(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
B01D 67/00

(45) 공고일자 2001년11월28일
(11) 등록번호 10-0315315
(24) 등록일자 2001년11월08일

(21) 출원번호 10-1999-7010073
(22) 출원일자 1999년10월30일

(65) 공개번호 특2001-0020442
(43) 공개일자 2001년03월15일

(30) 우선권주장 08/847,091 1997년05월10일 미국(US)

(73) 특허권자 마이크롤리스 코포레이션
추후보정
미합중국 메사츄세츠(우:01730) 베드포드 원 패트리어츠 파크

(72) 발명자 모야,윌슨
미국03038뉴햄프셔주데리더보우드라이브10

(74) 대리인 김영
주성민

심사관 : 채희각

(54) 퍼플루오로카본 공중합체로 표면개질된 다공성 막의 제조방법

요약

본 발명은 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 의해 완전히 개질된 표면을 갖는 다공성 막을 포함하는 다공성 막 생성물의 제조방법을 제공한다. 다공성 막 기재를 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 용액과 접촉시켜 기재 표면에 조성물을 결합시킨다. 기재에 기계적 힘을 가해 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 제거한 후 열처리한다.

색인어

다공성 중합체 기재, 다공성 막, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 의해 개질된 표면을 갖는 다공성 박막 및 이러한 막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

다공성 막여과기는 유체 스트림내의 물질들을 분리하기 위한 다양한 종류의 환경에서 이용된다. 막은 고체 중합체 매트릭스로 만들어지며, 고도로 정밀하게 조절되고 측정할 수 있는 다공도, 공극크기 및 두께를 갖는다. 막여과기는 사용시에 일반적으로 액체 및 가스로부터 입자, 미생물 또는 용질을 분리하기 위하여 유체 스트림내에 삽입되도록 제작된 카트리지와 같은 장치내에 장착된다.

유용한 막여과기는 여과하고자 하는 유체에 대해 그의 강도, 다공도, 화학적 보존성(chemical integrity) 및 청결성을 유지하는 정도로 내성이 있어야 한다. 예를들어, 초소형 전자회로(microelectronic circuits)의 제조시에 막여과기는 오염물질로 인한 회로이상을 방지하기 위하여 다양한 공정유체(process fluid)를 정제하는데 광범하게 사용된다. 유체여과 또는 정제는 일반적으로 공정유체를 막의 하부면에서보다 상부면에서 더 높은 압력대를 형성하는 차등압력하의 막여과기에 통과시킴으로써 수행된다. 즉, 이러한 형태로 여과되는 유체는 막여과기를 거치면서 압력강하를 겪게 된다. 이러한 압력차로 인해 하부면의 유체보다 상부면의 유체에 용존 가스량이 더 많게 된다. 이는 공기와 같은 가스가 저압하의 액체에서보다 고압하의 액체에 더 큰 용해도를 갖기 때문이다. 액체가 막여과기의 상부면으로부터 하부면으로 통과하게 됨에 따라 용존 가스가 막내에서 용액으로부터 방출되어 유체의 가스방출(outgassing)이 이루어지게 된다. 액체의 가스방출은 또한 액체가 용존 가스를 함유하고 막 표면에 기포가 만들어지고 성장할 수 있는 핵형성 부위(nucleating site)와 같이 용액으로부터 가스를 방출시키는 추진력이 존재하는 경우에는 압력차가 없어도 자발적으로 일어날 수 있다. 반도체 및 초소형 전자장치의 제조에 통상적으로 사용되는 가스방출 유체에는 일반적으로 매우 고순도의 물, 오존화된 물, 알콜과 같은 유기용매, 및 산화제를 함유할 수 있는 진한 산 또는 염기 수용액과 같이 일반적으로 상당히 화학적으로 활성인 그밖의 물질 등이 있다. 이들 화학적으로 활성인 유체는 막 분해를 방지하기 위하여 화학적으로 불활성인 여과기의 사용이 필수적이다. 막 조성물의 화학적 붕괴를 야기하는 막 분해로 인해 일반적으로 추출가능한 물질이 사용중에 여과기로부터 방출되어 여과하고자 하는 유체의 순도, 보존성 및 청결성이 손상된다. 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 불소-함유 중합체로부터 제조된 플루오로카본-기재 막여과기가 이러한 분야에서 통상적으로 이용된다. 불소-함유 중합체의 화학적 불활성 특성 또는 화학적 공격에 대한 탁월한 내성은 잘 알려져 있다. 불소-함유 중합체의 한가지 단점은 이들이 소수성이어서 이러한 중합체로부터 제조된 막을 수성 유체 또는 막의 표면에너지보다 더 큰 표면장력을 갖는 다른 유체로 적시기가 어렵다는 점이다. 소수성 막여과기를 사용하여 가스방출 유체를 여과하는 중에 종종 겪게 되는 또 다른 문제는 막이 여과공정중에 압력차의 추진력하에서, 용존 가스가 용액으로부터 방출되는 핵형성 부위를 제공한다는 점이다. 내부 공극표면 및 외부 또는 기하학적 표면을 비롯한 소수성 막표면상의 이들 핵형성 부위에서 용액으로부터 방출되는 가스는 막에 침착하는 기포를 형성한다. 이 기포는 계속되는 가스방출로 인해 크기가 커지기 때문에, 유체 대신에 막의 공극을 차지하게 되어 궁극적으로는 막의 유효 여과면적을 감소시키게 된다. 이러한 현상을 일반적으로 막여과기의 제습(除濕:dewetting) 현상이라고 부르는데, 유체에 의해 젖거나 채워져 있는 막의 부분들이 유체로 젖지 않는, 또는 가스로 채워진 부분으로 점차적으로 바뀌기 때문이다. 막의 제습은 또한 수성 유체로 젖은 소수성 막과 같은 습윤 막이 공기와 같은 가스에 노출되는 경우에는 자발적으로 일어날 수도 있다. 이러한 제습현상은 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 불소-함유 중합체로부터 제조된 플루오로카본-기재 막에서 더 빈번하게 더 현저하게 일어난다. 또한, 제습이 일어나는 비율은 공극크기가 큰 막의 경우보다 0.2 미크론 이하와 같이 공극크기가 작은 막에서 더 큰 것으로 나타났다. 여과공정중에 여과장치에서 막의 제습으로 인해 여과가능한 유효 막면적이 감소하는 것은 여과기의 전체적인 여과효율을 저하시키게 된다. 이와 같이 저하된 효율은 소정의 압력강하 하에서 여과기를 통과하는 유체 유속의 감소 또는 소정의 유속에서 압력강하의 증가로 나타난다. 즉, 막여과기는 시간이 경과함에 따라 제습되기 때문에, 사용자는 여과기를 새로 설치하여 완전히 습윤된 경우와 단위시간당 동일한 용적의 공정유체를 정제 또는 여과할 수 없다. 여과공정의 전체적인 처리능력에 있어서의 이러한 감소는 단위용적의 공정유체를 정제하는데 드는 사용자의 시간 및 경비를 증가시킨다. 처리량 감소로 인한 문제는 사용자가 공정중에 자주 새로운 여과기를 설치하고 제습된 여과기는 버려야 한다는 점이다. 제습, 및 반드시 그런 것은 아니지만, 여과기의 오염물-보유 능력의 고갈로 인한 이와같이 너무 빠른 여과기의 교환은 계획에 없는 비가동시간을 야기시키며, 사용자의 전체적인 경비를 증가시킨다. 임의로, 사용자는 유체가 여과기를 통과하도록 밀어내는 펌프의 속도를 증가시켜 막에서의 압력강하를 증가시키는 등의 여과시스템의 다른 요소를 조정하여 일정한 유속이 유지되도록 함으로써 효율의 감소를 보상할 수 있다. 이러한 조정은 또한 사용자에게 더 높은 운전비용을 초래하며, 시스템의 다른 요소들의 기능부전의 가능성뿐 아니라 증가된 공정압력으로 인한 공정유체 유출의 가능성을 증가시킨다. 제습으로 인한 너무 빠른 여과기의 교환을 피하기 위하여 사용자가 선택할 수 있는 또 다른 방법은 여과기를 처리하여 막을 재습윤시키는 것이다. 이 처리방법은 여과장치를 여과시스템으로부터 꺼내야 하므로 예정에 없는 비가동시간을 요하기 때문에 시간 소모적인 것이며, 때때로 재습윤공정으로부터 유래한 오염물질이 여과기를 통과하는 공정유체내에 도입될 수 있다. 일반적으로, 안전성 문제를 일으키는 가연성 액체인 이소프로판올과 같은 알콜을 비롯한 저표면장력 재습윤제가 사용될 수 있다. 여과장치를 사용전의 상태로 되돌리기 전에, 최

종 사용자는 제습된 여과기를 알콜로 재습윤시키고, 이어서 수세한 다음 공정유체로 세척한다. 막 제조자는 제습된 여과기를 취급하고 처리하는데 전문기술을 가지고 있을 수 있지만, 최종사용자는 이러한 경비가 많이 드는 추가의 공정단계를 수행할 능력이나 욕구를 갖지 않을 수도 있다.

모든 막은 막의 입자보유특성과 직접적으로 연관이 있는 공칭 공극크기에 의해 특정화된다. 막을 통과하는 유속은 공극크기에 정비례하고 입자보유율은 반비례한다. 입자보유율 및 유속 둘다를 최대화하는 것이 바람직하다. 이들 특징중의 하나는 현저히 증가하나 다른 특징은 현저히 감소된다면 바람직하지 않다.

베네즈라(Benezra) 등의 미국특허 제4,470,859호에는 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 플루오로카본으로부터 형성된 미공성 기재의 표면을 퍼플루오로카본 공중합체의 용액으로부터의 퍼플루오로카본 공중합체의 피복물로 개질시켜 막의 표면이 더 잘 수화될 수 있도록 하는 방법이 기술되어 있다. 퍼플루오로카본 공중합체를 상승된 온도에서 용매에 용해시킨다. 그후에 막을 이 용액에 침지시키고, 이것을 진공챔버내에 넣는다. 그후, 챔버내의 압력을 약 150mmHg(절대압)과 같은 정도로 감소시켜 여과기내의 공기를 제거한다. 그후에, 챔버내의 압력을 신속하게 대기압으로 환원시킨다. 이 피복공정을 반복하여 베네즈라 등에 의해 기술된 바와 같이 막의 공극내로 완전한 용액침투가 확실히 일어나도록 한다. 이러한 방식으로 진행시킴으로써 막표면 및 막내에서 격자를 이루는 내부벽을 퍼플루오로카본 공중합체로 피복시킨다. 피복단계에 이어서 열 및 진공을 이용하여 용매를 증발시켜 제거하거나, 용매화된 퍼플루오로카본 공중합체를 공중합체가 실질적으로 불용성인 물질로 침전시킨다. 용액을 형성하기 위해 사용된 용매에는 할로카본 오일, 퍼플루오로옥탄산, 데카플루오로비페닐, N-부틸아세트아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드가 포함된다. 베네즈라 등은 막표면을 개질시킴으로써 막표면상의 공중합체를 개질시키기 위한 용매를 함유하는 유체의 사용을 피한다고 기술하고 있다. 베네즈라 등은 또한 중합체의 알콜 용액은 배제하여야 한다고 기술하였다.

미국특허 제4,433,082 및 4,453,991호에는 상술한 피복방법에서 사용된 용매에 비해 비교적 무해한 용매를 사용하여 테트라플루오로에틸렌과 메틸퍼플루오로(4,7-디옥사-5-메틸-8-노네노에이트) 또는 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐 설포닐플루오라이드)의 공중합체와 같은 과불소화된 이온교환 중합체의 용액을 형성하는 방법이 기술되어 있다. 과불소화된 이온교환 중합체는 상승된 온도 및 압력하에서 이소프로판올과 같은 알콜성 용매에 용해된다. 수득된 용액은 염화나트륨 수용액 전기분해와 같은 전기분해 공정에서 사용되는 필름이나 비다공성 막의 제조 또는 복구에 다양한 화학반응을 촉진시키는데 사용하는 촉매지지체와 같은 기재를 피복하는데, 다공성 격막을 비다공성 격막으로 전환시키기 위해서 다공성 격막을 피복시키는데, 그리고 설폰산 또는 설포네이트 관능기를 갖는 사용된 과불소화된 중합체를 재사용하기 위해 회수하는데 유용한 것으로 기술되어 있다. 이들 특허에 기술된 것과 같은 전기분해 공정에서는 피복된 격막으로부터의 추출가능한 물질은 실질적인 관심의 대상이 아니며, 개질된 격막의 다공도는 중요하지 않다.

설포닐플루오라이드-함유 플루오로중합체의 용액은 또한 미국특허 제4,348,310호에도 기술되어 있다. 여기에서 사용된 용매는 바람직하게는 적어도 하나의 말단 설포닐플루오라이드 극성 기를 갖는, 완전히 할로겐화되고 포화된 탄화수소이다. 이 용액은 불소화된 중합체로부터 제조된 막에서 구멍을 복구하기 위해, 그리고 이온교환필름막, 투석막, 한외여과 및 미량여과 막을 제조하는데 사용된다고 기술되어 있다. 이들 용액에 대해 기술된 또 다른 용도는 격막을 용액과 접촉시키고, 이어서 할로겐화 용매를 증발시킨 다음 피복된 격막을 가수분해시켜 설포닐플루오라이드기를 산 또는 염 형태로 전환시킴으로써 화학전지용 다공성 격막을 피복하는 것이다.

말로우크(Mallouk) 등의 미국특허 제4,902,308호에는 또한 다공성의 발포된 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 표면을 퍼플루오로-양이온교환 중합체액으로 개질시키는 방법이 기술되어 있다. 말로우크 등은 또한 중합체용 용매를 함유하는 유체와 표면개질된 막의 접촉은 피해야 한다고 기술하고 있다.

미국특허 제4,259,226 및 4,327,010호에는 다공성 막표면을 카복실산 염 기를 갖는 불소화된 중합체로 개질하는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 막으로부터의 추출가능한 물질을 억제하거나, 막표면에 대한 개질조성물의 결합도를 조절하는 어떠한 공정단계도 기술되지 않았다.

미국특허 제5,183,545 및 5,094,895호에는 퍼플루오로 이온교환 중합체 조성물로 개질시킨 표면을 갖는 다공성의 발포된 다층 폴리테트라플루오로에틸렌 기재로부터 다층의 복합 다공성 격막을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 개질 중합체 조성물은 계면활성제를 함유할 수 있으며, 과량의 개질 조성물도 함유할 수 있는데, 이들은 둘다 원치않는 추출가능한 물질의 공급원이 된다. 또한, 이들 특허에는 0.25㎜ 이상의 두께, 바람직하게는 약 0.76㎜ 내지 약 5.0㎜의 두께를 갖는 두꺼운 폴리플루오로카본 격막을 퍼플루오로 이온교환 중합체로 피복시키는 방법이 기술되어 있다. 1000 이상의 당량을 갖는 퍼플루오로 이온교환 피복제를 사용하기 때문에 막박형 기재는 명확히 제외되었다.

따라서, 막의 습윤특성을 개선시키는 개질된 표면을 갖는 다공성 박막을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 또한, 불소-함유 중합제로 형성된 다공성막과 같이 화학적 공격에 대해 내성이 있는 막을 제공하는 것이 바람직하다. 더구나, 사용중에 제습이 일어나지 않도록, 가스방출 유체를 여과할 때 막의 표면상에서 가스의 핵형성을 촉진시키지 않는 막을 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 특히 작은 공극크기의 막의 경우에 생성된 막의 플럭스특성에 심각한 역효과를 미침이 없이, 개질되지 않은 막과 비교하여 개선된 입자보유특성을 갖는 막을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 내부 공극표면 및 외부 기하학적표면 등의 표면이 침착되고 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 의해 완전히 개질된 얇은 다공성 막기재의 제조방법을 제공한다. 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 기재표면에 결합되도록 침착된다. 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 용액은 기재를 용액중에 침지시키거나, 가압하에서 용액을 기재에 통과시키거나 또는 가압하에서 막 공극을 관입시키는 것과 같은 방식으로 중합체 기재와 접촉시킨다. 본 명세서에서 용액은 용매 또는 희석제 매질내에 완전히 용해되고(되거나) 부분적으로 용해된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 액체 조성물을 의미한다. 이들 용액은 분산 매질 중에 용해되지 않은 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 현탁액도 포함한다. 용액은 막기재를 완전히 습윤시키거나, 또는 막기재를 습윤시키지 않는 경우에는 용액이 막 공극내로 들어갈 수 있도록 막을 사전에 습윤시키는 퍼플루오로카본 공중합체 조성물용 용매, 희석제 또는 분산제 매질인 액체 조성물을 포함한다. 용액이 막 공극내로 완전히 들어가는 것이 필수요건이다. 그후에 표면개질된 막기재에 기계적 힘을 가하여 과잉의 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 선택적으로 제거하고 이것을 기재의 표면상에 분배시킬 수도 있다.

또 다른 실시형태에서는 추가 단계에서, 기계적 힘을 미리 가한 표면을 용매, 희석제 또는 분산제와 접촉시켜 용매화 또는 희석에 의해 막기재에 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 제거되지 않도록 하면서 비결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 선택적으로 제거할 수 있다. 그후에 생성된 표면개질된 막을 건조하고 열처리하여 막기재와 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물 사이의 결합강도를 개선시킨다.

열-처리된 표면개질된 막은 미결합된 용매화된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 용매화시키고(시키거나) 희석시키는 용매 또는 희석제에 놀랍게도 실질적으로 불용성인 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 조성물에 의해 완전히 개질된 표면을 갖는다. 본 명세서에서 사용된 용어 '완전히 개질된'은 표면개질의 정도가 막을 가스방출 액체와 접촉시켰을 때 막의 제습이 전혀 검출될 수 없고, 표면을 메틸렌블루 염료로 염색하면 막표면에 염색되지 않은 부분이 전혀 검출되지 않는 정도인 것을 의미한다. 따라서, 과잉의 또는 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 개질된 막표면에 악영향을 미침이 없이 개질된 막으로부터 선택적으로 제거할 수 있다. 또한, 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 막으로부터 제거할 수 있기 때문에 표면개질된 막을 통과하는 유체내에 유리될 수 있는 추출가능한 물질의 공급원은 더 이상 존재할 수 없다. 따라서, 열처리된 표면개질된 막은 미결합된 용매화된 퍼플루오로카본 공중

합체 조성물에 대한 용매 또는 희석제인 액체를 사용하는 경우에 조차도 실질적으로 추출가능한 물질을 함유하지 않는다.

또한, 표면개질 조성물은 정제수의 여과중에 막에서의 압력강하의 증가정도를 측정함으로써 판단할 수 있는, 다공성 막 기재가 실질적으로 폐쇄되거나 막히지 않도록 하는 양 및 농도로 사용된다. 본 발명의 개질된 다공성 막 생성물은 압력강하에 의해 측정되는 것으로서, 개질되지 않은 다공성 막기재와 실질적으로 동일한 투과성을 갖는다. 즉, 본 발명의 개질된 다공성 막에 의한 이러한 압력강하는 개질되지 않은 다공성 막기재를 거치는 압력강하와 비교하여 25% 이상의 증가를 초과하지 않는다. 바람직하게는, 이러한 압력강하 증가는 개질되지 않은 다공성 막기재를 거치는 압력강하에 비해 15%를 초과하지 않으며, 가장 바람직하게는 10%를 초과하지 않는다.

본 발명의 개질된 막은 개질되지 않은 기재의 플럭스특성은 실질적으로 유지하면서 훨씬 더 작은 공극크기의 개질되지 않은 막의 입자보유 특성을 가질 수 있다. 또한, 막의 표면개질을 일으키는 조성물이 퍼플루오로카본 공중합체 조성물로부터 형성되기 때문에, 개질된 표면은 또한 화학적 공격에 대해 내성이 크다. 또한, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 가스방출 액체를 여과할 때 막의 표면상에서 가스의 핵형성을 촉진시키지 않는다. 따라서, 가스방출 액체를 여과할 때 본 발명의 막의 유효수명은 가스방출 액체의 여과시에 막의 표면상에서 가스의 핵형성을 촉진시켜 막의 제습을 야기하는 개질되지않은 플루오로카본 막의 유효수명보다 훨씬 더 길다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 10의 표준 제습시험의 결과를 도시한 것이다.

도 2는 실시예 11의 표준 SC2 배수(Drain) 시험의 P/Q 대 배수횟수(drain number)를 도시한 것이다.

도 3은 실시예 14의 염색되지 않은 대조군의 도면(4.3×)이다.

도 4는 실시예 14의 염색된 대조군의 도면(4.3×)이다.

도 5는 실시예 15의 사전에 습윤되지 않은 침전물 피복샘플의 염색된 도면(4.3×)이다.

도 6은 실시예 15의 사전에 습윤된 침전물 피복샘플의 염색된 도면(4.3×)이다.

도 7은 실시예 14의 사전에 습윤되지 않은 피복샘플의 염색된 도면(4.3×)이다.

도 8은 실시예 14의 사전에 습윤된 피복샘플의 염색된 도면(4.3×)이다.

도 9는 실시예 16에 기술된 본 발명으로 생성된 표면개질된 막의 도면(4.3×)이다.

도 10은 실시예 17에 기술된 본 발명으로 생성된 표면개질된 막의 도면(4.3×)이다.

< 특정 실시형태의 설명

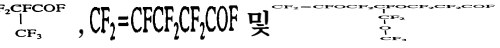
본 발명의 막의 표면개질 조성물은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인코포레이티드(E.I. Dupont de Nemours and Company, Inc.)사에 의해 나피온 (NAFION)(등록상표)로 시판되고 있는 것 또는 막기재에 결합되어 있는 것으로 아사히 글래스 컴퍼니, 리미티드(Asahi Glass Company, Limited)사에 의해 플레미온 (FLEMION)(등록상표)로 시판되고 있는 것과 같은 퍼플루오로카본 공중합체로서 일반적으로 공지된 중합체 조성물을 함유한다.

이들 퍼플루오로카본 공중합체는 일반적으로 적어도 두개의 모노머의 공중합체이며, 이중의 하나의 모노머는 비닐 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬비닐에테르), 테트라플루오로에틸렌 및 이들의 혼합물중에서 선택된다.

제2의 모노머는 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 또는 $(CONR_2)$기일 수 있거나, 이들 기로 전환될 수 있는 관능기를 함유하는 불소-함유 모노머의 기로부터 선택되며, 여기에서 M은 H이거나, 알칼리 금속, 알칼리토금속, 또는 NR_4이며, 각각의 R은 독립적으로 H, 임의로 하이드록실, 아민, 에테르 또는 카보닐기 등과 같이 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기를 형성하는 다른 관능기를 함유할 수도 있는 CH_3, C_2H_5 또는 C_6H_5와 같은 알킬기 또는 아릴기이다. 이러한 제2의 모노머의 예는 일반적으로 화학식 $CF_2=CFR_f-X$로 표시될 수 있다. 이 일반적인 화학식에서 R_f는 에테르 결합을 함유하며 탄소-탄소결합을 통해 직접 또는 바람직하게는 에테르 결합을 통해 비닐기 $CF_2=CF$기에 연결된 기를 포함하는, 적합하거나 통상적인 배위로 1 내지 8개의 탄소원자를 함유하는 선형이거나 분지된 이관능성 과불소화 기이다. 상기 일반적 화학식에서 X는 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 또는 $(CONR_2)$기일 수 있거나, 이들 기로 전환될 수 있는 관능기가며, 여기에서 M은 H이거나, 알칼리금속, 알칼리토금속, 또는 NR_4이며, 각각의 R은 독립적으로 H, CH_3, C_2H_5 또는 C_6H_5와 같은 알킬기 또는 아릴기, 또는 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기이다. 일반적 화학식에 대한 한가지 제한조건은 -X기에 인접한 탄소원상에 적어도 하나의 불소원자가 존재해야 한다는 일반적인 필요조건이다.

설포닐-기재 이온교환기로 전환될 수 있는 설포닐플루오라이드기를 함유하는 상기의 제2의 모노머는 대표적으로 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제3,282,875; 3,041,317; 3,560,568; 3,718,627호에 기술되어 있으며, 퍼플루오로카본 공중합체의 제조방법은 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제3,041,317; 2,393,967; 2,559,752 및 2,593,583호에 기술되어 있다. 이들 퍼플루오로카본 공중합체는 일반적으로 (SO_3M)기로 전환될 수 있는 펜단트(pendant) SO_2F-기재 관능기를 갖는다. 본 발명의 한 실시형태에서, 표면개질 조성물은 카보닐-기재 이온교환기로 전환될 수 있는 펜단트 카보닐-기재 관능기를 포함한다.

펜단트 카보닐-기재 이온교환 관능기를 갖는 퍼플루오로카본 공중합체는 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제4,151,052호 또는 일본국특허출원 제52(1977)38486호에 따르는 것과 같은 적합한 통상적인 방식에 의해 제조될 수 있거나, 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제4,151,051호에 제시된 것과 같은 방법에 의해 설포닐기를 함유하는 모노머로부터 유도된 카보닐 관능기를 함유하는 모노머로부터 중합될 수 있다. 카보닐플루오라이드를 함유하는 모노머의 구체적인 예로는 다음과 같은 물질이 포함된다:

$CF_2=CFOCF_2CF_2COF$, $CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2CF_2COF$, $CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2COF$, $CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2\underset{CF_3}{CF}COF$, $CF_2=CFCF_2CF_2COF$ 및 .

바람직한 카보닐 함유 모노머에는 다음과 같은 화합물이 포함된다:

$CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2CF_2COOCH_3$ 및 $CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2COOCH_3$.

따라서, 본 발명에서 사용되는 바람직한 퍼플루오로카본 공중합체는 화학식 $-OCF_2CF_2X'$ 및(또는) $-OCF_2CF_2C-F_2Y-B-YCF_2CF_2O-$로 표시되는 카보닐 및(또는) 설포닐-기재 관능기를 포함하며, 여기에서 X'는 설포닐플루오라이드(SO_2F), 카보닐플루오라이드(COF), 설포네이트 메틸에스테르(SO_3CH_3), 카복실레이트 메틸에스테르($COOCH_3$), 이온성 카복실레이트(COO^-Z^+) 또는 이온성 설포네이트($SO_3^-Z^+$)이며, Y는 설포닐(SO_2) 또는 카보닐(CO)이고, B는 -O-, -O-O-, -S-S-, 및 $NH(CR_1R_2)_xNH$ 형태의 디 및 폴리아민과 같은 결합이며, 여기에서 R_1 및 R_2는 단쇄 알칸, 알켄, 수소 및 아민기중에서 선택되고, Z는 수소, 리튬, 세슘, 루비듐, 칼륨 및 나트륨과 같은 알칼리금속, 또는 바륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 라듐과 같은 알칼리토금속 또는 4급 암모늄 이온이다.

퍼플루오로카본 공중합체의 설포닐 형태는 일반적으로, 관능기가 결합된 불소화된 탄화수소 주쇄(backbone chain) 또는 관능기를 수반하는 펜단트 측쇄를 갖는 중합체이다. 펜단트 측쇄는 예를들어 화학식 $-CF_2-\underset{R'_f}{CF}-SO_2W$ 의 기를 함유할 수 있으며, 여기에서 R'_f는 F, Cl 또는 C_1 - C_{10} 퍼플루오로알킬 기이며, W는 F 또는 Cl, 바람직하게는 F이다. 통상적으로, 중합체의 측쇄내의 관능기는 에테르 결합을 통해 측쇄에 결합될 수 있는 말단 $-CF_2-\underset{R'_f}{CF}-SO_2F$ 기로 존재한다. 이러한 종류의 퍼플루오로카본 공중합체의 예는 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제3,282,875호, 미국특허 제3,560,568호 및 미국특허 제3,718,627호에 기술되어 있다.

추가의 예는 화학식 $CF_2=CF-T_k-CF_2SO_2F$로 표시될 수 있으며, 여기에서 T는 1 내지 8개의 탄소원자를 함유하는 이관능성 불소화 기이고, k는 0 또는 1이다. T내의 치환체 원자로는 불소, 염소 또는 수소가 포함된다. 가장 바람직한 퍼플루오로카본 공중합체는 가혹한 환경하에서 최대의 안정성을 고려하면 수소 및 염소 둘다 탄소에 결합되지 않는 것, 즉 이들은 과불소화된 것이다. 상기 화학식의 T기는 분지되거나 분지되지 않을 수, 즉 직쇄일 수 있으며, 하나 이상의 에테르 결합을 갖는다. 설포닐플루오라이드-함유 코모노머의 이 기에서 비닐기는 에테르 결합을 통해 T기에 결합되는 것이 바람직하며, 즉 화학식 $CF_2=CF-O-T-CF_2-SO_2F$의 코모노머인 것이 바람직하다.

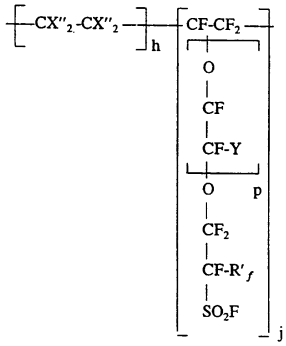
이러한 설포닐플루오라이드-함유 코모노머의 예로는 다음과 같은 화합물이 있다:

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$, $CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2CF_2SO_2F$, $CF_2=CFOCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2\underset{CF_3}{CF}OCF_2CF_2SO_2F$, $CF_2=CFCF_2CF_2SO_2F$ 및 $CF_2=CF-O-CF_2-\underset{CF_3}{\underset{|}{CF}}-O-\underset{CF_3}{\underset{|}{CF}}-CF_2-SO_2F$.

가장 바람직한 설포닐플루오라이드-함유 코모노머는 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐설포닐플루오라이드), $CF_2=CFO$이다.

설포닐-함유 모노머는 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제3,282,875호, 미국특허 제3,041,317호, 미국특허 제3,718,627호 및 미국특허 제3,560,568호와 같은 문헌에 기술되어 있다.

본 발명에서 사용된 퍼플루오로카본 공중합체의 바람직한 부류는 하기 화학식의 반복단위를 갖는 중합체로 표시된다:



상기 식 중에서,

h는 3 내지 15 이며,

j는 1 내지 10이고,

p는 0, 1 또는 2 이며,

X''들은 함께 4개의 불소 또는 3개의 불소와 한개의 염소이고,

Y는 F 또는 CF_3 이며,

R'_f는 F, Cl 또는 C_1 - C_{10} 퍼플루오로알킬기이다.

설포닐 및 카보닐 두가지 형태의 관능기를 모두 함유하는 공중합체 및 상이한 관능기를 갖는 공중합체의 혼합물을 비롯하여, 설포닐 또는 카보닐-기재 관능기를 함유하는 어떠한 퍼플루오로카본 공중합체라도 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 가장 바람직한 설포닐 함유 퍼플루오로카본 공중합체는 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐설포닐플루오라이드)의 공중합체이며, 이것으로부터 설폰산 형태 또는 염 형태가 얻어질 수 있다. 가장 바람직한 카보닐 함유 퍼플루오로카본 공중합체는 테트라플루오로에틸렌과 메틸 퍼플루오로 (4,7-디옥사-5-메틸-8-노네노에이트)의 공중합체이며, 이것으로부터는 카복실산 형태 또는 염 형태가 얻어질 수 있다.

일반적으로, 퍼플루오로카본 공중합체의 설포닐, 카보닐, 설포네이트 및 카복실레이트 에스테르 및 설포닐 및 카보닐-기재 아미드 형태는 가수분해 반응에 의해 이온교환 형태로 쉽게 전환된다. 예를들어, 염 형태는 NaOH와 같은 강알칼리로 처리함으로써 수득될 수 있으며, 그후에 산 형태는 HCl과 같은 산으로 처리하여 생성할 수 있다. 이 전환단계는 막기재를 퍼플루오로카본 공중합체의 설포닐, 카보닐, 설포네이트 및 카복실레이트 에스테르 및 설포닐 및 카보닐-기재 아미드 형태로 표면개질시키기 전이나 후에 수행될 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용된 퍼플루오로카본 공중합체는 특정한 당량으로 제한할 필요는 없으며, 대신에 어떤 당량의 공중합체라도 이것이 막기재 표면에 결합하고, 미결합된 용매화된 공중합체에 대한 용매 또는 희석제인 액체 조성물과의 접촉에 의해 실질적으로 제거되지 않는다면 사용될 수 있다. 또한, 사용중에 생성된 표면개질된 막의 제습을 방지한다면 어떠한 당량의 어떠한 퍼플루오로카본 공중합체라도 사용될 수 있다. 일반적으로, 퍼플루오로카본 공중합체의 당량은 약 900 내지 약 1500, 더욱 일반적으로는 약 1050 내지 약 1250이다. 퍼플루오로카본 공중합체의 당량은 공중합체의 한개의 반복단위의 평균 중량이다.

막기재 표면개질을 유도하는 퍼플루오로카본 공중합체 용액을 형성하기 위해 사용되는 용매에는 본 명세서에서 참고로 인용된 미국특허 제4,386,987호에 기술된 용매가 포함된다. 이들 용매에는 할로카본 오일, 퍼플루오로옥탄 오일, N-알킬아세트아미드 및 데카플루오로비페닐이 포함된다. 또한 다른 것으로, 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제4,348,310호에 기술된 할로겐화된 포화 탄화수소가 사용될 수 있다. 바람직한 용매는 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허 제4,433,082호 및 4,453,991호에 기술된 알콜성 용매이다. 알콜성 용매에는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디옥산 및 아세토니트릴 및 물이 존재하거나 존재하지 않는 이들의 혼합물이 포함된다. 가장 바람직한 용매는 물과 이소프로판올과 같은 저급알콜과의 혼합물이다. 퍼플루오로카본 공중합체의 용액은 밀폐된 용기내에서 용매의 임계온도 이하인 상승된 온도, 일반적으로는 180℃ 내지 300℃, 및 상승된 압력하에서 형성된다. 이들 용액은 퍼플루오로카본 공중합체를 침전시키지 않으면서 이소프로판올, 에탄올, 물 등과 같은 퍼플루오로카본 공중합체에 대한 용매 또는 희석제와 혼화할 수 있다. 용액은 막 공극으로 완전히 통과될 필요가 있다.

용액내의 퍼플루오로카본 공중합체의 농도는 막기재에 대한 공중합체의 결합을 수행하고 생성된 표면개질된 막의 제습을 방지할 정도로 충분히 높아야 하지만, 생성된 표면개질된 막의 플럭스특성을 역으로 감소시키는 것을 방지하기에 충분할 정도로 낮아야 한다. 일반적으로, 용액내의 퍼플루오로카본 공중합체의 농도는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 통상적으로는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%이다.

다공성 막기재는 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 대한 용매에 의해 용매화되거나 분해되지 않는 중합체 조성물로 형성된 얇은 중합체 미공성 또는 한외여과 막이다. 대표적인 막 공극크기는 10 미크론 내지 0.01미크론의 범위이다. 막기재는 편평시트(flat sheet), 골판시트(corrugated sheet), 중공섬유 등을 비롯하여 어떠한 편리한 기하학적 형태라도 가질 수 있다. 막은 지지되거나 지지되지 않을 수 있으며, 등방성이거나 비등방성일 수 있고, 표피가 있거나 없을 수 있으며, 복합막일 수 있다. 막기재는 약 5 미크론 내지 약 250 미크론, 바람직하게는 약 10 미크론 내지 약 200 미크론의 두께를 갖는다. 막은 얇기 때문에, 따라서 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 제거가 쉽다. 대표적인 적합한 막기재에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 플리메틸펜텐과 같은 폴리올레핀, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화된 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 또는 퍼플루오로알콕시 중합체를 포함한 불소-함유 중합체가 포함된다. 바람직한 막기재는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인코포레이티드에 의해 테프론(Teflon)(등록상표) PTFE, 테프론 (등록상표) FEP 및 테프론 (등록상표) PFA로 시판되는 플루오로카본으로서 일반적으로 공지된 중합체의 기와 같은 불소-함유 중합체, 특히 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화된 에틸렌-프로필렌 공중합체 또는 퍼플루오로알콕시 중합체로부터 형성된다.

막은 노출된 기재 표면이 전혀 없게 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 의해 완전히 개질된 전체 표면을 갖는다. 완전히 개질된 표면은 또한 결합된 퍼플루오로카본 조성물에 의해 실질적으로 균일하게 피복되는 것이 바람직하다. 완전한 표면개질은 액체를 여과할 때 막이 제습되는 것을 방지한다. 균일한 표면개질은 여과기를 통한 균일한 여과를 촉진시킨다. 또한, 표면개질 조성물은 정제수의 여과중에 막에서의 압력강하에 있어서의 증가를 측정함으로써 판단하여 다공성 막기재가 실질적으로 폐쇄되거나 막히지 않도록 하는 양 및 농도로 사용된다. 본 발명의 개질된 다공성 막 생성물은 압력강하에 의해 측정되는 것으로 개질되지 않은 다공성 막기재와 실질적으로 동일한 투과성을 갖는다. 즉, 본 발명의 개질된 다공성 막에 의한 이러한 압력강하는 개질되지 않은 다공성 막기재를 거치는 압력강하와 비교하여 25% 이상의 증가를 초과하지 않는다. 바람직하게는, 이러한 압력강하 증가는 개질되지 않은 다공성 막기재를 거치는 압력강하에 비해 15%를 초과하지 않으며, 가장 바람직하게는 10%를 초과하지 않는다.

본 발명의 한 실시형태에서는, 0.2 미크론 또는 그 미만의 평균 공극크기를 갖는 표면개질된 막이 형성된다. 막은 불소-함유 중합체 막기재, 바람직하게는 상술한 바와 같이 결합된 표면개질 조성물에 의해 개질된 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화된 에틸렌-프로필렌 공중합체 또는 퍼플루오로알콕시 중합체 막기재로부터 형성된다. 막기재는 결합된 표면개질 조성물에 의해 완전히 개질된 표면을 갖는다. 결합된 표면개질 조성물은 액체 조성물의 여과에 사용하는 중에 막이 제습되는 것을 방지한다. 여과중에, 개질된 막에서의 '최종 (final)' 압력강하는 표준 제습시험에 따라 측정된 것으로 표면개질된 막에서의 '초기(initial)' 압력강하의 약 3배 이하, 바람직하게는 약 2배 이하이다.

여과기의 압력강하는 액체 흐름에 대한 여과기의 저항의 척도이다. 높은 압력강하는 여과기가 제습되거나 막힌 경우와 같은 큰 저항을 시사한다. 낮은 압력강하는 여과기가 신선하며 완전히 습윤되어 있는 경우와 같은 낮은 저항을 시사한다. 상이한 형태의 여과기는 여과기에 있어서의 상이한 막 공극크기, 표면적 및 배열로 인하여 상이한 압력강하를 가질 것이기 때문에, 대부분의 경우에 압력강하 데이타는 상이한 조건하에서의 동일한 여과기에 대비하여, 동일한 형태의 또 다른 여과기에 대비하여 또는 표면개질시키기 전의 동일한 여과기에 대비하여 판단되어야 한다. 압력강하는 분당 1.0 갤론(gpm)의 일정한 액체 유속에서 표준화된 여과기에서의 차등압력의 스퀘어 인치당 파운드(psi)로 측정된다. 시험기간중에, 압력강하는 가장 바람직하게는 정제수를 사용하여 측정된다. 개질된 막의 공극의 막힘이 있는 경우에 그 정도는 상술한 바와 같다.

표준제습시험(Standard Dewetting Test)은 실제적인 여과분야에 적용하는 중에 여과기의 제습화 또는 비-제습화 성능의 정도를 예견하는 수단으로서 사용된다. 시험은 여과될 액체로 물을 사용한다. 이 시험은 액체내의 점도차이로 인한 것 또는 막표면상에 트래핑될 수 있는 액체로부터 제거된 미립상 물질에 의해 야기된 흐름 저항성 증가로 인한 것과 같은 그밖의 다른 잠재적 유속감소 원인은 배제한다. 시험을 수행하기 위하여, 여과기를 100% 이소프로판올로 습윤시키고, 여과기를 건조되지 않게 하면서 이소프로판올을 배수시키고, 세척장치에 넣어 여기에서 여과기에 분당 1 갤론 (gpm)의 유속으로 10분 동안 물을 통과시킴으로써 여과기를 세척한다. 이 세척이 끝나면, 여과기의 '초기' 압력강하를 측정한다. 그후, 여과기를 세척장치로부터 꺼내어 여과기가 건조되지 않도록 하면서 배수시키고, 세척장치에 다시 넣어 여기에서 여과기를 1gpm의 물로 세척하면서, '1차배수(drain #1)' 압력강하를 측정한다. 여과기를 통한 물 흐름을 시작하는 중에 여과기의 상부면으로부터 대량의 공기를 배기시키도록 주의하여야 한다. 3회의 추가의 동일한 배수절차를 반복 수행하고, 이어서 상응하는 '2차배수, 3차배수 및 4차배수' 압력강하를 얻는다. '4차배수' 압력강하를 얻은 후에, 여과기를 세척장치로부터 꺼내어 여과기가 건조되지 않도록 하면서 배수시키고, 세척장치에 다시 넣어 여기에서 여과기의 상부면에 공기로 압력을 가하여 여과기 전체에 5psi의 압력차이를 발생시킨다. 그후에 여과기를 1gpm의 물로 세척하고, '5차배수, 5psi 공기' 압력강하를 측정한다. 5psi 공기 가압단계를 사용하는 2회의 추가의 동일한 배수절차를 반복 수행하고, 이어서 상응하는 '6차배수, 5psi 공기' 및 '7차배수, 5psi 공기' 압력강하를 얻는다. '7차배수, 5psi 공기' 압력강하에 상응하는 마지막의 압력강하 데이타를 통상적으로 '최종' 압력강하라고 부른다.

결합된 표면개질 조성물은 또한 막의 건조를 야기시키기에 충분히 긴 시간동안 막이 노출되지 않도록 하는 한은 공기와 같은 가스에 막이 노출되는 동안 막의 제습을 방지한다. 여과공정에서 사용하는 중에 여과기는 여과할 액체를 교체시키는 중과 같은 기간에 여과기에서의 작은 압력차이하에서 공기에 노출될 수 있다.

수포점 압력시험(water bubble point pressure test)을 사용하여 공기에 노출되는 동안에 여과기에서 관찰되는 제습도를 예견할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 막의 수포점 압력이 낮을수록 공기에 노출시의 제습의 가능성은 더 높다. 역으로, 수포점 압력이 높을수록 제습의 가능성은 더 낮다. 본 발명의 막 생성물의 수포점 압력은 수포점 압력시험방법에 의해 측정된 것으로서, 개질되지 않은 막기재의 수포점 압력에 비해 적어도 약 50%, 바람직하게는 적어도 약 100% 더 크다. 수포점 압력시험방법은 물로 이미 채워진 막의 공극을 통해 공기를 밀어넣는데 필요한 압력을 측정하는 것이다. 막의 기포점은 물-습윤 막으로부터 물을 제거하는데 필요한 압력으로부터 측정된다. 유체-습윤 막은 적용된 공기압력이 공극에 대한 유체의 모세관 인력을 초과할 때 공기가 공극을 통과하도록 허용한다. 유체-습윤 원통형 공극의 크기와 그것을 비우는데 필요한 공기압력(P, 원통형 공극에 대한 기포압력) 사이의 관계는 다음과 같다:

$$D = 4\gamma\cos\theta/P$$

상기 수학식에서 D는 공극의 직경이며, θ는 접촉각이고, γ는 습윤 액체의 표면장력이다. 측정된 기포압력이 실제 막 공극의 크기와 실험적으로 상호관련이 있을 수 있는 경우에는, 실제의 비원통형 공극의 크기의 예측치가 용이하게 얻어진다. 본 발명의 막의 공극크기와 기포압력을 상호관련시키기 위해 사용되는 한가지 실험적 방법은 막에 의해 보유되는 가장 작은 입자를 측정하는 것이다. 막을 1미크론 이하 크기의 라텍스 비드로 공격하여 막에 의해 보유되는 비드의 분획을 측정한다. 실질적으로 모든(90%) 비드가 막에 의해 보유된다면 최대공극은 라텍스 비드의 평균 직경보다 더 작은 것이다.

본 발명에 따라 제조된 표면개질된 막은 일반적으로, 본 명세서에 참고로 인용된 것으로 밀리포어 코포레이션(Millipore Corporation, Bedford, MA, USA)사로부터 입수할 수 있는 밀리포어 코포레이션 테크니칼 다큐먼트(Millipore Corporation Technical Document) MA041에 기술된 개질된 세마테크(SEMATECH) 입자보유방법에 의해 측정되는

것으로서 개질되지 않은 표면을 갖는 막기재와 비교하여 현저히 개선된 입자보유특성을 갖는다. 놀랍게도, 표면개질된 막의 입자보유특성은 압력강하에 의해 측정되는 막의 플럭스특성을 현저하게 저하시키지 않으면서 개질되지 않은 막기재에 비해 실질적으로 개선된다. 막은 불소-함유 중합체 막기재, 바람직하게는 상술한 바와 같은 결합된 표면개질 조성물에 의해 개질된 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화된 에틸렌-프로필렌 공중합체 또는 퍼플루오로알콕시 중합체 막기재로부터 형성된다.

표면개질된 막은 다공성 막기재의 전체 표면을, 기재표면이 용액에 의해 습윤되는 조건하에서 상술한 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 용액과 접촉시킴으로써 형성된다. 액체 용액이 원래 막기재 표면을 습윤시킬 수 있거나, 막기재 표면을 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 아세톤과 같은 습윤제로 사전에 습윤시킨 다음 용액과 접촉시킬 수 있거나, 또는 용액을 가압하에서 공극내로 관입시킬 수 있다. 막기재와 용액과의 접촉은 침액시키거나, 용액을 압력차이하에서 막에 통과시키거나, 관입시킴으로써 이루어질 수 있다. 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 기재 표면에 결합하여 접촉된 기재 표면을 완전히 개질시키게 된다.

막기재를 용액과의 접촉으로부터 분리하여, 본 발명의 중요한 공정단계로서, 기계적 힘을 가하여 기재로부터 과잉의 개질된 조성물을 제거하여 전체 기재 표면을 개질시킨다. 용액과 접촉시킨 이후에, 막은 가요성 필름을 개질된 막과 기계적 힘의 공급원 사이에 삽입시킴으로써 직접적으로 또는 간접적으로 처리할 수 있거나, 막을 두개의 비다공성 중합체 필름 사이에 배치시켜 샌드위치를 형성시킬 수 있다. 기계적 힘은 막 또는 샌드위치의 한 표면에 접촉된 하나의 롤러, 막이나 샌드위치가 통과하는 닙(nip)을 이루는 두개의 롤러, 에어나이프(air knife), 닥터나이프 (doctor knife), 스크레이퍼(scraper), 흡수제 등을 사용하여 적절히 적용될 수 있다. 본 발명의 별도의 실시형태에서, 기계적 힘을 가한 막을 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 물 등, 및 이들의 혼합물과 같이 과잉이거나 미결합된 용매화된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 대한 용매, 희석제 또는 분산제인 액체 조성물과 추가 접촉시킨다. 일반적으로, 이 액체 조성물은 또한 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 용액을 형성하기 위해 사용된 용매, 희석제 또는 분산제와 완전히 혼화할 수 있다. 물이 알콜과 같이 기재 표면 개질단계에서 사용된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 대한 용매, 희석제 또는 분산제와 혼화할 수 있는 경우에는 물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 액체 조성물은 이소프로판올, 에탄올, 물 또는 이들의 혼합물과 같이 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 용액을 제조하기 위해 사용된 용매를 함유한다. 이 단계에서, 액체 조성물은 희석 및(또는) 용매화와 같은 방법에 의해, 기계적 힘을 가한 후 존재할 수 있는 과잉의 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 추가로 제거한다. 이러한 미결합된 조성물의 추가 제거는 공극 폐쇄를 감소시키고, 표면개질된 막의 사용중에 여과되는 유체를 오염시킬 수 있는 잠재적인 추출가능한 물질을 추가로 제거한다. 놀랍게도, 액체 조성물은 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 제거하지 않아서 표면개질은 액체 조성물과의 접촉으로 인해 악영향을 받지 않는다. 그후에 임의로, 액체 조성물이 물이 아닌 경우에는 표면개질된 막을 물과 접촉시켜 액체 조성물을 제거한다.

표면개질된 막을 건조시켜 기계적 힘을 가한 후 개질 단계로부터의 용매, 희석제 또는 분산제, 또는 임의로는 물 또는 액체 조성물을 제거한다. 그 후에 막을 열처리하여 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물과 막기재 사이의 결합강도를 개선시킨다. 이 건조 및 열처리는 단일단계로 수행될 수 있다. 열처리는 막기재 또는 표면개질 조성물을 분해시키지 않는 온도에서 수행된다. 일반적으로, 열처리는 약 5분 내지 약 72시간, 더욱 일반적으로는 약 15분 내지 약 24시간의 기간 동안 약 50℃ 내지 약 180℃, 더욱 일반적으로는 약 80℃ 내지 약 140℃의 온도에서 수행된다.

본 발명으로 제조되는 표면개질된 막은 막기재에 결합된 표면개질 조성물로 인하여 사용중에 막이 제습되는 것을 방지함으로써 가스방출 액체를 여과하는데 특히 유용하다. 따라서, 본 발명의 막은 기재로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화된 에틸렌-프로필렌 공중합체 또는 퍼플루오로알콕시 중합체와 같은 플루오로카본 중합체를 사용하는 경우에는, 산화제를 함유할 수 있는 산 또는 염기와 같은 화학적으로 활성인 가스방출 액체를 여과하는데 특히 유용하다. 이들 경

우에, 막기재과 표면개질 조성물은 둘다 화학적 분해에 대하여 내성이 크며, 생성된 표면개질된 막은 가스에 의해 제습되지 않는다.

본 발명의 한 실시형태에서, 표면개질된 막은 압력을 가하거나 가하지 않고 직접적으로 또는 막을 우선 이소프로판올과 같은 알콜로 습윤시키는 간접적인 방식으로 물 또는 여과하고자 하는 공정유체에 의해 습윤될 수 있다. 후자의 경우에는, 알콜이 제거되고 물로 치환될 때까지 물을 도입시킨 다음 여과하고자 하는 공정유체를 도입시킴으로써 치환된다. 본 발명의 물-습윤된 표면개질된 막을 포함하는 물-함유 여과장치는 그후에, 필요에 따라 추가의 물과 함께 용기내에 밀봉시키고, 스팀멸균과 같은 방법에 의해 가열하여 그내에 존재하는 어떠한 미생물이라도 불활성화시킬 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 참고로 인용된 미합중국특허 제 4,727,705호에 기술된 방법을 사용하여 물-습윤된 여과장치를 형성시킬 수 있고, 이것을 최종 사용자에게 운송할 수 있으며, 이 사용자는 막-습윤 공정을 수행할 필요없이 직접 여과장치를 사용할 수 있다.

이하의 실시예는 본 발명을 예시한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

< 실시예 1

이소프로필알콜을 사용하여 앨드리히 케미칼 컴퍼니, 인코포레이티드 (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI)사로부터 입수한 저급지방족 알콜과 물의 혼합물중의 5 중량% 나피온 (Nafion)(등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체 용액 시판품의 10:1 희석액을 만들므로써 저급지방족 알콜과 물의 혼합물중에 0.5 중량% 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체를 함유하는 용액을 제조하였다. 용액중의 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체는 설폰산 형태이며 1,100의 평균당량을 갖는다.

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 막을 포함하는 10 인치의 주름진 여과장치를, 막을 통과하는 것을 제외한 다른 어떤 수단에 의해서 용액이 여과기의 하부면 또는 내부로 들어가는 것을 방지하면서 여과기의 위쪽 또는 바깥쪽의 용액 높이가 막을 완전히 덮을 때까지 상기에서 준비된 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체의 희석용액을 함유하는 용기내에 서서히 침지시켰다. 하부면상의 여과기의 코어가 용액으로 충전되도록 하는 시간동안 용액을 막을 통해 투과시켰다. 코어가 용액으로 충전되면, 용액이 막을 통해 흐르고 여과기의 코어로부터 배수되기 시작하도록 여과기의 하부면상에 수은 1 인치의 진공을 적용시킴으로써 막에서 압력차이를 발생시켰다. 여과기의 하부용적에 더하여 총 240㎖의 용액을 막에서의 압력에 있어서의 작은 차이에 의해 지시되는 느린 유속으로 여과기를 통과시켰다. 그후에 여과기를 용액으로부터 꺼내어 여과기가 건조되지 않도록 주의하면서 과잉의 용액을 배수시키고, 100% 이소프로판올을 함유하는 제2의 용기에 넣어 막으로부터 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체를 제거하였다. 여과기의 하부용적에 더하여 총 2ℓ의 이소프로판올을 상술한 바와 동일한 차등압력조건하에서 여과기를 통과시켰다. 그루에 이소프로판올-습윤된 여과기를 이소프로판올로부터 꺼내어, 건조시키지 않으면서 배수시키고, 세척장치에 넣어 여기에서 물을 분당 1갤론의 유속으로 20분 동안 여과기에 통과시켜 여과기를 물로 세척하여 잔류하는 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 및(또는) 이소프로판올을 추가로 제거하였다. 물-세척한 여과기를 장치로부터 꺼내어 16시간 동안 2몰 염산에 침지시켜 여과기를 더 세정하였다. 여과기를 염산으로부터 꺼내어 물로 세정하고, 추가로 상술한 바와 같이 30분 동안 물로 세척하였다. 그후, 배수되고 물-습윤된 여과기를 오븐에 넣고 120℃의 열에 16시간 동안 노출시켜 여과기를 건조시키고 결합된 퍼플루오로카본 공중합체와 막기재 사이의 결합강도를 개선시켰다.

건조된 개질된 여과기를 60% 이소프로판올/40% 물로 습윤시켜 기포점 압력 시험방법에 의해 보존성(integrity)을 시

험하였다. 여과기의 기포점 압력은 여과기가 완전함을 시사하는 42psi인 것으로 측정되었다. 그후 여과기를 100% 이소프로판올로 습윤시키고 배수시킨 다음, 세척장치에 설치하여 여기에서 물을 분당 1 갤론의 유속으로 5 분동안 여과기를 통해 흐르게하여 이소프로판올을 제거하였다. 여과기의 압력강하는 0.66psi/gpm인 것으로 측정되었다. 동일한 형태의 개질되지 않은 습윤 PTFE 여과기의 압력강하는 동일한 조건하에서 0.65psi/gpm으로 측정되었다.

< 실시예 2

실시예 1의 5 중량% 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체 함유 용액을 포함하는 용액조에 분당 5 피트(feet)의 속도로 약 2분의 총접촉시간 동안 막을 연속적으로 통과시킴으로써 0.1 미크론의 공극크기를 갖는 연속길이 약 100 선피트(linear feet)의 PTFE 막을 나피온 퍼플루오로카본 공중합체로 개질시켰다. 그후 막을 물을 함유하는 제2 용액조로 보내서 막으로부터 과잉의 용액을 제거하였다. 이 용액조에서 막과 물의 접촉시간은 약 5분이었다. 그 다음에 막을 제3 용액조로 보내고, 여기에서 신선한 물을 막상에 지속적으로 분무하여 막을 추가로 세정하였다. 이 용액조에서 막과 물의 접촉시간도 또한 약 5분이었다. 습윤되고 개질된 막은 그 다음에 뜨거운 공기하에 통과시켜 막을 건조하였다. 건조된 막을 그 자체상에 권취시켜 롤을 형성하였다. 개질된 막의 롤을 100℃의 오븐에 16시간 동안 넣어서 결합된 퍼플루오로카본 공중합체와 막기재 사이의 결합강도를 개선시켰다.

표면개질된 막을 사용하여 막을 퍼플루오로알콕시 중합체 하우징에 가열밀봉시킴으로써 4 인치의 주름진 여과장치를 제조하였다. 장치는 기포점 압력방법에 의해 시험된 것으로 완전한 것으로 확인되었다. 여과기의 압력강하는 1.5psi/gpm인 것으로 측정되었다. 개질되지 않은 습윤 PTFE 막을 포함하는 것을 제외하고는 동일한 형태인 여과장치의 압력강하는 동일한 조건하에서 1.5psi/gpm으로 측정되었다.

< 실시예 3

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 PTFE 막의 47㎜ 직경 디스크를 실시예 1의 5 중량% 나피온 퍼플루오로카본 공중합체 용액에 2분 동안 침지시켰다. 용액으로부터 막 디스크를 꺼내어 건조되지 않도록 주의하면서 과잉의 용액을 배수시켰다. 그후 습윤 막을 100% 이소프로판올 10㎖에 5분 동안 침지시켜 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체를 제거하고, 이어서 물로 3회 세척하여 이소프로판올을 제거하였다. 물-습윤 막을 오븐에 넣고 120℃에서 2시간 동안 건조하였다. 표면개질된 막은 침착되어 결합된 퍼플루오로카본 공중합체로 인해서 초기 막기재의 중량을 기준으로하여 3.7%의 중량증가를 갖는 것으로 확인되었다.

개질된 막으로부터 과잉의 공중합체를 제거하기 위하여 사용된 100% 이소프로판올 10㎖를 증발시켜 1㎖로 농축시키고, 푸리에 변환 적외선분광법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)에 의해 분석하였다. 농축물의 FTIR 스펙트럼은 퍼플루오로카본 공중합체가 존재함을 나타내었으며, 이것은 용매화 및(또는) 희석에 의해 막으로부터 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체가 제거되었음을 입증하는 것이다. 이소프로판올 블랭크(blank)의 FTIR 스펙트럼은 퍼플루오로카본 공중합체의 증거를 나타내지 않았다.

< 실시예 4

실시예 3에서 얻은 건조된 표면개질된 막을 100% 이소프로판올 10㎖에 5분 동안 침지시킨 다음, 이어서 물로 3회 세척하여 이소프로판올을 제거하고, 120℃의 오븐중에서 2시간 동안 건조하였다. 개질된 막디스크의 중량은 본 실시예에서 이소프로판올에 노출시키기 전의 막의 중량(실시예 3의 개질된 막의 중량)과 동일한 것으로 확인되었다. 이 실시예는 막을 실시예 3에서의 건조단계 중에 또는 후에 열처리하였을 때, 침착되어 결합된 퍼플루오로카본 공중합체는 모두

개질된 막을 용매화되고 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체에 대한 용매 또는 희석제와 접촉시킨 후에 조차도 막표면상에 잔류한다는 것을 설명하는 것이다.

< (비교) 실시예 5

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 PTFE 막의 47㎜ 직경 디스크를, 막을 건조단계중에 열에 노출시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 3의 방법에 따라 나피온 퍼플루오로카본 공중합체로 표면개질시켰다. 대신, 막을 2시간 동안 실온에서 건조하였다. 표면개질된 막은 침착되어 결합된 퍼플루오로카본 공중합체로 인해서 초기 막기재의 중량을 기준으로하여 4.1%의 중량증가를 갖는 것으로 확인되었다.

그후, 건조되고 표면개질된 막을 100% 이소프로판올 10㎖에 5분 동안 침지시킨 다음, 이어서 물로 3회 세정하여 이소프로판올을 제거하고 2시간 동안 실온에서 건조하였다. 막디스크는 건조되고 개질된 막을 이소프로판올에 노출시키기 전에 존재하는 침착되어 결합된 퍼플루오로카본 공중합체의 중량을 기준으로하여 7.4%에 상응하는 양의 중량손실을 갖는 것으로 확인되었다. 이 실시예는, 대부분의 침착되어 결합된 퍼플루오로카본 공중합체는 개질된 막을 미결합된 용매화된 퍼플루오로카본 공중합체에 대한 용매 또는 희석제와 접촉시킨 후에 막상에 잔류하지만, 막을 건조단계 중에 또는 후에 열처리하지 않는 경우에 소량은 제거될 수 있음을 입증하는 것이다.

< 실시예 6

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 PTFE 막을 포함하는 10인치의 주름진 여과장치를 실시예 1의 방법에 따라 나피온 퍼플루오로카본 공중합체로 개질시켰다. 또한, 0.05 미크론 막을 포함하는 유사한 여과기를 동일한 방식으로 표면개질시켰다. 두가지 여과기를 모두 물로 습윤시킨 후에, 두개의 물-습윤된 여과기를 물을 함유하는 백내에서 밀봉시키고, 고압조건하에서 멸균시켰다. 습윤된 여과기를 함유하는 백을 24시간 동안 냉각시킨 후에 액으로부터 여과기를 꺼내어 압력강하를 측정하였다. 0.1 미크론 여과기는 0.8psi/gpm의 압력강하를 가졌으며, 0.05 미크론 여과기는 1.0psi/gpm의 압력강하를 가졌다.

그후 두개의 여과기를 100% 이소프로판올로 습윤시킨 다음 물로 세척하여 재습윤 과정후의 압력강하를 측정하였다. 0.1 미크론 여과기는 0.8psi/gpm의 압력강하를 가졌으며, 0.05 미크론 여과기는 1.0psi/gpm의 압력강하를 가졌다. 이 실시예는 고도의 가스방출 액체 조건하에서 본 발명의 생성물의 비-제습특성을 설명하는 것이다.

< (비교) 실시예 7

물을 함유하는 백내에 밀봉된 0.1 미크론 공극크기의 PTFE 막을 포함하는 물-습윤된 슈퍼-케미너트(Super-Cheminert) (등록상표) 여과장치를 폴 코포레이션(Pall Corporation, East Hills, NY)사으로부터 입수하였다. 마찬가지로, 0.05 미크론 공극크기의 PTFE 막을 포함하는 물-습윤된 울티-케미너트(Ulti-Cheminert) (등록상표) 여과장치도 또한 폴 코포레이션(East Hills, NY)사로부터 입수하였다. '표준화된(as received)' 두가지 여과기의 압력강하는 여과기를 상응하는 백으로부터 꺼낸 직후에 측정하였다. 0.1 미크론 장치는 1.4psi/gpm의 압력강하를 가졌으며, 0.05 미크론 장치는 6.3psi/gpm의 압력강하를 가졌다.

그후 두개의 여과기를 100% 이소프로판올로 습윤시킨 다음 물로 세척하여 재습윤 과정후의 압력강하를 측정하였다. 0.1 미크론 장치는 0.7psi/gpm의 압력강하를 가졌으며, 0.05 미크론 장치는 0.9psi/gpm의 압력강하를 가졌다. 이 실시예는 물과 같은 가스방출 액체의 존재하에서 선행기술의 생성물에서 관찰되는 제습현상을 설명하는 것이다.

< 실시예 8

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 초고분자량 폴리에틸렌 막의 47㎜ 직경 디스크를 실시예 1의 5 중량% 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체 용액에 2분 동안 침지시켰다. 용액으로부터 막 디스크를 꺼내어 건조되지 않도록 주의하면서 과잉의 용액을 배수시켰다. 그후 습윤 막을 100% 이소프로판올 10㎖에 5분 동안 침지시켜 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체를 제거하고, 이어서 물로 3회 세정하여 이소프로판올을 제거하였다. 물-습윤 막을 오븐에 넣고 90℃에서 2시간 동안 건조하였다. 표면개질된 막은 침착되어 결합된 퍼플루오로카본 공중합체로 인해서 초기 막기재의 중량을 기준으로하여 2.8%의 중량증가를 갖는 것으로 확인되었다. 개질된 막의 표면상에 퍼플루오로카본 공중합체가 존재하는 것은 FTIR 분석에 의해 확인되었다.

< 실시예 9

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 PTFE 막을 포함하는 10인치의 적층된 (stacked) 디스크 여과장치를 실시예 1에 기술된 바와 같은 나피온 퍼플루오로카본 공중합체로 개질시켰다. 개질된 여과기를 상기에서 인용된 개질된 세마테크 (SEMATECH) 입자보유방법에 따라 시험하였으며, 0.05 미크론 입자에 의해 4.5 (99.995% 보유)의 로그감소값(Log Reduction Value; LRV)을 갖는 것으로 확인되었다. 여과기의 압력강하는 0.77psi/gpm인 것으로 측정되었다.

동일한 형태의 개질되지 않은 대조 여과기를 또한 개질된 세마테크 입자보유방법에 따라 시험하였으며, 0.05 미크론 입자에 의해 1.0(99.0% 보유)의 로그감소값(LRV)을 갖는 것으로 확인되었다. 여과기의 압력강하는 0.74psi/gpm인 것으로 측정되었다. 이 실시예는 본 발명의 생성물의 개선된 입자보유특성을 설명하는 것이다.

< 실시예 10

다음과 같은 여과기를 상술한 표준 제습시험방법에 따라 시험하였다: (1) 0.05 미크론의 공극크기를 가지며 실시예 1에 따르는 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체에 의해 개질된 표면을 갖는 PTFE 막을 포함하는 10인치의 주름진 여과장치, (2) 동일한 PTFE 형태의 개질되지 않은 습윤된 대조 여과기 및 (3) 폴 코포레이션 (Pall Corporation, East Hills, NY)사로부터 입수한 0.05 미크론 공극크기의 PTFE 막을 포함하는 울트라-케미너트(Ultra-Chemin ert) (등록상표) 여과장치.

시험결과는 압력강하 대 조건 또는 배수 횟수의 플롯(plot)을 나타낸 도 5 에 제시하였다. 개질된 여과기(1)은 여과중의 압력강하가 초기 압력강하에 비해 64% 증가된 것으로 나타난 반면에 여과기(2) 및 (3)은 여과중의 압력강하가 초기 압력강하에 비해 각각 600% 및 300% 증가된 것으로 나타났다. 그후 모든 여과기들을 100% 이소프로판올로 재습윤시키고 수압강하를 다시 한번 측정하였다. 재습윤 절차이후에 모든 압력강하는 초기 압력강하와 실질적으로 동일하였으며, 이것은 시험중에 관찰된 압력강하의 증가 또는 플럭스특성의 손실이 단지 여과공정중의 제습에 기인한 것이었음을 시사한다.

< 실시예 11

0.05 미크론의 공극크기를 갖는 PTFE 막을 포함하는 10인치의 주름진 디스크 여과장치를 실시예 1에 기술된 바와 같이 나피온 (등록상표) 퍼플루오로카본 공중합체로 개질시켰다. 그후, 여과기를 이하에 기술한 바와 같이 '표준 SC2 배수시험'방법에 따라 시험하였다. 여과기를 100% 이소프로판올로 습윤시키고 물로 세척하여 알콜을 제거하였다. 그후, 여과기를 집적회로의 가공중에 규소 웨이퍼(wafer)를 세정하기 위해 이용된 액체의 용액조를 정제하기 위해 사용된 재순환 화학적 용액조 시스템중의 여과시스템의 여과기 홀더(holder)에 설치하였다. SC2로 알려져 있는 액체는 37% 염산(HCl) 0.2부, 강력한 산화제로서 30% 과산화수소(H_2O_2) 1부 및 물 5부를 함유하는 고도의 가스방출 및 화학적 활성 액체이다. 용액조내에서의 액체의 온도는 80℃에서 유지된다.

여과공정중에, 양변위 펌프를 사용하여 액체를 억지로 여과장치를 통과시켜 여과기를 통한 압력강하를 생성시킨다. 사용중에 여과기의 직접적인 압력강하 데이타는 얻기가 어렵기 때문에, 여과기의 상부면상의 압력(P)을 여과기를 통한 액체유속(Q)과 함께 모니터하였다. 유동에 대한 전체 시스템 내성의 지표로서 유속으로 나눈 상기 압력의 비(P/Q)를 사용하는 것은 산업분야에서 통상적인 것이다. 시간에 따라 잠재적으로 변화할 수 있는 여과시스템의 유일한 부분은 미립자 제거 또는 제습으로 인한 유동에 대한 여과기 내성이기 때문에, P/Q 비는 액체 흐름에 대한 여과기의 내성의 직접적인 척도이다. P/Q 비는 P 단독 또는 Q 단독의 변화에 비해 더 급격하게 변화하기 때문에 P/Q 가 유동에 대한 여과기의 내성의 더 민감한 척도이다. P는 스퀘어 인치당 파운드(psi)로 측정되며, Q는 분당 갤론 (gpm)으로 측정된다. 따라서, P/Q는 psi/gpm으로 주어진다. 본 명세서에 참고로 인용된 것으로 밀리포어 코퍼레이션(Millipore Corporation, Bedford, MA, USA)사로부터 입수할 수 있는 밀리포어 코퍼레이션 테크니칼 도큐먼트 MA059에는 이 방법이 더욱 상세히 설명되어 있다.

여과시스템의 홀더내에 설치된 여과기를 사용하여 SC2 액체를 80℃에서 여과기에 통과시키고, '초기' P 및 Q 를 측정하였다. 이 실시예에서는 순수한 SC2 액체만을 사용하였으며, 입자의 보유와 같이 액체 흐름에 대해 증가된 내성을 야기시킬 수 있는 다른 잠재적인 효과를 피하기 위하여 웨이퍼를 처리하지 않음으로써 제습현상을 독립시켰다. 여과기 홀더로부터 액체를 배수밸브 및 배기밸브를 통해 배수시키고, 용액조내의 액체의 전체용적을 또한 용액조, 및 펌프를 포함한 배관 (piping)으로부터 배수시켜 여과기 홀더를 포함한 시스템에 공기를 강제로 통과시켰다. 이러한 제1 배수사이클을 수행한 후에, 용액조를 신선한 SC2 액체로 충진시키고 여과기를 통해 액체를 유동시키면서 80℃로 가열하였다. 액체의 온도를 80℃로 설정한 후에 '제1 배수' P 및 Q 값을 측정하였다. 이 배수사이클을 추가로 5회 반복하고 매 배수사이클 후마다 상승하는 P 및 Q 값을 측정하였다. 이 실시예를 대조용으로서 0.05 미크론 PTFE 막, 여과기 2 및 폴 코포레이션(Pall Corporation, East Hills, NY)사로부터 입수한 0.05 미크론 공극크기 PTFE 막을 포함하는 울트라-케미너트(Ultra-Cheminert) (등록상표) 여과기, 여과기 3을 포함한 개질되지 않은 습윤 대조 여과기를 사용하여 반복 수행하였다.

이 실시예의 결과는 P/Q 비 대 배수 횟수의 플롯을 도시한 도 5 에 나타내었다. 이 결과는 본 발명에 따라 제조된 개질된 막여과기(야과기 1)은 시간 또는 배수 횟수에 걸쳐 일정한 P/Q 비로부터 알수 있는 바와 같이 고도의 화학적으로 공격적이며 고도의 가스방출 조건하에서도 제습되지 않는 반면에 개질되지 않은 여과기(여과기 2) 및 울티-케미너트(Ulti-Cheminert) (등록상표) (여과기 3)은 증가하는 P/Q 값으로부터 알수 있는 바와 같이 제습되는 것으로 나타났다.

< 실시예 12

0.1 미크론의 공극크기를 갖는 PTFE 막을 포함하는 10인치의 적층된 디스크 여과장치를 실시예 1에 기술된 바와 같은 나피온 퍼플루오로카본 공중합체로 개질시켰다. 여과기를 100% 이소프로판올로 습윤시키고 물로 세척하여 알콜을 치환시켰다. 0.05 미크론의 공극크기를 갖는 개질된 PTFE 막을 포함하는 유사한 여과기를 동일한 방식으로 습윤시켰다. 두개의 물-습윤된 여과기를 기포점 압력시험 장치에 설치하고 여과기의 수포점 압력을 측정하였다. 또한, 개질되지 않은 습윤된 대조 여과기의 수포점 압력을 또한 동일한 양식으로 측정하였다.

두개의 개질된 여과기의 수포점 압력은 40psi 이상인 반면에 개질되지 않은 여과기의 기포점 압력은 5psi 미만이었다.

< 실시예 13

실시예 1 및 3의 방법에 따라 나피온 퍼플루오로카본 공중합체에 의해 개질된 0.1 미크론 공극크기의 PTFE 막의 몇가지 샘플을 100% 이소프로판올로 습윤시키고 물로 세정하여 알콜을 치환시켰다. 물-습윤 샘플을 다음과 같은 조건하에서 이하의 화학물질에 침지시켰다:

(a) 97% 황산에 150℃에서 100시간.

(b) 30% 과산화수소에 50℃에서 100시간.

(c) 2.4% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에 50℃에서 100시간.

(d) 수산화암모늄(28%) 1부 대 과산화수소(30%) 1부 대 물 5부를 함유하는 SC1 용액에 80℃에서 3시간.

(e) 염산(37%) 1부 대 과산화수소(30%) 1부 대 물 5부를 함유하는 SC2 용액에 80℃에서 3시간.

(f) 황산(97%) 1부와 H_2O_2 (30%) 1부를 함유하는 피라나(piranha) 용액에 135℃에서 168시간.

SC1 및 SC2 용액은 산화제의 유효레벨을 유지시키는 온도에서 매 30분 마다 신선한 용액으로 교체시켰으며, 피라나 용액은 매 24시간 마다 신선한 용액으로 교체시켰다. (c) 및 (d)로부터의 샘플은 시험후에 모든 샘플이 산성형태가 되도록 하기 위해서 시험후에 염산으로 더 처리하였다.

이들 매우 공격적인 화학물질에 노출시킨 후에, 샘플을 물로 철저히 세정하고, 이어서 화학물질에 노출시키지 않았던 대조 샘플과 함께 FTIR에 의해 분석하였다. 대조용 샘플을 포함한 모든 샘플의 FTIR 스펙트럼은 동일하였으며, 이는 개질된 막의 화학적 조성에 있어서 어떠한 변화도 일어나지 않았음을 시사하는 것이다. 또한, FTIR 스펙트럼의 정량적 분석에 의해 개질 퍼플루오로카본 조성물의 양에 있어서의 변화가 일어나지 않은 것으로 판단하였다.

< (비교) 실시예 14

이 실시예는 미국특허 제4,470,859호에 기술된 선행기술의 방법 및 이에 의해 수득된 바람직하지 않은 결과를 설명하는 것이다. 다공성 막기재의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 의한 표면개질의 정도는 후술하는 절차에 의한 염료 염색에 의해 측정된다.

나피온 (등록상표) 117 퍼플루오로카본 공중합체의 용액은 우선 나피온 (등록상표) 117의 8인치×10인치 필름을 2인치×2인치의 필름조각으로 절단하여 제조하였다. 나피온 (등록상표) 117은 0.91meq/g의 이온교환능 및 당량 1100을 갖는 나피온 (등록상표) 공중합체 필름의 설폰산 형태이다.

그후에 더 작은 필름조각을 용액의 중량을 기준으로하여 3wt% LiOH 및 1wt% 디메틸설폭사이드(DMSO)의 수용액에 침지시킴으로써 리튬설포네이트 형태로 전환시켰다. 용액을 4시간 동안 50℃로 가열한 다음 실온으로 냉각시켰다. 용액으로부터 필름조각을 꺼내어 한시간 동안 탈이온수로 3회 세정하였다. 필름조각은 리튬설포네이트 형태의 퍼플루오로카본 공중합체를 함유하는 것으로 판단되었다.

리튬 개질된 필름조각 15g을 테트라메틸렌설폰(설포란) 용매 285㎖와 함께 환저플라스크에 넣고 질소블랭킷하에서 교반하면서 4시간 동안 240℃로 가열하였다. 그후에 용액을 25-30℃로 냉각시켜 공중합체의 5중량% 용액을 형성시키고, 이에 설포란을 가하여 희석시켜 1중량% 용액을 형성하였다.

그후 미국특허 제4,470,859호의 방법에 따라, 2 미크론 PTFE 막을 막을 습윤시키지 않는 1% 용액중에 침지시켰다. 용액 및 막에 대한 용기를 진공챔버에 넣고 2분 동안 절대 150mmHg의 진공에 적용시킨 다음 이어서 신속히 대기에 배기시켰다. 진공 및 신속한 배기를 반복 수행하였다. 용액은 아직도 막을 습윤시키지 않았다.

그후에 막을 용액으로부터 꺼내어 130℃의 오븐에 6시간 동안 넣어두었다. 막을 오븐으로부터 꺼내어 실온으로 냉각시키고 이소프로판올(IPA)중에 침지시켜 막을 습윤시켰다. 그후, 습윤 막을 막표면이 염색될 때 까지 메틸렌블루 염료의 0.1% 수용액에 침지시켰다. 막을 교반하면서 물, IPA 및 물의 순서로 세척하여 막으로부터 과잉의 염료를 제거하였다.

도 7의 도면은 어두운 스포트에 의해 보여지는 바와 같이 표면개질 조성물이 막표면을 불완전하게 개질시켰음을 나타낸다. 밝은 배경은 개질되지 않은 막기재를 포함한다. 도 3(염색되지 않은 PTFE 막) 및 도 4(0.1% 수성 메틸렌블루에 침지시킨 다음 세정한 PTFE)의 대조군은 PTFE 막기재가 메틸렌블루에 의해 염색되지 않음을 나타낸다.

본 실시예에서 상술한 바와 같이 표면개질 공중합체의 설포란 용액과 접촉시키기 전에 PTFE 막기재를 IPA로 약 10초 동안 사전에 습윤시키는 것을 제외하고는 미국특허 제4,470,859호에 따른 0.2 미크론 PTFE 다공성막의 표면개질방법을 반복 수행하였다. IPA는 즉시 PTFE 기재를 습윤시켰다. 또한, 막을 사전에 습윤시켰기 때문에 접촉이 진공 및 배기에 의해 이루어지지 않았다. 사전 습윤단계의 목적은 이것이 도 7에 제시된 표면개질 결과를 개선시켰는지 여부를 판단하기 위한 것이다.

IPA로 사전에 습윤시킨 후에 막은 설포란에 5분 동안 침지시켜 막내의 IPA를 설포란으로 치환시켰다. 막을 설포란으로 습윤시킨 다음 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 1% 설포란 용액에 5분 동안 침지시켰다. 그후, 막을 용액으로부터 꺼내어 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 신선한 1% 설포란 용액에 15분 동안 침지시켰다.

그후, 막을 용액으로부터 꺼내어 130℃에서 6시간 동안 오븐 건조하였다. 표면개질된 막은 그후에 본 실시예에서 상술한 바와 같이 메틸렌블루로 염색시켰다. 표면개질된 막은 도 8의 도면에 도시하였다. 도 8에서 보는 바와 같이, PTFE 막은 불완전하게 표면개질되었다.

< (비교) 실시예 15

이 실시예는 미국특허 제4,470,859호에 기술되어 있으며 막을 표면개질시키기 위한 공중합체 침전기술을 사용하는 선행기술의 방법이 불만족스러운 결과를 나타낸다는 것을 설명하는 것이다.

0.2 미크론 PTFE 막기재를 실시예 14의 1% 설포란 용액에 침지시키고, 실시예 14에서 기술한 바와 같이 2회의 사이클의 진공 및 신속 배기에 적용시켰으며, 용액은 막을 습윤시키지 않았다. 막을 용액으로부터 꺼내어 톨루엔중에 15초 동안 침지시켜 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 침전을 야기시켰다. 그후, 막을 톨루엔으로부터 꺼내어 130℃의 오븐에 6시간 동안 넣어두었다. 막을 오븐으로부터 꺼내어 냉각시키고 실시예 14에 기술된 방법에 따라 메틸렌블루로 염색하였다.

수득되어 도 5에 도시된 생성된 막은 불완전하게 개질된 표면을 갖는다.

본 실시예에서 상술한 바와 같이 표면개질 공중합체의 설포란 용액과 접촉시키기 전에 막을 IPA에 침지시킴으로써 PTFE 막기재를 IPA로 사전 습윤시키는 것을 제외하고는 미국특허 제4,470,859호에 따른 0.2 미크론 PTFE 다공성막의 표면개질방법을 반복 수행하였다. 또한, 막을 사전에 습윤시켰기 때문에 접촉이 진공 및 배기에 의해 이루어지지 않았다. 사전 습윤단계의 목적은 이것이 도 5에 제시된 표면개질 결과를 개선시켰는지 여부를 판단하기 위한 것이다.

IPA로 사전에 습윤시킨 후에 막은 설포란에 5분 동안 침지시켜 막내의 IPA를 설포란으로 치환시켰다. 막을 설포란으로 습윤시킨 다음 실시예 14의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 1% 설포란 용액에 5분 동안 침지시켰다. 그후, 막을 용액으로부터 꺼내어 실시예 14의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 신선한 1% 설포란 용액에 15분 동안 침지시켰다. 막을 용액으로부터 꺼내어 톨루엔에 15초 동안 침지시켜 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 침전을 야기시켰다. 막을 톨루엔으로부터 꺼내어 130℃의 오븐에 6시간 동안 넣어두었다. 그후, 표면개질된 막을 냉각시키고 실시예 14에 기술된 바와 같이 메틸렌블루로 염색시켰다. 표면개질된 막은 도 6에 도시하였다. 막은 도 5에 도시된 막과 비교하여 그의 표면이 공중합체 의해 더 많이 개질되었지만, 그의 표면은 바람직하지 않도록 불완전하게 개질되었다.

< 실시예 16

이 실시예는 막을 습윤시키는 용매로부터 형성된 퍼플루오로카본 공중합체 용액을 이용한 경우의 본 발명의 방법을 설명하는 것이다.

0.05 미크론 PTFE 막을 실온에서 1분 동안 앨드리히 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)로부터 입수한 저급알콜과 물의 혼합물중의 설폰산 형태의 나피온 퍼플루오로카본 공중합체의 1 중량% 용액에 침지시켰다. 막은 즉시 용액중에서 습윤하였다. 퍼플루오로카본 공중합체의 당량은 1100이었다.

막을 용액으로부터 꺼내어 2개의 얇은 비다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치시켜 편평표면상에 배치된 샌드위치를 형성하였다. 가압롤러를 샌드위치의 노출된 표면을 가로질러 굴려서 샌드위치로부터 과잉의 용액을 제거하였다. 막을 샌드위치로부터 꺼내어 120℃에서 2시간 동안 오븐 건조하였다.

막을 오븐으로부터 꺼내어 실온으로 냉각시키고, IPA에 침지시켰다. 막을 IPA로부터 꺼내어 즉시 교반하면서 메틸렌블루의 0.1% 수용액에 침지시켰다.

그후, 막을 세척하여 물중에서, 이어서 IPA로, 그 다음에는 수침시켜 과잉의 메틸렌블루를 제거하였다. 막을 실온에서 건조하였다. 생성된 막은 도 9에 도시하였으며, 표면개질 조성물에 의해 완전히 개질된 표면을 가지고 있다.

< 실시예 17

이 실시예는 막을 습윤시키지 않는 퍼플루오로카본 공중합체 용액과 접촉시키고, 이어서 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체를 제거하며 막을 습윤시키는 용매와 접촉시키는 경우에, 상기의 퍼플루오로카본 공중합체 용액으로부터 본 발명의 막이 생성될 수 있음을 설명하는 것이다.

0.05 미크론 PTFE 막을 실시예 15에 기술된 사전 습윤공정에 의해 IPA로 사전에 습윤시켰다. 그후, 막을 IPA로부터 꺼내어 5분 동안 설포란에 침지시켜 막내의 IPA를 설포란으로 치환시켰다. 설포란에 의해 습윤된 막을 그 다음에는 실시예 14에 기술된 퍼플루오로카본 공중합체 용액의 1% 용액에 5분 동안 침지시켰다. 그후 막을 용액으로부터 실시예 14의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 신선한 1% 설포란 용액에 15분 동안 침지시켰다.

막을 용액으로부터 꺼내어 2개의 얇은 비다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치시켜 편평표면상에 배치된 샌드위치를 형성하였다. 가압롤러를 샌드위치의 노출된 표면을 가로질러 굴려서 샌드위치로부터 과잉의 용액을 제거하였다. 막을 샌드위치로부터 꺼내어 120℃에서 2시간 동안 오븐 건조하였다. 막을 오븐으로부터 꺼내어 실온으로 냉각시키고, IPA에 침지시켜 막을 습윤시켰다.

그후, 막을 실시예 14에 기술된 방법에 의해 메틸렌블루로 염색하였다. 생성된 막은 도 10에 도시하였다. 막표면은 표면개질 조성물에 의해 완전히 개질되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

친수성 관능기 함유 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 전체 노출표면에 침착된 얇은 다공성 중합체 기재를 포함하고, 상기 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 용매화된 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 대한 용매 또는 희석제에 실질적으로 불용성이고 다공성 막 생성물의 투과성이 다공성 중합체 기재와 실질적으로 동일한 비-제습 다공성 박막 생성물의,

a) 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 용액을 두께가 약 5 미크론 내지 약 250 미크론이고 공극 크기가 약 0.01 미크론 내지 약 10 미크론인 중합체 기재와 접촉시켜 상기 중합체 기재 상에 상기 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 침착 및 결합시키는 단계,

b) 단계 a)로부터의, 결합 및 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 갖는 중합체 기재에 기계적 힘을 가하여 상기 중합체 기재로부터 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물의 제거는 실질적으로 피하면서 상기 중합체 기재로부터 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 선택적으로 제거하는 단계,

c) 표면 상에 상기 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 결합된 상기 중합체 기재를 열 처리하는 단계,

d) 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 전체 노출표면 상에 침착되어 있고, 상기 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 용매화된 비결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 대한 용매 또는 희석제에 실질적으로 불용성이고, 다공성 막 생성물의 투과성이 다공성 중합체 기재와 실질적으로 동일한, 비-제습된 다공성의 얇은 중합체 기재를 회수하는 단계

를 포함하는 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 단계 b)로부터 얻은 중합체 기재를 열처리 단계 전에, 미결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물에 대한 용매, 희석제 또는 분산제와 접촉시키는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 기재가 불소-함유 중합체인 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 불소-함유 중합체가 폴리테트라플루오로에틸렌인 방법.

청구항 5.

제3항에 있어서, 불소-함유 중합체가 퍼플루오로알콕시 중합체인 방법.

청구항 6.

제3항에 있어서, 불소-함유 중합체가 불소화된 에틸렌-프로필렌 중합체인 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 또는 ($CONR_2$)기(여기에서 M은 H, 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 NR_4이고, 각각의 R은 독립적으로 H, 알킬기 또는 아릴기, 또는 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기임) 중의 적어도 하나를 함유하는 것인 방법.

청구항 8.

제3항에 있어서, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 및 ($CONR_2$)기(여기에서 M은 H, 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 NR_4이고, 각각의 R은 독립적으로 H, 알킬기 또는 아릴기, 또는 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기임) 중의 적어도 하나를 함유하는 것인 방법.

청구항 9.

제4항에 있어서, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 및 ($CONR_2$)기(여기에서 M은 H, 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 NR_4이고, 각각의 R은 독립적으로 H, 알킬기 또는 아릴기, 또는 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기임) 중의 적어도 하나를 함유하는 것인 방법.

청구항 10.

제5항에 있어서, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 및 ($CONR_2$)기(여기에서 M은 H, 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 NR_4이고, 각각의 R은 독립적으로 H, 알킬기 또는 아릴기, 또는 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기임) 중의 적어도 하나를 함유하는 것인 방법.

청구항 11.

제6항에 있어서, 퍼플루오로카본 공중합체 조성물이 (SO_2F), (SO_3M), (SO_3R), (SO_2NR_2), (COF), (CO_2M), (CO_2R) 및 ($CONR_2$)기(여기에서 M은 H, 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 NR_4이고, 각각의 R은 독립적으로 H, 알킬기 또는 아릴기, 또는 치환된 알킬 또는 치환된 아릴기임) 중의 적어도 하나를 함유하는 것인 방법.

청구항 12.

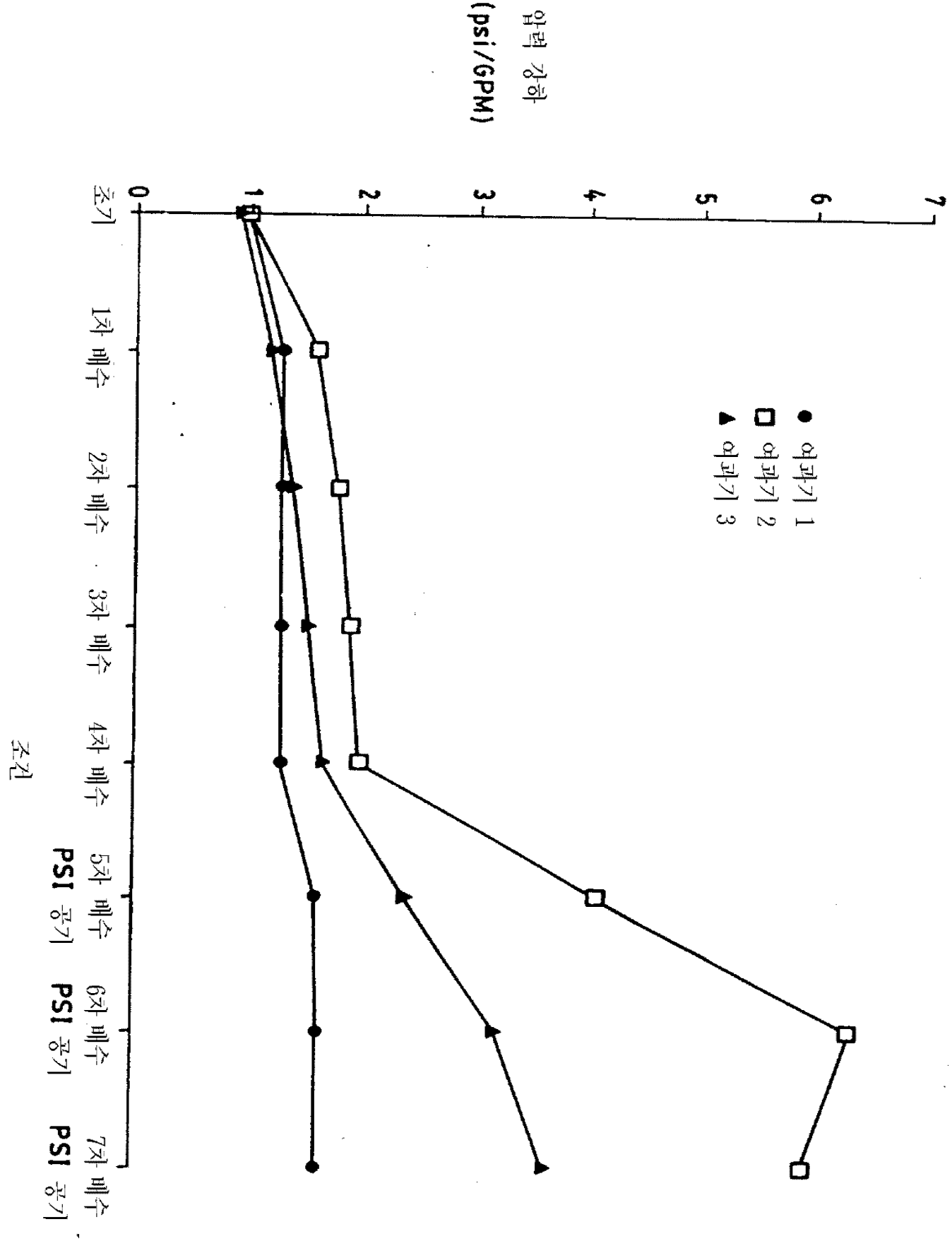
제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용액이 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 저급알콜 용액인 방법.

청구항 13.

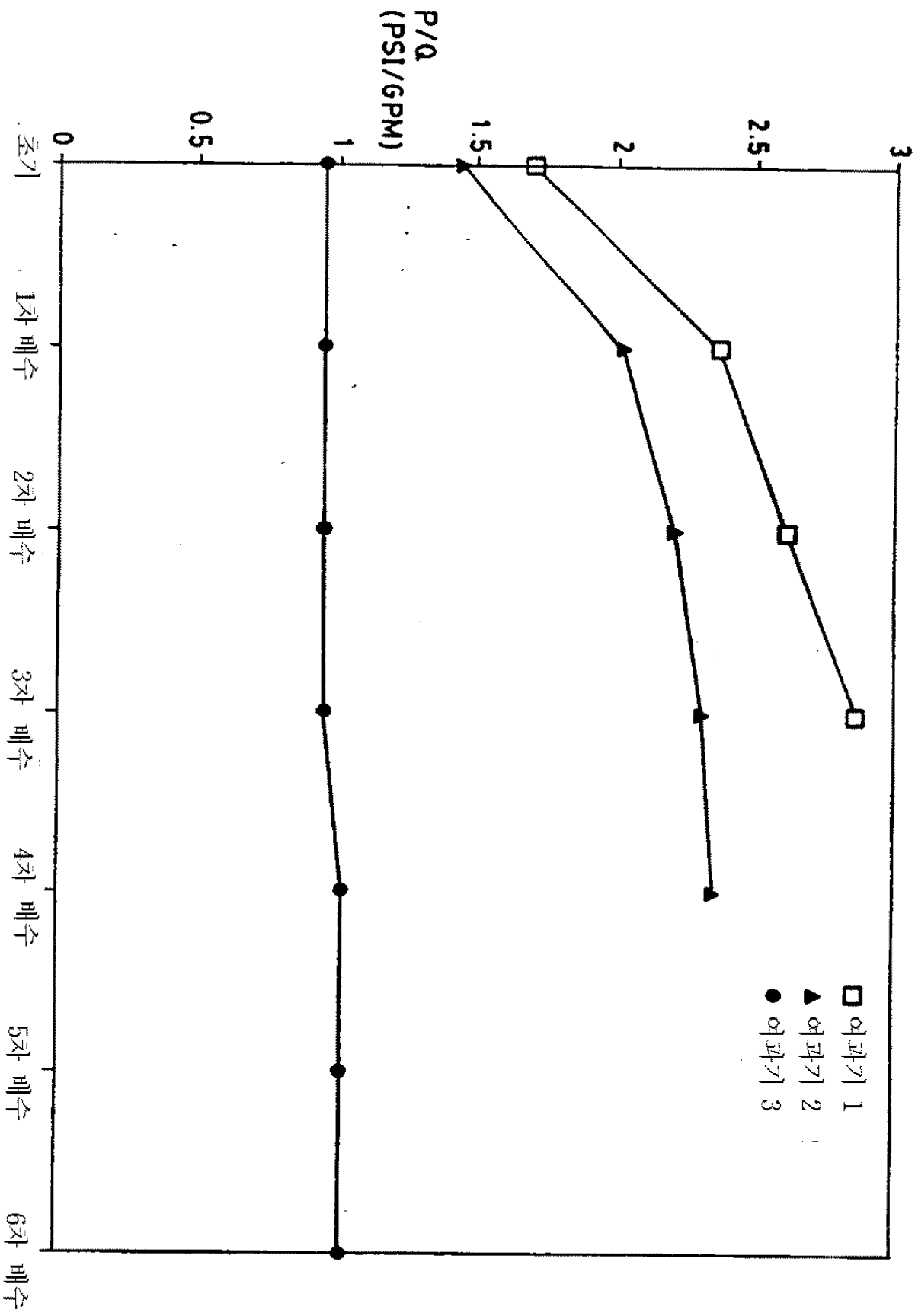
제3항에 있어서, 상기 용액이 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 저급알콜 용액인 방법.

도면

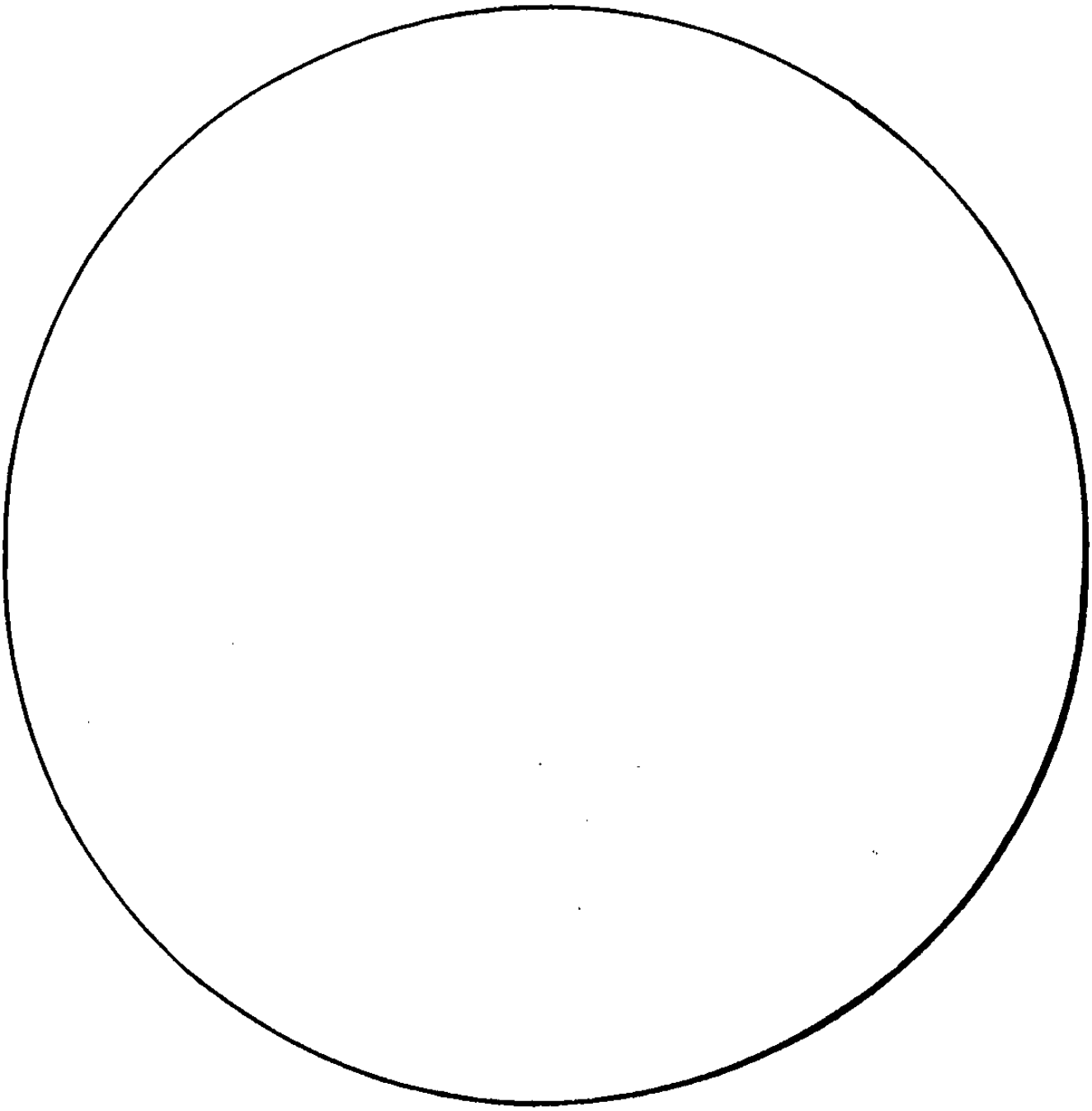
도면 1


압력 강화
(psi/GPM)
0
1
2
3
4
5
6
7
여과기 1
여과기 2
여과기 3
조기
1차 배수
2차 배수
3차 배수
4차 배수
5차 배수
PSI 공기
6차 배수
PSI 공기
7차 배수
PSI 공기
조건

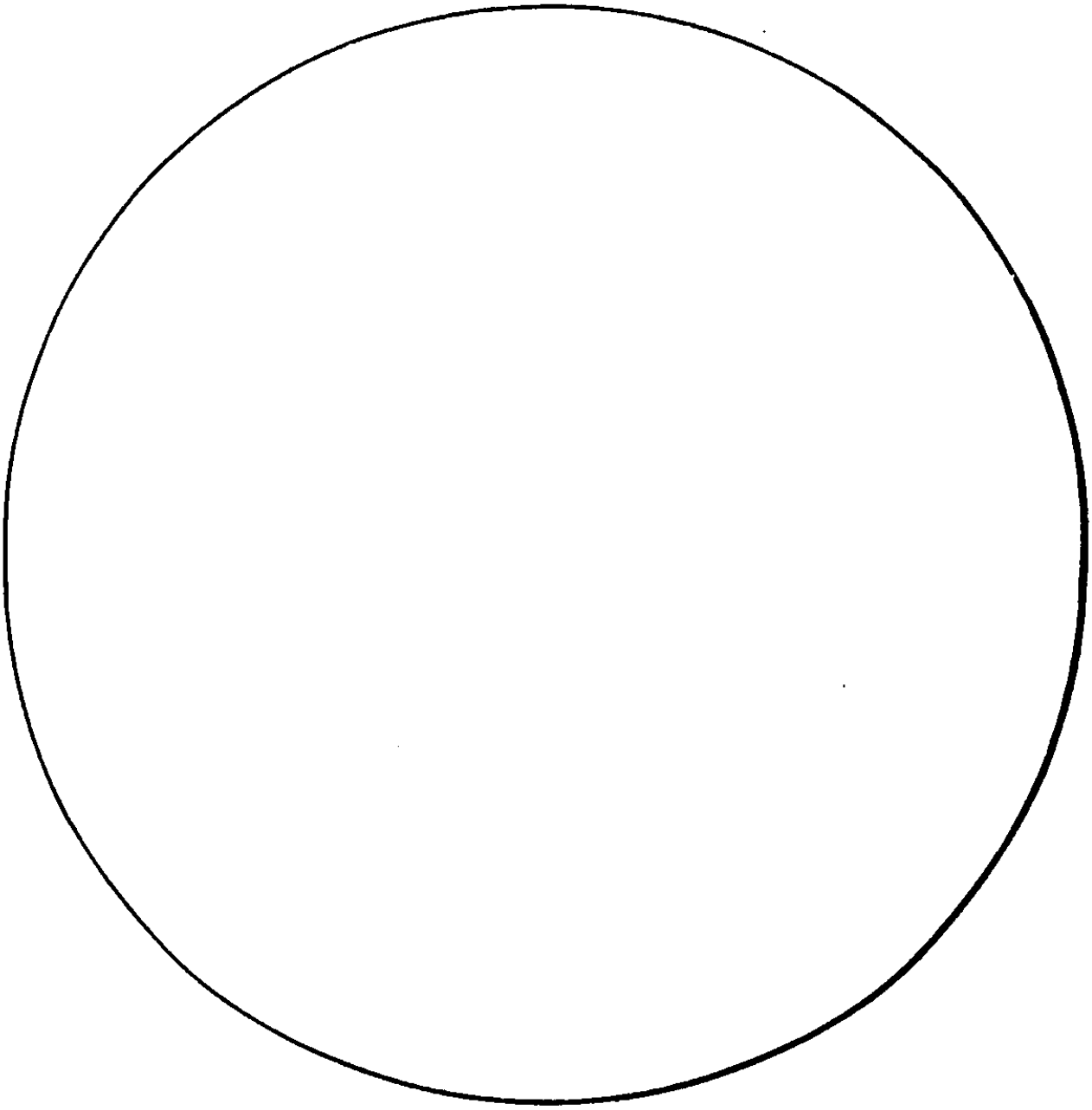
도면 2


P/Q
(PSI/GPM)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
초기
1차 배수
2차 배수
3차 배수
4차 배수
5차 배수
6차 배수
여과기 1
여과기 2
여과기 3

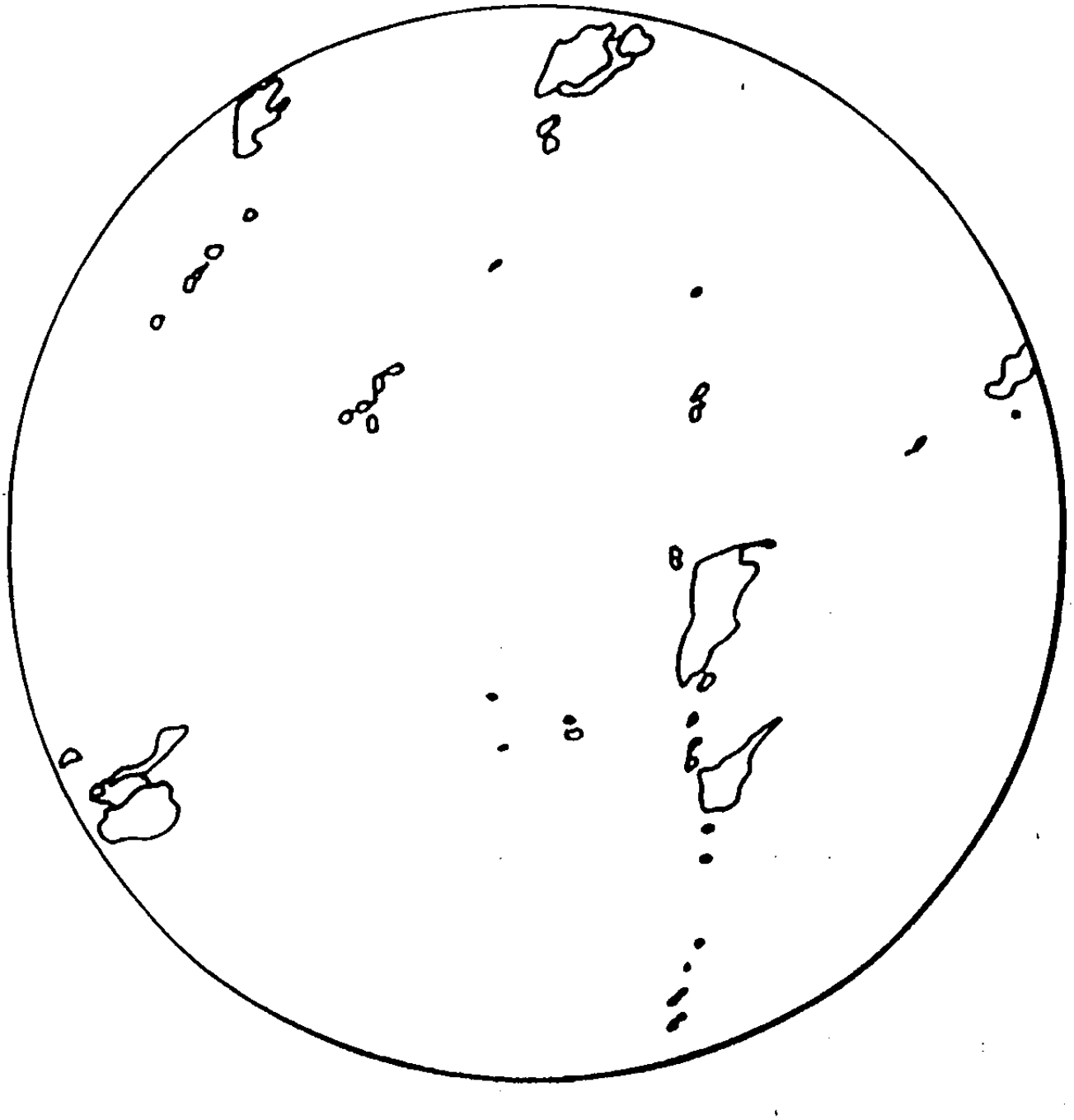
도면 3



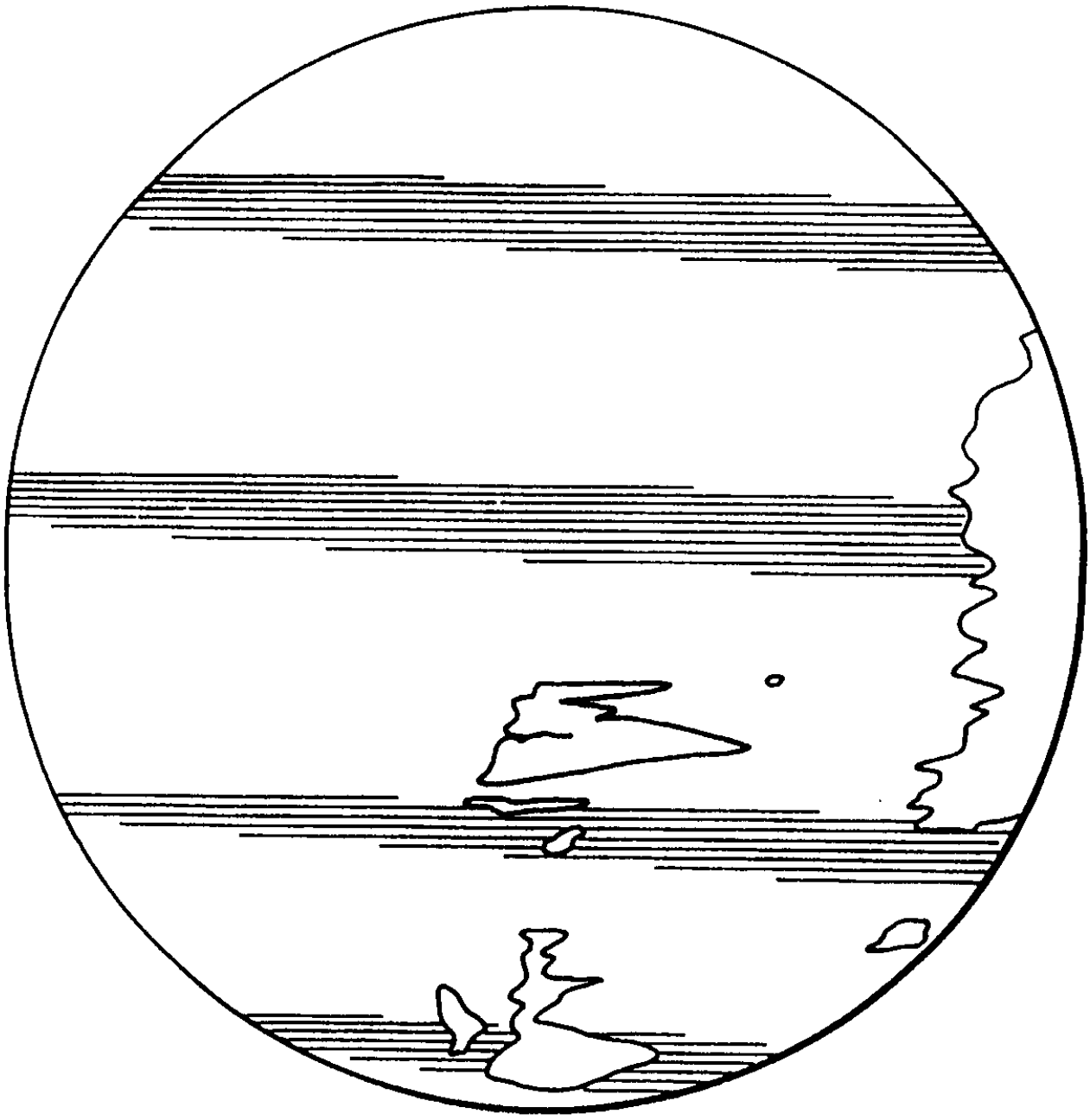
도면 4



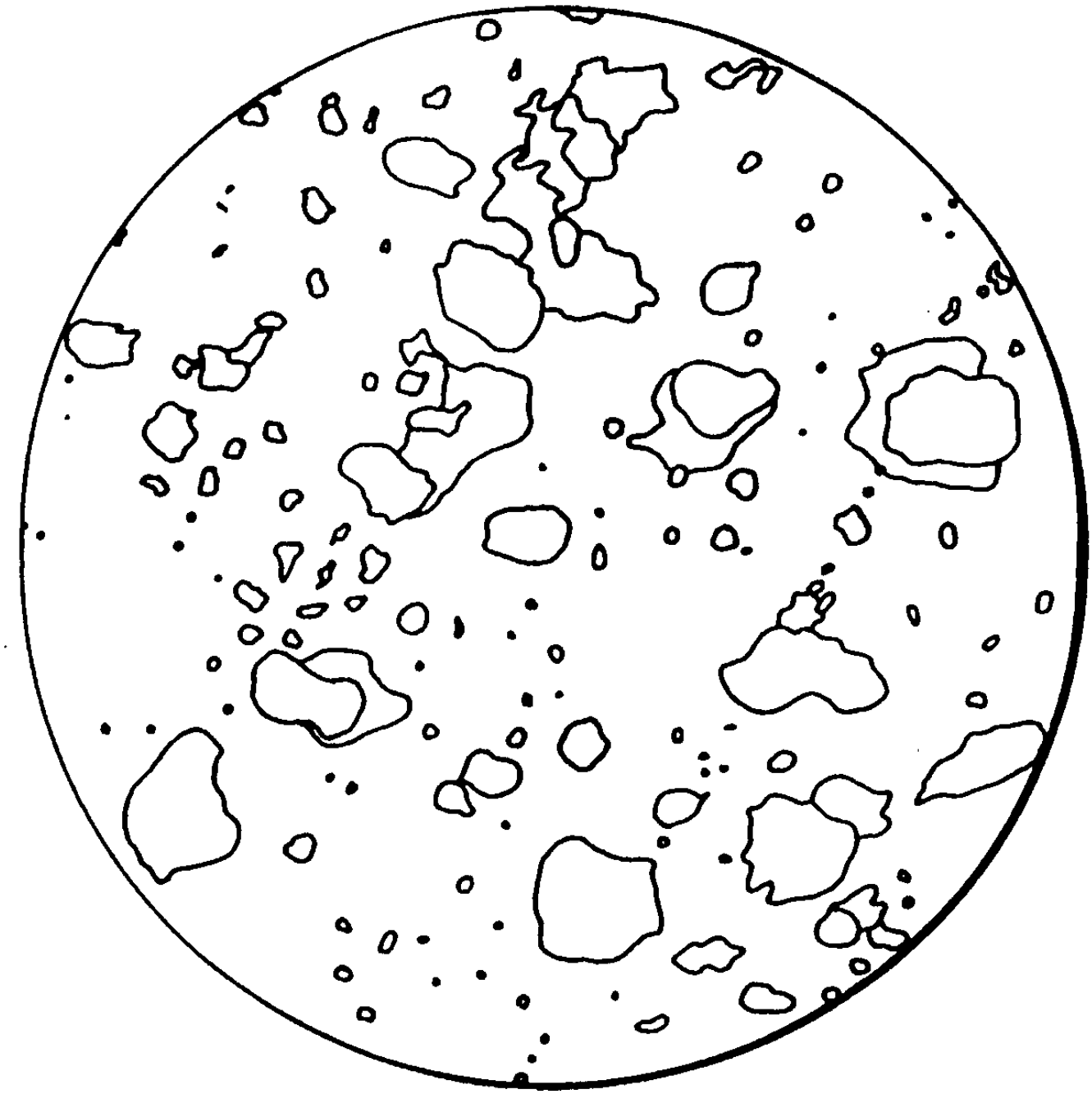
도면 5



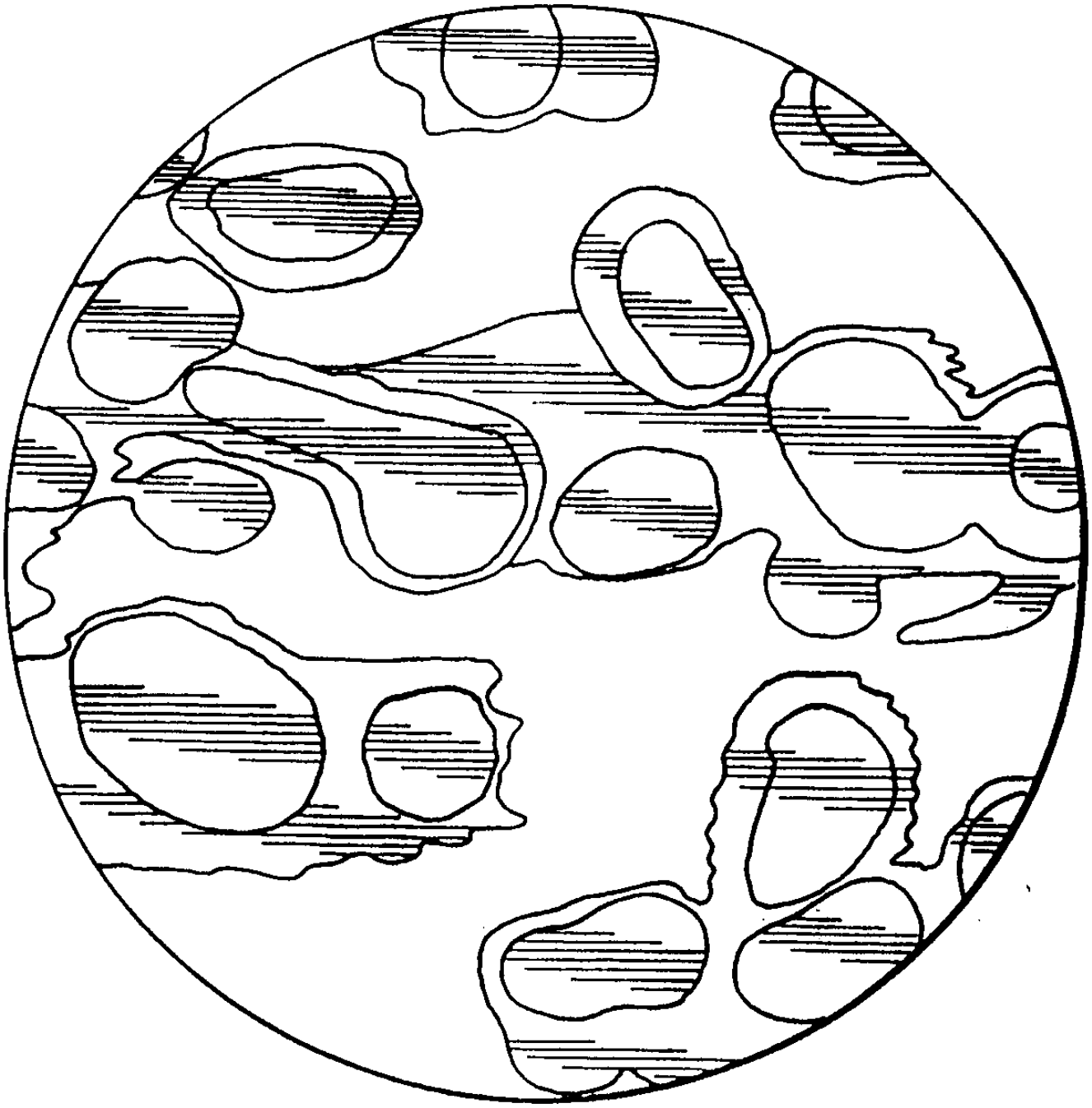
도면 6



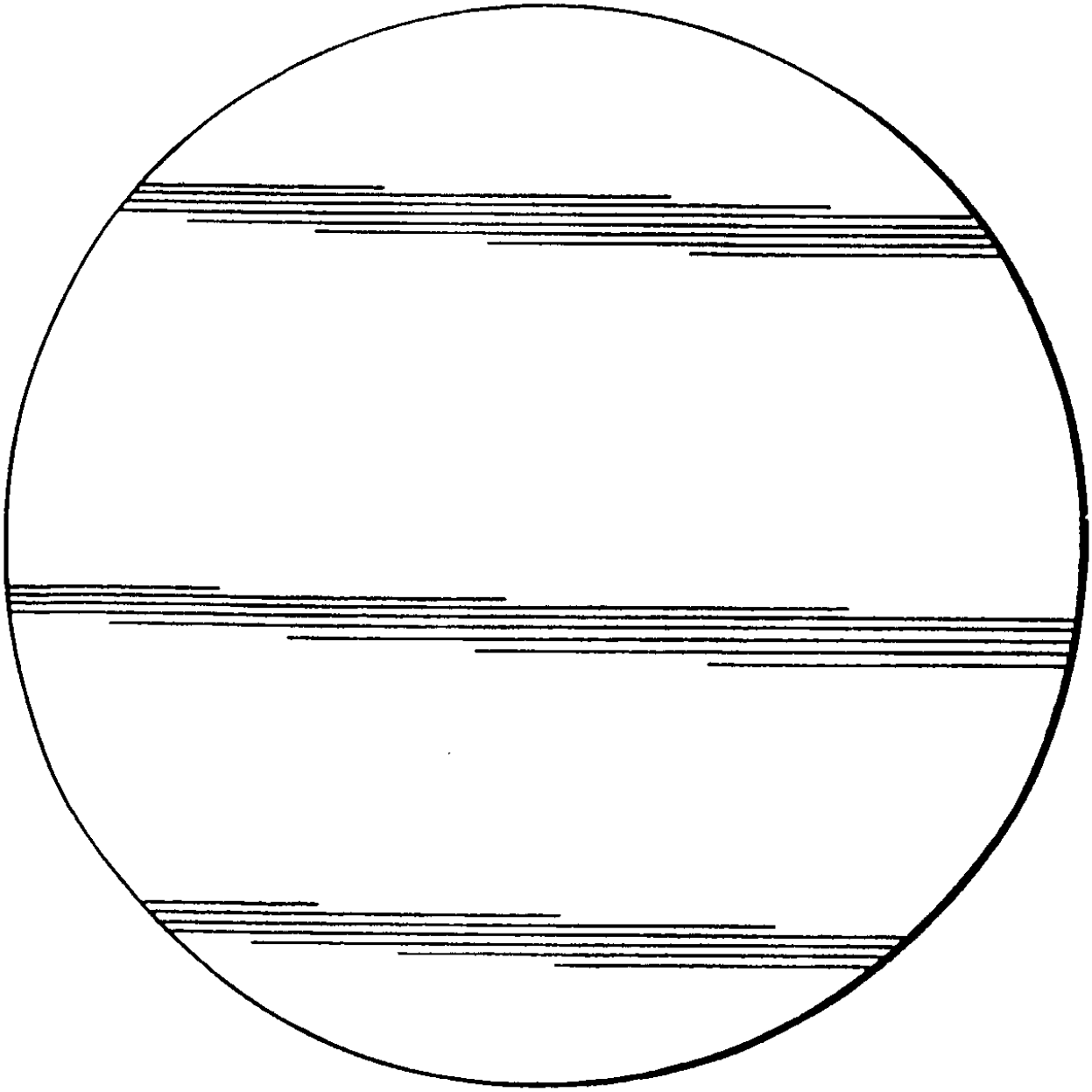
도면 7



도면 8



도면 9



도면 10

