



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0029195
(43) 공개일자 2020년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 67/0093 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0107698
(22) 출원일자 2018년09월10일
심사청구일자 2018년09월10일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
이상협
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
최재우
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 아이피스

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 수처리용 여과막

(57) 요약

본 발명은 수처리용 여과막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 소수성 고분자계 매트릭스와 상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 특정의 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어짐으로써, 소수성 오염물질이 분리막 표면에 부착되는 것을 방지하고, 소수성 오염물질간 결합을 방지할 수 있고, 기계적 물성이 우수하고, 투과도 및 염배제율이 높아 장기간 오염으로 인한 안티 파울링 특성을 유지할 수 있는 수처리용 여과막에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류
C02F 1/44 (2013.01)
B01D 2325/36 (2013.01)
- (72) 발명자
김재현
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
박정안
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
한치현
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5

양보람
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
남혜림
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	E416-00020-0606-0
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업
연구과제명	비점오염원 거동 점오염원 자동 관리 체계 구축을 위한 차세대 분산형 수처리 그리드 시스템 개발
기여율	1/1
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2016.11.08 ~ 2019.06.30

명세서

청구범위

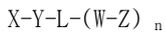
청구항 1

소수성 고분자계 매트릭스와

상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고,

상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)하기 화학식 1로 표시되는 친수성기 및 소수성기를 갖는 화합물, 2)그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드, 및 3)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막:

[화학식 1]



(단, n는 1, 2또는 3이며 X, Y, L, W 및 Z는 이하로 정의하는: X는 금속 표면에 대해서 강하고 화학적 및/또는 물리적으로 상호작용 가능하며 1종 이상의 산기 X^1 또는 이들의 염, 또는 1종 이상의 가수분해성 Si 함유기 X^2 를 포함한 말단기이며 Y는 실질적으로 동일한 단위를 서로 선형에 결합해서 포함한, 5~60개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기이며 L는 n=1일 경우는 L^1 , n=2일 경우는 L^2 , n=3일 경우는 L^3 인 결합기이며 L^1 , L^2 및 L^3 는 이하로 정의하는: L^1 는 소수성기 Y를 친수성기 W로 결합하는 선형 결합기이며 S, -S-S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -NR¹-CO-NR¹- 및 -NR¹-로 구성되는 군에서 선택되고 L^2 는 소수성기 Y를 2개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 -N<, -NR¹-CR¹<, -CO-N<, -NR¹-CO-N< 및 -CO-NR¹-CR¹<로 구성되는 군에서 선택되고 L^3 는 소수성기 Y를 3개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 -NR¹-C≡, -NR¹-CH₂-C≡, -O-C≡, -O-CH₂-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-NR¹-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-O-C≡ 및 -CO-O-CH₂-C≡로 구성되는 군(단, 여기서의 기호 「≡」는 3개의 단결합을 나타내고 있다)에서 선택되고(단, R¹ 및 R¹'는 각각 서로 독립적으로 H 또는 C1~C4알킬이다) W는 친수성기이며 Z는 반응성 말단기 Z¹ 또는 비반응성 말단기 Z² 중 하나의 말단기이며 L¹가 -CO-O-일 경우에는 제1 말단기 X는 -COOH가 아니다).

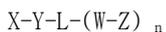
청구항 2

소수성 고분자계 매트릭스와

상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고,

상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)하기 화학식 1로 표시되는 친수성기 및 소수성기를 갖는 화합물, 2)과염소산 염계 무기 첨가제, 및 3)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막:

[화학식 1]



(단, n는 1, 2또는 3이며 X, Y, L, W 및 Z는 이하로 정의하는: X는 금속 표면에 대해서 강하고 화학적 및/또는 물리적으로 상호작용 가능하며 1종 이상의 산기 X^1 또는 이들의 염, 또는 1종 이상의 가수분해성 Si 함유기 X^2 를 포함한 말단기이며 Y는 실질적으로 동일한 단위를 서로 선형에 결합해서 포함한, 5~60개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기이며 L는 n=1일 경우는 L^1 , n=2일 경우는 L^2 , n=3일 경우는 L^3 인 결합기이며 L^1 , L^2 및 L^3 는 이하로 정의하는: L^1 는 소수성기 Y를 친수성기 W로 결합하는 선형 결합기이며 S, -S-S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -NR¹-CO-NR¹- 및 -NR¹-로 구성되는 군에서 선택되고 L^2 는 소수성기 Y를 2개의

친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 $-N<$, $-NR^1-CR^{1'}$, $-CO-N<$, $-NR^1-CO-N<$ 및 $-CO-NR^1-CR^{1'}$ <로 구성되는 군에서 선택되고 L³는 소수성기 Y를 3개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 $-NR^1-C\equiv$, $-NR^1-CH_2-C\equiv$, $-O-C\equiv$, $-O-CH_2-C\equiv$, $-CO-NR^1-CH_2-C\equiv$, $-CO-NR^1-C\equiv$, $-CO-NR^1-CH_2-C\equiv$, $-CO-O-C\equiv$ 및 $-CO-O-CH_2-C\equiv$ 로 구성되는 군(단, 여기서의 기호 「 \equiv 」는 3개의 단결합을 나타내고 있다)에서 선택되고(단, R¹ 및 R^{1'}는 각각 서로 독립적으로 H 또는 C1~C4알킬이다) W는 친수성기이며 Z는 반응성 말단기 Z¹ 또는 비반응성 말단기 Z² 중 하나의 말단기이며 L¹가 -CO-O-일 경우에는 제1 말단기 X는 -COOH가 아니다).

청구항 3

소수성 고분자계 매트릭스와

상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고,

상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)친수성 고분자, 2)양친매성 입자, 3)그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드, 및 4)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막.

청구항 4

소수성 고분자계 매트릭스와

상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고,

상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)친수성 고분자, 2)양친매성 입자, 3)과염소산염계 무기 첨가제, 및 4)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막.

청구항 5

청구항 3 또는 청구항 4에 있어서, 상기 양친매성 입자는 친수성 무기질 입자 표면에, 실란화합물, 티타네이트 계 커플링제, 유성 중분산형 음이온 계면활성제, 지용성 폴리아민 축합물, 폴리아미드 수지, 수불용성 고분자 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 친유성 물질이 코팅된 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막

청구항 6

청구항 1 내지 4중 어느 한 항에 있어서, 상기 소수성 고분자계 매트릭스는 폴리아크릴로니트릴, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트 및 폴리비닐렌플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 소수성 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막.

청구항 7

청구항 1 내지 4중 어느 한 항에 있어서, 상기 4차 암모늄 화합물은 3-(트리메톡시실릴)-프로필디메틸옥타데실 암모늄 클로라이드인 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막.

청구항 8

청구항 2 또는 청구항 4에 있어서, 상기 과염소산염계 무기 첨가제는 $KClO_4$, $LiClO_4$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $Be(ClO_4)_2$ 및 $Ca(ClO_4)_2$ 로 이루어진 군에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 선택되는 수처리용 여과막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성 고분자계 코팅층에 의해 표면이 개질되어 안티 파울링 특성이 우수한 수처리용 여과막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 분리막을 이용한 수처리 방법은 기존 기술들에 비해 적은 설치공간, 우수한 처리용량, 낮은 운영 비용의 장점이 있어, 최근 들어 하수처리, 해수담수화처리, 가정용, 의료용 및 산업용 등 다양한 수처리 분야에 적용하는 사례가 증가하고 있다.

[0004] 이들은 공경 크기에 따라 정밀여과(Microfiltration, MF), 한외여과(Ultrafiltration, UF), 나노여과(Nanofiltration, NF), 역삼투(Reverse osmosis, RO) 분리막으로 나뉘며, 이에 따라 필요 구동 압력과 걸러낼 수 있는 물질의 종류가 달라진다.

[0005] 그 중, 낮은 압력에서 구동 가능한 정밀여과(Microfiltration, MF), 한외여과(Ultrafiltration, UF) 분리막의 경우, 콜로이드 입자 혹은 미생물과 같은 오염물을 효과적으로 제거할 수 있으며, 주요 구성 재료로 우수한 물리적 성질과 내열성, 내화학적성을 가지는 고분자인 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 등이 사용된다.

[0006] 그러나 이러한 재료들은 소수성을 갖는 유기 오염물과 분리막 표면 간의 상호 작용이 형성되어 오염이 가속화되며, 이에 의해 수투과도 감소 등의 분리막 성능 저하가 발생한다.

[0007] 또한, 다수의 하수 내 오염물은 전하를 가지고 있어, 분리막의 오염을 저감시키기 위해 분리막 표면에 친수성 고분자 코팅, 블렌딩, 개질 또는 전하를 띠는 물질의 코팅 등 다양한 방법들이 시도되고 있다.

[0008] 구체적으로 막의 제조공정에서 가장 일반적으로 사용되는 소재인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 소수성을 나타내고, 순수 PVDF막은 물이나 폐수를 정수할 때 단백질 및 다른 불순물에 의해 오염되기 쉬워 막의 물 흐름이 급격히 떨어지게 되는 문제가 있다.

[0009] 지금까지 많은 연구자들이 이를 해결하고자 연구하였으며, TiO₂, CNT 등의 무기소재를 PVDF와 블렌드하는 방법 등이 개발된 바 있다. 하지만 이러한 방법은 효과가 그다지 높지 않고 비용도 많이 든다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 미국공개특허 US2009/0283475 A1

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee. "Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement". Journal of Membrane Science. Volume 345, Issues 1-2, 1 December 2009, Pages 13-20.

(비특허문헌 0002) Y.H. Teow, A.L. Ahmad, J.K. Lim, B.S. Ooi. "Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ mixed matrix membrane via in situ colloidal precipitation method". Desalination. Volume 295, 1 June 2012, Pages 61-69.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 기계적 물성이 우수하고, 투과도 및 염배제율이 높아 장기간 오염으로 인한 안티 파울링 특성을 유지할 수 있는 수처리용 여과막을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 소수성 고분자계 매트릭스와 상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고, 상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)하기 화학식 1로 표시되는 친수성기 및 소수성기를 갖는 화합물, 2)그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드, 및 3)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막을 제공한다.

[0016] [화학식 1]

[0017] $X-Y-L-(W-Z)_n$

[0018] (단, n는 1, 2또는 3이며 X, Y, L, W 및 Z는 이하로 정의하는: X는 금속 표면에 대해서 강하고 화학적 및/또는 물리적으로 상호작용 가능하며 1종 이상의 산기 X^1 또는 이들의 염, 또는 1종 이상의 가수분해성 Si 함유기 X^2 를 포함한 말단기이며 Y는 실질적으로 동일한 단위를 서로 선형에 결합해서 포함한, 5-60개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기이며 L는 n=1일 경우는 L^1 , n=2일 경우는 L^2 , n=3일 경우는 L^3 인 결합기이며 L^1 , L^2 및 L^3 는 이하로 정의하는: L^1 는 소수성기 Y를 친수성기 W로 결합하는 선형 결합기이며 S, -S-S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -NR¹-CO-NR¹- 및 -NR¹-로 구성되는 군에서 선택되고 L^2 는 소수성기 Y를 2개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 -N<, -NR¹-CR¹<, -CO-N<, -NR¹-CO-N< 및 -CO-NR¹-CR¹<로 구성되는 군에서 선택되고 L^3 는 소수성기 Y를 3개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 -NR¹-C≡, -NR¹-CH₂-C≡, -O-C≡, -O-CH₂-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-NR¹-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-O-C≡ 및 -CO-O-CH₂-C≡로 구성되는 군(단, 여기서의 기호 「≡」는 3개의 단결합을 나타내고 있다)에서 선택되고(단, R¹ 및 R¹'는 각각 서로 독립적으로 H 또는 C1-C4알킬이다) W는 친수성기이며 Z는 반응성 말단기 Z¹ 또는 비반응성 말단기 Z² 중 하나의 말단기이며 L¹가 -CO-O-일 경우에는 제1 말단기 X는 -COOH가 아니다).

[0019] 또한, 본 발명은 소수성 고분자계 매트릭스와 상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고, 상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)상기 화학식 1로 표시되는 친수성기 및 소수성기를 갖는 화합물, 2)과염소산염계 무기 첨가제, 및 3)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 소수성 고분자계 매트릭스와 상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고, 상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)친수성 고분자, 2)양친매성 입자, 3)그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드, 및 4)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 소수성 고분자계 매트릭스와 상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어지고, 상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)친수성 고분자, 2)양친매성 입자, 3)과염소산염계 무기 첨가제, 및 4)4차 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수처리용 여과막을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 수처리용 여과막은 소수성 오염물질이 분리막 표면에 부착되는 것을 방지하고, 소수성 오염물질

간 결합을 방지할 수 있는 효과가 있다.

- [0024] 또한, 본 발명에 따른 수처리용 여과막은 표면거칠기를 제어하고 친수성이 향상되며, 항균성이 부가되어 안티 파울링 특성이 개선된 효과가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 수처리용 여과막은 상기 안티 파울링 특성 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수하고, 투과도 및 염배제율이 높아 장기간 오염으로 인한 안티 파울링 특성을 유지할 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 따라서, 이러한 개선된 특성으로 인해 폐수처리, 주스나 주류의 여과, 반도체 제조에 사용되는 초순수 물 제조, 금속 회수, 음료나 의약품의 저온살균, 의료, 연속배양, 핵발전소 등의 응축수 정제, 유수분리 등의 분야에서 아주 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.
- [0027] 특히, 상기 막을 모듈 형태로 제작하여 수처리 장치에 적용함으로써 실제 분리 공정에 응용 시 보다 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 친수성 고분자계 코팅층에 의해 표면이 개질되어 안티 파울링 특성이 우수한 수처리용 여과막에 관한 것이다.
- [0031] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0032] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0034] 이하 본 발명에 따른 수처리용 여과막을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0035] 본 발명에 따른 수처리용 여과막은 소수성 고분자계 매트릭스와 상기 소수성 고분자 매트릭스의 적어도 일면에, 친수성 고분자계 코팅층으로 이루어진다.
- [0036] 상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)하기 화학식 1로 표시되는 친수성기 및 소수성기를 갖는 화합물, 2)그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드, 및 3)4차 암모늄 화합물을 함유할 수 있다.
- [0037] 또한, 친수성 고분자계 코팅층은 1)하기 화학식 1로 표시되는 친수성기 및 소수성기를 갖는 화합물, 2)과염소산염계 무기 첨가제, 및 3)4차 암모늄 화합물을 함유할 수 있다.
- [0038] 또한, 친수성 고분자계 코팅층은 1)친수성 고분자, 2)양친매성 입자, 3)그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드, 및 4)4차 암모늄 화합물을 함유할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 친수성 고분자계 코팅층은 1)친수성 고분자, 2)양친매성 입자, 3)과염소산염계 무기 첨가제, 및 4)4차 암모늄 화합물을 함유할 수 있다.
- [0040] 상기 본 발명에 따른 친수성 고분자계 코팅층을 형성하는 성분을 보다 구체적으로 살펴보면 하기와 같다.
- [0041] 고분자계 매트릭스를 형성하는 소수성 고분자는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리술폰(PSF), 폴리에테르술폰(PES), 폴리이미드(PI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리이미드(PA), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드를 함유하는 경우, 화학적 안정성이 우수하고 그래핀 옥사이드 표면의 히드록실기 및 카르복실기와 수소결합에 따른 상호작용이 가능한 폴리아크릴로니트릴을 더욱 바람직하게 사용한다.
- [0042] 친수성계 고분자계 코팅층에 함유되는 하기 화학식 1의 화합물은 친수성기 및 소수성기를 동시에 갖는 화합물이다. 상기 화학식 1의 친수성기는 소수성 오염물질과의 결합방지에 의한 파울링을 억제하고, 소수성기는 매트릭

스와의 혼화성을 증가시켜 상기 코팅층의 장기 내구성을 향상시키게 된다. 상기 화합물은 합성하거나, 제조되어 시판되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0043] [화학식 1]

[0044] $X-Y-L-(W-Z)_n$

[0045] (단, n는 1, 2 또는 3이며 X, Y, L, W 및 Z는 이하로 정의하는: X는 금속 표면에 대해서 강하고 화학적 및/또는 물리적으로 상호작용 가능하며 1종 이상의 산기 X^1 또는 이들의 염, 또는 1종 이상의 가수분해성 Si 함유기 X^2 를 포함한 말단기이며 Y는 실질적으로 동일한 단위를 서로 선형에 결합해서 포함하는, 5-60개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기이며 L는 n=1일 경우는 L^1 , n=2일 경우는 L^2 , n=3일 경우는 L^3 인 결합기이며 L^1 , L^2 및 L^3 는 이하로 정의하는: L^1 는 소수성기 Y를 친수성기 W로 결합하는 선형 결합기이며 S, -S-S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -NR¹-CO-NR¹- 및 -NR¹-로 구성되는 군에서 선택되고 L^2 는 소수성기 Y를 2개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 -N<, -NR¹-CR¹<, -CO-N<, -NR¹-CO-N< 및 -CO-NR¹-CR¹<로 구성되는 군에서 선택되고 L^3 는 소수성기 Y를 3개의 친수성기 W로 결합하는 분지형 기이며 -NR¹-C≡, -NR¹-CH₂-C≡, -O-C≡, -O-CH₂-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-NR¹-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-O-C≡ 및 -CO-O-CH₂-C≡로 구성되는 군(단, 여기서의 기호 「≡」는 3개의 단결합을 나타내고 있다)에서 선택되고(단, R¹ 및 R¹'는 각각 서로 독립적으로 H 또는 C1-C4알킬이다) W는 친수성기이며 Z는 반응성 말단기 Z¹ 또는 비반응성 말단기 Z² 중 하나의 말단기이며 L¹가 -CO-O-일 경우에는 제1 말단기 X는 -COOH가 아니다).

[0046] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물 대신에 양친매성 입자를 사용하여 상기와 동일한 역할을 수행할 수 있다. 상기 양친매성 입자는 친수성 무기질 입자의 표면 일부가 친유성 물질로 피복된 것이다. 구체적으로 친수성 무기질 입자 표면에, 실란화합물, 티타네이트계 커플링제, 유성 중분산형 음이온 계면활성제, 지용성 폴리아민 축합물, 폴리아미드 수지, 수불용성 고분자 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 친유성 물질이 코팅된 것을 사용할 수 있다. 상기 친수성 무기질 입자는 이산화규소 또는 금속의 탄산염, 규산염, 황산염, 및 수산화물이 사용될 수 있으며 구체적으로 이산화 규소(규사, 실리카석), 알루미늄, 이산화티탄 등의 산화물, 중질 또는 경질탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 카올린, 진흙, 탈크 등의 규산염, 수산화 알루미늄, 수산화마그네슘 등의 수산화물, 황산바륨, 황산칼슘 등의 유산염 등을 들 수 있다. 이러한 양친매성 입자는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 제조하거나, 제품화된 상품을 사용할 수 있다. 일례로, 휘발성 유기용매 하에서 친수성 무기질 입자 및 친유성 물질 함유 용액을 혼합하여 교반한 후, 상기 휘발성 유기용매를 건조하여 제거하여 양친매성 입자를 제조할 수 있다.

[0047] 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 및 과염소산염계 무기첨가제는 친수성 고분자 코팅층 표면의 거칠기를 제어하여 오염물질에 대한 저항성을 증가시키는 역할을 한다. 특히 상기 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드는 친수성을 강화하는 역할을 동시에 수행할 수 있다.

[0048] 상기 그래핀 옥사이드는 산화제를 이용하여 그라파이트를 산화시킴으로써 대량으로 제조할 수 있는 것으로, 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기와 같은 친수성 작용기를 포함하고 있다. 현재 그래핀 옥사이드는 대부분 Hummers method[Hummers, W.S. & Offeman, R.E. Preparation of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**. 1339(1958)]에 의해 제조되거나 일부 변형된 Hummers' method에 의해 제조되고 있는 바, 본 발명에서도 변형된 Hummers' method에 따라 그래핀 옥사이드를 얻었다.

[0049] 또한, 그래핀 옥사이드는 상기 그래핀 옥사이드에 존재하는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기와 같은 친수성 작용기가 다른 화합물과 화학적으로 반응하여 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기로 전환된 관능화 그래핀 옥사이드를 사용할 수도 있다. 예를 들면, 그래핀 옥사이드의 카르복실기가 알코올과 반응하여 에스테르기로 전환된 것, 그래핀 옥사이드의 히드록실기가 알킬 할라이드와 반응하여 에테르기로 전환된 것, 그래핀 옥사이드의 카르복실기가 알킬 아민과 반응하여 아미드기로 전환된 것, 또는 그래핀 옥사이드의 에폭시기가 알킬 아민과 개환반응에 의하여 아미노기로 전환된 것 등이 있다. 아울러, 본 발명에서는 상기 그래핀 옥사이드(GO) 이외에, 그래핀 옥사이드를 공지의 화학적 또는 열적 환원법에 의하여 환원시킨 환원된(reduced) 그래핀 옥사이드(rGO)를 사용할 수도 있다.

- [0050] 상기 과염소산염계 무기첨가제는 $KClO_4$, $LiClO_4$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $Be(ClO_4)_2$ 및 $Ca(ClO_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, $KClO_4$ 를 사용할 수 있다.
- [0051] 4차 암모늄 화합물은 상기 4차 암모늄 화합물의 양전하는 박테리아 세포막 표면 물질을 불안정화시켜 세포를 괴사시키는 역할을 한다. 이러한 4차 암모늄 화합물은 구체적으로 3-(트리메톡시실릴)-프로필디메틸옥타데실암모늄 클로라이드를 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 친수성 고분자는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으며, 구체적으로 OH, $-NH_2$, $-CN$, $-CO-$, $-COOH$, 및 $-CONH-$ 작용기를 갖는 고분자를 사용할 수 있다. 예를 들면 PPEGMEMA{Poly(polyethylene glycol methyl ether methacrylate)}의 공중합체인 PMMA-b-PPEGMEMA{Polymethyl Methacrylate-b- Poly(polyethylene glycol methyl ether methacrylate)}, 알콕시 폴리(옥시에틸렌)(메타) 아크릴레이트, 친수성의 PVDF-g-PSPMA(폴리비닐덴플루오라이드그래프트-g-폴리설폴로프로필 메타크릴레이트) 공중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 친수성 고분자계 코팅층은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 코팅법을 사용하여 소수성 고분자계 매트릭스 표면에 형성할 수 있다. 또한, 친수성 고분자계 코팅층을 형성하는 성분의 함량은 여과막의 투과율, 안티 파울링성 및 막의 장기 내구성 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있다.
- [0055] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형 가능한 것으로, 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.