



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년08월25일  
 (11) 등록번호 10-1651298  
 (24) 등록일자 2016년08월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01D 71/26 (2006.01) B01D 39/16 (2006.01)  
 B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7021181  
 (22) 출원일자(국제) 2009년02월20일  
 심사청구일자 2014년02월19일  
 (85) 번역문제출일자 2010년09월20일  
 (65) 공개번호 10-2010-0117127  
 (43) 공개일자 2010년11월02일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/001239  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/103556  
 국제공개일자 2009년08월27일
- (30) 우선권주장  
 08101870.7 2008년02월22일  
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020070095783 A\*  
 US4696748 A  
 WO2007037289 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
 리달 솔루테크 비.브이.  
 네덜란드 엔엘-6422 피엔 히에르렌 에이스터백 4
- (72) 발명자  
 캘리스, 기스버투스, 헨드리쿠스, 마리아  
 네덜란드, 엔엘-6336 비케이 헐스베르그, 버게미  
 스테 켄겐스트라트 60  
 호빙, 헨드리, 델크  
 네덜란드, 엔엘-6114 이엑스 서스터런, 닥터 모스  
 타트스트라트 10
- (74) 대리인  
 허용록

전체 청구항 수 : 총 11 항

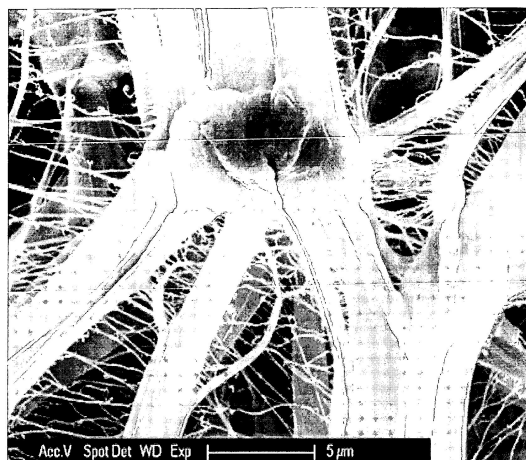
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리에틸렌 멤브레인 및 이의 생산 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 여과성능(PF) 값이 미 군사표준(U.S. Military standard) MIL-STD-282 (1956) 상 적어도 10이 되는 다공성 멤브레인에 관한 것으로, 상기 다공성 멤브레인은 초고분자량 폴리에틸렌과 UMWPE의 혼합물로부터 제조된 폴리에틸렌이다. 본 발명에 따른 상기 멤브레인은 예를 들면 난방, 환기, 호흡기 그리고 공조 등의 응용에 쓰이는 ASHRAE 필터, HEPA 필터, ULPA 필터 등에 특히 유용하다. 상기 멤브레인은 낮은 변형 속도에서 양축 스트레칭 공정을 거쳐 생성된다.

**대표도** - 도5



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 공식에 의해 계산된 입자여과율(PF) 값이 10 이상이고, 기계 방향 및 횡축 방향으로 스트레칭된 50 중량% 이상의 폴리에틸렌으로 구성된 압출 다공성 멤브레인(extruded porous membrane)을 포함하는 기체 여과 여재로서:

$$PF = -\log(\text{침투율}(\%) / 100) / \text{압력손실}(\text{mm H}_2\text{O}) \times 100$$

여기서, 침투율(%) = 100 - 집진율(Collection efficiency)인데 이때 압력손실(Pressure loss)(단위: mm H<sub>2</sub>O)은 공기가 5.3 cm/초의 유속으로 멤브레인을 통과할 때 측정된 값, 집진율(단위: %)은 입자 크기가 0.3 μm (미 군사표준 MIL-STD-282(1956))인 프탈산다이옥틸(DiOctyl Pthalate)을 사용하여 측정된 값이고,

이때, 상기 압출 다공성 멤브레인은 공식  $(1 - BW / (\rho \times d)) \times 100\%$ 에 따라 적어도 80 부피% 및 최대 95 부피%의 다공성을 갖고, 여기서 BW는 (g/m<sup>2</sup>)으로 표시되는 멤브레인의 기본 중량(base weight), ρ는 (g/m<sup>3</sup>)으로 표시되는 멤브레인의 밀도 및 d는 압출 다공성 멤브레인의 두께이며, 평균 기공 크기는 0.5 μm 이상이고,

압출 다공성 멤브레인 중에 스트레칭된 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 폴리에틸렌 전체 중량에 대해 20 중량% 초과 80 중량% 미만의 양으로 포함하고,

압출 다공성 멤브레인은 원섬유망(fibril web)의 다-층상 구조이고,

압출 다공성 멤브레인의 단면은 30 μm 멤브레인 단면 당 1 내지 12 원섬유망(fibril web)을 가지며,

각각의 개별적인 원섬유망은 0.02 내지 2.5 μm의 두께를 갖고, 혼합된 기계 방향 및 횡축 방향으로 면적이 적어도 10배가 되도록 스트레칭되고, 기계 방향만으로는 면적이 적어도 2.5배가 되도록 스트레칭되는 것을 특징으로 하는, 기체 여과 여재.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 압출 다공성 멤브레인은 지지체 없는 멤브레인이거나, 또는 상기 압출 다공성 멤브레인의 적어도 한 표면에 적층된 통기성 지지 요소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 미 군사표준 MIL-STD-282(1956)에 따른 압력손실은 공기가 상기 압출 다공성 멤브레인을 유속 5.3 cm/초로 통과할 경우 3 mm H<sub>2</sub>O 이상 및 30 mm H<sub>2</sub>O 미만인 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

ISO 5636-5에 따른 걸리 값은 5 초/50 ml 미만인 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 집진율은, 공기가 5.3 cm/초의 유속 및 입자 크기가 0.3 μm (미 군사표준 MIL-STD-282(1956))인 프탈산다이옥틸을 사용하여 측정된 집진율(단위: %)에서 상기 압출 다공성 멤브레인을 통과할 경우, 90% 이상인 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 압출 다공성 멤브레인의 두께는 500  $\mu\text{m}$  미만인 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 압출 다공성 멤브레인은 초극세사와 내부 나노섬유의 조합을 갖는 스트레칭된 폴리에틸렌 멤브레인으로서, 상기 초극세사는 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 두께 및 5 내지 50  $\mu\text{m}$ 의 길이를 가지며, 상기 나노섬유는 10 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 두께 및 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

제 1 항에 따른 기체 여과 여재 제조방법에 있어서, 상기 제조방법은:

- 용매와 폴리에틸렌의 혼합물을 제공하는 단계로, 상기 폴리에틸렌은 용매와 폴리에틸렌의 전체 중량에 대해 5 내지 30 중량%이며,
  - 상기 혼합물로부터 멤브레인을 압출하는 단계,
  - 기본 부재를 형성하기 위하여 용매를 제거하는 단계, 및
  - 기계 방향에서 적어도 2.5 내지 10배로 그리고 횡축 방향에서 3 내지 10배로 30 mm/초 미만의 변형속도에서 기본 부재를 스트레칭하는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기체 여과 여재 제조방법.

**청구항 21**

제 20항에 있어서,

상기 멤브레인을 형성하기 위해, 기계 방향에서의 최초 크기인 70 mm에 대해 30 mm/초 미만의 변형속도로, 상기 기본 부재를 그 면적이 10 배 이상이 되도록 스트레칭하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재 제조방법.

**청구항 22**

제 20 항 또는 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 상기 기본 부재를 스트레칭 하기 이전에 증발에 의해 제거되는 것을 특징으로 하는 기체 여과 여재 제조방법.

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 기체 여과 여재를 포함하는 공기 필터 팩에 있어서,

상기 공기 필터 팩은 10을 초과하는 PF 값을 갖는 것을 특징으로 하는 공기 필터 팩.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리에틸렌을 포함하는 멤브레인(Polyethylene Membrane)에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 PF (여과 성능, performance filtration) 값이 20을 초과하는 멤브레인에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 멤브레인의 제조 및 사용방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 기체 여과 여재는 통상적으로 기체 여과에 사용되며 다른 응용분야, 예컨대 미국 냉동공조학회(American Society of Heating, Refrigeration and Air-Conditioning Engineers, ASHRAE) 필터 (전처리 필터(pre-filter)라고도 알려짐), 고효율 미립자 공기(high efficiency particulate air, HEPA)필터, 극저 투과 공기 (ultra low penetration air, ULPA) 필터 등에도 쓰인다. 이런 필터들은 클린룸의 오염을 제거하거나, 공조 (heating, ventilating and air conditioning, HVAC) 시스템에, 의료장비 등의 장비를 오염원으로부터 보호하는데 쓰인다.

[0003] HEPA 필터는 입자를 적어도 99.97% 이상 제거하는 필터로 통상 정의되며, 그 입자들은 평균 직경 약 0.3 μm을 갖는데 그 측정은 본 명세서에서 참고로 포함된 미 군사표준(U.S. Military standard) MIL-STD-282 (1956) 및 미 육군 문서(U.S. Army document) 136-300-175A (1965) 에 개술된 프탈산다이옥틸(DiOctyl Pthalate (DOP)) 테스트에 의한 것이다. 0.3 마이크론의 질량 중간 직경에 집중된 크기 분포의 서브마이크론 에어로졸 입자들을

발생시켜 테스트하는 또 다른 방법에는 영국, 프랑스, 및 유럽의 프로토콜이 있으나 여기에 한정되는 것은 아니다.

- [0004] 또한, MIL-STD-282 테스트는 본 명세서에서 참고로 포함된 미국 냉동공조학회(ASHRAE) 공조 시스템 핸드북, 1992년 간행, 25장, pp. 25.3-25.5 에도 개술되어 있다. 상기 ASHRAE 핸드북 제 25장의 도 4에는 다양한 필터들이 분류되어 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, DOP MIL-STD-282 테스트에 의해 95% 효율을 갖는 고효율 미립자 공기 HEPA 필터는 상기 ASHRAE 핸드북의 도 4에서 그룹 IV로 분류된다.
- [0005] 또한, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)를 기초로 하는 유기 고분자 계열 공기 여과 여재도 시판중에 있으며 특허출원에 여러 건이 개시되어 있다. 그러나, PTFE 여재는 통상적으로 부서지기 쉬워 주름 가공, 조립, 사용 등의 제조공정 시에 취급에 주의를 요하고 성형을 하거나 사용시 광범위한 지지가 필요하다. 실제 응용될 때, PTFE는 지지체 없는(freestanding) 멤브레인으로 사용될 만큼의 강도를 갖지 못한다.
- [0006] 미국특허 제5,507,847호와 WO 96/04063에는 PTFE 멤브레인을 갖는 ULPA필터를 개시하고 있다. 상기 멤브레인은 하나 이상의 지지 물질에 의해 업스트림과 다운스트림으로 모두 지지된다. PTFE가 아닌 다른 멤브레인 물질들이 제시되기도 했으나 이들 멤브레인 물질들은 실험적 작업에서 지지되지 못하여 실행된 적이 없었다.
- [0007] 미국특허 제6,409,785호는 이중 필터 층을 갖는 HEPA 필터를 개시하는데, 둘 중 적어도 하나는 PTFE이고 제 2 필터 층은 주름가공 공정시 PTFE 멤브레인에 금을 가게 하거나 찢어 지는 경향이 있는 PTFE의 단점을 줄이는 의도이다.
- [0008] 이 분야의 특허 출원에서 물질의 선택이 다루어지는 경우, 폴리에틸렌(PE)이 가끔 제안되지만, 폴리에틸렌의 사용 가능한 HEPA 급 멤브레인은 아직 업계에서 구현되거나 실시되지 않았다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명의 목적은 고도의 입자 여과율을 갖는 개선된 폴리에틸렌 멤브레인을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 개선된 폴리에틸렌 멤브레인의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 그러한 멤브레인을 사용하기에 유리한 용도를 제공하는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0012] 본 발명은 예시적인 실시예 및 도면을 통해 더 자세히 설명될 것이다.
- 도 1 은 본 발명에 따른 멤브레인의 투시도를 도시한다.
- 도 2는 본 발명에 따른 멤브레인의 단면도를 도시한다.
- 도 3은 본 발명에 따른 멤브레인의 상부 표면도를 도시한다.
- 도 4는 도 3의 일부의 확대도를 도시한다.
- 도 5는 도 4의 일부의 확대도를 도시한다.
- 도 6은 통상적인 ePTFE 구조의 상부 표면도를 도시한다.
- 도 7은 도 6의 일부의 확대도를 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 상기와 같은 개선은 예를 들면, 상기의 하나 이상의 문제점을 해결할 수 있다는 것이다. 상기 하나 이상의 목적은 PF(입자여과율: Particle Filtration) 값이 적어도 10이 되는 다공성 멤브레인(Porous membrane)에 의해 구현되었다. 상기 PF 값은 다음 공식에 의해 계산된다:
- [0014]  $PF = (-\log(\text{침투율}(\%) / 100) / \text{압력 손실}(\text{mm H}_2\text{O})) \times 100$
- [0015] 여기서, 공기가 5.3 cm/초의 유동 속도로 멤브레인을 통해 흐르는 경우에 mm H<sub>2</sub>O로 측정된 압력 손실에서의 침투율(Penetration)(%)=100-집진율(Collection efficiency)이고, 집진율은 0.3 μm의 입자 크기를 갖는 프탈산다

이옥틸을 이용하여 측정된 것이다. 이것은 미 군사표준 MIL-STD-282(1956)에 해당한다. 놀랍게도 이것은 다공성 폴리에틸렌 멤브레인에 의해 구현되었다. 이러한 멤브레인은 특히 ASHRAE 필터, HEPA 필터 및 ULPA 필터와 같은 입자여과용으로 유용하게 쓰인다. 지금까지 폴리에틸렌 멤브레인을 상기 응용에서 지지 부재로 활용할 수 있었지만, 여과 부재 그 자체로는 활용되지 않았다.

- [0016] PF값은 또한 당해 기술분야에서 "성능지수(Figure of Merit),"  $\alpha$  값" 또는 정성인자(Quality Factor),"  $\gamma$  값" 등으로 공지되어 있음을 알아야 할 것이다.
- [0017] 침투율은 멤브레인에 의해 저지되지 않은 양으로 정의된다. 침투율은 백분율로 표시되며  $C_b/C_u$ 로 정의되는데, 업스트림 상의 입자농도는  $C_u$ , 다운스트림 상의 입자농도는  $C_b$ 이다. 집진율은 100%-침투율로 정의된다. PF값이 집진율을 직접적으로 주지는 않지만, 본 발명에 따르면 멤브레인은 적어도 50% (ASHRAE 필터)의 집진율을 가지며 대부분의 경우 집진율은 99%보다 훨씬 높다. (본 명세서의 어딘가에 있는 논의 참조)
- [0018] 본 발명에 따른 대부분의 멤브레인은 PF값이 적어도 20이었으며 어떤 경우는 적어도 30이었다. 이렇게 높은 수치는 상대적으로 압력 손실이 적을 때 매우 낮은 침투율을 가능케 하므로 대단히 유리하다. 압력 손실이 적으면 공기를 필터에 통과시키는데 에너지 비용이 적게 든다. 이것은 사용 비용도 줄일 뿐만 아니라, 환경에 유익한 효과(저 에너지, 저 이산화탄소)를 가진다.
- [0019] 멤브레인을 통과하면서 생기는 압력손실은 멤브레인의 기공 크기와 구조에 대부분 의존한다. 미 군사표준 MIL-STD-282 (1956)에 따르면 공기가 유속 5.3 cm/초로 멤브레인을 통과할 때 압력손실이 적어도 3 mm H<sub>2</sub>O 이상 되는 멤브레인이 대단히 유리하다고 한다. 이 사실은 본 발명에 따른 멤브레인의 PF값을 위해 고 집진율이 달성되었다는 것을 확인해 준다. 바람직하게는, 공기가 유속 5.3 cm/초로 멤브레인을 통과할 때 압력손실이 적어도 4 mm H<sub>2</sub>O이어야 한다. 한편, 공기가 유속 5.3 cm/초로 멤브레인을 통과할 때 압력 손실은 30 mm H<sub>2</sub>O 미만인 되도록 제한하는 것이 바람직하는데, 그 이유는 압력 손실이 너무 많으면 운전압력(working pressure)을 높여야 하고 멤브레인에 대한 기계적 요구 사항도 늘어나기 때문이다.
- [0020] 본 명세서에서 다공성이라는 것은 멤브레인이 다수의 개방된 미세 기공(micro pores)을 갖는다는 것을 의미한다. 평균 기공 크기는 적어도 0.5  $\mu$ m가 되는 것이 바람직하다. 만일 평균 기공 크기가 0.5  $\mu$ m보다 너무 작으면 실제 응용 시 멤브레인에서 공기의 유출입이 너무 느려진다. 본 명세서에서 기공의 크기 및 평균 기공 크기는(달리 언급되지 않는다면) 아래 실험 예 부분에서 제시된 바와 같이 공기흐름 기법(air flow technique)에 의해 측정된 평균 흐름 기공 직경(mean flow pore diameter)을 의미한다. 상대적으로 낮은 압력 손실을 실현하기 위해 평균 기공 크기가 적어도 1  $\mu$ m되는 것이 유리하며 평균 기공 크기가 적어도 2  $\mu$ m 되는 것이 바람직하다. 한편, 다공성 폴리에틸렌 멤브레인은 상대적으로 높은 집진율을 실현하기 위해 평균 15  $\mu$ m 미만의 기공 크기를 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 평균 기공 크기가 12  $\mu$ m미만이어야 하는데, 예컨대 10  $\mu$ m 미만이다. 그러나, 여기에 한정되지 않고 집진율은 주로 평균 기공 크기 보다 멤브레인의 이방성(anisotropic) 구조에 의존한다고 이론화될 수 있다. 또한, 더 작은 평균 기공 크기를 갖는 멤브레인 일수록 비가역 기공 막힘(irreversible clogging of the pores) 현상이 덜한 경향이 있다는 것이 관찰되었다. 유의할 점은, 일부 응용 예에서는 사용 중에 입자를 멤브레인 내에서 결합시키거나 저장하는 것이 바람직하며 그런 응용에서는 구조와 최초 기공성이 대단히 중요하고 기공 크기가 너무 작아서는 안된다는 것이다.
- [0021] 최적 기공 크기는 멤브레인이 쓰이는 특이적인 응용 예에 대부분 의존하며 상위 범위 내의(일부 경우는 범위 밖의) 다양한 범위가 특히 유리하다.
- [0022] 바람직하게는, 기공 걸리 번호(Gurley Number)에 의해 나타난 바와 같이 기체 침투 정도는 5 초/50 ml 미만인 되도록 멤브레인의 기공이 배열되어야 한다. 걸리 값은 대량의 공기가 멤브레인을 통과하는데 걸리는 시간을 말하며 실험 예 부분에서 측정 방법이 기술되어 있다. 달리 말하면 걸리 값이 낮을수록 기체는 멤브레인을 빨리 통과한다. 걸리 값의 가장 바람직한 범위(즉, 최고, 최저 걸리 값의 최적 조합)는 실제 응용에 의존한다. 일반적으로 걸리 값이 5 초/300 ml 미만일 때가 유리한 것으로 나타났다. 한편, 너무 개방된 구조는 집진율을 감소시킬 수 있음이 밝혀 졌으며 따라서 걸리 값이 0.5 초/300 ml 를 초과하는 것이 바람직하며 걸리 값이 1 초/300 ml를 초과하면 더욱 바람직하다.
- [0023] 달리 언급하지 않은 경우 본 명세서에서 총 건조중량이라 함은 멤브레인의 중량을 의미한다.
- [0024] 폴리에틸렌은 순 폴리에틸렌 또는 -바람직하게는- 폴리에틸렌들의 혼합물 또는 그것의 공중합체 및 하기에서 논의될 기타 선택적 성분들일 수 있다. 그러므로, 본 명세서에서 폴리에틸렌 멤브레인이라 함은 적어도 50 중량%

폴리에틸렌, 바람직하게는 적어도 80 중량% 폴리에틸렌을 포함하는 멤브레인을 의미한다. 상기 멤브레인은 폴리에틸렌으로 구성될 수 있다. 상기 폴리에틸렌은 멤브레인의 강도를 증가시키기 위해 비교적 높은 평균 분자량을 가지는 것이 바람직하다. 초고분자량을 갖는 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene)의 함량이 높은 것이 지지체 없는 멤브레인의 제조를 용이하게 하는데 유리하다. 일 실시예에서, 초고분자량 폴리에틸렌(이하 UHMWPE)인 최소 20 중량% 다공성 폴리에틸렌 멤브레인, 더 바람직한 것은 초고분자량 폴리에틸렌인 최소 50 중량% 폴리에틸렌 멤브레인이 사용되는데, 초고분자량 폴리에틸렌은 멤브레인의 스트레칭을 통해 아주 높은 강도를 제공한다. 초고분자량 폴리에틸렌은 500,000 g/mole 내지 20,000,000 g/mole와 같이 약 500,000 g/mole 을 초과하는 폴리에틸렌이다. 그 하한치는 멤브레인의 인장강도 요구치(더 낮은)에 해당하는 반면에, 상한치는 그 소재를 용이하게 가공하기에 너무 경직된 한계치에 해당한다. 초고분자량 폴리에틸렌은 가공성을 개선시키는 이중 모듈, 또는 다중 모듈 혼합물일 수 있다. 초고분자량 폴리에틸렌을 기반하는 멤브레인은 수치안정성(dimensionally stable)이 높으며, 응력(stress) 하에서 높은 다공성의 얇은 미세기공 멤브레인이 제조될 수 있다는 장점을 갖는다. 특히, 초고분자량 폴리에틸렌은 압출(extrusion) 가공 후 스트레칭(stretching)하여 강도가 높고 가격이 적절한 멤브레인 뿐 아니라 다른 성분 일부와 혼합되어도 화학적 기계적으로 안정된(예컨대, 가열 사이클링(thermal cycling) 및 팽윤거동(swelling behavior)과 관련하여) 멤브레인을 형성할 수 있기 때문에 초고분자량 폴리에틸렌 함유량이 높은 것이 유리하다는 것을 알게 되었다. 또한, 바람직한 일 실시예에서, 다공성 폴리에틸렌 필름의 80 중량% 미만이 초고분자량 폴리에틸렌이며, 더 바람직하게는 다공성 폴리에틸렌 필름의 70 중량% 미만이 초고분자량 폴리에틸렌이다.

[0025] 또 하나의 매우 바람직한 폴리에틸렌 일부는 고분자량 폴리에틸렌(이하, HMWPE)이다. 고분자량 폴리에틸렌은 약 100,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌이다. 분자량의 하한치는 멤브레인을 스트레칭 함으로써 실질적으로 강도가 증가하는 분자량에 해당하며, 분자량의 상한치는 초고분자량 폴리에틸렌으로 전환에 해당한다. 일 실시예에서, 다공성 폴리에틸렌 필름의 적어도 5 중량%는 고분자량 폴리에틸렌이며, 바람직하게는, 다공성 폴리에틸렌 필름의 적어도 20 중량%는 다공성 폴리에틸렌 필름의 적어도 30 중량%와 같이, 고분자량 폴리에틸렌이다. 고분자량 폴리에틸렌이 함유량이 늘어나면 순수 초고분자량 폴리에틸렌만 쓸 때와 비교해서 멤브레인 가공성을 높이고, 예를 들면, 멤브레인의 기공 크기 및 멤브레인의 구조를 미세하게 조정할 수 있게 된다. 또한, 고분자량 폴리에틸렌의 함량이 너무 높으면 멤브레인의 기계적 강도가 감소될 수 있기 때문에, 다공성 폴리에틸렌 필름의 50 중량% 미만과 같이, 다공성 폴리에틸렌 필름의 80 중량% 미만이 고분자량 폴리에틸렌인 것은 바람직하다. 그러나, 그런 멤브레인도 예를 들면, 지지체 있는(supported) 멤브레인에는 여전히 사용될 수 있다.

[0026] (초)고분자량 폴리에틸렌은 내 화학성이 우수한 청정 물질이며 폴리에틸렌은 PTFE에 비해 불소를 함유하거나 외부 방출(예를 들면, 일회용 공기 여과 유닛을 태우는 등)하지 않는 유리한 점이 있다.

[0027] 일 실시예에서, 다공성 폴리에틸렌 필름은 적어도 50 중량%, 금속, 금속 산화물, 세라믹 파우더, 산화 폴리에틸렌, PEO, PTFE, 미세 왁스 혼합물, 폴리에틸렌 공중합체(예컨대 PE-PTFE, PE-EVA, PE-AA, PVA, PE-비닐클로라이드 또는 PE-에폭시)), 활성탄, 카본 블랙, PE가 아닌 폴리머 수지 그리고 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 총 1 내지 50 중량% 포함한다. 소기의 특성들, 예컨대 전기 전도성 제공, 색채 변화, 강도, 강인성, 비용 절감, 유연성 증가, 소수성 변화, 친수성 도입 또는 증진제 등을 위해 다른 성분들이 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 다공성 폴리에틸렌 필름이 폴리에틸렌을 적어도 85 중량%, 상기 그룹으로부터 선택된 적어도 한 성분을 총 1 내지 15 중량% 포함한다. 뿐만 아니라 상기 기술된 혼합 과정 중에 이러한 성분들이 폴리에틸렌 멤브레인에 예를 들면, 코팅, 또는 플라즈마 중합 공정을 통해 첨가될 수도 있다. 폴리에틸렌 다공성 멤브레인에 첨가제를 첨가하는 것은 유리할 수 있다. 예를 들면, 탄소 섬유, 나노 튜브, 유리섬유, 또는 기타 섬유를 첨가하면 다공성 중합체 멤브레인의 전도성 및/또는 보강에 도움을 줌으로써 디자인을 자유롭게 하고/하거나 사용된 소재들의 수명을 연장시킨다.

[0028] 최종 제작된 멤브레인은 임의의 형태를 가질 수 있는데 예를 들면 튜브, 판(sheet), 주름 잡힌 형태, 나선형 등이다. 특히, 바람직한 형태는 판상 요소(sheet-like members)이다. 이들 요소들은 예를 들며, 실질적인 평판 형태, 또는 접어서 하나 또는 그 이상의 멤브레인 층을 갖는 튜브로, 또는 주름진(하모니카 같은) 표면을 갖는 요소로 이용될 수 있다.

[0029] 상기 요소는 자가 지지(self-supporting), 즉 멤브레인의 중량뿐 아니라 사용 중 멤브레인에 가해진 힘 까지도 충분히 지지하는 강도를 스스로 제공할 수 있는 자립형이 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하는 멤브레인의 경우 본 실시예는 가장 바람직한 실시예가 되는데, 이는 초고분자량 폴리에틸렌이 고강도와 강성(stiffness)를 갖고 있어 자립 멤브레인의 기계적 요구 사항이 더 가혹함에도 불구하고 상대적으로 얇은 멤브레

인으로 디자인 할 수 있게 하기 때문이다. 다른 바람직한 실시예에서, 멤브레인은 적어도 부분적으로 지지 요소 상에 배열되어 평평한 주 표면(main surface), 관상(tubular)의 주 표면 및/또는 주름진 주 표면을 형성한다.

[0030] 많은 응용예에서, 본 발명에 따른 상기 멤브레인은 멤브레인 자체(당해 기술분야에서 공지된 수단에 의해 응용의 특이적인 필요에 따라 2차원, 또는 3차원적으로 가공된)를 포함하는 여과 모듈과 같은 모듈로 배열된다. 공지된 예로는 나선 멤브레인(spiral wound membrane) 모듈과 주름진 멤브레인 (pleated membrane) 모듈이다. 멤브레인의 바람직한 배치는 본 명세서의 다른 부분에서 논의된다. 상기 모듈은 필터를 보호하거나 필터의 조작성을 제고하기 위한 지지체 및/또는 프레임을 더 포함한다. 상기 지지체는 지지체 있는 멤브레인에서 기술된 통상적인 타입이다. 또한, 상기 지지체는 지지체 없는 멤브레인에도 쓰일 수 있는데 이 경우 사용 중 기계적 손상에 대한 사전조치로 사용될 수 있다. 상기 프레임은 통상적으로 모듈이 사용되는 시스템과의 맞춤형만 아니라 조작을 용이하게 하는 외형을 갖고 있는데, 그럼으로써 모듈 내의 멤브레인, 또는 시스템 내의 모듈의 설치/교체의 용이성을 개선한다. 상기 모듈에서, 멤브레인은 멤브레인이 활용되는 분리 공정 수단을 제공하는 필수 요소이다.

[0031] 또한, 상기 다공성 폴리에틸렌 멤브레인은 난연제, 충전제, 전기전도 소재, 방오(anti-fouling) 첨가제 및 방취제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함할 수 있다. 이들 첨가제의 특이적인 예들은 당업자에게 공지되어 있다. 이들 첨가제의 함량은 통상 낮아서 20 중량% 미만이고 바람직하게는 10 중량% 미만이다. 첨가제들은 멤브레인의 사출 전 또는 성형 전에 넣는 것이 바람직하나 일부 경우는 예를 들면, 방취제의 경우 첨가제는 멤브레인 성형 후에 그리고 일부 경우는 심지어 멤브레인의 사용 중에 첨가될 수 있다.

[0032] 제조 중에, 멤브레인 성분들은 용매와 통상적으로 혼합된다. 여러 용매가 가용하나 데칼린을 사용하면 가공성, 기공 크기, 혼합물의 균질성, 압출 후 용매의 추출능(extractability)과 같은 멤브레인 특성의 적정 조합에 용이하게 도달한다. 사용 가능한 용매들의 다른 예들은 비 극성 또는 저 극성 용매 또는 데칼린(decaline) 및/또는 다른 지방족 또는 방향족 용매, 파라핀(유) 및/또는 다른 오일, 또는 긴 사슬 알코올 또는 에테르를 포함하는 혼합 용매이다.

[0033] 기공다공성이 균일하게 분포되지 않는 것이 대단히 바람직하다. 가장 바람직한 구조는 멤브레인이 원섬유망(fibril web)의 층상 구조를 갖는 것인데 그 원섬유망은 멤브레인의 외부 주 표면(outer main surface)과 실질적으로(substantially) 평행하게 배열되는 바, 이하 복층 구조 또는 라사냐 유사(lasagna-like) 구조라고 부르는데 그 이유는 원섬유망의 배열과 라사냐에서의 파스타 판이 시각적으로 유사하여, 이 원섬유망은 일부 영역에서는 인접 원섬유망과 접하고 다른 영역에서는 다른 물질(예를 들면, 공기, 용매 또는 수상)에 의해 분리되기 때문이다. 멤브레인의 구조는 액체 질소로 멤브레인을 동결하고 칼로 자른 단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 으로 스캔하여 검사할 수 있다. 칼날의 끝에서 뺏어 나간 크랙(칼에 의해 닿지 않은)이 조사의 적절한 샘플이 된다. 도 1에서, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 멤브레인의 통상적인 단면에 대한 주사전자현미경 사진이 도시되어 있다. 고도의 다공성 멤브레인에서 표면 2 및 갈라진 단면 4가 분명하게 관찰된다.

[0034] 다층 구조가 나타나는데 이는 멤브레인 제조 방법 즉 상기 멤브레인이 혼합 후 압출과 스트레칭에 의해 만들어졌다는 사실에 기인한다. 다층구조는 다양한 분리 용도에 대단히 유리하며, 다층 구조가 공기 여과 여재, HEPA 필터, ULPA 필터 등에도 활용될 수 있다는 것은 경이적인 것이다. 예를 들면, 본 명세서에 기술된 다층 구조를 갖는 멤브레인이 우수한 여과 특성을 제공한다는 것을 알게 되었다. 이에 한정되지 않고, 이것은 아주 구불구불한 기공 구조 때문인데 이로 인해 기체가 멤브레인의 상대적으로 긴 경로를 통과해야 하기 때문이라고 이론화될 수 있다. 더욱 놀라운 것은, 고도로 다층화된 구조와 고도로 구불구불한 기공 구조에도 불구하고 매우 낮은 공기 저항이, 다른 부분에서 기술되어 있는 바와 같이, 실현되고 따라서 높은 공기 유량(high air flow rate)과 고 여과 효율의 독특한 조합이 나오는 것이다. 도 2에서는 본 발명에 따른 다공성 멤브레인의 단면 SEM 사진을 통해 라사냐 구조라고도 불리는 다층 구조를 분명하게 보여준다.

[0035] 다층구조의 원섬유망의 밀도는 다르며, 개별 망의 두께와 멤브레인의 전체적인 다공성에 의존한다. 일 실시예에서 상기 멤브레인은 30 μm 멤브레인 단면 당 3 내지 15 원섬유망(fibril web)을 가지며, 상기 원섬유망은 실질적으로 멤브레인 외부 표면과 평행하게 배열되어 있다. 그러나, 멤브레인의 한 단면에서 30 μm 멤브레인 단면 당 4 내지 12 원섬유망을 갖는 것이 바람직하고, 가장 바람직한 실시예는 멤브레인의 한 단면에서 30 μm 멤브레인 단면 당 6 내지 10 원섬유망을 갖는 것이다.

[0036] 또한, 복층 구조의 개별 원섬유망의 두께는 망의 밀도와 전반적인 멤브레인의 다공성에 따라 달라질 수 있다. 본 발명에 따른 일 실시예에서 원섬유망의 적어도 70%가 멤브레인 외부 표면과 평행한 0.02 내지 2.5 μm 두께

를 갖는다. 가장 소기의 특성 조합은 적어도 90%의 원섬유망이 0.02 내지 2.5 μm 두께를 갖는 것임이 알려져 있다.

[0037] 대단히 바람직한 일 실시예에서 상기 멤브레인은 초극세사와 내부 나노 섬유 조합을 갖는 스트레칭된 폴리에틸렌 멤브레인이다. 상기 초극세사는 직경이 약 1 내지 10 μm의 크기, 길이가 5 내지 50 μm, 그리고 나노 섬유는 직경 10 내지 150 μm, 길이가 2 내지 20 μm이다. 본 명세서에서 섬유의 직경이라 함은 섬유의 평균 직경이 이 범위 내에 있는 것을 의미한다. 본 명세서에 섬유의 길이라 함은 섬유의 평균 길이가 이 범위 내에 있는 것을 의미한다. 초극세사와 나노섬유의 조합은 초극세사가 통상적으로 기계적 강도와 강직도를 제공함으로써 멤브레인 전체에 걸쳐 아주 낮은 압력 손실 즉 ΔP를 갖는, 지지체 없는 멤브레인을 제조할 수 있도록 한다는 점에서 대단히 유리하다. 나노섬유는 약 0.01 μm 크기의 입자까지도 잡아 주어 멤브레인의 효율을 개선시킨다. 또한, 다층 구조는 멤브레인의 여과 효율과 최 중요 여과 일관성(most important filtration consistency)을 더 개선한다. 도 3에서, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 멤브레인 표면의 SEM 사진이 도시되어 있다. 이 저배율 현미경 사진에서 초극세사의 네트워크가 분명히 보이는 반면에, 나노섬유는 단지 상대적으로 밝은 음영으로 나타난다. 도 4 및 도 5에서 도 3의 일부를 확대하여 보여 준다. 스트레칭된 폴리에틸렌 멤브레인은 초극세사와 내부 나노섬유 조합을 분명히 갖고 있다. 나노섬유들은 미세한 흰 선으로 보이는데 이들은 더 많은 연속 코스 초극세사의 망(more course web of microfibers)을 연결하고, 개별 나노섬유들을 연결하고, 나노섬유들을 초극세사들과 연결한다.

[0038] 도 6 및 도 7에서, 최첨단의 익스텐디드 폴리테트라플루오에틸렌(extended polytetrafluoroethylene, ePTFE) 멤브레인의 SEM 사진이 도시되어 있다. 도 4와 도 6을 비교하면, (초)고분자량 폴리에틸렌과 ePTFE의 구조상 차이가 명백히 가시적이다. ePTFE는 약 0.1μm의 상당히 균일한 섬유 두께를 갖고 있는데 1-3 μm 직경의 ePTFE 입자들과 혼합되어 있다. 또한, 도 5와 도 7을 비교해 보면 ePTFE 섬유 시스템은 원섬유 밀도에 있어 대단히 균일한 반면에, (초)고분자량 폴리에틸렌은 초극세사와 나노섬유를 갖는 고도의 다양성을 보인다.

[0039] 멤브레인의 다공성은 상대적으로 높아야 함을 알게 되었다. 다공성은  $(1-BW/(\rho \times d)) \times 100\%$  로 정의되는데, 여기서 BW는  $[g/m^2]$ 으로 표시되는 멤브레인의 기본 중량(base weight), ρ는  $[g/m^3]$ 으로 표시되는 멤브레인의 밀도 및 d는 [m]으로 표시되는 멤브레인의 두께를 말한다. 기체의 흐름이 제한된 일부 응용 들에서는 적어도 약 70 부피% 다공성이 유리하다. 적어도 80 부피% 또는 심지어 적어도 90 부피%의 다공성을 갖는 대부분의 경우 대단히 유용한데, 이는 전체적으로 고 다공성을 가진 개방형 구조를 제공하고, 그럼으로써 상대적으로 압력손실이 적어지기 때문이다. 최대 다공성은 소재의 선택에 따라, 시스템의 제작방식(예를 들면, 멤브레인이 지지체 있는 것인가 없는 것인가)에 따라 달라 진다. 멤브레인의 다공성은 최대 95 부피%, 더 바람직하게는 최대 90 부피% 이라는 것을 알게 되었다.

[0040] 다공성이 균일하게 배열되지 않는 것이 대단히 바람직하다. 가장 유리한 구조는 멤브레인이 다층 원섬유망 구조를 갖되 상기 원섬유망이 멤브레인의 외부 주 표면과 실질적으로 평행하게 배열되는 것이다. 멤브레인의 구조는 액체 질소로 멤브레인을 동결하고 칼로 자른 단면을 주사전자현미경으로 스캔함으로써 검사될 수 있다. 칼날의 끝에서 뺀 나간 크랙 표면(칼에 의해 닿지 않은)이 조사의 적절한 샘플이 된다.

[0041] 원섬유망들은 폴리올레핀 중합체의 부직 중합체 원섬유들(non-woven polymer fibrils)에 의해 형성된다. 상기 망들 자체는 다공적이지만 멤브레인의 전체적인 다공성에는 훨씬 못 미친다. 폴리올레핀 중합체(들)은 개별 원섬유망을 형성한다. 혼합 후 압출 그리고 스트레칭을 포함하는 멤브레인 제조방법에 의해 다층구조가 발생한다. 놀랍게도 다층구조는 공기 여과에 아주 유리한 것으로 판명되었는데 이는 고도의 다공성을 갖는 대단히 개방적인 구조에도 불구하고 멤브레인에서의 높은 공기 유출입과 고 집진을 때문이다.

[0042] 다층구조의 원섬유망 밀도는 다양하게 달라질 수 있고 개별 망의 두께와 멤브레인의 전반적인 다공성에 의존한다. 일 실시예에서 상기 멤브레인은 멤브레인 단면 30μm 마다 1 내지 12 원섬유망을 가지며 상기 원섬유망들은 멤브레인의 외부 표면과 실질적으로 평행하게 배열된다. 그러나, 멤브레인의 단면은 30 μm 마다 2 내지 8 원섬유망을 갖는 것이 바람직하며 특성들의 최적 조합은 멤브레인의 단면 30 μm 마다 2 내지 5 원섬유망을 가질 때 임이 밝혀 졌다.

[0043] 또한, 다층 구조의 개별 원섬유망의 두께는 망의 밀도와 멤브레인의 전반적인 다공성에 의해 달라 진다. 본 발명에 따른 일 실시예에서 적어도 70%의 원섬유망이 멤브레인의 외부 표면과 평행하게 0.02 내지 2.5 μm 두께를 갖고 있다. 적어도 90%의 원섬유망이 0.02 내지 2.5 μm 두께를 가질 때 최선의 특성 조합(combination of property)을 가짐을 알게 되었다.

- [0044] 최종 제작된 멤브레인은 임의의 공지된 멤브레인 또는 필터 형태를 가질 수 있다. 특히, 바람직한 형태는 관상 요소이다. 이들 요소들은 예를 들면 실질적인 평판 형태, 또는 접어서 하나 또는 그 이상의 멤브레인 층을 갖는 튜브로, 또는 주름진(하모니카 처럼) 표면을 갖는 형태로 이용될 수 있다. 특히 바람직한 형태는 주름진 타입의 미니 필터 또는 예를 들면, 폴리아미드 핫 멜트 수지(polyamide hot melt resin) 스페이서(spacer)를 포함하는 필터 팩에 사용된다. 다른 실시예에서, 상기 멤브레인은 중공 요소인데, 즉, 형상이 중공 튜브, 중공 박스 또는 중공 섬유와 같은 삽입물(insert)을 갖는, 빈 튜브, 빈 박스 또는 빈 섬유(fiber) 등이 장착된 금형을 통과 하는 압출과정에서 수득될 수 있다. 이들 바람직한 형상들은 멤브레인을 포함하는 최종 요소의 아주 다양한 디자인을 가능케 한다.
- [0045] 상기 다공성 폴리에틸렌 멤브레인은 지지체 없는, 즉, 멤브레인의 중량뿐 아니라 사용 중 멤브레인에 가해 진 힘 까지도 지지하는 강도를 갖는 자립형이 바람직하다. 지지체 없는 중합체 멤브레인을 제작할 수 있다는 것이 상당히 놀라운데, 왜냐하면 종래기술에 의한 중합체 멤브레인(공기 여과를 위한 PTFE 멤브레인)들이 이를 구현 하기에 너무 연약하기 때문이다. 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하는 멤브레인에 있어서는 이 실시예가 최선의 실시예가 되는데, 고강도와 고 강성으로 인해 초고분자량 폴리에틸렌은 멤브레인의 디자인을 상대적으로 얇게 할 수 있게 하고 지지체 없는 멤브레인의 가혹한 기계적 요구를 충족시키기 때문이다.
- [0046] 다른 바람직한 실시예에서, 멤브레인이 적어도 부분적으로 지지 물질상에 배열되어 상기 멤브레인이 평평한 주 표면, 관상의 주 표면(tubular main surface) 및/또는 주름진 주 표면을 형성한다. 관상의 주 표면은 예를 들면, 본 발명에 따른 멤브레인의 하나 이상의 층을 나선 배열하거나 선택적으로 튜브를 압출한 후 예를 들면 압축 공기 또는 액체로 스트레칭함으로써 수득될 수 있다.
- [0047] 일 실시예에서, 상기 멤브레인은 자신의 적어도 한 표면에 적층된 형태의 통기성 지지 요소를 가지며, 바람직하게는 통기성 지지 요소들이 다공성폴리에틸렌 멤브레인의 양 표면에 적층된다. 상기 통기성 지지체는 미세 다공(micro porous), 다공 또는 심지어 초 다공(macro porous) (망(grid) 처럼)이 될 수 있다. 통기성 지지 요소를 멤브레인에 적층(laminating)하는 것은 멤브레인의 조작성을 개선할 뿐 아니라 강도를 증가시킨다. 지지 요소(들)은 예를 들면, 약 10 g/m<sup>2</sup> 내지 400 g/m<sup>2</sup> 의 중량 범위 내의 섬유소재로 제작되며 유리, 용융 분사 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 익스팬디드 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE), 에틸렌클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 폴리에스터 및 폴리에틸렌(PE), 나일론(PA), 혼합 셀룰로즈 에스테르, 셀룰로즈 또는 이의 유도체, 폴리비닐클로라이드 및 셀룰로즈 트리아세테이트를 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 적층에서 지지체 요소(들)은 에컨대 초음파용접(ultrasonic welding), 접착(gluing), 열 열융착(thermo bonding) 또는 레이저 용접에 의하여 서로서로 결합될 수 있다. 아주 바람직한 일 실시예에서, 지지체는 전기전도체 및/또는 정전기 방지체이다.
- [0048] 많은 응용예에서, 본 발명에 따른 멤브레인은 멤브레인 자체(당해 기술분야에서 공지된 수단에 의해 응용의 특이적인 필요에 따라 2차원, 또는 3차원적으로 가공된)를 포함하는 여과 모듈과 같은 모듈로 배열된다. 공지된 여과 모듈의 예들은 나선 멤브레인 모듈 또는 주름진 멤브레인 모듈이다. 멤브레인의 바람직한 배치는 본 명세서의 다른 부분에서 논의된다. 통상적인 모듈은 필터를 보호하거나 필터의 조작성을 제고하기 위해 지지체 및/또는 프레임을 더 포함한다. 상기 지지체는 지지된 멤브레인에 대해 기술된 것이 통상적인 타입이다. 또한, 그런 지지체는 지지체 없는 멤브레인에도 사용 중 기계적 손상을 방지하기 위한 예방 조치로 사용될 수 있다. 상기 프레임은 조작성을 용이하게 하고 모듈이 사용되는 시스템에 잘 들어 맞게 하기 위해 통상 외부에 드러난 형태를 갖는다. 그런 모듈에서, 상기 멤브레인은 멤브레인이 사용될 분리 공정(separation process)에 대한 수단을 제공함으로써 필수 불가결한 요소가 된다.
- [0049] 상기 모듈의 바람직한 예는 본 발명의 제 1 대양에 따른 주름진 멤브레인 및 선택적으로 지지체 및/또는 매트릭스 부재를 포함하는 공기 여과 팩이다. 상기 에어필터 팩은 PF값이 10을 초과해야 하는데 그럼으로써 압력손실과 침투율 사이에 좋은 균형이 잡히기 때문이다. 바람직하게는, 에어필터 팩의 PF값이 적어도 20이며, 가장 바람직하게는 공기 필터 팩의 PF값은 적어도 30인데 이는 필터 팩이 사용될 시스템의 전반적인 효율을 우월하게 한다.
- [0050] 대부분의 응용 예에서, 멤브레인은 클린 룸 시스템(또는 클린 룸이나 장치용 환기/공기 정화 시스템) 등의 더 큰 시스템의 일부를 형성한다. 일부 경우에 상기 멤브레인은 모듈에 배열되기도 하지만(본 문서의 다른 곳에서 기술한 바와 같이), 모든 경우에 있어서 멤브레인은 전체 시스템의 기능에 필수적인 시스템에 특성 또는 기능을 제공함으로써 전체 시스템의 필수적인 특징이 된다. 예를 들면, 적절한 공기 여과 없는 클린 룸은 오염으로 인해 전혀 쓸모 없이 될 것이고, 의료 장치는 필요한 공기 여과기가 필요한 장소에 없다면 장치의 오염은 물론 질

병도 환자 간에 퍼지게 될 것이기 때문에 쓸모없이 된다.

- [0051] 바람직한 멤브레인은 약 200  $\mu\text{m}$  이하의 두께를, 바람직하게는 약 75  $\mu\text{m}$  이하, 예컨대 50  $\mu\text{m}$  미만이다. 멤브레인의 두께가 가벼울수록 압력손실이 낮아질 잠재력이 크다는 유리한 점이 있다. 바람직하게는 상기 멤브레인은 적어도 5  $\mu\text{m}$  두께를 가지며, 또 바람직하게는 멤브레인이 적어도 10  $\mu\text{m}$  두께를 가지며, 예컨대 적어도 25  $\mu\text{m}$ 이다. 멤브레인이 두꺼워 질수록 신뢰성과 강도가 제고된다. 또한, 지지체 없는 멤브레인은 지지체 있는 멤브레인보다 통상 두께가 더 두꺼워야 한다.
- [0052] 본 발명의 상기 멤브레인은 몇 가지 방법으로 제조될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 친수성 다공성 중합체 멤브레인은 적어도 하나의 폴리에틸렌, 바람직하게는, 초고분자량 폴리에틸렌과 고분자량 폴리에틸렌 중 적어도 하나와, 선택적으로는 다른 부분에서 기술된 다른 성분(들)을 용매와 혼합하여 혼합물을 형성하여 제조된다. 이후, 상기 혼합물은 압출되고 용매는 제거된다. 바람직하게는, 상기 용매는, 기본 부재(base members)들을 스트레칭 하기 전에 증발시켜 제거된다. 이 방법을 통해 기본 부재는 독특한 다공성 구조로 생성되는데, 이는 대단히 유리한 다층 원 섬유망 구조를 마지막 스트레칭 과정에서 더 잘 만들 수 있게 한다. 예를 들면, 성분과 범위에 관한 바람직한 실시예는 앞서 언급한 본 발명의 실시예와 동일하며 본 명세서의 다른 부분에 기술되어 있다. 제조에 관한 다른 태양은 당해 기술 분야에 공지되어 있으며, 예를 들면 미국특허 제 5,376,445호, 미국특허 제 5,370,889호 및 미국 특허 제 5,507,993호(본 명세서에서 참고로 포함됨)에도 기술되어 있다.
- [0053] 상기 혼합물은 통상 젤 혹은 에멀션(emulsion) 형태로 대단히 점도가 높을 수 있다. 본 명세서에 사용된 압출이란 용어는 당해 분야에 공지된 압출 기법 예컨대 젤 테크닉, 용매 압출 등을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 혼합물은 압출기 내부에서, 예컨대 하나 이상의 스크류를 가진 압출기 내에서 형성되어 상기 혼합물을 매우 점도가 높은 덩어리, 예컨대 젤 또는 에멀션으로 가공되는데, 그 덩어리는 금형을 통과하면서 두꺼운 테이프가 된다. 용매가 테이프로부터 제거되어 증발 건조 또는 추출을 통해 기본 부재를 형성한다. 본 방법의 일 실시예에서, 용매는 스트레칭 이후 제거된다.
- [0054] 상술된 바와 같이 제조된 기본 부재는 본 발명에 따른 멤브레인으로 직접 사용될 수 있으며, 그 자체로 본 발명에 따른 멤브레인이다. 그러나, 특이적인 강도, 다공성, 기공 크기를 높이고 멤브레인 면적당 비용을 낮추기 위해 상기 기본 부재는 적어도 10배 이상으로 스트레칭되어 멤브레인을 형성한다. 상기 스트레칭은 배치 별로(batch wise), 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 기계 방향으로 2.5 내지 10배, 횡축 방향으로 3 내지 10배 스트레칭하는 두 축 방향 스트레칭이 유리하다는 것을 알게 되었는데, 이는 멤브레인 특성의 적합한 조합으로 이어지는 경향이 있기 때문이다. 놀랍게도 상대적으로 낮은 속도로 기계 방향의 스트레칭을 실시하는 것이 대단히 유리하다는 것을 알게 되었다. 통상적으로, 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하는 본 발명에 따른 두 축 방향으로 스트레칭된 멤브레인은 기계 방향 인장 강도가 약 7 MPa 이상이고, 바람직하게는 약 10 MPa 이상이다. 매우 높은 강도가 요구되는 경우, 멤브레인은 인장 강도가 약 40 MPa 이상이 될 수 있는데 멤브레인 또는 기본 소재를 통상 캘린더링(calendaring)함으로써 구현된다. 인장강도를 높이는 다른 방법은 압출 중 용매로 파라핀 오일을 사용한 후 추출 과정에서 파라핀 오일을 제거하는 것이다. 고강도는 멤브레인을 훨씬 더 얇게 하고/하거나 사용 중 단단한 지지체가 필요치 않게 한다. 그러나, 캘린더링(용매로 파라핀유를 쓰는 것도) 역시 멤브레인에서 압력손실을 증가시키는 경향이 있다. 또한, 이들 폴리에틸렌 멤브레인의 파단신율(elongation at break)은 통상 기계 방향으로 10 내지 30% 정도이다. 이것은 사용 중 멤브레인의 성능을 약화시키지 않고 실질적인(탄성) 변형을 가능케 한다.
- [0055] 압출 이전의 혼합물의 고체 함량은 멤브레인의 가공성뿐만 아니라 최종 멤브레인의 특성을 위해서도 중요하다. 특징들의 양호한 조합은 혼합물(즉, 폴리올레핀 폴리머와 선택적 첨가제들의 합)의 건조 함량이 전체 건조 함량과 용매를 합한 총 중량의 5 내지 30 중량% 있을 때 수득되었다. 그러나, 특징들의 최적의 조합은 혼합물의 건조 함량이 건조 함량과 용매를 합한 총 중량의 10 내지 25 중량%였을 때 구현되었다. 첨가제는 예를 들면, 유동학적 개질제(오일 등), 착색제 그리고 충전제(즉, 멤브레인의 중량 또는 비용을 줄이기 위해 첨가되는 첨가되는 수동적 요소) 등의 기능적 화합물이다. 첨가제는 예를 들면, 최종 멤브레인의 가공성을 높이기 위해 또는 특성에 영향을 주기 위해 혼합물에 첨가될 수 있다. 또한, 첨가제는 스트레칭 후에 예를 들면, 화학적으로 또는 물리적으로 결합된 코팅으로서 첨가될 수 있다.
- [0056] 멤브레인을 생성할 때 가공하는 방법(압출/스트레칭)이 전통적인 용매 캐스팅(solvent casting) 방법보다 훨씬 더 유리하다. 용매 캐스트 멤브레인은 일관된 막 두께를 얻기 위해 비용이 많이 들고 표면 위에 균일하게 캐스팅을 제조하기 위해 잘 정의된 플랫폼 지지체(well-defined flat support)가 필요하다. 본 실시예에서 기술된 방

법은 멤브레인을 제작하기 위해 지지체가 필요하지 않지만, 필요시 부직 지지체 같은 저가의 지지체를 사용할 수 있다.

- [0057] 본 발명의 다공성 멤브레인은 공기 여과가 필요한 많은 실용 예에서 사용될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 다공성 폴리에틸렌 멤브레인은 공조 유닛, 클린 룸(새 공기, 재활용 공기, 출구 공기용), 진공청소기, 공기 여과 유닛 또는 의료 장비에서 공기의 입자 여과에 사용된다. 공기 필터 여재는 임의의 최종 용도의 응용을 위한 필터 여재로 사용될 수 있다. 예를 들면, 공기 필터 여재(gas filter media)는 공기 중 미립자 제거, 공기 여과 응용, 고온 응용(elevated temperature application), 백 하우스 응용(bag house application), 식품, 의료 및 제약에서의 미립자의 여과, 연소 공정에 있어서 미립자 여과, 금속의 미립자 여과 및 시멘트의 미립자 여과로 이루어진 그룹으로부터 최종 용도 응용을 위한 필터 여재로 사용될 수 있다. 공기 중 미립자 제거는 공조, HEPA 및 ULPA 클린 룸, 진공 청소, 호흡기, 시멘트, 금속, 식품, 의학, 약학, 가공 유체 및 연소 공정과 같은 산업을 포함한다.
- [0059] 필요한 특성은 멤브레인의 실제 응용에 따라 달라 진다. 응용의 주요 세 그룹은 미국 공조학회(ASHRAE) 필터, HEPA 필터 및 ULPA 필터이다. 미국 공조학회 필터의 경우 공기가 유속 5.3 cm/초로 멤브레인을 통과할 때 전체 적으로 적어도 50%의 집진율을 가질 것이 요구되며 바람직하게는 적어도 90%가 요구된다. 집진율은 입자 크기가 0.3  $\mu\text{m}$  (미 군사표준 MIL-STD-282(1956)에 해당)인 프탈산다이옥틸을 사용하여 측정된다.. HEPA 필터의 경우, 동일한 조건 하에서 적어도 99.97%의 집진율을 가질 것이 통상 요구된다. ULPA 필터의 경우, 공기가 유속 5.3 cm/초로 멤브레인을 대부분 통과 입자 크기에서 통상 적어도 99.9995%이어야 한다. 집진율은 입자 크기가 0.3  $\mu\text{m}$  (미 군사표준 MIL-STD-282(1956)에 해당)인 프탈산다이옥틸을 사용하여 측정된다.. PF값이 10을 초과하는, 본 발명에 따른 다공성 폴리에틸렌 멤브레인이 이런 요구들을 충족할 수 있었다는 것은 대단히 놀라운 일이었다.
- [0060] 공기 또는 HEPA필터 멤브레인에 있어서 침투율은 0.01 내지 0.3  $\mu\text{m}$  범위의 크기를 갖는 입자들에 대한 입자 크기의 함수로 통상 변화하는데 침투율은 이 범위 내의 최고치로 향하는 경향이 있다. 본 발명에 따른 멤브레인에 있어서, 0.01 내지 0.3  $\mu\text{m}$  범위에서 최고의 침투율은 5.3 cm/초로 측정시에 약 0.05  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 입자들임 이 관찰되었다. 이것은 DOP뿐만 아니라 DEHS도 같은 경우였다. 또한, 최고 침투율에서의 입자 크기는 최대 침투 입자 크기 또는 mpps라고도 불린다. Mpps에서의 침투율과 0.3  $\mu\text{m}$  에서의 침투율 간의 차이는 바람직하게는 수십 로그 범위 내에 있다.
- [0061] 바람직한 일 실시예에서, 상기 멤브레인은 용매와 폴리에틸렌(선택적으로는 위에서 논의된 바와 같이 하나 이상의 성분과 함께) 혼합물을 제공하고 이후 멤브레인을 상기 혼합물로부터 압출하고 면적당 적어도 10배로 스트레칭 하여 제조되었다. 용매는 스트레칭 전후에 멤브레인으로부터 제거되었다. 이 실시예에서, 기계방향의 스트레칭은 적어도 2.5배가 되어야 하고 기계방향의 스트레칭은 기계 방향에서의 최초 크기인 70 mm를 30 mm/초 미만의 변형속도로 실시하는 것이 중요하다. 바람직하게는, 기계방향의 스트레칭은 기계 방향에서의 최초 크기인 70 mm를 약 25 mm/초 미만의 변형속도로 실시하는 것이다. 더 바람직하게는, 기계방향의 스트레칭은 기계 방향에서의 최초 크기인 70 mm를 15 mm/초 미만의 변형속도로 실시하는 것이며, 기계방향의 스트레칭이 기계 방향에서의 최초 크기인 70 mm를 10 mm/초 미만의 변형속도로 실시하는 것이 특히 유리하다. 상기 방법은 멤브레인이 0.2 내지 5초/50 ml의 거리 값, 기공률 적어도 80%의 다공성 및 0.5 내지 15  $\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 갖는 멤브레인을 제조하도록 실시되어야 한다. 이런 기본 부재를 스트레칭하는 방식은 개방형 기공 구조와 초극세사와 내부 나노섬유의 조합을 갖는 독특한 기공 구조를 실현하는 한 방식이며, 이로써 최종 스트레칭 조작에서 고도로 유리한 원선유망의 층 구조 형성을 제고한다는 사실을 놀랍게도 알게 되었다.
- [0062] 멤브레인 필터는 배치공정(batch process)이나 연속 공정에서 산업수준으로 생산될 수 있다. 놀랍게도, MD 방향으로의 스트레칭에 걸리는 시간(스트레칭 속도와 스트레칭 인자)이 고집진율과 극도로 낮은 압력손실의 탁월한 조합을 제공하는데 중요한 인자로 보인다는 것을 알게 되었다.
- [0063] 본 명세서에 기술된 본 발명의 일 실시예로부터의 개별적인 특징 또는 특징들의 조합뿐만 아니라 그것으로부터의 명백한 변형들은 당업자가 실시의 결과를 얻기가 물리적으로 실현 불가능하다고 즉각 판단하지 않는다면 본 명세서에 기술된 다른 실시예의 특징들과 조합 또는 교환 가능하다.
- [0064] 시험 방법:
- [0065] 기공 크기
- [0066] PMI 장치로 측정된 중간 흐름 기공 크기(mean flow는 기체 침투도(air permeability)에 기초하며, 친수성 유체

(wetting fluid)를 사용한다. PMI 기구를 사용한 일반적인 평균 유체 기공 크기 방법은 ASTM F316-03에 기초한다. 25 mm 직경의 표본들은 플로어 이너트(Fluor Inert)액 타입의 FC-40 낮은 표면장력 액체로 적신 후 홀더에 놓아 둔다. 공기 차압(differential air pressure)을 이용하여 표본에서 상기 친수성 액체를 제거한다. 이 습윤 조업(wet run) 이후, 건조 조업(건조 흐름)이 가해 진다. PMI 소프트웨어는 습윤 흐름(wet flow)이 건조 흐름의 50%가 될 때의 차압을 이용하여 평균 유체 기공 크기를 계산한다.

[0067] 공기 투과도

[0068] (ISO 5636-5에 따른)걸리 테스트 방법은 공기 흐름에 대한 멤브레인의 저항을 측정하는 방법을 다룬다. 상기 방법은 초당 최대 50 ml 이상의 공기 흐름을 허용하는 멤브레인에 적용될 수 있다. 본 테스트에서, Gurley Precision Instrument사의 걸리 덴소미터(Densometer) 4001 타입이 사용되었는데 0.1 초의 정확도, 실린더 부피 50 밀리리터, 실린더 중량 567그램 그리고 측정 면적 6.45제곱 센티미터(1 스퀘어 인치)로 시간을 측정한다. 캘리브레이션(calibration) 후, 멤브레인을 물의 너비 방향으로 한 줄 절단한다. 또한, 손상되지 않은 테스트 시료를 클램핑 플레이트(clamping plate)의 오리피스(orifice) 위에 놓고 클램프로 고정시켰다. 이 기체 투과 시험 방법에서 친수성 액체는 사용되지 않았다. 측정이 시작되고, 시간은 0.1초의 정확도로 측정되었는데 50 ml의 공기가 테스트 시료를 통과하도록 요구되었다. 기체의 침투 속도가 매우 빠른 멤브레인의 경우 침투 시간은 더 많은 공기 부피, 말하자면 300 ml에 대하여 측정된다. 또한, 캘리브레이션된 오리피스(Gurley Precision Instrument사 제작)가 사용되었는데, 10 인자의 제한을 갖는 것이다. 이 오리피스가 설치되었을 때 100 ml의 공기가 적용되었다.

[0069] 두께

[0070] 마 밀리트론(Mahr Millitron)으로 두께가 측정되었으며 직경 12 mm의 밀 넓이에 0.5 N 장력으로 실시되었다.

[0071] 입자 집진율 시험 및 압력 강하

[0072] 입자 집진율이 자동화된 테스터(Model 8160 from TSI 사, 세인트 폴, 미네소타)로 측정되었다. 필터 여재의 6 인치(152.4 mm) 직경 평판 표본이 수평으로 장착된 가스켓 실(gasket seal)이 있는 필터 홀더에서 밀봉되었다. 원형의 필터 홀더는 두 구역으로 나뉘는데 중앙 테스트 구역은 공기 흐름과 테스트 대상 입자들이 통과하고 바깥쪽 보호 구역은 테스트 구역과 외기 사이에 공기가 누출되는 것을 방지해 준다. 이들 두 구역 간의 차압은 거의 제로로 조정되어 있어 바깥의 공기가 테스트 구역 안으로 들어 오지 않는다. 상기 테스트 구역은 약 100 cm<sup>2</sup> (11.3 cm 직경) (15 평방 인치(4.4 인치 직경))이다. 프탈산다이옥틸(DOP) 용액은 분무화되어 다분산 연무(polydisperse aerosol)를 생성하였다. 연무 입자들은 이 때 그들의 전기 이동성(electrical mobility)에 따라 직경 0.02 내지 0.5 마이크로미터 크기의 단분산 입자(monodisperse particles)를 생성하기 위해 분류되었다. 이후 상기 입자들을 테스트 필터로 통과시켰다. 두 대의 응축핵 입자 계수기(Condensation Nucleus Particle Counter)가 입자 집진율을 측정하기 위해 필터의 업스트림과 다운스트림에서 입자 농도를 동시에 측정하였다. 집진율은 필터에서 집진된 입자들의 업스트림으로 향한 입자들에 대한 상대적 퍼센티지로 표시되었다.

[0073] 압력 강하는 수량계의 mm로 기록되었다. 시험은 여재 면 속도(media face velocity) 5.3 cm/초로 수행되었다.

[0074] 각 표본의 마멸되지 않은 부분의 입자 집진율이 99%를 초과할 때, 집진율 테스트 중 상기 여재 샘플을 통과한 입자들은 표본들의 마멸된 부분을 통과해 간 것으로 추정되었다.

[0075] 테스트는 주변 상온(70°F) 및 습도 조건(40%)에서 수행되었다. 테스트될 표본들은 테스트 전 특이적인 온도 및 습도 조건에서 취급되지 않았다.

[0076] 실시예:

[0077] 본 발명은 다음의 비한정 실시예에서 더욱 상세히 설명될 것이다.

[0078] 다공성 폴리에틸렌 멤브레인은 다음의 일반적인 방법에 따라 제조되었다.

[0079] 데칼린에 용해된 1.5X10<sup>6</sup> g/mole의 전체 평균 분자량을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(9 중량%)과 고분자량 폴리에틸렌(10 중량%)의 19 중량%의 용액은 약 180°C에서 압출되었다. 압출기 헤드는 금형에 1 mm 개구(opening)를 갖고 결합되어 있었다. 압출된 필름은 담금질 조(quench bath)에서 냉각되었다. 용매가 오븐에서 증발에 의해 젤 필름에서 제거되었다. 용매가 제거된 필름은 약 130°C의 온도에서 기계방향(MD)과 횡축 방향(TD)으로 동시에 스트레칭되었다.

[0080] 하기 표 1은 폴리에틸렌 멤브레인의 제조 및 실험 데이터를 나타낸다.

표 1

[0081]

	기본 중량	스트레칭 속도** TD	스트레칭 속도** MD	스트레칭 속도 TD	스트레칭 속도 MD	두께	걸리 값*	평균 기공 크기	다공성
	[ $\mu\text{m}$ ]	[mm/초]	[mm/초]	[-]	[-]	[ $\mu\text{m}$ ]	[s/100 ml]	[ $\mu\text{m}$ ]	[%]
1	7.3	25	25	6	4.4	61.5	6.0	4.9	88%
2	8.4	5	5	6	4.4	97.3	4.0	6.2	91%
3	5.8	1	1	7	4	89.3	2.2	9.3	93%

[0082]

\* 걸리 값은 1/10 개구에서 측정됨

[0083]

\*\* 샘플에서 최초 스트레칭 면적은 70X70 mm

[0084]

하기 표 2는 폴리에틸렌 멤브레인의 공기 여과 특성을 나타낸 것이다.

표 2

[0085]

	침투율	압력 하락	입자 여과*
	[%]	[mm]	[-]
1	0.006	24.8	17
2	0.003	15.5	29
3	0.037	9.0	38

[0086]

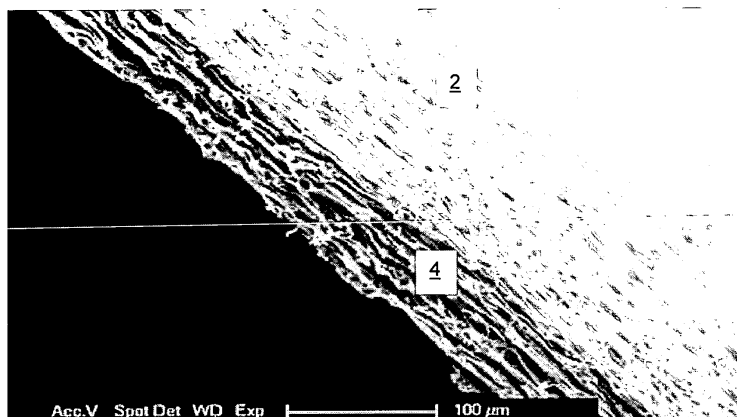
\*0.3  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는 프탈산다이옥틸을 사용하여 측정됨 (미 군사표준 MIL-STD-282 (1956))

[0087]

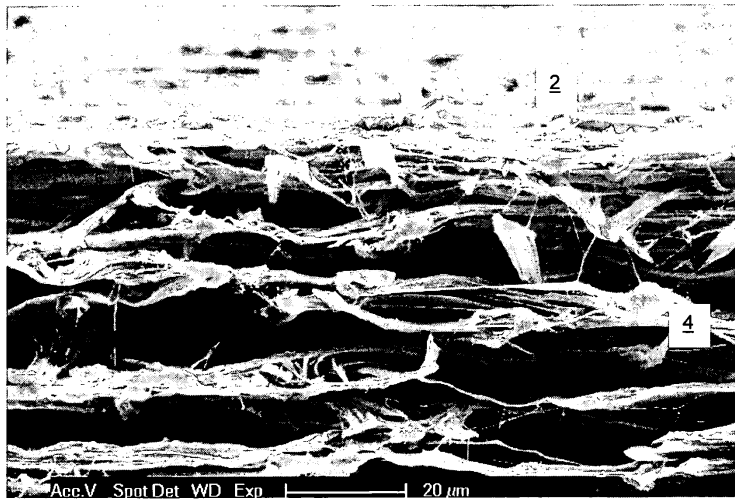
표 2에 의하여 거의 동등한 멤브레인들에 있어 스트레칭 속도의 감소는 입자 여과에 있어 대단히 놀라운 증가를 가져 온다는 것이 관찰된다.

도면

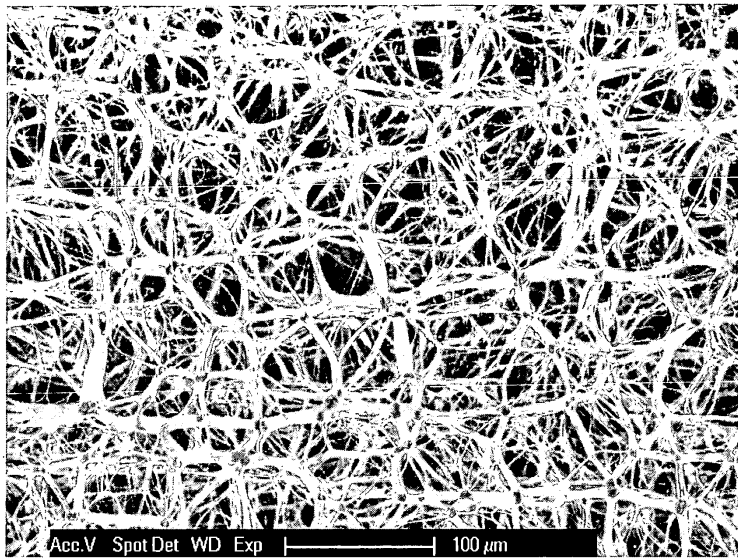
도면1



도면2



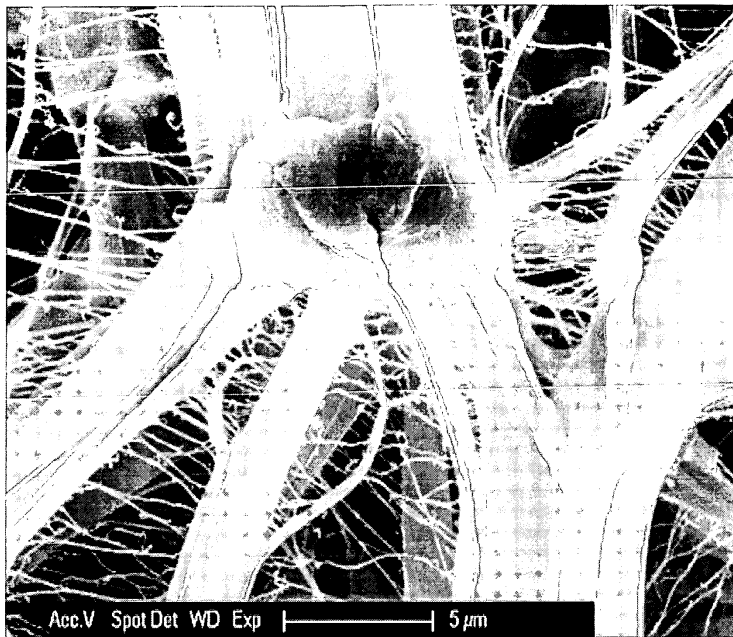
도면3



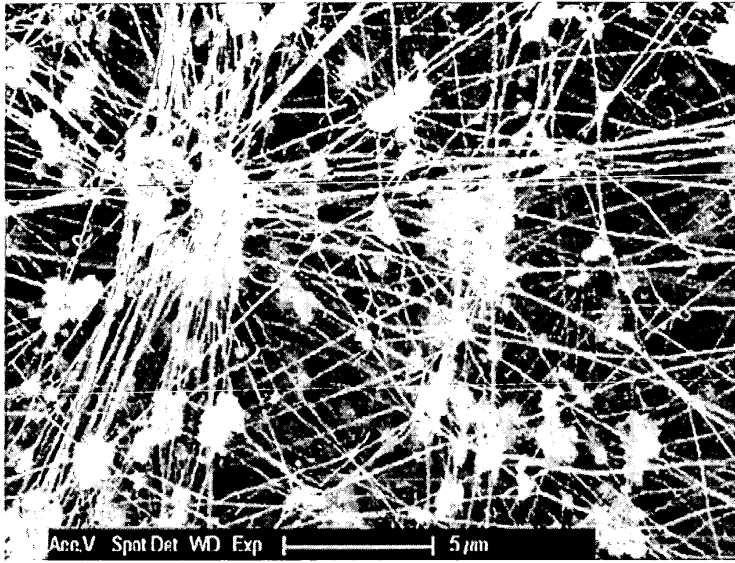
도면4



도면5



도면6



도면7

