



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0081001  
(43) 공개일자 2008년09월05일

(51) Int. Cl.

B32B 33/00 (2006.01) B32B 27/16 (2006.01)

B32B 37/06 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7015651

(22) 출원일자 2008년06월27일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년06월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/047992

국제출원일자 2006년12월15일

(87) 국제공개번호 WO 2007/078880

국제공개일자 2007년07월12일

(30) 우선권주장

60/755,244 2005년12월30일 미국(US)

60/755,267 2005년12월30일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

월러, 클린턴 피., 주니어

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

웨이스, 더글라스 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

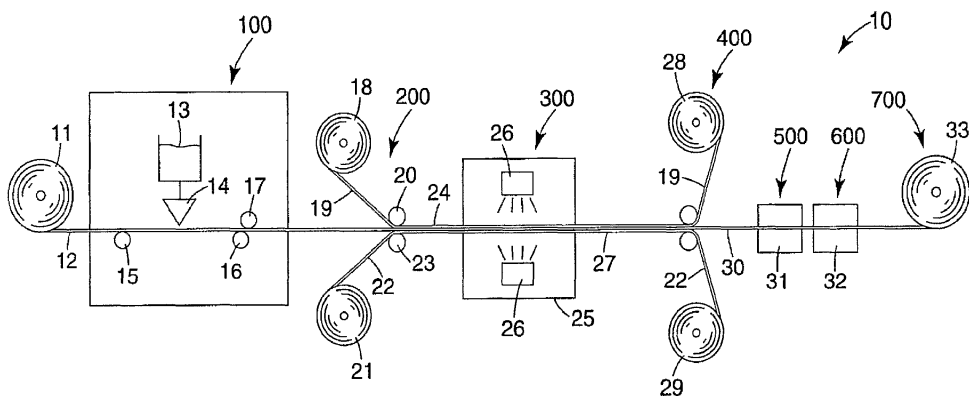
전체 청구항 수 : 총 20 항

#### (54) 기능화 기관의 제조 방법

#### (57) 요약

기능화 기관, 기능화 기관의 제조 방법, 및 기능화 기관의 사용 방법이 개시된다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

간극 표면 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기판을 제공하는 단계;

다공성 기재 기판을 제1 용액 - 제1 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤시켜 침윤된 다공성 기재 기판을 형성하는 단계;

침윤된 다공성 기재 기판을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 다공성 기재 기판의 표면에 부착된 그래프트 화학종들 - 그래프트 화학종들 중 적어도 하나는 추가 작용기를 포함함 - 을 포함하는 제1 기능화 기판을 형성하는 단계

를 포함하는 기능화 기판의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 다공성 기재 기판이 미공성인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 다공성 기재 기판이 다공성 막, 다공성 부직포 웹, 또는 다공성 섬유로부터 선택되는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 다공성 기재 기판이 소수성인 미공성 막 또는 부직포 웹인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 다공성 기재 기판이 소수성이고, 기능화 기판이 친수성인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 기능화 기판을 30℃ 이상의 열 사이클에 노출시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 그래프팅 단량체가 폴리알킬렌 글리콜 다이(메타크릴레이트)를 포함하는 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

제1 기능화 기판을 제2 용액 - 제2 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤시켜 제1 침윤된 기능화 기판을 형성하는 단계;

제1 침윤된 기능화 기판을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 다공성 기재 기판의 표면에 부착된 그래프트 화학종들 - 그래프트 화학종들 중 적어도 하나는 제2 추가 작용기를 포함함 - 을 포함하는 제2 기능화 기판을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 제1 또는 제2 용액 중 적어도 하나가 폴리알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트를 포함하고, 제1 또는 제2 용액 중 적어도 하나가 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아이소시아나토알킬(메트)아크릴레이트, 또는 비닐 아즈락톤을 포함하는 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서,

제1 기능화 기판을 제2 용액 - 제2 용액은 적어도 하나의 친핵성 기를 포함하는 적어도 하나의 친핵성 화합물을

포함함 - 으로 침윤시켜 제1 침윤된 기능화 기판을 형성하는 단계;

제1 침윤된 기능화 기판을 제어된 양의 열에 노출시켜, 친핵성 화합물을 에폭시 기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 또는 이들의 조합과 반응시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 친핵성 화합물이 적어도 하나의 일차 아미노 기, 이차 아미노 기, 하이드록시, 카르복시, 또는 이들의 조합을 포함하는 친핵성 기를 포함하는 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 친핵성 화합물이 적어도 2개의 그래프트 화학종을 가교결합시키도록 반응하는 복수의 친핵성 기를 갖는 방법.

#### 청구항 13

제10항에 있어서, 친핵성 화합물이 적어도 2개의 일차 아미노 기 및 폴리알킬렌 옥사이드 기를 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제8항에 있어서,

제2 기능화 기판을 제3 용액 - 제3 용액은 적어도 하나의 친핵성 기를 포함하는 적어도 하나의 친핵성 화합물을 포함함 - 으로 침윤시켜 제2 침윤된 기능화 기판을 형성하는 단계;

제2 침윤된 기능화 기판을 제어된 양의 열에 노출시켜, 친핵성 화합물을 에폭시 기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 또는 이들의 조합과 반응시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 친핵성 화합물이 적어도 2개의 그래프트 화학종을 가교결합시키도록 반응하는 복수의 친핵성 기를 갖는 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 다공성 기재 기판이 초기 평균 기공 크기를 갖는 소수성 미공성 막이고, 기능화 기판이 다공성 기재 기판의 초기 평균 기공 크기보다 큰 최종 평균 기공 크기를 갖는 친수성 미공성 막인 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 소수성 미공성 막이 열유도 상 분리(TIPS) 방법에 의해 형성되는 방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 소수성 미공성 막이 열유도 상 분리(TIPS) 방법에 의해 형성된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)를 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 제어된 양의 전자빔 방사 노출이 20 kGy 내지 40 kGy의 선량을 포함하는 방법.

#### 청구항 20

간극 표면 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기판을 제공하는 단계;

다공성 기재 기판을 제1 용액 - 제1 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤시켜 침윤된 다공성 기재 기판을 형성하는 단계;

침윤된 다공성 기재 기판을 제거가능한 캐리어 층과 제거가능한 커버 층 사이에 배치하여 다층 구조체를 형성하는 단계;

다층 구조체를 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 제거가능한 캐리어 층과 제거가능한 커버 층 사이에 배치된 기능화 기판 - 기능화 기판은 다공성 기재 기판의 표면에 부착된 그래프트 화학종들을 포함하며, 그래프트 화학종들 중 적어도 하나는 추가 작용기를 포함함 - 을 형성하는 단계; 및

다층 구조체로부터 캐리어 층과 커버 층을 제거하는 단계

를 포함하는 기능화 기판의 제조 방법.

## 명세서

### <1> 관련 출원과의 상호 참조

<2> 본 특허 출원은 2005년 12월 30일자로 출원된 발명의 명칭이 "기능화 기판의 제조 방법(METHODS OF MAKING FUNCTIONALIZED SUBSTRATES)"인 미국 가특허 출원 제60/755244호 및 2005년 12월 30일자로 출원된 발명의 명칭이 "기능화 기판(FUNCTIONALIZED SUBSTRATES)"인 미국 가특허 출원 제60/755267호의 우선권의 이익을 주장한다.

## 기술 분야

<3> 본 발명은 기능화 기판(functionalized substrate)에 관한 것이다.

## 배경 기술

<4> 당업계에서는 향상된 기능성을 갖는 중합체 기판에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 당업계에서는 향상된 기능성을 갖는 중합체 기판의 제조 방법에 대한 필요성이 존재한다.

### <5> 발명의 개요

<6> 본 발명은 기능화 기판 및 기능화 기판의 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 기능화 기판은 상이한 기능성(functionality) 및/또는 반응성, 하나 이상의 화합물에 대한 상이한(즉, 향상된 또는 감소된) 친화성(affinity) 또는 이들의 조합을 제공하도록 개질된 다공성 기재 기판(porous base substrate)을 포함한다.

<7> 기능화 기판의 제조 방법이 제공된다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 간극 표면(interstitial surface) 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기판을 제공하는 단계; 다공성 기재 기판을 제1 용액 - 제1 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤(imbibing)시켜 침윤된 다공성 기재 기판을 형성하는 단계; 및 침윤된 다공성 기재 기판을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 다공성 기재 기판의 표면에 부착된 그래프트 화학종들(grafted species) - 그래프트 화학종들 중 적어도 하나는 추가 작용기를 포함함 - 을 포함하는 제1 기능화 기판을 형성하는 단계를 포함한다.

<8> 다른 실시 형태에서, 본 방법은 간극 표면 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기판을 제공하는 단계; 다공성 기재 기판을 제1 용액 - 제1 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤시켜 침윤된 다공성 기재 기판을 형성하는 단계; 침윤된 다공성 기재 기판을 제거가능한 캐리어 층과 제거가능한 커버 층 사이에 위치시켜 다층 구조체를 형성하는 단계; 다층 구조체를 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 제거가능한 캐리어 층과 제거가능한 커버 층 사이에 위치된 기능화 기판 - 기능화 기판은 다공성 기재 기판의 표면에 부착된 그래프트 화학종들을 포함하며, 그래프트 화학종들 중 적어도 하나는 추가 작용기를 포함함 - 을 형성하는 단계; 및 다층 구조체로부터 캐리어 층과 커버 층을 제거하는 단계를 포함한다.

<9> 본 발명의 상기 및 다른 특징들 및 이점들은 개시된 실시 형태의 하기의 상세한 설명 및 첨부된 청구의 범위를 검토한 후에 명백하게 될 것이다.

## 발명의 상세한 설명

<13> 본 발명은 본 명세서에서 특정 실시 형태에 의하여 설명되지만, 본 발명의 사상으로로부터 벗어남이 없이 다양한 수정, 재배열 및 치환이 이루어질 수 있음이 당업자에게 용이하게 명백하게 될 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 본 명세서에 첨부된 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

- <14> 기능화 기관 및 기능화 기관의 제조 방법을 설명하기로 한다. 다양한 작용기 또는 화학종이 다공성 기재 기관의 표면 상에 그래프트(graft)된다. 이러한 그래프트된 작용기 또는 화학종은 종종 다공성 기재 기관의 표면 특성 또는 반응성을 변경시킨다.
- <15> I. 기능화 기관
- <16> 표면 개질 전의 다공성 기재 기관과 비교하여, 기능화 기관은 전형적으로 상이한 기능성 및/또는 반응성, 하나 이상의 화합물에 대한 상이한(즉, 향상된 또는 감소된) 친화성, 또는 이들의 조합을 갖는다. 기능화 기관의 구성요소 및 기능화 기관의 물리적 특성을 설명하기로 한다.
- <17> A. 기능화 기관 구성요소
- <18> 기능화 기관은 (a) 간극 표면과 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기관, 및 (b) 다공성 기재 기관의 표면으로부터 연장하는 그래프트 화학종을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 다수의 구성요소를 포함한다. 본 발명의 기능화 기관을 형성하는 예시적인 구성요소들이 이하에 제공된다.
- <19> 1. 다공성 기재 기관
- <20> 기능화 기관은 다공성 기재 기관을 포함한다. 적합한 다공성 기재 기관은 다공성 막(membrane), 다공성 부직포 웹, 및 다공성 섬유를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 다공성 기재 기관은 임의의 적합한 중합체 재료로부터 형성될 수 있다. 적합한 중합체 재료는 폴리올레핀, 폴리(아이소프렌), 폴리(부타디엔), 불소화 중합체, 염소화 중합체, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리(에테르 설펜), 폴리(설펜), 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리(비닐 아세테이트), 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리(포스파젠), 폴리(비닐 에스테르), 폴리(비닐 에테르), 폴리(비닐 알코올), 및 폴리(카르보네이트)를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 적합한 폴리올레핀은 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(1-부텐), 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체, 알파 올레핀 공중합체 (예를 들어, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 및 1-데센의 공중합체), 폴리(에틸렌-코-1-부텐) 및 폴리(에틸렌-코-1-부텐-코-1-헥센)을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 적합한 불소화 중합체는 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체 (예를 들어, 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)), 및 클로로트라이플루오로에틸렌의 공중합체 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-클로로트라이플루오로에틸렌))를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 적합한 폴리아미드는 폴리(이미노(1-옥소헥사메틸렌)), 폴리(이미노아디포일이미노헥사메틸렌), 폴리(이미노아디포일이미노데카메틸렌), 및 폴리카프로락탐을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 적합한 폴리이미드는 폴리(파이로멜리트이미드)를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 적합한 폴리(에테르 설펜)은 폴리(다이페닐에테르 설펜) 및 폴리(다이페닐설펜-코-다이페닐렌 옥사이드 설펜)을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 적합한 비닐 아세테이트의 공중합체는 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 및 아세테이트기의 적어도 일부가 가수분해되어 다양한 폴리(비닐 알코올)을 제공하는 그러한 공중합체를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.
- <21> 하나의 예시적인 실시 형태에서, 다공성 기재 기관은 평균 기공 크기가 전형적으로 약 1.0 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 미만인 미공성(microporous) 기재 기관을 포함한다. 적합한 미공성 기재 기관은 미공성 막, 미공성 부직포 웹, 및 미공성 섬유를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 미공성 기재 기관은 종종 소수성이며, 전술한 중합체 재료들 중 하나 이상을 포함한다.
- <22> 일부 실시 형태에서, 다공성 기재 기관은 열유도 상 분리(thermally-induced phase separation, TIPS) 막과 같은 소수성 미공성 막이다. TIPS 막은 종종 열가소성 재료 및 열가소성 재료의 용융점 초과제2 재료의 용액을 형성함으로써 제조된다. 제2 재료는 열가소성 재료의 용융점 초과에서 액체이다. 냉각시, 열가소성 재료가 결정화되고 제2 재료로부터 상 분리된다. 결정화된 열가소성 재료는 종종 신장된다. 제2 재료는 신장 전에 또는 후에 선택적으로 제거된다. 미공성 막은 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에 이들 모두 양도된 미국 특허 제4,539,256호, 제4,726,989호, 제4,867,881호, 제5,120,594호, 제5,260,360호, 제5,962,544호, 및 제5,962,544호에 더욱 개시되어 있다. 일부 예시적인 TIPS 막은 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (즉, PVDF), 폴리(에틸렌) 또는 폴리(프로필렌)와 같은 폴리올레핀, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 같은 비닐-함유 중합체 또는 공중합체 및 부타디엔-함유 중합체 또는 공중합체, 및 아크릴레이트-함유 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 일부 응용에 대해, PVDF를 포함하는 TIPS 막이 특히 바람직하다. PVDF를 포함하는 TIPS 막은 쓰리엠 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에 양도된 미국 특허 공개 제2005/0058821호에 더욱 설명되어 있다.
- <23> 다른 실시 형태에서, 다공성 기재 기관은 부직포 웹이다. 예를 들어, 부직포 웹은 미국 특허 제5,962,544

호에 기재된 바와 같이 에틸렌-비닐 알코올 공중합체로부터 제조될 수 있다.

<24> 소수성 막 및 소수성 미공성 막은 모두, 예를 들어, 밀리포어 코포레이션(Millipore Corp.)(미국 매사추세츠주 빌러리카 소재)으로부터 상표명 "듀라포어(DURAPORE)" 및 "밀리포어 익스프레스 멤브레인(MILLIPORE EXPRESS MEMBRANE)"으로; 또는 팔 코포레이션(Pall Corp.)(미국 뉴욕주 이스트 힐즈 소재)으로부터 상표명 "나일라플로(NYLAFL0)" 및 "수포(SUPOR)"로 구매가능하다.

<25> 2. 그래프트 화학종

<26> 기능화 기관은 다공성 기재 기관의 표면에 부착된 그래프트 화학종을 갖는다. 다공성 기재 기관의 표면으로의 재료의 그래프팅은 종종 다공성 기재 기관의 표면 특성 또는 반응성을 변경시킨다. 다공성 기재 기관의 표면으로 그래프트되는 재료는 전형적으로 단량체(즉, 그래프팅 단량체)이다. 그래프팅 단량체는 보통 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 적어도 하나의 추가 작용기 둘 모두를 갖는다. 자유 라디칼 중합성 기는 전형적으로 (메트)아크릴롤리 기 또는 비닐 기와 같은 에틸렌계 불포화 기이다. 자유 라디칼 중합성 기는 전형적으로 전자빔에 노출된 때 다공성 기재 기관의 표면과 반응할 수 있다. 즉, 전자빔의 존재 하에 그래프팅 단량체의 자유 라디칼 중합성 기와 다공성 기재 기관의 표면이 반응하면 그 결과로 다공성 기재 기관에 부착된 그래프트 화학종이 형성된다. 얻어지는 기능화 기관에 대해 표면 특성을 맞추기 위해 하나 이상의 그래프팅 단량체가 다공성 기재 기관의 간극 표면 및 외측 표면 상에 그래프트될 수 있다.

<27> 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 것에 더하여, 적합한 그래프팅 단량체는 전형적으로 제2 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 추가 작용기를 갖는다. 추가 작용기는 추가적인 반응성 또는 친화성의 부위를 제공할 수 있다. 즉, 일부 실시 형태에서, 그래프팅 단량체가 자유 라디칼 중합성 기를 포함하는 반응을 통하여 다공성 기재 기관에 부착된 후에, 얻어진 그래프트 화학종의 추가 작용기가 추가로 반응할 수 있다. 예를 들어, 추가 작용기가 반응하여, 다공성 기재 기관과 다른 재료, 예를 들어, 적어도 하나의 친핵성 기를 갖는 친핵성 화합물 또는 다른 단량체 사이에 결합기를 형성할 수 있다. 다른 예에서, 추가 작용기는 특정 유형의 화합물에 대한 친화성과 같은 원하는 표면 특성을 기능화 기관에 부여할 수 있다. 그래프트 화학종이 이온성 기를 포함하는 경우, 기능화 기관은 반대 전하를 갖는 화합물에 대한 친화성을 종종 가질 것이다. 즉, 음으로 하전된 기를 갖는 화합물은 양이온 기를 갖는 그래프트 화학종을 구비한 기능화 기관에 부착될 수 있고, 양으로 하전된 기를 갖는 화합물은 음이온 기를 갖는 그래프트 화학종을 구비하는 기능화 기관에 부착될 수 있다. 또한, 그래프트 화학종은 그래프트 화학종에 의한 표면 개질 전에는 소수성 표면을 갖는 다공성 기재 기관을 포함하는 기능화 기관에 친수성 표면을 부여할 수 있다. 즉, 알킬렌 옥사이드 기를 함유하는 그래프트 화학종은 얻어지는 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있다.

<28> 일부 그래프팅 단량체는 (a) 제1 에틸렌계 불포화 기인 자유 라디칼 중합성 기, 및 (b) 제2 에틸렌계 불포화 기인 추가 작용기를 갖는다. 2개의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 적합한 그래프팅 단량체는 폴리알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 폴리알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트라는 용어는 폴리알킬렌 옥사이드 다이(메트)아크릴레이트라는 용어와 상호교환가능하게 사용된다. (메트)아크릴레이트에서와 같이 "(메트)아크릴"이라는 용어는 아크릴레이트에서와 같은 아크릴 기 및 메타크릴레이트에서와 같은 메타크릴 기를 모두 포함하는 것으로 사용된다. 예시적인 폴리알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트는 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 단량체 및 폴리프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 평균 분자량이 약 400 g/몰인 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 단량체는 예를 들어, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사르토머 컴퍼니, 인크.(Sartomer Co., Inc.)로부터 상표명 "SR344"로 구매가능하며, 평균 분자량이 약 400 g/몰인 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 단량체는 상표명 "SR603"으로 구매가능하다.

<29> 하나의 예시적인 실시 형태에서, 그래프트 화학종은 전자빔에 노출시 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 단량체와 다공성 기재 기관의 반응으로부터 얻어진다. 이러한 그래프팅 단량체는 소수성 다공성 기재 기관을 폴리알킬렌 옥사이드 기의 존재로 인한 친수성 기능화 기관으로 변화시키는 데 사용될 수 있다. 하나의 바람직한 실시 형태에서, 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 단량체는 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 단량체(예를 들어, 평균 분자량이 약 400 g/몰인 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트)를 단독으로 포함하거나, 다른 단량체들과의 조합으로 포함한다. 얻어진 기능화 기관은 하기에 더욱 상세히 설명하는 바와 같이 1N NaOH에 20시간 노출 후의 즉각적인 습윤성(instant wettability)과 같은 다수의 원하는 특성을 가질 수 있다.



- <30> 일부 그래프팅 단량체는 (a) 제1 에틸렌계 불포화 기인 자유 라디칼 중합성 기, 및 (b) 에폭시 기인 추가 작용기를 갖는다. 이러한 부류 내의 적합한 그래프팅 단량체는 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 이러한 부류의 그래프팅 단량체는 추가적인 반응성에 유용한 적어도 하나의 에폭시 기를 갖는 기능화 기관을 제공할 수 있다. 에폭시 기는 다른 단량체와 같은 다른 반응물과 또는 친핵성 화합물과 반응하여 다공성 기재 기관에 원하는 표면 특성(예를 들어, 특정 화합물에 대한 친화성 또는 상이한 반응성을 갖는 작용기)을 부여할 수 있다. 에폭시 기와 친핵성 화합물의 반응은, 예를 들어, 에폭시 고리를 개환하여서, 친핵성 화합물을 다공성 기재 기관에 부착하는 기능을 하는 결합기를 형성한다. 친핵성 화합물은 전형적으로 적어도 하나의 친핵성 기를 포함한다. 에폭시 기와 반응하는 적합한 친핵성 기는 일차 아미노 기, 이차 아미노 기, 및 카르복시 기를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 친핵성 화합물은 다수의 에폭시 기를 가교결합시킬 수 있는 추가적인 친핵성 기를 포함할 수 있거나, 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있는 다른 선택적인 기를 포함할 수 있다. 에폭시 기의 개환에 의해서 형성되는 결합기는 종종, 에폭시가 일차 아미노 기와 반응하는 경우에는  $-C(OH)HCH_2NH-$  기를 포함하거나, 에폭시가 카르복시 기와 반응 하는 경우에는  $-C(OH)HCH_2O(CO)-$  기를 포함한다.
- <31> 일부 실시 형태에서, 에폭시 기는 2개의 일차 아미노 기를 갖는 다이아민 또는 3개의 일차 아미노 기를 갖는 트라이아민과 같은 다작용성 아민과 반응할 수 있다. 아미노 기들 중 하나가 에폭시 기와의 개환 반응을 진행하여, 그 결과로 친핵성 화합물과 다공성 기재 기관 사이에  $-C(OH)HCH_2NH-$  기를 포함하는 결합기를 형성할 수 있다. 제2 아미노 기 또는 제2 및 제3 아미노 기는 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있거나, 하나 이상의 추가 에폭시 기와 반응하여 둘 이상의 그래프팅 화학종을 가교결합시킬 수 있다. 일부 예에서, 다작용성 아민은 폴리알킬렌 글리콜 다이아민 또는 폴리알킬렌 글리콜 트라이아민이고, 에폭시 기와의 반응은 폴리알킬렌 글리콜 기(즉, 폴리알킬렌 옥사이드 기)를 갖는 그래프팅 화학종의 부착을 초래한다. 폴리알킬렌 글리콜 기뿐만 아니라 임의의 말단 일차 아미노 기가 기능화 기관에 친수성 특성을 부여하는 경향이 있다.
- <32> 다른 그래프팅 단량체는 (a) 에틸렌계 불포화 기인 자유 라디칼 중합성 기, 및 (b) 아즈락톤 기인 추가 작용기를 갖는다. 적합한 그래프팅 단량체는 2-비닐-4,4-다이메틸아즈락톤과 같은 비닐 아즈락톤을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 이러한 부류의 그래프팅 단량체는 추가적인 반응성에 유용한 적어도 하나의 아즈락톤 기를 갖는 기능화 기관을 제공할 수 있다. 아즈락톤 기는 다른 단량체와 같은 다른 반응물과 또는 친핵성 화합물과 반응하여 다공성 기재 기관에 원하는 표면 특성(예를 들어, 특정 화합물에 대한 친화성 또는 상이한 반응성을 갖는 작용기)을 부여할 수 있다. 아즈락톤 기와 친핵성 화합물의 반응은, 예를 들어, 아즈락톤 고리를 개환하여서, 친핵성 화합물을 다공성 기재 기관에 부착하는 기능을 하는 결합기를 형성한다. 친핵성 화합물은 전형적으로 적어도 하나의 친핵성 기를 포함한다. 아즈락톤 기와 반응하는 적합한 친핵성 기는 일차 아미노 기, 이차 아미노 기, 및 하이드록시 기를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 친핵성 화합물은 다수의 아즈락톤 기를 가교결합시킬 수 있는 추가적인 친핵성 기를 포함할 수 있거나, 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있는 다른 선택적인 기를 포함할 수 있다. 아즈락톤 기의 개환에 의해 형성되는 결합기는 종종  $-(CO)NHCR_2(CO)-$  기를 포함하는데, 여기서 R은 메틸과 같은 알킬이고 (CO)는 카르보닐을 나타낸다.
- <33> 일부 실시 형태에서, 아즈락톤 기는 2개의 일차 아미노 기를 갖는 다이아민 또는 3개의 일차 아미노 기를 갖는 트라이아민과 같은 다작용성 아민과 반응할 수 있다. 아미노 기들 중 하나가 아즈락톤 기와의 개환 반응을 진행하여, 그 결과로 친핵성 화합물과 다공성 기재 기관 사이에  $-(CO)NHCR_2(CO)-$  기를 포함하는 결합을 형성할 수 있다. 제2 아미노 기 또는 제2 및 제3 아미노 기는 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있거나, 다수의 그래프팅 화학종을 가교결합시킬 수 있다. 일부 예에서, 다작용성 아민은 폴리알킬렌 글리콜 다이아민 또는 폴리알킬렌 글리콜 트라이아민이고, 아즈락톤 기와의 반응은 폴리알킬렌 글리콜 기(즉, 폴리알킬렌 옥사이드 기)를 갖는 그래프팅 화학종의 부착을 초래한다. 폴리알킬렌 글리콜 기뿐만 아니라 임의의 말단 일차 아미노 기가 기능화 기관에 친수성 특성을 부여하는 경향이 있다.
- <34> 또 다른 그래프팅 단량체는 (a) 에틸렌계 불포화 기인 자유 라디칼 중합성 기, 및 (b) 아이소시아나토 기인 추가 작용기를 갖는다. 적합한 그래프팅 단량체는 2-아이소시아나토에틸 메타크릴레이트 및 2-아이소시아나토에틸 아크릴레이트와 같은 아이소시아나토알킬(메트)알킬레이트를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 이러한 부류의 그래프팅 단량체는 반응성에 유용한 적어도 하나의 아이소시아나토 기를 갖는 기능화 기관을 제공할 수 있다. 아이소시아나토 기는 다른 단량체와 같은 다른 반응물과 또는 친핵성 화합물과 반응하여 기능화 기관에 원하는 표면 특성(예를 들어, 특정 화합물에 대한 친화성 또는 상이한 반응성을 갖는 작용기)을 부여할 수 있다. 아이소시아나토 기와 친핵성 화합물의 반응은 친핵성 기가 일차 아미노 또는 이차 아미노 기인 경우에

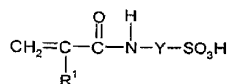
요소 결합을 형성할 수 있거나, 친핵성 기가 하이드록시 기인 경우에 우레탄 결합을 형성할 수 있다. 친핵성 화합물은 다수의 아이소시아나토 기를 가교결합시킬 수 있는 추가적인 친핵성 기를 포함할 수 있거나, 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있는 다른 선택적인 기를 포함할 수 있다. 친핵성 화합물과 아이소시아나토 기의 반응에 의해서 형성된 결합기는 종종

<35> 친핵성 기가 일차 아미노 기인 경우에  $\text{-NH(CO)NH-}$  기를 포함하며, 친핵성 기가 하이드록시인 경우에  $\text{-NH(CO)O-}$  기를 포함한다.

<36> 또 다른 그래프팅 단량체는 (a) 에틸렌계 불포화 기인 자유 라디칼 중합성 기, 및 (b) 이온성 기인 추가 작용기를 갖는다. 이온성 기는 양전하, 음전하, 또는 이들의 조합을 가질 수 있다. 일부 적합한 이온성 단량체에서, 이온성 기는 pH 조건에 따라서 중성이거나 하전될 수 있다. 이러한 부류의 단량체는 전형적으로, 하나 이상의 반대로 하전된 화합물에 대한 원하는 표면 친화성을 부여하기 위하여 또는 하나 이상의 유사하게 하전된 화합물에 대한 친화성을 감소시키기 위하여 사용된다.

<37> 음전하를 갖는 일부 예시적인 이온성 그래프팅 단량체는 화학식 II의 (메트)아크릴아미도설포산 또는 이의 염을 포함한다.

### 화학식 I

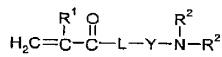


<38> 화학식 I에서,  $\text{R}^1$ 은 수소 또는 메틸이고; Y는 직쇄 또는 분지형 알킬렌(예를 들어, 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4인 알킬렌)이다. 화학식 I에 따른 예시적인 이온성 단량체는, N-아크릴아미도메탄설포산, 2-아크릴아미도메탄설포산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산, 및 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 이러한 산 단량체의 염을 또한 사용할 수 있다. 염의 반대 이온은, 예를 들어 암모늄 이온, 칼륨 이온, 리튬 이온, 또는 나트륨 이온일 수 있다.

<40> 음전하를 갖는 다른 적합한 이온성 그래프팅 단량체는 비닐설포산 및 4-스티렌설포산과 같은 설포산; (메트)아크릴아미도알킬포스포산(예를 들어, 2-아크릴아미도에틸포스포산 및 3-메타크릴아미도프로필포스포산)과 같은 (메트)아크릴아미도포스포산; 아크릴산 및 메타크릴산; 및 2-카르복시에틸아크릴레이트, 2-카르복시에틸메타크릴레이트, 3-카르복시프로필아크릴레이트, 및 3-카르복시프로필메타크릴레이트와 같은 카르복시알킬(메트)아크릴레이트를 포함한다. 또 다른 적합한 산성 단량체는 미국 특허 제4,157,418호(헤일만(Heilmann))에 기재된 것과 같은 (메트)아크릴로일아미노산을 포함한다. 예시적인 (메트)아크릴로일아미노산은 N-아크릴로일글리신, N-아크릴로일아스파르트산, N-아크릴로일-β-알라닌, 및 2-아크릴아미도글리콜산을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 임의의 이러한 산성 단량체의 염을 또한 사용할 수 있다.

<41> 양전하를 제공할 수 있는 일부 예시적인 이온성 그래프팅 단량체는 화학식 II의 아미노 (메트)아크릴레이트 또는 아미노 (메트)아크릴아미드 또는 이의 4차 암모늄 염이다. 4차 암모늄 염의 반대 이온은 종종 할라이드, 설페이트, 포스페이트, 니트레이트 등이다.

### 화학식 II



<43> 화학식 II에서,  $\text{R}^1$ 은 수소 또는 메틸이고; L은 옥시 또는  $\text{-NH-}$ 이고; Y는 알킬렌(예를 들어, 탄소 원자수 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4인 알킬렌)이다. 각각의  $\text{R}^2$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시알킬(즉, 하이드록시로 치환된 알킬), 또는 아미노알킬(즉, 아미노로 치환된 알킬)이다. 대안적으로, 2개의  $\text{R}^2$  기는, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 방향족이거나 부분적으로 불포화되거나(즉, 불포화되지만 방향족이 아니거나) 또는 포화된 헤테로사이클릭 기를 형성할 수 있는데, 여기서 헤테로사이클릭 기는 방향족이거나(예를 들어, 벤젠), 부분적으로 불포화되거나(예를 들어, 사이클로헥센) 또는 포화된(예를 들어, 사이클로헥산) 제2 고리에 선택적으로 융합될 수 있다.

<44> 화학식 II의 일부 실시 형태에서,  $\text{R}^2$  기 둘 모두는 수소이다. 다른 실시 형태에서, 하나의  $\text{R}^2$  기는 수소이고 다



른 하나는 탄소 원자수 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4인 알킬이다. 또 다른 실시 형태에서,  $R^2$  기들 중 적어도 하나는 하이드록시 또는 아미노 기가 알킬 기의 임의의 탄소 원자 상에 위치하는, 탄소 원자수 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4인 하이드록시 알킬 또는 아미노 알킬이다. 또 다른 실시 형태에서,  $R^2$  기들은 이들이 부착된 질소 원자와 함께 조합되어 헤테로사이클릭 기를 형성한다. 헤테로 사이클릭 기는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하며, 산소 또는 황과 같은 다른 헤테로원자를 포함할 수 있다. 예시적인 헤테로사이클릭 기는 이미다졸릴을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 헤테로사이클릭 기는 벤젠, 사이클로헥센 또는 사이클로헥산과 같은 추가적인 고리에 융합될 수 있다. 추가적인 고리에 융합되는 예시적인 헤테로사이클릭 기는 벤조 이미다졸릴을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

<45> 예시적인 아미노 (메트)아크릴레이트(즉, 화학식 II에서 L이 옥시)는, 예를 들어, N,N-다이메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필아크릴레이트, N-tert-부틸아미노프로필메타크릴레이트, N-tert-부틸아미노프로필아크릴레이트 등과 같은 N,N-다이알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트를 포함한다.

<46> 예시적인 아미노 (메트)아크릴아미드(즉, 화학식 II에서 L이 -NH-)는, 예를 들어, N-(3-아미노프로필)메타크릴아미드, N-(3-아미노프로필)아크릴아미드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-(3-이미다졸릴프로필)메타크릴아미드, N-(3-이미다졸릴프로필)아크릴아미드, N-(2-이미다졸릴에틸)메타크릴아미드, N-(1,1-다이메틸-3-이미다조일프로필)메타크릴아미드, N-(1,1-다이메틸-3-이미다조일프로필)아크릴아미드, N-(3-벤조이미다졸릴프로필)아크릴아미드, 및 N-(3-벤조이미다졸릴프로필)메타크릴아미드를 포함한다.

<47> 화학식 II의 이온성 단량체의 예시적인 4차 염은 (메트)아크릴아미도알킬트라이메틸암모늄 염 (예를 들어, 3-메타크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드 및 3-아크릴 아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드) 및 (메트)아크릴옥시알킬트라이메틸암모늄 염 (예를 들어, 2-아크릴옥시에틸트라이메틸암모늄 클로라이드, 2-메타크릴옥시에틸트라이메틸암모늄 클로라이드, 3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 및 2-아크릴옥시에틸트라이메틸암모늄 메틸 설페이트)을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

<48> 양으로 하전된 기를 이온교환 수지에 제공할 수 있는 다른 그래프팅 단량체는 알켄일아즈락톤의 다이알킬아미노 알킬아민 부가물(예를 들어, 비닐다이메틸아즈락톤의 2-(다이메틸아미노)에틸아민, (2-아미노에틸)트라이메틸암모늄 클로라이드, 및 3-(다이메틸아미노)프로필아민 부가물) 및 다이알릴아민 단량체(예를 들어, 다이알릴암모늄 클로라이드 및 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드)를 포함한다.

<49> 하기에 더욱 상세하게 설명되는 바와 같이, 본 발명의 기능화 기관은 다공성 기재 기관의 표면 특성을 변화시키도록 전술한 그래프팅 단량체들 중 하나 또는 전술한 그래프팅 단량체들의 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다. 다공성 기재 기관의 표면 특성을 변화시키기 위해 전술한 그래프팅 단량체들 중 둘 이상을 사용하는 경우에, 단량체들은 단일 반응 단계로(즉, 전자빔에 노출시 둘 이상의 그래프팅 단량체가 모두 존재함) 또는 순차적인 반응 단계들로(즉, 전자빔에의 첫번째 노출시에 제1 그래프팅 단량체가 존재하고 전자빔에의 두번째 노출시에 제2 그래프팅 단량체가 존재함) 다공성 기재 기관 상으로 그래프트될 수 있다.

<50> 3. 그래프트 화학종 상의 작용기에 결합되는 반응물

<51> 전술한 바와 같이, 다공성 기재 기관으로부터 연장하는 그래프트 화학종을 따른 작용기는 하나 이상의 다른 반응물과 반응할 수 있다. 즉, 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 또는 아이소시아나토 기와 같은 작용기는 단량체 또는 친핵성 화합물과 반응하여 기능화 기관의 표면을 추가로 개질시킬 수 있다. 그래프트 화학종과 반응할 수 있는 임의의 단량체가 사용될 수 있다. 친핵성 화합물은, 예를 들어, 기능화 기관의 친수성 또는 소수성 특성을 변화시키거나, 다른 원하는 작용기를 제공하거나, 또는 기능화 기관의 이온 특성을 변화시키는 기를 가질 수 있다.

<52> 일부 실시 형태에서, 그래프트 화학종은 표면 개질 전에는 소수성 특성을 갖는 다공성 기재 기관을 포함하는 기능화 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있다. 기능화 기관의 친수성 특성은 전자빔에 노출시 다공성 기재 기관과 그래프팅 단량체의 반응에 기인할 수 있거나, 그래프트 화학종과 다른 반응물의 반응에 기인할 수 있다. 그래프트 화학종은 종종 친수성 기를 포함한다. 친수성 특성을 부여할 수 있는 적합한 기는, 예를 들어, 폴리알킬렌 옥사이드 기, (메트)아크릴롤리 기, 이온성 기, 그리고 하이드록시, 아미노 기 및 카르복시 기와 같은 친

핵성 기를 포함한다.

<53> B. 기능화 기관 특성 및 구조적 특징

<54> 본 발명의 기능화 기관은 다공성 기재 기관, 다공성 기재 기관의 형성 방법, 다공성 기재 기관의 간극 표면 및 외측 표면 상으로 그래프트 화학종, 기능화 기관에 가해지는 임의의 그래프팅 이후(post-grafting) 처리(예를 들어, 가열 단계), 및 임의의 그래프팅 이후 반응(예를 들어, 친핵성 화합물 또는 이온성 기를 갖는 화합물과 같은 화합물과의 그래프트 화학종의 추가 작용기의 반응)을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다수의 요인들에 따라 다양한 표면 특성 및 구조적 특징을 갖는다. 기능화 기관의 다수의 특성 및 특징을 하기에서 설명하기로 한다.

<55> 1. 증가된 기공 크기

<56> 본 발명의 일부 실시 형태에서, 기능화 기관은 표면 개질 단계 전에(예를 들어, 그래프트 화학종의 부착 전 또는 그래프트 화학종 상의 작용기와 단량체 또는 친핵성 화합물과 같은 다른 화합물과의 반응 전에) 다공성 기재 기관의 평균 초기 기공 크기보다 큰 평균 최종 기공 크기를 갖는다. 증가된 기공 크기를 설명하는 하나의 예시적인 실시 형태에서, 기능화 기관은 (i) 간극 표면 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기관(예를 들어, 미공성 막과 같은 미공성 기재 기관) - 다공성 기재 기관은 그래프팅 단계 전에 평균 초기 기공 크기를 가짐 - ; 및 (ii) 간극 표면 및 외측 표면으로부터 연장하는 그래프트 화학종 - 기능화 기관은 평균 최종 기공 크기를 가지며, 기능화 기관의 평균 최종 기공 크기는 다공성 기재 기관의 평균 초기 기공 크기보다 큼 - 을 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 기능화 기관은 미공성 막인 다공성 기재 기관을 포함하는 것이 바람직하다.

<57> 기공 크기의 증가는 그래프트 화학종의 부가 전의 다공성 기재 기관과 비교하여 기능화 기관이 상이한 유용성을 가질 수 있게 한다. 예를 들어, 기능화 기관을 통한 유동 속도(flux rate) 또는 유량(flow rate)이 더 커질 수 있으며, 이는 기능화 기관이 여과 응용에서 사용될 때 비교적 낮은 작동 압력을 유지하면서도 기능화 기관의 양호한 투과성을 가능하게 한다. 더욱이, 다공성 기재 기관과 비교하여 기능화 기관의 증가된 기공 크기는 기능화 기관 전체에 걸쳐 개방 기공을 유지하면서 기능화 기관의 간극 표면 또는 외측 표면 상으로의 추가적인 코팅의 적용을 허용한다. 그러한 추가적인 코팅은 기능화 기관에 추가적인 기능성을 부가하는 데 사용될 수 있다.

<58> 하나의 바람직한 실시 형태에서, 증가된 기공 크기를 갖는 기능화 기관은 PVDF와 같은 중합체 재료로부터 형성된 TIPS 막과 같은 TIPS 미공성 막을 포함한다. 본 발명 전에, 공지의 TIPS 막 형성 공정에 의해 형성된 공지의 TIPS 막은 막이 약 1.0 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 미만의 평균 기공 크기를 가졌다. 종래 기술의 방법을 사용하면, 1.0 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이상의 비교적 균일한 평균 기공 크기를 갖는 TIPS 막을 제조하기가 어려울 수 있다. 그러나, 본 발명은 TIPS 공정을 통해 형성된 막이 1.0 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 초과, 일부 실시 형태에서는 최대 약 1.2 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이상의 평균 기공 크기를 가질 수 있게 한다.

<59> TIPS 공정을 통해 형성된 미공성 막에 대한 평균 초기 기공 크기는 종종 약 0.6 내지 약 0.9 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 범위이다. 이러한 미공성 막의 평균 초기 기공 크기는 본 발명에서 약 0.7 내지 약 1.2 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 범위의 평균 최종 기공 크기로 증가될 수 있다. 다시 말하면, 평균 초기 기공 크기는 약 0.1 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )(약 0.2 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ), 약 0.3 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ), 약 0.4 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ), 약 0.5 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ), 또는 심지어 약 0.6 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ))만큼 증가될 수 있다. 평균 초기 기공 크기는 약 17%만큼 증가될 수 있다. 예를 들어, 평균 초기 기공 크기는 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 또는 약 70%만큼 증가될 수 있다.

<60> 2. 증가된 물 유동 속도

<61> 본 발명의 기능화 기관은 바람직하게는 0보다 큰 물 유동 속도를 갖는다. 전형적으로, 기능화 기관의 물 유동 속도는 그래프팅 단계 전의 기본 다공성 기재 기관의 초기 물 유동 속도보다 크다. 일부 실시 형태에서, 기능화 기관의 물 유동 속도는 그래프팅 단계 전의 다공성 기재 기관의 초기 물 유동 속도보다 훨씬 더 크며, 예를 들어, 2배만큼 더 크다.

<62> 주어진 기능화 기관 또는 다공성 기재 기관의 물 유동 속도를 측정하는 하나의 방법은 일정한 온도 및 압력에서 소정량의 물이 기능화 기관 또는 다공성 기재 기관을 통과하여 흐르는 데 필요한 시간의 양을 측정하는 것이다. 표면 개질 전의 대응하는 다공성 기재 기관과 비교하여, 일정한 온도 및 압력에서 소정량의 물이 주어진 기능화 기관을 통해 흐르는 데 필요한 시간량이 감소하는 것은 기능화 기관의 물 유동 속도가 증가되었음을 나타낸다.

<63> 일부 실시 형태에서, 본 발명의 기능화 기관은, 그래프팅 단계 전(즉, 표면 개질 전)의 다공성 기재 기관의 물

유동 속도와 비교하여, 약 25 내지 약 100%만큼 물 유동 속도의 증가를 경험할 수 있다. (예를 들어, 하기 비교예 6 및 실시예 30-31 참조.)

### 3. 습윤성(Wettability)

본 발명의 기능화 기관은 다양한 용액 또는 용매에 노출시 다양한 정도의 습윤성을 나타낼 수 있다. 습윤성은 종종 기능화 기관의 친수성 또는 소수성 특성과 상호 연관될 수 있다. 하기 표 1은 몇몇 기능화 기관 및 다공성 기재 기관 상에서의 NaOH 용액(즉, 0.25N 및 1N NaOH 용액)에 대한 20시간 노출의 효과와 관련된 데이터를 제공한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "즉각적인 습윤" 또는 "즉각적인 습윤성"이라는 용어는 물이 기관 표면과 접촉하자마자, 전형적으로 1 초 미만 이내에 주어진 기관으로 물방울이 침투하는 것을 말한다. 예를 들어, 약 0.00072 N(72 dyne) 이상의 표면 습윤 에너지는 보통 즉각적인 습윤을 초래한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비-즉각적인 습윤(no instant wet)"이라는 용어는 물방울이 주어진 기관으로 침투하되 물이 기관 표면과 접촉하자마지는 아닌 것을 말한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비습윤"이라는 용어는 주어진 기관으로의 물방울의 침투가 없음을 말한다. 예를 들어, 약 0.0006 N(60 dyne) 이하의 표면 습윤 에너지는 보통 비습윤을 초래한다.

표 1

수산화나트륨 노출 시험 ("즉각적인 습윤성" 시험)

	TIPS "A" 막 상의 SR-603 PEG 400 다이메타크릴 레이트 20 중량% 40 kGy	듀라포어 HVHP14250 막 상의 SR- 603 PEG 400 다이메타크릴 레이트 20 중량% 40 kGy	듀라포어 HVL P14250 (친수성) 막	TIPS "A" 막 상의 SR-344 PEG 400 다이아크릴레 이트 10 중량% 40 kGy
1N NaOH 20 시간	즉각적인 습윤	즉각적인 습윤	비-즉각적인 습윤	비습윤
0.25N NaOH 20 시간	즉각적인 습윤	즉각적인 습윤	즉각적인 습윤	즉각적인 습윤

표 1은 다공성 기재 기관으로서 PVDF 막을 사용하여 제조된 기능화 기관에 대한 데이터를 보여준다. 이러한 다공성 기재 기관은 TIPS 막(실시예 부분의 TIPS "A" 필름의 설명 참조), 또는 밀리포어 코포레이션(미국 매사추세츠주 빌러리카 소재)으로부터 상표명 듀라포어로 구매가능하고 구입시 소수성인 막이었다. 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이메타크릴레이트 단량체(메탄올 중의 20 중량% 용액; 사르토머 컴퍼니, 인크.(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 구매가능한 사르토머 SR-603으로부터 얻음)가 40 kGy의 선량으로 전자빔에 노출시 다공성 기재 기관 상으로 그래프트되었다. 얻어진 기능화 기관은 0.25 N NaOH 용액에 20시간 동안 또는 1 N NaOH 용액에 20시간 동안 노출된 때 즉각적인 습윤성을 보유한다.

비교를 위해, 구입시 친수성이며 표면 개질이 되지 않은 다른 듀라포어 막(이는 친수성 다공성 기관에 대응함)은 0.25 N NaOH 용액에 20시간 동안 노출된 때에는 즉각적인 습윤성을 가졌으나 1 N NaOH 용액에 20시간 동안 노출된 때에는 비-즉각적인 습윤성을 가졌다. 또한, 비교를 위해, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트 단량체(메탄올 중의 10 중량% 용액; 사르토머 컴퍼니, 인크.(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 구매가능한 사르토머 SR-344로부터의 것) 및 미공성 PVDF TIPS 막을 40 kGy 선량의 전자빔에 노출시킴으로써 기능화 기관을 제조하였다. 얻어진 기능화 기관은 0.25 N NaOH 용액에 20시간 동안 노출된 때에는 즉각적인 습윤성을 보유하였으나, 1 N NaOH 용액에 20시간 동안 노출된 때에는 어떠한 습윤도 나타내지 않았다.

### 4. 내열성

기능화 기관은 또한 열에 대한 다수회 노출에 대하여 내열성을 나타낸다. 예를 들어, 하기 표 2는 TIPS 막 및 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이메타크릴레이트 단량체(메탄올 중의 20 중량% 용액으로부터의 것)를 40 kGy의 선량의 전자빔에 노출시킴으로써 제조된 예시적인 기능화 기관 상에서 121℃의 온도에 다수회의 1시간 오븐 노출이 뒤따르는 간단한 내구성 시험의 효과와 관련된 데이터를 제공한다.

표 2

열 및 부식제 노출 시험

단 계	절 차	TIPS "A" 막 상의 SR-603 PEG 400 다이메타크릴레이트 40 kGy, 20 중량% 초:	전자빔 그래프팅이 없는 듀라포어(등록상 표) HVL P14250 막 초:
-	초기 유동 시간(초)	18.2	15.1
1	100 ml IPA 플러쉬(flush)	18.1	15.2
2	1 시간 121°C	14.5	14.5
3	16 시간 0.25 N NaOH 침지	습윤	습윤
4	1 시간 121°C	18.5	26.9
5	1 시간 121°C	16.1	38.2
6	1 시간 121°C	15.3	51.6
7	1 시간 121°C	16.0	61.4
8	1 시간 121°C	15.3	96.4
9	1 시간 121°C	14.5	108.9
10	1 시간 121°C	14.0	164.8
11	1 시간 121°C	14.6	154.3

<71>

<72>

물 유동 시간은 100 ml의 물이 533 mm Hg(21 인치 Hg)에서 47 mm 젤만 사이언시스(Gelman Sciences)(현재는 팔코포레이션(미국 미시건주 앤 아버 소재)으로 알려짐) 4238 디스크 홀더를 통과하는 데 필요한 시간량과 동일하다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 기능화 기관은 다수의 열 사이클 및 0.25 N NaOH 용액에의 16시간 노출 후에 초기 유동 시간과 실질적으로 동일하거나 그보다 작은 물 유동 시간을 보유했다. 비교에 의해, 동일한 일련의 단계에 노출된 개질되지 않은 친수성 미공성 PVDF 듀라포어(등록상표) 막의 물 유동 시간은 물 유동 시간의 실질적인 증가를 나타내었다(즉, 기관을 통한 물 유동 속도의 실질적인 감소).

<73>

## II. 기능화 기관의 제조 방법

<74>

전술한 기능화 기관은 공정 단계들의 조합을 사용하여 제조할 수 있다. 본 방법은 간극 표면 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기관을 제공하는 단계; 다공성 기재 기관을 제1 용액 - 제1 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤시켜 침윤된 다공성 기재 기관을 형성하는 단계; 및 침윤된 다공성 기재 기관을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 다공성 기재 기관의 표면에 부착된 그래프트 화합물들 - 그래프트 화합물들 중 적어도 하나는 추가 작용기를 포함함 - 을 포함하는 제1 기능화 기관을 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 실시 형태에서 사용되는 다공성 기재 기관들 중 일부는 소수성, 미공성, 또는 이들의 조합일 수 있다.

<75>

일 실시 형태에서, 본 방법은 간극 표면 및 외측 표면을 갖는 다공성 기재 기관을 제공하는 단계; 다공성 기재 기관을 제1 용액 - 제1 용액은 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 으로 침윤시켜 침윤된 다공성 기재 기관을 형성하는 단계; 침윤된 다공성 기재 기관을 제거 가능한 캐리어 층과 제거 가능한 커버 층 사이에 위치시켜 다층 구조체를 형성하는 단계; 다층 구조체를 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 제거 가능한 캐리어 층과 제거 가능한 커버 층 사이에 위치된 기능화 기관 - 기능화 기관은 다공성 기재 기관의 표면에 부착된 그래프트 화합물들을 포함하며, 그래프트 화합물들 중 적어도 하나는 추가 작용기를 포함함 - 을 형성하는 단계; 및 다층 구조체로부터 캐리어 층과 커버 층을 제거하는 단계를 포함한다. 이러한 실시 형태에서 사용되는 다공성 기재 기관들 중 일부는 소수성, 미공성, 또는 이들의 조합일 수 있다.

<76>

기능화 기관을 제조하는 하나의 예시적인 방법이 도 1에 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 예시적인 방법(10)은 하기 단계들을 포함한다: 침윤 단계(100), 샌드위칭 단계(200), 조사(irradiation) 단계(300), 박리 단계 (400), 세척/행균 단계(500), 건조 단계 (600), 및 권취(take-up) 단계(700). 이러한 예시적인 단계들 각각을 하기에 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

<77>

## A. 예시적인 공정 단계

<78>

본 발명의 기능화 기관의 제조 방법은 하기 단계들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.



<79> 1. 침윤 단계

<80> 도 1에 도시된 바와 같이, 기본 다공성 기재 기판(12)을 포함하는 롤(11)을 풀어서 기본 다공성 기재 기판(12)이 침윤 단계(100)로 진입하도록 할 수 있다. 침윤 단계(100)에서, 기본 다공성 기재 기판(12)을 하나 이상의 그래프팅 단량체를 함유하는 용액(13)의 저장조와 연결된 어플리케이터(14)와 접촉시키거나 이에 근접하게 한다. 롤러(15, 16)는 기본 다공성 기재 기판(12)을 어플리케이터(14)를 지나도록 안내하여, 기본 다공성 기재 기판(12)이 원하는 시간량 동안에 용액(13)에 노출되게 한다. 전형적으로, 기본 다공성 기재 기판(12)의 용액(13)에 대한 노출 시간은 최대 약 1.0분, 더욱 전형적으로는 약 15초 미만이다. 기본 다공성 기재 기판(12)은 통상적으로 침윤 단계(100)를 통과하여 1분 미만 안에 조사 단계(300)로 진행한다. 일부 침윤 단계에서, 다공성 기재 기판(12)은 용액(13)으로 포화된다.

<81> 전술된 바와 같이, 용액(13)은 기본 다공성 기재 기판(12)의 간극 표면 및 외측 표면 상으로 그래프팅하기에 적합한 하나 이상의 그래프팅 단량체를 포함할 수 있다. 전술한 예시적인 그래프팅 단량체들 중 어느 것도 용액(13)에 포함될 수 있다. 그래프팅 단량체에 더하여, 용액(13)은 예를 들어, 용매와 같은 다른 재료를 포함할 수 있다. 용액(13) 중의 각각의 그래프팅 단량체의 농도는 용액(13) 중의 그래프팅 단량체 또는 단량체들, 원하는 그래프팅의 정도, 그래프팅 단량체(들)의 반응성, 및 사용된 용매를 포함하지만 이로 한정되지는 않는 다수의 요인들에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, 용액(13) 중의 각각의 그래프팅 단량체의 농도는 용액(13)의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 100 중량%, 바람직하게는, 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 및 더욱 바람직하게 약 10 중량% 내지 약 20 중량%의 범위이다.

<82> 일단 기본 다공성 기재 기판(12)이 원하는 기간 동안 용액(13)에 침윤되면, 기본 다공성 기재 기판(12)은 안내 롤러(17)를 통해 샌드위칭 단계(200)로 향한다. 필요하다면, 안내 롤러(17)는 침윤된 기본 다공성 기재 기판(12)으로부터 과량의 용액(13)을 계량하는 데 사용될 수 있다. 대안적으로, 침윤된 기본 다공성 기재 기판(12)으로부터 공기 기포 및 과량의 용액(13)을 짜내기 위하여 롤러(도시되지 않음)가 사용될 수 있을 것이다. 전형적으로, 기본 다공성 기재 기판(12)은 기본 다공성 기재 기판(12)의 실질적으로 모든 간극 표면 및 외측 표면이 용액(13)으로 코팅된 실질적으로 포화된 상태(즉, 기본 다공성 기재 기판(12)은 최대량 또는 최대량에 가까운 용액(13)을 포함함)로 샌드위칭 단계(200)로 진입한다.

<83> 침윤 단계(100)는 기본 다공성 기재 기판(12) 내로 용액(13)을 도입하는 하나의 가능한 방법일뿐이라는 것을 유의하여야 한다. 다른 적합한 방법으로는 스프레이 코팅 방법, 범람(flood) 코팅 방법, 나이프 코팅 등이 포함되지만 이로 한정되지는 않는다.

<84> 2. 샌드위칭 단계

<85> 샌드위칭 단계(200)에서, 침윤된 기본 다공성 기재 기판(12)은 제거가능한 캐리어 층(22)과 제거가능한 커버 층(19) 사이에 개재(즉, 위치)되어 다층 샌드위치 구조체(24)를 형성한다. 예시적인 방법(10)에 나타난 바와 같이, 제거가능한 커버 층(19)을 롤(18)에서부터 풀어서 롤러(20)를 통하여 침윤된 기본 다공성 기재 기판(12)의 외측 표면과 접촉하게 하면서, 제거가능한 캐리어 층(22)을 롤(21)에서부터 풀어서 롤러(23)를 통하여 침윤된 기본 다공성 기재 기판(12)의 대향 외측 표면과 접촉하게 할 수 있다.

<86> 제거가능한 커버 층(19) 및 제거가능한 캐리어 층(22)은 챔버(25)를 빠져나갈 때 산소에 직접 노출되는 것으로부터 기능화 기판(30)(즉, 그래프팅된 기본 다공성 기재 기판(12))을 일시적으로 보호할 수 있는 임의의 불활성 시트 재료를 포함할 수 있다. 제거가능한 커버 층(19) 및 제거가능한 캐리어 층(22)을 형성하기 위한 적합한 불활성 시트 재료는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 재료, 다른 방향족 중합체 필름 재료, 및 임의의 다른 비-반응성 중합체 필름 재료를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 일단 조립되면, 다층 샌드위치 구조체(24)는 조사 단계(300)로 진행한다.

<87> 3. 조사 단계

<88> 조사 단계(300)에서, 다층 샌드위치 구조체(24)는 충분한 양의 방사에 노출되어, 용액(13) 중의 하나 이상의 단량체를 기본 다공성 기재 기판(12)의 간극 표면 또는 외측 표면 상에 그래프팅시켜, 제거가능한 캐리어 층(22)과 제거가능한 커버 층(19) 사이에 개재된 기능화 기판(30)을 포함하는 다층 샌드위치 구조체(27)를 형성한다. 예시적인 방법(10)에 나타난 바와 같이, 다층 샌드위치 구조체(24)는 충분한 선량의 방사선을 제공할 수 있는 적어도 하나의 장치(26)를 포함하는 챔버(25)를 통과하여 진행한다. 단일 장치(26)가 충분한 선량의 방사선을 제공할 수 있지만, 특히 비교적 두꺼운 기본 다공성 기재 기판(12)을 위해 둘 이상의 장치(26)를 사용할 수 있다. 전형적으로, 챔버(25)는 최소량의 산소를 갖는, 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 등과 같은 불활성 분위기를 포



합하는데, 이는 자유-라디칼 중합을 억제하는 것으로 알려져 있다. 제거가능한 커버 층(19)이 없이 기본 다공성 기재 기관(12)이 조사되는 실시 형태에서, 챔버(25) 내의 산소의 양은 보다 중요할 수 있다. 제거가능한 캐리어 층(22) 및 제거가능한 커버 층(19)이 기본 다공성 기재 기관(12)을 덮고 있는 경우에, 챔버(25) 내에서의 산소에 대한 노출은 최소가 된다.

<89> 다른 조사원을 사용할 수 있지만, 바람직하게 장치(26)는 전자빔 공급원을 포함한다. 전자빔(e-빔)은 일반적으로 약  $10^{-6}$  Torr로 유지된 진공 챔버 내에서 반발판(repeller plate)과 추출기 그리드(extractor grid) 사이에 보유된 텅스텐 와이어 필라멘트에 고전압을 인가함으로써 생성된다. 필라멘트는 고전류에서 가열되어 전자를 생성시킨다. 전자는 반발판 및 추출기 그리드에 의해 금속 포일의 얇은 윈도우를 향해 안내 및 가속된다.  $10^7$  미터/초 (m/sec)를 초과하는 속도로 이동하고 약 150 내지 300 킬로-전자 볼트(keV)를 갖는 가속된 전자는 포일 윈도우를 통해 진공 챔버를 통과하여 나와서 포일 윈도우를 바로 지나 어떠한 재료가 위치하든지간에 관통한다.

<90> 발생된 전자의 양은 추출기 그리드 전압과 직접 관련된다. 추출기 그리드 전압이 증가됨에 따라, 텅스텐 와이어 필라멘트로부터 인출되는 전자의 양이 증가된다. E-빔 처리는 컴퓨터 제어 하에 있을 때 극히 정밀할 수 있어, 전자의 정확한 선량 및 선량율(dose rate)이 다층 샌드위치 구조체(24)를 향하여 지향될 수 있다.

<91> 에너지 사이언시스, 인크.(Energy Sciences, Inc.)(미국 매사추세츠주 윌밍턴 소재)로부터의 ESI "일렉트로큐어(ELECTROCURE)" EB 시스템, 및 피씨티 엔지니어드 시스템즈, 엘엘씨(PCT Engineered Systems, LLC)(미국 아이오와주 데븐포트 소재)로부터의 브로드빔 EB 프로세서(BROADBEAM EB PROCESSOR)를 비롯한 전자빔 발생기들이 다양한 공급처로부터 구매가능하다. 임의의 주어진 장비 및 조사 샘플 위치에 대하여, 전달되는 선량은 "라디오 크로믹 필름 선량측정 시스템의 사용에 대한 실습(Practice for Use of a Radiochromic Film Dosimetry System)"이라는 제목의 ASTM E-1275에 따라 측정될 수 있다. 추출기 그리드 전압, 빔 직경 및/또는 조사원까지의 거리를 변화시킴으로써, 다양한 선량율을 얻을 수 있다.

<92> 바람직하게는, 챔버(25) 내의 온도는 종래의 수단에 의해서 주위 온도로 유지된다. 임의의 특정 메커니즘으로 제한하고자 함이 없이, 침윤된 다공성 기재 기관이 전자빔에 노출되면 기관 상에 자유 라디칼 개시가 야기되고 그 다음에 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체와 같은 이중 결합을 갖는 단량체와 반응할 수 있는 것으로 여겨진다.

<93> 다층 샌드위치 구조체(24)가 받는 총 선량은 그래프팅 단량체가 다공성 기재 기관 상으로 그래프트되는 정도에 주로 영향을 끼친다. 일반적으로, 침윤 단계 동안에 첨가된 그래프팅 단량체의 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 50 중량% 초과를 그래프트 화학종으로 변환하는 것이 바람직하고 전형적이다. 더욱이, 기본 다공성 기재 기관(12)의 총 중량을 기준으로, 침윤 단계 동안에 첨가된 하나 이상의 그래프팅 단량체의 약 5 중량%만큼, 바람직하게는 약 10 중량%만큼, 더욱 바람직하게는 약 20 중량%만큼 (또는 약 100 중량%만큼) 기본 다공성 기재 기관(12) 상으로 그래프트시키는 것이 바람직하고 전형적이다. 선량은 전압, 속력 및 빔 전류를 비롯한 다수의 처리 파라미터에 따른다. 라인 속력(즉, 다층 샌드위치 구조체(24)가 장치(26) 아래에서 통과하는 속력) 및 추출기 그리드에 공급되는 전류를 제어함으로써 선량을 편리하게 조절할 수 있다. 목표 선량(예를 들어, 20 kGy)은 실험적으로 측정된 계수(기계 상수)와 빔 전류를 곱하고 웨브 속력으로 나누어서 노출을 결정함으로써 편리하게 계산될 수 있다. 기계 상수는 빔 전압의 함수로서 변화된다.

<94> 제어된 양의 전자빔 방사 노출은 체류 시간에 따르지만, 일반적인 경우에, 다층 샌드위치 구조체(24)의 일부인 다공성 기재 기관(12) 상에 침윤된 단량체는 일반적으로 약 10 킬로그레이(kGy)의 최소 선량으로부터 약 60 kGy의 최대 선량까지의 범위의 제어된 양의 선량을 받을 때 유의하게 그래프트될 것이다. 전형적으로, 총 제어된 양의 선량은 약 20 kGy 내지 약 40 kGy의 범위이다. 조사 그래프팅을 위해서는 낮은 선량율 및 더 긴 체류시간이 바람직하지만, 실제 작동은 더 높은 선량율 및 더 짧은 체류를 강제하는 속력을 필요로 할 수 있다. 다층 샌드위치에서의 산소의 배제는 그래프팅 수율을 향상시키기에 충분한 지속 시간 동안의 E-빔 노출 후에 자유 라디칼 화학 작용이 계속될 수 있게 한다.

#### <95> 4. 박리 단계

<96> 챔버(25)를 빠져나올 때, 다층 샌드위치 구조체(27)는 박리 단계(400)를 향해 진행한다. 박리 단계(400)에서, 제거가능한 캐리어 층(22) 및 제거가능한 커버 층(19)을 기능화 기관(30)으로부터 분리함으로써 다층 샌드위치 구조체(27)를 분해한다. 예시적인 방법(10)에 나타난 바와 같이, 제거가능한 커버 층(19)을 기능화 기관(30)의 외측 표면으로부터 분리하여 롤(28)로서 권취하면서, 제거가능한 캐리어 층(22)을 기능화 기관(30)의 대향 외측

표면으로부터 분리하여 물(29)로서 권취한다.

<97> 하나의 바람직한 실시 형태에서, 전자빔에 노출되고 챔버(25)를 빠져나온 후에, 제거가능한 캐리어 층(22) 및 제거가능한 커버 층(19)은 박리 단계(400) 전의 기간 동안에 기능화 기관(30)에 남게 되어, 산소예의 노출로부터의 기능화 기관(30)의 연장된 보호를 제공하도록 한다. 바람직하게는, 제거가능한 캐리어 층(22) 및 제거가능한 커버 층(19)은 챔버(25)를 빠져나온 후에 15초 이상 동안, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 60초 동안 기능화 기관(30) 상에 남아있다. 그러나, 그래프팅 품질을 감소시키는 시간 상한치는 없으며, 다층 샌드위치 구조체(27)의 배치(batch) 처리 물을 준비하는 경우와 같이 다층 샌드위치 구조체(27)가 연장된 기간 동안 그대로 남아있을 수 있다. 일단 다층 샌드위치 구조체(27)가 분해되면, 기능화 기관(30)이 선택적인 세척/행굼 단계(500)로 진행할 수 있다.

#### <98> 5. 세척/행굼 단계

<99> 선택적인 세척/행굼 단계(500)에서, 기능화 기관(30)을 행굼 챔버(31)에서 1회 이상 세척하거나 행굼하여 임의의 미반응 단량체, 용매 또는 다른 반응 부산물을 기능화 기관(30)으로부터 제거한다. 전형적으로, 기능화 기관(30)은 물 행굼액, 알코올 행굼액, 물과 알코올 행굼액의 조합, 및/또는 용매 행굼액(예를 들어, 아세톤, MEK, 등)을 사용하여 최대 3회 세척되거나 행굼된다. 알코올 행굼액을 사용하는 경우, 행굼액은 아이소프로판올, 메탄올, 에탄올 또는 사용하기에 실용적인 임의의 다른 알코올을 포함하지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 알코올과, 임의의 잔류 단량체를 위한 효과적인 용매를 포함할 수 있다. 각각의 행굼 단계에서, 기능화 기관(30)은 행굼액조(rinse bath) 또는 행굼액 스프레이를 통과할 수 있다.

#### <100> 6. 건조 단계

<101> 선택적인 건조 단계(600)에서, 기능화 기관(30)을 건조하여 임의의 행굼 용액을 기능화 기관(30)으로부터 제거한다. 전형적으로, 기능화 기관(30)을 비교적 낮은 오븐 온도를 갖는 오븐(32)에서 원하는 기간(본 명세서에서는 "오븐 체재 시간(oven dwell time)"이라고 함) 동안 건조한다. 오븐 온도는 전형적으로 약 60℃ 내지 약 120℃의 범위인 반면에, 오븐 체재 시간은 전형적으로 약 120 내지 약 600초의 범위이다.

<102> 임의의 종래의 오븐이 본 발명의 선택적인 건조 단계(600)에서 사용될 수 있다. 적합한 오븐은 대류식 오븐을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

<103> 다른 실시 형태에서는 건조 단계(600)를 세척/행굼 단계(500) 전에 진행하여 그래프트되지 않은 잔류물의 추출 전에 휘발성 성분을 제거할 수 있다는 것을 또한 유의하여야 한다.

#### <104> 7. 권취 단계

<105> 선택적인 건조 단계(600) 후에, 건조된 기능화 기관(30)을 물 형태로 물(33)로서 권취할 수 있다. 기능화 기관(30)은 나중에 사용하기 위하여 물 형태로 보관되거나, 그대로 즉시 사용되거나, 추가로 처리되어 기능화 기관(30)의 표면 특성을 추가로 변화시킬 수 있다.

#### <106> 8. 추가 처리

<107> 하나의 예시적인 실시 형태에서, 기능화 기관(30)을 추가로 처리하여 기능화 기관(30)의 표면 특성을 변화시킨다. 이러한 실시 형태에서, 기능화 기관(30)은 (i) 추가적인 그래프팅 단량체를 기능화 기관(30)의 간극 표면 및 외측 표면 상으로 그래프트하기 위하여, (ii) 기능화 기관(30)의 간극 표면 및 외측 표면으로부터 연장된 그래프트 화학종 상으로 추가적인 단량체를 그래프트하기 위하여, 또는 (iii) (i) 및 (ii) 둘 모두를 위하여, 예시적인 방법(10)과 같은 그래프팅 공정을 통해 두번째로 (또는 훨씬 더 많은 횟수로) 처리된다. 예를 들어, 하나의 예시적인 실시 형태에서, 기능화 기관(30)은 다공성 기재 기관을 용매 중에 하나 이상의 그래프팅 단량체 - 하나 이상의 그래프팅 단량체는 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 적어도 하나의 추가 작용기(예를 들어, 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합)를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 를 포함하는 제1 용액으로 침윤시키는 것과; 이어서 제1 용액으로 침윤된 다공성 기재 기관을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 하나 이상의 그래프팅 단량체를 다공성 기재 기관의 간극 표면 및 외측 표면에 그래프트하는 것에 의해 제조된다. 얻어진 제1 기능화 기관을 행굼하여 임의의 미반응된 그래프팅 단량체를 제거하고, 이어서 후속적으로 용매 중에 하나 이상의 그래프팅 단량체 - 하나 이상의 그래프팅 단량체는 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 에틸렌계 불포화 기, 에폭시 기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합과 같은 그의 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함함 - 를 포함하는 제2 용액으로 침윤시키며; 이어서

제2 용액으로 침윤된 제1 기능화 기관을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜 제2 기능화 기관을 형성한다. 그리고 나서, 추가로 개질된 기능화 기관(30)은 예시적인 방법(10)의 예시적인 세척/행균 단계(500)와 같은 선택적인 세척/행균 단계, 및 예시적인 방법(10)의 예시적인 건조 단계(600)와 같은 선택적인 건조 단계를 통해 진행할 수 있다.

<108> 다른 예시적인 실시 형태에서, 기능화 기관(30)을 도 2의 예시적인 방법(50)에 나타낸 바와 같은 공정을 통과시킴으로써 기능화 기관(30)의 표면 특성을 추가로 변화시키도록 (예를 들어, 예시적인 방법(10)과 같은 그래프팅 공정을 1회 통과 또는 다수회 통과한 후에) 기능화 기관(30)을 추가로 처리할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 기능화 기관(30)은 기능화 기관(30)의 그래프트 화학종을 따른 작용기와 반응할 수 있는 하나 이상의 반응물을 포함하는 용액과 접촉하게 된다. 도 2는 물(33)로부터 제공된 기능화 기관(30)을 도시하지만, 도 2에 도시된 공정 단계들은 도 1에 도시된 공정 단계들과 연속 공정으로 실시될 수 있다.

<109> 도 2에 도시된 바와 같이, 예시적인 방법(50)은 물(33)로부터 기능화 기관(30)을 이동시켜, 기능화 기관(30)을 침윤 단계(100)로 안내함으로써 개시된다. 침윤 단계(100)에서, 기능화 기관(30)은 하나 이상의 반응물을 포함하는 용액(13)과 접촉하게 된다. 반응물은 기능화 기관(30)의 그래프트 화학종을 따른 하나 이상의 작용기(예를 들어, 에폭시 기, 에틸렌계 불포화 기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 또는 이온성 기, 알킬렌 옥사이드 기, 또는 이들의 조합)와 반응하거나 상호 작용하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 친핵성 기를 갖는 화합물은 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 또는 에폭시 기와 반응할 수 있거나, 하전된 기를 갖는 화합물은 이온성 기와 상호 작용할 수 있다. 롤러(15, 16)는 기능화 기관(30)을 용액(13)을 통해 안내하여, 기능화 기관(30)이 원하는 시간량 동안 용액(13)과 접촉되게 한다. 전형적으로, 용액(13) 내에서의 기능화 기관(30)의 체제 시간은 약 1.0분 미만이다.

<110> 용액(13) 중의 각각의 반응물의 농도는 용액(13) 중의 반응물 또는 반응물들, 원하는 표면 개질의 정도, 및 사용된 용매를 포함하지만 이로 한정되지는 않는 다수의 요인들에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, 용액(13) 중의 각각의 반응물의 농도는 용액(13)의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 100 중량%의 범위이다.

<111> 일단 기능화 기관(30)이 원하는 기간 동안에 용액(13)으로 침윤되면, 기능화 기관(30)은 안내 롤러(17)를 통해 선택적인 가열 단계(800)로 향한다. 필요하다면, 안내 롤러(17)는 기능화 기관(30)으로부터 과량의 용액(13)을 계량하는 데 사용될 수 있다. 전형적으로, 기능화 기관(30)은 실질적으로 포화된 상태(즉, 기능화 기관(30)이 최대량 또는 최대량에 가까운 용액(13)을 포함함)로 선택적인 가열 단계(800)로 진입한다.

<112> 도 2에 도시되지 않았지만, 예시적인 방법(50)은 가열 단계(800) 동안에 화학물질 및/또는 용매 캐리어의 증발을 방지하기 위하여, 용액(13)으로 침윤된 기능화 기관(30)이 PET와 같은 비-반응성 중합체 필름을 포함하는 제거가능한 커버 층 및 제거가능한 캐리어 층과 같은 제거가능한 재료들 사이에 개재되는 선택적인 단계를 포함할 수 있다. 전술된 동일한 제거가능한 재료들이 이 단계에서 사용될 수 있다. 제거가능한 커버의 사용으로, 적어도 일부 실시 형태에서, VOC 방출이 최소화되고 인화성 염려가 줄어든다. 이러한 실시 형태에서, 박리 단계(400)와 유사한 박리 단계가 가열 단계(800) 후에 이어질 수 있다.

## <113> 9. 가열 단계

<114> 선택적인 가열 단계(800)에서는, 추가 기능화 기관(35)을 생성하기 위하여, 기능화 기관(30)을 가열하여 침윤 단계(100) 동안 첨가된 반응물과 기능화 기관(30)의 그래프트 화학종을 따른 하나 이상의 작용기 사이의 반응을 용이하게 한다. 전형적으로, 선택적 가열 단계(800) 동안에, 반응물, 기본 다공성 기재 기관, 그래프트 화학종상에 존재하는 작용기, 및 오븐(36) 내 체제 시간을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 다수의 요인에 좌우되는 최대 약 120℃의 오븐 온도를 갖는 오븐(36)에 기능화 기관(30)이 처해진다. 전형적으로, 선택적인 가열 단계(800)에 사용되는 오븐 온도는 30℃ 이상(바람직하게, 40℃ 이상, 50℃ 이상, 또는 60℃ 이상)이다. 오븐 온도는 전형적으로 약 60℃ 내지 약 120℃의 범위이다. 전형적으로, 선택적인 가열 단계(800)에서 오븐 체제 시간은 약 60초 내지 약 1시간의 범위이다.

<115> 예시적인 방법(50)의 선택적인 가열 단계(800)와 같은, 본 발명의 선택적인 가열 단계에서 임의의 종래의 오븐이 사용될 수 있다. 적합한 오븐은 예시적인 방법(10)의 선택적인 건조 단계(600)에 사용되는 전술한 오븐을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 예시적인 방법(50)의 선택적인 가열 단계(800)에 사용되는 오븐은 순환 공기 오븐을 포함한다.

<116> 일단 추가 기능화 기관(35)이 오븐(36)을 빠져나오면, 기능화 기관(35)은 전술된 선택적인 세척/행균 단계(500) 및 선택적인 건조 단계(600)를 통과할 수 있다. 선택적인 건조 단계(600) 후에, 건조된 기능화 기관(35)을 물

형태로 물(37)로서 권취할 수 있다. 추가 기능화 기관(35)은 나중에 사용하기 위하여 물 형태로 보관되거나, 그대로 즉시 사용되거나, 하나 이상의 부가적인 공정 단계들(도시되지 않음)에서 추가로 처리될 수 있다. 적합한 부가적인 공정 단계는 코팅 조성물을 추가 기능화 기관(35)에 도포하는 코팅 단계 또는 반응 단계, 하나 이상의 부가적인 층이 일시적으로 또는 영구적으로 추가 기능화 기관(35)에 접합되는 라미네이션 단계, 추가 기능화 기관(35)이 하나 이상의 부가적인 구성요소와 조합되어 최종 제품(예를 들어, 필터 조립체)을 형성하는 조립 단계, 추가 기능화 기관(35) 또는 추가 기능화 기관(35)을 포함하는 최종 제품을 원하는 포장재(예를 들어, 폴리에틸렌 필름 또는 백(bag)) 내에 포장하는 포장 단계, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

## B. 공정 파라미터

본 발명의 기능화 기관의 제조 방법을 이하에 제공된 공정 파라미터를 포함하지만 이로 한정되지는 않는 하나 이상의 공정 파라미터에 의해 또한 설명할 수 있다.

### 1. 배치 공정 대 연속 공정

본 발명의 기능화 기관의 제조 방법은 도 1에 도시된 예시적인 방법(10)과 같은 연속 공정을 사용하거나, 대안적으로 전술한 공정 단계들 중 하나 이상이 서로 별개로 수행되는 배치 공정을 사용하여 실시될 수 있음에 유의하여야 한다. 바람직하게는, 기능화 기관의 제조 방법은 도 1에 도시된 예시적인 방법(10)과 같은 연속 공정을 사용하여 수행된다.

### 2. 라인 장력

예시적인 방법(10)과 같은 연속 공정을 사용하는 경우, 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)을 연속 공정을 통해 이동시키기 위해 하나 이상의 구동 롤(도시되지 않음)이 사용될 수 있다. 하나 이상의 구동 롤은 기본 다공성 기재 기관(12) 및 기능화 기관(30)을 주어진 장치를 통해 이동시키도록 충분한 장력을 기본 다공성 기재 기관(12) 및 기능화 기관(30)에 제공한다. 처리 동안에 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)의 수축 및/또는 인열을 방지하기 위하여 적용되는 장력의 양을 결정할 때 주의하여야 한다. 더 강한 캐리어 웹(예를 들어, 제거가능한 캐리어 층(22))가 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)을 이송하는 데 사용되면, 이때 기관 자체를 통해 장력 부하를 전달하지 않으면서 장력 부하를 조절하기가 더욱 쉽다.

본 발명의 예시적인 연속 그래프팅 공정에서, 하나 이상의 구동 롤은 주어진 장치를 통하여 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)을 이동시키기 위하여 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)의 30 cm (12 인치) 폭의 웹에서 전형적으로 22 내지 178 뉴턴(5 내지 40 lb)의 장력 범위에서 작동하고, 그 결과로 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)의 직선 센티미터당 0.7 내지 5.9 뉴턴의 장력이 얻어진다. 하나의 바람직한 실시 형태에서, 하나 이상의 구동 롤은 기본 다공성 기재 기관(12) 또는 기능화 기관(30)의 직선 센티미터 당 1.4 내지 3.0 뉴턴의 범위에서 작동한다.

### 3. 라인 속력

본 발명의 예시적인 연속 그래프팅 공정에서, 하나 이상의 구동 롤은 또한 주어진 장치를 통한 원하는 라인 속력을 제공한다. 바람직하게는, 기본 다공성 기재 기관(12) 및 기능화 기관(30)은 약 1.52 미터/분(mpm)(5 fpm) 이상의 라인 속력으로 주어진 장치를 통하여 이동한다. 하나의 바람직한 실시 형태에서, 기본 다공성 기재 기관(12) 및 기능화 기관(30)은 약 3.05 mpm(10 fpm) 내지 약 30.5 mpm(100 fpm)의 범위의 라인 속력으로 주어진 장치를 통하여 이동한다.

## C. 기능화 기관의 변화된 특성

개시된 기능화 기관의 제조 방법은 다양한 기능화 기관을 제조하는 데 사용될 수 있다. 기능화 기관은 (i) 에틸렌계 불포화 기, (ii) 에폭시 기 또는 개환형 에폭시 결합기, (iii) 아즈락톤 기 또는 개환형 아즈락톤 결합기, (iv) 아이소시아나토 기, 우레탄 결합기, 또는 우레아 결합기, (v) 이온성 기, (vi) 알킬렌 옥사이드 기, 또는 (i) 내지 (vi)의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 기능화 기관의 제조 방법은 다공성 기재 기관의 특성을 변화시킬 수 있다.

전술한 기능화 기관의 제조 방법들 중 어느 방법에 있어서, 전술한 기본 다공성 기재 기관들, 그래프팅 단량체들, 및 반응물들 중 어느 것도 주어진 기능화 기관을 형성하는 데 사용될 수 있다. 기본 다공성 기재 기관은 종종 다공성 섬유, 부직포 웹, 또는 미공성 막과 같은 다공성 막의 형태이다. 일부 실시 형태에서, 기본 다



공성 기재 기판은 열유도 상 분리(TIPS) 방법에 의해 형성된 소수성 미공성 막을 포함한다.

## <129> 1. 증가된 평균 기공 크기

<130> 일부 방법에서, 평균 기공 크기가 변화될 수 있다. 본 방법은 평균 초기 기공 크기를 갖는 다공성 기재 기판을 제공하는 단계; 다공성 기재 기판을 (a) 자유 라디칼 중합성 기 및 (b) 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 그래프팅 단량체를 포함하는 제1 용액으로 침윤시키는 단계; 다공성 기재 기판을 제어된 양의 전자빔 방사에 노출시켜, 다공성 기재 기판의 간극 표면 및 외측 표면에 하나 이상의 그래프팅 단량체를 그래프트하는 단계; 및 그래프트된 다공성 기재 기판을 30℃ 이상(바람직하게, 60℃ 이상)에서 열 사이클에 노출시키는 단계를 포함하며, 본 방법에 의해서 평균 최종 기공 크기를 갖는 기능화 기판이 얻어지며, 기능화 기판의 평균 최종 기공 크기는 다공성 기재 기판의 평균 초기 기공 크기보다 더 크다. 이러한 실시 형태에서, 다공성 기재 기판은 종종 미공성 막이다. 예를 들어, 미공성 막은 TIPS 막과 같은 소수성 미공성 막일 수 있다.

<131> 전술한 기공 크기를 증가시키는 방법들 중 일부에서, (그래프팅 단계 전의) 미공성 기재 기판의 평균 초기 기공 크기는 전형적으로 약 0.6 내지 약 0.9 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 범위인 반면에, 그래프트된 미공성 기재 기판의 평균 최종 기공 크기는 전형적으로 약 0.7 내지 약 1.2 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 범위이다. 그러한 평균 기공 크기의 증가는 미공성 막이 소수성 미공성막, 특히, 열유도 상 분리(TIPS) 방법에 의해 형성된 소수성 미공성 막을 포함하는 경우에 특히 현저하다. 예를 들어, 미공성막은 TIPS 방법을 사용하여 제조된 PVDF를 포함할 수 있다.

<132> 예를 들어, 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 그래프팅 단량체가 사용되는 경우에, 평균 기공 크기가 증가될 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 이들 기 2개가 모두 다공성 기재 기판에 그래프팅되면 기판의 표면에 응력을 야기할 수 있어서 그 결과로 기공 크기가 증가된다. 그래프팅 단량체는 종종 친수성 기를 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 그래프팅 단량체는 폴리알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트일 수 있다.

<133> 또 다른 실시예에서, 평균 기공 크기는 다수의 친핵성 기를 갖는 친핵성 화합물과 하나 초과 그래프트 화학종의 작용기를 반응시켜 그래프트 화학종의 가교결합을 야기함으로써 또한 증가될 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 그래프트 화학종의 가교결합은 기판의 표면에 응력을 야기할 수 있어서 그 결과로 기공 크기가 증가된다. 친핵성 화합물은 종종 친수성기를 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜 다이아민 또는 폴리알킬렌 글리콜 트리아민이 친핵성 화합물로서 사용될 수 있다.

<134> 또 다른 실시예에서, 평균 기공 크기는 또한 상이한 유형의 그래프팅 단량체들의 조합을 사용하여 증가될 수 있다. 제1 그래프팅 단량체는 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 포함할 수 있으며, 제2 그래프팅 단량체는 에폭시기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기 또는 이들의 조합인 작용기를 포함할 수 있다. 그리고 나서, 제2 그래프팅 단량체는 다수의 친핵성 기를 갖는 친핵성 화합물과 반응될 수 있다. 친핵성 화합물은 하나 초과 그래프트 화학종의 에폭시기, 아즈락톤 기, 아이소시아나토 기, 또는 이들의 조합과 반응하여 그 결과로 다수의 그래프트 화학종들의 가교결합을 야기할 수 있다. 제1 및 제2 그래프팅 단량체는 동일한 침윤 용액에 포함되어 동시에 그래프트될 수 있거나, 별도의 침윤 용액에 포함되어 순차적인 방식으로 그래프트될 수 있다. 단량체의 그래프팅 순서는 전형적으로 중요하지 않다. 그래프팅 단량체들 중 적어도 하나 또는 친핵성 화합물이 종종 친수성 기를 제공하도록 선택된다.

## <135> 2. 친수성/소수성 특성

<136> 다른 실시 형태에서, 기능화 기판의 제조 방법은 다공성 기재 기판의 소수성 성질을 변화시킨다. 예를 들어, 그래프트 화학종은 친수성 기를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 친수성 기가 없는 그래프트 화학종은 친수성 기를 포함하는 친핵성 화합물과 반응할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 제1 그래프트 화학종은 친수성 기를 포함할 수 있고 친수성 기가 없는 제2 그래프트 화학종은 친수성 기를 포함하는 친핵성 화합물과 반응할 수 있다.

<137> 기능화 기판의 일부 제조 방법에 있어서, 그래프팅 단량체는 2개의 자유 라디칼 중합성 기뿐만 아니라 친수성 기를 포함한다. 예를 들어, 알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트가 그래프팅 단량체로서 사용되어 소수성 다공성 기재 기판에 친수성 특성을 부여할 수 있다. 이러한 그래프팅 단량체는 2개의 (메트)아크릴 기 및 친수성 폴리알킬렌 글리콜(즉, 폴리알킬렌 옥사이드) 기를 갖는다. 이러한 동일한 그래프팅 단량체는 TIPS 막과 같은 미공성 막의 평균 기공 크기를 증가시키는 데 사용될 수 있다.

<138> 기능화 기판이 에폭시기, 아즈락톤 기, 또는 아이소시아나토 기를 포함하는 그래프트 화학종을 갖는 경우에, 이들 작용기가 다수의 친핵성 기를 갖는 친핵성 화합물과 반응하도록 기능화 기판을 추가로 처리하여 소수성 다



공성 기재 기관에 친수성 특성을 부여할 수 있다. 임의의 미반응 친핵성 기는 친수성 기능화 기관에 기여하는 경향이 있을 것이다. 일부 예시적인 친핵성 화합물은 친핵성 기에 더하여 폴리알킬렌 옥사이드 기와 같은 친수성 기를 포함한다. 예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜 다이아민 및 폴리알킬렌 글리콜 트리아민과 같은 친핵성 기는 다수의 아미노 기를 포함할 수 있다.

<139> 본 발명은 소수성 다공성 기재 기관(예를 들어, 소수성 미공성 막)의 이점들 중 많은 것을 갖지만 기능화 기관의 표면에 영구적인 친수성을 갖는 기능화 기관의 형성을 가능하게 한다. 본 발명은 습전성(hygroexpansive) 문제; 가습 문제가 없는 취성; 기계적 강도 취약; 및 열등한 내용매성, 내부식성 및/또는 내산성을 포함하지만 이로 한정되지 않는 친수성 중합체로부터 형성된 다공성 기재 기관과 관련된 공지의 문제들 중 많은 것을 제거한다.

<140> 본 발명은 또한 주어진 기능화 기관을 형성하는 데 사용되는 재료 및 단계에 따라 다양한 정도의 친수성을 갖는 기능화 기관의 형성을 가능하게 한다. 예를 들어, 소수성 다공성 막이 친수성으로 만들어질 수 있으며, 그리고 나서, 후속적으로 에폭시 기를 친수성 다공성 막 상으로 그래프트하도록 처리될 수 있다. 소수성 기(예를 들어, 에폭시 기)가 상부에 그래프트되었을지라도, 얻어진 친수성 다공성 막은 친수성으로 유지된다. 얻어진 친수성 다공성 막은 친수성으로 유지되며, 에폭시 기가 상부에 존재하는 것으로 인해 한층 더 반응성으로 된다.

<141> 본 발명이 위에서 설명되었으므로, 본 발명의 범주에 제한을 가하는 어떠한 방식으로든 해석되어서는 안되는 실시예에 의해 이하에서 추가로 예시된다. 대조적으로, 본 명세서의 설명을 읽은 후에 본 발명의 사상 및/또는 첨부된 청구의 범위의 범주로부터 벗어남이 없이 당업자에게 제안될 수 있는 다양한 다른 실시 형태, 변형 및 이의 동등물을 사용할 수 있음을 명백하게 이해하여야 한다.

## 실시예

<142> 달리 언급되지 않는다면, 모든 용매 및 반응시약은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.)으로부터 획득되었거나 획득될 수 있다.

<143> "TIPS "A" 필름"은 대략 0.051 밀리미터(0.002 인치)의 두께, 공기 50 세제곱 센티미터당 대략 7초의 걸리(Gurley) 공기 유동값, 및 대략 0.7 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 평균 기공 크기를 갖는 미공성 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 필름을 말한다. 이 필름을 하기 명세 사항을 가지고 W02005035641호에 기재된 바와 같이 제조하였다. PVDF 중합체 펠렛(pellet)(SOLEF 1012, 솔베이 솔렉시스 컴퍼니(Solvay Solexis Co., 미국 뉴저지주 토로페어 소재))를 5.8 kg/hr로 40 mm 등방향 회전 2축 압출기(co-rotating twin-screw extruder)의 호퍼로 도입하였다. 분말 형태의 핵제(nucleating agent)인 피그먼트 블루(Pigment Blue) 60 (PB60, 크로모프탈 블루(Chromophtal Blue) A3R, 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals, 스위스 바젤 소재))를 희석제인 글리세릴 트라이아세테이트(트라이아세틴(TRIACETIN), 이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co., 미국 테네시주 킹스포트 소재))와 예비 혼합하여, 핵제의 최종 농도가 0.25 중량%가 되게 하였다. 이러한 블렌드를 8-구역 40 mm 2축 압출기의 네번째 구역에 위치된 주입 포트에 공급하였고, PVDF와 용융 혼합하여 균질한 용액을 형성하였는데, 균질한 용액에서 전체 블렌드 비는 42.0/57.75/0.25, PVDF/트라이아세틴/PB 60이었다. 2축 압출기를 150 RPM 및 215°C (구역 1) 내지 188°C(구역 8)의 감소하는 온도 프로파일에서 작동시켰다. 용융물을 이중-크롬도금 코트-행어 슬롯 필름 다이(double-chromed coat-hanger slot film die)를 통해 펌핑하였고, 52°C로 유지된 패턴화된 크롬 롤 상으로 주조하여 4.1 미터/분으로 주조 필름을 형성하였다. 필름을 트라이아세틴이 제거되는 7-탱크 물 세척조로 연속적으로 공급하였다. 그리고 나서, 필름을 60°C 내지 82°C의 증가하는 온도 프로파일 및 대략 1.7:1의 신장비로 유지되는 5-롤 기계-방향 신장 장치로 연속적으로 공급하였다. 그리고 나서, 길이 신장된 필름을 99°C 내지 132°C의 증가하는 온도 프로파일 및 대략 2.2:1의 신장비로 유지되는 8-구역 횡방향 신장 장치로 연속적으로 공급하였다. 필름을 최종 폭으로 절단하고 코어 상으로 감았다. 필름은 두께가 약 50 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )였고, 약 7초/50 cm<sup>2</sup> 공기의 걸리 공기 유동값을 가졌고, 약 0.7 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 평균 기공 크기를 가졌다.

<144> TIPS "B" 필름"은 대략 0.15 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 평균 기공 크기를 갖는 미공성 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 필름을 말한다. TIPS A 필름을 제조하는 데 사용된 것과 유사한 방법을 사용하여 TIPS "B" 필름을 제조하였다.

<145> "TIPS "C" 필름"은 대략 0.6 마이크로미터의 평균 기공 크기를 갖는 미공성 폴리(프로필렌) 필름을 말한다. TIPS "C" 필름을 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 각각 양도된 미국 특허 제 4,726,989호 및 제5,120,594호의 방법에 따라 제조하였다.

<146> "TIPS "D" 필름"은 대략 0.6 마이크로미터의 평균 기공 크기를 갖는 미공성 폴리(에틸렌) 필름을 말한다. TIPS

"D" 필름을 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니에 각각 양도된 미국 특허 제4,726,989호 및 제 5,120,594호의 방법에 따라 제조하였다.

- <147> "EVOH 필름"은 미국 특허 제5,962,544호에 따라 제조된 68 몰 퍼센트 비닐 알코올 및 32 몰 퍼센트 에틸렌의 미 공성 폴리(비닐 알코올-코-에틸렌) 필름을 말한다.
- <148> "MEK"는 메틸 에틸 케톤을 말한다.
- <149> "GMA"는 글리시딜 메타크릴레이트를 말한다.
- <150> "PVDF"는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)를 말한다.
- <151> "제파민(JEFFAMINE) XTJ-504"는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌츠맨 코퍼레이션(Huntsman Corp.)으로부터 입수 가능한 폴리에테르 다이아민인 제파민(JEFFAMINE) XTJ-504를 말한다.
- <152> "제파민 T-5000"은 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌츠맨 코퍼레이션으로부터 입수가능한 폴리에테르 트리아민인 제파민 T-5000을 말한다.
- <153> "DETA"는 다이에틸렌트리아민을 말한다.
- <154> "SR344"는 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사르토머 컴퍼니 인크.로부터 입수한 약 400 g/몰의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트를 말한다.
- <155> "SR603"은 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사르토머 컴퍼니 인크.로부터 입수한 약 400 g/몰의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트를 말한다.
- <156> "CD553"은 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사르토머 컴퍼니 인크.로부터 입수한 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트를 말한다.
- <157> "APTAC"는 3-아크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드를 말한다.
- <158> "AMPS"는 소듐 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포네이트를 말한다.
- <159> "AETAC"는 [2-(아크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄 클로라이드를 말한다.
- <160> "듀라포어 "A" 필름"은 미국 매사추세츠주 빌러리카 소재의 밀리포어 코퍼레이션으로부터 상표명 듀라포어 HVLP 14250으로 입수가능한 친수성 필름을 말한다.
- <161> "듀라포어 "B" 필름"은 미국 매사추세츠주 빌러리카 소재의 밀리포어 코퍼레이션으로부터 상표명 듀라포어 HVHP 14250으로 입수가능한 소수성 필름을 말한다.
- <162> "PEG"는 폴리에틸렌 글리콜을 말한다.
- <163> "PES "A" 필름"은 미국 매사추세츠주 빌러리카 소재의 밀리포어 코퍼레이션으로부터 입수가능한 밀리포어 익스프레스 멤브레인 GPWP1 폴리에테르설포닉 막을 말한다.
- <164> "PES "B" 필름"은 미국 뉴욕주 이스트 힐즈 소재의 팔 코퍼레이션으로부터 입수가능한 수포 200 폴리에테르설포닉 막을 말한다.
- <165> "나일라플로 필름"은 미국 뉴욕주 이스트 힐즈 소재의 팔 코퍼레이션으로부터 입수가능한, 0.45 마이크로미터의 기공 크기 등급을 갖는 친수성 나일론 막을 말한다.
- <166> 전자빔 처리
- <167> 미국 매사추세츠주 윌밍턴 소재의 에너지 사이언시스, 인크.로부터 입수한 모델 CB-300 전자빔 시스템을 사용하여 전자빔 조사를 실행하였다. 필름 샘플을 조사를 위해 2개의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름 시트들 사이에 배치하였다. 달리 특정하지 않는다면 하기의 절차를 사용하였다. 필름의 샘플을 3-밀 두께의 PET의 넓은 면적 크기의 2개의 단편(piece)들 사이에 배치하고 일 단부에서 함께 테이핑하였다. 그리고 나서, 이 샌드위치를 개방하고 샘플 필름을 단량체 용액으로 습윤시키고 샌드위치를 다시 폐쇄시켰다. 샌드위치의 표면에 걸쳐 고무 롤러를 부드럽게 인가함으로써, 포집된 공기 기포를 제거하고 과량의 액체를 짜내었다. 샌드위치를 이동하는 PET 웹에 테이핑하고, 6.1 미터/분(mpm)(20 fpm)의 속력으로 그리고 목표 선량을 전달하도록 충분한 빔 전류가 캐소드에 인가되는 상태의 300 keV 전압에서 전자빔 처리기를 통해 이송시켰다. 국립 표준 연구소(RISO, 덴마크 소재)에 근거하여 교정된 박막 선량계(thin film dosimeter)를 사용하여 빔을 교정하였다. 일부

경우에, 총 선량율을 낮추고 빔 아래에 있는 동안의 체류 시간을 증가시키기 위하여, 선량을 빔을 통한 다중 패스(pass)에 의해 분할하여, 웹 방향으로 연장된 캐소드를 사용한 전자빔(즉, 브로드빔 등)의 보다 큰 특징인 더 긴 노출 시간을 시뮬레이션하였다.

<168> 샘플이 빔을 통과한 후, 샌드위치를 웹로부터 분리하였고, 개방 전에 1분 이상 동안 그대로 두었고, 샘플을 꺼내어 물 트레이에 침지시켰다. 트레이 안의 물을 3회 교환하였다. 그리고 나서, 샘플을 종이 타월로 닦고 공기 건조되게 하였다. 물로 쉽게 제거되지 않는 잔류 단량체를 MEK, 알코올 또는 실시예에 특정된 것과 같은 다른 적합한 용매로 세척하여 추출하였다.

<169> 물 유동 시험

<170> 대략 47 밀리미터(mm)(1.85 인치)의 직경을 갖는 시험 필름 디스크를 모델 4238 팔 젤만 자성 필터 홀더(미국 뉴욕주 이스트 힐즈 소재의 팔 코포레이션으로부터 입수가가능)에 배치함으로써 물 유동을 측정하였다. 그리고 나서, 필터 홀더를 진공 펌프에 부착된 필터 플라스크 상에 배치하였다. 진공 게이지를 사용하여 진공을 모니터링하였다. 대략 150 밀리리터(ml)의 물을 필터 홀더에 배치하고 나서 진공을 인가하였다. 대략 50 ml의 물을 필름을 통과시킨 후(이때 진공 게이지는 대략 533 mm 수은(대략 21 인치 수은)을 지시하였다), 스톱워치를 사용하여 시간측정을 개시하였다. 나머지 물 모두가 필름을 통과했을 때, 시간측정을 정지하였다. 물 유동은 0.83 mm 수은의 진공 하에 100 ml의 물이 막을 통과하는 데 경과된, 초로 측정된 시간이었다.

<171> 평균 기공 직경

<172> 습윤 액체가 자발적으로 샘플 막의 기공을 채우도록 한 다음, 비-반응성 가스를 사용하여 막의 기공으로부터 액체를 배제시켜 평균 기공 직경을 측정하였다. 미국 뉴욕주 이타카 소재의 포러스 머티리얼즈 인크.(Porous Materials Inc.(PMI))로부터의, 공급 소프트웨어인 캡윈(Capwin) 버전 6.71.54를 갖는 오토메이티드 캐필러리 플로우 포로미터(Automated Capillary Flow Porometer), 모델 번호 APP-1200-AEX를 사용하여 가스 압력 및 유량을 정밀하게 측정하였다. 쓰리엠으로부터 입수가가능한, 플루오르인ert(Fluorinert) FC-43을 습윤 유체로서 사용하였고, 689.5 킬로뉴턴/㎡ (kN/㎡)(100 psi)의 최대 압력 설정치에 의한 배제(displacement)를 위해 압축 질소 가스를 사용하였다. 습윤/건조(wet up/dry down) 소프트웨어 구성에서 시험을 진행하였다.

<173> 예비 실시예 1: PVDF 부직포 필름의 제조

<174> 문헌[Van A. Went, "Superfine Thermoplastic Fibers," Industrial Engineering Chemistry, vol. 48, pp. 1342-1346 (August, 1956)] 및 문헌[Van A. Went et al., "Manufacture of Super Fine Organic Fibers", Report No. 4364 of the Naval Research Laboratories, published May 25, 1954.]에 기재된 것과 유사한 방법 및 장비를 사용하여 멜트-블로운 PVDF 미세섬유 부직포 웹를 제조하였다.

<175> PVDF 중합체 펠렛(SOLEF 1012, 미국 뉴저지주 토로페어 소재의 솔베이 슬렉시스 컴퍼니)을 사용하여, 234℃의 용융 온도 및 0.35 g/구멍/분의 질량 유량을 이용하여 멜트블로운 웹를 제조하였다. 0℃에서, 분당 다이 페이스(die face) 미터당 101.3 kN/㎡ (1 기압)에서의 4.5 세제곱 미터의 공기와 동등한 속도로 전달되고 360℃로 가열된 고온 공기를 사용하여 섬유를 가늘게 하였다. 천공된 드럼 수집기를 이용하여 다이 페이스로부터 15 센티미터(cm)에서 섬유를 수집하여 웹를 생성하였다. 생성된 샘플은 12.3 마이크로미터(μm)의 유효 섬유 직경을 가졌다. 웹는 제곱 미터당 약 50 그램(gsm)의 평량 및 약 0.13 cm의 두께를 가졌다. 유효 섬유 직경은 문헌[Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952.]에 기재된 방법에 따라 계산되었다.

<176> 예비 실시예 2: EVOH 부직포 필름의 제조

<177> 예비 실시예 1에 기재된 방법 및 장비를 사용하여 멜트-블로운 EVOH 미세섬유 부직포 웹를 제조하였다. EVOH 중합체 펠렛(포발(Poval) C109B, 미국 뉴욕주 렉싱턴 에비뉴 600 소재의 쿠라레이 아메리카 인크.(Kuraray America Inc.))을 사용하여, 240℃의 용융 온도 및 0.35 g/구멍/분의 질량 유량을 이용하여 멜트블로운 웹를 생성하였다. 0℃에서, 분당 다이 페이스 미터당 101.3 kN/㎡ (1 기압)에서의 4.5 세제곱 미터의 공기와 동등한 속도로 전달되고 285℃로 가열된 고온 공기를 사용하여 섬유를 가늘게 하였다. 천공된 드럼 수집기를 이용하여 다이 페이스로부터 17 cm에서 섬유를 수집하여 웹를 생성하였다. 생성된 샘플은 35 μm의 유효 섬유 직경을 가졌다. 웹는 약 150 gsm의 평량 및 약 0.21 cm의 두께를 가졌다. 그리고 나서, 웹를 롤들 사이의 닙(nip) 압력이 직선 센티미터당 18 킬로그램-힘인 상태로 1.5 mpm으로 운전되는 2개의 25 cm 직경의 매끄러운 크롬강 롤(70℃)들 사이에서 캘린더링하였다. 얻어진 웹의 두께는 0.05 cm였다.

<178> 비교예 1

<179> TIPS "A" 필름의 샘플을 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음, 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 그리고 나서, 바이알을 1시간 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 행구어진 필름 샘플을 실온에서 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플에 두었을 때, 물방울이 필름에 흡수되지 않는 것으로 관찰되었다.

<180> 실시예 1-3

<181> 3개의 TIPS "A" 필름 샘플 각각을 칭량한 다음, 메탄올 중 20 중량 퍼센트의 GMA 용액으로 포화시키고, 각각을 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 각각의 샘플을 다시 칭량하였다. 실시예 1-3의 필름들은 각각 18.6%, 19.0% 및 20.5% 만큼 중량이 증가된 것으로 나타났다. 이들 샘플 중 어느 것도 물 흡수성이지 않았다. 그리고 나서, 3개의 필름 각각을 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 각각의 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 3개의 바이알을 1시간 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 그리고 나서, 행구어진 필름 샘플을 실온에서 건조되게 하였고 다시 칭량하였다. 실시예 1-3의 필름 샘플은 약 12%만큼 중량이 증가된 것으로 나타났다. 처리 후에 각각의 필름 샘플은 청색으로부터 회색으로 변화되었다. 물방울을 각각의 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 실시예 4

<182> TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 앞서 설명한 바와 같이 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 다시 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출한 다음 물로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 일부를 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 바이알을 45분 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 그리고 나서, 행구어진 필름 샘플을 실온에서 건조되게 하였다. 필름 샘플의 평균 기공 크기를 전술한 바와 같이 평가하였고, 출발 TIPS "A" 필름의 평균 기공 크기보다 더 큰 것으로 나타났다.

<183> 실시예 5

<184> TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 앞서 설명한 바와 같이 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 이러한 샘플 일부를 전술한 바와 같이 평가하였고, 평균 기공 크기는 대략 0.9 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )에 집중되는 것으로 나타났다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출한 다음 물로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 일부를 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 포화된 필름이 담긴 바이알을 45분 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 제파민-처리된 부분의 평균 기공 크기는 1.1 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )이었고, 전술한 바와 같이 샘플의 물 유동을 이어서 측정하였고 16.1 초인 것으로 나타났다.

<185> 실시예 6

<186> TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR603 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 이는 필름을 친수성으로 만들었다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 샘플은 친수성으로 유지되었고, 그리고 나서 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 바이알을 45분 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 필름 샘플의 평균 기공 크기를 전술한 바와 같이 평가하였고, 출발 TIPS "A" 필름의 평균 기공 크기보다 더 큰 것으로 나타났다. 이러한 필름의 일부는 필름의 표면 상에 놓인 물방울을 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수하는 것으로 나타났다.

<187> 실시예 7

<188> TIPS "A" 필름 샘플을 20 중량 퍼센트의 SR603 및 GMA를 각각 포함하는 메탄올 용액으로 포화시켰다. 그리고



나서, 필름을 40 킬로그레이(kGy) 전자 빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 일부를 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 바이알을 45분 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 필름 샘플의 평균 기공 크기를 전술한 바와 같이 평가하였고, 출발 TIPS "A" 필름의 평균 기공 크기보다 더 큰 것으로 나타났다. 이러한 필름은 필름의 표면 상에 놓인 물방울을 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수하는 것으로 나타났다.

<189> 실시예 8

<190> TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 행군 다음에 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 일부를 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 바이알을 45분 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 필름 샘플의 평균 기공 크기를 전술한 바와 같이 평가하였고, 대략 0.8 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )에서 집중되는 것으로 나타났다.

<191> 비교예 2-4

<192> TIPS "A" 필름 샘플 세트의 평균 기공 크기를 전술한 바와 같이 측정하였다. 한 세트의 샘플(비교예 2)을 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였고, 한 세트의 샘플(비교예 3)을 100 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였고, 한 세트의 샘플(비교예 4)을 메탄올로 포화시키고 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 조사된 샘플의 평균 기공 크기를 측정하였고 이들 샘플이 조사되기 전의 이들의 평균 기공 크기와 본질적으로 동일한 것으로 나타났다.

<193> 비교예 5

<194> TIPS "A" 필름 샘플의 평균 기공 크기를 전술한 바와 같이 측정하였다. 그리고 나서, 샘플을 오븐에서 120℃로 가열하였다. 샘플이 실온으로 냉각되게 한 후, 그 다음에 샘플의 평균 기공 크기를 측정하였고, 샘플이 가열되기 전의 그의 평균 기공 크기와 본질적으로 동일한 것으로 나타났다.

<195> 실시예 9-11

<196> 3개의 TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시켰다. 그리고 나서, 샘플들 중 하나를 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였고(실시예 9), 샘플들 중 하나를 40 킬로그레이(kGy) 선량으로 조사하였고(실시예 10), 샘플들 중 하나를 60 킬로그레이(kGy) 선량으로 조사하였다(실시예 11). 그리고 나서, 각각의 샘플을 물로 3회 행구고, 각각을 1시간 동안 70℃로 가열된 물에 두었다. 각각의 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 조사된 샘플의 평균 기공 크기를 측정하였고, 조사되지 않은 TIPS "A" 필름의 평균 기공 크기보다 더 큰 것으로 나타났다.

<197> 실시예 12-14

<198> 3개의 TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 25 중량 퍼센트 SR603 용액으로 포화시켰다. 그리고 나서, 샘플들 중 하나를 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였고(실시예 12), 샘플들 중 하나를 40 킬로그레이(kGy) 선량으로 조사하였고(실시예 13), 샘플들 중 하나를 60 킬로그레이(kGy) 선량으로 조사하였다(실시예 14). 그리고 나서, 각각의 샘플을 물로 3회 행군 다음 각각을 1시간 동안 70℃로 가열된 물에 두었다. 각각의 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 조사된 샘플의 평균 기공 크기를 측정하였고, 조사되지 않은 TIPS "A" 필름의 평균 기공 크기보다 더 큰 것으로 나타났다.

<199> 실시예 15

<200> 듀라포어 "A" 필름 및 듀라포어 "B" 필름 각각의 샘플의 평균 기공 크기 및 물 유동을 측정하였다. 듀라포어 "B" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름을 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 바이알을 1시간 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 그리고 나서, 행구어진 필름 샘플들을 실온에서 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 샘플의 평균 기공 크기 및 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고, 두 가지 값 모두는 듀라포어 "A" 필름의 값들과 본질적으로 동일한



것으로 나타났다.

<201> 실시예 16

<202> 듀라포어 "A" 필름 및 듀라포어 "B" 필름 각각의 샘플의 평균 기공 크기 및 물 유동을 측정하였다. 듀라포어 "B" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 물로 3회 행구고, 1시간 동안 70℃로 가열된 물에 두었다. 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다. 이러한 샘플의 평균 기공 크기 및 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고, 두 가지 값 모두는 듀라포어 "A" 필름의 값들과 본질적으로 동일한 것으로 나타났다.

<203> 실시예 17-22

<204> 실시예 17-22에서, TIPS "A" 필름 샘플을 SR344 또는 SR603으로 포화시킨 다음에, 표 3에 나타난 바와 같이 전자빔으로 조사하였다. 표 3에서, 전자빔 방사 선량은 동일한 샘플이 표에 주어진 선량으로 순차적으로 조사되었음(즉, 1회 초과로 조사되었음)을 나타내기 위하여 "+"로 분리된 정수들로 주어진다. 샘플을 조사한 후, 샘플의 제1 단편의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였다. 샘플의 제2 단편을 1시간 동안 60℃의 오븐 내에서 가열한 다음 샘플을 실온으로 냉각되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 제2 단편의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였다. 데이터가 표 3에 주어져 있다. 표 3에서, "단량체"라는 용어는 필름 샘플을 포화시키는 데 사용된 PEG 다이아크릴레이트(SR344) 또는 PEG 다이메타크릴레이트 (SR603)를 말하고, "선량"이라는 용어는 kGy 단위의 전자빔 방사 선량을 말하며, "유동 1"이라는 용어는 샘플의 제1 단편의 물 유동 시간(초 단위)을 말하며, "유동 2"라는 용어는 샘플의 제2 단편(즉, 1시간 동안 60℃에서 가열된 단편)의 물 유동 시간(초 단위)을 말한다.

표 3

실시예 17-22의 데이터

실시예	단량체	선량 (kGy)	유동 1 (초)	유동 2 (초)
17	20% SR603	60	28.8	32.0
18	20% SR603	20 + 40	22.4	19.5
19	20% SR603	40	26.3	18.4
20	20% SR603	20 + 20 + 20	21.6	18.5
21	20% SR603	20 + 20	24.8	20.7
22	20% SR344	20 + 20 + 20	28.6	23.0

<205>

<206> 실시예 23-26

<207> 실시예 23, 25 및 26에서, TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시켰다. 실시예 24에서, TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 SR603 용액으로 포화시켰다. 샘플들 각각을 표 4에 나타난 바와 같이 20 kGy 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 각각의 샘플을 메탄올로 세척하고 건조되게 하였다. 그리고 나서, 실시예 24 및 26의 필름을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 CD553 용액으로 포화시켰다. 그리고 나서, 실시예 25의 필름을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 CD553 용액으로 포화시켰다. 그리고 나서, 실시예 23의 필름을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 SR603 용액으로 포화시켰다. 그리고 나서, 실시예 24-26의 필름을 표 4에 나타난 바와 같이 20 kGy 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 실시예 23의 필름을 표 4에 나타난 바와 같이 40 kGy 전자빔 선량으로 조사하였다. 표 4에서, 실시예 23-26 각각에서 사용된 두 가지 단량체의 명칭을 "/"로 분리하였다. 표 4에서, 각각의 조사 단계에 대하여 열거된 전자빔 선량은 "-"로 분리하였다. 그리고 나서, 각각의 샘플을 메탄올로 세척하고 건조되게 하였다. 샘플을 조사한 후, 샘플의 제1 단편의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였다. 샘플의 제2 단편을 1시간 동안 60℃의 오븐 내에서 가열한 다음 샘플을 실온으로 냉각되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 제2 단편의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였다. 데이터가 표 4에 주어져 있다. 표 4에서, "단량체"라는 용어는 필름 샘플을 포화시키는 데 사용된 PEG 400 다이아크릴레이트(SR344) 또는 PEG 400 다이메타크릴레이트 (SR603)를 말하고, "선량"이라는 용어는 kGy 단위의 전자빔 방사 선량을 말하며, "유동 1"이라는 용어는 샘플의 제1 단편의 물 유동 시간(초 단위)을 말하며, "유동 2"라는 용어는 샘플의 제2 단편(즉, 1시간 동안 60℃에서 가열된 단편)의 물 유동 시간(초 단위)을 말한다.

다.

#### 표 4

실시예 23-26의 데이터

실시예	단량제	선량 kGy	유동 1 (초)	유동 2 (초)
23	10% SR344/20% SR603	20 - 40	19.0	32.0
24	20% SR603/20% CD553	20 - 20	29.5	21.4
25	10% SR344/10% CD553	20 - 20	28.4	23.5
26	10% SR344/20% CD553	20 - 20	28.6	21.2

#### 실시예 27

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 다시 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출한 다음 물로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 일부를 20% 요소 수용액으로 포화시키고, 45분 동안 60℃의 온도의 오븐 내에서 가열하였다. 필름 샘플을 꺼내고 물로 2회 행구었으며 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고 15.9초인 것으로 나타났다.

#### 실시예 28

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시킨 다음, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 물 비흡수성 필름 샘플을 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 필름이 담긴 바이알을 1시간 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 그리고 나서, 행구어진 필름 샘플을 실온에서 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 샘플의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고 15.5초인 것으로 나타났다.

#### 실시예 29

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름을 DETA로 포화시킨 다음에 필름을 1시간 동안 60℃의 온도의 오븐 내에 두었다. 샘플을 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구었다. 그리고 나서, 행구어진 필름 샘플들을 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고 16.0초인 것으로 나타났다.

#### 비교예 6

TIPS "B" 필름 샘플의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고, 6분 초과인 것으로 나타났다.

#### 실시예 30

TIPS "B" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 메탄올로 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 샘플의 제1 부분의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고 대략 5분인 것으로 나타났다. 샘플의 제2 부분을 1시간 동안 60℃의 오븐 내에서 가열한 다음 샘플을 실온으로 냉각되게 하였다. 샘플의 제2부분의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고 대략 3.5분인 것으로 나타났다.

#### 실시예 31

실온에서 건조되게 한 실시예 30의 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 일부를 제파민 XTJ-504로 포화시킨 다음에, 필름을 질락 백(ZIPLLOC bag)에 두었고, 이를 밀봉하여 1시간 동안 60℃의 온도의 수조에 두었다. 샘플이 담긴 백을 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 메탄올로 2회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 물 유동을 전술한 바와

같이 측정하였고 대략 2.5분인 것으로 나타났다.

<221> 실시예 32

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 물로 3회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 20 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출한 다음 물로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 단편을 물 중 16.7 중량 퍼센트 DETA 및 16.7 제파민 XTJ-504 혼합물로 포화시키고, 필름을 15분 동안 90℃의 온도의 오븐에서 가열하였다. 필름을 물로 2회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 필름 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다.

<223> 실시예 33

듀라포어 "B" 필름 샘플을 본질적으로 실시예 32에서 기재된 바와 같이 처리하였다. 필름 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다.

<225> 실시예 34

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 샘플의 단편을 물 중 16.7 중량 퍼센트 DETA 및 16.7 제파민 XTJ-504 혼합물로 포화시킨 다음에, 필름을 15분 동안 90℃의 온도의 오븐에 두었다. 샘플을 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 이를 물로 2회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 필름 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다.

<227> 비교예 7

TIPS "A" 필름 샘플을 DETA로 포화시켰다. 그리고 나서, 필름을 15분 동안 65℃의 온도의 오븐에서 가열하였다. 필름 샘플을 물로 2회 행구었다. 행구어진 필름 샘플을 실온에서 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플에 두었을 때, 물방울이 필름에 흡수되지 않는 것으로 관찰되었다.

<229> 실시예 35

친수성 EVOH 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 APTAC 용액으로 포화시킨 다음에, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 물로 3회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 필름 샘플은 여전히 친수성인 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈(Ponceau) S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이었다.

<231> 비교예 8

EVOH 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이 아니었다.

<233> 실시예 36

습윤하는 데 약 8초가 걸리는 PES "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음에, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 행군 다음에 실온에서 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플(광택면을 아래로 함 - 이 필름은 피층(skin layer) 형태의 측면성(sidedness)을 가짐) 상에 놓았을 때, 물방울이 더욱 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 필름 샘플에 흡수되는 것으로 관찰되었다.

<235> 실시예 37

PES "B" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 APTAC 용액으로 포화시킨 다음에, 40 킬로그레이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 물로 3회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 필름 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 밝은 적색이었다. 필름

샘플이 한 쪽에 피층을 갖는 경우, 피층은 이러한 시험에 대해 홀더에서 아래쪽으로 놓여진다.

비교예 9

PES "B" 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이 아니었다.

실시예 38

나일라폴로 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 APTAC 용액으로 포화시킨 다음에, 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 물로 3회 행구고 실온에서 건조되게 하였다. 필름 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이었다.

비교예 10

나일라폴로 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 밝은 분홍색이었다.

실시예 39

TIPS "C" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 10 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 메탄올로 행군 다음에, 실온에서 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다.

실시예 40

필름을 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하는 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 39에 기재된 바와 같이 TIPS "C" 필름 샘플을 처리하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다.

실시예 41

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 SR603 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 메탄올로 행군 다음에, 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 이 필름을 수성 메탄올 중 20 중량 퍼센트 AMPS 용액으로 포화시킨 다음, 30 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 행구고 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 메틸렌 블루(Methylene Blue) 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 청색이었다.

실시예 42

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 SR603 용액으로 포화시킨 다음, 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 메탄올로 행군 다음에, 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 이 필름을 수성 메탄올 중 20 중량 퍼센트 APTAC 용액으로 포화시킨 다음, 30 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 행구고 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료(적색 염료)의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이었다.

실시예 43

APTAC 대신에 AETAC를 사용하는 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 42에 기재된 바와 같이 TIPS "A" 필름 샘플



을 처리하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이었다.

#### <253> 실시예 44

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 MEK로 추출하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 여전히 소수성인 샘플의 단편을 MEK 중 20 중량 퍼센트 제파민 T-5000 용액으로 포화시킨 다음에, 필름을 유리 바이알에 넣고 뚜껑을 닫았다. 습윤 필름이 담긴 바이알을 45분 동안 60℃의 온도로 가열하였다. 바이알이 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 물로 행군 다음에 2-프로판올로 행구고 건조되게 하였다. 필름 샘플은 물에 의해 쉽게 습윤되는 것으로 관찰되었다.

#### <255> 실시예 45

예비 실시예 1에 따라 제조된 PVDF 부직포 필름 샘플을 수성 메탄올 중 20 중량 퍼센트 APTAC 용액으로 포화시킨 다음, 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 샘플을 물로 세척하고 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 폰슈 S 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 부직포 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 적색이었다.

#### <257> 실시예 46

폰슈 S 염료 용액을 필름을 통해 플러싱(flushing)하기 전에 필름을 아이소프로판올로 포화시키는 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 35에 기재된 바와 같이 TIPS "C" 필름 샘플을 처리하였다. 그리고 나서, 필름을 철저히 물로 플러싱한 후에, 필름은 색상이 분홍색이었다.

#### <259> 실시예 47

TIPS "A" 필름 샘플을 메탄올 중 10 중량 퍼센트 SR344 용액으로 포화시킨 다음, 전술한 방식으로 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 20 중량 퍼센트 GMA 용액으로 포화시키고, 전술한 방식으로 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 다시 조사하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 병에 두고 10% 아황산나트륨, 15% 2-아이소프로판올 및 75% 물의 용액에 담갔다. 병에 뚜껑을 닫고 90분 동안 80℃의 온도로 가열하였다. 병을 실온으로 냉각되게 하였고, 그 후에 필름 샘플을 꺼내어 물로 행구고 건조되게 하였다. 물방울을 필름 샘플 상에 놓았을 때, 물방울이 필름 샘플에 신속하게(예를 들어, 거의 즉각적으로) 흡수되는 것으로 관찰되었다. 그리고 나서, 샘플의 물 유동을 전술한 바와 같이 측정하였고 23초인 것으로 나타났다. 그리고 나서, 필름을 필터 플라스크의 홀더에 장착하고 진공을 사용하여 필름을 통해 메틸렌 블루(Methylene Blue) 염료의 1 중량 퍼센트 수용액을 흡입함으로써 상기 염료 용액이 필름을 통과하게 하였다. 그리고 나서, 필름을 물로 철저히 세척하였다. 이러한 세척 단계 후에 필름은 색상이 청색이었다.

#### <261> 실시예 48

질소-충전된 글러브 박스(glove box) 내에서, TIPS "D" 필름 샘플을 2-비닐-4,4-다이메틸아즈락톤(미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수가 가능)으로 포화시켰다. 포화된 필름을 질량 백으로 옮긴 다음 밀봉하고 글러브 박스에서 꺼내었다. 그리고 나서, 질량 백 내의 필름 샘플을 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 백에서 꺼내어 실온에서 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 FTIR로 분석하였다. 적외선 스펙트럼은 아즈락톤 부분(moiety)이 필름의 표면에 존재함을 나타내는 피크를 보여 주었다.

#### <263> 실시예 49

2-비닐-4,4-다이메틸아즈락톤 대신에 2-아이소시아나토에틸 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 48에 기재된 바와 같이 TIPS "D" 필름 샘플을 처리하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 FTIR로 분석하였다. 적외선 스펙트럼은 아이소시아나토기가 필름의 표면에 존재함을 나타내는 피크를 보여 주었다.

#### <265> 실시예 50

예비 실시예 2에 따라 제조된 PVDF 부직포 웹 샘플을 68% 메탄올, 8% 물 및 24% (3-아크릴아미도프로필)트



라이메틸암모늄 클로라이드(알드리치로부터 입수가 가능한 APTAC)를 포함하는 용액으로 침윤시키고 완전히 포화시켰으며, 100  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 커버 시트들 사이에 개재시켰다. 샘플 샌드위치를 40 킬로그래이(kGy)(@ 300 kv) 전자빔 선량의 전자빔을 통해 처리하고, 조사 후에 1분 이상 동안 폐쇄된 상태로 남아 있게 하였다. 샌드위치를 개방하고 처리된 웨브를 꺼내어 탈이온(DI)수의 트레이에서 3회 행구었다.

<267> 처리된 부직포 웨브의 47 mm 크기의 디스크를 메타닐 옐로우(METANIL Yellow) 염료(알파 애사(Alfa Aesar)(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 입수가 가능)의 0.0032 M 용액 16 ml 및 DI수 4ml와 함께 20 ml 바이알에 두어서 기능성 시험을 수행하였다. 바이알을 12시간 동안 흔들어서 교반하여 염료 용액이 처리된 디스크와 평형을 이루게 하였다. 결과는 음의 염료가 양으로 하전된 APTAC 그래프트된 EVOH 부직포에 결합된 오렌지색 웨브였고, 바이알의 나머지 염료 용액은 거의 투명하였다. 염료는 그래프트된 부직포 섬유에 결합하였다. APTAC 그래프트가 없는 대조 EVOH 필름을 동일한 방식으로 시험하였다. 용액에 남아 있는 염료 색상의 강도를 근거로, 염료 결합이 거의 또는 전혀 일어나지 않았다. 결합된 염료는 물로 웨브로부터 행구어 낼 수 없다.

<268> 실시예 51

<269> 예비 실시예 2에 따라 제조된 PVDF 부직포 웨브 샘플을 52% 메탄올, 24% 물 및 24% (2-아크릴아미도-2-메틸 프로판설폰산 소듐 염(AMPS)을 포함하는 용액으로 침윤시키고 완전히 포화시켰으며, 100  $\mu\text{m}$  두께의 PET 커버 시트들 사이에 개재시켰다. 샘플 샌드위치를 40 킬로그래이(kGy)(@ 300 kv) 전자빔 선량의 전자빔을 통해 처리하고, 조사 후에 1분 이상 동안 폐쇄된 상태로 남아 있게 하였다. 샌드위치를 개방하고 처리된 웨브를 꺼내어 DI 수의 트레이에서 3회 행구었다.

<270> 처리된 부직포 웨브의 47 mm 크기의 디스크를 퀴날딘 레드(quinaldine red) 염료(TCI(일본 도쿄 소재)로부터 입수가 가능)의 0.0032 M 용액 16 ml 및 DI수 4ml와 함께 20 ml 바이알에 두어서 기능성 시험을 수행하였다. 바이알을 12시간 동안 흔들어서 교반하여 염료 용액이 처리된 디스크와 평형을 이루게 하였다. 결과는 양의 염료가 음으로 하전된 AMPS 그래프트된 EVOH 부직포에 결합된 보라색 웨브였고, 나머지 염료 용액은 거의 투명하였다. 염료는 코팅된 부직포 섬유에 결합하였다. AMPS 그래프트가 없는 대조 EVOH 필름을 동일한 방식으로 시험하였고, 용액에 남아 있는 염료 색상의 강도를 근거로, 결합이 거의 또는 전혀 없음을 나타내었다. 결합된 염료는 물로 웨브로부터 행구어 낼 수 없다.

<271> 실시예 52

<272> 용융물이 금속 표면 상으로 직접 주조되어 용융물의 벌크보다 용융물의 표면이 더 빠르게 결정화(즉, 스킨닝(skinning))될 때 발생할 수 있는 "스킨닝" 정도를 최소화하기 위하여 박층의 트라이아세틴으로 코팅되어진 패턴화된 크롬 주조 휠 상으로 용융물을 주조함으로써 필름을 제조하는 것을 제외하고는 TIPS "A" 필름 샘플을 사용하였다. 필름 두께는 약 56  $\mu\text{m}$ 였다. 필름 상의 약간의 피층은 유동 감소가 발생하기 전에 그래프트될 수 있는 APTAC 단량체의 양을 제한할 수 있다.

<273> 필름을 메탄올 중 10 중량% SR344 용액으로 포화시키고, 100  $\mu\text{m}$  두께의 PET 커버 시트들 사이에 개재시킨 다음, 앞서 설명한 방식으로 20 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 조사하였다. 1분 이상을 기다린 후에 샘플 샌드위치를 개방한 다음에, 필름을 꺼내어 (트레이에서) DI수로 2회 행구고 건조되게 하였다. 그리고 나서, 필름 샘플을 메탄올 중 24% APTAC(물 중 75% 단량체) 용액으로 포화시키고, 앞서 설명한 방식으로 40 킬로그래이(kGy) 전자빔 선량으로 다시 조사하였다. 1분 이상을 기다린 후에 샘플 샌드위치를 개방하고, 필름을 (트레이에서) DI수로 3회 행구고 공기 건조되게 하였다.

<274> 처리된 PVDF 웨브의 47 mm 크기의 디스크를 메타닐 옐로우 염료(알파 애사(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 입수가 가능)의 0.0016 M 용액 5 ml 및 DI수 3ml와 함께 8 ml 바이알에 두어서 기능성 시험을 수행하였다. 바이알을 12시간 동안 흔들어서 교반하여 염료 용액이 처리된 디스크와 평형을 이루게 하였다. 결과는 음의 염료가 양으로 하전된 APTAC 그래프트된 PVDF 필름과 결합한 연한 녹색 필름(원래는 청색)이었고, 염료 용액은 거의 투명하였다. 염료가 막과 결합하여서 물로 행구어 낼 수 없다.

<275> 본 명세서는 본 발명의 특정 실시 형태와 관련하여 상세히 설명하였으나, 당업자가 상기의 설명을 이해한 때 이러한 실시 형태의 변형, 변경 및 동등물을 쉽게 생각할 수 있음이 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 첨부된 청구의 범위 및 이에 대한 임의의 동등물의 범주로서 평가되어야 한다.

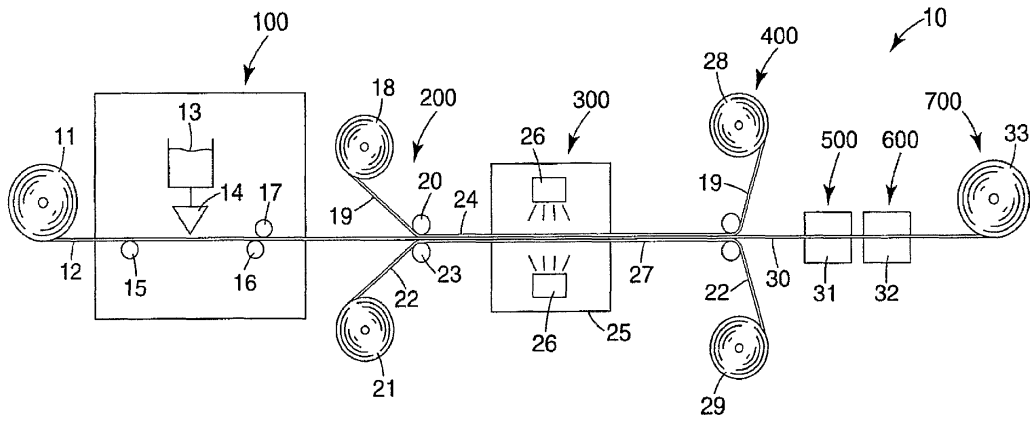
## 도면의 간단한 설명

<10> 본 발명을 첨부 도면들을 참조하여 더 설명하기로 한다.

- <11> 도 1은 본 발명의 기능화 기관을 제조하는 예시적인 방법의 단계들을 도시하는 도면.  
 <12> 도 2는 본 발명의 기능화 기관을 제조하는 예시적인 방법의 단계들을 도시하는 도면.

도면

도면1



도면2

