



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년03월22일  
 (11) 등록번호 10-1825632  
 (24) 등록일자 2018년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 5/22* (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)  
*C08J 7/04* (2006.01) *C08L 79/02* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08J 5/2256* (2013.01)  
*B01D 71/56* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0063523  
 (22) 출원일자 2016년05월24일  
 심사청구일자 2016년05월24일  
 (65) 공개번호 10-2017-0132528  
 (43) 공개일자 2017년12월04일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020010081730 A\*  
 KR1020150005330 A\*  
 JP2002516743 A\*  
 US4039440 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
**김인철**  
 대전광역시 유성구 배울2로 6 한화꿈에그린아파트 105동 801호  
**장한나**  
 대전광역시 유성구 가정로 43 삼성한울아파트 106동 501호  
 (74) 대리인  
**손민**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 **고유량 폴리아미드 복합막의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 평균 직경이 10nm 내지 50nm인 기공을 갖는 필름형태의 다공성 지지체를 다관능성 아민 함유 제1 용액 중에 침지하여, 다공성 지지체 상에 다관능성 아민 함유 제1 용액층을 형성하는 제1단계; 및 상기 제1 용액층이 형성된 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액 중에 침지시킴으로써 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액층과 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 제2단계;를 포함하고, 상기 다관능성 아민은 수평균분자량이 60,000 내지 200,000인 폴리에틸렌이민인 것인 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조한 멤브레인은 낮은 압력하에서도 나노여과막 또는 역삼투막 분야에서 요구되는 염 배제율을 가지면서 높은 투과유량 성능과 내산성을 나타내므로 산성폐수 처리용 멤브레인으로서 적합하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C08J 7/04* (2013.01)

*C08L 79/02* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050503

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 (RCMS)제련공정에서 발생하는 회소금속 및 유가금속 회수용 내산, 내열성 분리막 소재 개발 및 회수공정 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2015.08.01 ~ 2016.07.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

2,000 ppm 농도의 염화나트륨 수용액을 20 °C 온도 및 75 psi 압력으로 통과하는 조건에서, 초기 염 배제율이 20% 내지 40%이고, 초기 투과유량이 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day인 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인의 제조방법으로서,

평균 직경이 10nm 내지 30nm인 기공을 갖는 필름형태의 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 피페라진 함유 제1 용액 중에 침지하여, 다공성 지지체 상에 다관능성 아민 및 피페라진 함유 제1 용액층을 형성하는 제1단계; 및 상기 제1 용액층이 형성된 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액 중에 침지시킴으로써 상기 다관능성 아민 및 피페라진 함유 제1 용액층과 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 제2단계;를 포함하고,

상기 다관능성 아민은 수평균분자량이 60,000 내지 200,000인 폴리에틸렌아민이고,

상기 제1 용액 중 폴리에틸렌아민 및 피페라진은 1:0.15 내지 1:0.5의 중량비로 포함되는 것이고,

상기 다공성 지지체는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것이고, 상기 고분자 재료는 폴리설폰, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것인, 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인의 제조방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액은 물과 다관능성 아민을 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액 중 다관능성 아민의 농도는 0.01 내지 5 중량%인 것인 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1단계는 다공성 지지체를 다관능성 아민 함유 제1 용액 중에 30초 내지 5분 동안 침지시키는 것인 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아실 할라이드(acyl halide) 함유 제2 용액은 비극성 용액으로서 유기용매와 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 것인 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아실 할라이드는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 화합물군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제2단계는 다관능성 아민 함유 제1 용액층이 형성된 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액 중에 30초 내지 5분 동안 침지시키는 것인 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제2단계 후에 40°C 내지 90°C에서 5분 내지 30분 동안 건조하는 단계를 추가로 포함하는

것인 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제1항, 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따라 제조되고, 평균 직경이 10nm 내지 30nm인 기공을 갖는 필름 형태의 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층이 형성되고, 2,000 ppm 농도의 염화나트륨 수용액을 20 °C 온도 및 75 psi 압력으로 통과하는 조건에서, 초기 염 배제율이 20% 내지 40%이고, 초기 투과유량이 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day인 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인.

**청구항 12**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고유량 폴리아미드 복합막 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 평균 직경이 10nm 내지 50nm 인 기공을 갖는 필름형태의 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 것을 특징으로 하는 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 물에 용해되어 있는 저분자량 유기물, 2가 이상의 금속염 등은 나노 복합막을 사용하여 효과적으로 제거할 수 있다. 나노 복합막은 역삼투 막으로부터 파생된 막으로, 분자량이 200 내지 1000인 유기물, 2가 이상의 금속염 및 저분자량 유기물을 제거하는 데 주로 사용되고 있으며, 투수량이 역삼투 막에 비해 5 내지 10배 정도 크기 때문에, 수처리 비용과 설비비를 크게 절약할 수 있는 이점이 있다. 나노 복합막이 주로 사용되고 있는 분야로는 정수 시스템, 염색 폐수 속에 함유된 염료의 재활용, 경수(硬水)의 연수화(軟水化), 공업용수의 제조 등을 들 수 있다. 나노 복합막의 용도를 확대하기 위해서는 다음과 같은 몇 가지 조건을 만족시켜야 한다. 즉, 투수성, 내구성, 내압축성이 뛰어나야 하고, pH와 온도 및 세균의 공격 및 염소와 같은 산화성 물질에 대한 내구성이 뛰어나야 한다. 대부분의 상업용 막들은 위의 대부분의 조건을 만족시키지만, 가장 개선해야 할 점은 투수성 향상에 있다. 투수성을 향상시키면, 공정의 설비비, 운전비용 등이 절감되어 나노 복합막의 사용이 보다 증대될 것이다.

[0003] 1930년대 최초의 역삼투를 이용한 탈염화 공정이 발표된 이후, 이 분야의 반투막 물질에 대한 많은 연구가 수행되었다. 그 중에서도 상업적 성공으로 주류를 이루게 된 것은 셀룰로오스계 비대칭막(Asymmetric membrane)과 폴리아미드계 복합막(Composite membrane)이다. 역삼투막 초기에 개발된 셀룰로오스계막은 운전 가능한 pH 범위가 좁다는 점, 고온에서 변형된다는 점, 높은 압력을 사용하여 운전에 필요한 비용이 많이 든다는 점, 그리고 미생물에 취약하다는 점 등 여러 가지 단점으로 인해 근래에 들어서는 거의 사용되지 않는 추세이다.

[0004] 현재 폴리아미드계 복합막이 낮은 투과량을 개선할 수 있고, 염 배제율이 우수하여 현재 수처리 분리막의 주종을 이루고 있다. 폴리아미드계 복합막의 제조에는 주로 피페라진과 m-페닐렌디아민과 같은 아민 모노머가 이용된다. 예를 들어 J.E.Cadotte의 USP 4,259,183 특허는, 피페라진과 트리메조일클로라이드/IPC를 반응시켜 복합막을 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 상기 특허에 개시된 기술을 기초로 하여 첨가제 및 후처리를 통해 물성을 개선시킨 기술이 기타 특허문헌들에 개시되어 있다. 예를 들어 USP 4765897, USP 4812270, USP 4824574에서는 무기강산 및 Rejection enhancer로 후처리를 실시하는 기술이 개시되어 있고, USP 6280853에서는 에폭사이드 물질로 막을 후처리 코팅하는 기술이 개시되어 있다. 또한 USP 4769148, USP 4859384에는 막 제조시 피페라진층에 양이온 습윤제를 첨가하여 유량 상승을 유도하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 피페라진을 이용하여 제조된 막은 염 배제율을 높이기 어려운 문제점이 있었다. 또 다른 방법으로 부직포 위에 폴리설폰층을 형성하여 미세 다공성 지지체를 형성한 후, 상기 미세 다공성 지지체를 m-페닐렌디아민 수용액에 침지시켜 m-페닐렌디아민층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드 유기용매에 침지 혹은 코팅시켜 m-페닐렌디아민과 트리메조일클로라이드를 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드층을 형성하는 방법이 시도되었다. 상기 방법은 비극

성 용액과 극성 용액을 접촉시킴으로써 계면에서만 중합이 진행되어 매우 두께가 얇은 폴리아미드층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0005] 이와 같이 폴리아미드계 복합막은 투수성, 내구성, 내압축성이 뛰어난 장점이 있지만, 황산 등과 같은 위험물을 처리하는데 사용할 경우 저압 하에서 운전할 수 밖에 없어 투과량 및 염 배제율이 저하되는 문제점이 있었다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 산성폐수 처리에 사용가능한 고분자 멤브레인을 얻기 위해 필름형태의 다공성 지지체 상에 폴리에틸렌이민(PEI)과 트리메조일 클로라이드(TMC)를 계면중합에 의한 폴리아미드 활성층을 형성시키는 시도를 하였으며, 그 결과 나노여과막 또는 역삼투막 분야에서 요구하는 염 배제율 수준을 유지함과 동시에 기존의 분리막에 비해 낮은 구동 압력하에서도 투과유량이 향상됨을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 나노여과막 또는 역삼투막 분야에서 요구하는 염 배제율을 충족하면서 낮은 구동 압력하에서도 투과성능이 향상된 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법에 따라 제조한 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제1양태는 평균 직경이 10nm 내지 50nm인 기공을 갖는 필름형태의 다공성 지지체를 다관능성 아민 함유 제1 용액 중에 침지하여, 다공성 지지체 상에 다관능성 아민 함유 제1 용액층을 형성하는 제1단계; 및 상기 제1 용액층이 형성된 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액 중에 침지시킴으로써 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액층과 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 제2단계;를 포함하고,

[0010] 상기 다관능성 아민은 수평균분자량이 60,000 내지 200,000인 폴리에틸렌이민인 것인 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 고분자 멤브레인은 2,000 ppm 농도의 염화나트륨 수용액을 100 psi 이하의 압력으로 통과시 초기 염 배제율이 20% 내지 90%이고, 초기 투과유량이 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day인 것을 특징으로 한다.

[0012] 이하에서, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명의 고분자 멤브레인은 지지체의 기공 크기 및 상기 지지체 상에 형성되는 다관능성 아민층을 구성하는 폴리에틸렌이민의 수평균분자량 사이의 유기적인 관계에 의하여 저압에서도 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day의 투과유량을 유지하면서, 동시에 20% 내지 90%의 염 배제율을 달성할 수 있도록 하여 염을 포함하는 산성폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 고분자 멤브레인은 산성 폐수 처리용 고분자 멤브레인인 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 산성 폐수는 석유 정제공장, 유기 합성공장 등으로부터 배출되는 대량, 고농도의 무기폐산을 포함한 폐수, 금속세척에서 발생하는 폐수 등으로, 염산, 황산, 인산, 불산, 질산 등을 포함하는 것일 수 있다. 산성 폐수는 위험물로서 기존의 수처리 방식과는 달리 저압의 구동 압력 조건으로 처리되어야 한다.

[0016] 상기 다공성 지지체는 평균 직경이 10nm 내지 50nm인 기공을 갖는 다공성 필름인 것이 바람직하다. 평균 직경이 10 nm 미만이면 투과 유량이 너무 적을 수 있으며, 50 nm 초과이면 멤브레인의 내구성이 낮을 수 있다.

[0017] 본 발명은 고분자 멤브레인을 구성하는 다공성 지지체가 상기 범위의 직경을 갖는 기공을 갖도록 함으로써 저압에서도 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day의 투과유량을 유지하면서, 동시에 20% 내지 90%의 염 배제율을 달성할 수 있게 한다.

[0018] 상기 다공성 지지체로는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 재료로는 폴리설펜, 폴리테트라설펜, 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드, 폴리에테르아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리비닐리덴 플로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 중에서도 특히 폴리설펜이 바람직하다.

- [0019] 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액은 극성 용액으로서 물과 다관능성 아민을포함할 수 있다. 즉, 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액은 다관능성 아민 함유 수용액일 수 있다.
- [0020] 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액 중 다관능성 아민의 농도는 0.01 내지 5 중량%인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 다관능성 아민은 수처리 분리막 제조에 사용되는 다관능성 아민 화합물이라면 특별히 제한되지 않으나, 수 평균분자량이 60,000 내지 200,000인 폴리에틸렌이민인 것이 바람직하다. 수평균분자량이 60,000 미만일 경우 2,000 ppm 농도의 염화나트륨 수용액을 100 psi 이하의 압력으로 통과시, 초기 염 배제율이 20% 내지 90%이고, 초기 투과유량이 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day인 고분자 멤브레인을 제조할 수 없었다.
- [0022] 상기 폴리에틸렌이민은 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0023] 바람직하기로, 상기 제1단계는 다공성 지지체를 다관능성 아민 함유 제1 용액 중에 30초 내지 5분 동안 침지시켜 다공성 지지체 상에 다관능성 함유 제1 용액층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 제1단계는 필요에 따라 과잉의 아민 함유 수용액을 제거하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 다공성 지지체 상에 과잉의 아민 함유 수용액이 존재하는 경우 아민 함유 수용액이 불균일하게 분포할 수 있으며, 그 결과 이후의 계면 중합에 의해 불균일한 폴리아미드 활성층이 형성될 수 있다. 따라서, 상기 지지체 상에 수용액층을 형성한 후에 과잉의 수용액을 제거하는 것이 바람직하다. 상기 과잉의 수용액 제거는 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들면, 스펀지, 에어나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 또는 압축 물 등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0025] 본 발명은 상기 제1 용액층이 형성된 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액 중에 침지시킴으로써 상기 다관능성 아민 함유 제1 용액층과 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 제2단계를 포함한다.
- [0026] 상기 상기 다관능성 아실 할라이드(acyl halide) 함유 제2 용액은 비극성 용액으로서 유기용매와 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 다관능성 아실 할라이드는 예를 들면 2 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리 메조일클로라이드(trimesoyl chloride), 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 화합물 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 유기용매는 비극성 용매로서 6 내지 13의 탄소수를 가지는 탄화수소 용매를 이용할 수 있다. 예를 들어 헥 산(Hexane), 헵탄(Hepthane), 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane), 운데칸(undecane), 도데칸(dodecane) 및 탄소수 6 내지 13의 알칸 혼합물질인 이소파라핀계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용할 수 있다. 바람직하게는, isopar C, isopar G, isopar E(Exxon), ISOL-C(SK Chem) 또는 ISOL-G(Exxon)이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 폴리아미드 활성층의 형성은, 표면에 코팅된 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물이 반응하면서 계면 중합에 의해 생성된 폴리아미드가 다공성 지지체에 흡착되면서 박막이 형성되는 과정이다. 이때 박막의 두께는 다공성 지지체의 기공의 개방을 유지시킬 정도로 얇게 조절되는 것이 바람직하다.
- [0030] 바람직하기로, 상기 제2단계는 다관능성 아민 함유 제1 용액층이 형성된 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 제2 용액 중에 30초 내지 5분 동안 침지시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제2단계 후에 40℃ 내지 90℃에서 5분 내지 30분 동안 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 고분자 멤브레인은 2,000 ppm 농도의 염화나트륨 수용액을 100 psi 이하의 압력으로 통과시 초기 염 배제율이 20% 내지 90%이고, 초기 투과유량이 10 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day일 수 있다.
- [0034] 따라서, 상기 고분자 멤브레인은 저압하에서 운전되는 산성폐수 처리에 적합할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 다른 실시예는, 상기 제1단계 및 제2단계를 2회 이상 순차적으로 반복하여, 다공성 지지체 상에 2 층 이상의 폴리아미드 활성층이 형성된 고분자 멤브레인을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 제2양태는 본 발명의 제1양태에 따라 제조되고, 평균 직경이 10nm 내지 50nm인 기공을 갖는 필름형태의 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층이 형성된 고분자 멤브레인으로, 상기 고분자 멤브레인은 2,000 ppm

농도의 염화나트륨 수용액을 100 psi 이하의 압력으로 통과시 초기 염 배제율이 20% 내지 90%이고, 초기 투과유량이 20 내지 60 gallon/ft<sup>2</sup>·day인 것인 산성폐수 처리용 고분자 멤브레인을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0038] 본 발명에 따르면 낮은 압력 하에서도 나노여과막 또는 역삼투막 분야에서 요구되는 염 배제율을 가지면서 높은 투과유량 성능을 보유한 폴리아미드 복합막을 제공할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따라 제조한 멤브레인은 낮은 압력 하에서도 고유량을 구현하게 됨으로써 단위시간당 처리용량이 증가하게 되고 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.
- [0040] 본 발명에 따라 제조한 멤브레인은 낮은 압력 하에서도 나노여과막 또는 역삼투막 분야에서 요구되는 염 배제율을 가지면서 높은 투과유량 성능과 내산성을 나타내므로 산성폐수 처리용 멤브레인으로서 적합하게 사용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 하기 표 1과 같은 규격에 따라 고분자 멤브레인을 제조하였다.

**표 1**

다공성 지지체	다관능성 아민 분자량(Mn)	NaCl (75 psi)	
		투과유량 (gallon/ft <sup>2</sup> ·day)	염 배제율(%)
기공 직경: 10 nm ~ 50 nm	60,000 ~ 200,000	20 ~ 60	20 ~ 90

- [0045]
- [0047] <실시예 1>
- [0048] 부직포 상에 캐스팅된 30nm 크기의 기공을 가지는 다공성 폴리술폰 지지체를 2 중량%의 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 수용액 중에서 2분간 침지한 후에 표면 상에 존재하는 과잉의 아민용액을 제거한 후, 0.1 중량%의 트리메조일클로라이드 용액(용매 I so1-C) 중에서 1분간 침지한 후 60℃에서 10분간 건조하여 폴리아미드층이 코팅된 다공성 폴리술폰 지지체를 제조하였다.
- [0049] <실시예 2>
- [0050] 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 0.3 중량% 및 피페라진 2 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0051] <실시예 3>
- [0052] 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 0.5 중량% 및 피페라진 2 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0053] <실시예 4>
- [0054] 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 2 중량% 및 피페라진 0.3 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0055] <실시예 5>
- [0056] 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 2 중량% 및 피페라진 0.5 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.

- [0057] <실시예 6>
- [0058] 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 2 중량% 및 피페라진 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0060] <비교예 1>
- [0061] 폴리에틸렌이민(분자량 1,800) 2 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0062] <비교예 2>
- [0063] 폴리에틸렌이민(분자량 25,000) 2 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0064] <비교예 3>
- [0065] 폴리에틸렌이민 대신 피페라진 2 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0066] <비교예 4>
- [0067] 폴리에틸렌이민(분자량 1,800) 2 중량% 및 트리메조일클로라이드 0.2 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0068] <비교예 5>
- [0069] 폴리에틸렌이민(분자량 1,800) 2 중량% 및 트리메조일클로라이드 0.3 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 복합막을 제조하였다.
- [0071] <실험예 1>: 폴리아미드 복합막의 성능평가
- [0072] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 폴리아미드 복합막에 대하여 20℃ 온도 및 75psi 압력 조건하에서 2,000 ppm 염화나트륨(NaCl) 수용액과 2,000 ppm 농도의 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>) 수용액을 이용하여 투과 유량 및 염 배제율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

구분	PEI (Mn별)			PIP	TMC	NaCl		MgSO <sub>4</sub>	
	1800	2800	6000			투과유량 (gallon/ft <sup>2</sup> ·day)	배제율 (%)	투과유량 (gallon/ft <sup>2</sup> ·day)	배제율 (%)
실시예 1	-	-	2	-	0.1	20	84	22	94.8
실시예 2	-	-	0.3	2	0.1	33	60	32	89.4
실시예 3	-	-	0.5	2	0.1	27	74	30	98.0
실시예 4	-	-	2	0.3	0.1	33	39	34	91.6
실시예 5	-	-	2	0.5	0.1	38	40	39	84.9
실시예 6	-	-	2	1	0.1	34	39	34	80.5
비교예 1	2	-	-	-	0.1	10	80	10	97.2
비교예 2	-	2	-	-	0.1	12	84	13	92.6
비교예 3	-	-	-	2	0.1	15	63	15	97.8
비교예 4	2	-	-	-	0.2	7	86	9	98.3
비교예 5	2	-	-	-	0.3	6	82	6	96.4

- [0074]
- [0076] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 사용한 폴리에틸렌이민의 분자량이 60000인 실시예 1 내지 실시예 6의 경우 투

과유량이 20 gallon/ft<sup>2</sup>·day 이상인 반면에, 비교예 1 내지 비교예 5의 경우 투과유량이 15 gallon/ft<sup>2</sup>·day 이하임을 알 수 있다.

[0078] <실시예 7>: 2중 코팅 폴리아미드 복합막의 제조

[0079] 폴리에틸렌이민(분자량 1,800) 1.4 중량% 및 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 0.6 중량%를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 2중의 폴리아미드층이 코팅된 폴리아미드 복합막을 제조하였다. 상기 실험에 1과 동일한 방법으로 투과유량 및 염 배제율을 측정한 결과, 투과유량은 NaCl 투과유량은 23gallon/ft<sup>2</sup>·day 이고, NaCl 배제율은 78%이고, MgSO<sub>4</sub> 투과유량은 23gallon/ft<sup>2</sup>·day 이고, MgSO<sub>4</sub> 배제율은 90.0%였다.

[0080] <실시예 8>

[0081] 폴리에틸렌이민(분자량 1,800) 1 중량% 및 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 1 중량%를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 2중의 폴리아미드층이 코팅된 폴리아미드 복합막을 제조하였다. 상기 실험에 1과 동일한 방법으로 투과유량 및 염 배제율을 측정한 결과, 투과유량은 NaCl 투과유량은 8gallon/ft<sup>2</sup>·day 이고, NaCl 배제율은 36% 이고, MgSO<sub>4</sub> 투과유량은 8gallon/ft<sup>2</sup>·day 이고, MgSO<sub>4</sub> 배제율은 45.1%였다.

[0082] <실시예 9>

[0083] 폴리에틸렌이민(분자량 1,800) 0.6 중량% 및 폴리에틸렌이민(분자량 60,000) 1.4 중량%를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 2중의 폴리아미드층이 코팅된 폴리아미드 복합막을 제조하였다. 상기 실험에 1과 동일한 방법으로 투과유량 및 염 배제율을 측정한 결과, 투과유량은 NaCl 투과유량은 13gallon/ft<sup>2</sup>·day 이고, NaCl 배제율은 73%이고, MgSO<sub>4</sub> 투과유량은 13gallon/ft<sup>2</sup>·day 이고, MgSO<sub>4</sub> 배제율은 86.0%였다.

[0085] <실험예 2>: 폴리아미드 복합막의 내산성 평가를 위한 투과특성 측정

[0086] 본 발명에 따른 폴리아미드 복합막의 내산성 유지기간을 확인하기 위해서, 실시예 1 내지 실시예 6, 및 비교예 1 내지 비교예 5에서 제조된 폴리아미드 복합막을 15 중량% 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich)에 침지한 지 25일 경과 후에 염 배제율을 측정하였다. 이를 위해 20℃ 온도 및 75psi 압력 조건 하에서 2,000 ppm 농도의 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>) 수용액을 이용하였으며, MgSO<sub>4</sub> 배제율을 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	MgSO <sub>4</sub> 배제율 (%)
실시예 1	80
실시예 2	60
실시예 3	57
실시예 4	48
실시예 5	44
실시예 6	52
비교예 1	85
비교예 2	90
비교예 3	61
비교예 4	89
비교예 5	95

[0088]

[0089] 상기 표 2에서 보는 바와 같이 실시예 1 내지 실시예 6, 및 비교예 1 내지 비교예 5의 경우 모두 내산성이 양호하였다.

**【심사관 직권보정사항】**

**【직권보정 1】**

**【보정항목】** 발명(고안)의 설명

**【보정세부항목】** 식별번호[0027]

**【변경전】**

예를 들면 2 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리메조일클로라이드(trimesoyl chloride), 이소프탈로일클로라이드

**【변경후】**

예를 들면 2 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리메조일클로라이드(trimesoyl chloride), 이소프탈로일클로라이드

**【직권보정 2】**

**【보정항목】** 청구범위

**【보정세부항목】** 청구항 제7항

**【변경전】**

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아실 할라이드는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드

**【변경후】**

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아실 할라이드는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드