

명세서

발명의 명칭: 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 삼투현상이란, 반투과성막으로 격리된 두 용액 사이에서 용매가 용질의 농도가 낮은 용액에서 높은 용액 쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 말하며 이때 용매의 이동으로 용질의 농도가 높은 용액 측에 작용하는 압력을 삼투압(osmotic pressure)이라고 한다. 그런데 역으로 삼투압보다 높은 외부압력을 걸어주면 용매는 용질의 농도가 낮은 용액 쪽으로 이동하게 되는데 이 현상을 역삼투 현상(reverse osmosis)이라고 한다.
- [3] 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.
- [4] 막여과 공정에 사용되는 분리막은 그 사용에 따라 유기파울링(organic fouling), 무기파울링(inorganic fouling), 입자파울링(particular fouling), 바이오파울링(bio-fouling) 등의 현상이 발생하여 그 성능은 지속적으로 감소하기 때문에, 유량 및 염제거율이 저하되지 않으면서도 내구성이 우수한 역삼투막에 대한 연구가 필요한 실정이다.
- [5] 일례로, 대한민국 등록특허 제10-1230843 호는 역삼투막에 관한 발명으로 다공성 지지층, 폴리아미드층, 상기 폴리아미드층에 추가적으로 내오염성능을 개선시킬 수 있는 코팅층을 형성한 것을 특징으로 한다. 그러나, 상기 발명은 내오염성능은 향상되었으나, 파울링이 불량하거나 염소 및 보존액에서의 내구성이 불량하다는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 내오염층 및 상기 내오염층과 가교되어 연결된 보호 코팅층을 폴리아미드층 표면에 각각, 차례로 형성함으로써, 내오염성을 향상시키면서도 유량 및 염제거율이 저하되지 않고, 파울링에 의한 성능 저하가 발생하지 않으며 염소 노출 및 보존액 침지에 의한 물성 감소가 없는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 상기한 과제를 해결하기 위하여 안출된 본 발명의 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 적어도 일면에 형성된 고분자 지지층; 상기 고분자 지지층의 상에 형성된 폴리아미드층; 상기 폴리아미드층의 상에 형성된 내오염층; 및 상기 내오염층의 상에 내오염층과 가교되어 형성된 보호 코팅층;을 포함할 수 있다.
- [8] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 내오염층은 히드록시기 및 알콕시기 중 적어도 하나 이상을 포함하는 1차 아민 화합물; 및 다관능성 산할로젠 화합물;을 반응시킨 반응 생성물을 포함할 수 있다.
- [9] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 보호 코팅층은 폴리비닐알코올; 및 글루타르알데히드;의 가교물을 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 폴리아미드층은 아민 화합물 및 다관능성 산할로젠 화합물을 반응시킨 반응 생성물을 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 역삼투막을 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm로 포함된 수용액 조건에서, 25°C의 온도 및 150psi의 압력 하에 1시간 동안 작동시켰을 때, 유량은 18.0gfd 이상일 수 있다.
- [12] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 역삼투막은 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm 포함된 원수에서 유기물 오염물질인 분유(dry milk) 50ppm을 더 첨가하여 150psi 압력 하에 2시간 동안 원수를 순환시켜 막오염시킨 뒤 유량을 측정했을 때, 초기 유량 대비 감소되는 유량의 비율이 20% 미만일 수 있다.
- [13] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 역삼투막은 하기 관계식 1에 의해 측정된 염소 노출 후 염제거 감소율이 13.0% 미만일 수 있다.
- [14] [관계식 1]
- [15]
$$\text{염제거 감소율}(\%) = \left| \frac{\text{초기 염제거율}(\%) - \text{염소 노출 후 염제거율}(\%)}{\text{초기 염제거율}(\%)} \right| \times 100\%$$
- [16] 상기 관계식 1에서, '초기 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 NaCl가 1,500ppm의 농도로 포함된 원수 조건에서 150psi의 압력 하에서 가동시켜 측정된 염제거율을 의미하고, '염소 노출 후 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 1,500ppm의 NaCl 및 1,000ppm의 NaOCl을 포함하는 수용액 조건에서 6시간 동안 가동시켰을 때 측정된 염제거율을 의미한다.
- [17] 본 발명의 다른 목적으로, 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막의 제조방법은 다공성 지지체의 표면에 고분자 용액을 도포 및 건조시켜 고분자 지지층을 형성하는 단계; 상기 고분자 지지층의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계; 상기 폴리아미드층의 표면에 내오염 코팅제를 코팅하여 내오염층을 형성하는 단계; 및 상기 내오염층의 표면에 보호 코팅액을 코팅하여 보호 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 고분자 지지층은 고분자 화합물 및

용매를 포함하고, 상기 고분자 화합물은 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 올레핀계 고분자, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리아크릴로니트릴 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[19] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 내오염 코팅제는 히드록시기 및 알콕시기 중 적어도 하나 이상을 포함하는 1차 아민 화합물 0.001 ~ 10중량%; 및 잔량의 용매를 포함할 수 있다.

[20] 본 발명의 바람직한 일실시예로써, 상기 보호 코팅액은 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드가 1 : 0.3 ~ 1 : 1.5의 중량비로 가교된 가교물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[21] 본 발명을 통해 막오염에도 물성이 우수하고, 염소 노출 후 및 보존액 침지 후에도 내구성 저하가 발생하지 않는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투 분리막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[22] 이하, 본 발명의 내구성 및 내오염성이 우수한 역삼투막의 제조방법을 통해 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.

[23] 상기 역삼투막의 제조방법은 다공성 지지체의 표면에 고분자 용액을 도포 및 건조시켜 고분자 지지층을 형성하는 1단계; 상기 고분자 지지층의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 2단계; 상기 폴리아미드층의 표면에 내오염 코팅제를 코팅하여 내오염층을 형성하는 3단계; 및 상기 내오염층의 표면에 보호 코팅액을 코팅하여 보호 코팅층을 형성하는 4단계;를 포함할 수 있다.

[24] 먼저, 1단계의 다공성 지지체는 합성 섬유 또는 천연 섬유를 포함할 수 있고, 상기 합성 섬유의 바람직한 일례로 폴리에스테르 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 나일론 섬유 및 폴리에틸렌 섬유 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 상기 천연 섬유의 바람직한 일례로 셀룰로오스계 섬유를 포함할 수 있다.

[25] 또한, 상기 다공성 지지체는 두께가(폭이) 20 ~ 200 μm 일 수 있고, 바람직하게는 50 ~ 150 μm 일 수 있다.

[26] 한편, 상기 고분자 용액은 고분자 화합물 및 잔량의 용매를 포함할 수 있고, 상기 고분자 화합물은 상기 고분자 용액 전체 중량 중에서 5 ~ 40 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 7 ~ 35 중량%로 포함될 수 있다.

[27] 또한, 상기 고분자 화합물은 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 올레핀계 고분자, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리아크릴로니트릴 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리술폰계 고분자를 포함할 수 있다.

[28] 또한, 상기 고분자 용액에 포함되는 용매는 고분자를 침전물 없이 균일하게 완전히 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한없이 사용 가능하고,

바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아마이드(DMAc) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [29] 한편, 1단계의 도포는 상기 고분자 지지층의 두께가 30 ~ 300 μm 가 되도록 수행할 수 있고, 바람직하게는 80 ~ 250 μm 가 되도록 수행할 수 있으며, 만일 상기 고분자 지지층의 두께가 30 μm 미만일 경우 압밀화(compaction)에 의한 유량 저하 및 내구성의 문제가 있을 수 있으며, 300 μm 를 초과하는 경우 유로가 길어짐에 따라 유량 저하의 문제가 발생할 수 있다.
- [30] 다음으로, 2단계의 폴리아미드층은 상기 다공성 지지체에 아민 용액 및 다관능성 산할로젠 용액을 차례로 코팅시켜 형성할 수 있다.
- [31] 구체적으로는, 상기 아민 용액의 코팅은 상기 고분자 지지층이 형성된 다공성 지지체에 상기 아민 용액을 스프레이 분사 또는 침지 방식으로 수행할 수 있고, 0.1 ~ 10분 동안, 바람직하게는 0.5 ~ 1분 동안 수행할 수 있다.
- [32] 이때, 상기 아민 용액은 아민 화합물 및 잔량의 용매를 포함할 수 있고, 상기 아민 화합물을 아민 용액 전체 중량 중에서 0.1 ~ 20.0 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.1 ~ 8.0 중량%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 5.0 중량%로 포함할 수 있다.
- [33] 또한, 상기 아민 화합물은 단량체당 1 ~ 3개의 아민 관능기를 갖는 물질로, 1급 아민 또는 2급 아민을 포함하는 폴리아민; 치환제로 방향족 1급 디아민; 지방족 1급 디아민; 사이클로알리파틱(cycloaliphatic) 1급 디아민; 사이클로알리파틱(cycloaliphatic) 2급 아민; 및 방향족(aromatic) 2급 아민 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 디아민 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 오르소페닐렌디아민, 사이클로헥센디아민, 피페라진 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 오르소페닐렌디아민 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더더욱 바람직하게는 메타페닐렌디아민(m-phenylenediamine)를 포함할 수 있다.
- [34] 또한, 상기 아민 용액의 용매는 상기 아민 화합물을 균일하게 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한없이 사용 가능하고, 바람직하게는 물을 포함할 수 있다.
- [35] 다음으로, 상기 고분자 지지층 표면에 존재하는 과잉의 아민 용액을 롤링, 스폰지, 에어나이프 또는 기타 적당한 방법으로 제거한 후, 아민 용액이 코팅된 다공성 지지체 표면에 스프레이 또는 침지 방식을 통해 상기 다관능성 산할로젠 용액을 분사 또는 침지함으로써 접촉 및 중합 반응시킨 뒤, 건조시켜 폴리아미드층을 형성시킬 수 있다.
- [36] 이때, 상기 다관능성 산할로젠 용액의 처리는 5초 ~ 3분 동안, 바람직하게는 5초 ~ 2분 동안 수행할 수 있고, 상기 건조는 10초 ~ 5분 동안, 바람직하게는 15초 ~ 4분 동안 건조로 수행할 수 있다.
- [37] 또한, 상기 다관능성 산할로젠 용액은 다관능성 산할로젠 화합물 및 잔량의

용매를 포함할 수 있으며, 상기 다관능성 산할로겐 화합물을 용액 전체 중량 중에서 0.005 ~ 5.0중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.01 ~ 2.0중량%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.3중량%로 포함할 수 있다.

- [38] 또한, 상기 다관능성 산할로겐 화합물은 다관능성 아실할라이드, 다관능성 설폰할라이드 및 다관능성 이소시아네이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 1,3,5-시클로헥산트리카보닐클로라이드 및 1,2,3,4-시클로헥산테트라카보닐클로라이드를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 트리메조일 클로라이드(Trimesoyl chlorld, TMC)를 포함할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 다관능성 산할로겐 용액의 용매는 물과 섞이지 않는 용매로서 계면중합 반응에 참여하지 않고 상기 다관능성 산할로겐 화합물과 화학적으로 결합하지 않아야 하며, 지지체에 손상을 입히지 않는 것으로, 탄소수 5 ~ 12개인 n-알칸과 탄소수 5 ~ 12개인 포화 또는 불포화 탄화 수소의 구조 이성질체를 혼합 사용하거나 또는 탄소수 5 ~ 7개의 고리탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다.
- [40] 상기 1단계 내지 2단계를 통해 형성된 폴리아미드층은 두께가 0.1 ~ 1.0 μm 일 수 있고, 바람직하게는 0.3 ~ 0.8 μm 일 수 있으며, 상기 폴리아미드층의 두께가 1.0 μm 를 초과하는 경우 선택층의 두께가 지나치게 두꺼워져 유량이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [41] 다음으로, 3단계의 내오염 코팅제 코팅은 스프레이법, T다이법, 딥핑 및 클로드코팅법 중에서 선택된 하나의 방법으로 수행할 수 있으며, 폴리아미드층 표면에 5초 ~ 10분 동안, 바람직하게는 10초 ~ 5분 동안 수행할 수 있다.
- [42] 또한, 상기 내오염 코팅제는 히드록시기 및 알콕시기 중 적어도 하나 이상을 포함하는 1차 아민 화합물 및 잔량의 용매를 포함할 수 있고, 상기 1차 아민 화합물은 상기 내오염 코팅제 전체 중량 중에서 0.001 ~ 10 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.001 ~ 8 중량%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.001 ~ 5 중량%로 포함할 수 있다.
- [43] 이때, 상기 내오염 코팅제의 용매는 물, 알코올류 또는 이들의 혼합 용매를 포함할 수 있다.
- [44] 만일, 상기 1차 아민 화합물을 0.001 중량% 미만으로 포함하는 경우, 내오염성 개선의 효과가 저하되거나 미미한 문제가 발생할 수 있고, 10 중량%를 초과하여 포함하는 경우, 투과 유량이 급격하게 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [45] 또한, 상기 1차 아민 화합물은 히드록시기 및 알콕시기 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 1차 아민을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 1차 아민 화합물은 R-NH_2 , HOR-NH_2 , $\text{H}_3\text{CO-RNH}_2$ 및 $(\text{OCH}_3)_2\text{R-NH}_2$ 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 이때, 상기 R은 각각 탄소수 1 내지 6의 직쇄형 알킬렌기일 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 직쇄형 알킬렌기일 수 있다.

- [46] 또한, 상기 1차 아민 화합물의 바람직한 일 예로는 에탄올 아민(Ethanol amine, ETA) 및 아미노 아세트 알데히드 디메틸 아세탈(Aminoacetaldehyde dimethyl acetal, AADA) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직한 일 예로는 에탄올 아민(Ethanol amine, ETA)일 수 있다.
- [47] 또한, 상기 1차 아민 화합물이 히드록시기 및 알콕시기 중에서 선택된 하나 이상을 구조 내에 포함함으로써, 상기 히드록시기 및 알콕시기가 내오염층 및 보호 코팅층 사이를 가교시키는 역할을 수행하여 역삼투막의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [48] 다음으로, 4단계의 보호 코팅액은 상기 내오염 코팅제로 코팅 후 연속적으로 수행할 수 있으며, 10초 ~ 10분 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 15초 ~ 5분 동안 수행할 수 있다.
- [49] 또한, 4단계의 코팅은 25 ~ 110°C 하에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 50 ~ 100°C 하에서 수행할 수 있다. 만일 25°C 미만에서 수행하는 경우 건조 시간이 오래 걸리는 문제가 발생할 수 있고, 110°C를 초과하는 온도에서 수행하는 경우 분리막에 열변형을 발생시켜 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [50] 이때, 상기 보호 코팅액은 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 글루타르알데히드(Glutaric acid), 톨루엔설폰산(Toluene sulfonic acid, TSA) 및 용매를 포함할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 글루타르알데히드는 폴리비닐알코올 사이를 가교시켜 주는 가교제의 역할을 수행할 수 있다.
- [52] 한편, 상기 톨루엔설폰산은 상기 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드 사이의 가교를 위한 촉매 역할을 수행할 수 있으며, 상기 톨루엔설폰산은 상기 용액 전체 중량 중에서 0.005 ~ 0.2 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.007 ~ 0.15 중량%로 포함할 수 있다. 만일 상기 톨루엔설폰산을 0.005 중량% 미만으로 포함하는 경우 충분히 가교되지 않음에 따라 보호 코팅막이 제대로 형성되지 않고, 결과적으로 역삼투막의 내구성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 0.2 중량%를 초과하여 포함되는 경우 과잉의 산이 많아져 분리막의 제거율이 하락하는 문제가 발생할 수 있다.
- [53] 또한, 상기 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드 함량의 합은 보호 코팅액 전체 중량 중에서 0.05 ~ 2.0 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.05 ~ 1.0 중량%로 포함할 수 있다. 만일, 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드 함량의 합을 0.5 중량% 미만으로 포함하는 경우 보호 코팅막이 제대로 형성되지 않아 역삼투막의 내구성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 2.0 중량%를 초과하여 포함하는 경우 투과 유량이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [54] 한편, 상기 보호 코팅액의 용매는 상기 보호 코팅액 전체 중량 중에서 상기 폴리비닐알코올, 글루타르알데히드 및 톨루엔설폰산을 제외한 잔량일 수 있고, 물, 알코올류 또는 이들의 혼합 용매를 포함할 수 있고, 바람직하게는 물을 포함할 수 있다.

- [55] 한편, 상기 보호 코팅층은 상기 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드를 1 : 0.3 ~ 1 : 1.5의 중량비로, 바람직하게는 1 : 0.5 ~ 1 : 1.3의 중량비로 가교된 가교물을 포함할 수 있다. 만일 상기 글루타르알데히드를 0.3 중량비 미만으로 포함하는 경우, 충분히 가교되지 않음에 따라 내구성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 1.5 중량비를 초과하여 포함하는 경우, 보호코팅액의 농도가 증가하여 투과 유량이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [56] 상기한 4단계의 반응을 통해 상기 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드가 가교되어 보호 코팅층이 형성될 수 있고, 상기 보호 코팅층이 형성됨과 함께 상기 내오염층의 히드록시기 및 알콕시기가 상기 보호 코팅층과 가교되어 연결될 수 있다.
- [57] 이상의 제조방법을 통해 제조된 내구성 및 내오염성이 우수한 역삼투막은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 적어도 일면에 형성된 고분자 지지층; 상기 고분자 지지층의 상에 형성된 폴리아미드층; 상기 폴리아미드층의 상에 형성된 내오염층; 및 상기 내오염층의 상에 내오염층과 가교되어 형성된 보호 코팅층;을 포함할 수 있다.
- [58] 한편, 상기 고분자 지지층은 다공성 지지층의 적어도 일면에 형성할 수 있으며, 바람직하게는 상기 다공성 지지층의 일면에 형성할 수 있다.
- [59] 또한, 상기 상기 보호 코팅층은 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드의 가교물을 포함할 수 있다.
- [60] 또한, 상기 폴리아미드층은 아민 화합물 및 다관능성 산할로젠 화합물을 반응시킨 반응 생성물을 포함할 수 있다.
- [61] 한편, 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm로 포함된 수용액 조건에서, 25°C의 온도 및 150psi의 압력 하에 1시간 동안 작동시킨 후 역삼투막의 유량 및 염제거율을 측정할 수 있다.
- [62] 이때, 상기 유량은 18.0gfd 이상일 수 있고, 바람직하게는 20.0 ~ 28.0gfd일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 22.0 ~ 26.0gfd일 수 있다.
- [63] 또한, 상기 염제거율은 이온전도도값(TDS: Total Dissolved Solids)을 측정하여 하기 관계식 2를 통해 측정할 수 있으며, 상기 염제거율은 99.0% 이상일 수 있고, 바람직하게는 99.0 ~ 100.0%일 수 있다.
- [64] [관계식 2]
- [65] $\text{염제거율}(\%) = \{1 - (\text{생산수의 전도도값} / \text{원수의 전도도값})\} \times 100(\%)$
- [66] 한편, 상기 역삼투막의 오염 후 유량 감소율은 20% 미만일 수 있고, 바람직하게는 11.0 ~ 18.0%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 12.0 ~ 17.0%일 수 있다.
- [67] 이때, 상기 역삼투막의 오염 후 유량 감소율은 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm로 포함된 원수에서 유기물 오염물질인 분유(dry milk) 50ppm을 더 첨가하여 150psi 압력 하에 2시간동안 원수를 순환시켜 막오염 시킨 뒤 유량을 측정했을 때, 초기 유량 대비 감소되는 유량의 비율을 측정한 것이다.

- [68] 한편, 상기 역삼투막은 하기 관계식 1에 의해 측정된 염소 노출 후 염제거 감소율이 13.0% 미만일 수 있고, 바람직하게는 2.0 ~ 12.5%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2.5 ~ 9.0%일 수 있다.
- [69] [관계식 1]
- [70] $\text{염제거 감소율(\%)} = \left| \frac{\text{초기 염제거율(\%)} - \text{염소 노출 후 염제거율(\%)}}{\text{초기 염제거율(\%)}} \right| \times 100\%$
- [71] 상기 관계식 1에서, '초기 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 NaCl가 1,500ppm의 농도로 포함된 원수 조건에서 150psi의 압력 하에서 가동시켜 측정된 염제거율을 의미하고, '염소 노출 후 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 1,500ppm의 NaCl 및 1,000ppm의 NaOCl을 포함하는 수용액 조건에서 6시간 동안 가동시켰을 때 측정된 염제거율을 의미한다.
- [72] 또한, 종래의 역삼투막은 염소에 노출 시 염 제거율이 급격하게 감소하는 문제가 있었으나, 본 발명의 역삼투막은 상기 내오염층 및 보호 코팅층이 가교되어 있고, 상기 보호코팅층의 폴리비닐알콜 사이가 가교됨에 따라 염소 노출 후에도 염 제거율의 감소율이 저하되지 않는 장점이 있다.
- [73] 한편, 상기 역삼투막은 보존액에 침지한 이후에도 유량이 감소하지 않아 내구성이 우수한데, 상기 역삼투막은 하기 관계식 3에 의해 측정된 보존액 침지 후 유량 감소율이 1.4% 이하일 수 있고, 바람직하게는 0.01 ~ 1.0%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 0.9%일 수 있다.
- [74] [관계식 3]
- [75] $\text{유량감소율(\%)} = \left\{ \frac{\text{초기 유량(gfd)} - \text{보존액 침지 후 유량(gfd)}}{\text{초기 유량(gfd)}} \right\} \times 100(\%)$
- [76] 상기 관계식 3에서, 상기 '보존액 침지 후 유량'은 소듐바이카보네이트(sodium bicarbonate)가 1 중량%로 포함되어 있는 용액(보존액) 하에서 5일 동안 침지시킨 후의 유량을 의미하며, '초기 유량'은 보존액 침지 전의 유량을 의미한다.
- [77] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [78] [실시예]
- [79] **실시예 1: 폴리아미드 역삼투막의 제조**
- [80] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 부직포를 포함한 140 μm 두께의 다공성 폴리술폰 지지체를 준비하였다.
- [81] 다음으로, 상기 다공성 폴리술폰 지지체의 표면에 폴리술폰계 고분자(고분자 화합물) 18 중량% 및 100 중량% 중 나머지 잔량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 포함하는 고분자 용액을 도포 및 건조하여 다공성 폴리술폰 지지체 표면에 고분자 지지층을 형성시켰다.
- [82] 다음으로, 상기 고분자 지지층이 형성된 다공성 지지체를 2 중량%의 메타페닐렌디아민(m-phenylenediamine, MPD, 아민 화합물)을 포함하는

수용액에 40초 동안 침지하여 코팅시킨 후 과잉의 수용액을 제거하였다.

- [83] 다음으로, 다관능성 산할로젠 화합물인 트리메조일 클로라이드(Trimesoyl chloride, TMC) 0.1중량% 및 잔량의 이소파 용매(Isopar solvent)를 포함하는 다관능성 산할로젠 용액에 60초 동안 침지시킨 후, 1분 동안 공기 중에 건조시켜 폴리아미드층을 형성시켜서, 다공성 지지체-고분자 지지층-폴리아미드층이 차례대로 형성된 적층체 1을 제조하였다.
- [84] 다음으로, 상기 적층체 1의 폴리아미드층 표면에 스프레이 코팅법으로 20초 동안 내오염 코팅제를 코팅시켜 내오염층을 형성시켰고, 상기 내오염층 표면의 과잉 용액을 제거하여, 다공성 지지체-고분자 지지층-폴리아미드층-내오염층이 차례대로 형성된 적층체 2를 제조하였다.
- [85] 이때, 상기 내오염 코팅제는 1차 아민 화합물로 에탄올아민(Ethanol amine, ETA) 0.1중량% 및 잔량의 물(H₂O)을 포함하며, 상기 에탄올아민은 HOR-NH₂에 R이 탄소수 2의 직쇄형 알킬렌기이다.
- [86] 다음으로, 상기 적층체 2의 내오염층 표면에 보호 코팅액을 스프레이 코팅법으로 20초 동안 보호 코팅액을 코팅시킨 후, 과잉 용액을 제거시킨 다음, 80°C 하에서 1분 동안 건조하고, 1일간 상온(25~28°C)의 공기 중에서 보관하여 적층체 2의 내오염층과 가교된 보호 코팅층이 형성된 폴리아미드 역삼투막을 제조하였다.
- [87] 이때, 상기 보호 코팅액은 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드를 포함하는 가교성분 0.5중량%, 톨루엔설푼산(Toluene sulfonic acid, TSA) 촉매 0.1중량% 및 잔량의 물을 포함하며, 상기 보호코팅층은 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 및 글루타르알데히드(Glutaraldehyde, GA)는 1 : 1.1의 중량비로 가교된 가교물을 포함한다.
- [88] 다음으로, 보호 코팅액이 코팅된 적층체 2를 80°C 하에서 1분 동안 건조하고, 1일간 상온(25~28°C)의 공기 중에서 보관하여 폴리아미드 역삼투막을 제조하였다.
- [89]
- [90] **실시예 2 ~ 실시예 5: 폴리아미드 역삼투막의 제조**
- [91] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 내오염 코팅제 전체 중량 중에서 1차 아민 화합물의 중량% 또는 보호 코팅액에서 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 및 글루타르알데히드(Glutaraldehyde, GA)의 중량비를 하기 표 1 ~ 표 2와 같이 하여 실시예 2 ~ 실시예 5를 실시하였다.
- [92]
- [93] **실시예 6: 폴리아미드 역삼투막의 제조**
- [94] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 상기 1차 아민 화합물로 에탄올아민(Ethanol amine, ETA)를 대신하여 아미노 아세트 알데히드 디메틸 아세탈(Aminoacetaldehyde dimethyl acetal, AADA)를 사용하여 실시예 6을 실시하였다.

- [95] 이때, 상기 AADA는 $(\text{OCH}_3)_2\text{RNH}_2$ 의 R이 탄소수 2의 직쇄형 알킬렌기인 경우이다.
- [96]
- [97] **비교예 1: 폴리아미드 역삼투막의 제조**
- [98] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 부직포를 포함한 $140\mu\text{m}$ 두께의 다공성 폴리술폰 지지체를 준비하였다.
- [99] 다음으로, 상기 다공성 폴리술폰 지지체의 표면에 폴리술폰계 고분자(고분자 화합물) 18 중량% 및 잔량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 포함하는 고분자 용액을 도포하여 다공성 폴리술폰 지지체 표면에 고분자 지지층을 형성시켰다.
- [100] 다음으로, 상기 고분자 지지층이 형성된 다공성 지지체를 2 중량%의 메타페닐렌디아민(m-phenylenediamine, MPD, 아민 화합물)을 포함하는 수용액에 40초 동안 침지하여 코팅시킨 후 과잉의 수용액을 제거하였다.
- [101] 다음으로, 다관능성 산할로젠 화합물인 트리메조일 클로라이드(Trimesoyl chlorld, TMC) 0.1 중량% 및 잔량의 이소파 용매(Isopar solvent)를 포함하는 다관능성 산할로젠 용액에 60초 동안 침지시킨 후, 1분 동안 공기 중에 건조시켜 폴리아미드층을 형성시켜서, 다공성 지지체-고분자 지지층-폴리아미드층이 차례대로 형성된 적층체 1을 제조하였다.
- [102] 다음으로, 상기 적층체의 폴리아미드층 표면에 스프레이 코팅법으로 20초 동안 내오염 코팅제를 코팅시켜 내오염층을 형성시켰고, 상기 내오염층 표면의 과잉 용액을 제거하여, 다공성 지지체-고분자 지지층-폴리아미드층-내오염층이 차례대로 형성된 적층체 2를 제조하였다.
- [103] 이때, 상기 내오염 코팅제는 1차 아민 화합물로 에탄올아민(Ethanol amine, ETA) 0.1 중량% 및 잔량의 물(H_2O)을 포함하며, 상기 에탄올아민은 HOR-NH_2 에 R이 탄소수 2의 직쇄형 알킬렌기이다.
- [104] 다음으로, 상기 적층체 2를 80°C 하에서 1분 동안 건조하고, 1일간 상온의 공기 중에서 보관하여 폴리아미드 역삼투막을 제조하였다.
- [105]
- [106] **비교예 2: 폴리아미드 역삼투막의 제조**
- [107] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 부직포를 포함한 $140\mu\text{m}$ 두께의 다공성 폴리술폰 지지체를 준비하였다.
- [108] 다음으로, 상기 다공성 폴리술폰 지지체의 표면에 폴리술폰계 고분자(고분자 화합물) 18 중량% 및 잔량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 포함하는 고분자 용액을 도포하여 다공성 폴리술폰 지지체 표면에 고분자 지지층을 형성시켰다.
- [109] 다음으로, 상기 고분자 지지층이 형성된 다공성 지지체를 2 중량%의 메타페닐렌디아민(m-phenylenediamine, MPD, 아민 화합물)을 포함하는 수용액에 40초 동안 침지하여 코팅시킨 후 과잉의 수용액을 제거하였다.
- [110] 다음으로, 다관능성 산할로젠 화합물인 트리메조일 클로라이드(Trimesoyl chlorld, TMC) 0.1 중량% 및 잔량의 이소파 용매(Isopar solvent)를 포함하는

다관능성 산할로겐 용액에 60초 동안 침지시킨 후, 1분 동안 공기 중에 건조시켜 폴리아미드층을 형성시켜서, 다공성 지지체-고분자 지지층-폴리아미드층이 차례대로 형성된 적층체 1을 제조하였다.

[111] 다음으로, 상기 적층체 1의 폴리아미드층 표면에 스프레이 코팅법으로 20초 동안 내오염 코팅제를 코팅시켜 내오염층을 형성시켰고, 상기 내오염층 표면의 과잉 용액을 제거하여, 다공성 지지체-고분자 지지층-폴리아미드층-내오염층이 차례대로 형성된 적층체 2를 제조하였다.

[112] 이때, 상기 내오염 코팅제는 메틸 아민(Methyl Amine) 0.1 중량% 및 잔량의 물(H₂O)을 포함한다.

[113] 다음으로, 상기 적층체 2를 80°C 하에서 1분 동안 건조하고, 1일간 상온의 공기 중에서 보관하여 폴리아미드 역삼투막을 제조하였다.

[114]

[115]

[116] **비교예 3: 폴리아미드 역삼투막의 제조**

[117] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 역삼투막을 제조하되, 상기 내오염 코팅제로 에탄올아민(Ethanol amine, ETA)를 대신하여 메틸 아민(Methyl Amine)을 사용하여 비교예 3을 실시하였다.

[118]

[119] **비교예 4 ~ 비교예 6: 폴리아미드 역삼투막의 제조**

[120] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아미드 역삼투막을 제조하되, 내오염 코팅제 전체 중량 중에서 1차 아민 화합물의 중량% 또는 보호 코팅액에서 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 및 글루타르알데히드(Glutaraldehyde, GA)의 중량비를 하기 표 3과 같이 하여 비교예 4 ~ 비교예 6을 실시하였다.

[121]

[122] **실험예 1: 폴리아미드 역삼투막의 물성 측정**

[123] 실시예 1 ~ 실시예 6 및 비교예 1 ~ 비교예 6에서 제조된 폴리아미드 역삼투막의 물성을 평가하기 위하여, 상기 역삼투막 각각을 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm로 포함된 수용액 조건에서, 25°C의 온도 및 150psi의 압력 하에서 작동시켰을 때 유량 및 염제거율을 측정하여 하기 표 1 ~ 표 3에 나타내었다.

[124] 이때, 상기 염제거율은 이온전도도값(TDS: Total Dissolved Solids)을 측정하여 하기 관계식 2를 통해 측정되었다.

[125] [관계식 2]

[126] $\text{염제거율}(\%) = \{1 - (\text{생산수의 전도도값} / \text{원수의 전도도값})\} \times 100(\%)$

[127]

[128]

[129] **실험예 2: 폴리아미드 역삼투막의 내오염성능 평가**

[130] 실시예 1 ~ 실시예 6 및 비교예 1 ~ 비교예 6에서 제조된 폴리아미드

역삼투막의 내오염성능을 평가하기 위하여, 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm 포함된 원수에서 유기물 오염물질인 분유(dry milk) 50ppm을 더 첨가하여 150psi 압력 하에 2시간동안 원수를 순환시켜 막오염 시킨 뒤, 초기 유량 대비 감소되는 유량의 비율을 측정하여 하기 표 1 ~ 표 3에 나타내었다. 또한, 오염 후 유량 감소율이 낮을수록 내오염성능이 우수한 분리막인 것으로 평가하였다.

[131]

[132] **실험예 3: 폴리아미드 역삼투막의 내구성 평가1**

[133] 실시예 1 ~ 실시예 6 및 비교예 1 ~ 비교예 6에서 제조된 폴리아미드 역삼투막의 내구성(보존액 경시 물성)을 평가하기 위하여, 하기 관계식 3을 통해 유량 감소율을 측정하여 하기 표 1 ~ 표 3에 나타내었다. 또한, 보존액 장기 보관시 유량 감소율이 낮을수록 내구성이 우수한 것으로 평가하였다.

[134] [관계식 3]

[135]
$$\text{유량감소율}(\%) = \frac{\{\text{초기 유량(gfd)} - \text{보존액 침지 후 유량(gfd)}\}}{\{\text{초기 유량(gfd)}\}} \times 100(\%)$$

[136] 상기 관계식 3에서, 상기 '보존액 침지 후 유량'은 소듐바이카보네이트(sodium bicarbonate)가 1중량%로 포함되어 있는 용액 하에서 5일 동안 침지시킨 후의 유량을 의미하며, '초기 유량'은 보존액 침지 전의 유량을 의미한다.

[137]

[138] **실험예 4: 폴리아미드 역삼투막의 내구성 평가**

[139] 실시예 1 ~ 실시예 6 및 비교예 1 ~ 비교예 6에서 제조된 폴리아미드 역삼투막의 내구성(염소 노출 후 염제거 감소율)을 평가하기 위하여, 하기 관계식 1을 통해 염제거 감소율을 측정하여 하기 표 1 ~ 표 3에 나타내었다. 또한, 염제거 감소율이 낮을수록 염소에 대한 내구성이 우수한 분리막인 것으로 평가하였다.

[140] [관계식 1]

[141]
$$\text{염제거 감소율}(\%) = \frac{|\text{초기 염제거율}(\%) - \text{염소 노출 후 염제거율}(\%)|}{\text{초기 염제거율}(\%)} \times 100\%$$

[142] 상기 관계식 1에서, '초기 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 NaCl가 1,500ppm의 농도로 포함된 원수 조건에서 150psi의 압력 하에서 가동시켜 측정된 염제거율을 의미하고, '염소 노출 후 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 1,500ppm의 NaCl 및 1,000ppm의 NaOCl을 포함하는 수용액 조건에서 6시간 동안 가동시켰을 때 측정된 염제거율을 의미한다.

[143] [표1]

구분				실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
제조 방법	내오염 코팅제	1차 아민	종류	ETA	ETA	ETA	ETA
		화합물	중량%	0.1	0.001	10.0	0.1
		물(중량%)		99.9	99.999	90.0	99.9
	보호 코팅액	PVA:GA 중량비	1 : 1.1	1 : 1.1	1 : 1.1	1 : 0.3	
역삼 투막	유량(gfd)			23.0	23.3	20.2	24.6
	염제거율(%)			99.54	99.62	99.18	99.66
	오염 후 유량 감소율(%)			15.0	16.8	12.5	15.9
	보존액 침지 후 유량 감소율(%)			0.40	0.46	0.30	0.5
	염소 노출 후 염제거 감소율(%)			6.35	6.85	4.26	7.56

[144] [표2]

				실시예5	실시예6	비교예1	비교예2
제조 방법	내오염 코팅제	1차 아민 화합물	종류	ETA	AADA	ETA	메틸아민
			중량%	0.1	0.1	0.1	0.1
		물(중량%)			99.9	99.9	99.9
	보호 코팅액	PVA:GA 중량비			1 : 1.5	1:1.1	-
역삼 투막	유량(gfd)			21.6	22.9	25.8	22.6
	염제거율(%)			99.42	99.58	99.73	97.27
	오염 후 유량 감소율(%)			13.60	14.80	17.10	24.87
	보존액 침지 후 유량 감소율(%)			0.38	0.41	1.50	3.23
	염소 노출 후 염제거 감소율(%)			5.97	6.38	14.19	19.21

[145] [표3]

				비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
제조 방법	내오염 코팅제	1차 아민 화합물	종류	메틸아민	ETA	ETA	ETA
			중량 %	0.1	11.0	0.1	0.1
		물(중량%)		99.9	89.0	99.9	99.9
	보호 코팅액	PVA:GA 중량비		1 : 1.1	1 : 1.1	1 : 0.1	1 : 1.8
역삼 투막	유량(gfd)			12.8	17.1	24.9	15.1
	염제거율(%)			97.18	99.02	99.68	99.13
	오염 후 유량 감소율(%)			15.03	12.20	16.30	12.50
	보존액 침지 후 유량 감소율(%)			2.90	0.28	1.10	0.35
	염소 노출 후 염제거 감소율(%)			17.45	4.11	9.73	5.87

[146] 상기 표 1 ~ 표 3을 살펴보면, 실시예 1 ~ 실시예 6에서 제조된 역삼투막은 유량 및 염제거율이 우수하였고, 내구성 또한 우수한 것을 알 수 있었다.

[147] 반면에, 보호코팅막이 없는 비교예 1의 경우, 보호코팅막이 있는 실시예 1과 비교했을 때, 염소 노출 후 염제거 감소율이 높아 내구성이 불량한 것을 확인할 수 있었다.

[148] 또한, 내오염 코팅제로 메틸아민을 사용한 비교예 2 및 비교예 3의 경우, 보존액에서의 경시물성과 염소 노출 후, 염제거 감소율이 높아 내구성이 불량한 것을 알 수 있었는데, 이는 히드록시기 및 알콕시기 중 적어도 하나 이상을 포함하는 1차 아민 화합물을 사용하지 않음에 따라, 내오염 코팅층 및 보호 코팅층이 가교되지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

[149] 또한, 1차 아민 화합물이 10 중량%를 초과하는 비교예 4의 경우, 10 중량%인 실시예 3과 비교했을 때, 투과 유량이 현격하게 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[150] 또한, 보호 코팅액 중 글루타르알데히드(GA)가 0.3 중량비 미만인 비교예 5의 경우, 0.3 중량비인 실시예 4와 비교했을 때, 보존액에서의 경시 물성과 염소 노출 후 염제거 감소율이 높아 분리막의 내구성이 불량한 것을 알 수 있었다.

[151] 또한, 보호 코팅액 중 글루타르알데히드(GA)가 1.5 중량비를 초과하는 비교예 6의 경우, 1.5 중량비인 실시예 5와 비교했을 때, 유량이 현격하게 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[152] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는

당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 지지체;
 상기 다공성 지지체의 적어도 일면에 형성된 고분자 지지층;
 상기 고분자 지지층 상에 형성된 폴리아미드층;
 상기 폴리아미드층의 상에 형성된 내오염층; 및
 상기 내오염층의 상에 내오염층과 가교되어 형성된 보호 코팅층;을
 포함하고,
 상기 내오염층은 히드록시기 및 알콕시기 중 적어도 하나 이상을
 포함하는 1차 아민 화합물; 및 다관능성 산할로젠 화합물;을 반응시킨
 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이
 우수한 폴리아미드 역삼투막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 보호 코팅층은 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드의 가교물을
 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드
 역삼투막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 폴리아미드층은 아민 화합물 및 다관능성 산할로젠 화합물을
 반응시킨 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및
 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 역삼투막을 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm로 포함된 수용액
 조건에서, 25°C의 온도 및 150psi의 압력 하에 1시간 동안 작동시켰을 때,
 유량은 18.0gfd 이상인 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한
 폴리아미드 역삼투막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 역삼투막은 염화나트륨(NaCl)이 1,500ppm로 포함된 원수에서
 유기물 오염물질인 분유(dry milk) 50ppm을 더 첨가하여 150psi 압력 하에
 2시간 동안 원수를 순환시켜 막오염시킨 뒤 유량을 측정했을 때, 초기
 유량 대비 감소되는 유량의 비율이 20% 미만인 것을 특징으로 하는
 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 역삼투막은 하기 관계식 1에 의해 측정된 염소 노출 후 염제거
 감소율이 13.0% 미만인 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한
 폴리아미드 역삼투막:
- [관계식 1]

$$\text{염제거 감소율(\%)} = \left| \frac{\text{초기 염제거율(\%)} - \text{염소 노출 후 염제거율(\%)}}{\text{초기 염제거율(\%)}} \right| \times 100\%$$

상기 관계식 1에서, '초기 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 NaCl가 1,500ppm의 농도로 포함된 원수 조건에서 150psi의 압력 하에서 가동시켜 측정된 염제거율을 의미하고, '염소 노출 후 염제거율'은 상기 폴리아미드 역삼투막을 1,500ppm의 NaCl 및 1,000ppm의 NaOCl을 포함하는 수용액 조건에서 6시간 동안 가동시켰을 때 측정된 염제거율을 의미한다.

- [청구항 7] 다공성 지지체의 표면에 고분자 용액을 도포 및 건조시켜 고분자 지지층을 형성하는 단계;
상기 고분자 지지층의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계;
상기 폴리아미드층의 표면에 내오염 코팅제를 코팅하여 내오염층을 형성하는 단계; 및
상기 내오염층의 표면에 보호 코팅액을 코팅하여 보호 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 고분자 용액은 고분자 화합물 및 용매를 포함하고,
상기 고분자 화합물은 폴리스ulfone계 고분자, 폴리에테르sulfone계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 올레핀계 고분자, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리아크릴로니트릴 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막의 제조방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 내오염 코팅제는 히드록시기 및 알콕시기 중 적어도 하나 이상을 포함하는 1차 아민 화합물 0.001 ~ 10중량%; 및 잔량의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막의 제조방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 보호 코팅층은 폴리비닐알코올 및 글루타르알데히드가 1 : 0.3 ~ 1 : 1.5의 중량비로 가교된 가교물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내구성 및 내오염성이 우수한 폴리아미드 역삼투막의 제조방법.