(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월27일
(11) 등록번호 10-2734797
(24) 등록일자 2024년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 55/06 (2006.01) *B29C 55/00* (2006.01)
B29C 55/16 (2006.01) *B29C 63/02* (2006.01)
B29D 7/01 (2006.01) *B29K 27/18* (2006.01)
B29L 31/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 55/06 (2013.01)
B29C 55/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7001167
(22) 출원일자(국제) 2020년06월09일
심사청구일자 2022년01월12일
(85) 번역문제출일자 2022년01월12일
(65) 공개번호 10-2022-0019291
(43) 공개일자 2022년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/036728
(87) 국제공개번호 WO 2020/251912
국제공개일자 2020년12월17일
(30) 우선권주장
62/861,175 2019년06월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010500108 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자
더블유. 엘. 고어 앤드 어소시에이트스, 인코포레이티드
미국 델라웨어 (우편번호 19711) 뉴와크 페이퍼 밀 로드 555
(72) 발명자
스카이프 저스틴 제이
미국 19711 델라웨어주 뉴와크 페이퍼 밀 로드 555 더블유.엘. 고어 앤드 어소시에이트스, 인코포레이티드
허친슨 브라이언
미국 19711 델라웨어주 뉴와크 페이퍼 밀 로드 555 더블유.엘. 고어 앤드 어소시에이트스, 인코포레이티드
(74) 대리인
김진희, 김태홍

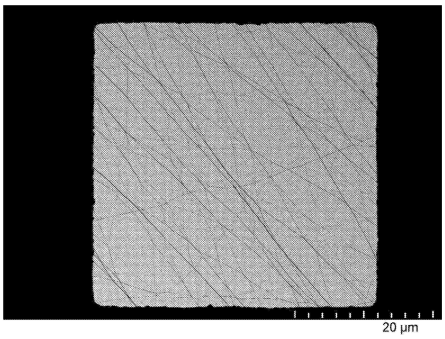
심사관 : 강동구

(54) 발명의 명칭 **우수한 강성을 갖는 고도로 배향된 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌**

(57) 요 약

높은 고유 강도, 높은 매트릭스 모듈러스, 및 높은 결정화도 지수를 갖는 자기 지지형 일축 확장된 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인이 제공된다. 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 연신된다. 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 적어도 약 1000 MPa의 매트릭스 인장 강도, 주위 온도(즉, 약 20℃)에서 적어도 약 100 GPa의 매트릭스 모듈러스, 및 적어도 약 94%의 결정화도 지수를 갖는다. 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인은 약 5 gf/d 이상의 강인성 및 약 750 g/9000 m 이하의 데니어를 갖는다. 또한, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 적어도 약 0.98의 <P2> 배향을 갖는다. 또한, ePTFE 멤브레인에서의 피브릴은 거의 완벽한 평행 정렬을 갖는다. ePTFE 멤브레인은 복합재, 라미네이트, 섬유, 테이프, 시트, 튜브 또는 기타 3차원 대상체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B29C 55/16 (2013.01)
B29C 63/02 (2013.01)
B29D 7/01 (2013.01)
B29C 2793/0027 (2013.01)
B29C 2793/0081 (2013.01)
B29C 2793/009 (2013.01)
B29K 2027/18 (2019.01)
B29K 2995/0041 (2013.01)
B29K 2995/0077 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
WO2019068047 A1
US7892201 B1
US4596837 A
WO2017138916 A1
JP02127509 A

명 세 서

청구범위

청구항 1

확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인으로서,

기계 방향으로 적어도 1000 MPa의 매트릭스 인장 강도;

20℃의 온도에서 적어도 100 GPa의 매트릭스 모듈러스; 및

적어도 94%의 결정화도 지수

를 포함하는, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인.

청구항 2

제1항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 30 mg/m^2 미만의 면적 밀도를 갖는 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 0.98 이상의 <P2> 배향을 갖는 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 750 g/9000 m 미만의 벌크 데니어를 갖는 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 5 gf/d 초과의 강인성(tenacity)을 갖는 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 자기 지지형(self-supporting)인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 일축 배향된 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

ePTFE 멤브레인이 중합체로 적어도 부분적으로 코팅되거나, 중합체를 적어도 부분적으로 흡수하거나, 또는 이들의 조합인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

섬유, 시트, 튜브, 3차원 자기 지지형 구조, 다이싱된(diced) 섬유, 다이싱된 시트, 다이싱된 튜브, 또는 다이

싱된 3차원 자기 지지형 구조의 형태인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

이격층(spacing layer)을 포함하는 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 11

제10항에 있어서,

이격층은, 다공성 중합체, 비다공성 중합체, 불소중합체, 다공성 폴리올레핀, 및 비다공성 폴리올레핀으로부터 선택되는 것인, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인.

청구항 12

제1항의 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인을 포함하는 복합재.

청구항 13

제1항의 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인을 포함하는 라미네이트.

청구항 14

제1항 또는 제2항의 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인, 제12항의 복합재 또는 제13항의 라미네이트를 포함하는 물품.

청구항 15

일축 배향된 ePTFE 멤브레인을 형성하는 방법으로서,

(1) 제1 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인으로부터 적어도 제1 조각을 절단하는 단계;

(2) 상기 적어도 제1 조각을 이축 연신하여 제2 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인을 수득하는 단계;

(3) 상기 제2 확장형 멤브레인으로부터 적어도 제2 조각을 절단하는 단계;

(4) 상기 적어도 하나의 제1 조각 및 상기 적어도 하나의 제2 조각을 적층된 배향으로 위치시켜 적층된 샘플을 형성하는 단계;

(4) 상기 적층된 샘플을 이축 연신하는 단계;

(5) 원하는 이축 배향된 ePTFE 멤브레인이 수득될 때까지, 단계 (1) 내지 (4)를 반복하는 단계; 및

(6) 이축 배향된 ePTFE 멤브레인을 일축 연신하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

단계 (4) 이후 또는 단계 (5) 이후에, 이격층을 추가하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 방법

청구항 17

제16항에 있어서,

이격층은, 다공성 중합체, 비다공성 중합체, 불소중합체, 다공성 폴리올레핀, 및 비다공성 폴리올레핀으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (6)의 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 일축 연신되는 것인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미세다공성 불소중합체 멤브레인에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 높은 고유 강도, 높은 매트릭스 모듈러스, 높은 결정화도 지수 및 정렬된 피브릴을 갖는 자기 지지형(self-supporitng)의 고도로 확장된 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리테트라플루오로에틸렌은 많은 화학물질에 대한 불활성, 생체적합성, 열 안정성, 낮은 표면 에너지, 낮은 마찰 계수, 및 멤브레인, 섬유, 튜브 등과 같은 다양한 형태 인자로 처리될 능력과 같은 하나 이상의 성질로 인해 매력적인 재료이다. 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)은 단독으로 사용되거나 복합재 및/또는 라미네이트에 사용되어 다양한 적용분야에 사용하기 위한 물품을 생산할 수 있다. 이러한 많은 적용분야는 더 가볍고 더 얇고 더 강하고/하거나 광학 성질이 개선된 재료를 사용하여 이득을 얻을 수 있다. 이와 같이, 개선된 성질을 갖는 ePTFE 물품을 제공할 필요가 항상 존재한다.

발명의 내용

[0003] **요약**

[0004] 하나의 양태("양태 1")에 따르면, 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인은 기계 방향으로 적어도 약 1000 MPa의 매트릭스 인장 강도, 20℃의 온도에서 적어도 약 100 GPa의 매트릭스 모듈러스, 및 적어도 약 94%의 결정화도 지수를 포함한다.

[0005] 양태 1에 추가로 또 다른 양태("양태 2")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 면적 밀도가 약 30 g/m^2 미만이다.

[0006] 양태 1 및 양태 2에 추가로 또 다른 양태("양태 3")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 <P2> 배향이 0.98 이상이다.

[0007] 양태 1 내지 3 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 4")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 벌크 데니어가 약 750 g/9000 m 미만이다.

[0008] 양태 1 내지 4 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 5")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 강인성이 약 5 gf/d 초과이다.

[0009] 양태 1 내지 5 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 6")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 자기 지지형이다.

[0010] 양태 1 내지 6 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 7")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 일축 배향된다.

[0011] 양태 1 내지 7 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 8")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 중합체로 적어도 부분적으로 코팅되거나, 중합체를 적어도 부분적으로 흡수하거나, 또는 이들의 조합이다.

[0012] 양태 1 내지 8 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 9")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 섬유, 시트, 튜브, 3차원 자기 지지형 구조, 다이싱된 섬유, 다이싱된 시트, 다이싱된 튜브, 또는 다이싱된 3차원 자기 지지형 구조의 형태이다.

[0013] 양태 1 내지 9 중 어느 한 양태에 추가로 또 다른 양태("양태 10")에 따르면, ePTFE 멤브레인은 이격층을 포함한다.

[0014] 양태 10에 추가로 또 다른 양태("양태 11")에 따르면, 이격층은 다공성 중합체, 비다공성 중합체, 불소중합체, 다공성 폴리올레핀, 및 비다공성 폴리올레핀으로부터 선택된다.

[0015] 또 다른 양태("양태 12")에 따르면, 복합재는 양태 1 내지 11 중 어느 한 양태의 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인을 포함한다.

[0016] 또 다른 양태("양태 13")에 따르면, 라미네이트는 양태 1 내지 11 중 어느 한 양태의 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인을 포함한다.

[0017] 또 다른 양태("양태 14")에 따르면, 물품은 양태 1 내지 11의 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인, 양태 12의 복합재 또는 양태 13의 라미네이트를 포함한다.

[0018] 또 다른 양태("양태 15")에 따르면, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인을 형성하는 방법은 (1) 제1 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인으로부터 적어도 제1 조각을 절단하는 단계, (2) 상기 적어도 제1 조각을 이축 연신하여 제2 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인을 수득하는 단계, (3) 상기 제2 확장형 멤브레인으로부터 적어도 제2 조각을 절단하는 단계, (4) 상기 적어도 하나의 제1 조각 및 상기 적어도 하나의 제2 조각을 적층된 배향으로 위치시켜 적층된 샘플을 형성하는 단계, (5) 원하는 이축 배향된 ePTFE 멤브레인이 수득될 때까지 단계 (1) 내지 (4)를 반복하는 단계, 및 (6) 이축 배향된 ePTFE 멤브레인을 일축 연신하는 단계를 포함한다.

[0019] 양태 15에 추가로 또 다른 양태("양태 16")에 따르면, 방법은 이격층을 추가하는 단계를 추가로 포함한다.

[0020] 양태 16에 추가로 또 다른 양태("양태 17)에 따르면, 이격층은 다공성 중합체, 비다공성 중합체, 불소중합체, 다공성 폴리올레핀, 및 비다공성 폴리올레핀으로부터 선택된다.

[0021] 양태 15 내지 양태 17에 추가로 또 다른 양태("양태 18)에 따르면, ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 일축 연신된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 첨부 도면은 본 개시내용의 추가 이해를 제공하기 위해 포함되고 본 명세서에 통합되어 이의 일부를 구성하고 구현예를 예시하고 설명과 함께 본 개시내용의 원리를 설명하는 역할을 한다.

도 1은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 63 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 2,000× 배율로 촬영한 실시예 1로부터의 샘플 E1G의 주사 투과 전자 현미경검사(STEM) 이미지이고;

도 2는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 25 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5,000× 배율로 촬영한 실시예 1로부터의 샘플 E1G의 STEM 이미지이고;

도 3은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 1로부터의 샘플 E1G의 STEM 이미지이고;

도 4는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 6 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 20,000× 배율로 촬영한 실시예 1로부터의 샘플 E1H의 STEM 이미지이고;

도 5는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 63 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 2,000× 배율로 촬영한 실시예 1로부터의 샘플 E1I의 STEM 이미지이고;

도 6은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 25 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5,000× 배율로 촬영한 실시예 2로부터의 샘플 E2E의 STEM 이미지이고;

도 7은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 25 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5,000× 배율로 촬영한 실시예 2로부터의 샘플 E2F의 STEM 이미지이고;

도 8은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 25 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5,000× 배율로 촬영한 실시예 2로부터의 샘플 E2G의 STEM 이미지이고;

도 9는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 1.27 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 100,000× 배율로 촬영한 실시예 3으로부터의 샘플 E3A의 STEM 이미지이고;

도 10은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 6 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 20,000× 배율로 촬영한 실시예 3으로부터의 샘플 E3B의 STEM 이미지이고;

도 11은 본원에 기재된 구현예에 따라 수동 이미지 분석을 사용하여 피브릴 폭을 측정하는 실시예 5로부터의 샘플 E1H(대략 6 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 20,000× 배율로 촬영)의 STEM 이미지이다.

도 12는 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 5의 도 11의 나노미터 단위의 피브릴 폭 데이터 및 수동 이미지 분석으로부터의 로그정규 분포의 적합도의 히스토그램이고;

도 13은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 21 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 6,000× 배율로 촬영한 실시예

5로부터의 샘플 E5A의 STEM 이미지이고;

도 14는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 21 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 6,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5B의 STEM 이미지이고;

도 15는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5C의 STEM 이미지이고;

도 16은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5D의 STEM 이미지이고;

도 17은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 21 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 6,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5E의 STEM 이미지이고;

도 18은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5F의 STEM 이미지이고;

도 19는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5G의 STEM 이미지이고;

도 20은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 21 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5H의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고;

도 21은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 6 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 20,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5I의 SEM 이미지이고;

도 22는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 25 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5H의 SEM 이미지이고;

도 23은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 25 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5,000× 배율로 촬영한 실시예 5로부터의 샘플 E5I의 SEM 이미지이고;

도 24는 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 6으로부터의 샘플 E6A, E6B, E6D, 및 E6E에 대한 품질 인자 대 입자 직경의 그래프 예시이고;

도 25는 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 6으로부터의 샘플 E6A의 STEM 이미지이고;

도 26은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 12 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 10,000× 배율로 촬영한 실시예 6으로부터의 샘플 E6B의 STEM 이미지이고;

도 27은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 84 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 1500× 배율로 촬영한 실시예 6으로부터의 샘플 E6A의 STEM 이미지이고;

도 28은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 84 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 1500× 배율로 촬영한 실시예 6으로부터의 샘플 E6B의 STEM 이미지이고;

도 29는 본원에 기재된 구현예에 따라 샘플 E7A(회색 라인; 48개 층) 및 샘플 E7B(검은색 라인; 3개 층)에 대한 투과율 % 대 파장의 그래프 예시이고;

도 30은 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 8로부터의 샘플 E8C에 대한 x선 회절(XRD) 패턴이고;

도 31은 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 8로부터의 샘플 E8D(열 처리됨)에 대한 x선 회절 패턴(XRD)이고;

도 32는 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 8로부터의 샘플 E8C(하부 트레이스 - 열 처리되지 않음) 및 E8D(상부 트레이스 - 열 처리됨)에 대한 q(nm^{-1}) 대 강도(10-45 nm^{-1})의 그래프 예시이고;

도 33은 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 8로부터의 샘플 E8C(하부 트레이스 - 열 처리되지 않음) 및 E8D(상부 트레이스 - 열 처리됨)에 대한 q(nm^{-1}) 대 강도(10-20 nm^{-1} 범위에 촛점)의 그래프 예시이고;

도 34는 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 9로부터의 샘플 E9A에 대한 매트릭스 저장 모듈러스 대 온도의 그래프 예시이고;

도 35는 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 9로부터의 샘플 E9A에 대한 x선 회절 패턴(XRD)이고;

도 36은 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 9로부터의 샘플 E9A에 대한 강도 대 2-세타의 그래프 예시이고;

도 37은 본원에 기재된 구현예에 따라 대략 23 미크론의 전체 수평 필드 폭으로 5000×에서 촬영한 실시예 9로부터의 샘플 E9A의 SEM 이미지이고;

도 38은 본원에 기재된 구현예에 따라 실시예 10 샘플에 대한 나노입자 대 여액 투과율 보유율의 그래프 예시이고;

도 39는 본원에 기재된 구현예에 따라 이축 확장형 멤브레인을 제조하는 방법을 일반적으로 묘사하는 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] **용어 설명**

[0024] 평균 피브릴 폭: $\bar{w}$ (nm).

[0025] 중앙값 피브릴 폭: w_m (nm).

[0026] 면적 가중 피브릴 폭(AWFW): $\bar{w}_{AWFW}$ (nm).

[0027] 면적 가중 피브릴 폭은 하기 식을 사용하여 계산되었다:

[0028] $$\bar{w}_{AWFW} = \frac{\sum n_i w_i^2}{\sum n_i w_i}.$$

[0029] 비표면적(SSA) $\frac{A}{V\rho_x}$ (m^2/g) 은 하기 식으로 계산되었다:

[0030] $$SSA = \frac{A}{V\rho_x}.$$

[0031] 상기 식에서,

[0032] 표면적: A(m^2);

[0033] 체적: V(m^3); 및

[0034] 결정질 PTFE의 밀도 ρ_x (g/m^3).

[0035] 비표면적(w_m 기준) (m^2/g)은 하기 식으로 계산되었다:

[0036] $$SSA_{w_m} = \frac{4}{\rho_x w_m}.$$

[0037] 비표면적($\bar{w}_{AWFW}$ 기준) (m^2/g)은 하기 식으로 계산되었다:

[0038] $$SSA_{\bar{w}_{AWFW}} = \frac{4}{\rho_x \bar{w}_{AWFW}}.$$

[0039] 면적 밀도(면적당 질량) (g/m^2):

[0040] 면적 밀도(초기): MPA_o 및

[0041] 면적 밀도(최종): MPA_f .

[0042] 층수(n).

[0043] 면적비(AR)는 하기 식으로 계산되었다:

[0044] $$AR = \frac{nMPA_o}{MPA_f}.$$

[0045] **상세한 설명**

[0046] 당업자는 본 개시내용의 다양한 양태가 의도된 기능을 수행하도록 구성된 임의의 수의 방법 및 장치에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 또한, 본원에 언급된 첨부 도면은 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니지만, 본 개시내용의 다양한 양태를 예시하기 위해 과장될 수 있으며, 이와 관련하여, 도면은 제한적인 것으로 해석되어서는 안 된다는 것에 유의해야 한다.

[0047] 또한, 본원에 사용된 용어 "인접한" 및 "~에 인접한"은 요소가 또 다른 요소에 "인접한" 경우, 요소가 다른 요소에 직접 인접할 수 있거나 개재하는 요소가 존재할 수 있음을 나타내는 것을 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, 단수 형태 "a", "an", 및 "the"는 문맥이 달리 명백하게 나타내지 않는 한 복수 참조를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "위에(on)"는 요소가 또 다른 요소 "위에" 있을 경우 다른 요소 위에 직접 있을 수 있거나 중간 요소가 존재할 수도 있음을 나타내는 것을 의미한다. 용어 "미세 분말" 및 "분말"은 본원에 상호교환적으로 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 용어 "ePTFE 멤브레인(들)" 및 "멤브레인(들)"은 본원에 상호교환적으로 사용될 수 있다. 추가로, 본 출원에서, 용어 "ePTFE 멤브레인"은 ePTFE 멤브레인(들)의 단일 층 또는 다중 층을 포함하는 것을 의미한다. 기계 방향 및 종 방향은 동일하고 본원에 상호교환적으로 사용될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 또한, 용어 "미세다공성 ePTFE 멤브레인" 및 "ePTFE 멤브레인"은 본원에 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0048] 하나의 양태에서, 본 발명은 높은 결정화도 지수, 높은 고유 강도, 낮은 면적 밀도(즉, 경량), 및 높은 광학 투명도를 갖는 얇은 자기 지지형의 이축 배향된 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 멤브레인에 관한 것이다. 특히, ePTFE 멤브레인은 적어도 약 94%의 결정화도 지수 및 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 적어도 약 600 MPa의 매트릭스 인장 강도를 가질 수 있다. ePTFE 멤브레인은 또한 약 100 mg/m^2 미만의 면적 밀도 및 적어도 98%의 전체 시감 투과율을 가질 수 있다. 또한, ePTFE 멤브레인은 투명하거나 육안으로 볼 수 없다. 또한, ePTFE 멤브레인은 적층 가능하며 이는 투과성, 기공 크기 및/또는 벌크 기계적 성질을 제어하는 데 사용될 수 있다. ePTFE 멤브레인은 복합재, 라미네이트, 섬유, 시트, 튜브, 또는 기타 3차원 대상체를 형성하는데 사용될 수 있으며, 이는 후속적으로 다이싱되거나 더 작은 부분으로 절단(cut) 또는 절단(section)할 수 있거나 그렇지 않을 수 있다. 또한, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 여과 적용분야에 사용될 수 있다. 또 다른 양태에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 한 방향으로 피브릴을 정렬하는 일축으로 더 확장될 수 있다(이하, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인). 그러한 ePTFE 멤브레인은 데니어당 약 5 그램 힘(gf/d) 초과의 강인성(tenacity) 및 9000 미터당 약 750 그램(g/9000 m) 미만의 벌크 데니어를 가질 수 있다.

[0049] 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 중합체의 경우, 원하는 다공성 구조를 얻기 위해 이의 입자 크기, 형상 및 분포가 중요하다. 이러한 입자 특성은 연결 밀도뿐만 아니라 패킹 밀도에 영향을 미쳐서 입자로부터 생성될 수 있는 다공성 구조에 영향을 미친다. PTFE 수지는 미립자 형태, 예를 들어, 미세 분말 형태로 제공된다. PTFE 미세 분말은 1차 입자로 형성된다.

[0050] ePTFE 멤브레인을 형성할 때, PTFE 미세 분말은 먼저 경질 광유와 같은 윤활제와 혼합된다. 적합한 윤활제의 한 특정 예는 ISOPAR™ K(텍사스주 스프링 소재의 ExxonMobil Chemical)와 같은 이소파라핀계 탄화수소이다. 다른 적합한 윤활제는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 등을 포함하며, 가연성, 증발 속도 및 경제적 고려사항에 따라 선택된다. 본원에 사용된 용어 "윤활제"는 공정 조건에서 중합체에 대한 용매가 아닌 비압축성 유체를 포함하는 (또는 이로 이루어진) 가공 보조제를 설명하는 것을 의미함을 이해해야 한다. 유체-중합체 표면 상호작용은 균질한 혼합물 생성을 가능하도록 한다. 또한 윤활제의 선택은 특별히 제한되지 않으며 윤활제의 선택은 주로 안전과 편의성의 문제라는 점에 유의해야 한다. 윤활제는 약 242 mL/kg 내지 약 340 mL/kg의 양으로 PTFE 분말에 첨가될 수 있다.

[0051] 적어도 하나의 구현예에서, PTFE 미세 분말 및 윤활제를 혼합하여 PTFE 분말과 함께 윤활제를 균일하게 또는 실

질적으로 균일하게 분포시킨다. 윤활제에 PTFE 분말을 분포시키기 위해 다양한 시간 및 혼합 방법이 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 윤활제와 PTFE 분말이 충분히 분포되면, 윤활된 분말이 원통형 형태(즉, 펠릿)로 압축된다. 이어서, 펠릿은 압출기 다이를 통해 램 압출되어(예를 들어, 전형적으로 윤활제가 존재하는 경우 페이스트 압출 또는 페이스트 가공으로 불림) 점착성의 가요성 PTFE 테이프를 생성한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "점착성"은 추가 가공을 위해 충분히 강한 테이프를 설명하는 것을 의미한다. 램 압출은 PTFE 중합체 융점 미만(예를 들어, 327℃ 미만)에서 발생한다. 형성된 테이프는 불확실한 길이 및 약 1.0 mm 미만, 약 0.8 mm 미만, 약 0.5 mm 미만, 또는 약 0.4 mm 미만의 두께를 갖는다. 점착성의 가요성 테이프는 이하 간단히 "테이프"로 칭한다.

[0052] 후속 단계에서, 윤활제는 테이프로부터 제거된다. ISOPAR™ K가 윤활제인 경우, 테이프는 약 200℃로 가열될 수 있다. 다른 구현예에서, 윤활제는 헥산 또는 다른 적합한 용매에서 테이프를 세척하여 제거될 수 있다. 윤활제의 휘발성이 충분할 경우, 세척 단계 없이 윤활제를 제거하거나, 열 및/또는 진공에 의해 제거할 수 있다. 그러나, 임의의 통상적인 건조 방법이 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0053] 이어서, 테이프는 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장된다(즉, 이축으로 확장된다). 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "이축 확장된", "이축 확장" 및 "이축 배향된"은 피브릴이 실질적으로 면내(in-plane) 배향되도록 적어도 2개의 직교 방향으로 확장된 중합체, 멤브레인, 예비성형체 또는 물품을 설명하는 것을 의미한다. 하나의 구현예에서, 테이프는 후속적으로 기계 방향으로만 확장된다(즉, 일축으로 확장된다). 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "일축", "일축 배향된" 또는 "일축 확장"은 한 방향(예를 들어, 기계 방향(MD) 또는 횡 방향(TD))으로만 확장된 중합체, 멤브레인, 예비성형체 또는 물품을 설명하는 것을 의미한다. 확장은 최대 약 10,000%/초, 최대 약 5,000%/초, 최대 약 2,500%/초, 최대 약 1,000%/초, 최대 약 750%/초, 최대 약 500%/초, 최대 약 250%/초, 최대 약 150%/초, 최대 약 100%/초, 최대 약 75%/초, 최대 약 50%/초, 최대 약 40%/초, 최대 약 35%/초, 최대 약 30%/초, 최대 약 20%/초, 최대 약 10%/초, 또는 최대 약 5%/초의 변형률로 열을 가하거나 가하지 않고 수행될 수 있다. 또한, 테이프는 약 1%/초 내지 약 10,000%/초, 약 1%/초 내지 약 5,000%/초, 약 1%/초 내지 2,500%/초, 약 1%/초 내지 약 1,000%/초, 약 1%/초 내지 약 750%/초, 약 1%/초 내지 약 500%/초, 약 1%/초 내지 약 250%/초, 약 1%/초 내지 약 150%/초, 약 1%/초 내지 약 100%/초, 약 1%/초 내지 약 75%/초, 약 1%/초 내지 약 50%/초, 약 1%/초 내지 약 40%/초, 약 1%/초 내지 약 35%/초, 약 1%/초 내지 약 30%/초, 약 1%/초 내지 약 20%/초, 약 1%/초 내지 약 10%/초, 또는 약 1%/초 내지 약 5%/초로 (열을 가하거나 가하지 않고) 확장될 수 있다. 고유 강도의 증가는 확장시 동시에 발생한다는 것을 이해해야 한다. PTFE 중합체의 고유 강도의 증가는 확장형 전 테이프의 강도, PTFE 수지의 품질(예를 들어, 입자 크기, 분자량, 입자 크기 및/또는 분자량의 분포, 결정도의 정도, 중합체의 조성 등), 확장이 수행되는 온도, 확장형 속도 및/또는 총 확장량에 따라 다르다.

[0054] 테이프는 이축으로 확장되고 일부 구현예에서 추가적으로 일축으로 확장되어 ePTFE 멤브레인을 형성한다. 테이프는 동일하거나 상이한 변형률 및 동일하거나 상이한 온도에서 확장되어 미세다공성 ePTFE 멤브레인을 달성할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "미세다공성"은 육안으로 볼 수 없는 기공을 갖는 멤브레인과 같은 물품을 정의하는 것을 의미한다. 이러한 방식으로 제조된 ePTFE 멤브레인의 재료 성질은, PTFE 1차 입자(즉, PTFE 미세 분말)의 피브릴로의 효율적이고 완전한 전환을 통해 통상적인 멤브레인의 비교 성질을 능가한다는 것을 발견하였다. 유리하게는, 본원에 논의된 ePTFE 멤브레인은 화학적 불활성, 열 안정성, 낮은 표면 에너지, 낮은 마찰 계수, 생체적합성 및 광범위한 사용 온도 범위와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 통상적인 ePTFE 멤브레인의 성질을 유지한다. ePTFE 멤브레인은 임의로 최대 약 390℃의 온도에서 열 처리될 수 있다. ePTFE 멤브레인을 일축 연신하면 일축 배향된 피브릴, 높은 결정화도 지수 및 연신된 방향(즉, 기계 방향(MD) 또는 횡 방향(TD))으로 높은 매트릭스 인장 강도를 갖는 ePTFE 멤브레인이 생성된다. 이하, ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로의 확장과 관련하여 설명되지만, 횡 방향으로의 확장은 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 간주된다는 것을 이해해야 한다.

[0055] 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 매우 얇고, 약 2 mm 미만, 약 1.5 mm 미만, 약 1.0 mm 미만, 약 0.5 mm 미만, 약 0.3 mm 미만, 약 0.1 mm 미만, 0.05 mm 미만, 0.005 mm 미만, 0.001 mm 미만, 약 500 nm 미만, 약 400 nm, 약 300 nm 미만, 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 약 25 nm 미만, 약 10 nm 미만, 약 5 nm 미만, 또는 약 1 nm 미만의 총 멤브레인 두께를 가질 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 기술되는 수 또는 양의 +/- 10% 범위를 나타내는 것을 의미한다. 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 60 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm의 총 멤브레인 두께를 갖도록 형성될 수 있다.

[0056] 적어도 하나의 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 100 nm 미만, 약 90 nm 미만, 약 80 nm 미만, 약 70 nm 미만, 약 60 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 약 10 nm 미만, 약 5 nm 미만, 약 4 nm 미만, 약 3 nm 미만, 약 2 nm 미만, 약 1 nm 미만의 층당 두께를 갖는다. 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인은 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 60 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 4 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 2 nm의 층당 두께를 갖는다. 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은, 통상적인 ePTFE 멤브레인과 달리, 육안으로 볼 수 없을 정도로 얇다.

[0057] 이축 배향된 ePTFE 멤브레인의 "불가시성"은 또한 적어도 부분적으로 ePTFE 멤브레인의 피브릴 미세구조로 인한 것이다. 일반적으로, 피브릴은 형상이 실질적으로 원통형이다. 본원에 사용된 용어 "실질적으로 원통형"은 이축 배향된 ePTFE 멤브레인에서 피브릴이 약 1:1 내지 약 10:1의 단면의 종횡비를 갖는 것을 나타내는 것을 의미한다. 또한, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인에서 피브릴은 얇고 약 80 nm보다 크지 않은 중앙값 피브릴 폭을 갖는다. 일부 구현예에서, 중앙값 피브릴 폭은 약 70 nm 미만, 약 60 nm 미만, 약 50 nm 미만, 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 또는 약 10 nm 미만이다. 일부 구현예에서, 중앙값 피브릴 폭은 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 70 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm이다. 일부 구현예에서, 중앙값 피브릴 폭은 약 20 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 60 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm이다. 다른 구현예에서, 중앙값 피브릴 폭은 약 30 nm 내지 약 80 nm, 약 40 nm 내지 약 80 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 60 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 70 nm 내지 약 80 nm이다. 2개 이상의 피브릴의 교차 또는 중첩은 본원에서 "교차점"이라 불린다. 일부 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인의 두께는 2개의 피브릴의 교차점의 두께일 수 있다.

[0058] 또한, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 극도로 가볍고 층당 면적 밀도가 약 100 mg/m^2(0.1 g/m^2) 미만, 약 90 mg/m^2(0.09 g/m^2) 미만, 약 80 mg/m^2(0.08 g/m^2) 미만, 약 70 mg/m^2(0.07 g/m^2) 미만, 약 60 mg/m^2(0.06 g/m^2) 미만, 약 50 mg/m^2(0.05 g/m^2) 미만, 약 40 mg/m^2(0.04 g/m^2) 미만, 약 30 mg/m^2(0.03 g/m^2) 미만, 약 20 mg/m^2(0.02 g/m^2) 미만, 약 15 mg/m^2(0.015 g/m^2) 미만, 약 10 mg/m^2(0.01 g/m^2) 미만, 약 5 mg/m^2(0.005 g/m^2) 미만, 약 4 mg/m^2(0.004 g/m^2) 미만, 약 3 mg/m^2(0.003 g/m^2) 미만, 약 2 mg/m^2(0.002 g/m^2) 미만, 1.0 mg/m^2(0.001 g/m^2) 미만, 약 0.50 mg/m^2(0.0005 g/m^2) 미만, 약 0.40 mg/m^2(0.0004 g/m^2) 미만, 약 0.30 mg/m^2(0.0003 g/m^2) 미만, 약 0.20 mg/m^2(0.0002 g/m^2) 미만, 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 미만, 약 0.05 mg/m^2(0.00005 g/m^2) 미만 또는 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 미만이다. 일부 구현예에서, 층당 면적 밀도는 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 100 mg/m^2(0.1 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 90 mg/m^2(0.09 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 80 mg/m^2(0.08 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 70 mg/m^2(0.07 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 60 mg/m^2(0.06 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 50 mg/m^2(0.05 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 40 mg/m^2(0.04 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 30 mg/m^2(0.03 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 20 mg/m^2(0.02 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 10 mg/m^2(0.01 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 1.0 mg/m^2(0.001 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.5 mg/m^2(0.0005 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.4 mg/m^2(0.0004 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.3 mg/m^2(0.0003 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.2 mg/m^2(0.0002 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.1 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 또는 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.05 mg/m^2(0.00005 g/m^2)이다. 일부 구현예에서, 층당 면적 밀도는 약 5 mg/m^2(0.005 g/m^2) 내지 약 100 mg/m^2(0.1 g/m^2), 약 20 mg/m^2(0.02 g/m^2) 내지 약 90 mg/m^2(0.09 g/m^2), 또는 약 30 mg/m^2 (0.03 g/m^2) 내지 약 80 mg/m^2(0.08 g/m^2)이다.

[0059] 또한, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 2:000:1 내지 약 300,000,000:1의 면적비를 갖는다. 일부 구현예에서,

이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 20,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 40,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 60,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 80,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 100,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 250,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 500,000:1 내지 약 300,000,000:1, 약 1,000,000:1 내지 약 300,000,000:1, 또는 약 2,500,000:1 내지 약 300,000,000:1의 면적비를 갖는다.

[0060] 또한, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 100 g/m^2 미만, 약 10 g/m^2 미만, 약 5 g/m^2 미만, 약 1 g/m^2 미만, 약 0.5 g/m^2 미만, 약 0.1 g/m^2 미만, 약 50 mg/m^2(0.05 g/m^2) 미만, 약 10 mg/m^2(0.01 g/m^2) 미만, 약 5.0 mg/m^2(0.005 g/m^2) 미만, 약 4.0 mg/m^2(0.004 g/m^2) 미만, 약 3.0 mg/m^2(0.003 g/m^2) 미만, 약 2.0 mg/m^2(0.002 g/m^2) 미만, 약 1.0 mg/m^2(0.001 g/m^2) 미만, 약 0.50 mg/m^2(0.0005 g/m^2) 미만, 약 0.40 mg/m^2(0.0004 g/m^2) 미만, 약 0.30 mg/m^2(0.0003 g/m^2) 미만, 약 0.20 mg/m^2(0.0002 g/m^2) 미만, 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 미만, 약 0.07 mg/m^2(0.00007 g/m^2) 미만, 약 0.05 mg/m^2(0.00005 g/m^2) 미만, 약 0.03 mg/m^2(0.00003 g/m^2) 미만, 약 0.007 mg/m^2(0.000007 g/m^2) 미만, 또는 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 미만의 총 면적 밀도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 100 g/m^2, 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 10 g/m^2, 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 1.0 g/m^2, 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.5 g/m^2, 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.1 g/m^2, 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 50 mg/m^2(0.05 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 10 mg/m^2(0.01 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 5 mg/m^2(0.005 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 4.0 mg/m^2(0.004 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 3.0 mg/m^2(0.003 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 2.0 mg/m^2(0.002 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 1.0 mg/m^2(0.001 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.50 mg/m^2(0.0005 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.40 mg/m^2(0.0004 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.30 mg/m^2(0.0003 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.20 mg/m^2(0.0002 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.07 mg/m^2(0.00007 g/m^2), 약 0.003 mg/m^2(0.000003 g/m^2) 내지 약 0.05 mg/m^2(0.00005 g/m^2) 또는 약 0.10 mg/m^2(0.010 g/m^2) 내지 약 10 g/m^2의 총 면적 밀도를 갖는다.

[0061] 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 또한 극도로 가볍고, 층당 면적 밀도가 약 500 mg/m^2(0.5 g/m^2) 미만, 약 400 mg/m^2(0.4 g/m^2) 미만, 약 300 mg/m^2(0.3 g/m^2) 미만, 약 200 mg/m^2(0.2 g/m^2) 미만, 약 100 mg/m^2(0.1 g/m^2) 미만, 약 70 mg/m^2(0.07 g/m^2) 미만, 약 50 mg/m^2(0.05 g/m^2) 미만, 약 30 mg/m^2(0.03 g/m^2) 미만, 약 25 mg/m^2(0.025 g/m^2) 미만, 약 20 mg/m^2(0.02 g/m^2) 미만, 약 15 mg/m^2(0.015 g/m^2) 미만, 약 10 mg/m^2(0.01 g/m^2) 미만, 약 5 mg/m^2(0.005 g/m^2) 미만, 약 4 mg/m^2(0.004 g/m^2) 미만, 약 3 mg/m^2(0.003 g/m^2) 미만, 약 2 mg/m^2(0.002 g/m^2) 미만, 약 1.0 mg/m^2(0.001 g/m^2) 미만, 약 0.50 mg/m^2(0.0005 g/m^2) 미만, 약 0.40 mg/m^2(0.0004 g/m^2) 미만, 약 0.30 mg/m^2(0.0003 g/m^2) 미만, 약 0.20 mg/m^2(0.0002 g/m^2) 미만, 또는 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 미만이다. 일부 구현예에서, 면적 밀도는 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 500 mg/m^2(0.5 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 400 mg/m^2(0.4 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 300 mg/m^2(0.3 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 200 mg/m^2(0.2 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 100 mg/m^2(0.1 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 70 mg/m^2(0.07 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 50 mg/m^2(0.05 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 30 mg/m^2(0.03 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 20 mg/m^2(0.02 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 15 mg/m^2(0.015 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 10 mg/m^2(0.01 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 5

mg/m^2(0.005 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 0.40 mg/m^2(0.0004 g/m^2), 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 0.30 mg/m^2(0.0003 g/m^2), 또는 약 0.10 mg/m^2(0.0001 g/m^2) 내지 약 0.20 mg/m^2(0.0002 g/m^2)이다.

[0062] 얇고 경량에도 불구하고, 이축 확장된 ePTFE 멤브레인은 높은 고유 강도 성질을 갖고 있다. ePTFE 멤브레인은 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 적어도 약 600 MPa, 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 적어도 약 650 MPa, 적어도 약 700 MPa, 적어도 약 750 MPa, 적어도 약 800 MPa, 적어도 약 850 MPa, 적어도 약 900 MPa, 또는 적어도 약 1000 MPa의 매트릭스 인장 강도(MTS)를 갖는다. 적어도 하나의 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 약 600 MPa 내지 약 1000 MPa, 약 650 MPa 내지 약 1000 MPa, 약 700 MPa 내지 약 1000 MPa, 약 750 MPa 내지 약 1000 MPa, 약 800 MPa 내지 약 1000 MPa, 약 850 MPa 내지 약 1000 MPa, 또는 약 900 MPa 내지 약 1000 MPa의 매트릭스 인장 강도(MTS)를 갖는다.

[0063] 또한, 추가로 일축 확장된 ePTFE 멤브레인은 훨씬 더 높은 고유 강도 성질을 갖는다. 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 약 1000 MPa 초과, 기계 방향으로 약 1100 MPa 초과, 기계 방향으로 약 1200 MPa 초과, 기계 방향으로 약 1200 MPa 초과, 기계 방향으로 약 1300 MPa 초과, 또는 기계 방향으로 약 1400 MPa 초과의 매트릭스 인장 강도(MTS)를 갖는다. 일부 구현예에서, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 약 1000 MPa 내지 약 1400 MPa, 기계 방향으로 약 1100 MPa 내지 약 1400 MPa, 기계 방향으로 약 1200 MPa 내지 약 1400 MPa, 기계 방향으로 약 1200 MPa 내지 약 1300 MPa, 또는 횡 방향으로 약 1300 MPa 내지 약 1400 MPa의 매트릭스 인장 강도를 갖는다. 매트릭스 인장 강도가 본원에서 기계 방향에 대해 제공되지만, 이는 횡 방향으로 확장된 ePTFE 멤브레인에 대해 동일하게 적용 가능하다는 것을 이해해야 한다.

[0064] 또한, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 주변 온도(즉, 약 20℃)에서 적어도 100 GPa의 매트릭스 저장 모듈러스를 갖는다. 일부 구현예에서, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 주변 온도(즉, 약 20℃)에서 약 100 GPa 내지 약 111 GPa, 약 101 GPa 내지 약 111 GPa, 약 102 GPa 내지 약 111 GPa, 약 103 GPa 내지 약 GPa, 약 104 GPa 내지 약 111 GPa, 약 105 GPa 내지 약 111 GPa, 약 106 GPa 내지 약 111 GPa, 약 107 GPa 내지 약 111 GPa, 약 108 GPa 내지 약 111 GPa, 약 109 GPa 내지 약 111 GPa, 또는 약 110 GPa 내지 약 111 GPa의 매트릭스 저장 모듈러스를 갖는다. 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 또한 약 750 g/9000 m 미만의 벌크 데니어를 갖는다. 일부 구현예에서, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 0.5 g/9000 m 내지 약 750 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 650 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 500 g/9000 m, 약 100 g/9000 m 내지 약 450 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 400 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 350 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 250 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 200 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 150 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 100 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 50 g/9000 m, 0.5 g/9000 m 내지 약 25 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 15 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 내지 약 10 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 5 g/9000 m, 약 0.5 g/9000 m 내지 약 3 g/9000 m, 또는 약 0.5 g/9000 m 내지 약 1 g/9000 m의 벌크 데니어를 갖는다.

[0065] 또한, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 적어도 약 5 gf/d의 강인성을 갖는다. 일부 구현예에서, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 5 gf/d 내지 약 8 gf/d, 약 6 gf/d 내지 약 8 gf/d, 또는 약 6 gf/d 내지 약 7 gf/d의 강인성을 갖는다. 추가로, 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 0.985 이상의 <P2> 배향을 갖는다.

[0066] 또한, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 공기 저항이 거의 없다. 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인의 공기 저항은 약 30,000 Pa·s/m 미만, 약 25,000 Pa·s/m 미만, 약 20,000 Pa·s/m 미만, 약 15,000 Pa·s/m 미만, 약 10,000 Pa·s/m 미만, 약 7,500 Pa·s/m 미만, 약 5000 Pa·s/m 미만, 약 2000 Pa·s/m 미만, 약 1500 Pa·s/m 미만, 약 1000 Pa·s/m 미만, 약 750 Pa·s/m 미만, 약 500 Pa·s/m 미만, 약 250 Pa·s/m 미만, 또는 약 150 Pa·s/m 미만일 수 있다. 일부 구현예에서, 공기 저항은 약 100 Pa·s/m 내지 약 2000 Pa·s/m, 약 100 Pa·s/m 내지 약 1500 Pa·s/m, 약 100 Pa·s/m 내지 약 1000 Pa·s/m, 약 100 Pa·s/m 내지 약 750 Pa·s/m, 약 100 Pa·s/m 내지 약 500 Pa·s/m, 약 100 Pa·s/m 내지 약 250 Pa·s/m, 또는 약 250 Pa·s/m 내지 약 500 Pa·s/m이다. ePTFE 멤브레인의 높은 표면적과 함께 낮은 공기 저항은 고성능 여과 장치에 제공된다.

[0067] 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 또한 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상인 전체 시감 투과율(380 nm 내지 780 nm에서 측정됨)을 갖는 고도로 광학적으로 투과성이다. 예시적인 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 90% 내지 약 99%, 약 95% 내지 약 99%, 또는 약 98% 내지 약 99%의 전체 시감 투과율을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인은 거의 100%의 전체 시감 투과율을 갖는다.

[0068] ePTFE 멤브레인(이축 배향 및 일축 배향됨)의 피브릴은 임의로 ePTFE가 다공성이 되도록 또는 ePTFE가 비다공성이 되도록 중합체 또는 생물학적 코팅과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는 적어도 하나의 코팅 조성물로 코팅될

수 있다. 코팅 조성물은 용매 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 기상 증착, 원자층 증착(ALD) 또는 침지 코팅과 같은 임의의 통상적인 코팅 방법에 의해 ePTFE 멤브레인에 적용될 수 있다. 또한, 코팅은 플루오르화 에틸렌 프로필렌(FEP), 폴리플루오로아크릴레이트(PFA) 및 실리콘과 같은 그러나 이에 제한되지 않는 성분의 시트 사이에 열로 압축을 가함으로써 ePTFE 멤브레인에 적용될 수 있다.

[0069] 일부 구현예에서, 코팅 조성물은 이축 또는 일축 배향된 ePTFE 멤브레인의 두께를 통해 공간의 적어도 일부를 차지하거나 채운다. ePTFE 멤브레인 상에 코팅되고/되거나 그 내에 흡수될 수 있는 적합한 중합체 및/또는 생물학적 코팅은 폴리에스테르; 폴리스티렌; 폴리아미드; 폴리프탈아미드; 폴리아미드-이미드; 폴리카보네이트; 폴리에테르설폰; 폴리설폰; 폴리페닐렌설파이드; 액체 결정질 중합체; 폴리에테르케톤; 폴리에테르에테르케톤; 폴리실록산; 에폭시; 폴리우레탄; 폴리이미드; 폴리에테르이미드; 폴리아크릴레이트; 폴리파라크실릴렌; 테트라플루오로에틸렌(TFE), VDF(비닐리덴플루오라이드), 및 HFP(헥사플루오로프로필렌)의 삼원공중합체; 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 퍼플루오로알킬비닐에테르(PAVE)의 공중합체; 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔의 공중합체; 퍼플루오로알킬비닐에테르; 퍼플루오로알킬에테르; 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF); 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE); 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE); 플루오르화 에틸렌 프로필렌(FEP); 퍼플루오로알콕시알칸(PFA), 폴리비닐 알코올(PVA), CBAS®/헤파린 코팅(W.L. Gore & Associates, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능함), 항균제, 항체, 의약품, 생물학적 개체, 혈관신생 자극제, 및 이들의 임의의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 적용되는 코팅의 양은 원하는 적용분야에 따라 다를 것이다.

[0070] 이축 또는 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 자기 지지형이고, 일부 구현예에서, ePTFE 멤브레인은 다공성 중합체, 비다공성 중합체, 불소중합체, 폴리올레핀, 필름, 테이프 및 기타 멤브레인과 같은 중합체 필름을 강화하는 데 사용된다. "자기 지지형"은 ePTFE 멤브레인이 백킹층(backing layer) 또는 캐리어 층을 필요로 하지 않음을 의미한다. 그러나, ePTFE 멤브레인이 너무 얇기 때문에 ePTFE 멤브레인의 가장자리는 종종 거시적 길이로 고정된다(restrained). 다시 말해, ePTFE 멤브레인은 ePTFE 멤브레인의 무결성을 유지하기 위해 멤브레인 둘레(예를 들어, "픽쳐 프레임") 주위로 고정된다. 멤브레인의 고유 강도는 거리에 걸쳐 연결되어 있으며 멤브레인 뒤 또는 아래에 백킹층 또는 지지층이 없이 함께 그 자체를 유지된다.

[0071] 이축 배향된 및 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 ePTFE 멤브레인의 단일 층으로서 형성될 수 있다. 다른 구현예에서, 이축 및 일축 배향된 ePTFE 멤브레인은 ePTFE 멤브레인에 수십, 수백 또는 수천 개 층의 ePTFE 멤브레인을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 2개 층 내지 4개 층이 존재할 수 있다. 다른 구현예에서, 2개 층 내지 16개 층이 ePTFE 멤브레인에 존재할 수 있다. 추가 구현예에서, 2개 층 내지 500개 층, 2개 층 내지 1,000개 층, 2개 층 내지 5,000개 층, 2개 층 내지 10,000개 층, 2개 층 내지 25,000개 층, 2개 층 내지 50,000개 층, 2 내지 100,000개 층, 2 내지 500,000개 층, 2 내지 1,000,000개 층 (또는 그 이상)이 ePTFE 멤브레인에 존재할 수 있다. 이론에 얽매이기를 바라지 않지만, ePTFE 멤브레인에 존재하는 ePTFE 층의 수에 대한 유일한 제한 인자는 층을 적층하고 확장하는 데 소요되는 시간으로 여겨진다. 전형적으로, ePTFE 멤브레인 스택은 ePTFE 멤브레인이 이축 확장될 때마다 4배 "성장"한다. 접착제 또는 다른 결합 물질을 포함하는 것이 본원에서 사용으로부터 배제되지 않고 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 간주되지만 적층된 ePTFE 멤브레인에서 개별 ePTFE 멤브레인을 연결하는 데 전형적으로 접착제 또는 기타 결합제가 사용되지 않음을 이해해야 한다.

[0072] 또 다른 구현예에서, ePTFE 멤브레인(이축 배향 및 일축 배향 둘 다) 은 동일한 기계적 성질을 갖는 ePTFE 멤브레인, 상이한 기계적 성질을 갖는 ePTFE 멤브레인, 및/또는 이격층(예를 들어, 상이한 중합체 층, 예컨대 다공성 중합체, 비다공성 중합체, 불소중합체, 다공성 폴리올레핀, 또는 비다공성 폴리올레핀)을 포함할 수 있다. 다시 말해, ePTFE 멤브레인은 ePTFE 멤브레인에 상이한 중합체성 및/또는 비중합체성 층(들)을 포함하도록 조작될 수 있다. 또한, 하나의 ePTFE 멤브레인 층은 확장형 및/또는 변형률의 양 및/또는 거치는 총 작업에 의해 또 다른 ePTFE 층과 상이할 수 있다. ePTFE 멤브레인 내의 임의의 추가 층의 멤브레인 유형, 확장, 기계적 성질을 변경함으로써 ePTFE 멤브레인은 수송, 여과 또는 분리 요건을 유지하면서 특정 벌크 성질을 충족하도록 형성될 수 있다.

[0073] ePTFE 멤브레인(이축 및 일축 배향됨) 및/또는 ePTFE 멤브레인 내의 임의의 추가 이격층의 형성을 통해, 투과성, 기공 크기, 및 벌크 기계적 성질이 제어될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "투과성"은 물질이 멤브레인에 걸쳐 차압을 받을 때 멤브레인 또는 필터 재료의 기공을 통해 유체(즉, 액체 또는 가스)를 전달하는 능력을 의미한다. 하나의 예에서, ePTFE 멤브레인은, 예를 들어, 직경이 약 6 미크론 미만인 기공 크기와 같은 기공 크기의 범위를 허용한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "기공 크기"는 ePTFE 멤브레인에서 기공의 크기를 의미한다. 기공 크기는 약 2 nm 내지 약 6 미크론의 범위일 수 있다. 또한, ePTFE는 면적 가중 피브릴 폭

(AWFW)에 의해 측정될 때 약 35 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 45 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 55 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 65 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 75 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 80 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 90 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 약 100 m^2/g 내지 약 120 m^2/g, 또는 약 110 m^2/g 내지 약 120 m^2/g의 비표면적(SSA)을 가질 수 있다.

[0074] 일부 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 공기 여과 적용분야에 사용될 수 있다. 그러한 적용분야에서, ePTFE 멤브레인은 0.1 미크론 직경 챌린지 입자로 5.33 cm의 면 속도에서 적어도 65 (kPa^{-1})의 품질 인자를 나타낸다. ePTFE 멤브레인의 강도 대 중량비(고유 강도)는 통상적인 ePTFE 멤브레인의 강도 대 중량비(고유 강도)보다 높다는 것을 이해해야 한다. 더 높은 품질 인자 값은 더 나은 여과 성능과 관련이 있다. 특정 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 약 65 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 70 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 80 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 90 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 100 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 110 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 120 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 130 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 140 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 150 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 약 160 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1}), 또는 약 170 (kPa^{-1}) 내지 약 180 (kPa^{-1})의 품질 인자를 가질 수 있다.

[0075] 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 액체 매질이 높은 유량(flow rate)으로 이동하는 경우에도 액체 매질로부터 나노입자(예를 들어, 약 1 nm 내지 약 200 nm)를 여과하는 것이 바람직한 적용분야에서 사용될 수 있다. 따라서, ePTFE 멤브레인은 여과 재료로서 사용될 수 있으며, 폴리테트라플루오로에틸렌의 특성상 화학적 공격에 내성이 있고 생체적합성이 있으며 높은 매트릭스 인장 강도(MTS)를 입증한다. 여과 가능한 매트릭스는 용액, 현탁액, 콜로이드, 생물학적 유체, 생물학적 유체의 성분, 수성 물질, 또는 비수성 물질로부터 선택될 수 있다. 여과 가능한 매트릭스를 여과하기 위해, 매트릭스가 ePTFE 멤브레인을 통과하고 생성된 여액이 수집된다. 하나의 구현예에서, 이축 배향된 ePTFE 멤브레인은 하기 식 (1)에 의해 정의된 라인 이상의 나노입자 보유율(%)을 포함한다:

[0076] [식 (1)]

[0077] $y >= 9.70 - 10.76*\ln(x)$

[0078] 상기 식 (1)에서,

[0079] y는 나노입자 보유율 %이고,

[0080] x는 여액 투과율 [$g/cm^2/s/MPa$]이다.

[0081] **시험 방법**

[0082] ***비접촉 두께 측정***

[0083] 멤브레인의 비접촉 두께는 KEYENCE LS-7600 레이저 시스템(KEYENCE America로부터 상업적으로 입수 가능함)을 사용하여 측정되었다.

[0084] ***멤브레인 밀도 계산***

[0085] 샘플을 절단하여 15.2 cm × 15.2 cm의 정사각형 섹션을 형성하였다. 각 샘플은 MettlerToledo AT20 저울을 사용하여 칭량되었다. KEYENCE 레이저로 계산된 두께를 사용하여 샘플의 밀도를 식 (2)를 사용하여 계산하였다:

[0086] [식 (2)]

[0087] $\rho = m/(w*l*t)$

[0088] 상기 식 (2)에서,

[0089] ρ는 밀도 (g/cm^3)이고;

[0090] m은 질량 (g)이고;

[0091] w는 폭 (cm)이고;

[0092] l은 길이 (cm)이고;

[0093] t는 두께 (cm)이다.

[0094] ***매트릭스 인장 강도(MTS) (방법 1)***

[0095] 이축 ePTFE 멤브레인의 MTS를 결정하기 위해, ASTM D412-Dogbone 다이 유형 F(D412F)를 사용하여 샘플 ePTFE 멤브레인을 종 방향과 횡 방향으로 절단하였다. 일축 멤브레인의 MTS를 결정하기 위해, 샘플 EPTFE 멤브레인을 종 방향으로 하중을 가하였다. 인장 파단 하중은 평평한 그립(flat-faced grip)과 "22 lb"(~100N) 로드 셀이 장착된 INSTRON® 5567(매사추세츠주 노우드 소재의 Illinois Tool Works Inc.) 인장 시험기를 사용하여 측정하였다. 그립을 위한 게이지 길이는 8.26 cm로 설정되었고 변형률은 0.847 cm/s였다. 샘플을 그립에 배치한 후, 샘플을 1.27 cm 후퇴시켜 기준선을 얻은 후 상기 언급된 속도로 인장 시험을 수행하였다. 피크 힘 측정은 MTS 계산에 사용되었다. 종 및 횡 MTS는 식 (3)을 사용하여 계산되었다:

[0096] [식 (3)]

[0097] MTS = (최대 하중/단면적) × (수지의 밀도/멤브레인의 밀도).

[0098] ***매트릭스 인장 강도(MTS) (방법 2)***

[0099] 일축 ePTFE 멤브레인의 MTS를 결정하기 위해, 코드 및 얀 그립을 사용하여 샘플 ePTFE를 종 방향으로 하중을 가하였다. 인장 파단 하중은 코드 및 야드 그립과 "22 lb"(~100 N) 로드 셀이 장착된 INSTRON® 5567(매사추세츠주 노우드 소재의 Illinois Tool Works Inc.) 인장 시험기를 사용하여 측정하였다. 그립을 위한 게이지 길이는 15.24 cm로 설정되었고 변형률은 0.254 cm/s였다. 샘플을 그립에 배치한 후, 샘플을 1.27 cm 후퇴시켜 기준선을 얻은 후 상기 언급된 속도로 인장 시험을 수행하였다. 피크 힘 측정은 MTS 계산에 사용되었다.

[0100] ***주사 투과 전자 현미경(STEM)***

[0101] 저전압 STEM(주사 투과 전자 현미경검사)은 샘플을 통해 집속된 전자 빔을 가속하고 적합한 검출기로 투과된 전자를 수집하여 얇은 샘플을 시각화하는 데 사용되는 기술이다. 저전압은 100 kV(본원에서 예시된 바와 같이 < 30 kV) 미만의 빔 가속 전압의 사용을 지칭한다. 이미지 콘트라스트는 조성 또는 두께로 인한 멤브레인의 전자 흡수 차이로 인한 것이다.

[0102] 투과 어댑터(STEM)를 갖는 주사 전자 현미경(Hitachi, SU8000; 일본 도쿄 소재의 Hitachi Ltd)을 사용하고 30 kV 이하의 가속 전압에서 작동시켰다. 샘플에 사전 또는 추가 처리(염색)를 적용하지 않았다. 얇은 다공성 필름의 분석을 위한 샘플은 탄소 지지층(탄소 유형-B, 300 메쉬, 구리, 제품 번호 01813, Ted Pella, Inc.)을 갖는 구리 그리드(PELCO® 중앙-마킹된 그리드, 400 메쉬, 구리, 제품 번호 1GC400, 캘리포니아주 레딩 소재의 Ted Pella Inc.)에서 준비되었다.

[0103] ***이축 샘플에 대한 x선 회절도***

[0104] Brookhaven National Laboratory의 National Synchrotron Light Source(뉴욕주 업턴 소재)의 X27C 빔라인을 사용하여 2차원(2-d) x선 회절도를 얻었다. 빔라인은 0.1371 nm의 파장, 10^{12} 광자/초의 공칭 플럭스, 및 0.39 mm의 직경을 갖는 잘 시준된 단색 x선 빔을 제공하였다. 검출기는 Rayonix MAR-CCD 2-d 이미지 시스템(일리노이주 에번스턴 소재의 Rayonix LLC)이었다. 시스템은 67.97 mm의 샘플-검출기 거리로 설정되었고 Al_2O_3 분말 표준을 사용하여 보정되었다. 샘플은 빔과 검출기 사이에 장착되었고 480초와 540초 사이에 수집된 투과 기하 산란/회절 x선 이미지이다. 또한, 샘플이 없는 배경 이미지는 각 샘플을 이미지화한 직후 동일한 기간 동안 기록되었다. 이어서, 샘플 이미지로부터 배경 이미지를 빼서 공기 산란 효과를 제거하고 원하는 회절도를 생성하였다.

[0105] ***일축 샘플에 대한 x선 산란 방법론***

[0106] Xenocs 브랜드 Xeuss 2.0 SAXS/WAXS 실험실 빔라인 시스템(프랑스 사스나주 소재의 Xenocs SAS)에서 광각 x선 산란 실험을 수행하였다. 기기는 50 kV 및 0.6 mA에서 작동하는 GeniX3D Cu k_a 공급원(0.154 nm 파장)과 Dectris 브랜드 Pilatus 300K 검출기(스위스 바덴-대트빌 소재의 Dectris Ltd.)를 사용한다. 빔은 각각 0.5 mm

× 0.5 mm의 면적으로 개방되는 2개의 인-라인 슬릿으로 시준되었다. 샘플-검출기 거리는 71.0 mm(란타늄 헥사보로라이드 표준에 의해 보정됨)였다. Xeuss 2.0 시스템의 "가상 검출기" 기능은 검출기의 사각 지대(blind spot)를 지우고 이의 각도 범위를 확장하는 데 사용되었다. 이것은 검출기를 수평 방향으로 이동한 다음, 여러 주사를 평균화하여 달성된다. 여기서, 각각 15분의 노출 시간으로 다양한 수평 검출기 오프셋에서 4회의 주사를 수행하였다. 이들 4회의 주사를 평균화하여 산란 프로파일을 제공하였다. 배향은 식 (4)를 사용하여 I 대 ϕ 방위각 주사(Azimuthal scan)로부터 정량화되었다:

[0107] [식 (4)]

[0108] $$\langle cos^2(\varphi)\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi)cos^2(\varphi)sin(\varphi)d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi)sin(\varphi)d\varphi}$$

[0109] <P2>가 1에 가까워짐에 따라, 기계 방향에서 거의 완벽한 배향은 식 (5)에 의해 결정된 바와 같이 달성된다:

[0110] [식 (5)]

[0111] $$\langle P2\rangle = \frac{3\langle cos^2(\varphi)\rangle - 1}{2}$$

[0112] 결정화도 지수

[0113] 결정화도 지수는 JMP® 14.1.0 통계 분석 소프트웨어(SAS institute)를 사용하여 강도 대 q 주사의 피크 피팅에 의해 얻어졌다. 적분 범위는 q = 8.74 내지 15.4(nm^{-1})로 제한되었으며, 선형 배경은 약 q = 8.74 내지 10(nm^{-1}) 및 q = 14.1 내지 15.4(nm^{-1})에서 측정된 강도와 일치하도록 정의되었다. 선형 배경을 뺀 후 두 피크 모두를 피팅하기 위해 Pearson VII 함수를 사용하였다.

[0114] Bowen 등의 미국 특허 공보 번호 2004/0173978에 정의된 바와 같이, 결정화도 지수는 하기 식 (6)에 따라 피팅된 100 결정질 피크 아래 면적(A_{100})과 피팅된 무정형 피크 아래 면적($A_{무정형}$)으로부터 계산되었다.

[0115] [식 (6)]

[0116] 결정화도 지수 (%)={A_{100}/(A_{100} + $A_{무정형}$)} × 100

[0117] *기포점(bubble point)*

[0118] 기포점은 모세관 유동 기공측정기(뉴욕주 이타카 소재의 Porous Materials, Inc.로부터의 Model CFP 1500 AE)를 사용하여 ASTM F31 6-03의 일반적인 교시에 따라 측정되었다. 샘플 멤브레인을 샘플 챔버에 넣고 표면 장력이 19.1 dynes/cm인 SilWick 실리콘 유체(Porous Materials, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능함)로 적셨다. 샘플 챔버의 하단 클램프는 다음 치수(2.54 cm 직경, 3.175 mm 두께)를 갖는 40 미크론 다공성 금속 디스크 삽입물(코네티컷주 패닝톤 소재의 Mott Metallurgical)로 이루어진다. 샘플 챔버의 상단 클램프는 직경 12.7 mm의 개구부로 이루어진다. Capwin 소프트웨어 버전 6.74.70을 사용하여, 다음 파라미터와 설정점이 사용되었다:

[0119]	파라미터	설정점
[0120]	최대유동	200000 (cc/m)
[0121]	기포유동(Bubflow)	10-127 (cc/m)
[0122]	F/PT	50
[0123]	최소압력	0.1 (psi)
[0124]	제로시간	1 (초)
[0125]	V2incr	10 (cts)
[0126]	프레진크(Preginc)	1 (cts)
[0127]	펄스 지연	2 (초)
[0128]	최대압력	500 (psi)

[0129] 펄스 폭 0.2 (초)

[0130] 미네크타임(Mineqtime) 30 (초)

[0131] 프레슬루(Presslew) 10 (cts)

[0132] 플로우슬루(Flowslew) 50 (cts)

[0133] 에퀴터(Eqiter) (0.1초) 3

[0134] 아베이터(Aveiter) (0.1초) 20

[0135] 최대pdif 0.1 (psi)

[0136] 최대fdif 50 (cc/m)

[0137] 시작(Startp) 1 (psi).

[0138] 기포점에 대해 제시된 값은 두 측정치의 평균이었다.

[0139] ***ATEQ 기류***

[0140] ATEQ 기류 시험은 멤브레인 샘플을 통한 공기의 층류 체적 유량을 측정한다. 각 멤브레인 샘플은 유동 경로에 걸쳐 2.99 cm^2의 면적을 밀봉하는 방식으로 두 플레이트 사이에 클램핑되었다. ATEQ®(미시간주 리보니아 소재의 ATEQ Corp.) Premier D 컴팩트 유동 시험기는 멤브레인을 통한 1.2 kPa(12 mbar)의 공기 차압으로 시험하여 각 멤브레인 샘플을 통한 기류량(L/hr)을 측정하는 데 사용되었다.

[0141] ***기류 저항***

[0142] Textest AG(스위스 취리히 소재)에 의해 제조된 Textest FX 3300 공기 투과율 시험기 장치를 사용하여 기류 저항을 시험하였다. Frazier 투과율 판독치는 12.7 mm 수주(water column)의 시험 샘플에 걸친 차압 강하에서 분당 샘플 면적 제곱피트당 입방 피트 단위의 공기의 유량이다. 이때 경량의 지지되지 않은 멤브레인의 특성화를 위해 압력 강하가 감소했음에 유의한다. 공기 투과율은 7 cm 직경(38.5 cm^2 면적)의 원형 개구부가 제공된 원형 플랜지 고정물(fixture)에 시험 샘플을 클램핑하여 측정하였다. 샘플 고정물의 상류측은 건조 압축 공기의 공급원과 함께 라인 유량계에 연결되었다.

[0143] ***광학 투과율 측정***

[0144] 광학 투과율 측정은 이중 빔 통합 구 부착물(150 mm 직경, ILN-725)을 갖는 분광광도계(Jasco V-670; 독일 풍슈타트 소재의 JASCO Deutschland GmbH)를 사용하여 수행되었다. 분광광도계는 중수소 & 텅스텐-할로겐 램프, 단일 Czerny-Turner 유형 모노크로메이터(1200 라인/mm 회절 격자) 및 광전자 증배관(PMT) 검출기로 구성된다. 모노크로메이터로부터의 광은 적분구(integrating sphere)에 입사되기 전에 샘플과 참조 빔으로 분할된다. 적분구는 단방향 조명 및 확산 검출을 위해 구성된다. 샘플 빔은 수직 입사에서 통합된 구 입구 포트에 장착된 20 mm × 20 mm 샘플을 비추고; 참조 빔은 적분구 상의 개방된 포트를 통과한다. 샘플 빔과 참조 빔은 PMT 검출기에 교호로 입사되어 동기 정류(synchronous rectification)를 거친 후 디지털 신호로 변환된다.

[0145] 모노크로메이터 대역폭은 10 nm로 설정되었고 격자 파장은 2000 nm/분의 주사 속도로 250 nm에서 800 nm까지 주사되었다. 공급원은 340 nm에서 중수소로부터 텅스텐-할로겐 램프로 변경되었다. 신호는 2 nm 간격으로 기록되었다. '어두운 보정' 스펙트럼(샘플 빔 차단) 및 '기준선 보정' 스펙트럼(개방된 포트를 통과하는 샘플 빔)이 수집되었고: 이들 스펙트럼은 입사광의 백분율로서 표시되는 투과율 스펙트럼을 보고하는 데 사용되었다.

[0146] CIE 표준 광원 및 CIE 표준 비색 옵저버(ASTM D1003-13 참조: 투명 플라스틱의 헤이즈 및 시감 투과율에 대한 표준 시험 방법)로 투과율 스펙트럼을 가중하여 전체 시감 투과율을 계산하였다. D65 광원과 1931 2° 표준 옵저버가 본원에 제시된 계산에 사용되었다. UVA 및 UVB 범위의 투과율 %는 각각 315 내지 400 nm 및 280 내지 315 nm 파장 범위에 대한 평균 투과율 %를 계산하여 계산되었다.

[0147] ***평균 피브릴 폭 결정***

[0148] 선택된 샘플을 STEM에 의해 이미지화하고 피브릴의 투영된 폭을 50회 측정하여 수동으로 특성화하였다(예를 들어, 도 11). 50개 영역을 강조 표시하기 위해 난수(random number) 생성기를 사용하여 균일한 샘플링을 용이하게 한 다음, 작업자는 가장 가까운 피브릴-바람직하게는 아직 특성화되지 않은 피브릴의 단편-의 윤곽을 추적할

것이다. 일반적으로, 마킹된 피브릴은 직사각형 형상이었고 종횡비는 1 초과였다. 피브릴의 공칭 투영된 폭은 면적을 대상체의 길이로 나눈 비로부터 계산되었다. 이것은 자연적으로 투영된 폭 측정이 직사각형 형상의 장축(major axis)에 수직이 되도록 강제하기 때문에 단일 폭 측정보다 더 대표적이고 유용한 것으로 생각된다. 방법을 확인하기 위해, 수동으로 식별된 영역의 중심을 통해 라인을 그렸고, 식 (7)에 따라 계산된 바와 같이 계산된 폭에서 장축에 직교했다:

[0149] [식 (7)]

[0150] $$\bar{w}_{AWFW} = \frac{\sum n_i w_i^2}{\sum n_i w_i}.$$

[0151] ***동적 기계 분석기(DMA) 매트릭스 저장 모듈러스 및 손실 모듈러스***

[0152] 매트릭스 저장 및 손실 모듈러스의 측정은 장력 샘플 클램프가 장착된 TA 기기 Q800 시스템(델라웨어 주 뉴 캐슬 소재의 TA Instruments)을 사용하여 수행하였다. DMA는 표준 TA 기기 절차에 따라 보정되었다. 샘플 치수는 폭에 대해 0.1 mm 눈금 레티클이 있고 두께에 대해 KEYENCE LS7010 고정밀 비접촉 마이크로미터(일리노이주 이타스카 소재의 Keyence Corp.)가 있는 10× 현미경을 사용하여 얻었다. 샘플 질량은 Mettler-Toledo A120 마이크로 저울(오하이오주 콜럼버스 소재의 Mettler-Toledo, LLC)을 사용하여 측정되었다. 이어서, 샘플을 기기에 장착하고 5 mN 사전 하중을 적용하였다. 샘플 길이는 25℃에서 보정된 DMA 클램프 위치에서 얻었다. 0.001의 실제 변형률 진폭과 1 Hz의 주파수를 갖는 사인파 변형은 부과된 사인파 변형 전반에 걸쳐 샘플을 장력 상태로 유지하기에 충분한 추가의 일정한 하중으로 적용되었다. 샘플을 -50℃에서 10분 동안 평형화한 다음, 온도를 2℃/분으로 150℃까지 상승시켰다. 샘플에 작용하는 결과적인 사인파 힘의 크기와 위상각(phase angle)은 가열 램프 전체에 걸쳐 1초에 한번 측정되었고 저장 및 손실 모듈러스를 계산하기 위해 사용되었다. 원하는 매트릭스 모듈러스는 저장 및 손실 모듈러스에 $\rho_{실제}/\rho_{샘플}$의 비를 곱하여 얻었다. $\rho_{실제}$는 결정질 폴리(테트라플루오로에틸렌)의 밀도, 2.3 g/cm^{3}로 가정되었으며, $\rho_{샘플}$은 측정된 샘플 치수 및 질량으로부터 계산되었다.

[0153] ***공기 여과 성능 측정***

[0154] 입자 여과 효율 멤브레인 여과 효율 시험은 CERTITEST® 모델 8160 자동 필터 시험기 작동 및 서비스 매뉴얼에 명시된 절차에 따라 TSI CERTITEST® 모델 8160 자동 필터 시험기(미네소타 주 세인트폴 소재의 TSI Incorporated)에서 디옥틸 프탈레이트(DOP) 에어로졸을 사용하여 수행되었다. 샘플 시험 영역은 77.8 cm였고 면 속도는 5.32 cm/초였다.

[0155] 품질 인자 Q_f는 식 (8)을 사용하여 결정되었다:

[0156] [식 (8)]

[0157] $$Q_f = \mathrm{Ln}(1/P)/\Delta p$$

[0158] 침투 P는 샘플을 침투하거나 통과하는 입자의 비이고 Δp는 5.33 cm/s의 공기 속도에서 kPa 단위의 압력 강하이다. 더 높은 품질 인자 값은 더 나은 여과 성능과 관련이 있다(문헌(William C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, Second Ed., John Wiley & Sons; Hoboken, NJ (1994)) 참조). 품질 인자의 비교는 동일한 면 속도와 시험 에어로졸 입자 크기를 사용하여 이루어진다. 품질 인자는 상호 압력의 단위(kPa^{-1})로 정의된다. 효율, E(%)는 100 * (1-P)이다.

[0159] ***비드 시험으로 액체 투과율 및 보유율의 결정***

[0160] 비드 시험은 멤브레인 샘플의 투과율과 비드 보유율을 측정한다. 멤브레인 샘플을 25 mm 필터 홀더에 고정하였다. 멤브레인을 먼저 이소프로필 알코올(IPA)-DI 수용액(70:30 v/v IPA:물)으로 적셨다. 공기 압력을 사용하여 이 용액이 멤브레인을 통과하도록 하였다. 7 그램의 용액을 샘플을 통해 유동시킨 다음, DI 수 중 1 체적%의 비이온성 계면활성제 TRITON™ X-100(CAS 9002-93-1)으로 구성된 10 그램의 수용액을 유동시켰다. 이어서, 멤브레인을 DI 수 중 1 체적%의 Triton™ X-100으로 구성된 수용액에 분산된 0.025 μm 직경의 폴리스티렌 라텍스 비드(Fluoro-Max R25 적색 형광 중합체 미소구체; 매사추세츠주 월섬 소재의 Thermo Fisher Scientific) 용액으로 챌린지하여, 비드의 단일 단층으로 멤브레인 표면적을 덮기에 충분한 양의 비드로 멤브레인을 챌린지하였다. 챌린지 용액 및 여액의 비드 농도는 Agilent Technologies Cary Eclipse 형광 분광광도계(캘리포니아주 산타클

라라 소재의 Agilent Technologies)를 사용하여 결정되었다.

[0161] 멤브레인의 투과율은 식 (9)를 사용하여 계산되었다:

[0162] [식 (9)]

[0163] $$k = \frac{g}{AtP}$$

[0164] 식 (9)에서, k는 멤브레인의 투과율이고, g는 여액 분취량의 질량이고, A는 필터 홀더에서 멤브레인 샘플의 물리적 면적이고, t는 여액 분취량을 수집하는 데 필요한 시간이고, P는 멤브레인에 걸친 압력차이다. 식 (9)에서, g/t는 멤브레인을 통한 질량 유량이고, g/At는 멤브레인을 통한 질량 플럭스이다.

[0165] 멤브레인에 의해 유지되었던 용액 내 비드의 백분율은 식 (10)을 사용하여 계산되었다:

[0166] [식 (10)]

[0167] $$\text{보유율 \%} = 100\frac{C_{\text{챌린지}} - C_{\text{여액}}}{C_{\text{챌린지}}}$$

[0168] 식 (10)에서, $C_{\text{챌린지}}$는 챌린지 용액 내 비드의 농도이고, $C_{\text{챌린지}}$는 여액 내 비드의 농도이다.

[0169] **실시예**

[0170] 본원에 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 통상적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 정의된다. 이들 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예를 나타내면서 단지 예시로서 주어진 것임을 이해해야 한다. 상기 논의 및 이들 실시예로부터, 당업자는 본 발명의 본질적인 특징을 확인할 수 있고, 본 발명의 범주 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명을 다양한 용도 및 조건에 적응시키기 위해 본 발명을 다양하게 변경 및 변형할 수 있다.

[0171] ***실시예 1***

[0172] 하기 실시예는 매우 낮은 면적 밀도(예를 들어, 10 mg/m^2 미만의 면적 밀도)를 갖는 단일 층 PTFE 멤브레인의 제조를 개시한다.

[0173] 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 미세 분말(E.I. DuPont de Nemours; 델라웨어주 윌밍턴 소재)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제(텍사스주 스프링 소재의 ExxonMobil Chemical)와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하여 건조된 테이프("초기 테이프")를 형성하였다. 초기 테이프로부터 98 mm 정사각형을 절단하였다. 초기 테이프 면적 밀도(팬터그래프 확장형 이전)는 제곱미터당 1130 그램(g/m^2)으로 결정되었다. 본원에 사용된 바와 같이, 모든 초기 테이프 면적 밀도는 1150 +/- 100 g/m^2를 나타내는 것을 의미한다. 실시예 1에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 1에 제공된다.

[0174] ***제1 통과***

[0175] 팬터그래프 기계를 사용하여, 98 mm 정사각형의 건조된 테이프를 300℃(설정점)로 설정된 오븐에서 120초 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 약 4:1의 목표 비로 종 방향(기계 방향 (MD))과 횡 방향(TD)으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 8초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0176] ***제2 통과***

[0177] 제1 통과로부터 냉각된 ePTFE 멤브레인의 조각을 추가 확장, 즉 "제2 통과"를 위해 수확하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 선택된 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 약 10:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 9%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 100초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. 제2 통과 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0178] ***제3 통과***

[0179] 제2 통과로부터 냉각된 ePTFE 멤브레인의 조각을 추가 확장, 즉 "제3 통과"를 위해 선택하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 선택된 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 10:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 일정한 가속도 설정점은 1%/초였다. 팬터그래프는 대략 230초 동안 일정한 가속도(acceleration rate) 설정점에서 열렸다.

[0180] ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. 실시예 1 공정 파라미터의 요약이 표 1에 제공된다.

[0181] 제3 통과로부터 냉각된 확장형 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프로부터 수확하고 (152.4 m × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 놓았다. 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인을 칭량하고 평균 면적 밀도는 4.3 mg/m^2로 계산되었으며 가장 가벼운 샘플의 무게는 2.4 mg/m^2였다(표 2). 면적비는 일련의 확장형 작업 전후의 면적 밀도의 비로서 정의된다. 제3 통과로부터 ePTFE 멤브레인은 공정 조건에 따라 122,690:1 내지 459,273:1 범위의 면적비를 나타냈다(표 2). 도 1 내지 3은 3개의 상이한 배율에서 동일한 샘플(2.40 mg/m^2; 샘플 E1G)로부터의 도면이다. 1차적으로 남아있는 입자는 관찰할 수 없다. 도 4는 오븐이 322℃(샘플 E1H)로 설정된 동안 동일한 변형 경로가 사용된 제2 조각으로부터의 도면이다. 샘플 E1I의 STEM 이미지는 도 5로 제공된다. 표 1은 공정 파라미터를 통합한다.

표 1

공정 파라미터 실시예 1

샘플 (도)	온도 [2] °C)	제 1 통과 n	시간 (초)	λ1sp	λ2sp	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	제 2 통과 n	시간 (초)	λ1sp	λ2sp	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	제 3 통과 n	시간 (초)	λ1sp	λ2sp	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]
E1A	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r
E1B	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r
E1C	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	10	s	1	120	10	10	1	r
E1D	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	10	s	1	120	10	10	1	r
E1E	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r
E1F	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r
E1G (도 1-3)	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r
E1H (도) 4	322	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r
E1I (도 5)	320	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점

2 - 설정점

[0182]

표 2

3 회 통과 후 단일 층 샘플 데이터

샘플	면적 밀도 (mg/m²)	면적비	
E1A	2.48	459273:1	
E1B	4.13	275564:1	
E1C	3.57	319494:1	
E1D	5.63	202249:1	
E1E	9.15	122690:1	
E1F	4.37	256995:1	
E1G	2.40	467013:1	
	4.53	300468:1	평균
	2.40	122690:1	최소
	9.15	467013:1	최대

[0183]

[0184] *실시예 2*

[0185] 하기 실시예는 최대 256개 층의 층상화 및 약 3,400만 대 1까지의 면적비를 갖는 매우 낮은 층당 면적 밀도를 갖는 ePTFE 멤브레인의 제조를 개시한다.

[0186] PTFE 미세 분말(E.I. DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 테이프를 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프로부터 98 mm 정사각형을 절단하였다. 실시예 2에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 3에 제공된다.

[0187] *제1 통과*

[0188] 팬터그래프 기계를 사용하여, 4개의 정사각형 테이프를 300℃로 설정된 오븐에서 240초 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 약 7:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 16.7초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. 4개 조각(각각 4개 층)을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제2 통과를 위해 따로 두었다. 제1 통과 과정을 1회 더 반복하여 또 다른 16개 층을 생성하였다. 16개 층 샘플 둘 모두를 결합하여 32개 층 샘플을 만들었다.

[0189] *제2 통과*

[0190] 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 16개 층의 두 스택 모두(총 32개 층)를 300℃로 설정된 오븐에서 240초의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 5%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 120초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0191] *제3 통과*

[0192] 4개 샘플(각각 32개 층)을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 층상화하였다(총 128개 층). 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 240초의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 8:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 각 방향에서 8:1의 목표 비에 대해 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었다. 팬

터그래프는 제3 통과에 대해 대략 208초 동안 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0193] ***제4 통과***

[0194] 샘플(128개 층)을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제4 통과를 위해 층상화하였다(총 128개 층). 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 3:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 각 방향에서 3:1의 목표 비에 대해 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었다. 팬터그래프는 제4 통과에 대해 대략 110초 동안 열렸다. 확장된 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0195] ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다. 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인을 칭량하여 0.00047 g/m^2/층의 면적 밀도를 계산하였고, ePTFE 멤브레인의 무게는 0.0605 g/m^2였다(샘플 E2A, 표 4). 다른 ePTFE 멤브레인에 대한 면적비 및 면적 밀도(ePTFE 멤브레인 및 ePTFE 멤브레인 스택 둘 모두에 대해)를 설정하였고 표 4에 제시한다.

[0196] 또한, 실시예 2에 대해 3개 초과의 ePTFE 멤브레인이 생성되었으며(E2B-D), 각각은 상기 기재된 처음 3회 통과를 사용하여 128개 층으로 이루어진다. 각 ePTFE 멤브레인은 네 번째 그리고 마지막 확장을 위해 개별적으로 하중을 가하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 4:1(E2B), 5:1(E2C) 또는 6:1(E2D)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 실시예 E2B-D에 대해 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었다. 팬터그래프는 제4 통과에 대해 대략 139초(E2B), 161초(E2C) 또는 179초(E2D) 동안 열렸다. 각 확장(E2B-E2D)의 말미에, 확장된 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착식 지지 프레임 상에 수확하였다. 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인을 칭량하였다. 표 4는 제4 통과 비 설정, 면적비, ePTFE 멤브레인 스택의 면적 밀도, 각 층의 면적 밀도 및 최종 통과 동안의 변환 시간을 포함한다.

[0197] 또한, 주로 STEM으로부터의 이미지(도 6 내지 8)의 관찰을 위해 실시예 2에 대해 3개 초과의 ePTFE 멤브레인이 생성되었다(E2E-G).

[0198] 실시예 E2E는 하기 두 가지 예외를 제외하고 실시예 E2D와 동일한 단계를 사용하여 처리되었다. 확장형 전의 체류 시간이 제3 통과 전 240초(E2D)로부터 120초(E2E)로 감소하였고 제4 통과 목표 비는 마지막 통과에 대한 면적비 설정점에 대해 양방향(E2D)으로 6:1의 설정점으로부터 양방향(E2E)으로 8:1로 증가하였다. 팬터그래프는 제4 통과에 대해 대략 208초(E2E) 동안 열렸다. 확장된 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다.

[0199] 실시예 E2F는 하기 두 가지 예외를 제외하고 실시예 E2E와 동일한 단계를 사용하여 처리되었다. 제4 확장에 대해 하중을 가한 층의 수는 128(E2E)로부터 256(E2F)으로 증가했고 제4 통과 목표 비는 각 방향(E2E)으로 8:1의 설정점으로부터 각 방향(E2F)으로 9:1로 증가하였다. 확장된 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다.

[0200] 실시예 E2G는 하기 두 가지 예외를 제외하고 실시예 E2E와 동일한 단계를 사용하여 처리되었다. 제2 확장을 위해 하중을 가한 층의 수는 32(E2E)로부터 16(E2G)으로 감소했으며 제4 통과는 사용되지 않았다. 확장된 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다. 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인을 칭량하여 0.009 g/m^2/층의 면적 밀도를 계산하였고, ePTFE 멤브레인의 무게는 1.175 g/m^2였다(샘플 E2G; 표 4). 이들 및 다른 ePTFE 멤브레인에 대한 면적비 및 면적 밀도(ePTFE 멤브레인 및 ePTFE 멤브레인 스택 둘 모두에 대해)를 계산하였고 표 4에 제시한다.

표 3

실시예 2 의 공정 조건

			제 1 통과						제 2 통과						제 3 통과						제 4 통과					
	샘플 (도)	온도 [2] (°C)	n	시간(초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	n	시간(초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	n	시간(초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	n^3	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]
	E2A	300	4	240	7	7	36	S	32	240	7	7	5	s	128	240	8	8	1	r	128	120	3	3	1	r
	E2B	300	4	240	7	7	36	S	32	240	7	7	5	s	128	240	8	8	1	r	128	120	4	4	1	r
	E2C	300	4	240	7	7	36	S	32	240	7	7	5	s	128	240	8	8	1	r	128	120	5	5	1	r
	E2D	300	4	240	7	7	36	S	32	240	7	7	5	s	128	240	8	8	1	r	128	120	6	6	1	r
	E2E (도 6)	300	4	240	7	7	36	S	32	240	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r	128	120	8	8	1	r
	E2F (도 7)	300	4	240	7	7	36	S	32	240	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r	256	120	9	9	1	r
	E2G (도 8)	300	4	240	7	7	36	S	16	240	7	7	5	s	128[3]	120	8	8	1	r	na					

1 - "s"= 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0201]

표 4

128 개 층 샘플에 대한 제 4 통과비 설정점, 면적비 및 면적 밀도 데이터

샘플	제 4 통과 MD 및 TD 비 SP	면적비 (AR)	층의 스택에 대한 면적 밀도 (g/m^2)	층당 면적 밀도 (g/m^2)	제 4 통과 변환 시간 (초)
E2A	3 X 3	2,452,746:1	0.060	0.0004729	110
E2B	4 X 4	8,289,810:1	0.018	0.0001399	139
E2C	5 X 5	8,452,355:1	0.018	0.0001372	161
E2D	6 X 6	34,485,608:1	0.004	0.0000336	179
E2G	NA	126,383:1	1.175	0.009178	

[0202]

[0203] *실시예 3*

[0204] 하기 실시예는 최대 1024개 ePTFE 층 및 거의 3억 대 1까지의 면적비를 갖는 매우 낮은 층당 면적 밀도를 갖는 ePTFE 멤브레인의 제조를 개시한다.

[0205] PTFE 미세 분말(E.I. DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 테이프를 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프로부터 98 mm 정사각형을 절단하였다. 실시예 3에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 5에 제공된다.

[0206] *제1 통과*

[0207] 팬터그래프 기계를 사용하여, 4개의 정사각형 테이프를 서로 적층하고, 이들 4개의 정사각형(층)의 테이프를 322℃(설정점)로 설정된 오븐에서 240초 동안 가열한 다음, 약 322℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 약 10:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 25초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. 제1 통과 과정을 1회 더 반복하여 또 다른 32개 층을 생성하였다.

[0208] *제2 통과*

[0209] 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 32개 층의 두 스택 둘 모두(총 64개 층)를 322℃로 설정된 오븐에서 240초의 목표 동안 가열한 다음, 약 322℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 10:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 3.6%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 250초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0210] *제3 통과*

[0211] 4개 샘플(각각 64개 층)을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 적층하였다(총 256개 층). 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 적층된 ePTFE 멤브레인 층을 322℃로 설정된 오븐에서 240초의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 322℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 8:1(E3B) 또는 10:1(E3A)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 팬터그래프가 3.5 mm/s의 속도 목표로 가속됨에 따라 400% 변형율(λ_{sp} = 양 방향으로 5:1)까지 1%/s의 일정한 가속도 목표에서 수행되었으며 확장은 5%/s의 일정한 속도 설정점으로 완료되었다(이러한 특정한 경우 70 mm의 원래 길이 입력을 기준으로 3.5 mm/s("r/s" 속도 모드)). 팬터그래프는 제3 통과에 대해 대략 221초(E3B) 또는 261초(E3A) 동안 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터

그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0212] ***제4 통과***

[0213] 샘플(256개 층)을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제4 통과를 위해 적층하였다(총 1024개 층). 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 322℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 322℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 팬터그래프가 3.5 mm/s의 속도 설정점으로 가속됨에 따라 400% 변형율(λ_{sp} = 양 방향으로 5:1)까지 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었으며 확장은 5%/s의 일정한 속도 설정점으로 완료되었다(이러한 특정한 경우 70 mm의 원래 길이 입력을 기준으로 3.5 mm/s("r/s" 속도 모드)). 팬터그래프는 (λ_{sp} = 양 방향으로 7:1)에 대한 제4 통과에 대해 대략 201초 동안 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0214] ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다. 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인을 칭량하여 0.005 내지 0.016 g/m^2/층 범위의 면적 밀도를 계산하였고, ePTFE 멤브레인은 3.88 mg/m^2 내지 16.6 mg/m^2 범위의 면적당 질량(MPA; 면적 밀도)을 가졌다(표 6). 2개의 상이한 위치는 샘플 E3A(즉, E3A-1 및 E3A-2)에 대해 측정된 반면, 3개의 상이한 위치는 샘플 E3B(즉, E3B-1, E3B-2 및 E3b-3)에 대해 측정되었다. 샘플 E3A(도 9) 및 E3B(도 10)에 대해 STEM 이미지화를 수행하였다.

[0215] 최대 298,611,016:1의 면적비가 가능하였다(표 6). ePTFE 멤브레인의 전체 스택에 대한 가장 낮은 면적 밀도는 ~3.9 mg/m^2였다.

표 5

실시예 3 에 대한 공정 조건표

			제 1 통과						제 2 통과						제 3 통과						제 4 통과					
	샘플 (도)	온도[2] (°C)	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	Rate[1] Mode	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	N[3]	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]
	E3A (도 9)	322	4	240	10	10	36	s	64	240	10	10	3.6	s	256	120	10	10	1-5	r/s	1024	120	7	7	1-5	r/s
	E3B (도 10)	322	4	240	10	10	36	s	64	240	10	10	3.6	s	256	120	8	8	1-5	r/s	1024	120	7	7	1-5	r/s

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; "r/s" - 일정한 가속도 단계에 이어 일정한 속도 단계; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0216]

표 6

실시예 3 에 대한 면적비, 면적 밀도 및 층당 면적 밀도 데이터

샘플	면적비 (AR)	층의 스택에 대한 면적 밀도 (g/m^2)	층당 면적 밀도 (g/m^2)
E3A-1	233,800,735:1	0.00508	0.00000496
E3A-2	162,285,216:1	0.00732	0.00000714
E3B-1	298,611,016:1	0.00388	0.00000379
E3B-2	83,984,348:1	0.01377	0.00001345
E3B-3	69,624,330:1	0.01662	0.00001623

[0217]

[0218] ***실시예 4***

[0219] 하기 실시예는 멤브레인 두께 측정(층당)을 용이하게 하기 위해 대략 0.6 내지 2.0 그램/m^2의 면적 밀도를 갖는 ePTFE 멤브레인의 제조를 개시한다.

[0220] PTFE 미세 분말(E.I. DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프로부터 98 mm 정사각형을 절단하였다. 실시예 4에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 7에 제공된다.

[0221] ***제1 통과***

[0222] 팬터그래프 기계를 사용하여, 4개의 정사각형 테이프를 300℃로 설정된 오븐에서 120초(설정점) (샘플 E4B) 또는 240초(설정점) (E4A, E4C 및 E4D)의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 약 7:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 16.6초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0223] ***제2 통과***

[0224] 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 스택(총 16, 32 또는 48개 층-표 7의 세부 사항)을 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E4B) 또는 240초(E4A, E4C 및 E4D)의 목포 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 5%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 120초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0225] ***제3 통과***

[0226] 4개 샘플을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 총 128층(E4A-C) 또는 192층(E4D)을 적층하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 128 또는 192개 층의 스택에 하중을 가하였다. ePTFE 멤브레인을 약 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E4A-C) 또는 180초(E4D)의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 8:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 팬터그래프가 3.5 mm/s의 속도 설정점으로 가속됨에 따라 400% 변형율(λ_{sp} = 양 방향으로 5:1)까지 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었으며 확장(E4A, E4C-D)은 5%/s의 일정한 속도 설정점으로 완료되었다(이러한 특정한 경우 70 mm의 원래 길이 입력을 기준으로 3.5 mm/s). 팬터그래프는 E4A 및 E4C-D의 확장형 동안 대략 221초 동알 열렸다. 실시예(E4B)의 동시 확장은 각 방향으로 8:1의 목표 비로 1%/s의 일정한 가속도 목표

에서 수행되었다. 전체 제3 통과 변환에는 실시예 E4B의 경우 대략 210초가 걸렸다. ePTFE 멤브레인은 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. ePTFE 멤브레인을 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다.

[0227] 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인 E4A-E4D를 칭량하고 측정하였다. ePTFE 멤브레인 E4A를 칭량하여 0.0076 g/m^2/층의 면적 밀도를 계산하였고, 멤브레인의 무게는 0.974 g/m^{2}였다. 128개 층 ePTFE 멤브레인의 평균 총 두께 측정치는 7.76 미크론이었고 이는 층당 대략 60 nm에 해당하였다. 표 7은 치수 안정성을 향상시키기 위해 5분의 목표(즉, "열 처리") 동안 대략 350℃에 노출된 유사한 샘플과 이에 대한 과정의 세부 사항을 포함한다. ePTFE 멤브레인 E4B를 칭량하여 0.0049 g/m^2/층의 면적 밀도를 계산하였고, 멤브레인의 무게는 0.632 g/m^{2}였다. 128개 층 ePTFE 멤브레인의 평균 총 두께 측정치는 4.95 미크론이었고 이는 층당 대략 39 nm에 해당하였다. 표 7은 본원에 기재된 방법을 사용하여 두께를 감소시키기 위해 압축되었던 2개 추가의 유사한 샘플에 대한 과정의 세부 사항을 포함한다. ePTFE 멤브레인 E4C는 ePTFE 멤브레인 E4A의 압축 영역이었다. ePTFE 멤브레인 E4C를 대략 22℃에서 대략 30분 동안 2.07 MPa(300 psi) 하에 실험실 프레스에 넣었다. ePTFE 멤브레인 E4D를 대략 200℃에서 압력 하에 40분 동안 1.73 MPa(250 psi)에서 오토클레이브에 넣었다. ePTFE 멤브레인 E4C를 칭량하여 0.0076 g/m^2/층의 면적 밀도를 계산하였고, 멤브레인의 무게는 0.974 g/m^{2}였다. 128개 층 ePTFE 멤브레인의 평균 총 두께 측정치는 1.50 미크론이었고 이는 층당 대략 11.7 nm에 해당하였다. ePTFE 멤브레인 E4D를 칭량하여 0.016 g/m^2/층의 면적 밀도를 계산하였고, 멤브레인의 무게는 2.038 g/m^{2}였다. 192개 층 ePTFE 멤브레인의 평균 총 두께 측정치는 3.50 미크론이었고 이는 층당 대략 18.2 nm에 해당하였다.

[0228] 표 8은 128 및 192개 층 ePTFE 멤브레인이 벽 두께를 측정하기에 충분히 무겁고 충분히 두꺼웠다는 것을 나타낸다. 비압축된 각 ePTFE 멤브레인의 계산된 층당 두께는 STEM으로부터의 현미경 이미지로부터 대략 20 내지 30 nm로 측정된 전형적인 피브릴의 폭의 대략 2배와 일치한다. 고체 체적 분율과 다공성은 PTFE의 밀도로 2.2 g/cc를 사용하여 계산된다. 압축된 ePTFE 멤브레인은 감소된 다공성과 층당 두께를 나타내었다.

[0229] ***치밀화 방법***

[0230] 방법 1: 실험실 프레스

[0231] ePTFE 멤브레인 E4C를 Caver 실험실 프레스 모델 M(위스콘신주 메노모니 팔스 소재의 Fred S. Carver Inc.)에 넣었다. 실험실 프레스는 대략 30분 동안 대략 300 psi(~2.07 MPa)를 생성하기 위해 상단에 3인치 직경(~0.0762 m) 모루(anvil)를 사용하여 실온(~22℃)에서 작동되었다.

[0232] 방법 2: 실험실 오토클레이브

[0233] ePTFE 멤브레인 E4D를 KAPTON® 폴리이미드 필름(델라웨어주 윌밍턴 소재의 E.I. DuPont de Nemours Inc.)으로부터 어셈블리된 오토클레이브 백에 넣었다. 어셈블리를 대략 70분 동안 250 psi(~1.72 MPa)의 적용된 압력과 200℃의 온도 설정점을 사용하여 Econoclave™ 3피트 × 5피트 실험실 오토클레이브(ASC Process Systems; 캘리포니아주 발렌시아 소재)에 넣었다.

표 7

[0234]

실시예 4에 대한 공정 파라미터

		제 1 통과						제 2 통과						제 3 통과							
샘플	온도 [2] (°C)	N	시간 (초)	λ_{1s0}	λ_{2s0}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	n	시간 (초)	λ_{1s0}	λ_{2s0}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	N	시간 (초)	λ_{1s0}	λ_{2s0}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	열처리 (°C) [2]	열처리 시간 (초)	치밀화 방법
E4A	300	4	240	7	7	36	s	32	240	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r/s	na	na	na
E4B	300	4	120	7	7	36	s	16	120	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r	350	300	na
E4C	300	4	240	7	7	36	s	32	240	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r/s	na	na	방법 1
E4D	300	4	240	7	7	36	s	48	240	7	7	5	s	192	180	8	8	1	r/s	350	300	방법 2

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; "r/s" - 일정한 가속도 단계에 이어 일정한 속도 단계; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

표 8

실시예 4 샘플 데이터

샘플	스택 두께 (μm)	n^1	면적 밀도 $(g/m^2)^2$	면적비	열 처리	층 두께 ^{3} (nm)	벌크 밀도 (g/cm^3)	고체 체적 분율 (SVF)	다공도 (1-SVF)
E4A	7.76	128	0.974	148,501:1	N	60.6	0.1256	0.06	0.94
E4B	4.95	128	0.632	228,861:1	Y	38.7	0.1276	0.06	0.94
E4C	1.50	128	0.974	148,501:1	N	11.7	0.6489	0.29	0.71
E4D	3.50	192	2.038	106,447:1	Y	18.2	0.5823	0.26	0.74

1 - 스택에서 층의 수; 2 - 샘플의 면적 밀도; 3 - 최종 확장 샘플의 개별 층당.

[0235]

[0236] *실시예 5*

[0237] 하기 실시예는 적층된 ePTFE 멤브레인(층상화 및 공동 확장에 의한 최대 192개 층의 스택)의 생성, 및 평균 피브릴 폭, 면적 가중 피브릴 폭(AWFW), 중앙값 피브릴 폭, 비표면적, 기포점, 기류 저항, 및 면적 밀도를 포함하는 다양한 멤브레인 파라미터의 측정을 개시한다.

[0238] 높은 투과율은 특정 압력에서 상대적으로 높은 기류에 의해 나타나거나 달리 언급하면 더 높은 유동에 대해 더 적은 압력이 필요하다. 기류 저항은 구조의 함수이며 대부분의 간단한 모델은 고체 체적 비와 대표적인 피브릴 반경을 주요 인자로서 사용한다. 보다 정교한 모델은 여기서 65 nm로 취해진 표준 조건에서 공기의 평균 유리 경로의 작은 분획이 되도록 피브릴 반경이 감소함에 따라 슬립을 해결한다. 기류가 높은 멤브레인을 생성하는 다른 기여 인자는 피브릴 분포의 균일성, 피브릴 형상 및 배향이다. 각 피브릴이 동일한 거리만큼 분리되어 있으면 피브릴의 균일한 분포가 최대화될 것이며 이때 덜 균일한 분포는 피브릴의 뭉치거나 응집된 집합으로 표시될 것이며 나중에 더 높은 투과성을 나타낸다. 피브릴 형상은 기류 저항도 변경할 수 있다.

[0239] 평균 피브릴 폭을 결정하기 위한 하나의 방법은 대표적 샘플 내 피브릴의 폭을 수동으로 측정하는 것이다. 도 4(ePTFE 멤브레인 E1H)는 피브릴 폭(50개의 피브릴 측정됨)을 수동으로 측정하여 평균 폭 및 중앙값 폭을 계산하는데 사용되었다(도 11). 피브릴 측정은 나노미터(nm) 단위였다. 도 11(ePTFE 멤브레인 E1H)로부터, 피브릴의

폭에 걸친 그레이 스케일 강도 변화로 인해, 더 작은 피브릴이 더 큰 피브릴에 응집되거나 뭉치는 것이 관찰됨에 따라 실제로 투영된 폭이 지나치게 단순화된다는 것이 분명하다. 도 11로부터의 피브릴 측정의 히스토그램은 데이터가 로그정규 분포에 맞춰진 도 12로 제공된다.

[0240] PTFE 미세 분말(E.I. DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프를 98 mm 정사각형으로 절단하였다. 실시예 5에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 9에 제공된다.

[0241] ***제1 통과***

[0242] 팬터그래프 기계를 사용하여, 최대 4개의 정사각형 테이프를 300℃(설정점)로 설정된 오븐에서 120초(E5A-G) 또는 240초(E5H-J) 사이 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 4:1, 7:1 또는 9:1의 목표 비(λ_{sp})로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다(표 9). 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 목표 비를 기준으로 대략 8.3, 16.6 또는 22초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다(표 9). 확장형 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0243] ***제2 통과***

[0244] 샘플을 추가 확장, 즉 제2 통과를 위해 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하였다. 각 샘플의 제2 패스에 대해 적층된 특정 층의 수가 표 9에 제공된다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, ePTFE 층의 스택을 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E5A-G) 또는 240초(E5H-J)의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 6.35:1(E5J), 7:1(E5H-I) 또는 10:1(E5A-G)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 4%/s 내지 9%/s 범위였다(표 9). 팬터그래프는 대략 100초(E5A-BG), 150초(E5H), 120초(E5I) 및 134초(E5J) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다(표 9). ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0245] ***제3 통과***

[0246] 샘플을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 필요한 경우 적층하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정한 오븐에서 120초(E5A-G), 180초(E5I) 또는 240초(E5H 및 E5J)의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1(E5H 및 E5J), 8:1(E5I) 또는 10:1(E5A-G)(표 9)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 이축 확장은 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었다(E5A-E5H 및 E5J). 실시예 E5I의 경우, 이축 확장은 팬터그래프가 3.5 mm/s의 속도 설정점으로 가속됨에 따라 400% 변형율 목표(λ_{sp} = 양 방향으로 5:1)까지 1%/s의 일정한 가속도 설정점에서 수행되었으며 확장은 목표 비, λ_{sp} = 양 방향으로 8:1에 대해 5%/s(이러한 특정 경우 70 mm의 원래 길이 입력을 기준으로 3.5 mm/s) ("r/s" 속도 모드)의 일정한 속도 설정점에서 완료되었다. 팬터그래프는 대략 221초(E5I), 230초(E5A-G) 및 195초(E5H 및 E5J) 동안 열렸다. 선택된 샘플(E5E-G 및 E5I)은 팬터그래프에 고정된 상태로 350℃의 설정점에서 오븐에서 300초의 목표 동안 열적으로 컨디셔닝하였다(열 처리하였다). ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0247] 제3 통과로부터 냉각된 확장형 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프로부터 수확하여 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 놓았다. 평균 피브릴 폭, 면적 가중 피브릴 폭(AWFW), 중앙값 피브릴 폭, 비표면적, 기포점, 기류 저항, 및 면적 밀도를 표 10에 제시한다.

표 9

실시예 5에 대한 공정 파라미터

			제 1 통과						제 2 통과						제 3 통과							
	샘플	온도[2] (°C)	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	n^3	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	열 처리[2] (°C)	열처리 시간 (초)
	E5A (도 13)	300	1	120	4	4	36	s	1	120	10	10	9	s	1	120	10	10	1	r	na	na
	E5B (도 14)	300	2	120	4	4	36	s	4	120	10	10	9	s	4	120	10	10	1	r	na	na
	E5C (도 15)	300	2	120	4	4	36	s	8	120	10	10	9	s	8	120	10	10	1	r	na	na
	E5D (도 16)	300	2	120	4	4	36	s	16	120	10	10	9	s	16	120	10	10	1	r	na	na
	E5E (도 17)	300	2	120	4	4	36	s	4	120	10	10	9	s	4	120	10	10	1	r	350	300
	E5F (도 18)	300	2	120	4	4	36	s	8	120	10	10	9	s	8	120	10	10	1	r	350	300
	E5G (도 19)	300	2	120	4	4	36	s	16	120	10	10	9	s	16	120	10	10	1	r	350	300
	E5H (도. 20 & 22)	300	4	240	9	9	36	s	32	240	7	7	4	s	128	240	7	7	1	r	na	na
	E5I (도. 21 & 23)	300	4	240	7	7	36	s	48	240	7	7	5	s	192	180	8	8	1	r/s	350	300
	E5J	300	4	240	9	9	36	s	32	240	6.35	6.35	4	s	128	240	7	7	1	r	na	na

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; "r/s" - 일정한 가속도 단계에 이어 일정한 속도 단계; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0248]

표 10

피브릴 폭, 면적 가중 피브릴 폭, 비표면적 및 기포점

	샘플										
	E1H (도 11 & 12)	E5A	E5B	E5C	E5D	E5E	E5F	E5G	E5H	E5I
피브릴 폭 평균 (nm)	18.7	16.3	19.3	19.9	19.2	25.8	22.7	27.1	37.4	31.9
표준 편차	10.4	7.7	10.2	9.9	7.2	14.3	13.9	14.9	14.1	10.5
최소(nm)	4.9	2.9	7.2	5.2	6.4	8.1	2.5	7.2	18.1	10.3
최대(nm)	47.0	34.1	73.0	59.5	44.7	79.2	67.8	87.7	67.5	64.2
면적 가중 피브릴 폭 (AWFW) (nm)	24.4	19.9	24.7	24.8	21.9	33.7	31.2	35.3	42.7	35.4
Ln 평균 (mu)	2.78	2.66	2.87	2.89	2.89	3.12	2.91	3.17	3.55	3.41
ln 시그마	0.53	0.55	0.42	0.43	0.36	0.49	0.71	0.51	0.37	0.33
mu (nm)	16.19	14.29	17.6	17.99	17.98	22.7	18.27	23.82	34.93	30.26
중앙값 (nm)	16.17	14.60	17.7	16.23	17.83	22.3	18.70	24.63	34.96	30.63
비표면적 (m^2/g) (AWFW)	71	87	70	70	79	52	56	49	41	49
비표면적 (m^2/g) (중앙값)	108	119	98	107	98	78	93	71	50	57
면적당 질량 (g/m^2)		0.0038	0.0158	0.0363	0.0460	0.0103	0.0231	0.0332	0.771	2.132
공기 저항 (Pa s/m)	na	125	317	1225	1933	202	276	432	22026	28695
dP (Pa)	na	5	20	125	125	22	45	75	125	125
PMI 파라미터 기포유동 (mL/분)	na	na	10	10	10	10	10	10	na	127
기포점 [BPP] psi (MPa)	na	na	4.2 (0.029)	8.2 (0.057)	40.6 (0.280)	na	2.2 (0.015)	14.9 (0.103)	na	80.1 (0.552)
mg/m^2/층		3.8	4.0	4.5	2.9	2.6	2.9	2.1	6.0	11.1
층 수(n)	1	1	4	8	16	4	8	16	128	192
열처리 사용 (예/아니오)	n	n	n	n	n	y	y	y	n	y

기포점 [BPP] psi(MPa) E5J = 129 psi (0.889)

[0249]

[0250] *실시예 6*

[0251] 하기 실시예는 ePTFE 멤브레인의 제조, 및 품질 인자, 기류 저항, 면적 밀도, 입자 포획 효율 및 침투를 포함하는 다양한 멤브레인 파라미터의 측정을 개시한다. 공기 여과 성능은 시험 방법 섹션에 기재된 바와 같이 측정되었다.

[0252] PTFE 미세 분말(E.I DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프를 98 mm 정사각형으로 절단하였다. 실시예 6에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 11에 제공된다.

[0253] *제1 통과*

[0254] 팬터그래프 기계를 사용하여, 단일(E6A-C) 층 또는 최대 4개(E6D) 정사각형 테이프를 층상화하고 300℃(설정

점)로 설정된 오븐에서 120초(E6A-C) 또는 240초(E6D) 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 4:1, 7:1, 또는 9:1(표 11)의 선택된 목표 비(λ_{sp})로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 목표 비를 기준으로 대략 8.3, 16.6, 또는 22초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다(표 11). ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0255] ***제2 통과***

[0256] 샘플을 추가 확장, 즉 제2 통과를 위해 냉각된 멤브레인으로부터 수확하였다. 각 샘플의 제2 통과에 대해 하중을 가한 ePTFE 멤브레인의 특정 수는 표 11에 제공된다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, ePTFE 멤브레인의 스택을 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E6A-C) 또는 240초(E6D)의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1 또는 10:1의 선택된 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 5%/s, 9%/s 또는 4%/s였다(표 11). 팬터그래프는 대략 120초(E6A-B), 100초(E6C) 및 150초(E6D) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0257] ***제3 통과***

[0258] 샘플을 냉각된 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 필요한 경우 층상화하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 오븐에서 120초(E6A-C) 또는 240초(E6D)의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 8:1(E6A-B), 10:1(E6C) 또는 7:1(E6D)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 변형률 목표는 1%/s였다. 팬터그래프는 대략 208초(E6A-B), 230초(E6C) 또는 195초(E6D) 동안 일정한 가속도 목표에서 열렸다. 2개 샘플인 E6B 및 E6D를 대략 350℃로 5분 동안 열에 노출시켰다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0259] ePTFE 멤브레인의 샘플은 추가 시험을 위해 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확되었다. 시험 방법 섹션에 기재된 바와 같이 기류 저항 및 여과 효율에 대해 샘플을 시험하였다. 공기 여과 결과는 표 12에 제공된다. 샘플 E6A, E6B, E6C, E6D, 및 E6E(비교예 1)에 대한 입자 직경 대 품질 인자(Q_f)의 플롯은 도 24에 제공된다. 도 24는 비교예 E6E에 비해 샘플 E6A 내지 E6D에 대한 품질 인자의 개선을 나타낸다.

[0260] ePTFE 샘플을 테이프로부터 절단하고 Mettler Toledo AT 20에서 칭량하였다. 피브릴 폭은 샘플 E6A 및 E6B에 대해 측정되었고 도 25 및 도 26에 나타낸다. 도 27 및 28은 각각 더 낮은 배율에서 샘플 E6A 및 E6B를 나타낸다. 피브릴 폭 측정 결과는 표 13에 제공된다.

[0261] ***비교예 1***

[0262] ePTFE 멤브레인은 Gore의 미국 특허 번호 3,953,566에 기재된 일반적인 교시에 따라 제조되었다. ePTFE 멤브레인(샘플 E6E)은 5.33 cm/s의 면 속도로 시험된 0.1 미크론 DOP 챌린지 입자에 대해 5.6 g/m^{2}의 면적당 질량, 6.68 mm H_2O의 기류 저항, 및 98.344%의 입자 포획 효율을 가졌다(표 12).

표 11

실시예 6 에 대한 공정 파라미터

샘플 (도)		온도 (°C)[2]	제 1 통과							제 2 통과							제 3 통과							
			n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]		n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]		n^3	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	열처리
E6A (도. 24& 26)		300	1	120	7	7	36	s		4	120	7	7	5	s		4	120	8	8	1	r	n
E6B (도. 25 & 27)		300	1	120	7	7	36	s		4	120	7	7	5	s		4	120	8	8	1	r	y
E6C		300	1	120	4	4	36	s		1	120	10	10	9	s		3	120	10	10	1	r	n
E6D		300	4	240	9	9	36	s		16	240	7	7	4	s		16	240	7	7	1	r	y

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0263]

표 12

공기 여과 데이터

	샘플				
	E6A	E6B	E6C	E6D	E6E (비교예 1)
면적당 질량 (g/m²)	0.0320	0.0290	0.0330	0.0925	5.6000
공기 저항 (Pa s/m)	955	280	804	1273	1248
MPA/층 (mg/m²/n)	8.00	7.25	11.00	5.78	5600
층 수(n)	4	4	3	16	1
열 처리	n	y	n	y	na
압력 강하 (mm H_2O)	5.198	1.522	4.363	7.204	6.784
침투율 % (0.1 μm)	0.056	24.877	0.150	0.552	1.656
E (%)	99.944	75.123	99.850	99.448	98.344
0.1 μm 로 5.33 cm/s 에서 QF (kPa^{-1})	147	93	152	74	62

[0264]

표 13

피브릴 성질

	샘플	
	E6A	E6B
평균 (nm)	18.3	35.2
표준 편차	8.2	21.3
최소 (nm)	3.5	7.7
최대 (nm)	40.8	101.0
면적 가중 피브릴 폭 (nm)	22.0	48.1
Ln 평균 (mu)	2.80	3.39
ln 시그마	0.49	0.59
mu nm	16.46	29.68
중앙값 (nm)	17.47	29.67
비표면적 (m²/g) (AWFW)	79	36
비표면적 (m²/g) (중앙값)	100	59

[0265]

[0266] *실시예 7*

[0267] 하기 실시예는 광학 투과율 측정을 위해 후속적으로 사용되는 ePTFE 멤브레인의 제조를 개시한다.

[0268] PTFE 미세 분말(E.I DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프를 98 mm 정사각형으로 절단하였다. 실시예 7에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 14에 제공된다.

[0269] *제1 통과*

[0270] 팬터그래프 기계를 사용하여, 1개 또는 4개의 정사각형 테이프를 300℃(설정점)로 설정된 오븐에서 240초(E7A) 또는 120초(E7B) 동안 가열한 다음, 다양한 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다(표 13). 평균

엔지니어링 변형률 목표는 샘플 E7A 및 E7B에 대해 결정되었다(표 13). 팬터그래프는 대략 16.6초(E7A) 또는 8.4초(E7B) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0271] ***제2 통과***

[0272] 샘플을 추가 확장, 즉 제2 통과를 위해 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 단일 층(E7B) 또는 16층의 스택(E7A)을 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E7B) 또는 240초(E7A)의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1(E7A) 또는 10:1(E7B)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 5%/s(E7A) 또는 9%/s(E7B)로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 120초(E7A) 또는 100초(E7B) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0273] ***제3 통과***

[0274] 샘플을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 필요에 따라 적층하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 3층 (E7B) 및 48층(E7A) 샘플을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1(E7B) 또는 8:1(E7A)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다(표 14). 평균 변형률 목표는 1%/s로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 208초(E7A) 또는 195초(E7B) 동안 일정한 가속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0275] ePTFE 멤브레인을 추가 시험을 위해 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다. 시험 방법 섹션에 기재된 바와 같이 기류 저항에 대해 샘플을 시험하였다. ePTFE 멤브레인을 테이프로부터 절단하고 Mettler Toledo AT 20에서 칭량하였다. 선택된 샘플은 또한 시험 방법 섹션에 기재된 바와 같이 광학 투과율에 대해 시험되었다. 광학 투과율 시험의 결과는 표 15 및 도 29에 제공된다. 도 29는 3층 샘플(E7B; 검은색 라인) 및 48층 샘플(E7A; 회색 라인) 둘 모두에 대한 파장 대 투과율 %의 플롯이다.

표 14

실시예 7에 대한 공정 파라미터

			제 1 통과						제 2 통과						제 3 통과				
샘플 (도)	온도 [2] (°C)	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 1 (%/초)	속도 입력 2 (%/초)	속도 모드 [1]	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]	n^3	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]
E7A (도 29 – 회색 라인)	300	4	240	7	7	36	36	s	1 6	240	7	7	5	s	48	120	8	8	1	r
E7B (도 29 – 검정색 라인)	300	1	120	3.38	4.79	28.5	44.8	s	1	120	10	10	9	s	3	120	7	7	1	r

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0276]

표 15

실시예 7 에 대한 광학 측정

	샘플	
	E7A	E7B
MPA (g/m²)	0.4388	0.0237
공기 저항 (Pa s/m)	10606	726
mg/m²/층	9.1	7.9
층 (n)	48	3
열 처리	n	n
총 시감 % 투과율 (380-780 nm)	98.0	99.9
UVA % 투과율 (315-400 nm)	92.7	99.8
UVB % 투과율 (280-315 nm)	88.5	99.6

[0277]

[0278] *실시예 8*

[0279] 이 실시예는 적어도 94%의 예외적으로 높은 결정화도 지수를 나타내는 극도로 가늘고 유사한 피브릴로 이루어진 비교적 균형잡힌 ePTFE 멤브레인에 대한 중량 비에 대한 향상된 강도를 강조한다. 벌크 기계적 특성화를 위한 충분한 질량을 생성하고 구조 특성화를 위한 싱크로트론에서 시간을 감소시키기 위해 적층 및 공동 확장이 사용되었다. 무정형 함량 및 상대 강도 균형은 x선 회절(XRD)을 사용하여 결정되었다.

[0280] PTFE 미세 분말(DuPont)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg) 당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프를 98 mm 정사각형으로 절단하였다. 이 실시예에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 16에 제공된다.

[0281] *제1 통과*

[0282] 팬터그래프 기계를 사용하여, 최대 4개의 정사각형 테이프를 300℃(샘플 E8A 및 E8B) 또는 322℃(샘플 E8C 및 E8D)로 설정된 오븐에서 240초 동안 가열한 다음, 각 방향으로 7:1(E8C-D) 또는 9:1(E8A-B)(표 16)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/s로 설정하였다. 팬터그래프는 대략 16.6초(E8C-D) 및 22.2초(E8A-B) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0283] *제2 통과*

[0284] 샘플을 추가 확장, 즉 제2 통과를 위해 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하였다. 표 16은 각 조건의 제2 통과에 대해 하중을 가한 특정 층의 수를 나열한다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 16층(E8B) 또는 32층(E8A 및 E8C-D)을 갖는 샘플을 300℃(E8A-B) 또는 322℃(E8C-D)로 설정된 오븐에서 240초 동안 가열한 다음, 설정점 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1의 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 4%/(E8A-B) 또는 5%/s(E8C-D)였다(표 16). 팬터그래프는 대략 150초(E8A-B) 또는 120초(E8C-D) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0285] *제3 통과*

[0286] 샘플을 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 필요한 경우 적층하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, ePTFE 멤브레인(64층(E8B) 또는 128층(E8A 및 E8C-D) 사용)을 300℃(E8A-B) 또는 322

℃(E8C-D)로 설정된 오븐에서 각각 120초(E8C-D) 또는 240초(E8A-B) 동안 다시 가열한 다음, 설정점 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1(E8A-B) 또는 8:1(E8C-D)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다(표 16). 평균 변형률 목표는 1%/s였다. 팬터그래프는 대략 195초(E8A-B) 또는 208초(E8C-D) 동안 일정한 가속에서 열렸다. 샘플 E8B 및 E8D는 팬터그래프에 고정된 상태로 350℃의 설정점에서 오븐에서 300초의 목표 동안 열적으로 컨디셔닝하였다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0287] ePTFE 멤브레인은 추가 시험을 위해 기계로부터 (152.4 mm × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다. 표 17에 포함된 인장 시험 결과는 중량 메트릭에 대한 고유 강도가 당업계에서 이전에 보고된 값을 초과함을 보여준다(비교예 - 표 18 참조). 샘플 E8C 및 E8D는 x선 회절(XRD) (도 30, 샘플 E8C(열 처리되지 않음) 및 도 31, 샘플 E8D(열 처리됨))에 의해 추가로 특성화되었으며, 결과는 MD-TD 평면에서의 등방성 배향과 일치한다. 이러한 결과는 균형 잡힌 강도 결과와 일치한다. 도 32는 열 처리된 샘플(샘플 E8D; 상부 트레이스)과 열 처리되지 않은 샘플(샘플 E8C; 하부 트레이스) 둘 모두에 대한 10 내지 45 nm^{-1} 범위에 걸쳐 q(nm^{-1}) 대 강도의 플롯이다. 도 32는 샘플 E8D(열 처리됨, 상부 트레이스) 및 E8C(열 처리되지 않음, 하단 트레이스)에 대한 10 내지 20 nm^{-1} 범위에 걸쳐 q(nm^{-1}) 대 강도(10 내지 20 nm^{-1})의 플롯이다. 도 32 및 33은 ePTFE 멤브레인이 매우 높은 결정화도 지수를 갖는다는 것을 입증한다. 또한, q=12.8 nm^{-1}(도 33)를 중심으로 하는 피크의 좁음은 이러한 ePTFE 멤브레인의 결정질 패킹이 결함이 거의 없음을 시사한다. 실시예 E8C는 99%의 결정화도 지수를 가졌다. 실시예 E8D는 99.2%의 결정화도 지수를 가졌다.

표 16

실시예 8에 대한 공정 파라미터

			제 1 통과						제 2 통과						제 3 통과						
샘플	온도 (°C)[2]	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	n^3	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]	열처리 (y/n)
E8A	300	4	240	9	9	36	s	32	240	7	7	4	s	128	240	7	7	1	r	n
E8B	300	4	240	9	9	36	s	16	240	7	7	4	s	64	240	7	7	1	r	y
E8C (도 30)	322	4	240	7	7	36	s	32	240	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r	n
E8D (도 31)	322	4	240	7	7	36	s	32	240	7	7	5	s	128	120	8	8	1	r	y

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0288]

표 17

실시예 8 ePTFE 멤브레인의 성질

샘플	배향	MTS Psi (MPa)	MD x TD (MPa^2)	면적비	면적 밀도 (g/m^2)	두께 (μm)	벌크 밀도 (g/cm^3)	고체 체적 분율 (SVF)	다공도 (1-SVF)	층 (n)	강인성 (gf/d)
E8A	MD	92761 (640)	449238	153893:1	0.929	9.67	0.096	0.044	0.96	128	3.23
	TD	101876 (702)									3.55
E8B	MD	91382 (630)	469092	140647:1	0.518	3.76	0.138	0.063	0.94	64	3.19
	TD	107985 (745)									3.76

[0289]

[0290] *비교예 2 내지 4*

[0291] 당업계의 ePTFE 비교예 2 내지 4의 매트릭스 인장 강도를 표 18에 제시한다.

표 18

강도 대 중량 메트릭 – 비교예 2 내지 4

비교예	MD MTS (MPa)	TD MTS (MPa)	MD x TD (MPa^2)	공급원
2	414	460	190,440	Bacino 등의 미국 특허 번호 7,306,729 의 실시예 4
3	586	552	323,472	Knisley 등의 미국 특허 공개 번호 2013/0231733 의 실시예 2
4	705	385	271,425	Bruchman 등의 미국 특허 공개 번호 2014/0172083 의 실시예 1

[0292]

[0293] ***실시예 9***

[0294] 하기 실시예는 피브릴 방향으로 높은 고유 강도를 갖는 낮은 질량의 일축 배향된 ePTFE 멤브레인의 제조 및 분석을 설명한다.

[0295] PTFE 미세 분말(E.I DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 한 세트의 98 mm 정사각형을 건조 테이프로부터 절단하였다. 실시예 9에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 19에 제공된다.

[0296] ***제1 통과***

[0297] 팬터그래프 기계를 사용하여, 각각 4층의 테이프를 갖는 2개의 상이한 샘플을 300℃(설정점)로 설정된 오븐에서 240초 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 약 10:1의 목표 비로 종 방향(기계 방향)과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 25초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0298] ***제2 통과***

[0299] 4개 조각(각각 4개 층)을 추가 확장, 즉 제2 통과를 위해 냉각된 멤브레인으로부터 수확하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 16개 층의 스택을 포함하는 샘플을 300℃로 설정된 오븐에서 240초의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 10:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 3.6%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 250초 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0300] ***제3 통과***

[0301] 4개 샘플(각각 16개 층)을 냉각된 ePTFE 멤브레인으로부터 수확하고 16개 층의 2개 스택(총 32개 층)을 추가 확장, 즉 제3 통과 위해 하중을 가하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향(각 실시예에 대한 구체적인 세부사항은 표 19에 포함되어 있음)으로 3:1(실시예 E9A) 또는 5:1(실시예 E9B)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 변형률 목표는 1%/초로 설정되었다. 팬터그래프는 대략 110초(E9A) 또는 161초(E9B) 동안 일정한 가속에서 열렸다. ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0302] ***임의의 제4 통과***

[0303] 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 샘플 E9B의 경우, 32개 층 샘플을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표로 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 3:1의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 동시 확장은 1%/s의 일정한 가속도 설정점 목표에서 수행되었다. 팬터그래프는 대략 110초(E9B) 동안 일정한 가속에서 열렸다.

[0304] *제2 통과로부터 마지막 통과*

[0305] 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, ePTFE 멤브레인은 기계 방향으로 고정된 상태로 유지하면서 횡 방향으로 제약이 없다. ePTFE 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초의 목표 동안 가열한 다음, 6:1(기계 방향으로)의 목표 비로 종 방향으로만 연신시키고 횡 방향의 ePTFE 멤브레인은 자유롭게 목 아래로(즉, 좁게) 허용하였다. 팬터그래프는 대략 170초(E9A-B) 동안 일정한 가속도 설정점으로 열렸다. 확장은 1%/s의 일정한 가속도 설정점으로 수행되었다.

[0306] *마지막 통과*

[0307] 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 32개 층 샘플을 350℃로 설정된 오븐에서 300초의 목표 동안 가열한 다음, 약 350℃의 온도를 유지하면서 기계(종) 방향에서만 1.5:1(샘플 E9A) 또는 1.67:1(샘플 E9B)의 목표 비로 연신시켰다. 확장은 1%/s의 일정한 가속도 설정점으로 수행되었다. 팬터그래프는 대략 40초(E9A) 또는 51초(E9B) 동안 일정한 가속도 설정점으로 열렸다.

[0308] 멤브레인을 기계로부터 공지된 치수(152.4 mm × 152.4 mm)의 접착제 지지 프레임 상에 수확하였다. 프레임을 절단 가이드로서 사용하여, ePTFE 멤브레인을 칭량하여 선형 밀도(벌크 데니어)를 계산하고 상기 제시된 시험 방법 섹션으로부터의 매트릭스 인장 시험을 사용하여 기계적 데이터를 수집하였다. 샘플 E9A는 또한 주변 온도(즉, 약 20℃)에서 100 GPa의 매트릭스 모듈러스를 나타내는 동적 기계적 분석(DMA)을 사용하여 특성화되었다(도 33). 샘플 E9A는 매우 높은 정도의 결정 배향과 일치하는 XRD(도 34)를 추가로 특징으로 하며, 여기서 <P2> 배향 함수는 0.989이며, 여기서 1.0은 완벽한 평행 정렬과 일치할 것이다(도 35). 결정화도 지수는 94.6%로 결정되었다. 샘플 E9A의 SEM은 도 36으로 제공된다.

표 19

실시예 9 멤브레인에 대한 공정 파라미터

샘플 (도)	통과	온도[2] (°C)	n	시간(초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드[1]
E9A (도 34-37)	1	300	4	240	10	10	36	s
	2	300	16	240	10	10	3.6	s
	3	300	32	120	3	3	1	r
	마지막 통과로부터 두 번째	300	32	120	6	na	1	r
	마지막	350	32[3]	300	1.5	na	1	r
E9B	1	300	4	240	10	10	36	s
	2	300	16	240	10	10	3.6	s
	3	300	32	120	5	5	1	r
	4	300	32	120	3	3	1	r
	마지막 통과로부터 두 번째	300	32	120	6	na	1	r
	마지막	350	32[3]	300	1.67	na	1	r

[0309] 1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

표 20

일축 배향된 멤브레인의 성질

샘플	배향	매트릭스 인장 강도 Psi (MPa)	강인성 (gf/d)	벌크 데니어 (g/9000 m)	면적 밀도 (g/m^2)	두께 (μm)	벌크 밀도 (g/cm^3)	고체 체적 분율 (SVF)	다공도 (1-SVF)	층 (n)
E9A	일축	167,474 (1155)	5.9	160	6	3.81	1.58	0.716	0.284	32
E9B	일축	202,649 (1397)	7.2	431	16	8.61	1.86	0.845	0.155	32

[0310]

[0311] *실시예 10*

[0312] 하기 실시예는 높은 고유 강도를 갖는 매우 낮은 질량의 다층 ePTFE 멤브레인의 제조 및 나노입자 보유율의 측정을 개시한다. 나노입자 보유율은 멤브레인 샘플의 투과율과 비드 보유율을 측정하는 방법 섹션에 개시된 비드 시험을 사용하여 시험된다.

[0313] PTFE 미세 분말(E.I DuPont de Nemours)을 미세 분말(0.156 g 윤활제/총 g) (윤활제 그램/총 혼합물 질량) 파운드(~0.454 kg)당 110 mL의 목표 비로 ISOPAR™ K 이소파라핀계 탄화수소 윤활제와 블렌딩하였다. 윤활된 분말을 실린더로 압축하고 49℃에서 램 압출하여 테이프를 제공하였다. 테이프는 폭이 16.2 cm이고 두께가 0.762 mm였다. 대략 200℃로 가열하여 ISOPAR™ K를 제거하였다. 건조 테이프를 98 mm 정사각형으로 절단하였다. 실시예 10에서 사용된 공정 파라미터의 요약이 표 21에 제공된다.

[0314] *제1 통과*

[0315] 팬터그래프 기계를 사용하여, 4개의 정사각형 테이프를 층상화하고 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E10A-C)의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 각 방향으로 7:1(E10A 및 E10C) 또는 E10B의 경우 2:1의 선택된 목표 비(λ_{sp})로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 36%/초로 설정하였다. 팬터그래프는 목표 비를 기준으로 대략 16.6초(E10A 및 E10C) 또는 약 2.8초(E10B) 동안 일정한 속도 목표에서 열렸다(표 21). 확장된 ePTFE 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다. 제1 통과는 64층(E10A), 16층(E10B) 또는 32층(E10C)을 제2 통과에 사용할 수 있을 때까지 반복된다.

[0316] *제2 통과*

[0317] 특정 층의 수, 64층(E10A), 16층(E10B) 또는 32층(E10C)은 표 21에 제공된 바와 같이 각 조건의 제2 통과에 대해 하중을 가하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 층의 스택을 300℃로 설정된 오븐에서 240초(E10A 및 B) 또는 120초(E10C)의 목표 동안 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 7:1(E10A) 또는 10:1(E10B) 또는 6:1(E10C)의 선택된 목표로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 엔지니어링 변형률 목표는 5%/s(E10A 및 E10C) 또는 18%/s(E10B)였다(표 21). 팬터그래프는 대략 120초(E10A), 50초(E10B) 및 100초(E10C) 동안 일정한 목표 속도에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0318] *제3 통과*

[0319] 샘플을 냉각된 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제3 통과를 위해 필요한 경우 층상화하였다. 특정 층의 수, 256층(E10A), 120층(E10B) 또는 128층(E10C)은 표 21에 제공된 각 조건의 제2 통과에 대해 하중을 가하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E10A-C)의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 8(E10A), 10(E10B) 또는 6:1(E10C)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 평균 일정한 가속 변형율 설정점은 1%/s였다. 팬터그래프는 대략 221초(E10A), 261초(E10B) 또는 179초(E10C) 동안 일정한 가속도 목표에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0320] 샘플은 추가 시험(E10A 및 E10B) 또는 추가 확장(E10C)을 위해 기계로부터 (152.4 × 152.4 mm) 접착제 지지 프레임 상으로 수확되었다.

[0321] *제4 통과*

[0322] 샘플을 냉각된 멤브레인으로부터 수확하고 추가 확장, 즉 제4 통과를 위해 필요한 경우 층상화하였다. 특정 층의 수, 2056층(E10C)은 표 21에 제공된 각 조건의 제4 통과에 대해 하중을 가하였다. 동일한 팬터그래프 기계를 사용하여, 멤브레인을 300℃로 설정된 오븐에서 120초(E10C)의 목표 동안 다시 가열한 다음, 약 300℃의 온도를 유지하면서 종 방향과 횡 방향으로 둘 모두 4.75:1(E10C)의 목표 비로 종 방향과 횡 방향으로 동시에 확장시켰다. 일정한 가속 변형률 설정점은 1%/s였다. 팬터그래프는 대략 156초(E10C) 동안 일정한 가속도 목표에서 열렸다. 확장형 멤브레인을 팬터그래프의 고정 하에 실온(~22℃)으로 냉각되도록 하였다.

[0323] *치밀화*

[0324] 샘플(E10A-C)은 이소프로필 알코올(IPA)을 고정된 멤브레인에 부드럽게 붓고 IPA가 증발되도록 함으로써 MD 및 TD 평면에 고정된 상태로 치밀화되었다.

[0325] 각 멤브레인 샘플(샘플 E10A, E10B, 및 E10C)은 시험 방법 섹션에서 상기 제시된 투과율 및 비드 시험을 사용한 보유율의 결정에 따라 평균 여액 투과율(상기 식 (9) 참조) 및 비드 보유율(상기 식 (10) 참조)에 대해 평가되었다. 결과는 표 22 및 도 38에 제공된다.

[0326] *비교예 5 내지 7*

[0327] 3개의 비교 액체 여과 샘플을 다음과 같이 제조하였다.

[0328] *비교예 5*

[0329] Baillie의 미국 특허 번호 6,541,589의 교시에 따라 제조된 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체의 미세 분말을 0.184 lb/lb의 이소파라핀계 탄화수소 윤활제(ISOPAR™ K, 텍사스주 휴스턴 소재의 Exxon)와 합하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 블렌딩하고, 원통형 펠릿으로 압축하고, 49℃의 온도에서 적어도 8시간 동안 열적으로 컨디셔

닝하였다. 이어서, 원통형 펠릿을 72:1의 축소 비로 직사각형 오리피스 다이를 통해 압출하여 테이프를 형성하였다. 이어서, 테이프를 3:1의 캘린더링 비로 롤 사이에서 캘린더링하였다. 이어서, 캘린더링된 테이프를 3.6:1의 비로 횡 방향으로 연신시키고 200℃의 온도에서 건조시켰다.

[0330] 이어서, 건조된 테이프를 330℃에서 7:1의 확장형 비로 기계 방향으로 확장시켰다. 생성된 물질을 후속적으로 약 310℃의 온도에서 12:1의 확장형 비로 횡 방향으로 확장시켰다.

[0331] 이러한 이축 확장형 멤브레인은 1 m/분의 속도로 10 N/mm의 압축력으로 (25℃에서) 롤러 사이에 압축시켰다.

[0332] *비교예 6 - 샘플 E10D2*

[0333] Baillie의 미국 특허 번호 6,541,589의 교시에 따라 제조된 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체의 미세 분말을 0.151 lb/lb의 윤활제(ISOPAR™ K, 텍사스주 휴스턴 소재의 Exxon)와 합하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 블렌딩하고, 원통형 펠릿으로 압축하고, 49℃의 온도에서 적어도 8시간 동안 열적으로 컨디셔닝하였다. 이어서, 원통형 펠릿을 72:1의 축소 비로 직사각형 오리피스 다이를 통해 압출하여 테이프를 형성하였다. 이어서, 테이프를 3:1의 캘린더링 비로 롤 사이에서 캘린더링하였다. 캘린더링된 테이프를 3.6:1의 비로 횡 방향으로 연신시키고 200℃의 온도에서 건조시켰다. 이어서, 건조된 테이프를 330℃에서 5:1의 확장형 비로 기계 방향으로 확장시켰다. 생성된 물질을 후속적으로 약 310℃의 온도에서 10.8:1의 확장형 비로 횡 방향으로 확장시켰다. 이어서, 멤브레인은 대략 380℃의 온도에서 25초의 목표 동안 열 처리하였다. 이러한 이축 확장형 멤브레인은 1 m/분의 속도로 20 N/mm의 압축력으로 (25℃에서) 롤러 사이에서 압축시켰다.

[0334] *비교예 7 - 샘플 E10D3*

[0335] Baillie의 미국 특허 번호 6,541,589의 교시에 따라 제조된 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체의 미세 분말을 0.145 lb/lb의 윤활제(ISOPAR™ K, 텍사스주 휴스턴 소재의 Exxon)와 합하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 블렌딩하고, 원통형 펠릿으로 압축하고, 49℃의 온도에서 적어도 8시간 동안 열적으로 컨디셔닝하였다. 이어서, 원통형 펠릿을 72:1의 축소 비로 직사각형 오리피스 다이를 통해 압출하여 테이프를 형성하였다. 이어서, 테이프를 3:1의 캘린더링 비로 롤 사이에서 캘린더링하였다. 이어서, 캘린더링된 테이프를 3.6:1의 비로 횡 방향으로 연신시키고 230℃의 온도에서 건조시켰다. 이어서, 건조된 테이프를 325℃에서 5:1의 확장형 비로 기계 방향으로 확장시켰다. 생성된 물질을 후속적으로 약 300℃의 온도에서 12.3:1의 확장형 비로 횡 방향으로 확장시켰다. 이러한 이축 확장형 멤브레인은 5 m/분의 속도로 80 N/mm의 압축력으로 (90℃에서) 롤러 사이에서 압축시켰다.

[0336] 각 비교예 멤브레인 샘플(샘플 E10D1, E10D2, 및 E10D3)은 상기 기재된 시험 절차를 사용하여 평균 여액 투과율(상기 식 (9) 참조) 및 비드 보유율(상기 식 (10) 참조)에 대해 평가되었다. 결과는 표 22 및 도 38에 제공된다.

표 21

실시예 10 – 샘플 E10A 내지 E10C 에 대한 공정 파라미터

샘플	통과	온도 [2] ℃	n	시간 (초)	λ_{1sp}	λ_{2sp}	속도 입력 (%/초)	속도 모드 [1]
E10A	1	300	4	120	7	7	36	s
	2	300	64	240	7	7	5	s
	3	300	256[3]	120	8	8	1	r/s
E10B	1	300	4	120	2	2	36	s
	2	300	16	240	10	10	18	s
	3	300	120[3]	120	10	10	1	r/s
E10C	1	300	4	120	7	7	36	s
	2	300	32	120	6	6	5	s
	3	300	128	120	6	6	1	r
	4	300	2048[3]	120	4.75	4.75	1	r

1 - "s" = 일정한 속도; "r" = 일정한 가속도 설정점; "r/s" - 일정한 가속도 단계에 이어 일정한 속도 단계의 조합; 2 - 설정점; 3 - 최종 통과시 최종 층의 수.

[0337]

표 22

실시예 10 에 대한 나노입자 보유율 및 여액 투과율

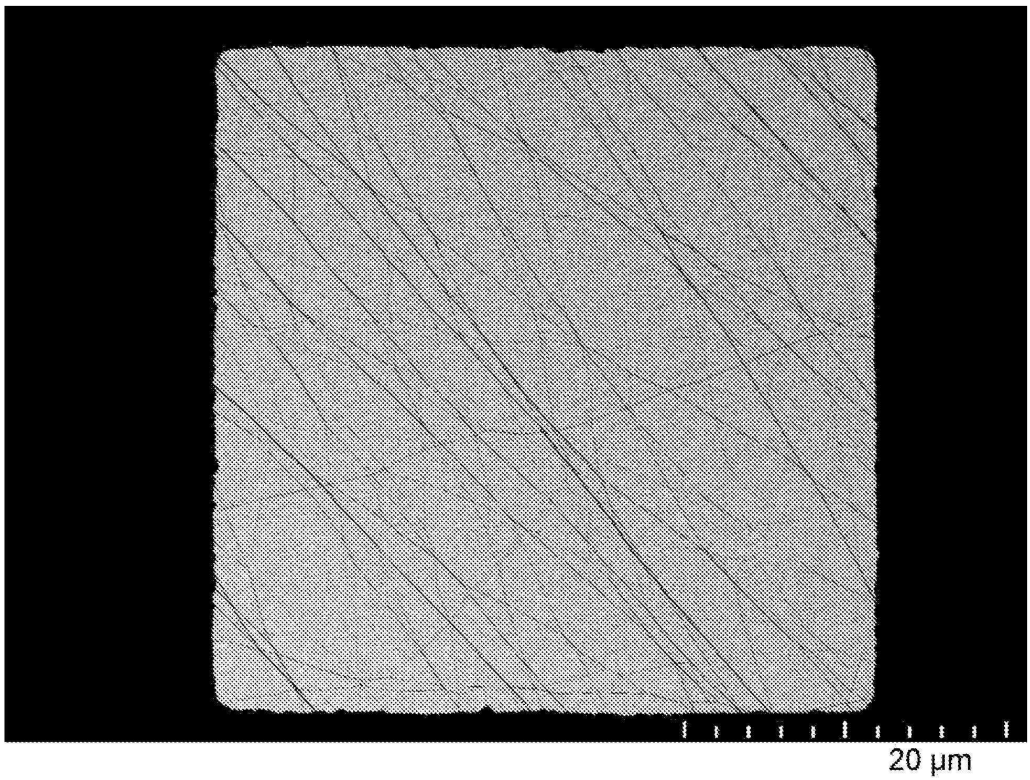
샘플	나노입자 보유율 (%)	여액 투과율 ($g/cm^2/m/MPa$)
E10A	15.2	1.38
E10A	13.3	1.45
E10B	19.1	0.92
E10B	22.7	0.54
E10C	11.3	1.45
E10C	14.6	1.49
E10D1 (비교예)	2.9	1.04
E10D2 (비교예)	13.0	0.45
E10D3 (비교예)	34.1	0.04

[0338]

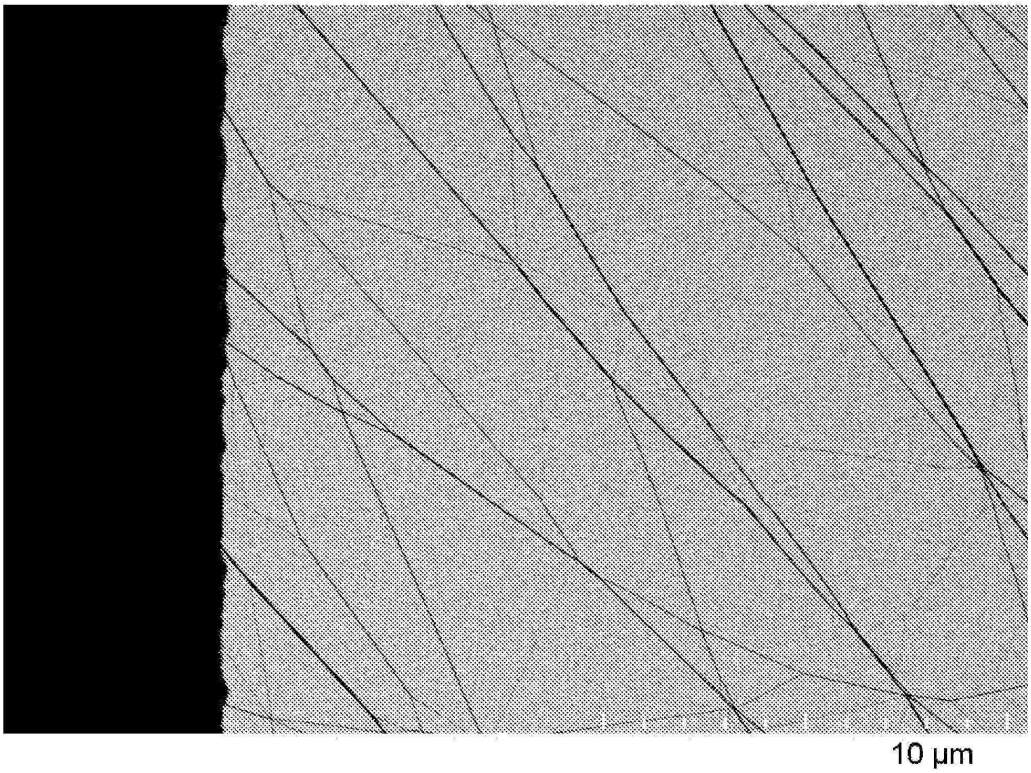
[0339] 본 출원의 발명은 일반적으로 그리고 특정 구현예와 관련하여 둘 모두 상기에 기재되었다. 본 개시내용의 범위를 벗어나지 않고 구현예에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 구현예는 첨부된 청구범위 및 이들의 등가물의 범위 내에 있는 한 본 발명의 변형 및 변경을 포함하도록 의도된다.

도면

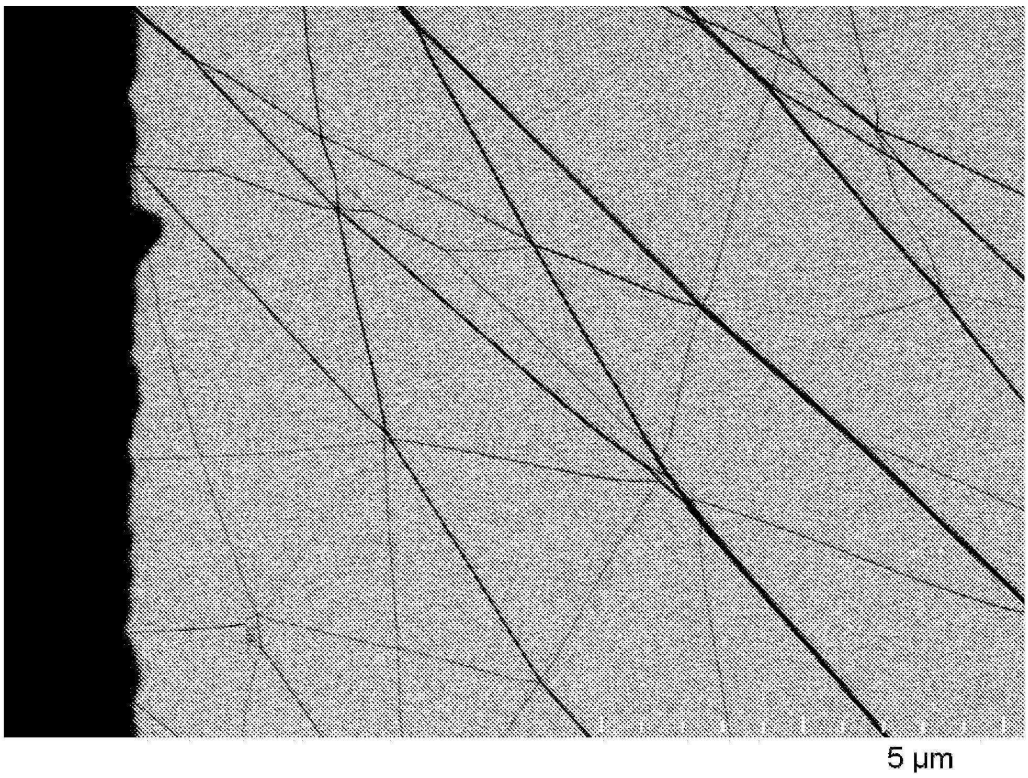
도면1



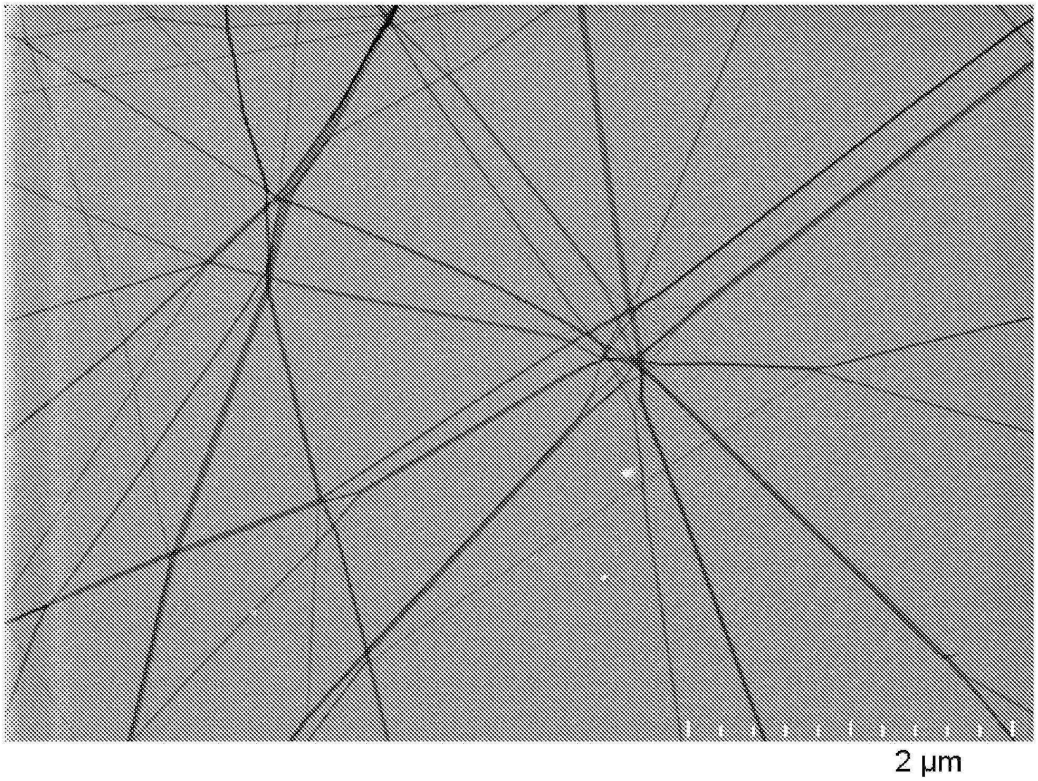
도면2



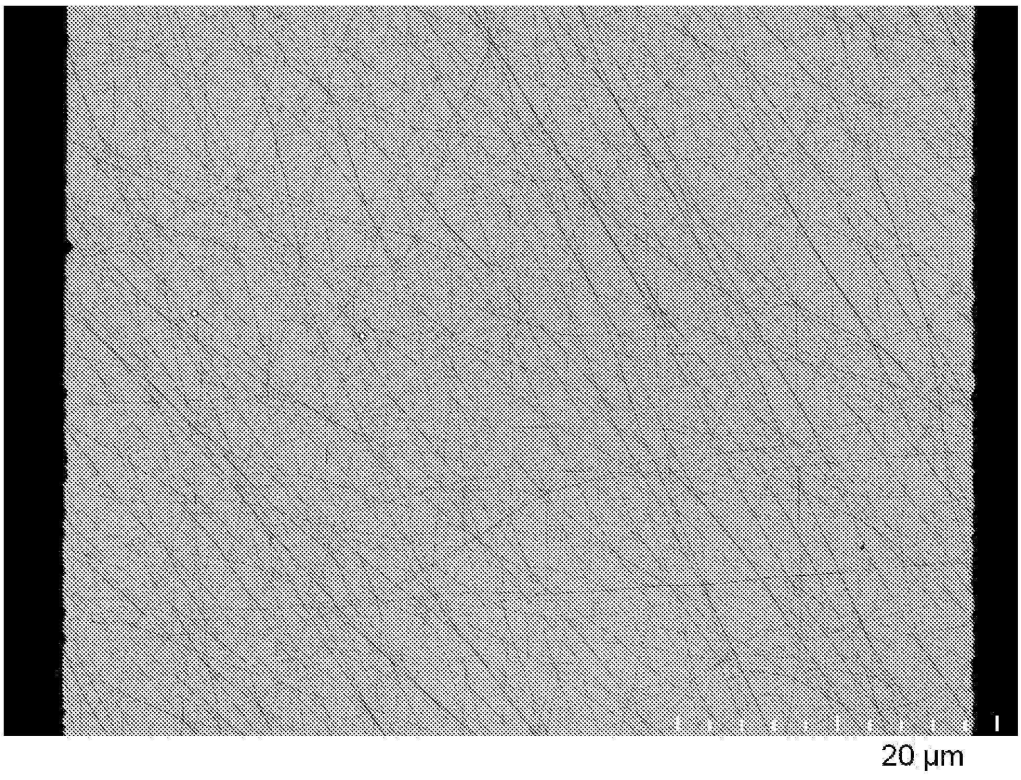
도면3



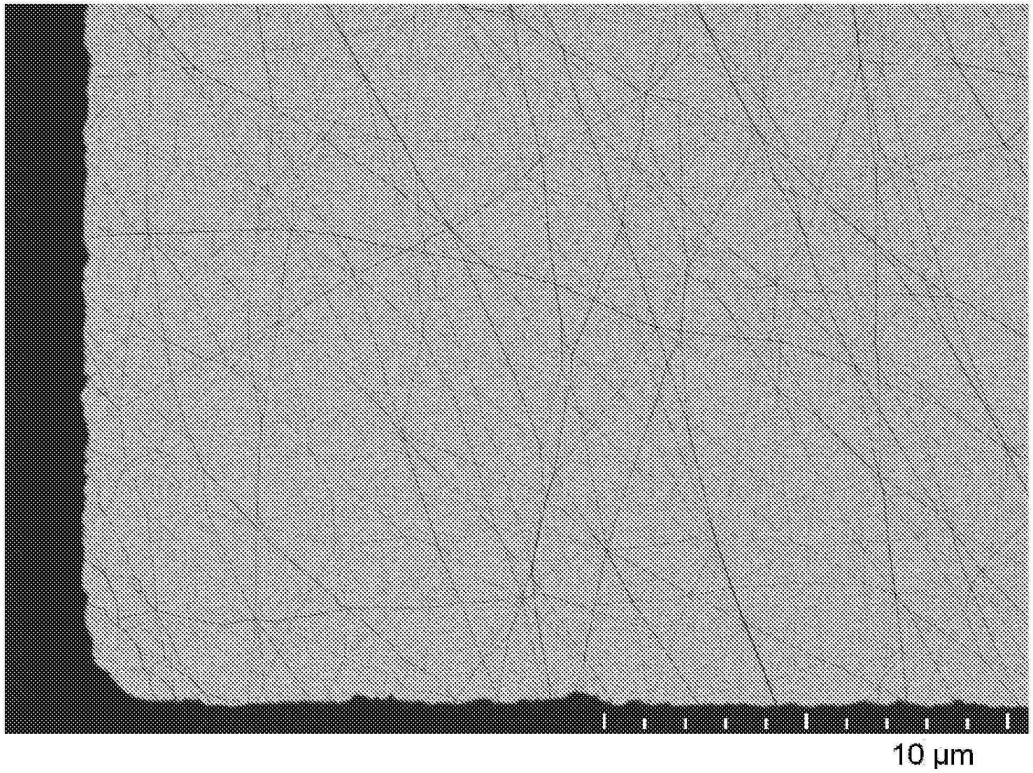
도면4



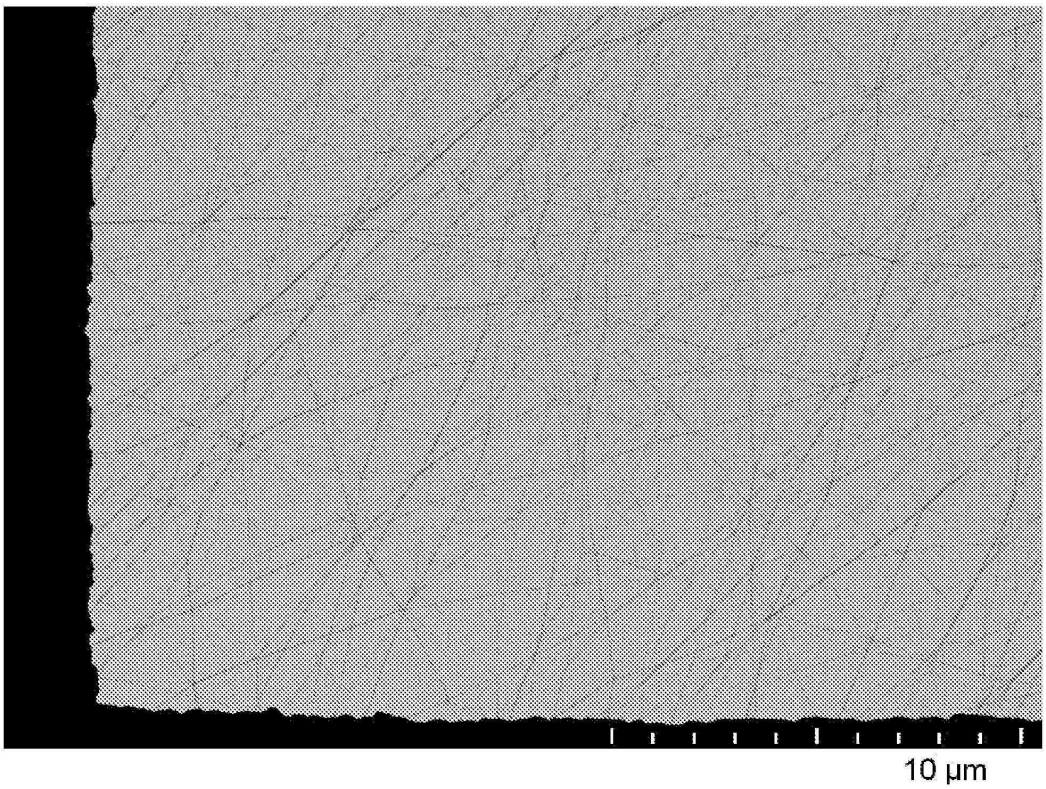
도면5



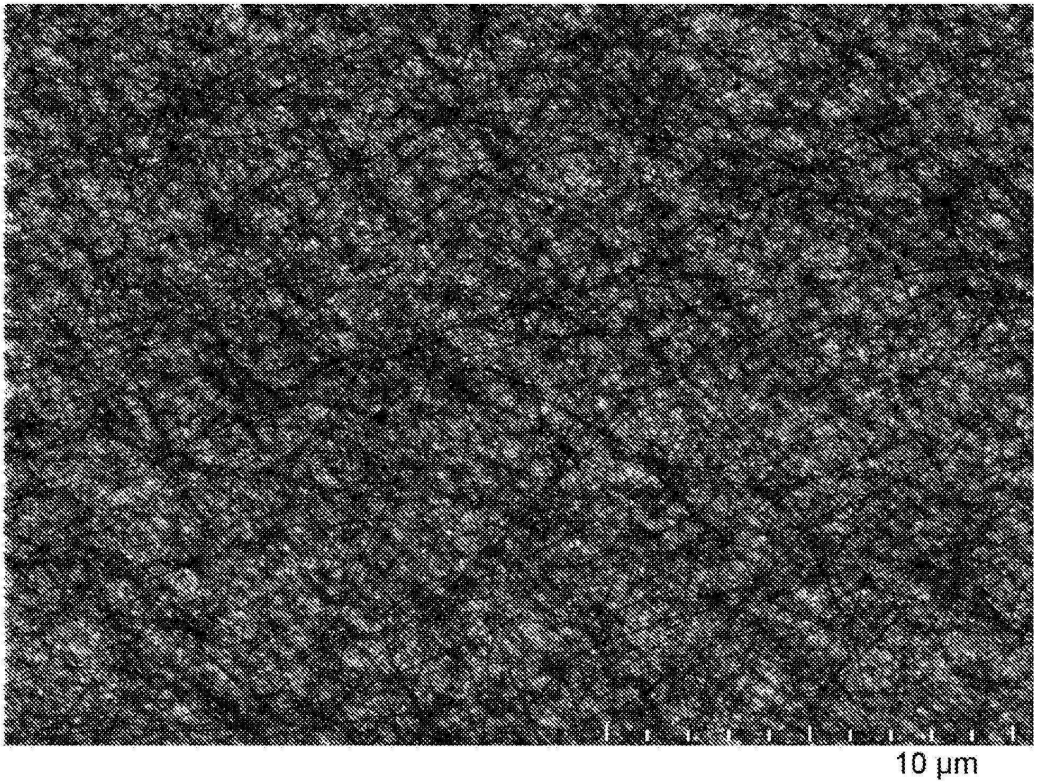
도면6



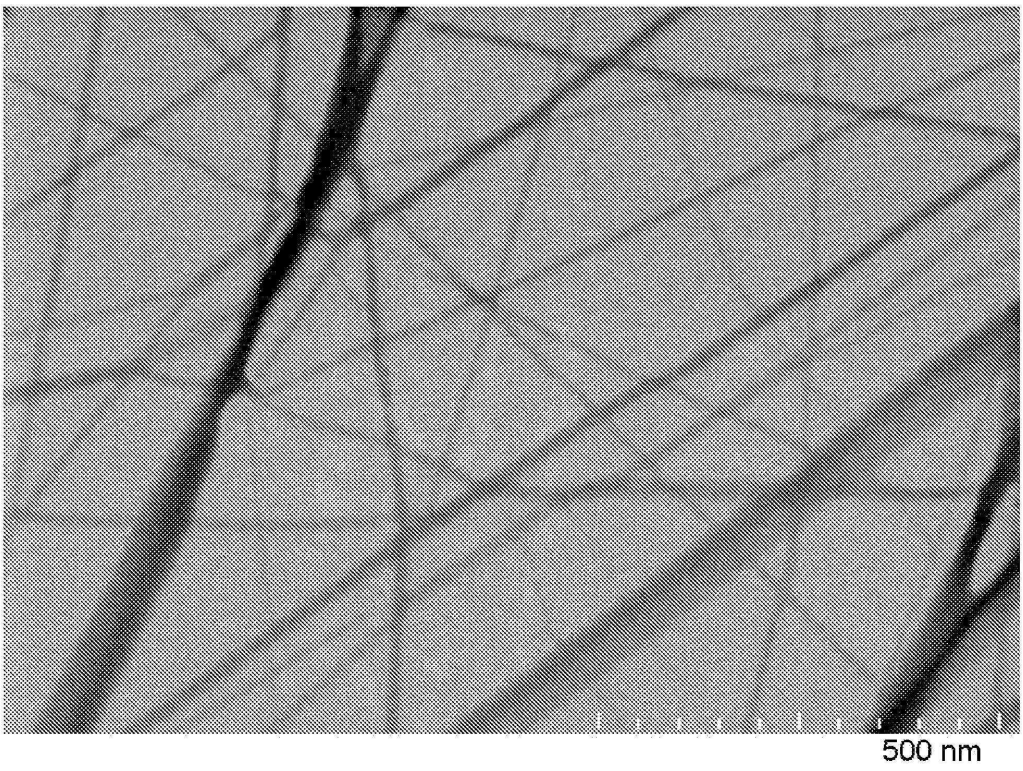
도면7



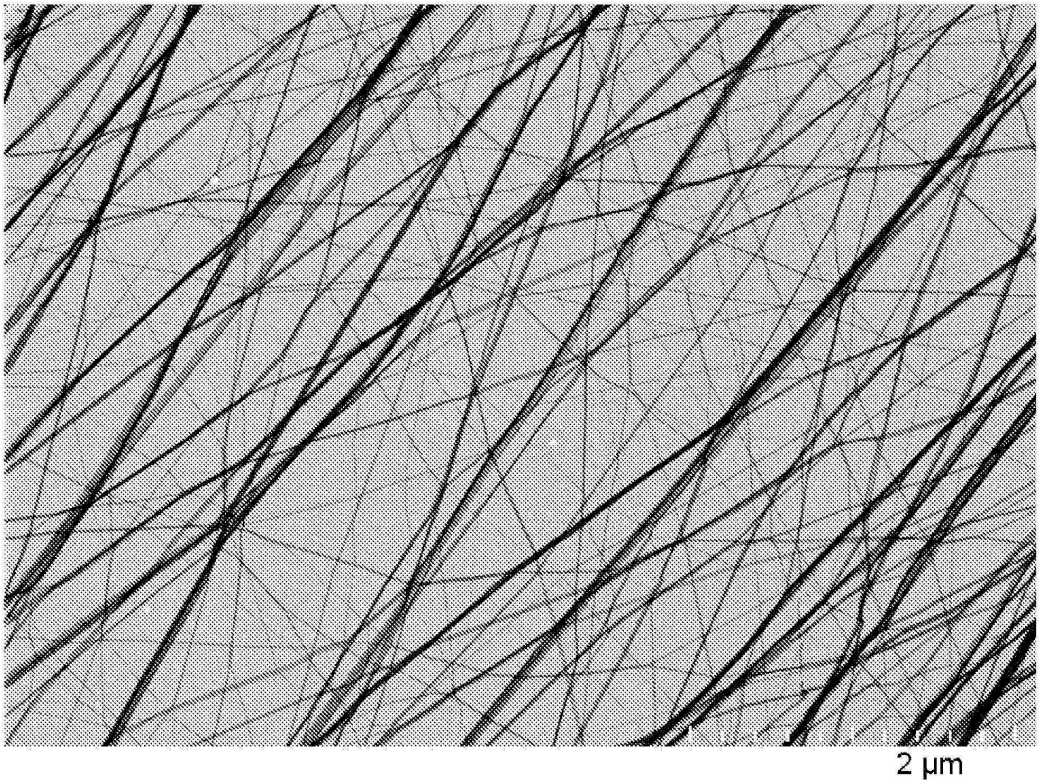
도면8



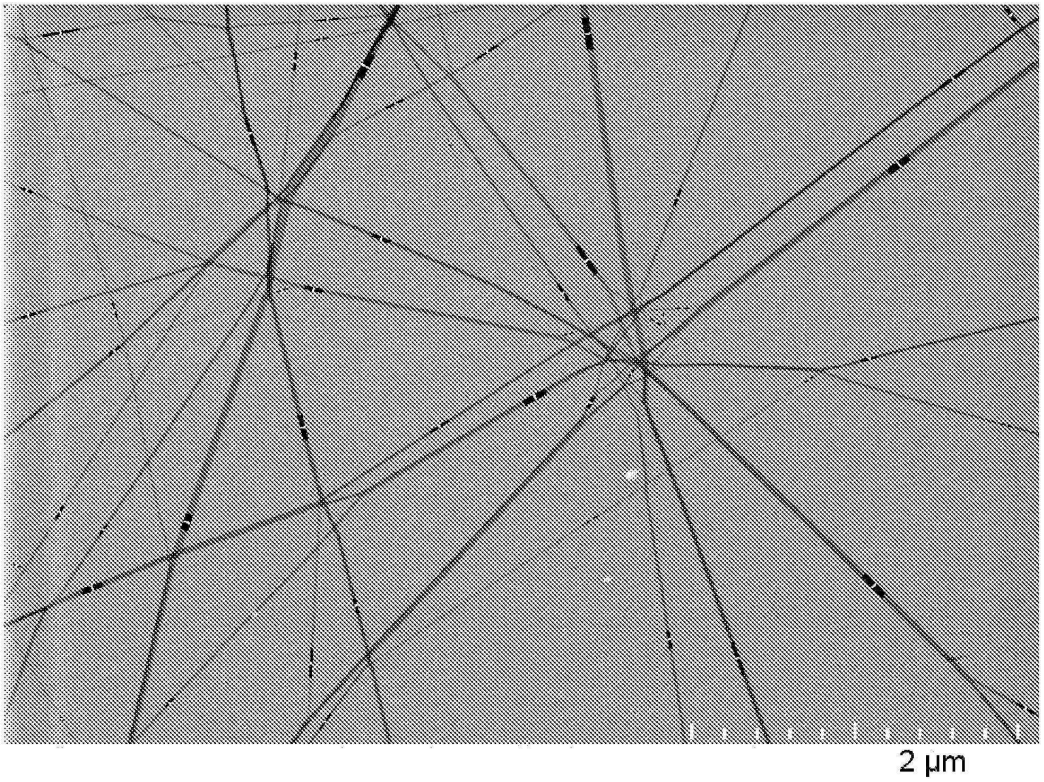
도면9



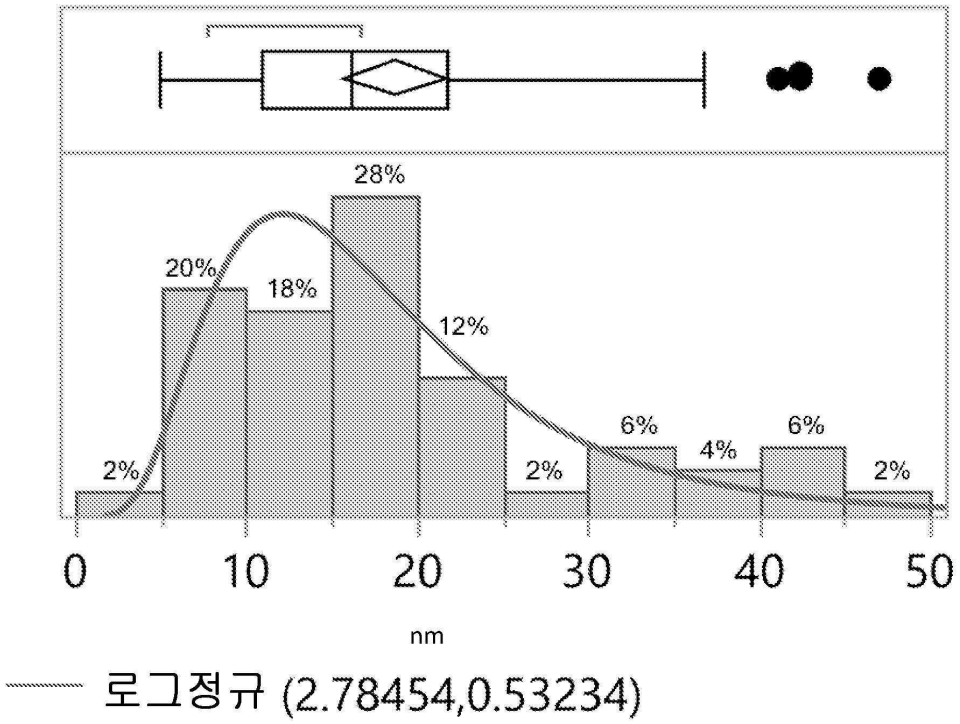
도면10



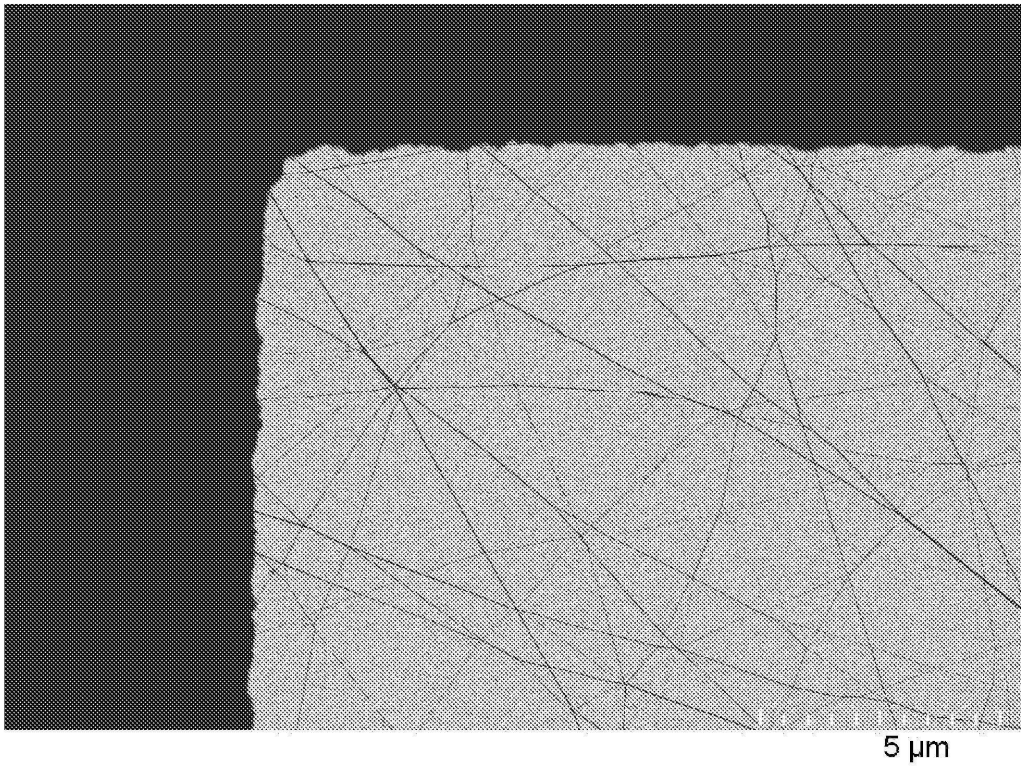
도면11



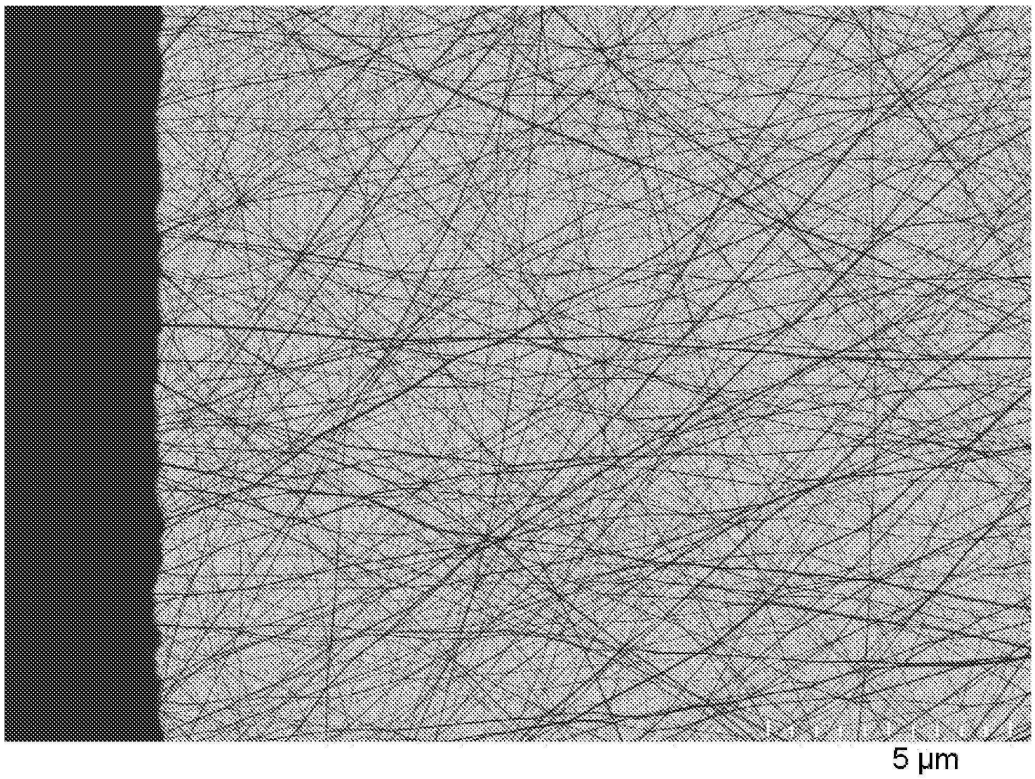
도면12



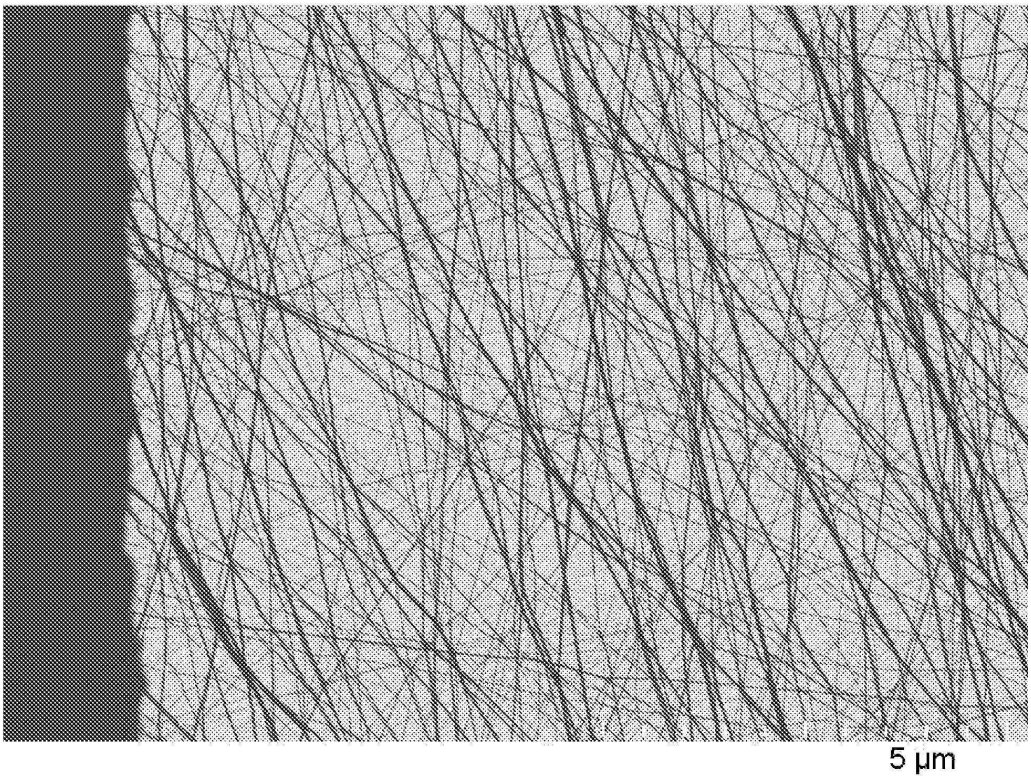
도면13



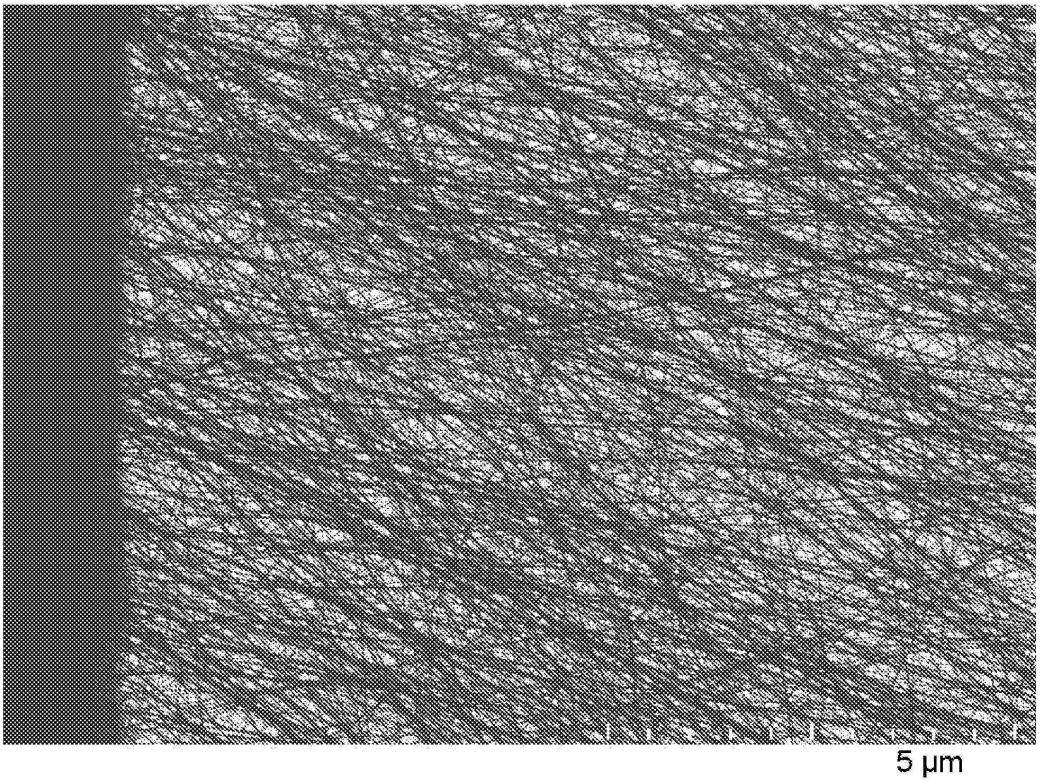
도면14



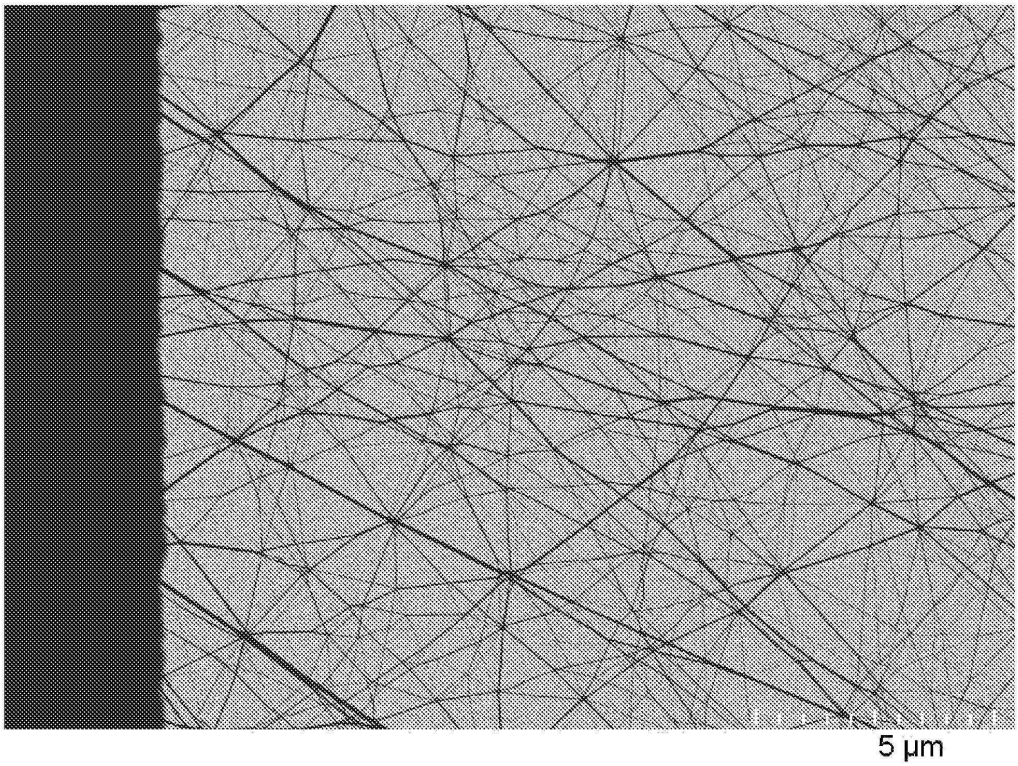
도면15



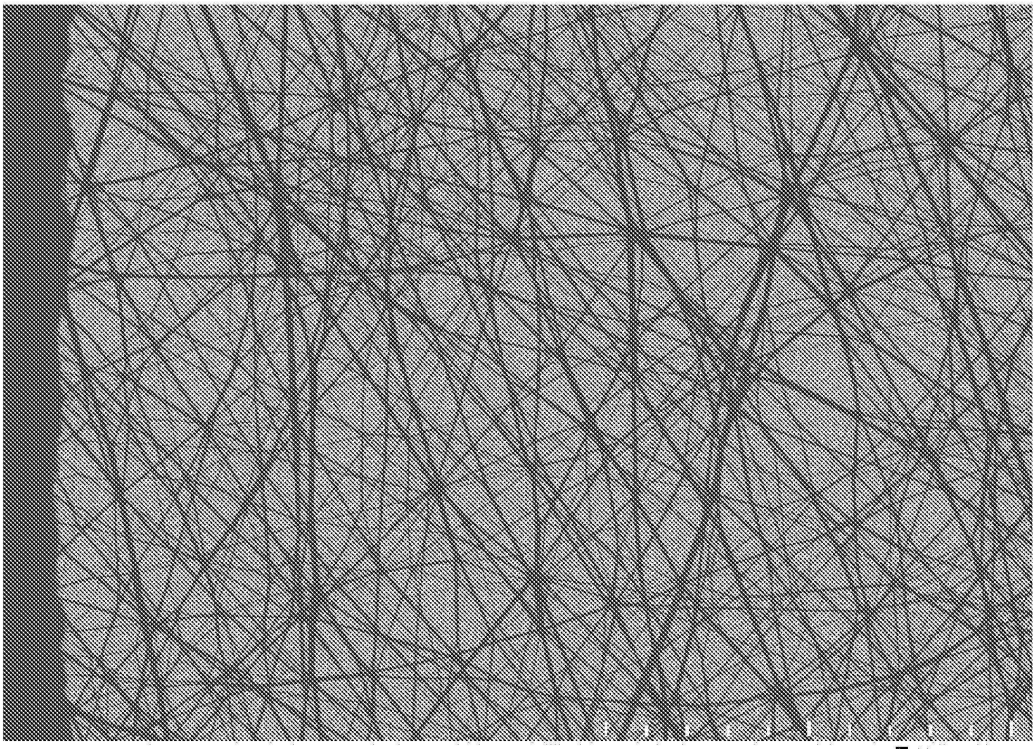
도면16



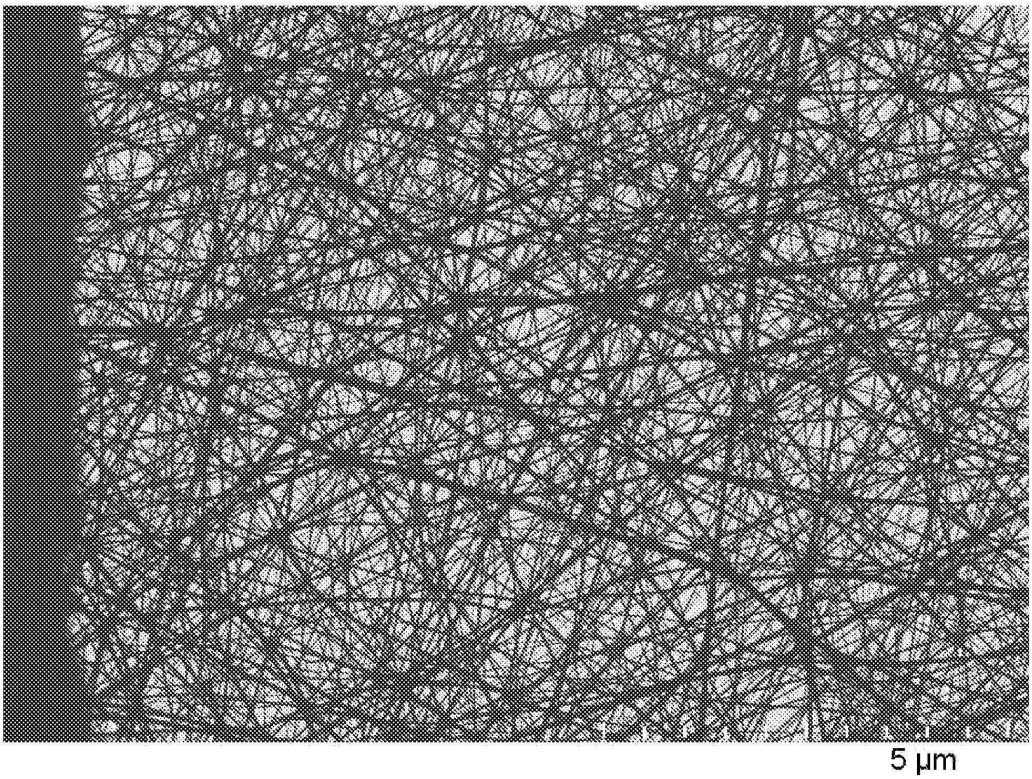
도면17



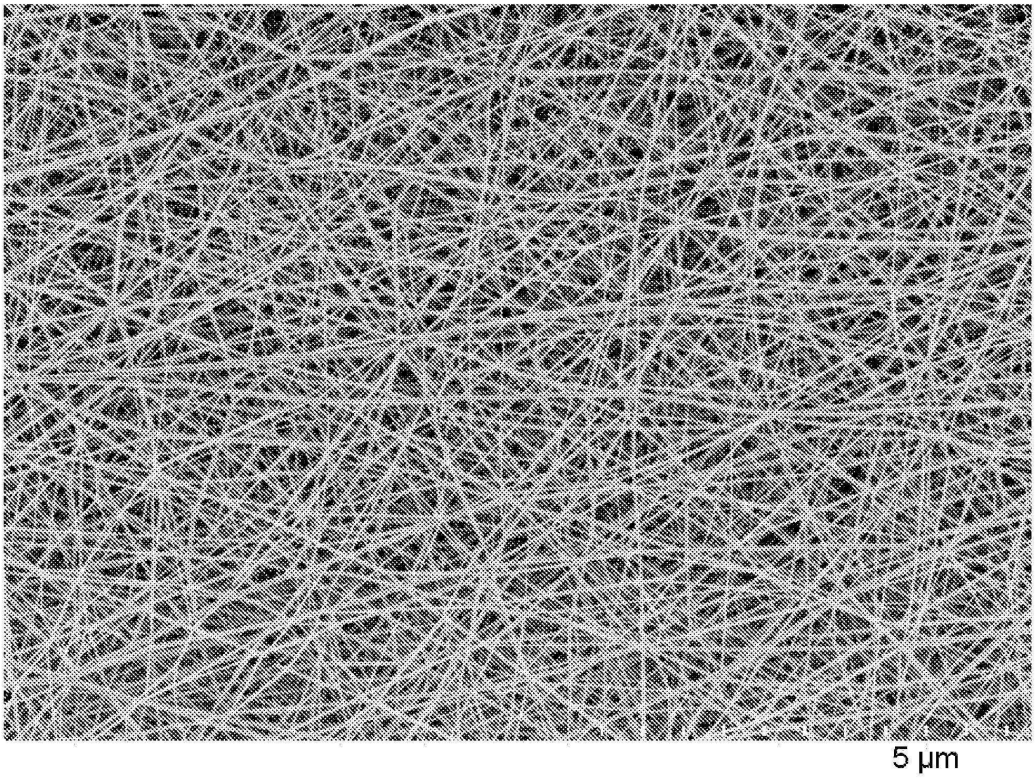
도면18



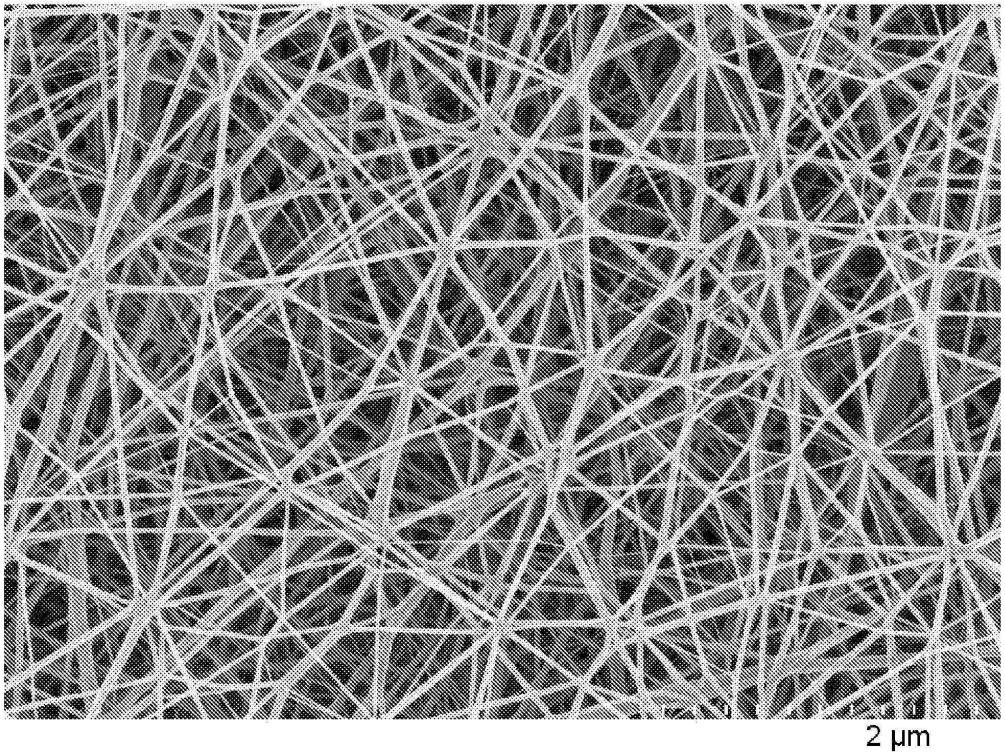
도면19



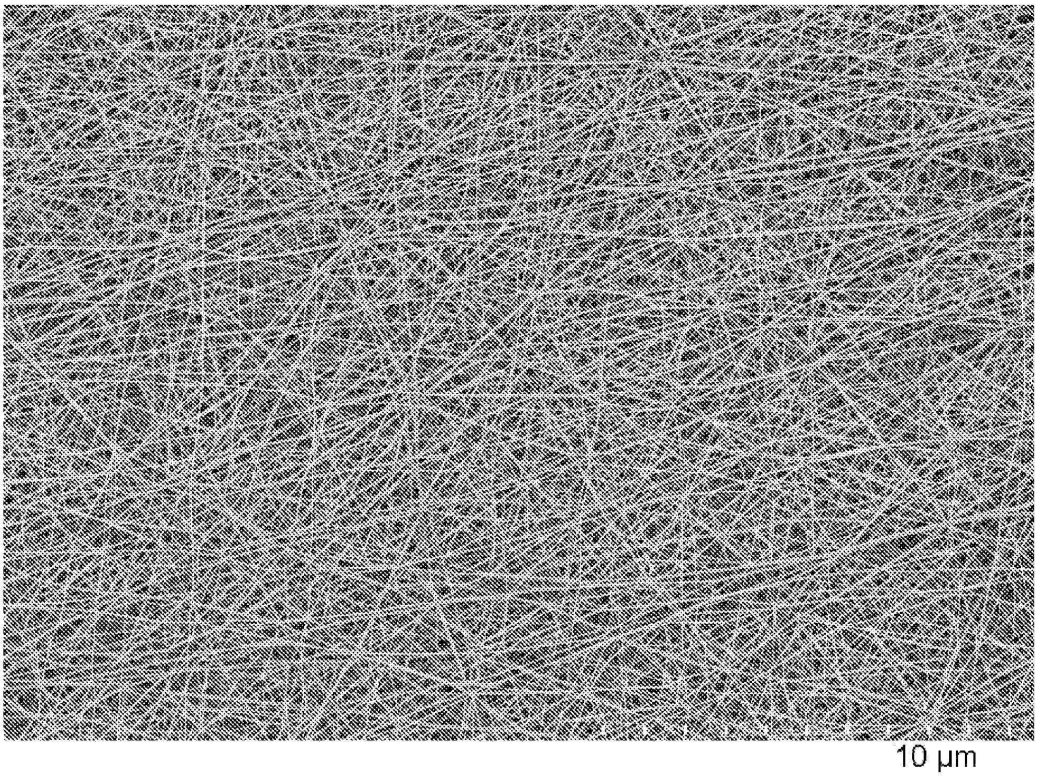
도면20



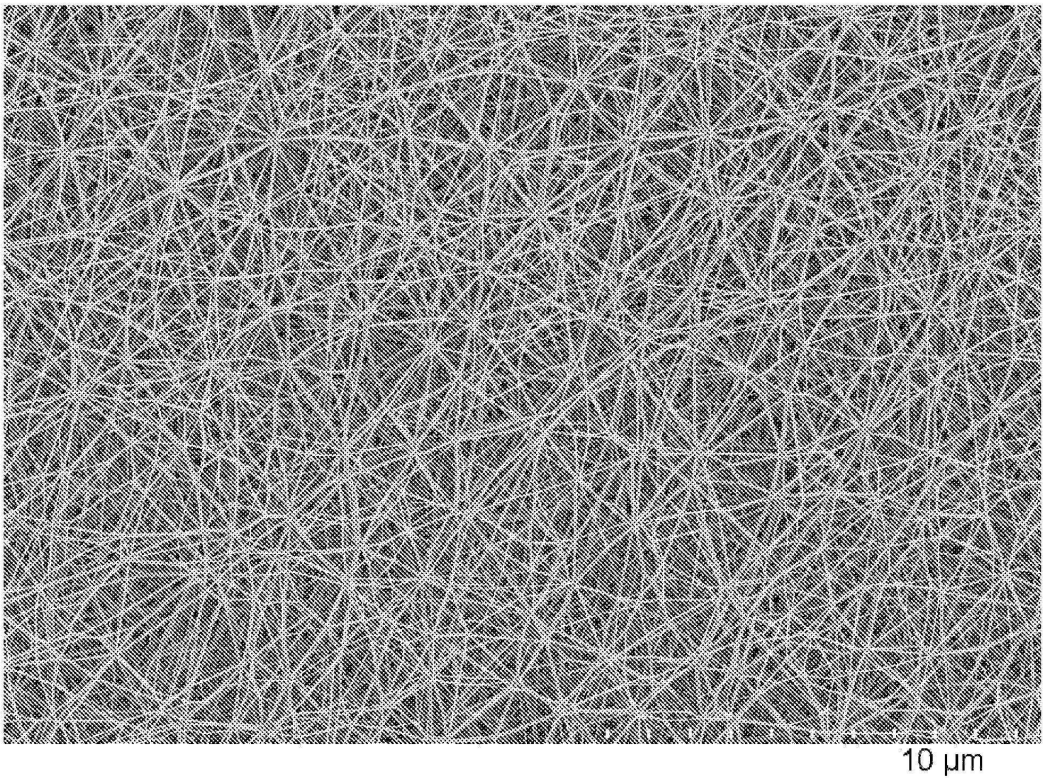
도면21



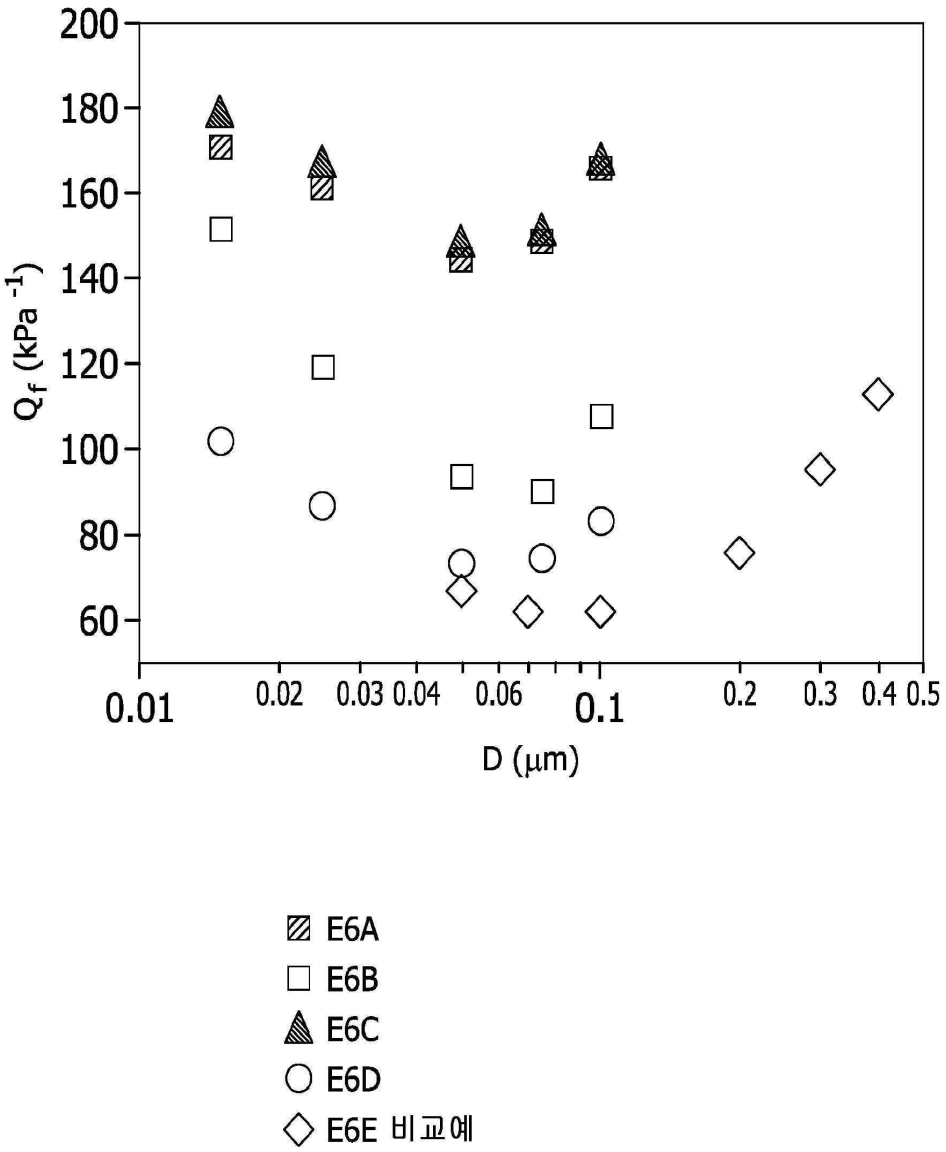
도면22



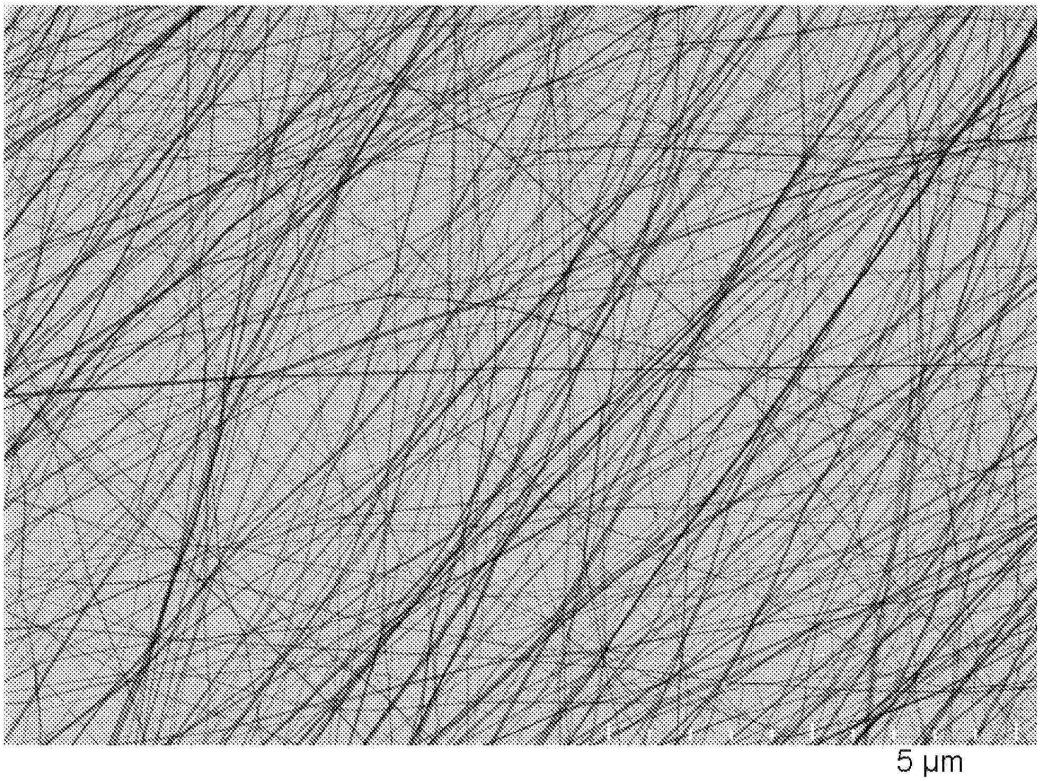
도면23



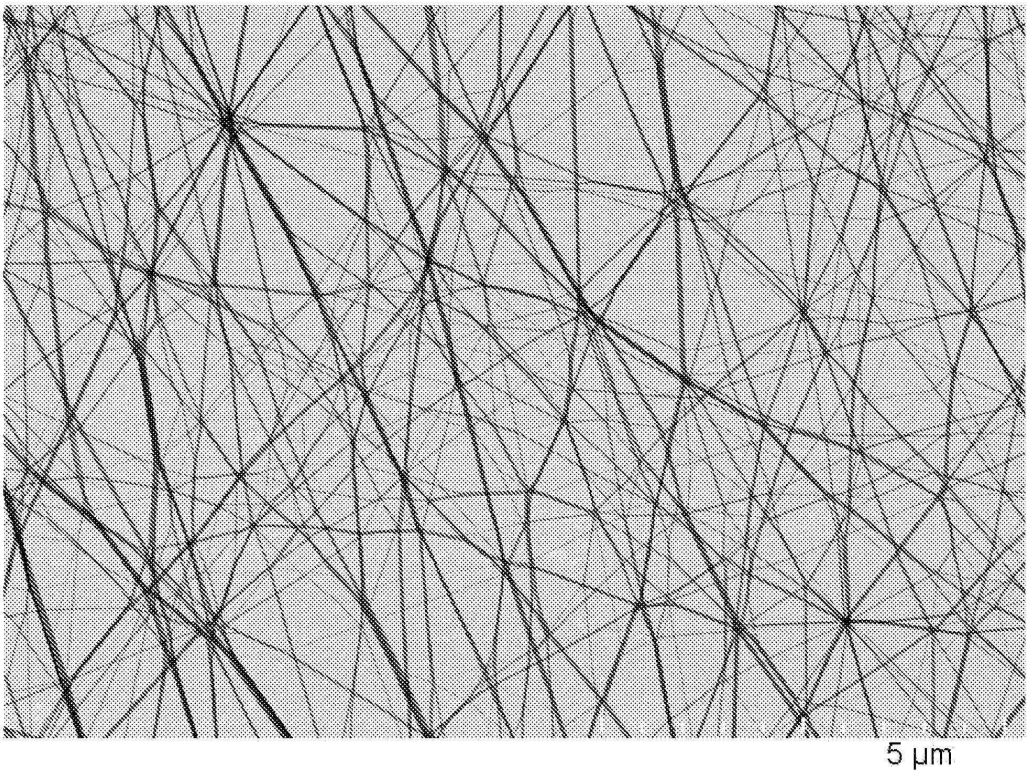
도면24


200
180
160
140
120
100
80
60
Q_f (kPa^{-1})
0.01
0.02
0.03
0.04
0.06
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
D (μm)
E6A
E6B
E6C
E6D
E6E 비교예

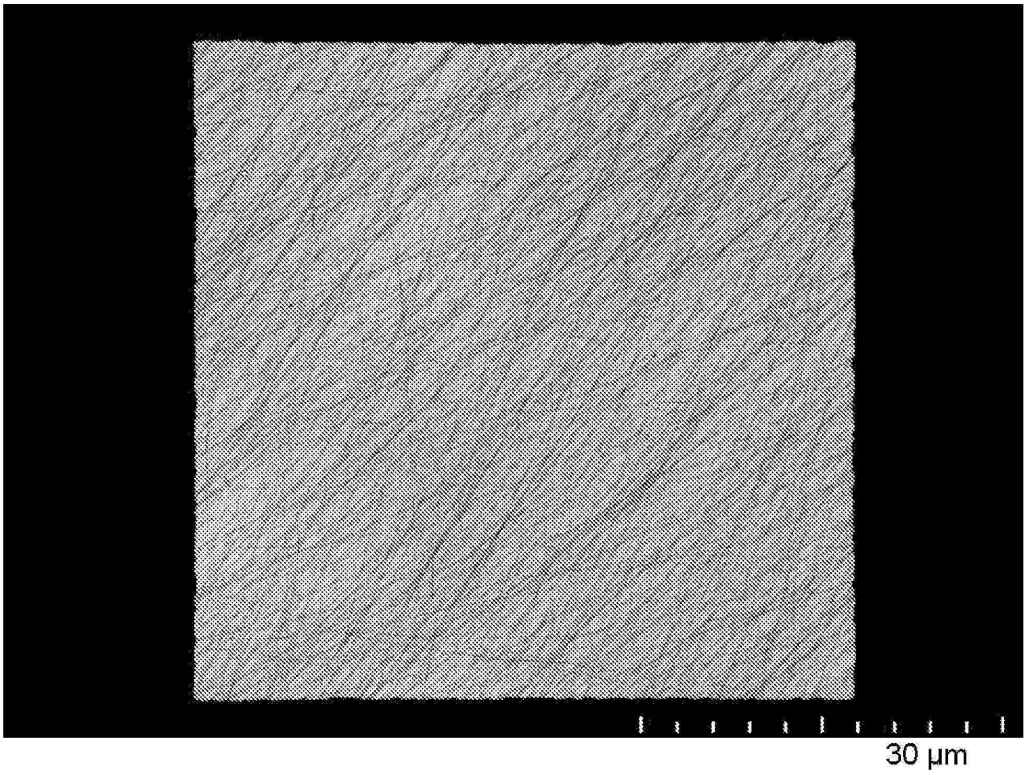
도면25



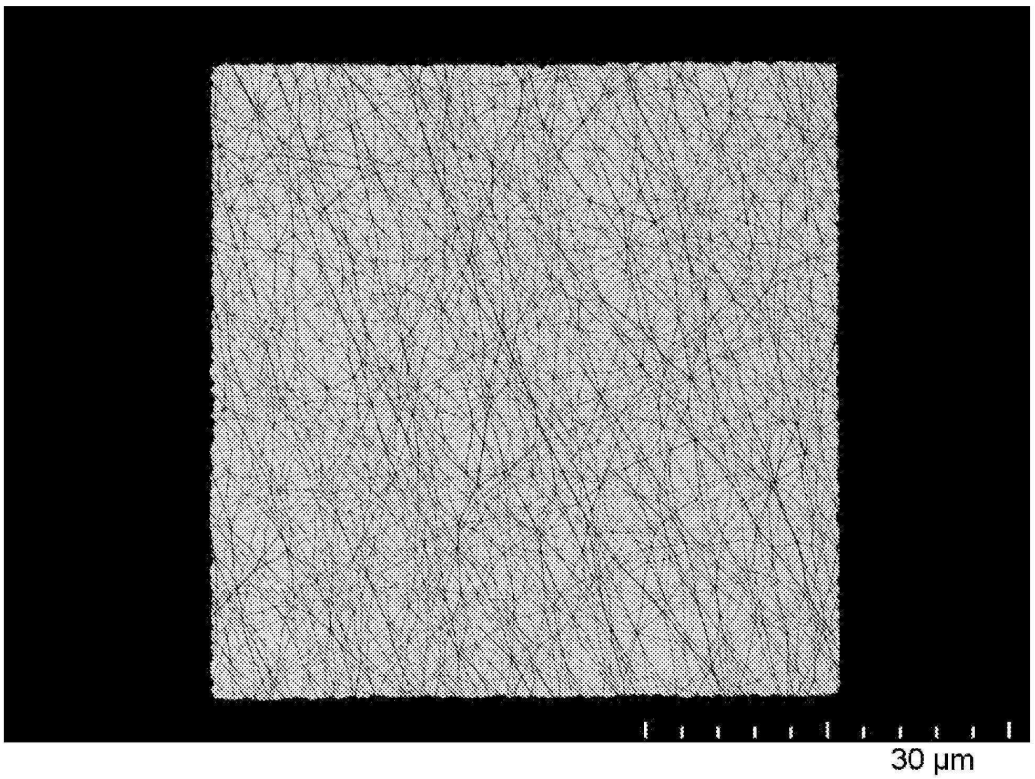
도면26



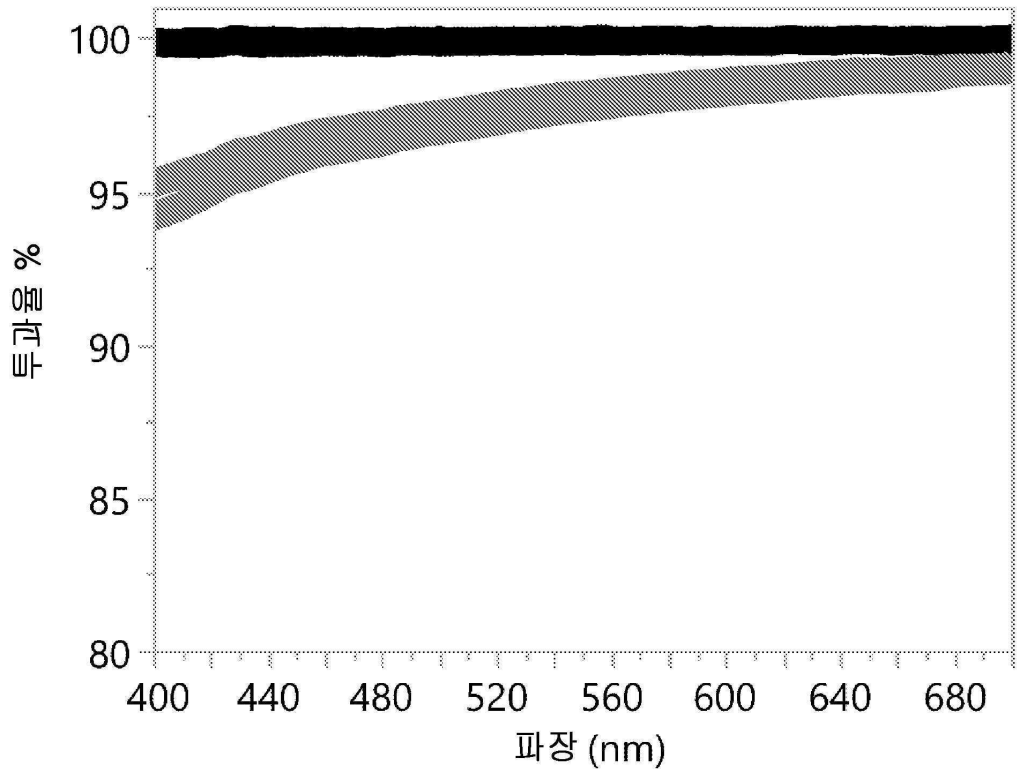
도면27



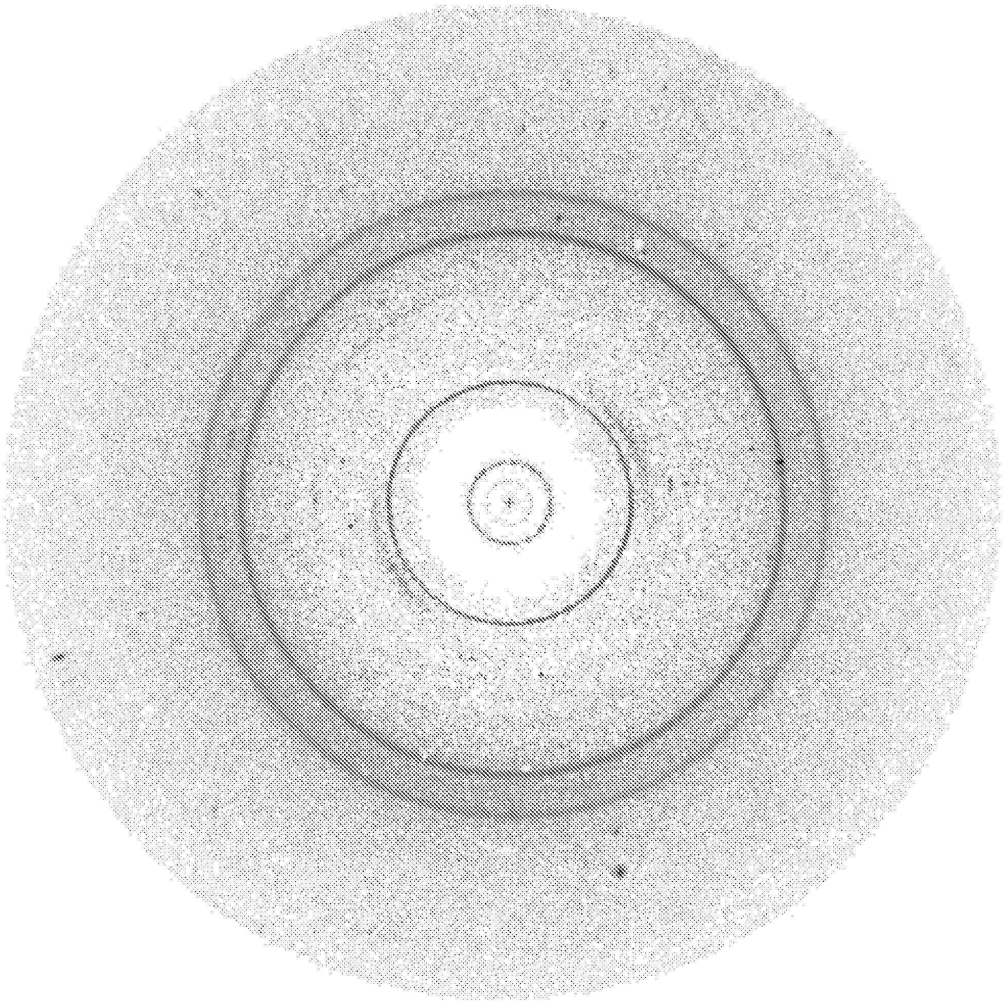
도면28



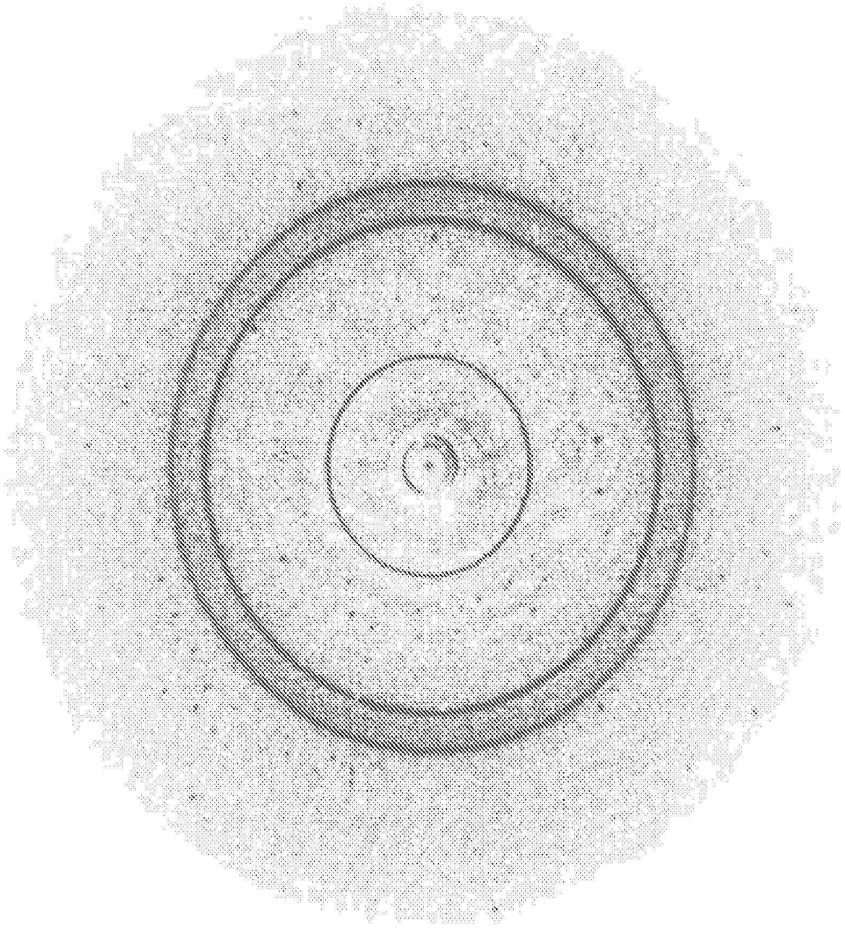
도면29



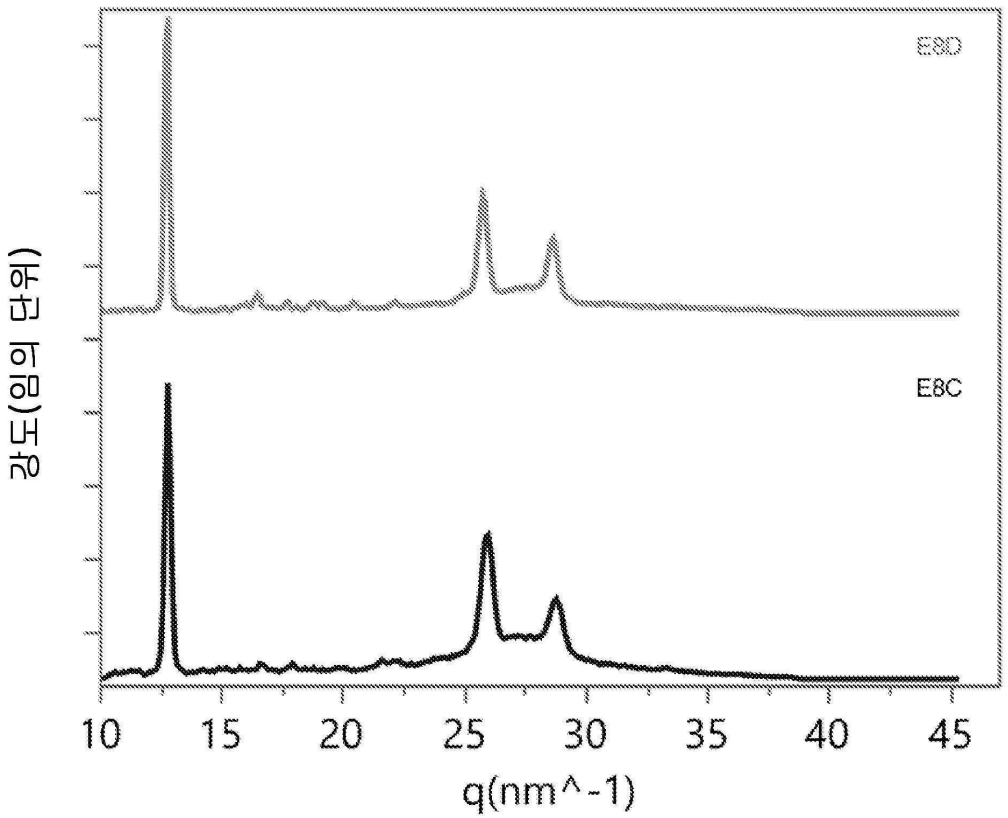
도면30



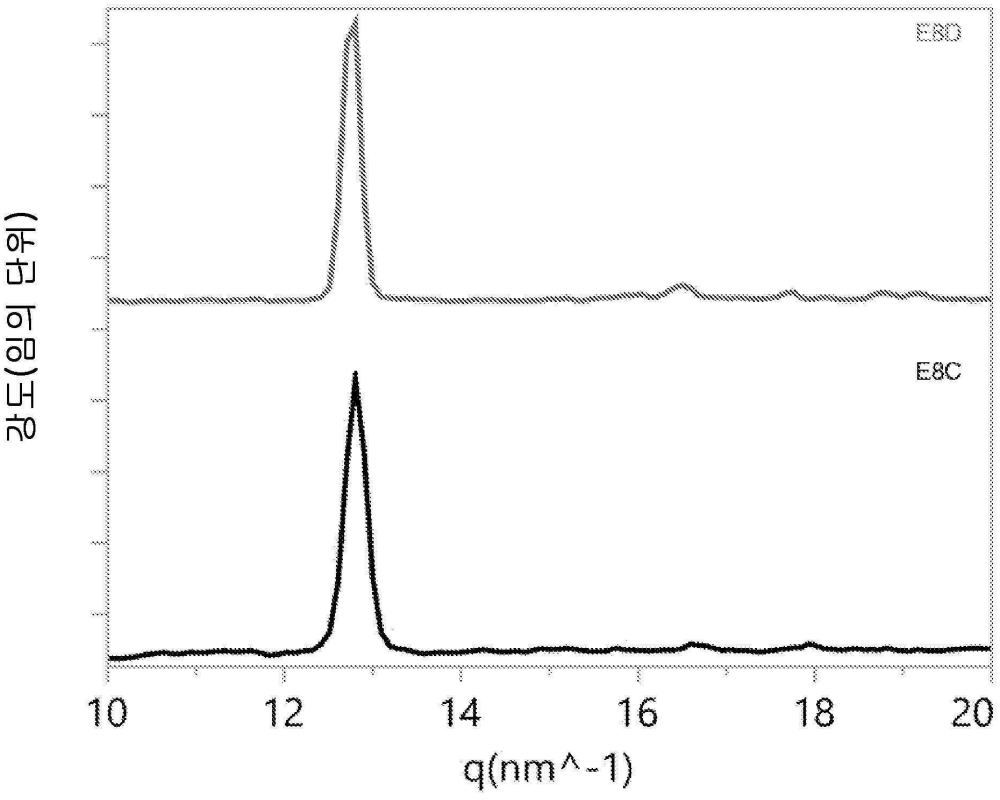
도면31



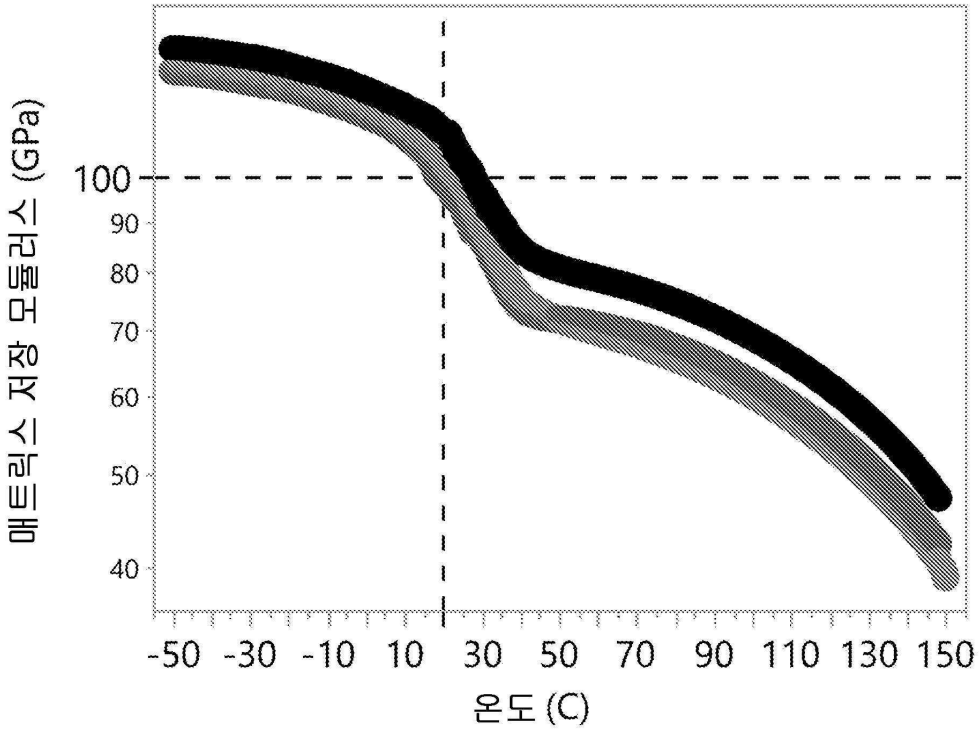
도면32


E8D
E8C
강도(임의 단위)
10
15
20
25
30
35
40
45
q(nm^-1)

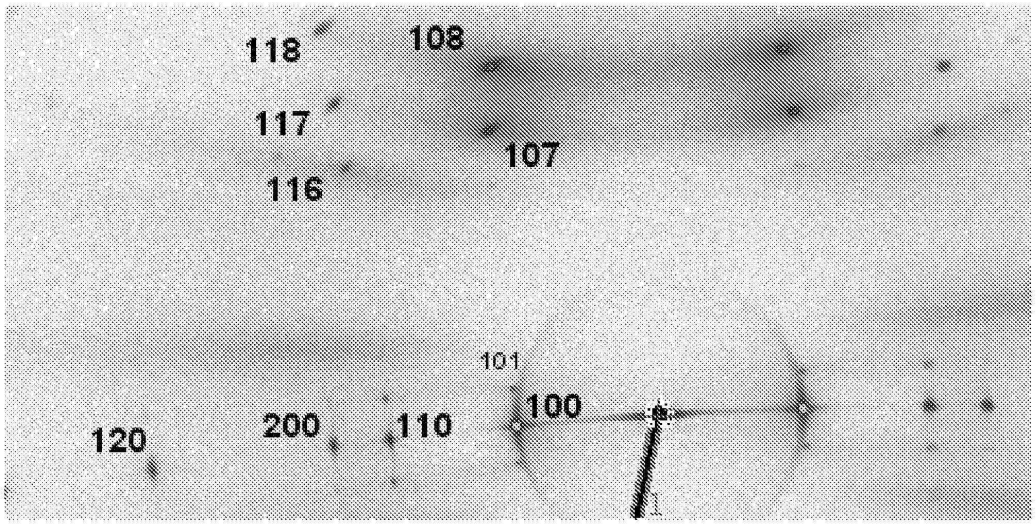
도면33


E8D
E8C
강도(임의 단위)
10
12
14
16
18
20
q(nm^-1)

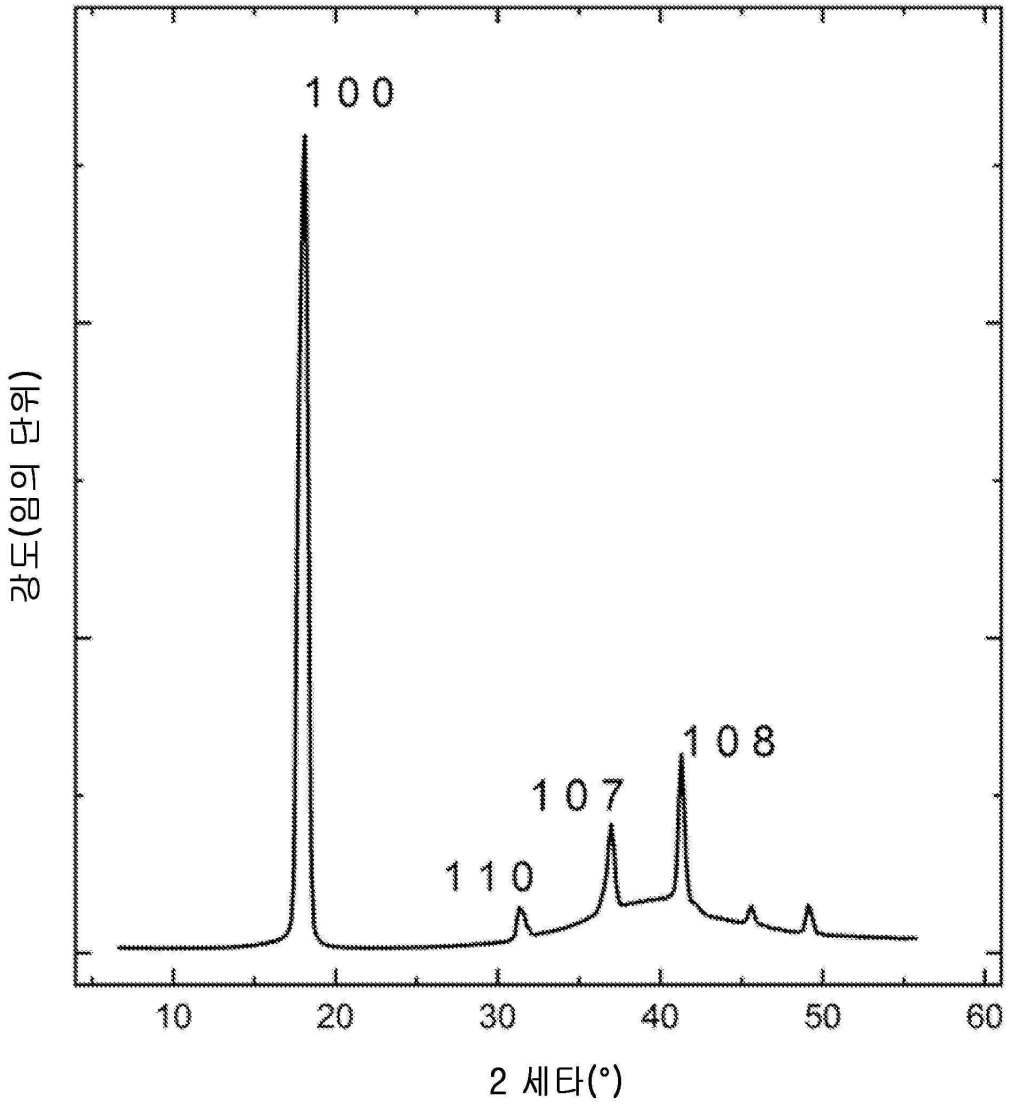
도면34


매트릭스 저장 모듈러스 (GPa)
100
90
80
70
60
50
40
-50 -30 -10 10 30 50 70 90 110 130 150
온도 (C)

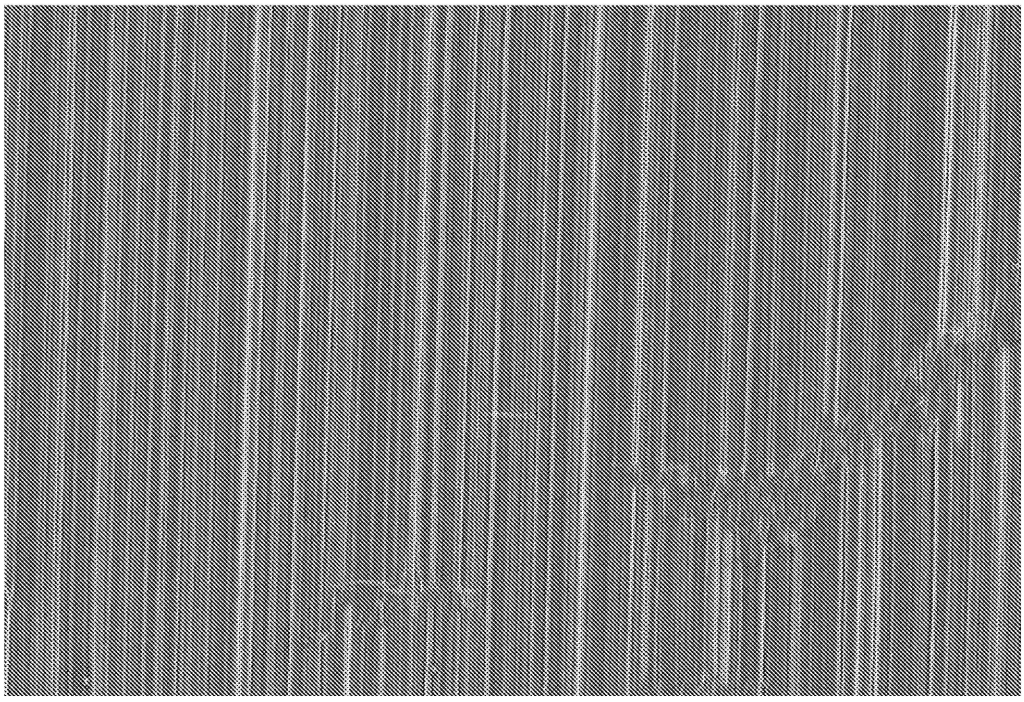
도면35


118
108
117
107
116
101
100
200
110
120

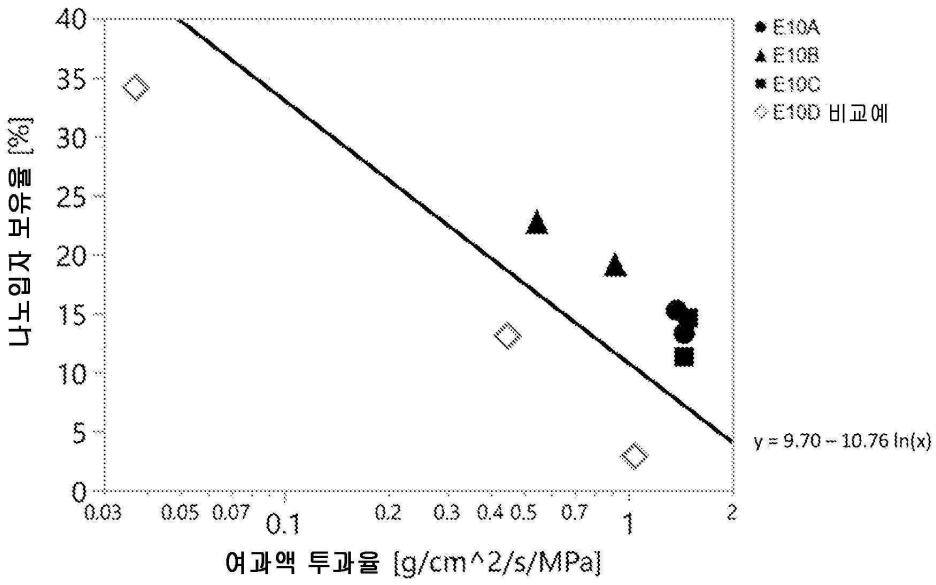
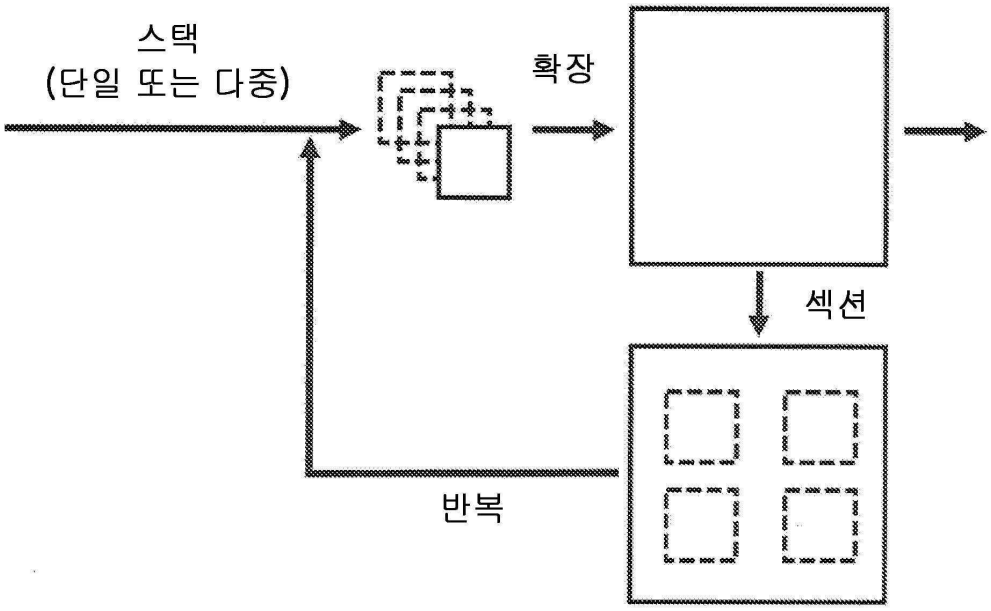
도면36



도면37



도면38


40
35
30
25
20
15
10
5
0
나노입자 포집율 [%]
0.03
0.05
0.07
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.7
1
2
여과액 투과율 [g/cm^2/s/MPa]
E10A
E10B
E10C
E10D 비교예
y = 9.70 – 10.76 ln(x)

도면39