



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월01일

(11) 등록번호 10-2270893

(24) 등록일자 2021년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 24/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7036140

(22) 출원일자(국제) 2013년10월01일

심사청구일자 2018년09월28일

(85) 번역문제출일자 2014년12월23일

(65) 공개번호 10-2015-0063314

(43) 공개일자 2015년06월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/062801

(87) 국제공개번호 WO 2014/055473

국제공개일자 2014년04월10일

(30) 우선권주장

61/709,536 2012년10월04일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000042422 A\*

JP2011094054 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

알케마 인코포레이티드

미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900

(72) 발명자

스테이블러 신 엠.

미국 펜실베이니아주 17754 몽투어스빌 우들리 할로우 로드 3289

롤랜드 토마스 에프.

미국 펜실베이니아주 18092 자이언즈빌 코닝 로드 6981

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 강대출

(54) 발명의 명칭 다공성 분리 물질

## (57) 요약

본 발명은 하나 이상 유형의 상호작용 분말 물질 또는 섬유를 상호연결하는 불소중합체 또는 폴리아미드 결합체를 가지는 다공성 분리 물질에 관한 것이다. 상호연결성은 결합체가 완전한 코팅제로서라기보다 별개의 지점에서 분말 물질 또는 섬유를 연결하여 물질 또는 섬유가 유체와 직접 접촉하고 상호작용할 수 있도록 한다. 생성된 물질은 다공성을 가지는 형성된 다성분으로서 상호연결된 웹이다. 분리 물질은 정수에 유용할 뿐만 아니라, 산업적 용도의 수계 및 비수계 모두에 용해 또는 현탁된 물질의 분리에 유용하다. 분리 물질은 주위 온도에서뿐만 아니라 고온에서도 작용할 수 있다.

(72) 발명자

**세일러 데이비드 에이.**

미국 펜실베이니아주 19060 가넷 밸리 하이랜드 드  
라이브 3713

**아민-사나예이 라민**

미국 펜실베이니아주 19355 멜번 윈드스웨스트 드라  
이브 15

**코사르 월터**

미국 펜실베이니아주 19465 포츠타운 디미티 코트  
1324

(30) 우선권주장

61/818,561 2013년05월02일 미국(US)

61/872,046 2013년08월30일 미국(US)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

a) ASTM D3835에 의해 232℃ 및 100 s<sup>-1</sup>에서 측정된 용해 점도(melt viscosity)가 1킬로푸아즈를 초과하는, 입자 형태의 고분자량 결합제 0.5중량% 내지 35중량%로서, 상기 고분자량 결합제는 불소중합체 또는 폴리아미드 결합제이고, 여기서 상기 불소중합체는 비닐리덴 플루오라이드의 동중중합체(homopolymer) 또는 비닐리덴 플루오라이드 단위를 50중량% 초과로 포함하는 공중합체를 포함하는, 고분자량 결합제, 및

b) 평균 입자 직경이 0.1마이크론 내지 3,000마이크론인 상호작용 입자 65중량% 내지 99.5중량%로서, 상기 중량%는 상기 고분자량 결합제 및 상호작용 입자의 총 중량을 기준으로 하는, 상호작용 입자

를 포함하며, 상기 상호작용 입자는 상호연결성을 나타내는, 유체의 성분의 분리를 위한 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불소중합체 결합제는 5중량% 내지 49중량% 폴리메틸메타크릴레이트 중합체의 배합물(blend) 또는 51중량% 내지 95중량%의 불소중합체를 포함하는 공중합체이고, 여기서 상기 불소중합체는 비닐리덴 플루오라이드의 동중중합체 또는 비닐리덴 플루오라이드 단위를 50중량% 초과로 포함하는 공중합체를 포함하는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불소중합체 또는 폴리아미드 결합제는 용해 점도가 15킬로푸아즈 내지 50킬로푸아즈인, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드는 폴리아미드 11 또는 폴리아미드 12를 포함하는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유체는 분리될 수 있는 용해되거나 현탁된 물질을 포함하는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 분리될 수 있는 용해되거나 현탁된 물질은 미립자; 생물학적 및 약학적 활성 성분; 유기 화합물; 산, 염기, 불산; 수소, 알루미늄, 칼슘, 리튬, 나트륨, 및 칼륨의 양이온; 질산염, 시안화물 및 염소의 음이온; 금속, 크롬, 아연, 납, 수은, 구리, 은, 금, 백금, 철; 염, 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유체는 기체를 포함하는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 유체는 수성 또는 비수성 액체를 포함하는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 유체는 물, 브라인, 오일, 디젤 연료, 바이오디젤 연료, 약학적 또는 생물약학적 유체, 지방족 용매, 강산, 고온(>80℃)의 화학적 화합물, 탄화수소, 불산, 에탄올, 메탄올, 케톤, 아민, 강염기, "발연" 산, 강산화제, 방향족 화합물, 에테르, 글리콜, 할로젠, 에스테르, 알데히드, 및 아민, 벤젠 화합물, 염소 화합물, 브롬 화합물, 톨루엔, 부틸 에테르, 아세톤, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 디클로라이드, 에틸 아세테이트, 포름알데히드, 부틸 아민, 배기 가스, 자동차 배기 가스, 및 지하수로 이루어진 군으로부터 선택되는, 복합 다

공성 고체 물품.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 상호작용 입자는 410, 304, 및 316 스테인리스 스틸의 금속 입자, 구리, 알루미늄 및 니켈 분말, 강자성 물질, 활성 알루미나, 활성탄, 탄소 나노튜브, 실리카겔, 아크릴 분말 및 섬유, 셀룰로스 섬유, 유리 비드, 다양한 연마제, 일반 미네랄 또는 실리카, 목재칩, 이온 교환 수지, 세라믹, 제올라이트, 규조토, 폴리에스테르 입자 및 섬유, 및 엔지니어링 수지(engineering resin) 또는 폴리카르보네이트의 입자로 이루어진 군으로부터 선택되는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 상호작용 입자는 활성탄을 포함하는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 물품은 물 여과, 또는 유체의 산업적 여과를 위한 카본 블록 시스템의 부분인, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 물품은 제2 여과 시스템을 추가로 포함하는 하이브리드 물품인, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 불소중합체는 기능화 불소중합체인, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 15

유체가 제1항의 복합 다공성 고체 물품을 통과하는 단계를 포함하는, 유체로부터 화합물을 분리하는 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 유체는 냉수, 50℃ 초과 온도, 유기 용매, 및 약학적 또는 생물학적 제조물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 불소중합체 또는 폴리아미드 결합제 입자는 500nm 미만의 평균 중량 평균 입자 크기를 갖는, 복합 다공성 고체 물품.

#### 청구항 18

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 하나 이상 유형의 상호작용 분말 물질 또는 섬유를 상호연결하는 불소중합체 또는 폴리아미드 결합제를 가지는 다공성 분리 물품에 관한 것이다. 상호연결성은 결합제가 완전한 코팅제로서라기보다 개별 지점에서 분말 물질 또는 섬유를 연결하여 물질 또는 섬유가 유체와 직접 접촉하고 상호작용할 수 있도록 한다. 생성된 물품은 다공성을 가지는 형성된 다성분으로서 상호연결된 웹이다. 분리 물품은 정수에 유용할 뿐만 아니라, 산업적 용도의 수계 및 비수계 모두에 용해 또는 현탁된 물질의 분리에 유용하다. 분리 물품은 주위 온도에서만 아니라 고온에서도 작용할 수 있다.

### 배경 기술

[0002]

US 제6,013,688호 및 US 제6,110,309호와 같은 미국 특허에 기재된 바와 같이, 불소중합체 여과막은 잘 알려져 있다. 불소중합체, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 화학적 및 생물학적으로 매우 불활성적이고,

뛰어난 기계적 특성을 가진다. 이들 불소중합체는 물의 살균에 널리 사용되는 염소 및 오존과 같은 산화 환경에 대하여 저항성이 있다. PVDF 막은 또한 대부분의 미네랄과 유기산, 지방족 및 방향족 탄화수소, 알코올, 및 할로젠화 용매에 의한 공격에 대하여 저항성이 높다. 일반적으로 불소중합체, 특히 PVDF는 예를 들어 증기, 화학 물질, UV 조사, 방사선 조사, 및 오존에 의한 살균에 대하여 저항성이 있다.

[0003] US 제3,864,124호는 비섬유화 물질을 고정시키기 위한 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)의 사용을 기재한다.

[0004] US 제5,019,311호, 제5,147,722호 및 US 제5,331,037호는 중합체 결합체에 의해 함께 결합된 상호작용 입자를 포함하는 다공성 구조를 생성하는 압출 공정을 기재한다. 다공성 구조는 "연속적 웹 매트릭스(continuous web matrix)" 또는 "강제 점 결합(forced point bond)"으로서 기재되어 있다. 고체 복합 물품은 카본 블록 필터에서와 같은 고성능 물 필터로서 유용하다. 상기 공정에서의 사용에 대하여 열거된 열가소성 결합체는 유일한 불소중합체로서 폴리비닐 플루오라이드를 포함하며, 이의 예로는 폴리에틸렌과 폴리아미드 11이 있다. 폴리비닐 플루오라이드는 열가소성이 아니므로, 처리하기 어렵다.

[0005] US 제2010-0304270호는 고분자량의 수성 불소중합체 결합체 및 분말 물질(예를 들어, 탄소)을 포함하여 다공성 고체 물질을 생성하는 수성 조성물의 사용을 기재하며, 여기서 입자는 특정 개별 지점에서만 함께 결합되어 상호연결성을 생성한다. 입자 위를 지나가는 유체에 노출된 각각의 입자의 대부분을 유지하면서, 입자는 연속적 웹에서 함께 결합되어 있다. 사용된 결합체 수준은 0.5% 내지 25%, 바람직하게는 0.5% 내지 15%, 가장 바람직하게는 1% 내지 10%이다.

[0006] 놀랍게도 고분자량의 불소중합체와 폴리아미드 결합체가 입자 및/또는 섬유의 상호연결성을 형성하는 방식으로 상호작용 입자 및/또는 섬유를 함께 결합하는데 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 결합된 입자 또는 섬유는 유체에 용해 또는 현탁된 물질의 분리를 위한 물품으로 형성될 수 있다. 다공성 고체 분리 물품은 특히 상수(potable water)로부터 오염물질의 제거, 액체 또는 기체 산업 스트림으로부터 오염물질의 분리, 유체 스트림으로부터 소분자(예를 들어, 생물학적 및 약학적으로 활성인 모이어티), 및 귀금속의 포집 및 회수, 및 예를 들어 촉매를 통한 특정 화학 반응의 실행에 유용하다. 상호작용 입자의 활성 유형에 따라서, 입자는 화학 반응, 물리적 포획, 전기적(전하 또는 이온) 인력, 또는 유사한 수단에 의해 용해 또는 현탁된 물질을 분리할 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

#### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은

[0008] a) 고분자량 불소중합체 또는 폴리아미드 결합체 0.2부 내지 150부, 및

[0009] b) 평균 입자 직경이 0.1마이크론 내지 3,000마이크론인 상호작용 입자 10부 내지 500부

[0010] 를 포함하는 유체 조성물의 성분의 분리를 위한 복합 고체 물품에 관한 것으로서, 상기 상호작용 입자는 상호연결성을 나타낸다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본원에서 사용되는 공중합체는 2가지 이상의 상이한 단량체 단위를 가지는 임의의 중합체를 말하며, 삼원중합체 및 3가지 초과 상이한 단량체 단위를 가지는 것들을 포함할 것이다.

[0012] 본 출원에서 언급되는 참조문헌은 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0013] 본원에서 사용되는 "상호연결성"은 상호작용 입자 또는 섬유가 상호작용 입자 또는 섬유를 완전히 코팅하지 않으면서 불소중합체 또는 폴리아미드 결합체에 의해 함께 영구적으로 결합되어 있는 것을 의미한다. 결합체는 특정 개별 지점에서 함께 상호작용 입자에 부착하여 조직화된 다공성 구조를 생성한다. 다공성 구조는 유체가 상호연결된 입자 또는 섬유를 통과할 수 있도록 하며, 유체 조성물은 상호작용 입자 또는 섬유의 표면(들)에 직접적으로 노출되어, 유체 조성물의 성분과 입자의 상호작용을 유리하게 하고, 성분의 분리가 일어나게 한다. 중합체 결합체는 오직 개별 지점에서만 상호작용 입자에 부착하므로, 더 적은 결합체가 이후 코팅에서의 완전한 연

결에 사용된다.

[0014] 본원에서 사용되는 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량 백분율이고, 분자량은 달리 진술되지 않는 한 중량 평균 분자량이다.

## [0015] 폴리아미드

[0016] 용어 "폴리아미드"는,

[0017] - 하나 이상의 아미노산 예를 들어 아미노카프로산, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산 및 12-아미노도데칸산, 또는 하나 이상의 락탐 예를 들어 카프로락탐, 에난톨락탐(oenantholactam) 및 라우릴락탐;

[0018] - 디아민 예를 들어 헥사메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 메타-자일일렌디아민, 비스(p-아미노사이클로헥실)메탄 및 트리메틸헥사메틸렌디아민과, 이산(diacid) 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산, 세바신산 및 도데칸디카르복실산의 혼합물 또는 하나 이상의 염

[0019] 의 축합 생성물을 말한다.

[0020] 언급될 수 있는 폴리아미드의 예는 PA 6 및 PA 6,6을 포함한다.

[0021] 또한 코폴리아미드를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 적어도 2종의 알파,오메가-아미노 카르복실산의 축합 또는 2종의 락탐의 축합 또는 1종의 락탐 및 1종의 알파,오메가-아미노 카르복실산의 축합으로 생성된 코폴리아미드가 언급될 수 있다. 또한 적어도 1종의 알파,오메가-아미노 카르복실산(또는 1종의 락탐), 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 디카르복실산의 축합으로 생성된 코폴리아미드가 언급될 수 있다.

[0022] 언급될 수 있는 락탐의 예는, 락탐이 치환될 수 있는 주 고리 상에 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 것을 포함한다. 예를 들어,  $\beta, \beta$ -디메틸프로피오락탐,  $\alpha, \alpha$ -디메틸-프로피오락탐, 아밀로락탐, 카프로락탐, 카프릴락탐 및 라우릴락탐이 언급될 수 있다.

[0023] 언급될 수 있는 알파,오메가-아미노 카르복실산의 예는 아미노운데칸산 및 아미노도데칸산을 포함한다. 언급될 수 있는 디카르복실산의 예는 아디프산, 세바신산, 이소프탈산, 부탄디오산, 1,4-사이클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 설포이소프탈산의 나트륨 또는 리튬 염, 이량체화 지방산(이 이량체화 지방산은 이량체 함량이 적어도 98%이고 바람직하게는 수소화됨) 및 도데칸디오산,  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ 를 포함한다.

[0024] 디아민은 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 지방족 디아민일 수 있으며, 아릴 및/또는 포화 고리 형태를 가질 수 있다. 언급될 수 있는 예는 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 테트라메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 1,5-디아미노헥산, 2,2,4-트리메틸-1,6-디아미노헥산, 디아민 폴리올, 이소포론디아민(IPD), 메틸펜타메틸렌디아민(MPDM), 비스(아미노사이클로헥실)메탄(BACM) 및 비스(3-메틸-4-아미노사이클로헥실)메탄(BMACM)을 포함한다.

[0025] 언급될 수 있는 코폴리아미드의 예는 카프로락탐과 라우릴락탐의 공중합체(PA 6/12), 카프로락탐, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민의 공중합체(PA 6/6-6), 카프로락탐, 라우릴락탐, 아디프산 및 헥사-메틸렌-디아민의 공중합체(PA 6/12/6-6), 카프로락탐, 라우릴락탐, 11-아미노운데칸산, 아젤라산 및 헥사메틸렌디아민의 공중합체(PA 6/6-9/11/12), 카프로락탐, 라우릴락탐, 11-아미노-운데칸산, 아디프산 및 헥사-메틸렌디아민의 공중합체(PA 6/6-6/11/12), 및 라우릴락탐, 아젤라산 및 헥사메틸렌디아민의 공중합체(PA 6-9/12)를 포함한다.

[0026] 유리하게, 공중합체는 PA 6 / 12 및 PA 6 / 6,6으로부터 선택된다.

[0027] 폴리아미드 11 및 폴리아미드 12가 특히 바람직하다.

## [0028] 불소중합체

[0029] 용어 "불소중합체"는 사슬 내에 중합되도록 열릴 수 있는 비닐기를 포함하는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체를 가지며, 이러한 비닐기에 직접적으로 부착되는 적어도 하나의 불소 원자, 적어도 하나의 플루오로알킬기 또는 적어도 하나의 플루오로알콕시기를 포함하는 중합체를 의미한다. 불소단량체의 예는 비닐 플루오라이드; 비닐리덴 플루오라이드(VDF); 트리플루오로에틸렌(VF3); 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌(TFE); 헥사플루오로프로필렌(HFP); 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 예를 들어 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르(PEVE) 및 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르(PPVE); 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 바람직한 불소중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE)의 동중



중합체 및 공중합체, 에틸렌과, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌(EFEP)의 삼원중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐 플루오라이드(THV)의 삼원중합체, 비닐 플루오라이드의 공중합체; 및 PVDF와, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 중합체 및 공중합체의 배합물, 또는 열가소성 폴리우레탄을 포함한다. PMMA는 PVDF 중량에 대하여 최대 49중량%까지, 바람직하게는 5중량% 내지 25중량%로 존재할 수 있다. PMMA는 PVDF와 용융 혼화성(melt-miscible)이고, 결합체에 친수성을 첨가하는데 사용될 수 있다. 친수성이 더 큰 조성물은 n에 대하여 증가된 유수량을 제공하여, 복합 물품에 걸쳐서 압력 강하가 더 적게 일어난다.

[0030] PVDF는 동중중합체, 공중합체, 삼원중합체, 또는 PVDF 동중중합체 또는 공중합체와 PVDF (공)중합체와 양립가능한 하나 이상의 기타 다른 중합체의 배합물일 수 있다. 본 발명의 PVDF 공중합체 및 삼원중합체는 비닐리텐 플루오라이드 단위가 중합체 중 모든 단량체 단위의 총 중량의 40% 초과를 차지하고, 더 바람직하게는 단위의 총 중량의 70% 초과를 차지하는 것이다. 비닐리텐 플루오라이드의 공중합체, 삼원중합체 및 더 큰 중합체는 비닐리텐 플루오라이드와, 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에텐, 테트라플루오로에텐, 부분 또는 완전 불소화 알파-올레핀 예를 들어 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 3,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐, 및 헥사플루오로프로펜 중 1종 이상, 부분 불소화 올레핀 헥사플루오로이소부틸렌, 과불화 비닐 에테르, 예를 들어 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 퍼플루오로-n-프로필 비닐 에테르, 및 퍼플루오로-2-프로폭시프로필 비닐 에테르, 불소화 디옥솔, 예를 들어 퍼플루오로(1,3-디옥솔) 및 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 알릴형, 부분 불소화 알릴형, 또는 불소화 알릴형 단량체, 예를 들어 2-하이드록시에틸 알릴 에테르 또는 3-알릴옥시프로판디올, 및 에텐 또는 프로펜으로 이루어지는 군 유래의 하나 이상의 단량체와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0031] 일 실시형태에서, 최대 30중량%, 바람직하게는 최대 25중량%, 더 바람직하게는 최대 15중량%의 헥사플루오로프로펜(HFP) 단위 및 70중량%, 바람직하게는 75중량%, 더 바람직하게는 85중량% 이상의 VDF 단위가 비닐리텐 플루오라이드 중합체에 존재한다.

[0032] 일반적으로 대표적인 중합체 결합제로서 PVDF를 사용하는 본 발명이 이하에 기재될 것이다.

[0033] 본 발명에서의 사용을 위한 PVDF는 고분자량을 가진다. 본원에서 사용되는 "고분자량"이란, ASTM 방법 D-3835에 따라서 450°F, 100 sec<sup>-1</sup>에서 측정될 때 용해 점도가 1.0킬로푸아즈(Kp) 초과, 바람직하게는 5 Kp 초과, 더 바람직하게는 15 Kp 내지 50 Kp, 가장 바람직하게는 15 Kp 내지 25 Kp인 PVDF를 의미한다. 점도가 더 높을수록 유동성이 더 낮으므로, 고분자량의 PVDF 또는 폴리아미드는 상호연결성을 제공하며, 따라서 상호작용 입자를 완전히 코팅하지 않는다.

[0034] 본 발명에서 사용된 PVDF는, 현탁, 용액 및 초임계 CO<sub>2</sub> 중합 공정이 또한 사용될 수 있지만, 일반적으로는 수성 유리 라디칼 유화 중합법을 사용하여 당업계에 알려진 방법으로 제조된다. 일반적인 유화 중합 방법에 있어서, 반응기는 탈이온수, 중합 동안 반응물 집합체(reactant mass)를 유화할 수 있는 수용성 계면활성제, 및 선택적인 파라핀 왁스 방오제로 충전된다. 혼합물은 교반 및 탈산소화된다. 그 다음, 소정량의 연쇄 이동제(CTA)가 상기 반응기에 도입되고, 반응기의 온도는 원하는 수준으로 상승되며, 반응기에 비닐리텐 플루오라이드(그리고 가능하게는 1가지 이상의 공단량체)가 공급된다. 일단 비닐리텐 플루오라이드의 최초 충전물이 도입되고 반응기 내 압력이 원하는 수준에 이르게 되면, 개시제 유액 또는 용액이 도입되어 중합 반응을 시작한다. 반응 온도는 사용된 개시제의 특징에 따라서 달라질 수 있으며, 당업자는 반응 온도를 변경하는 방법을 알 것이다. 통상적으로 온도는 약 30℃ 내지 150℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 120℃일 것이다. 일단 원하는 양만큼의 중합체가 반응기에서 도달되면 단량체 공급은 중단될 것이지만, 선택적으로 잔류하는 단량체를 소모하도록 개시제 공급은 계속된다. 잔류하는 기체(미반응 단량체를 함유함)는 통기되고, 반응기로부터는 라텍스가 회수된다.

[0035] 중합에 사용되는 계면활성제는 PVDF 유화 중합에 유용한 것으로 당업계에 알려져 있는 임의의 계면활성제, 예를 들어 과플루오르화, 부분 플루오르화 및 비플루오르화 계면활성제일 수 있다. 바람직하게 본 발명의 PVDF 유액은 불소계면활성제를 포함하지 않으며, 어떠한 불소계면활성제도 중합의 어떠한 부분에서도 사용되지 않는다. PVDF 중합에 유용한 비플루오르화 계면활성제는 성질면에서 이온성 및 비이온성일 수 있는데, 이의 예로서는 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판 설포산 염, 폴리비닐포스포산, 폴리아크릴산, 폴리비닐 설포산과 이의 염, 폴리에틸렌 글리콜 및/또는 폴리프로필렌 글리콜과 이의 블록 공중합체, 알킬 포스포네이트 및 실록산 기반 계면활성제를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] PVDF 중합으로, 일반적으로 고체 수준이 10중량% 내지 60중량%, 바람직하게는 10중량% 내지 50중량%이고 라텍스 중량 평균 입도가 500nm 미만, 바람직하게는 400nm 미만, 더 바람직하게는 300nm 미만인 라텍스가 생성된다. 중

량 평균 입도는 일반적으로 20nm 이상이고 바람직하게는 50nm 이상이다. 결합 특징을 개선하고 비가역적인 연결성을 제공하기 위해서 추가적인 접착 촉진제가 또한 첨가될 수 있다. 동결-해동 안정성을 개선하기 위해서 소량의 기타 다른 수혼화성 용제(예를 들어 에틸렌 글리콜) 1가지 이상이 PVDF 라텍스와 혼합될 수 있다.

[0037] PVDF 라텍스는 라텍스 결합제로서 본 발명에서 사용될 수 있거나, 또는 당업계에 알려진 수단, 예를 들어 이에 한정되는 것은 아니지만 분무 건조, 동결 건조, 응결, 및 드립 건조에 의해 분말로 건조될 수 있다. 건조된 PVDF 분말은 평균 입자 크기가 0.5마이크론 내지 200 마이크론, 바람직하게는 1마이크론 내지 100마이크론, 더 바람직하게는 2 마이크론 내지 50마이크론, 가장 바람직하게는 3마이크론 내지 20마이크론이다. 더 작은 입자가 상호작용 입자의 거리를 감소시키므로(밀도를 더 높이므로), 더 작은 입자가 바람직하다. 에멀전으로부터 직접 형성된 물품에서, 에멀전 입자는 입자 상 개별 지점에서 2개 이상의 입자와 상호작용하고 이에 부착된다. 압출 공정에서, 중합체 수지 입자는 비결정질 영역에서 연화되어 개별 지점에서 입자에 부착하지만, 용융되어 입자를 완전히 덮는 것은 아니다.

[0038] 특히 유용한 폴리비닐리덴 플루오라이드 수지는 이에 한정되는 것은 아니지만, Arkema Inc.의 KYNAR 수지, 특히 KYNAR 741(입자 크기가 3마이크론 내지 8마이크론이고, 용해 점도가 16.5킬로푸아즈 내지 22-5킬로푸아즈임); KYNAR 741F(입자 크기가 3마이크론 내지 6마이크론이고, 용해 점도가 16.5킬로푸아즈 내지 22-5킬로푸아즈임), KYNAR 761(입자 크기가 3마이크론 내지 8마이크론이고, 용해 점도가 23.0킬로푸아즈 내지 29.0킬로푸아즈임); KYNAR HSV900(입자 크기가 3마이크론 내지 8마이크론이고, 용해 점도가 44.5킬로푸아즈 내지 54.5킬로푸아즈임); 및 KYNAR MG15(입자 크기가 3마이크론 내지 8마이크론이고, 용해 점도가 35.0킬로푸아즈 내지 39.0킬로푸아즈임)를 포함한다. 용해 점도는 ASTM D3835에 의해 232°C, 100 s<sup>-1</sup>에서 측정된 것이다.

[0039] 일 실시형태에서, VDF 및 HFP의 공중합체가 사용된다. 이들 공중합체는 더 낮은 표면 에너지를 가진다. 일반적으로 PVDF는 기타 다른 중합체, 예를 들어 폴리올레핀보다 더 낮은 표면 에너지를 가진다는 것에 주목한다. 더 낮은 표면 에너지는 상호작용 입자의 더 우수한 습윤 및 더 균일한 분산이 일어나게 한다. 이는 더 높은 표면 에너지를 가지는 중합체 결합체보다 분리 장치의 완전성에 있어서의 개선을 가져오며, 더 낮은 수준의 결합체를 필요로 하게 할 것이다. 추가적으로, PVDF/HFP 공중합체는 더 낮은 결정도 및 더 낮은 유리 전이 온도(Tg)를 가지며, 따라서 용융 공정에 있어서 더 낮은 온도에서 처리될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 변형에서, PVDF 중합체는 기능성 PVDF, 예를 들어 Arkema의 말레산 무수물이 그래프트된 PVDF이다. 기능성 PVDF는 상호작용 입자 또는 섬유에의 결합을 개선시킬 것이며, 이는 제형 중 더 낮은 수준의 PVDF가 로딩되게 할 수 있다. 이러한 더 낮은 로딩-우수한 결합의 조합은 다공성 분리 물품의 전반적인 투과성을 개선시킬 것이다.

[0041] **상호작용 입자 또는 섬유**

[0042] 하나 이상 유형의 상호작용 입자 또는 섬유는 불소중합체 또는 폴리아미드 결합체와 조합된다. 본 발명의 상호작용 입자 또는 섬유가 유체(액체 또는 기체) 조성물에 용해 또는 현탁된 물질과 접촉하거나 근접하게 될 때, 상기 상호작용 입자 또는 섬유는 물리적, 전기적, 또는 화학적 상호작용을 가지는 것이다. 상호작용 입자의 활성 유형에 따라서, 입자는 화학 반응, 물리적 포획, 물리적 부착, 전기적 (전하 또는 이온) 인력, 또는 유사한 수단에 의해 용해 또는 현탁된 물질을 분리할 수 있다. 본 발명에 의해 예상되는 상호작용의 예는 이에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 활성탄, 나노 클레이, 또는 제올라이트 입자 중에서 유체로부터 화합물의 물리적 포획; 이온 교환 수지; 촉매; 전자기 입자; 중화를 위한 산 또는 염기성 입자; 등을 포함한다.

[0043] 섬유의 상호작용 입자의 예는 이에 한정되는 것은 아니지만, 410, 304, 및 316 스테인리스 스틸의 금속 입자, 구리, 알루미늄 및 니켈 분말, 강자성 물질, 활성 알루미늄, 활성탄, 탄소 나노튜브, 실리카겔, 아크릴 분말 및 섬유, 셀룰로스 섬유, 유리 비드, 다양한 연마제, 일반 미네랄 예를 들어 실리카, 목재칩, 이온 교환 수지, 세라믹, 제올라이트, 규조토, 폴리에스테르 입자 및 섬유, 및 엔지니어링 수지(engineering resin) 예를 들어 폴리카르보네이트의 입자를 포함한다.

[0044] 일반적으로 적용가능한 본 발명의 상호작용 입자는 직경이 0.1마이크로미터 내지 3,000마이크로미터의 크기 범위에 있고, 섬유는 직경이 0.1마이크로미터 내지 250마이크로미터의 크기 범위(본질적으로 길이 대 폭 비가 제한되지 않음)에 있다. 섬유는 바람직하게 5 mm 이하의 길이로 분할된다. 섬유 또는 분말은 분말 혼합물의 가열을 가능하게 하기에 충분한 열전도율을 가져야 한다. 추가적으로, 압출 공정에서, 물질이 용융되는 것 및 보통 원하는 다상 시스템(multi phase system) 대신에 연속적인 용융상을 생성하는 것을 막기 위하여, 입자 및 섬유는 용융점이 불소중합체 결합체 수지의 용융점보다 충분히 더 높아야 한다.



- [0045] 상호작용 입자 또는 섬유에 대한 불소중합체 또는 폴리아미드 결합체의 비는 상호작용 입자 또는 섬유 65중량% 내지 99.5중량%에 대하여 불소중합체 고체 0.5중량% 내지 35중량%이고, 바람직하게는 상호작용 입자 또는 섬유 85중량% 내지 99.5중량%에 대하여 불소중합체 고체 0.5중량% 내지 15중량%이며, 더 바람직하게는 상호작용 입자 또는 섬유 90중량% 내지 99중량%에 대하여 불소중합체 고체 1중량% 내지 10중량%이고, 일 실시형태에서 상호작용 입자 또는 섬유 92중량% 내지 99.5중량%에 대하여 불소중합체 고체 0.5중량% 내지 8중량%이다. 더 적은 불소중합체가 사용되는 경우에는 완전한 상호연결성을 얻지 못할 수 있고, 더 많은 불소중합체가 사용되는 경우에는 분리 물품을 통과하는 유체와 상호작용 입자 사이의 접촉이 감소한다.
- [0046] 본 발명의 분리 물품은 막과 상이하다. 막은 특정 기공 크기를 가지고, 기공 크기보다 더 큰 입자가 막을 통과하지 못하게 하는 거부 여과(rejection filtration)에 의해 작용한다. 대신에 본 발명의 분리 물품은 분리 장치를 통과하는 유체로부터 물질을 제거하는 상호작용 입자에 의한 흡착 또는 흡수에 좌우된다.
- [0047] 상호작용 입자의 상호연결성을 가지는 본 발명의 분리 물품은 고체 물품을 형성하기 위하여 당업계에 알려진 수단에 의해 형성될 수 있다. 본 발명의 분리 물품을 형성하는데 유용한 공정은 이에 한정되는 것은 아니지만, US 제5,019,311호에 교시된 바와 같은 압출 공정, 압축 성형, 동시 분무 건조 분말, 및 (수성) 분산 결합 공정을 포함한다.
- [0048] **압출 공정**
- [0049] 블록 물품의 형성을 위한 압출 공정은 본원에 참조로 포함되어 있는 E. Koslow의 특허, 예를 들어 US 제 5,331,037호에서 찾아볼 수 있다. 공정은 1종 이상 유형의 상호작용 입자 또는 섬유와 혼합되는, 적어도 하나의 불소중합체 "결합제" 입자(마이크로핀 미립자 물질로 이루어짐)를 합하는 단계를 수반한다. 상호작용 입자 및 섬유는 사실상 임의의 과립, 분말, 또는 마이크로핀 물질 또는 다양한 미세 또는 조질 섬유로 이루어질 수 있다. 입자 및 섬유는 용융점 또는 연화점이 불소중합체 결합제 입자의 용융점 또는 연화점보다 상당히 더 높아야 한다. 이 혼합물에 다양한 첨가제 및 가공보조제가 첨가될 수 있다. "첨가제"는 최종 생성물의 특성에서 바람직한 변화를 가져오는 물질(예를 들어, 보다 탄력적으로 만들거나 고무 점조도로 만드는 가소제, 또는 강성이면서, 취성이고 더 세라믹 같은 최종 생성물로 만드는 스티프너(stiffener))로서 정의된다. "가공보조제"는 혼합물이 더 용이하게 가공될 수 있도록 하는 물질(예를 들어, 사출 성형을 위한 윤활제)로서 정의된다. 결합제는 전체 혼합물의 약 3중량% 내지 약 30중량%, 바람직하게는 약 4% 내지 약 8%를 구성하여야 한다.
- [0050] 결합제 및 상호작용 물질(입자 및/또는 섬유)을 혼합하는데 통상적으로 사용되는 혼합 공정은 가능한한 최종 생성물을 균질하게 만들도록 고안된다. 혼합 장비에 의해 생성된 혼합물의 품질은 이 공정에서 중요하다. 냉각 혼합 공정은 일반적으로 최종 가공 동안 강성 복합체로 변환될 안정적이고 친밀한 혼합물을 생성하는데 상당한 수준의 전단력을 필요로 한다. 예를 들어, 볼 밀링은 종종 전단력을 증가시키는 물품이 구비된 변형 볼밀에서 수행되어야 한다. 플로우 믹서(plow mixer)는 또한 물질을 "도말"하는 물품을 이용하여 변형되어야 한다. 일반적으로 분말 혼합물(상당한 양의 긴 섬유를 포함하지 않는 것)은 변형된 볼밀 또는 플로우 믹서를 사용하여 효과적으로 혼합될 수 있는 한편, 섬유 및 입자의 혼합물은 고강도 민성 믹서(mincing mixer)에서 효과적으로 분산될 수 있다.
- [0051] 추가적으로, 공정은 혼합물 내 입자의 특수 분포를 필요로 하는 것으로 추측이 된다. 결합제 입자는 개별적으로 또는 주위의 상호작용 입자 사이 및 이들 입자 상의 작은 클러스터로서 분산되어야 한다. 결합제 입자는 저분진성의 저속도 매트릭스를 생성하는 효과로 상호작용 입자에 부착되어야 한다. 이러한 점착성을 보충하기 위하여, 결합제 또는 상호작용 입자는 때때로 미량의 계면활성제 또는 유사한 물질로 코팅될 필요가 있다.
- [0052] 일단 모든 입자 및 성분이 상당히 균일하게 분산되면, 그 다음 생성된 혼합물을 종종 플라스틱에 적용되는 다수의 통상적인 공정 중 임의의 것을 포함할 수 있는 절차에 의해 본 발명에 따라서 처리된다. 이는 2차원의 균일한 형상을 가지는 물체를 생성하기 위한 압출 단계, 물질의 박판 또는 두꺼운 슬래브를 생성하기 위한 압연 고온롤 압축(hot roll compacting), 또는 복합 덩어리 형태를 생성하기 위한 압축 또는 사출 성형을 포함한다.
- [0053] 결합제 수지의 특유한 연속성 웹의 형성 및 상호작용 입자 또는 섬유의 강제 점 결합 도는 고정을 달성하기 위하여, 가압력, 온도, 및 전단력의 중요한 조합을 얻기 위한 방식으로 필요한 시간 순서로 플라스틱 성형, 압출, 롤 압축, 또는 기타 다른 성형 장비가 작동된다. 결합제 입자의 원래의 일반적인 분말 또는 구형 미립자 형태로부터 최종 구조 내 얇고 연속적인 웹 매트릭스로 결합제 입자를 전환시키는데 필요한 조건은 사용되는 수지의 종류에 따라서 다양하다. 그러나, 기본적인 필요조건은 다음의 단계를 포함한다.
- [0054] 1. 임의의 상당한 압력 또는 전단력의 부재 하에서, 혼합물은 먼저 결합제 수지의 연화점보다 충분히 더 높지만

(바람직하게는 적어도 약 20℃, 가장 바람직하게는 약 40℃ 초과), 일반적으로 혼합물 내 상호작용 입자 및 섬유의 연화점보다 낮은 온도로 만들어진다.

- [0055] 2. 적어도 단계 1의 온도로 가열된 후, 혼합물을 충분한 가압력, 일반적으로 적어도 약 50 psi(3.5 kg/cm<sup>2</sup>), 바람직하게는 적어도 약 1000 psi(70.31 kg/cm<sup>2</sup>), 그리고 가장 바람직하게는 적어도 약 6,000 psi(421.86 kg/cm<sup>2</sup>) 하에 두어 단단하지 않은 물질을 실질적으로 즉시 굳히고 주위 상호작용 입자에 의해 결합체 수지를 작용시켜 상기 결합체 물질 입자의 적어도 일부분을 상호작용 입자 사이의 연속적 웹으로 전환시킨다. 가압력은 결합체를 "활성화"시키기에 충분하여야 하며 단계 1에서 언급된 바와 같은 필요 온도에 도달할 때에만 적용된다.
- [0056] 3. 전단력이 단순히 원래의 단단하지 않은 형태로부터 더 밀집된 형태로 덩어리를 응고시키는데 필요한 입자의 이동이라 하더라도, 압력의 적용 동안 적어도 일부 최소한의 (한정된) 전단력이 혼합물에 가해져야 한다. 이는 서로 병합하여 연속적인 웹 매트릭스를 형성하는 박막으로 결합체의 입자를 "도말"하는데 작용하는 것으로 여겨진다. 압출 동안, 다이에서의 가열 동안 입자가 미리 응고되더라도, 물질은 온도, 압력 강하, 및 전단력은 결합체의 전환을 달성하기에 충분한 다이의 최종 형성 부분에서 전단력과 압력의 조합을 받는다.
- [0057] 4. 열 및 압력의 적용은 개별적인 방울 또는 입자로 용융 및 재통합의 결과로서 공정 동안 형성되는 연속적 웹이 비연속적 조건으로 되돌아가지 않도록 하는 충분히 짧은 기간 동안이어야 한다.
- [0058] 5. 공정은 빠른 속도로 수행되고, 그 다음 생성되는 고정 물질은 일단 형성되면 불안정적인 구조를 "동결"시키는 결합체의 용융점 미만의 온도로 상당히 빠르게 냉각된다.
- [0059] 본 발명의 다른 실시형태에서, 연속적 웹의 형성이 감소 또는 중단되고 복합 구조가 상호작용 입자 사이의 강제 점 결합에 의해 형성되도록 단계 2에서의 가압력은 더 낮은 범위이다. 이 공정에서 열 및 압력의 적용은 또한 짧은 기간 동안이고, 냉각은 공정이 유지되는 동안 강제 점 결합이 형성되도록 상대적으로 빠르다.
- [0060] 구조로 응력을 적용, 절단, 또는 풀링하는 것은 중합체의 촘촘한 웹을 매우 촘촘한 섬유로 전환시킨다. 생성되는 섬유는 때때로 매우 촘촘하고 심지어 마이크론 미만의 크기로 소섬유화될 수 있다.
- [0061] 공정의 속도는 열이 입자의 혼합물로 이동될 수 있는 속도로 일차적으로 한정되는 것으로 보인다. 연속적 중합체 웹 또는 강제 점 결합의 형성은 고압 및 전단력의 순간적인 적용만을 필요로 하는 것으로 보인다. 생성물이 고온에서 장기간 동안 유지되는 경우, 생성물의 빠른 열화 및 연속적 웹 또는 결합 지점의 손실이 있다. 그러므로, 물질에서 연속적 결합체 수지 구조의 형성 후에 빠르게, 바람직하게는 가능한 한 빠르게 냉각되어야 한다. 생성물의 완전한 냉각 전에, 구조는 부드러운 상태를 유지하고 용이하게 변형될 수 있다. 그러므로 생성물은 보통 주형으로부터의 제거 또는 압출 공구로부터의 사출의 대략 전예부분적으로 냉각될 수 있도록 한다. 이러한 따뜻한 온도 조건에서, 생성물은 미세 표면 마감 또는 평탄화 시트를 생성하도록 조작될 수 있다. 물 분무 또는 에어 블라스트는 냉각을 촉진하는데 사용될 수 있다. 고온을 압축기 상에서 생성된 편평한 시트는 조작 전에 롤로부터 수 피트 이동하는 동안 냉각될 수 있도록 한다. 일부 경우에서, 물질의 시트는 여전히 따뜻하고 유연한 동안 평탄성을 위해 추가로 처리된다.
- [0062] 공정의 생성물은 더 높거나 더 낮은 압력 및 전단력, 더 높거나 더 낮은 온도의 사용을 통해, 그리고 작은 양으로 생성물의 특성을 실질적으로 변경시키는 다양한 첨가제의 사용을 통해 특성이 광범위하게 변할 수 있는 고무 또는 플라스틱 물질일 수 있다.
- [0063] 생성물 구조 내 결합체 수지의 연속성의 정도로 혼합물에 대하여 압력 및 적용된 전단력을 증가시키는 것은 실질적인 증가를 초래할 것임이 관찰되었다. 온도가 최저 온도로부터 최고 온도로 증가함에 따라 적용된 응력에 의해 생성되는 웹의 두께는 감소하는 것으로 보인다. 임의의 온도 초과로, 생성되는 매트릭스 형성은 감소하는 것으로 관찰된다. 임계 온도 초과에서, 공정에 의해 형성되는 연속적 구조는 "용융 흐름" 온도 미만으로 충분히 빠르게 냉각할 수 없고, 구형 형태로의 후속 환류로 인하여 연속적 웹은 손실되는 것으로 추측된다.
- [0064] 그러므로 공정은 보통 바람직한 작동 온도 범위 내에서 수행된다. 이 범위는 생성될 물체의 형상 및 크기에 따라서 변할 수 있다. 예를 들어, 매우 빠르게 가열되고 냉각될 수 있는 박판은 더 큰 슬래브 또는 벌크 형성보다 더 낮은 온도에서 형성될 수 있다. 그러므로 형성될 물체의 크기가 증가함에 따라 허용 온도 범위는 더 한정된다. 실제로, 두께가 최대 2인치(5.1 cm)인 물체가 현실적인 온도 범위 내에서 형성될 수 있다. 그러나, 생성물의 두께가 증가하면서 요구되는 온도가 상승하되므로 공정을 수행하는 능력이 감소하며, 급속히 냉각시키는 능력이 손실된다.

- [0065] 최소 적용 압력 및 상당한 전단력은 공정을 "활성화"하는데 필요한 것으로 밝혀졌다. 임계 압력 미만에서, 어떠한 연속적 결합제 구조도 생성되지 않는 것으로 관찰된다. 그러나, 입자의 강제 점 결합은 여전히 일어날 수 있다.
- [0066] 세라믹 유사 물질은, 효과적으로 서로 맞물릴 수 있는 복잡한 나선형의 형성을 가지는 작은 상호작용 입자(구조가 좋은 예임)를 이용함으로써, 그리고 고온 및 고압에서 공정을 작동시킴으로써 공정을 사용하여 생성될 수 있다. 생성된 물질은 극히 경질이면서 취성이다. 이와 같은 구조는 압출 구조 또는 성형된 물체의 경우에서와 같이 형태를 유지하는 생성물이 요구되는 특정 공정에서 특히 바람직하다.
- [0067] 공정은 일반적으로 양립가능하지 않은 입자의 혼합물을 생성하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 이온 교환 수지 및 자기 스테인리스 스틸 부날의 혼합물은 합하여져서 자기 이온 교환 수지 복합 입자를 형성할 수 있다. 이는 결합제 수지 입자 및 미량의 알킬 에톡살레이트 유형 계면활성제를 이용한 처리가 균일한 생성물로 처리될 수 있는, 매우 상이한 밀도를 갖는 입자의 안정적인 혼합물을 산출할 수 있다는 발견에 의해 가능하게 된다. 대안적으로, 흡수제 입자는 시트, 슬래브, 또는 벌크 형상으로 형성될 수 있거나, 유지 구조물(예를 들어, 카트리지 또는 압력 용기)으로 직접적으로 성형될 수 있다. 용기 내로 성형되는 경우, 입자는 성형 공정 동안 자발적으로 형성되는 구조 내에 포집되고, 또한 침전, 이동, 유통, 또는 마손을 겪을 수 없는 높은 완전성 구조를 생성하도록 용기의 벽에 결합된다.
- [0068] **압축 성형 공정**
- [0069] 중합체 분말(PVDF, 폴리아미드, 또는 폴리올레핀)은 활성탄 분말에 대한 적당한 비율로 칭량되고 고속 믹서, 예를 들어 헨셀 믹서(Henschel mixer) 또는 워링 벤치 탑 블렌더 밀(Waring bench top blender)을 사용하여 혼합된다. 혼합 속도는 800 rpm 내지 1500 rpm의 범위에 있을 수 있다. 혼합 시간은 배합될 분말의 양에 따라서 1분 내지 3분의 범위에 있다.
- [0070] 배합되는 분말은 상부 표면으로 성형 틀을 완전하면서 균일하게 매우도록 상기 분말은 압축 성형 틀(6" x 6" x 1/8")로 로딩된다. 틀은 캡톤(Kapton) 필름의 조각으로 성형 틀 아래 플레이트 영역을 덮는 더 큰 영역의 스틸 플레이트 상에 미리 설치되어야 한다. 상부 표면 상 약간 과량의 분말은 압축 공정을 돕는다. 성형틀의 상부는 캡톤 폴리이미드 필름의 다른 조각으로 덮이며, 그 다음 상부에 위치한 고체 스틸 플레이트로 덮인다.
- [0071] 그 다음, 상부 및 하부 가압판이 1000 psi 내지 3000 psi의 압력으로 주형 조립체에 접촉할 때까지, 로딩된 주형 조립체는 카버(Carver) 프레스의 가열된(450°F) 가압판 상에 놓이고, 압축된다. 이는 예열 단계이며, 주형은 이러한 조건 하에서 3분 내지 5분 동안 가열시킨다. 압축 압력은 10,000 psi로 증가되고 주형은 추가 3분 내지 5분 동안 온도를 유지한다. 그 다음, 압력이 해제되고, 뜨거운 주형은 3분 동안 10,000 psi로 재압축되는 냉각 프레스로 즉시 옮겨져서 냉각된다. 그 다음, 주형은 압력에서 해제되고, 분리되어 응고된 성형 플라스크를 분리한다.
- [0072] 이 절차가 10% 및 20% PVDF - 탄소 배합물로 적용되었을 때, 다공성 소결 고체 플라스크가 얻어졌다. 그러나, 10% 및 20% 폴리에틸렌-탄소 배합물이 시험되었을 때, 분말 배합물은 함께 소결되지 못하고 자유 유동 분말만을 남겼다. 이러한 결과는 어떻게 PVDF 수지가 폴리에틸렌 분말보다 양호하게 활성탄에 결합하는지를 나타낸다. 이러한 결과는 공정에 비용을 추가하는 처리 조건(온도, 압력, 시간)을 감소시킴으로써 중합체-탄소 블록 필터의 제조를 유리하게 할 수 있다.
- [0073] PE-탄소 분말 혼합물의 소결을 개선하기 위하여 냉각 프레스 공정이 시도되었다. 이 공정에서, 6 g 내지 7 g의 탄소-중합체 분말 혼합물은 카버 실린더 주형(1-1/8" 직경 x 3" 1)에 넣었으며, 이 충전된 실린더 주형을 냉각 프레스에 두고 3분 동안 10,000 psi로 압축하였다. 그 다음, 주형을 분해하고 압축된 중합체 정제를 회수한다.
- [0074] PVDF-탄소 분말은 이 방법에 의해 다공성 고체 압축 디스크를 생성하였다. 그러나, PE-탄소 분말은 이 공정에서 고체 덩어리로 압축되지 못하였고; 단지 자유 유동 분말만이 남겨졌다. 이러한 결과는 폴리올레핀 분말과 비교할 때 활성탄에 대한 기계적 결합제로서 PVDF 수지의 우월성을 추가로 뒷받침한다.
- [0075] **동시 분무 건조 분말**
- [0076] 상기 기재된 압출 공정 및 압축 성형 공정과 같이, 열 공정에 사용되는 분말은 상호작용 입자와 예비 배합될 수 있다. 일 실시형태에서, 불소중합체 및 상호작용 입자의 친밀한 배합물은 성분을 동시 분무 건조함으로써 제조될 수 있다. 유효량의 PVDF 라텍스를 분말상의 탄소 또는 기타 다른 상호작용 입자와 혼합하고, 상기 입자를 동시 분무하여 나노 크기로 잘 혼합된 건조 분말을 얻을 수 있다. 그 다음 이러한 동시 분무 건조 복합체를 임의

의 원하는 형상의 다공도로 성형될 수 있다. 작은 입자 크기의 라텍스(일반적으로, 20 nm 내지 400 nm)는 상호 작용 입자와 극히 친밀한 배합물을 제공하며, 분리에 이용가능한 상호작용 입자 표면을 최대로 만들면서 필요한 결합체의 수준을 감소시킬 수 있다. 동시분무 건조 복합체는, 배합물의 분무 건조를 통하여 상호작용 입자와 물리적으로 연관된 이러한 매우 작은 에멀전 입자를 수반한다.

[0077] **분산 코팅 공정**

[0078] 압출 공정을 통한 수성 코팅 공정의 하나의 이점은, 깨지기 쉬운 상호작용 입자를 파괴할 수 있는 제조 동안 매우 작은 압력이 수반된다는 것이다. 추가로, 선택되는 중합체는 열경화성뿐만 아니라 열가소성 수지일 수 있으며, 이러한 중합체가 분산에 사용되므로 중합과 같이 분자량이 매우 높을 수 있으며 여전히 가공가능할 수 있다. 라텍스 입자의 입자 크기는 분말화 결합체 입자보다 훨씬 더 작으며, 따라서 중량 기준으로 다수의 더 크고 더 작은 접촉제 연결이 중합체 분말 입자와 같이 라텍스 입자에 의해 상호작용 입자로 제공될 수 있다.

[0079] 일 실시형태에서, PVDF 분산물이 (바람직하게는 임의의 불소계 계면활성제 없이) 형성되고, 라텍스에 대한 적절한 저장 안정성을 제공하기 위하여 소정량의 임의의 침강 방지제(들) 또는 계면활성제(들)이 물에 희석되고 교반하면서 PVDF 분산물에 후 첨가된다. 이러한 PVDF 분산물/침강 방지제 혼합물에 교반하면서 선택적인 습윤제(들)이 첨가되고, 그 다음 임의의 증점제(들), 및 비산성 접촉 촉진제(fugitive adhesion promoter)(들)이 첨가되며, 그 후 필요하다면 pH를 증점제가 효과적으로 작용하는 적절한 범위로 만든다. CMC와 같은 일부 증점제는 광범위한 pH에서 효과적이며, 즉 CMC의 경우 pH 3 내지 9에서 효과적이다. 그 다음 상호작용 입자 및 임의의 기타 다른 성분이 혼합물에 첨가된다. 비산성 접촉 촉진제 중에 상호작용 입자 또는 섬유를 분산시키고, 습윤제 또는 잠복성 용매는 수성 PVDF 결합체 제형과 혼합하기 전에 상호작용 입자의 습윤을 제공하는 것이 유리할 수 있다. 그 다음 최종 조성물에 고전단 혼합을 하여 조성물 중 분말상 물질의 균일한 분포를 보장한다. 본 발명의 최종 수성 조성물은 주조 또는 기관 상으로의 코팅에 유용한 점도를 가져야 한다. 유용한 점도는 적용 방법에 따라 20 rpm, 25℃에서 2,000 cps 내지 20,000 cps의 범위에 있다.

[0080] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 침강 방지제 및/또는 계면활성제를 물 100부 당 0부 내지 10부, 바람직하게는 0.1부 내지 10부, 더 바람직하게는 0.5부 내지 5부 함유한다. 일 실시형태에서, 침강 방지제 또는 계면활성제의 수준은 물 100부 당 2.7부 내지 10부이다. 이러한 침강 방지제 또는 계면활성제는 중합 후 PVDF 분산물에 첨가되어, 일반적으로 저장 안정성을 개선시키고, 슬러리 제조 동안 추가적인 안정화를 제공한다. 또한 중합 공정 동안, 본 발명에서 사용되는 계면활성제/침강 방지제는 중합 전에 모두 미리 첨가되거나, 중합 동안 연속적으로 공급되거나, 중합 전에 그리고 그 후 중합 동안 부분적으로 공급되거나, 중합이 시작된 후에 공급되고 잠시 동안 공급이 진행될 수 있다.

[0081] 유용한 침강 방지제로서는 이온성 물질, 예를 들어 알킬 황산염, 설펜산염, 인산염, 포스폰산염(예를 들어, 라우릴황산나트륨 및 라우릴황산암모늄) 및 부분적으로 플루오르화된 알킬 황산염, 카복실산염, 인산염, 포스폰산염(예를 들어, 듀폰트(DuPont)사에 의해 상품명 캡스톤(CAPSTONE)으로서 시판되고 있는 것), 그리고 비이온성 계면활성제, 예를 들어 트리톤 X(TRITON X) 시리즈(다우(Dow)사) 및 플루로닉(PLURONIC) 시리즈(바스프(BASF)사)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 하나의 구체예에서, 음이온성 계면활성제만이 사용된다. 본 발명의 조성물 중에는 플루오르화 계면활성제가 존재하지 않거나(즉, 중합 공정으로부터 유래하는 잔류 계면활성제가 존재하지 않거나), 또는 이와 같은 플루오르화 계면활성제는 수성 분산액을 형성하거나 농축시 중합 후에 첨가되지 않는 것이 바람직하다.

[0082] 본 발명의 조성물은 선택적으로 물 100부당 1가지 이상의 습윤제를 0부 내지 5부, 바람직하게는 0부 내지 3부 함유한다. 계면활성제는 습윤제로서의 역할을 할 수 있으나, 습윤제는 또한 계면활성제가 아닌 것도 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 습윤제는 유기 용제일 수 있다. 선택적인 습윤제의 존재로 인해 분말 전극 재료(들)가 비닐리덴 플루오라이드 중합체의 수성 분산액에 균일하게 분산할 수 있게 된다는 것이 밝혀졌다. 몇몇 전극 재료들, 예를 들어 탄소질 재료는 습윤제가 사용되지 않고서는 수성 분산액에 분산되지 않을 것이다. 유용한 습윤제로서는 이온성 및 비이온성 계면활성제, 예를 들어 트리톤 시리즈(다우사) 및 플루로닉 시리즈(바스프사), 그리고 수성 분산액과 혼화 가능한 유기 액체, 예를 들어 NMP, DMSO 및 아세톤(이에 한정되는 것은 아님)을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 본 발명의 조성물은 물 100부당 1가지 이상의 증점제 또는 레올로지 개질제를 0부 내지 10부, 바람직하게는 0부 내지 5부 함유할 수 있다. 상기 분산액에 수용성 증점제 또는 레올로지 개질제의 첨가는 섬유 물질의 상호작용 입자의 침강을 방지하거나 늦추면서, 캐스팅 공정에 적절한 슬러리 점도를 제공한다. 유용한 증점제로서는 아크리솔(ACRYSOL) 시리즈(다우 케미컬(Dow Chemical)사); 부분적으로 중화된 폴리(아크릴산) 또는



폴리(메타크릴산), 예를 들어 카보폴(CARBOPOL)(루브리졸(Lubrizol)사); 그리고 카복실화된 알킬 셀룰로스, 예를 들어 카복실화 메틸 셀룰로스(CMC)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제형 pH의 조정으로 증점제들 중 일부의 효능을 개선할 수 있다. 유기 레올로지 개질제 이외에, 무기 레올로지 개질제가 단독으로 사용될 수 있거나 상기 유기 레올로지 개질제와 조합하여 사용될 수 있다. 유용한 무기 레올로지 개질제로서는 무기 레올로지 개질제, 예를 들어 천연 점토, 예를 들어 몬모릴로나이트 및 벤토나이트, 인공 점토, 예를 들어 라포나이트, 및 기타의 것들, 예를 들어 실리카 및 활석(이에 한정되는 것은 아님)을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 본 발명의 증점제는 PVDF 및 분말 전극 재료를 함유하는 수성 조성물 중에 사용되고, 참고 문헌 JP 제 2000357505호에 기술된 바 있는 제2의 코팅 조성물과 같이 순수한 형태로는 사용되지 않는다.

[0085] 비산성 접착 촉진제는 본 발명의 조성물로부터 필요한 상호연결성을 생성하는데 필요하다. 본원에서 사용되는 "비산성 접착 촉진제"란, 기관의 코팅 후 조성물의 상호연결성을 증가시키는 제제를 의미한다. 그 다음 비산성 접착 촉진제는 일반적으로 증발(화학물질의 경우) 또는 손실(에너지를 첨가한 경우)에 의해 형성된 전극으로부터 제거될 수 있다.

[0086] 비산성 접착 촉진제는, 전극의 형성 동안 수성 조성물의 성분의 상호연결성을 야기하는 유효량으로 사용되는, 화학 물질, 압력이 더해진 에너지 공급원, 또는 조합일 수 있다. 화학적 비산성 접착 촉진제에 있어서, 조성물은 하나 이상의 비산성 접착 촉진제를 물 100부 당 0부 내지 150부, 바람직하게는 1부 내지 100부, 더 바람직하게는 2부 내지 30부 함유한다. 바람직하게 비산성 접착 촉진제는 유기 액체이며, 이는 수용성 또는 물과 혼화성이다. 이러한 유기 액체는 PVDF 입자에 대하여 가소제로서 작용하여, PVDF 입자를 끈적거리게 만들고 건조 단계 동안 개별적인 접착 지점으로서 작용할 수 있게 한다. PVDF 중합체 입자는 제조 동안 분말상 물질을 연화, 유동시키고 분말상 물질에 접착될 수 있어, 비가역적인 높은 연결성을 생성하게 된다. 일 실시형태에서, 유기 액체는 잠복성 용매(실온에서 PVDF 수지를 용해 또는 실질적으로 팽창시키지 않는 용매)이지만, 고온에서 PVDF 수지를 용매화할 것이다. 일 실시형태에서, 유용한 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈이다. 기타 다른 유용한 비산성 접착 촉진 제제는 이에 한정되는 것은 아니지만 디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드(DMSO), 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 포스페이트, 트리메틸포스페이트, 디메틸 석시네이트, 디에틸 석시네이트 및 테트라에틸 우레아를 포함한다.

[0087] 에너지가 비산성 접착 촉진제인 경우, 유용한 에너지 공급원은 이에 한정되는 것은 아니지만 열, IR 조사, 및 무선 주파수(RF)를 포함한다. 열 단독의 경우, 전극에 대한 PVDF 조성물의 처리 동안의 온도는 중합체의 용융점을 초과하는 약 20℃ 내지 50℃이어야 한다. 비산성 접착 촉진제로서 에너지가 단독으로 사용될 경우, 양호한 상호연결성을 위하여, 예를 들어 캘린더링 단계에서 열은 압력과 함께 사용되는 것이 바람직하다.

[0088] 본 발명의 조성물은 유효량의 기타 다른 첨가제를 추가로 함유할 수 있으며, 첨가제는 이에 한정되는 것은 아니지만, 충전제, 균염제, 소포제, pH 버퍼, 및 수계 제형에서 통상적으로 사용되는 기타 다른 보조제를 포함한다.

[0089] 수성 조성물은 가공 물품으로 성형되거나, 당업계에 공지된 수단에 의해, 예를 들어 브러쉬, 롤러, 잉크젯, 스퀴지, 폼 어플리케이터, 커튼 코팅, 진공 코팅, 또는 분무에 의해 다공성의 형성된 얇은 기관에 코팅된다. 그 다음, 성형된 물품 또는 코팅된 기관은 건조되어 서로 밀착된 복합체를 형성하며, 이는 선택적으로 고온에서 구워져서 높은 접착 강도를 달성할 수 있다.

[0090] 수성 PVDF 분산물은 특정한 개별 지점에서만 상호작용 입자 또는 섬유와 함께 결합하는 중합체 입자와 함께 결합체로서 작용하여 상호연결성을 생성한다.

[0091] 본 발명의 일 실시형태에서, 분리 물품은 유체가 불소중합체 고체 분리 물품을 통과하기 전에 큰 입자를 제거하는 제2 필터로 구성된 하이브리드 여과 물품일 수 있다. 이러한 제2 여과 요소는 메쉬가 큰 필터, 스펀 섬유, 루스 섬유 필(loose fiber fill), 스크린, 또는 기타 다른 알려진 제2 여과 수단일 수 있다. 제2 여과는 임의의 물질일 수 있으나, 불소중합체 물질이 이의 화학적 및 생물학적 불활성, 및 높은 기계적 및 열기계적 특성으로 인하여 특히 유용할 수 있다.

[0092] 일 실시형태에서, 일반적으로 직경이 2.5인치인 카본 블록 필터는 직경이 1.5인치로 감소되고 제2 여과 매체 내에서 다시 최대 2.5인치까지의 외경을 구축하기 위해 대체될 수 있다.

[0093] **용도**

[0094] 기타 다른 결합제 물질, 예를 들어 통상적으로 사용되는 폴리에틸렌에 비하여 화학적 불활성, 생물학적 순도,

및 우수한 기계적 및 열기계적 특성을 포함한, 불소중합체 및 폴리아미드 물질의 유리한 특성으로 인하여, 본 발명의 분리 물품은 상이하면서 까다로운 다양한 환경에서 사용될 수 있다. 높은 온도, 높은 반응성, 부식성 또는 산성 환경, 멸균 환경, 생물학적 제제와의 접촉은 본 발명의 분리 물품이 기타 다른 중합체 결합제 시스템에 비하여 구별되는 이점을 가지는 환경이다. 본 분리 물품을 사용하여 분리 물품을 통과하는 유체로부터 원치않는 물질을 제거하고 정제할 수 있으며, 이에 의하여 다양한 상업적 또는 소비자 적용에 사용될 더 순수한 유체를 생성할 수 있다. 또한 분리 물품은 유체 스트림으로부터 물질을 포집하고 농축하는데 사용될 수 있으며, 그 다음 이렇게 포집된 물질은 추가 사용을 위하여 분리 물품으로부터 분리될 수 있다. 분리 장치는 상수 정화(온수 및 냉수), 및 또한 산업적 용도에 사용될 수 있다. 산업적 용도란, 고온(50℃ 초과, 75℃ 초과, 100℃ 초과, 125℃ 초과, 150℃를 훨씬 더 초과하는 온도, 최대 중합체 결합제의 연화점)에서의 사용; 유기 용매와 함께 그리고 약학적 및 생물학적으로 깨끗하고 순수한 용도로 사용하는 것을 의미한다.

[0095] 본 발명의 일부 물품은 이에 한정되는 것은 아니지만, 다음을 포함한다:

- [0096]           오일 필터(여기에서 복합 라텍스는 종이 필터 매체 상에 코팅될 수 있음)
- [0097]           카본 블록 여과 시스템
- [0098]           이온 교환 막 또는 컬럼
- [0099]           화학 반응을 촉진하기 위한 촉매 매체
- [0100]           약학적 및 생물학적 활성 성분의 생물분리 및 회수
- [0101]           기타 다른 가스로부터 수성 및 비수성 매질에 용해된 가스, 및 가스에 현탁된 미립자의 기체 분리
- [0102]           산성이 매우 강한 환경에서, 특히 연도 가스에 대한 화학적 스크러버
- [0103]           화학 저항성 보호 의복 및 덮개
- [0104]           안티스케일 빌드업(antislack build-up) 및 유기 오염물질의 제거를 위한 온수 공정(>80℃) 여과
- [0105]           자동차 배기가스 여과
- [0106]           폐쇄 루프 산업용수 시스템
- [0107]           산업용수 처리
- [0108]           온실가스의 배기, 통풍구 및 굴뚝 포집
- [0109]           오염된 지하수의 처리
- [0110]           브라인 및 염수를 정수로 처리
- [0111]           미립자 필터로서의 용도
- [0112]           오존 노출시의 처리
- [0113]           다음 물질의 정제 및/또는 여과:
- [0114]                   지방족 용매,
- [0115]                   강산,
- [0116]                   고온(>80℃)의 화학적 화합물,
- [0117]                   탄화수소,
- [0118]                   불산,
- [0119]                   디젤 및 바이오디젤 연료,
- [0120]                   케톤,
- [0121]                   아민,
- [0122]                   강염기,



- [0123] "발연" 산,
- [0124] 강산화제,
- [0125] 방향족 화합물, 에테르, 케톤, 글리콜, 할로젠, 에스테르, 알데히드, 및 아민,
- [0126] 벤젠 화합물, 톨루엔, 부틸 에테르, 아세톤, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 디클로라이드, 에틸 아세테이트, 포름알데히드, 부틸 아민 등
- [0127] 수성, 비수성 및 기체 현탁물 또는 용액으로부터 무기 및 이온 종(예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니지만, 수소, 알루미늄, 칼슘, 리튬, 나트륨, 및 칼슘의 양이온; 질산염, 시안화물 및 염소의 음이온; 금속(예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니지만, 크롬, 아연, 납, 수은, 구리, 은, 금, 백금, 철 및 기타 다른 귀금속 또는 중금속), 및 금속 이온; 염(예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니지만, 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨))의 제거; 및 수용액 및 현탁물로부터 유기 화합물의 제거.
- [0128] 예시적인 용도의 목록, 및 본 설명의 기재들 기반으로 하여, 당업자는 본 발명의 복합 고체 물품에 대한 매우 다양한 기타 다른 용도를 생각할 수 있다.
- [0129] 실시예
- [0130] 실시예 1:
- [0131] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, PVDF 수지(평균 Mw 약 580 000, 12.5 kg에서 MFI 2.5 g / 10분, 중량 평균 입자 크기 3마이크론 내지 8마이크론) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 50:50 혼합물을 압축하였다. 고체 다공성 시트가 생성되었다. 이 시트는 양호한 기계적 완전성을 가졌으며, 수동 처리로 용이하게 파괴되지 않았다.
- [0132] 직경이 25 mm인 디스크를 모세관류 기공측정기(capillary flow porometry)에 의한 시험을 위한 시트로 절단하였다. 또한 이러한 동일한 샘플을 압력 하에서의 투수성을 시험하는데 사용하였다. 데이터는 표 1에 제시되어 있다.
- [0133] 실시예 2:
- [0134] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, PVDF 수지(평균 Mw 약 300 000, 12.5 kg에서 MFI 12.0 g/ 10분, 중량 평균 입자 크기 3마이크론 내지 8마이크론) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 50:50 혼합물을 압축하였다. 고체 다공성 시트가 생성되었다. 이 시트는 허용가능한 기계적 완전성을 가졌으며, 처리 동안 약간 마멸되었다.
- [0135] 직경이 25 mm인 디스크를 모세관류 기공측정기에 의한 시험을 위한 시트로 절단하였다. 또한 이러한 동일한 샘플을 압력 하에서의 투수성을 시험하는데 사용하였다. 데이터는 표 1에 제시되어 있다.
- [0136] 실시예 3:
- [0137] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, PVDF-HFP 공중합체 수지(평균 Mw 약 500 000, 21.6 kg에서 MFI 6.0 g / 10분) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 50:50 혼합물을 압축하였다. 고체 다공성 시트가 생성되었다. 이 시트는 매우 양호한 기계적 완전성을 가졌으며, 수동 처리로 용이하게 파괴되지 않았다.
- [0138] 직경이 25 mm인 디스크를 모세관류 기공측정기에 의한 시험을 위한 시트로 절단하였다. 또한 이러한 동일한 샘플을 압력 하에서의 투수성을 시험하는데 사용하였다. 데이터는 표 1에 제시되어 있다.
- [0139] 실시예 4:
- [0140] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, PVDF 수지(평균 Mw 약 300 000, 12.5 kg에서 MFI 12.0 g/ 10분, 중량 평균 입자 크기 3마이크론 내지 8마이크론) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 20:80 혼합물을 압축하였다. 고체 다공성 시트가 생성되었다. 이 시트는 다소 부서지기 쉬웠지만, 파괴없이 처리할 수 있었다.
- [0141] 실시예 5:
- [0142] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, PVDF 수지(평균 Mw 약 300 000, 12.5 kg에서 MFI 12.0 g/ 10분, 중량 평균 입자 크기 3마이크론 내지 8마이크론) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 10:90 혼합물을 압축하였다. 고체 다공성 시트가 생성되었다. 이 시트는 매우 부서지기 쉬웠으며, 파쇄를 방지하기 위하여 매우 조심스럽게 처리하여야 했다. 이 물질은 용이하게 마멸되었다.

- [0143] 비교예 1:
- [0144] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, 폴리에틸렌 수지(Marlex HMN TR-938, 2.16 kg에서 MFI 3.0 g / 10분) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 50:50 혼합물을 압축하였다. 거친 고체 다공성 시트가 생성되었다. 이 시트는 형태가 매우 불규칙적이었으며, 일부 부분은 매우 밀집되고 압축되어 있지만 다른 부분은 매우 약하고 분말상이었다. 이 시트는 매우 부서지기 쉬웠으며, 용이하게 파괴될 수 있었다.
- [0145] 직경이 25 mm인 디스크를 모세관류 기공측정기에 의한 시험을 위한 시트로 절단하였다. 또한 이러한 동일한 샘플을 압력 하에서의 투수성을 시험하는데 사용하였다. 데이터는 표 1에 제시되어 있다. 포점 직경과 평균 기공 직경 사이의 큰 차이로 입증된 바와 같이, 기공측정기 데이터는 압축된 구조의 불규칙성을 확인시킨다. 포점과 평균 기공 직경의 근접함에 의해 입증된 바와 같이, PVDF 수지를 이용하여 만들어진 기공성 시트는 훨씬 더 균일한 기공 구조를 가졌다.
- [0146] 게다가, 폴리에틸렌-탄소 배합물의 불규칙적인 구조(밀집되고 압축된 영역을 가짐)는 PVDF 수지를 이용한 배합물에 비하여 투수성이 낮다는 것이 입증되었다.
- [0147] 비교예 2:
- [0148] 상기 기재된 압축 성형 공정을 사용하여, 폴리에틸렌 수지(Marlex HMN TR-938, 2.16 kg에서 MFI 3.0 g / 10분) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 20:80 혼합물을 압축하였다. 이 배합물은 고체 시트를 형성하지 못하였으며, 분말 형태로 남아있었다.
- [0149] 비교예 3:
- [0150] 상기 기재된 핫 프레스 방법을 사용하여, 폴리에틸렌 수지(Marlex HMN TR-938, 2.16 kg에서 MFI 3.0 g / 10분) 및 활성탄(ACTICABONE 2SW)의 10:90 혼합물을 압축하였다. 이 배합물은 고체 시트를 형성하지 못하였으며, 분말 형태로 남아있었다.

## 표 1

기공측정 및 투수성 데이터

실시예	포점 직경(μm)	평균 기공 직경(μm)	투수성 (8 psi 에서 1/m <sup>2</sup> )
1	6.237	2.256	125
2	8.517	3.416	550
3	6.491	3.988	260
비교예 1	5.488	0.597	10.5

- [0151]
- [0152] 기공 측정 데이터는 ASTM F316을 사용하여 자동 모세관류 기공측정기(PMI) 상에서 측정되었으며, 투수성 시험은 ASTM D4491과 유사한 절차로 실행하였다.
- [0153] 실시예 6:
- [0154] KYNAR PVDF 카본 블록 및 폴리에틸렌 카본 블록 필터를 동일한 등급 및 로트 번호의 활성탄 입자를 사용하여 생성하였다. 그 다음 2가지 카본 블록 모두를 합하여 25% 농도로 브롬을 함유하는 유체 상태인 물을 여과하였다. KYNAR 카본 블록 필터는 40℃ 온도에서의 적절한 여과에 적합한 특성을 유지할 것으로 시각적으로 예상되었다. 폴리에틸렌 카본 블록 필터는, 추후 브롬이 폴리에틸렌 결합체에 직접 영향을 미치는 것에 기인하여 특성의 전체적인 손실이 일어나게 되어 이와 같은 용액을 여과하는데 적절한 특성을 제공하지 않을 것으로 예상되었다.
- [0155] 실시예 7:
- [0156] 상이한 연료에 대한 결합체 물질의 양립가능성을 시험하기 위하여, KYNAR PVDF와 폴리에틸렌 사이의 물리적 특성과 투수 효과를 모니터링하였다. 60℃에서 6개월 동안, 2가지 결합 물질을 중량 변화 및 길이 변화에 대하여 측정하였다. 절대 여과뿐만 아니라 모듈 설계 사항에 대하여 엄격한 허용 오차를 유지할 필요가 있는 카본 블록을 설계할 때 이들 2가지 변수는 모두 중요하다. 특성에서 최대 4%의 변화가 있는 것은 한계점으로서 결정하였

다. 60℃에서 50부피% 이소-옥탄 및 50부피% 톨루엔 배합물에서 완전 침지한 KYNAR 740의 경우, 2.3%의 중량 변화 및 1.8%의 길이 변화를 나타내었다. 60℃에서 42.5부피% 이소-옥탄 및 42.5부피% 톨루엔 및 15부피% 배합물에서 완전 침지한 KYNAR 740의 경우, 3.0%의 중량 변화 및 3.6%의 길이 변화를 나타내었다. 60℃에서 50부피% 이소-옥탄 및 50부피% 톨루엔 배합물에서 완전 침지한 폴리에틸렌의 경우, 10.8%의 중량 변화 및 5.3%의 길이 변화를 나타내었다. 60℃에서 42.5부피% 이소-옥탄 및 42.5부피% 톨루엔 및 15부피% 배합물에서 완전 침지한 폴리에틸렌의 경우, 9.6%의 중량 변화 및 5.3%의 길이 변화를 나타내었다. KYNAR 740 PVDF는 이 시험에서 우수하게 실행된 반면, 폴리에틸렌의 화학 저항성은 본 출원에 부적합한 것으로 밝혀졌다. (필요한 정보인지 잘 모르겠으나, 사용한 PE는 Exxon Mobil HD7800P 등급이었다)