제로 지적된다.
- [0012] 즉, 막의 오염이란 부유물질 또는 용해물질이 막 표면에 흡착 또는 부착하는 것으로서, 투과유량 저하결과를 초래한다.
- [0013] 이때, 막의 오염은 소수성 결합 및 정전기적인 인력에 의해 여과되는 용액 내 부유물질 또는 용해물질과 막 표면이 결합하여 1차적으로 발생하게 된다.
- [0014] 또한 상기 1차 막 오염 이외에, 유기물 또는 무기물에 의한 미생물이 분리막 표면에 흡착 후 성장하여 분리막 표면에 바이오 필름(Bio-film)이 형성되는 것을 2차 막 오염이라 한다. 이러한 막의 오염은 분리막의 투과성능을 저해시키고 그로 인해 일정 유량의 투과수를 얻기 위해서는 압력의 잦은 보정이 필요하거나 막의 오염이 심각할 경우에는 세척해야 하므로 바람직하지 않다.
- [0015] 종래 분리막 오염을 줄이기 위한 시도로서, 하치스카(Hachisuka)의 미국특허 제6,177,011호는 폴리아미드 복합막 표면에 폴리비닐알콜과 같은 정전기적으로 중성이고 친수성인 고분자를 재코팅함으로써 유기물에 대한 내오

염성을 높일 수 있다고 보고하고 있다.

[0016] 분리막의 오염문제를 해소하기 위한 다른 시도로서 마이콜스(Mickols)에 의한 미국특허 제6,280,853호에는 다공성 지지체 상에 그래프트된 폴리알킬렌옥사이드를 함유하여 가교된 폴리아미드 표면으로 이루어진 복합막을 제시하고 있으며, 내오염성능의 향상을 보고하고 있다.

[0017] 또한, 구(Koo)에 의해 보고된 미국특허 제6,913,694호에는 폴리아미드 층에 친수성 코팅이 적용된 내오염성능이 우수한 선택적 분리막을 개시하고 있다. 이때, 상기 친수성 코팅이 적어도 2개의 에폭시기로 이루어진 다관능성 에폭시 화합물의 정량을 분리막에 적용하고, 이후, 상기 다관능성 에폭시 화합물을 가교하여, 물에 불용성인 고분자를 얻어 제조하는 것이다.

[0018] 그러나, 종래 내오염성능 향상을 위하여 시도된 다양한 방법은 염수뿐만 아니라 해수와 같은 고농도의 원수 조건에 적용하기에는 내오염성능 개선이 요구된다. 따라서, 역삼투막 시스템에서의 내오염성능 개선을 위해서는 여과를 통해 미립자나 박테리아 등을 제거하는 물리적 전처리 또는 pH조절 등의 화학적 전처리 공정 또는 그들의 조합공정이 도입하고 있다. 그러나 여전히 유기물에 의한 분리막의 오염문제가 남아있다.

[0019] 일반적으로 분리막에 유기물에 의한 오염물질은 일반생물의 최종 분해물질로 자연상에 존재하는 휴민산과 미역, 다시마와 같은 갈조류의 성분으로 존재하는 알긴산나트륨이 있다. 상기에서 휴민산은 대표적인 소수성 막 오염 물질이며, 알긴산나트륨은 대표적인 친수성 막오염 물질로서, 유기물의 오염물질에 대한 내오염성능을 개선시키기 위해서는 상기 두 물질에 대한 저항성이 필요하다

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은 미다공성 지지층; 상기 미다공성 지지체 상에 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물이 공유결합된 소수성 코팅층을 형성하여 염수뿐만 아니라, 고농도의 해수 조건에서도 내오염성능이 개선된 폴리아미드 역삼투막의 제조방법을 제공하는 것이다.

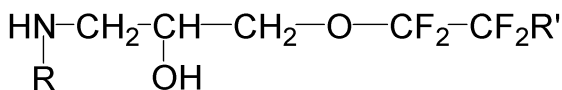
과제의 해결 수단

[0022] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 미다공성 지지층; 상기 미다공성 지지체 상에 형성되는 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 형성되는 소수성 화합물이 공유결합된 소수성 코팅층;으로 이루어진 내오염성능이 우수한 폴리아미드 역삼투막을 제공한다.

[0023] 본 발명의 특징인 소수성 코팅층에서 상기 소수성 화합물은 (i) 적어도 하나의 1차 아민 또는 2차 아민이고, (ii) 적어도 3개 이상의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하는 비말단 하이드록시기를 가지는 지방족 알콜 화합물을 포함하는 화합물이다.

[0024] 본 발명의 바람직한 소수성 화합물로는 직선구조의 화합물이며, 알콕시 그룹의 구조에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하는 것이다.

화학식 1

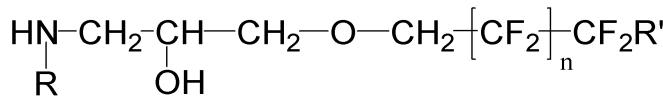


[0025]

[0026] (상기에서, R은 C₁~C₆의 알킬기 또는 3개 이상의 플루오르가 치환된 C₁~C₆의 알킬기이고, R'는 수소 또는 플루오르 원자이다.)

[0027] 본 발명의 다른 바람직한 소수성 화합물로서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용한다.

화학식 2



[0028]

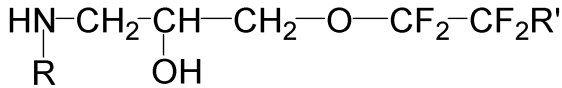
[0029] (상기에서, R은 C₁~C₆의 알킬기 또는 3개 이상의 플루오르가 치환된 C₁~C₆의 알킬기이고, R'는 수소 또는 플루오르 원자이고, n은 1~8이다.)

[0030] 본 발명의 바람직한 소수성 화합물로서 구체적인 일례로는 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4-헥사플루오르부톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르헵톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오르헥실톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오르헵톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오르옥틸톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오르노닐톡시)-2-프로판올 및 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-옥타데카플루오르데실톡시)-2-프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 것이다.

[0031] 본 발명은 부직포 상에 폴리술폰 함유용액을 캐스팅하여 부직포 보강 미세 다공 지지층을 준비하고, 상기 지지층 상에 계면중합에 의해 폴리아미드층을 형성하고, 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물 함유용액을 코팅하여 공유결합되도록 하여 소수성 코팅층을 형성하는 폴리아미드 역삼투막의 제조방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 제조방법에서, 소수성 화합물 함유용액은 소수성 화합물 0.0001 내지 2중량%가 함유된 수용액이며, 이때, 바람직한 소수성 화합물로는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함한다.

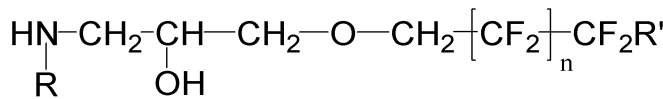
[0033] 화학식 1



[0034]

[0035] (상기에서, R, R'는 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0036] 화학식 2



[0037]

[0038] (상기에서, R, R' 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0039] 본 발명의 제조방법에서, 소수성 코팅층은 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물 함유용액이 상온 내지 95℃ 온도 조건에서, 5초 내지 10분 동안 접촉에 의해 형성되는 것이다.

발명의 효과

[0040] 상술하는 바와 같이, 본 발명은 미다공성 지지층 상에 폴리아미드층을 형성하고, 상기 폴리아미드층 표면에 폴리아미드층 형성시 반응잔여 산염화물과 소수성의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하고 1차 또는 2차 아민 그룹을 포함하는 지방족 알콜 화합물간의 공유결합에 의해 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드 역삼투막 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0041] 본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 상기 폴리아미드층에 소수성 화합물이 공유결합되어 소수성 코팅층이 형성됨으로써, 소수성 및/또는 친수성의 유기물에 의한 오염물질에 대하여, 내오염성이 개선되고, 특히 해수와 같이 고농도의 원수조건하에서 발생하는 막오염 현상을 근본적으로 방지할 수 있다. 이에, 본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 해수담수용으로 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0043] 본 발명은 미다공성 지지층; 상기 미다공성 지지층 상에 폴리아미드층; 및 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물이 공유결합된 소수성 코팅층;으로 이루어진 내오염성능이 우수한 폴리아미드 역삼투막을 제공한다.

[0044] 본 발명의 미다공성 지지층은 폴리아미드층의 지지역할을 수행한다. 이러한 목적을 수행하기 위하여 본 발명의 미다공성 지지체의 재질은 폴리술폰(Polysulfone), 폴리에테르술폰(Polyethersulfone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리프로필렌(Polypropylen) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Polyvinylidene fluoride)를 포함하는 할로젠화 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, 이때, 미다공성 지지체의 공경이 1~500nm인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 부직포상에 상기 고분자 함유용액을 코팅건조하여 사용하는 부직포 보강 미다공성 지지층을 사용할 수 있다.

[0045] 본 발명의 폴리아미드층은 다관능성 아민과 다관능성 아민과 반응하는 물질을 사용하여 계면중합에 의해 제작되는 것이다.

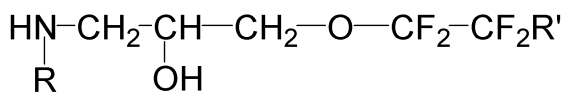
[0046] 본 발명의 특징은 상기 폴리아미드층에 소수성 화합물이 공유결합되어 소수성 코팅층이 형성됨으로써, 소수성 및/또는 친수성 오염물질에 대하여, 담수 또는 고농도의 원수조건에서도 내오염성이 개선된 폴리아미드 역삼투막을 제공하는 것이다.

[0047] 본 발명의 소수성 코팅층은 폴리아미드층 형성시 반응잔여 산업화물과 소수성의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하고 1차 또는 2차 아민 그룹을 포함하는 지방족 알콜 화합물간의 공유결합에 의해 형성된다.

[0048] 이때, 상기 소수성 화합물은 상기 폴리아미드 층에 직접적으로 공유결합되는 적어도 하나의 반응성기를 포함하여야 하며, 상기 적어도 하나의 반응성기라 함은 (i) 적어도 하나의 1차 아민 또는 2차 아민이고, (ii) 적어도 3개 이상의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하는 비말단 하이드록시기를 가지는 지방족 알콜 화합물을 포함하는 화합물이다.

[0049] 이에, 바람직하게는 본 발명의 소수성 화합물은 직선상의 구조를 가지며, 알콕시 그룹의 구조에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하는 것이다.

[0050] 화학식 1

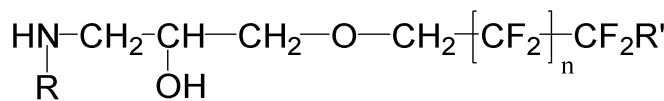


[0051] 상기에서, R은 C₁~C₆의 알킬기 또는 3개 이상의 플루오르가 치환된 C₁~C₆의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 트리플루오르에틸기이고, R'는 수소 또는 플루오르 원자이다.

[0052] 또한, 본 발명의 화학식 2로 표시되는 소수성 화합물을 사용하는 것이다.

[0053] 또한, 본 발명의 화학식 2로 표시되는 소수성 화합물을 사용하는 것이다.

[0054] 화학식 2



[0055] 상기에서, R은 C₁~C₆의 알킬기 또는 3개 이상의 플루오르가 치환된 C₁~C₆의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 트리플루오르에틸기이고, R'는 수소 또는 플루오르 원자이고, n은 1~8이다.

[0057] 본 발명에서 사용되는 소수성 화합물로서 가장 바람직하게는, 1-아미노-3-(1,1,2,2-테트라플루오르에톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4-헥사플루오르부톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오르헥실톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오르헵톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오르옥틸톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오르노닐톡시)-2-프로판올 및 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-옥타데카플루오르데실톡시)-2-프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

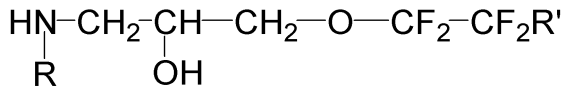
[0058] 본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 상기 폴리아미드층에 소수성 화합물이 공유결합되어 소수성 코팅층이 형성됨

으로써, 소수성 및/또는 친수성 오염물질에 대하여, 내오염성이 개선되고, 특히, 25℃, 800psi, pH 8.0 조건과 농도가 32,000ppm인 고농도의 원수조건하에서 소수성 코팅층이 없는 통상의 폴리아미드 역삼투막 대비 내오염성이 현저히 개선된다. 따라서, 본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 해수와 같이 고농도의 원수조건하에서 발생하는 막오염 현상을 근본적으로 방지할 수 있으므로, 해수담수용 분리막으로 적용가능하다.

- [0059] 또한, 본 발명은 부직포 상에 폴리술폰 함유용액을 캐스팅하여 부직포 보강 폴리술폰 미세다공성 지지층을 준비하고,
- [0060] 상기 지지층 상에 계면중합에 의해 폴리아미드층을 형성하고,
- [0061] 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물 함유용액을 코팅하여 공유결합되도록 하여 소수성 코팅층을 형성하는 폴리아미드 역삼투막의 제조방법을 제공한다.
- [0062] 본 발명의 폴리아미드층은 다관능성 아민과 상기 다관능성 아민과 반응하는 물질을 사용하여 계면중합에 의해 제작되는 방법에 의해 형성된다. 즉, 미세다공성 지지층 상에 다관능성 아민을 도포하고 과량의 용액을 제거한 후, 다관능성 할로젠화합물이 함유된 유기용액에 접촉 반응시켜 폴리아미드층을 형성시킨다.
- [0063] 상기 다관능성 아민은 단량체 당 2~3개 아민 관능기를 갖는 물질로 1급 아민 또는 2급 아민을 포함하는 폴리아민이다. 이때, 폴리아민으로는 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민 및 치환체로 방향족 1급 디아민이 사용되며, 또 다른 예로 알리파틱 1급 디아민, 사이클로헥센디아민과 같은 사이클로알리파틱 1급 디아민, 피페라진과 같은 사이클로알리파틱 2급아민, 아로마틱 2급아민 등을 사용할 수 있다.
- [0064] 더욱 바람직하게는 상기 다관능성 아민 중 메타페닐렌디아민을 사용하는 것이며, 이때, 농도는 메타페닐렌디아민 0.5~10중량% 함유 수용액 형태가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메타페닐렌디아민이 1~4중량%가 함유되는 것이다.
- [0065] 본 발명의 폴리아미드층 형성시, 미다공성 지지체 상에, 상기 다관능성 아민 함유수용액을 0.1~10분간 도포하고, 더욱 바람직하게는 0.5~1분간 침지하는 것이다.
- [0066] 또한, 본 발명의 폴리아미드층 형성시 사용되는 상기 다관능성 아민과 반응하는 물질로는 다관능성 산할로젠 화합물 즉, 다관능성 아실할라이드를 사용한다. 그 일례로는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 등을 단독 또는 혼합형태로 사용할 수 있다. 이때, 혼합형태 사용이 염제거를 측면에서 가장 바람직하다.
- [0067] 상기 다관능성 아실할라이드는 지방족 탄화수소 용매에 0.01~2중량%로 용해되어야 하며, 이때, 지방족 탄화수소 용매는 탄소수 5~12개인 n-알칸과 탄소수 8개인 포화 또는 불포화 탄화 수소의 구조이성질체를 혼합 사용하거나 탄소수 5~7개의 고리탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0068] 상기 다관능성 아실할라이드 함유용액은 지방족 탄화수소 용매에 다관능성 아실할라이드 0.01~2중량%가 용해되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05~0.3중량%가 용해되는 것이다. 이때, 다관능성 산할로젠 화합물은 단독 또는 2종이상의 혼합형태를 포함할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 소수성 코팅층은 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물이 공유결합되어 형성된 것으로, 상기 준비된 다관능성 산할로젠 화합물 함유용액에 침지 후 1~3분간 건조 과정을 거친 다음, 제조된 막을 본 발명의 특징인 소수성 화합물 함유 수용액에 상온 내지 95℃ 온도조건에서, 5초 내지 10분 동안, 더욱 바람직하게는 20초 내지 4분 동안 함침 또는 스프레이에 의해 접촉시켜 폴리아미드 분리막 상에 소수성 코팅층을 형성한다. 이때, 상기 소수성 화합물이 1차 아미노기 및 2차 아미노기와 폴리아미드 분리막의 잔여 산염화물간 반응을 통하여, 폴리아미드 분리막에 공유결합되는 것이다.
- [0070] 결과적으로 얻어진 분리막은 상온 내지 95℃ 온도조건에서 0.2중량%의 소듐카보네이트 등의 염기성 수용액으로 1내지 30분 동안 수세 후, 중류수로 수세하여 표면의 불순물이나 미반응 잔여물을 제거한다.
- [0071] 상술한 바와 같이, 본 발명의 소수성 코팅층은 폴리아미드 분리막의 잔여 산염화물에 소수성 화합물을 공유 결합시킴으로써 형성되는 것이다.
- [0072] 이에, 본 발명의 소수성 화합물은 상기 폴리아미드층에 직접적으로 공유결합되는 적어도 하나의 반응성기를 포함하여야 하며, 상기 적어도 하나의 반응성기라 함은 (i) 적어도 하나의 1차 아민 또는 2차 아민이고, (ii) 적어도 3개 이상의 플루오르가 치환된 알콕시 그룹을 포함하는 비말단 하이드록시기를 가지는 지방족 알콜 화합물을 포함하는 것이다.

[0073] 더욱 바람직하게는 본 발명의 소수성 화합물은 알콕시 그룹의 구조에 따라, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 직선상의 구조를 가진 화합물을 사용하는 것이다.

[0074] 화학식 1

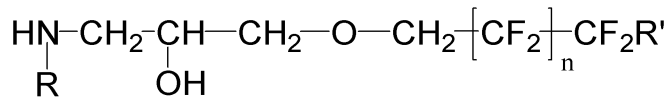


[0075]

(상기에서, R, R'는 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0076]

[0077] 화학식 2



[0078]

(상기에서, R, R' 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0079]

[0080] 더욱 바람직하게는 본 발명의 소수성 화합물의 일례로는 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4-헥사플루오르부톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오르헥실톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오르헵톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오르옥틸톡시)-2-프로판올, 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사테가플루오르노닐톡시)-2-프로판올 및 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-옥타데카플루오르데실톡시)-2-프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0080]

[0081] 본 발명의 소수성 화합물은 이를 포함하는 수용액으로 폴리아미드층에 접촉하는데, 이때, 소수성 화합물은 0.0001 내지 2중량%로 함유되고, 더욱 바람직하게는 0.001 내지 1중량%로 함유되는 수용액상이 바람직하다. 상기 소수성 화합물의 농도가 2중량%를 초과하면, 투과유량이 급격하게 감소하여 폴리아미드 복합막의 상업적 요구 물성을 만족할 수 없다.

[0081]

[0082] 또한, 소수성 화합물 함유 수용액은 폴리아미드층 표면에 상온 내지 95℃ 온도조건에서, 5초 내지 10분 동안, 더욱 바람직하게는 20초 내지 4분 동안 함침 또는 스프레이에 의해 접촉시켜 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 코팅층을 형성한다.

[0082]

[0083] 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 폴리아미드 역삼투막은 25℃, 800psi, pH 8.0조건과 농도가 32,000ppm인 염화나트륨(NaCl) 수용액 조건에서 2시간 동안 운전한 후 성능을 측정한 결과, 오염물질인 32,000ppm 염화나트륨/10ppm 휴민산(Humic acid)/2ppm 염화칼슘으로 조성된 혼합 수용액 또는 32,000ppm 염화나트륨/10ppm 알긴산나트륨(Sodium alginate)/2ppm 염화칼슘으로 조성된 혼합 수용액에서 유량감소율(%)이 7.0% 이하임을 확인할 수 있다.

[0083]

[0084] 상기 결과는 소수성 코팅층이 없는 통상의 폴리아미드 역삼투막 대비, 현저히 감소된 유량감소율이며, 특히 친수성의 유기물에 의한 오염물질에 현저한 내오염성을 확인할 수 있다. 이에, 본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 염수뿐만 아니라 해수와 같이 고농도 원수조건에서 발생하는 막오염 현상을 근원적으로 방지할 수 있다.

[0084]

[0085] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0085]

[0086] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0086]

[0087] <실시예 1>

[0087]

[0088] 폴리에스테르 부직포 상에, 폴리술폰 18중량% 함유 디메틸포름아미드 용액을 두께가 약 125±10μm로 캐스팅하고, 이후 즉시 25℃ 온도의 증류수에 침지하여 상변이 시킨 후, 부직포 보강 폴리술폰 미세다공성 기질을 충분히 수세하여 기질 중의 용매와 물을 치환한 후, 상온하의 순수에 보관하였다. 이후 3.0중량% 농도의 메타페닐렌디아민 함유 수용액에 1분간 침지한 후 압착방법으로 표면의 물층을 제거하였다. 상기 기질을 0.07중

[0088]

량%의 트리메조일클로라이드와 0.1중량% 이소프탈로일클로라이드가 함유된 유기용액에 1분간 침적하여 계면중합시킨 직후 상온(25℃)에서 1분 30초간 자연 건조시켜 폴리아미드층을 형성하였다.

[0089] 상기 폴리아미드층 형성 직후, 0.01중량%의 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 수용액에 2분간 침지한 후, 0.2중량% 소듐카보네이트 용액에 2시간 동안 침지하여 미반응 잔여물들을 제거되고 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드막을 제조하였다.

[0090] <실시예 2>

[0091] 상기 실시예 1과 동일하게 폴리아미드층 형성 직후, 0.05중량%의 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 수용액에 2분간 침지하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드막을 제조하였다.

[0092] <실시예 3>

[0093] 상기 실시예 1과 동일하게 폴리아미드층 형성 직후, 0.1중량%의 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 수용액에 2분간 침지하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드막을 제조하였다.

[0094] <실시예 4>

[0095] 상기 실시예 1과 동일하게 폴리아미드층 형성 직후, 0.01중량%의 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올 수용액에 2분간 침지하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드막을 제조하였다.

[0096] <실시예 5>

[0097] 상기 실시예1과 동일하게 폴리아미드층 형성 직후, 0.05중량%의 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올 수용액에 2분간 침지하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드막을 제조하였다.

[0098] <실시예 6>

[0099] 상기 실시예 1과 동일하게 폴리아미드층 형성 직후, 0.1중량%의 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올 수용액에 2분간 침지하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 소수성 코팅층이 형성된 폴리아미드막을 제조하였다.

[0100] <비교예 1>

[0101] 상기 실시예 1과 동일하게 메타페닐렌디아민 수용액에 침지하고, 이를 0.07중량%의 트리메조일클로라이드와 0.1중량% 이소프탈로일클로라이드가 함유된 유기용액에 1분간 침적하여 계면중합시킨 후, 소수성 화합물 수용액에 침지하는 공정 없이 바로 미반응 잔여물들을 제거하여 폴리아미드막을 제조하였다.

[0102] <실험예 1>

[0103] 상기에서 실시한 실시예 1~6와 비교예 1에 의해 얻어진 분리막에 대하여, 2차 코팅한 막의 코팅 유무와 소수화 정도를 측정하기 위하여 접촉각 측정결과를 하기 표 1에 기재하였다.

【표 1】

구분		접촉각 (°)
실시예 1	0.01% ATFP	118
실시예 3	0.1% ATFP	126.3
실시예 4	0.01% AAFP	126.8
실시예 6	0.1% AAFP	140.6
비교예 1	소수성 코팅 미처리	46.8
ATFP : 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 AAFP : 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올		

[0104]

[0105]

상기 표1에서 확인할 수 있듯이, 계면중합에 의해 얻어진 폴리아미드층 상에 2차 코팅된 실시예 1~6의 폴리아미드막은 비교예 1대비 현저히 소수성이 증가되었으며, 2차 코팅시 사용된 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 및 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올의 농도 증가에 따라, 폴리아미드막 표면의 소수화도가 증가하였다.

[0106]

<실험예 2>

[0107]

상기에서 실시한 실시예 1~6와 비교예 1에 의해 얻어진 폴리아미드막의 성능을 오염물질인 휴민산 존재 하에 평가하고 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

【표 2】

구분		유량 (GFD)	염배제 (%)	유량감소율 (%)
실시예 1	0.01% ATFP	17.53	99.58	6.54
실시예 2	0.05% ATFP	15.07	99.59	5.94
실시예 3	0.1% ATFP	13.63	99.63	5.85
실시예 4	0.01% AAFP	15.92	99.60	5.10
실시예 5	0.05% AAFP	9.17	99.57	5.34
실시예 6	0.1% AAFP	8.45	99.63	6.33
비교예 1	소수성 코팅 미처리	26.03	99.21	7.14
평가 조건: 32,000ppm 염화나트륨+10ppm 휴민산+2ppm 염화칼슘, 25℃, 800psi, pH 8.0 ATFP : 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 AAFP : 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올				

[0108]

[0109]

<실험예 3>

[0110]

상기에서 실시한 실시예 1~6와 비교예 1에 의해 얻어진 폴리아미드막의 성능을 오염물질인 알긴산나트륨 존재

하에 평가하고 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

【표 3】

구분		유량 (GFD)	염배제율 (%)	유량감소율 (%)
실시예 1	0.01% ATFP	18.21	99.41	2.54
실시예 2	0.05% ATFP	13.43	99.46	1.94
실시예 3	0.1% ATFP	12.45	99.59	1.72
실시예 4	0.01% AAFP	17.74	99.56	2.02
실시예 5	0.05% AAFP	8.65	99.64	1.61
실시예 6	0.1% AAFP	7.59	99.65	1.08
비교예 1	소수성 코팅 미처리	24.56	99.15	7.11
평가 조건: 32,000ppm 염화나트륨+10ppm 알긴산나트륨+2ppm 염화칼슘, 25℃, 800psi, pH 8.0 ATFP : 1-아미노-3-(2,2,3,3-테트라플루오르프로폭시)-2-프로판올 AAFP : 1-아미노-3-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜톡시)-2-프로판올				

[0111]

[0112]

상기 표 2 및 표 3의 결과로부터, 소수성 물질로 코팅처리하지 않은 비교예 1의 폴리아미드막은 오염물질인 휴민산 및 알긴산나트륨의 두 물질에 대하여, 유량 감소율이 유사하게 높은 것으로 확인되었다.

[0113]

반면에, 실시예 1~6에서 제조된 폴리아미드막은 유량 및 염배제율 측정치가 상용화가 가능한 수준을 충족하며, 특히, 비교예 1의 폴리아미드막 대비 휴민산 및 알긴산나트륨의 두 물질에 대하여, 유량 감소율이 모두 향상된 결과를 보였다. 특히, 휴민산보다 알긴산나트륨에 대하여 현저히 개선된 유량 감소율을 보였다. 이러한 결과는 휴민산은 소수성 물질이기는 하나 pH가 올라감에 따라 친수성으로 변하기 때문에 일반적인 해수조건인 약 pH 8.0에서는 친수성 및 소수성의 두 형태로 존재하므로, 친수성 물질인 알긴산나트륨 대비 그 효과가 떨어지는 것으로 예측될 수 있다.

[0114]

상기 표 2 및 표 3의 결과에 따라, 계면 중합을 통해 얻어진 폴리아미드 층에 2차 코팅되는 물질의 소수성 농도에 따라 내오염성 향상에 기여함을 확인하였다

[0115]

이에, 본 발명에 따라 계면 중합을 통해 얻어진 폴리아미드 층에 형성되는 소수성 화합물의 소수성 정도에 따라 내오염성 향상에 기여하고, 즉, 소수성 코팅층 형성시 사용되는 화합물 내에 포함된 플루오르의 개수가 많을수록, 화합물의 농도가 높을수록 내오염성능이 개선되는 결과를 확인하였다.

산업상 이용가능성

[0116]

상술한 바와 같이, 본 발명은 미다공성 지지층 상에 폴리아미드층을 형성하고, 상기 폴리아미드층 표면에 폴리아미드층 형성시 반응잔여 산업화합물과 소수성 화합물간의 공유결합에 의해 소수성 코팅층이 형성됨으로써, 소수성 및/또는 친수성의 유기물에 의한 오염물질에 대하여, 내오염성이 개선되고, 특히, pH 8.0의 조건과 해수와 같이 고농도의 원수조건하에서 발생하는 막오염 현상을 근원적으로 방지할 수 있다. 이에, 본 발명의 폴리아미드 역삼투막은 해수담수용도로 적합하다.

[0117]

또한, 본 발명은 부직포 상에 폴리술폰 함유용액을 캐스팅하여 부직포 보강 미세 다공 지지층을 준비하고, 상기 지지층 상에 계면중합에 의해 폴리아미드층을 형성하고, 상기 폴리아미드층 표면에 소수성 화합물 함유용액을 코팅하여 공유결합되도록 하여 소수성 코팅층을 형성하는 폴리아미드 역삼투막의 제조방법을 제공하였다.

[0118] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.