

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-521499

(P2014-521499A)

(43) 公表日 平成26年8月28日(2014.8.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 71/56 (2006.01)</b>	BO1D 71/56	4D006
<b>BO1D 69/10 (2006.01)</b>	BO1D 69/10	
<b>BO1D 69/12 (2006.01)</b>	BO1D 69/12	
<b>BO1D 71/68 (2006.01)</b>	BO1D 71/68	
<b>BO1D 69/02 (2006.01)</b>	BO1D 69/02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-522782 (P2014-522782)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成25年5月23日 (2013.5.23)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128
(85) 翻訳文提出日	平成26年1月27日 (2014.1.27)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/004547	(72) 発明者	ヨー、ジョウン-エウン 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開番号	W02013/176508	(72) 発明者	シン、チョン-キュ 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開日	平成25年11月28日 (2013.11.28)		
(31) 優先権主張番号	10-2012-0054752		
(32) 優先日	平成24年5月23日 (2012.5.23)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0058667		
(32) 優先日	平成25年5月23日 (2013.5.23)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0058668		
(32) 優先日	平成25年5月23日 (2013.5.23)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 初期透過流量に優れたポリアミド系逆浸透分離膜及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、多孔性支持体と、上記多孔性支持体上に形成されるポリスルホン層と、上記ポリスルホン層上に形成されるポリアミド活性層と、を含み、上記ポリアミド活性層は、アミン化合物とアシルハライド化合物との界面重合によって形成され、上記アシルハライド化合物は、単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドを含む逆浸透分離膜及びその製造方法に関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔性支持体と、  
前記多孔性支持体上に形成されるポリスルホン層と、  
前記ポリスルホン層上に形成されるポリアミド活性層と、を含み、  
前記ポリアミド活性層は、アミン化合物とアシルハライド化合物との界面重合によって形成され、

前記アシルハライド化合物は、単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドを含む、逆浸透分離膜。

## 【請求項 2】

前記アミン化合物は、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 3, 6 - ベンゼントリアミン、4 - クロロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、6 - クロロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、3 - クロロ - 1, 4 - フェニレンジアミンまたはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 3】

前記単官能性アシルハライドは、アシルフロライド、アシルクロリド及びアシルプロミドからなる群より選択された 1 種以上である、請求項 1 または 2 に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 4】

前記単官能性アシルハライドは、ベンゾイルフルオリド、ベンゾイルクロリド及びベンゾイルプロミドからなる群より選択された 1 種以上である、請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 5】

前記単官能性アシルハライドは、前記ポリアミド活性層の全体重量に対して 0.0005 ~ 0.015 重量% 含まれる、請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 6】

前記単官能性アシルハライドは、前記ポリアミド活性層の全体重量に対して 0.002 ~ 0.007 重量% 含まれる、請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 7】

前記逆浸透分離膜は、アシルハライド化合物として多官能性アシルハライドのみを用いた逆浸透分離膜に比べて初期透過流量が 1.5 倍 ~ 2.5 倍増加する、請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 8】

前記ポリアミド活性層は、6 ~ 8 サイズの気孔占有率が全体気孔の 30% 以上である、請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 9】

前記逆浸透分離膜は、25 において 32,000 ppm の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を、800 psi において 1400 ml/min の流量で供給しながら測定した初期透過流量が 22 gal/on / ft<sup>2</sup> · day 以上、初期塩排除率が 97% ~ 99.9% である、請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜。

## 【請求項 10】

多孔性支持体の一面にポリスルホン層を形成する段階と、  
前記ポリスルホン層上にポリアミド活性層を形成する段階と、を含み、  
前記ポリスルホン層上にポリアミド活性層を形成する段階は、ポリスルホン層が形成された多孔性支持体上にアミン化合物が含まれた水溶液を接触させる段階、並びに前記アミン化合物が含まれた水溶液層上に単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライド化合物が含まれた有機溶液を接触させる段階を含む、逆浸透分離膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記単官能性アシルハライドは、アシルフロライド、アシルクロリド及びアシルプロミドからなる群より選択された 1 種以上である、請求項 10 に記載の逆浸透分離膜の製造方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 1 2】**

前記単官能性アシルハライドは、ベンゾイルフルオリド、ベンゾイルクロリド及びベンゾイルブロミドからなる群より選択された 1 種以上である、請求項 1 0 または 1 1 に記載の逆浸透分離膜の製造方法。

**【請求項 1 3】**

前記単官能性アシルハライドは、前記有機溶液の全体重量に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 重量 % 含まれる、請求項 1 0 から 1 2 の何れか 1 項に記載の逆浸透分離膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

10

本発明は、逆浸透分離膜及びその製造方法に関するもので、より詳細には、優れた初期塩排除率を維持しながら初期透過流量に優れた逆浸透分離膜及びその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

20

半透過性膜によって隔離された 2 つの溶液の間において溶媒が溶質の濃度が低い溶液から高い溶液の方に分離膜を通じて移動する現象を浸透現象と言い、このとき、溶媒の移動によって溶質の濃度が高い溶液側に作用する圧力を浸透圧と言う。また、浸透圧より高い外部圧力が加えられると、溶媒が溶質の濃度が低い溶液の方に移動するようになる現象を逆浸透と呼ぶ。逆浸透原理を用いると、圧力勾配を駆動力にして半透過性膜を通じて各種の塩または有機物質を分離することができる。このような逆浸透現象を用いた逆浸透分離膜は、分子水準の物質を分離し、塩水または海水から塩を除去して家庭用、建築用及び産業用用水を供給するのに用いられている。

**【0 0 0 3】**

30

このような逆浸透分離膜の代表的な例としては、ポリアミド系逆浸透分離膜が挙げられることができる。ポリアミド系逆浸透分離膜は、微細多孔層支持体上にポリアミド活性層を形成する方法で製造されている。より具体的には、不織布上にポリスルホン層を形成して微細多孔性支持体を形成し、この微細多孔性支持体を m - フェニレンジアミン ( m - P h e n y l e n e D i a m i n e、m P D ) 水溶液に入れて m P D 層を形成し、これを再び多官能性アシルハライドであるトリメソイルクロリド ( T r i M e s o y l C h l o r i d e、T M C ) 有機溶媒に入れて m P D 層を T M C と接触させて界面重合させることでポリアミド層を形成する方法で製造されている。

**【0 0 0 4】**

しかし、このような従来の方法によって製造されたポリアミド系逆浸透分離膜には、初期透過流量の効率が低下して生産性が顕著に減少するという問題点があった。これにより、逆浸透分離膜の優れた初期塩排除率を維持しながら初期透過流量の効率を向上させるための技術開発が求められている。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 5】**

40

本発明の目的は、上記のような問題点を解決するためのもので、初期塩排除率に優れ、初期透過流量を増加させた逆浸透分離膜及びその製造方法を提供することにある。

**【0 0 0 6】**

本発明の課題は上記内容に限定されない。本発明の課題は、本明細書の内容全般から理解されることができ、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者であれば、本発明の付加的な課題を容易に理解できるであろう。

**【課題を解決するための手段】****【0 0 0 7】**

50

上記課題を解決すべく、本発明は、多孔性支持体と、上記多孔性支持体上に形成されるポリスルホン層と、上記ポリスルホン層上に形成されるポリアミド活性層と、を含み、上記ポリアミド活性層は、アミン化合物とアシルハライド化合物との界面重合によって形成

され、上記アシルハライド化合物は、単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドを含む逆浸透分離膜を提供する。

【0008】

また、本発明の他の態様は、多孔性支持体の一面にポリスルホン層を形成する段階と、上記ポリスルホン層上にポリアミド活性層を形成する段階と、を含み、上記多孔性支持体上にポリアミド活性層を形成する段階は、ポリスルホン層が形成された多孔性支持体上にアミン化合物が含まれた水溶液を接触させる段階及び上記アミン化合物が含まれた水溶液層上に単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライド化合物が含まれた有機溶液を接触させる段階を含む逆浸透分離膜の製造方法を提供する。

【0009】

上記した課題を解決するための手段は、本発明の特徴を全て列挙したものではない。本発明の多様な特徴とこれに伴う長所及び効果は、後述する具体的な実施形態を参照してより詳細に理解することができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明の逆浸透分離膜は、従来、ポリアミド活性層の形成時にアシルハライド化合物として一般的に用いられた多官能性アシルハライドに加えて単官能性アシルハライドをさらに用いることで、従来の逆浸透膜と同等の水準の初期塩排除率を維持しながらも初期透過流量に優れた特性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下では、本発明についてより詳細に説明する。

【0012】

従来の逆浸透分離膜は、アミン化合物と官能基が二つ以上、一般的に三つである多官能性アシルハライド化合物との界面重合によって形成されるのが一般的であった。しかし、このように多官能性アシルハライドを用いて製造された逆浸透分離膜は、分離膜表面の平均気孔サイズが3~4程度と非常に微細なため、初期透過流量が15 gallon / ft<sup>2</sup> · day未満と小さくて浄水効率が低下する。また、逆浸透分離膜の初期透過流量は、気孔サイズを増加させると向上する可能性はあるが、気孔サイズが過度に増加すると塩排除率が低下するという問題が発生する特性を有する。このように、初期透過流量及び塩排除率は、トレードオフ (trade-off) の関係にあるため、両特性に優れるように具現することは非常に困難である。

【0013】

このため、本発明の発明者らは、塩排除率に優れ、初期透過流量を向上させた逆浸透分離膜を開発するための研究を繰り返し行った結果、ポリアミド活性層の形成時にアシルハライド化合物として単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドをともに用いることで、塩排除率及び初期透過流量の全てに優れた逆浸透分離膜を製造することを見出し、本発明を完成させた。

【0014】

より具体的には、本発明による逆浸透分離膜は、多孔性支持体と、上記多孔性支持体上に形成されるポリスルホン層と、上記ポリスルホン層上に形成されるポリアミド活性層と、を含み、上記ポリアミド活性層は、アミン化合物とアシルハライド化合物との界面重合によって形成され、上記アシルハライド化合物は、単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドを含むことをその特徴とする。

【0015】

本発明者らの研究結果によると、従来、アシルハライド化合物として一般的に用いられた多官能性アシルハライドに加えて単官能性アシルハライドをさらに混合して用いる場合、単官能性アシルハライドが多官能性アシルハライドとアミン化合物との重合反応を終結 (termination) させる機能を行うことで、相対的に大きい気孔が、塩排除率を低下させない程度のサイズを有する気孔が多く形成され、その結果、初期塩排除率を低下さ

10

20

30

40

50

せず、かつ初期透過流量が高い逆浸透分離膜を製造することができる点を見出した。

【0016】

より具体的には、上記のように単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドをともに用いた本発明の逆浸透分離膜の場合、6～8 サイズの気孔占有率が全体気孔の30%以上、例えば、30%～70%または40%～70%程度であることができる。このとき、上記気孔占有率は、5cm×5cmの面積の逆浸透分離膜表面における全体気孔数に対して6～8 サイズを有する気孔数の比、即ち、(6～8 サイズを有する気孔数)/(全体気孔数)を意味するもので、陽電子消滅時間分光分析(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy、PALS)測定法を用いて測定することができる。逆浸透分離膜の6～8 サイズの気孔占有率が上記数値範囲を満たす場合、初期透過流量及び塩排除率とともに優れるように具現することができる。

10

【0017】

一方、上記多孔性支持体上に形成されるポリスルホン層は、スルホン酸基を有するポリマーであることが好ましい。例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン、ポリアルキルスルホン、ポリアルキルスルホン、ポリフェニルスルホン及びポリエーテルエーテルスルホンからなるグループより選択された1種以上であることができるが、これに制限されない。

【0018】

また、上記ポリアミド活性層は、アミン化合物と単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドとの界面重合によって形成されることができる。このとき、上記アミン化合物は、これに制限されないが、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,6-ベンゼントリアミン、4-クロロ-1,3-フェニレンジアミン、6-クロロ-1,3-フェニレンジアミン、3-クロロ-1,4-フェニレンジアミンまたはこれらの混合物であることが好ましい。

20

【0019】

なお、上記多官能性アシルハライド化合物は、これに制限されないが、例えば、トリメソイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタルロイルクロリドまたはこれらの混合物であることが好ましい。

【0020】

一方、本発明による上記単官能性アシルハライドは、アシルフロライド、アシルクロリド、アシルプロミドからなる群より選択された1種以上であることを特徴とする逆浸透分離膜を提供する。

30

【0021】

また、上記単官能性アシルハライドは、これに制限されないが、例えば、ベンゾイルフルオリド(benzoyl fluoride)、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルプロミド、メタノイルフルオリド(methanoyl fluoride)、メタノイルクロリド、メタノイルプロミド、エタノイルフルオリド(ethanoyl fluoride)、エタノイルクロリド、エタノイルプロミド、プロパノイルフルオリド(propanoyl fluoride)、プロパノイルクロリド、プロパノイルプロミド、プロペノイルフルオリド(propenoyl fluoride)、プロペノイルクロリド、プロペノイルプロミド、ブタノイルフルオリド(butanoyl fluoride)、ブタノイルクロリド、ブタノイルプロミド、ブテノイルフルオリド(butenoyl fluoride)、ブテノイルクロリド及びブテノイルプロミドなどからなる群より選択された1種以上であることを特徴とする。

40

【0022】

特に、本発明による逆浸透分離膜において、上記単官能性アシルハライドは、上記ポリアミド活性層の全体重量に対して0.0005～0.015重量%、0.001～0.01重量%または0.002～0.007重量%含まれることができる。上記単官能性アシルハライドの含量が0.0005重量%より少ないと、透水率の向上効果がわずかであり

50

、0.015重量%より多いと、ポリアミド形成反応を過度に終結させるため、気孔サイズが大きくなって膜の性能を阻害し、塩除去率が減少する可能性がある。

【0023】

一方、上記逆浸透分離膜は、アシルハライド化合物として多官能性アシルハライドのみを用いた逆浸透分離膜に比べて初期透過流量が1.5倍～2.5倍または1.7倍～2.2倍程度増加する。

【0024】

より具体的には、上記のように形成された本発明による逆浸透分離膜は、15 gallon / ft<sup>2</sup> · day以上、20 gallon / ft<sup>2</sup> · day以上、22 gallon / ft<sup>2</sup> · day以上または24 gallon / ft<sup>2</sup> · day以上の初期透過流量を有することができる。例えば、15～40 gallon / ft<sup>2</sup> · day、20～35 gallon / ft<sup>2</sup> · day、22～30 gallon / ft<sup>2</sup> · dayまたは24～30 gallon / ft<sup>2</sup> · dayの初期透過流量を有することができる。

10

【0025】

また、本発明による逆浸透分離膜の初期塩排除率(Rejection)は、95%以上、97%以上、98%以上または98.8%以上であることができ、より具体的には、95%～99.9%、97%～99.9%、97%～99%、98%～99%または97.8%～98.8%であることができる。

【0026】

一般に、海水淡水化用逆浸透分離膜の場合、商業的に用いられるためには、初期塩排除率が95%以上でなければならないが、上記のような初期塩排除率を満たす従来の逆浸透分離膜は初期透過流量が15 gallon / ft<sup>2</sup> · day未満と低いため浄水容量に劣るといった問題点があった。これに対し、本発明の逆浸透分離膜は、初期透過流量に優れ、従来の逆浸透分離膜に比べて同等または従来より優れた水準の初期塩排除率を有することができるという長所がある。

20

【0027】

一方、本発明における逆浸透分離膜の初期透過流量及び初期塩排除率は、25において32,000 ppmの塩化ナトリウム(NaCl)水溶液を、800 psiにおいて1400 mL / minの流量で供給しながら測定する。このとき、逆浸透分離膜は、クロスフロー方式の構造を有する平板状透過セルに設置して測定する。ここで、上記平板状透過セルの有効透過面積は140 cm<sup>2</sup>である。また、上記クロスフロー方式の構造を有する平板状透過セルは、当該技術分野において広く知られているため、本明細書ではこれに対する詳細な説明を省略する。

30

【0028】

また、膜の評価のために用いられた逆浸透分離膜セル装置は、平板状透過セル、高圧ポンプ、貯蔵槽及び冷却装置を備えており、貯蔵槽の塩化ナトリウム水溶液は高圧ポンプによって逆浸透分離膜が設置された平板状透過セルを経て再び貯蔵槽に循環される。なお、上記冷却装置は、貯蔵槽と連結されて高圧の運転によって装置内の塩化ナトリウム水溶液の温度が25より上昇すると、25に維持させる役割をする。

【0029】

より詳細に説明すると、逆浸透分離膜の初期透過流量及び初期塩排除率の測定方法は、洗浄された逆浸透分離膜をクロスフロー(cross-flow)方式の有効透過面積140 cm<sup>2</sup>を有する平板状透過セルに設置した後、評価装備の安定化のために、3次蒸留水を用いて約1時間の予備運転を十分に行う。その後、25において32,000 ppmの塩化ナトリウム(NaCl)水溶液を800 psiにおいて1400 mL / minの流量で供給しながら圧力及び透過流量が正常状態に達するまで約1時間の装備運転を行った後、1時間当たり透過される水の量と逆浸透分離膜の透過前後の塩濃度との差異を測定する。このとき、透過される水の量を測定して初期透過流量を計算し、伝導度メーター(Conductivity Meter)を用いて逆浸透分離膜の透過前後の塩濃度を分析して初期塩排除率を計算した。

40

50

## 【0030】

以下では、本発明による逆浸透分離膜の製造方法について説明する。

## 【0031】

本発明による逆浸透分離膜の製造方法は、多孔性支持体の一面にポリスルホン層を形成する段階及び上記多孔性支持体上にポリアミド活性層を形成する段階を含む。

## 【0032】

上記多孔性支持体の一面にポリスルホン層を形成する段階は、当該技術分野においてよく知られている方法によって行われることができ、特に制限されないが、例えば、ポリエステル材質の不織布上にポリスルホンをキャストする方法で行われることができる。このとき、ポリスルホンをキャストするために、N, N - ジメチルホルムアミド (N, N - D i m e t h y l f o r m a m i d e、DMF) 水溶液にポリスルホン固形分を入れて80

10

## 【0033】

また、上記多孔性支持体上にポリアミド活性層を形成する段階は、ポリスルホン層が形成された多孔性支持体上にアミン化合物が含まれた水溶液を接触させる段階、上記アミン化合物が含まれた水溶液層上に単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライド化合物が含まれた有機溶液を接触させる段階を含むことができる。このとき、上記接触させる方法は、当該技術分野によく知られている多様な方法、例えば、浸漬、コーティング、スプレーなどの方法によって行われることができる。

20

## 【0034】

例えば、上記多孔性支持体上にポリアミド活性層を形成する段階は、スルホン層が形成された多孔性支持体をアミン化合物の一種であるm - フェニレンジアミン (m - P h e n y l e n e D i a m i n e、m P D) 水溶液に入れてm P D層を形成し、これを再び単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライド (例えば、トリメソイルクロリド (T r i M e s o y l C h l o r i d e、T M C)) を含む有機溶液に入れてm P D層をアシルハライド化合物と接触させて界面重合させることで、ポリアミド活性層を形成することができる。

## 【0035】

このとき、上記単官能性アシルハライドは、アシルハライド化合物を含む有機溶液の全体重量に対して0.001~0.2重量%、0.0015~0.15重量%、0.01~0.1重量%、0.01~0.08重量%または0.03~0.06重量%含まれることが好ましい。上記単官能性アシルハライドの含量が0.001重量%より少ないと、透水率の向上効果がわずかであり、0.2重量%より多いと、ポリアミド形成反応を過度に終結させるため、気孔サイズが大きくなって膜の性能を阻害し、塩除去率が減少する可能性がある。

30

## 【0036】

一方、上記多孔性支持体、ポリスルホン層、アミン化合物、単官能性アシルハライド及び多官能性アシルハライドは、上記の通りであるため、以下では具体的な説明を省略する。

40

## 【0037】

上記アミン化合物が含まれた水溶液を接触させる段階の後に、必要に応じて、過剰のアミン化合物を除去する段階をさらに含むことができる。

## 【0038】

また、必要に応じて、上記多孔性支持体上にポリアミド活性層を形成する段階の後に、乾燥及び洗浄段階をさらに行うことができる。このとき、上記乾燥は、60 ~ 70 において約5分から10分行われることが好ましい。上記洗浄は、特に制限されないが、例えば、塩基性水溶液で洗浄することができる。使用可能な塩基性水溶液は、特に制限されないが、例えば、炭酸ナトリウム水溶液を用いることができ、具体的には、常温で2時間以上行うことが好ましい。

50

## 【0039】

上記のような方法によって製造された本発明による逆浸透分離膜は、初期塩排除率に優れ、初期透過流量が顕著に増加するため、生産性に優れる。このため、海水及び塩水の淡水化、半導体産業用超純水の製造及び各種産業用廃水の処理などに非常に有用に用いられることができる。

## 【実施例】

## 【0040】

以下では、具体的な実施例を通じて本発明をより詳細に説明する。しかし、下記実施例は、本発明をより容易に理解するために提供されるもので、実施例によって本発明の内容が限定されるものではない。

10

## 【0041】

## 実施例 1

## 【0042】

DMF (N、N - ジメチルホルムアミド) 溶液に 18 重量%のポリスルホン固形分を入れて 80 において 12 時間以上溶かすことで、均一な液相が得られた。この溶液をポリエステル材質で厚さ 95 ~ 100  $\mu\text{m}$  を有する不織布上に厚さ 140 ~ 150  $\mu\text{m}$  でキャストして多孔性ポリスルホン支持体を形成した。

## 【0043】

上記方法によって製造された多孔性ポリスルホン支持体を 2 重量%の m - フェニレンジアミン (m - Phenylene Diamine、mPD) を含む水溶液に 2 分入れて取り出した後、支持体上における過剰の水溶液を 25 psi のローラーを用いて除去し、常温で 1 分乾燥させた。

20

## 【0044】

次に、上記支持体を ISOL - C (SK Chem) 溶媒を用いた 0.01 重量%のベンゾイルクロリド (benzoyl chloride) 及び 0.1 重量%のトリメソイルクロリド (trimesoyl chloride、TMC) を含む有機溶液に 1 分入れてから取り出し、60 のオープンで 10 分乾燥させた。その後、0.2 重量%の炭酸ナトリウム水溶液で常温で 2 時間以上水洗した後、蒸留水で水洗して厚さ 1  $\mu\text{m}$  以下のポリアミド活性層を有する逆浸透分離膜を製造した。

## 【0045】

## 実施例 2

## 【0046】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドの含量を 0.02 重量%にした点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

30

## 【0047】

## 実施例 3

## 【0048】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドの含量を 0.03 重量%にした点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

## 【0049】

## 実施例 4

## 【0050】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドの含量を 0.04 重量%にした点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

40

## 【0051】

## 実施例 5

## 【0052】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドの含量を 0.05 重量%にした点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

## 【0053】

50



## 実施例 6

## 【0054】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドの含量を 0.06 重量%にした点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

## 【0055】

## 実施例 7

## 【0056】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドの含量を 0.08 重量%にした点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

## 【0057】

## 比較例

## 【0058】

実施例 1 においてベンゾイルクロリドを添加しない点を除いては、実施例 1 と同一の方法によって逆浸透分離膜を製造した。

## 【0059】

## 実験例 - 浄水性能の評価

## 【0060】

上記実施例 1 から 7 及び比較例によって製造された逆浸透分離膜の初期塩排除率及び初期透過流量を測定した。初期塩排除率及び初期透過流量は、25 において 32,000 ppm の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を、800 psi において 1400 ml/min の流量で供給しながら測定した。膜の評価のために用いられた逆浸透分離膜セル装置は、平板状透過セル、高圧ポンプ、貯蔵槽及び冷却装置を備える。また、平板状透過セルの構造は、クロスフロー (cross-flow) 方式で、有効透過面積は 140 cm<sup>2</sup> である。次に、洗浄された逆浸透分離膜を透過セルに設置した後、評価装備の安定化のために、3 次蒸留水を用いて約 1 時間の予備運転を十分に行った。その後、32,000 ppm の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液に交替して圧力及び透過流量が正常状態に達するまで約 1 時間の装備運転を行った後、約 8 分から 10 分の間に透過される水の量を測定して流量を計算し、伝導度メーター (Conductivity Meter) を用いて透過前後の塩濃度を分析して初期塩排除率を計算した。測定結果は下記表 1 に示した通りである。

## 【0061】

## 【表 1】


	塩排除率 (%)	初期透過流量 (gallon/ft <sup>2</sup> ·day)
実施例 1	98.01	22.11
実施例 2	97.83	22.72
実施例 3	98.12	23.96
実施例 4	98.34	24.67
実施例 5	98.78	29.54
実施例 6	98.21	27.77
実施例 7	98.11	22.54
比較例	97.96	13.92

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/004547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <b>B01D 61/02(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i, B01D 71/56(2006.01)i, B01D 71/68(2006.01)i, B01D 71/82(2006.01)i</b> 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 61/02; B05D 7/24; B01D 63/00; B01D 39/16; B01D 71/56; C08J 5/22; B01D 61/00; B01D 69/12; B01D 71/68; B01D 71/82  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: poly sulfone, porous support, polyamide, amine, multifunctional acyl halide, multifunctional acyl halide, reverse osmosis membrane		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0078822 A (HYOSUNG CORPORATION) 08 July 2010 See abstract, paragraphs [0015]-[0020], [0022], [0027] and [0034]-[0035] and claims 1, 3.	1-13
A	US 2011-0155660 A1 (MICKOLS, William E. et al.) 30 June 2011 See abstract, paragraphs [0019]-[0027], [0054] and [0078]-[0081] and claim 36.	1-13
A	US 2010-0216899 A1 (ALLEN, Robert David et al.) 26 August 2010 See abstract, paragraphs [0057]-[0062] and claims 1, 6-7.	1-13
A	US 2001-0042715 A1 (PAREKH, Bipin S. et al.) 22 November 2001 See abstract, paragraphs [0026], [0031] and [0035]-[0037] and claims 1, 8.	1-13
A	US 5051178 A (UEMURA, Tadahiyo et al.) 24 September 1991 See abstract, column 6, line 55-column 7, line 13 and claim 1.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 23 SEPTEMBER 2013 (23.09.2013)		Date of mailing of the international search report 25 SEPTEMBER 2013 (25.09.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seons-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/KR2013/004547**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0078822 A	08/07/2010	NONE	
US 2011-0155660 A1	30/06/2011	CN 101460237 A JP 04838352 B2 JP 2009-536874 A KR 10-2009-0010122 A US 2009-0159527 A1 US 7882963 B2 WO 2007-133362 A1	17/06/2009 14/12/2011 22/10/2009 28/01/2009 25/06/2009 08/02/2011 22/11/2007
US 2010-0216899 A1	26/08/2010	CN 102317350 A EP 2398839 A1 JP 2012-516788 A KR 10-2011-0110362 A TW 201041950 A TW 201041950 A WO 2010-096563 A1	11/01/2012 28/12/2011 26/07/2012 06/10/2011 01/12/2010 01/12/2010 26/08/2010
US 2001-0042715 A1	22/11/2001	AU 2000-69083 A1 AU 6908300 A CN 1379699 A0 EP 1216096 A1 JP 2003-514644 A KR 10-2002-0042653 A US 6447684 B2 WO 01-14062 A1	19/03/2001 19/03/2001 13/11/2002 26/06/2002 22/04/2003 05/06/2002 10/09/2002 01/03/2001
US 05051178 A	24/09/1991	EP 0357781 A1 EP 0357781 A4 EP 0357781 B1 JP 05068293 B JP 11-080208 A JP 1857382 C WO 89-06153 A1	14/03/1990 05/02/1990 22/06/1994 28/09/1993 18/07/1989 07/07/1994 13/07/1989

국제조사보고서

국제출원번호  
PCT/KR2013/004547

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>B01D 61/02(2006.01), B01D 69/12(2006.01), B01D 71/56(2006.01), B01D 71/68(2006.01), B01D 71/82(2006.01)</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 61/02; B05D 7/24; B01D 63/00; B01D 39/16; B01D 71/56; C08J 5/22; B01D 61/00; B01D 69/12; B01D 71/68; B01D 71/82 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리 솔폰, 다공성 지지체, 폴리아미드, 아민, 단관능성 아실할라이드, 다관능성 아실할라이드, 역삼투 분리막		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0078822 A (주식회사 효성) 2010.07.08 초록, 단락 [0015]-[0020], [0022], [0027], [0034]-[0035] 및 청구항 1, 3 참조.	1-13
A	US 2011-0155660 A1 (MICKOLS, WILLIAM E. 외 3인) 2011.06.30 초록, 단락 [0019]-[0027] [0054], [0078]-[0081] 및 청구항 36 참조.	1-13
A	US 2010-0216899 A1 (ALLEN, ROBERT DAVID 외 4인) 2010.08.26 초록, 단락 [0057]-[0062] 및 청구항 1, 6-7 참조.	1-13
A	US 2001-0042715 A1 (PAREKH, BIPIN S. 외 3인) 2001.11.22 초록, 단락 [0026], [0031], [0035]-[0037] 및 청구항 1, 8 참조.	1-13
A	US 5051178 A (UEMURA, TADAHIRO 외 2인) 1991.09.24 초록, 칼럼 6, 라인 55-칼럼 7, 라인 13 및 청구항 1 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 09월 23일 (23.09.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 09월 25일 (25.09.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0078822 A	2010/07/08	없음	
US 2011-0155660 A1	2011/06/30	CN 101460237 A JP 04838352 B2 JP 2009-536874 A KR 10-2009-0010122 A US 2009-0159527 A1 US 7882963 B2 WO 2007-133362 A1	2009/06/17 2011/12/14 2009/10/22 2009/01/28 2009/06/25 2011/02/08 2007/11/22
US 2010-0216899 A1	2010/08/26	CN 102317350 A EP 2398839 A1 JP 2012-516788 A KR 10-2011-0110362 A TW 201041950 A TW 201041950 A WO 2010-096563 A1	2012/01/11 2011/12/28 2012/07/26 2011/10/06 2010/12/01 2010/12/01 2010/08/26
US 2001-0042715 A1	2001/11/22	AU 2000-69083 A1 AU 6908300 A CN 1379699 A0 EP 1216096 A1 JP 2003-514644 A KR 10-2002-0042653 A US 6447684 B2 WO 01-14062 A1	2001/03/19 2001/03/19 2002/11/13 2002/06/26 2003/04/22 2002/06/05 2002/09/10 2001/03/01
US 05051178 A	1991/09/24	EP 0357781 A1 EP 0357781 A4 EP 0357781 B1 JP 05068293 B JP 11-080208 A JP 1857382 C WO 89-06153 A1	1990/03/14 1990/02/05 1994/06/22 1993/09/28 1989/07/18 1994/07/07 1989/07/13

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 コー、ヨウン - フーン

大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

Fターム(参考) 4D006 GA03 HA41 MA03 MA09 MA31 MB02 MB06 MB20 MC48 MC56X  
MC62 MC63 MC71 NA41 NA64 PA01 PB03 PB08 PC02 PC80