



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월22일
(11) 등록번호 10-1702681
(24) 등록일자 2017년01월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/12 (2006.01) *B01D 71/36* (2006.01)
C08F 14/26 (2006.01) *C08G 65/00* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7026291
- (22) 출원일자(국제) 2010년03월31일
심사청구일자 2015년03월31일
- (85) 번역문제출일자 2011년11월04일
- (65) 공개번호 10-2012-0061059
- (43) 공개일자 2012년06월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/029344
- (87) 국제공개번호 WO 2010/117845
국제공개일자 2010년10월14일
- (30) 우선권주장
61/166,879 2009년04월06일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20030171444 A1
WO2008046816 A1
US20020014405 A1

- (73) 특허권자
 엔테그리스, 아이엔씨.
 미국 01821-4600 매사추세츠주 빌리리카 콩코드
 로드 129
 솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 룰바
 르디아 20
- (72) 발명자
 조카 알케타
 미국 02155 매사추세츠주 메드포드 마리온 스트리
 트 62
 라만 벤 아난사
 미국 03079 뉴햄프셔주 살럼 데니스 드라이브 23
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 35 항

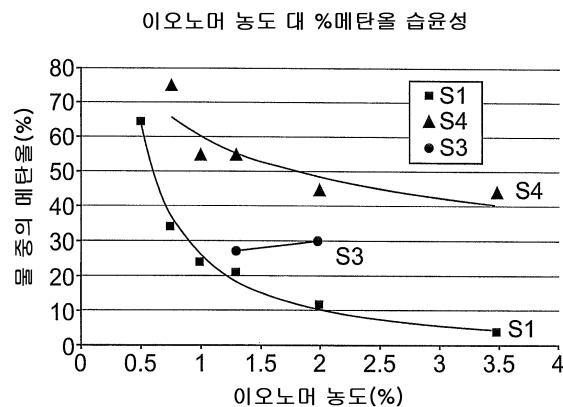
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 비탈습윤화 다공성 막

(57) 요 약

비탈습윤화(non-dewetting) 미세다공성 막 복합재가 개시된다. 이들 미세다공성 막 복합재는 메탄올 및 물의 용액에 의해 습윤되고, 물에서의 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화된다. 상기 미세다공성 막 복합재는 친수성 기를 포함하는 가교결합된 이오노머로 코팅된 미세다공성 막 지지체를 포함한다. 미세다공성 막 지지체와 비교하여, 미세다공성 막 복합재는 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이 82% 미만이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

게버트 마씨아스

이탈리아 바 아이-21047 사론노 비아 지 페라리 27

올다니 클라우디오

이탈리아 밀라노 아이-11-20010 바레지오 비아 지
오토

지엘미 알레산드로

이탈리아 밀라노 아이-20149 비아 씨.아이. 페티티
30

명세서

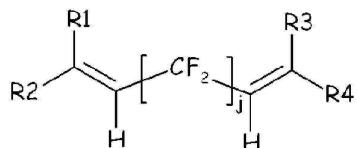
청구범위

청구항 1

용해되거나 분산된, 중단 위치에 있는 요오드 및/또는 브롬 원자를 포함하는 플루오르화 이오노머를 함유하는 플루오로카본 액체 매질을 포함하며, 플루오르화 이오노머의 적어도 90중량%는 200nm 미만 크기의 입자로 이루어지고, 플루오르화 이오노머는

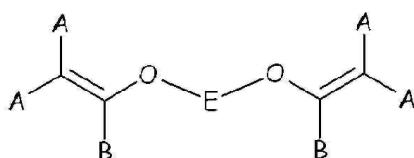
- i) 테트라플루오로에틸렌;
- ii) 에틸렌계 기와, $-SO_2F$, $-COOR$, $-COF$ 또는 이의 조합(여기서, R은 C_1 내지 C_{20} 알킬 라디칼 또는 C_6 내지 C_{20} 아릴 라디칼임)으로부터 선택되는 작용기를 함유하는 플루오르화 단량체 단위;
- iii) 화학식 OF-1, 화학식 OF-2, 또는 화학식 OF-3으로부터 선택되는 비스-올레핀으로부터 유도되는 단량체 단위:

[화학식 OF-1]



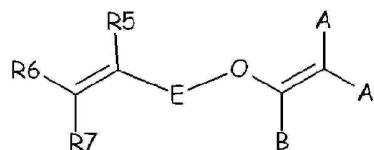
(여기서, j는 2 내지 10, 개별적으로 서로 동일하거나 상이한 R1, R2, R3, R4는 H, F 또는 C_1 내지 C_5 알킬 또는 (페)플루오로알킬 기이다);

[화학식 OF-2]



(여기서, 각각의 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 A는 독립적으로 F, Cl 또는 H이고; 각각의 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 B는 독립적으로 F, Cl, H 또는 ORB(여기서, RB는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화 또는 염소화될 수 있는 분자체 또는 직쇄 알킬 라디칼임)이고; E는 에테르 결합에 의해 삽입될 수 있는, 선택적으로 플루오르화된, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 기이고);

[화학식 OF-3]



(여기서, E, A 및 B는 상기에 정의된 것과 동일한 의미를 가지며; 독립적으로 서로 동일하거나 상이한 R5, R6, R7은 H, F 또는 C_{1-5} 알킬 또는 (페)플루오로알킬 기이다); 및

- iv) $R_f(I)_x(Br)_y$ (여기서, R_f 는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 또는 (페)플루오로알킬 또는 (페)플루오로클로로알킬 기이며, x 및 y는 0 내지 2인 정수이되 $1 \leq x+y \leq 2$ 이다);

의 공중합에 의해 얻은 단위를 포함하고,

상기 플루오로카본 액체 매질은 퍼플루오로폴리에테르들의 혼합물을 포함하고, 상기 퍼플루오로폴리에테르들은

일반식 $F_3C-0-[CF_2-CF(CF_3)-0]_n-[CF_2-0]_m-CF_3$ (여기서, m 및 n 은 정수이고, $n > 0$ 및 $m \geq 0$ 이다)를 가지며, 상기 폐플루오로폴리에테르들은 분자량이 300 원자질량단위(amu) 내지 600amu이고, 상기 혼합물은 평균 비점이 55°C 내지 135°C이고 지수 m 과 n 사이의 평균비(m/n)가 0.05 미만이며;

상기 폴루오르화 이오노머는 당량이 380g/eq 내지 620g/eq인,

플루오로카본 액체 조성물 중 폴루오르화 이오노머의 농도가 0.1중량% 내지 4중량%인 폴루오로카본 액체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 요오드 및/또는 브롬 원자의 함량은 이오노머를 기준으로 0.1중량% 내지 5중량%인, 액체 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 각각의 폐플루오로폴리에테르는 분자량이 400 내지 600amu이며, 상기 혼합물은 평균 비점이 80°C 내지 100°C인, 액체 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 폴루오로카본 액체 매질은 일반식 $R^*-O-R_f'-R^*$ 를 갖는 수소화 폴루오로폴리에테르(HFPE) 또는 수소화 폴루오로폴리에테르의 혼합물을 더 포함하고,

여기서,

서로 동일하거나 상이한 $-R^*$ 및 R^* '는 독립적으로 $-C_mF_{2m+1}$ 기 및 $-C_nF_{2n+1-h}H_h$ 기 중에서 선택되며, 여기서, m , n 은 1 내지 3의 정수이고, h 는 ≥ 1 의 정수이되 $h \leq 2n+1$ 이 되도록 선택되며, 단 R^* 및 R^* ' 중 적어도 하나는 상기에 정의된 $-C_nF_{2n+1-h}H_h$ 기이고;

R_f' 는 구조 (1), 구조 (2) 또는 구조 (3)으로부터 선택되며,

여기서,

구조 (1)은 $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-(CF_2-(CF_2)_z-CF_2O)_c-O$ 이며, 여기서 a , b 및 c 는 50 이하의 정수이고, z' 는 1 또는 2인 정수이며, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$ 및 $a+b > 0$ 이고;

구조 (2)는 $-(C_3F_6O)_c-(C_2F_4O)_b-(CFXO)_t-O$ 이며, 여기서 X 는 각각의 경우에 독립적으로 $-F$ 또는 $-CF_3$ 이고, b , c' 및 t 는 10 이하의 정수이며, $c' > 0$, $b \geq 0$, $t \geq 0$ 이고;

구조 (3)은 $-(C_3F_6O)_c-(CFXO)_t-O$ 이며, 여기서 X 는 각각의 경우에 독립적으로 $-F$ 또는 $-CF_3$ 이고; c' 및 t 는 10 이하의 정수이며, $c' > 0$, $t \geq 0$ 인, 액체 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, R_f' 는 구조 (1) 또는 구조 (2)로부터 선택되는, 액체 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 플루오로카본 액체 매질은 메톡시 노나플루오로부탄 이성체 $(CF_3)_2CFCF_2-O-CH_3$ 및/또는 $CF_3CF_2CF_2CF_2-O-CH_3$ 를 포함하는, 액체 조성물.

청구항 15

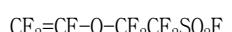
제1항에 있어서, 비스-올레핀으로부터 유도되는 단량체 단위는 하기 화학식의 비스-올레핀으로부터 유도되는, 액체 조성물:



(여기서, m 은 2 내지 10이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1-C_5 알킬 기이다).

청구항 16

제15항에 있어서, 에틸렌계 기와 작용기를 함유하는 플루오르화 단량체 단위는 하기 화학식을 갖는, 액체 조성물:

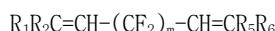


청구항 17

제1항에 있어서, 액체 조성물은 가교결합체 및 라디칼 개시제를 추가로 포함하는, 액체 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 비스-올레핀은 하기의 화학식을 갖는 것인, 액체 조성물:



(여기서, m 은 2 내지 10이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1-C_5 알킬 기이다).

청구항 19

제17항에 있어서, 라디칼 개시제는 유기 디알킬 퍼옥사이드인, 액체 조성물.

청구항 20

제17항에 있어서, 라디칼 개시제는 2,5-디(t -부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산인, 액체 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상의 코팅제를 포함하는 미세다공성 막 지지체를 포함하며, 상기 코팅제는 산 친수성 기를 갖는 무정형 이오노머를 포함하는 미세다공성 막 복합재로서,

미세다공성 막 복합재는 물에서의 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화(non-dewetting)되고, 상기 미세다공성 막 복합재는 메탄올 및 물 함유 용액에 의해 습윤되며, 상기 미세다공성 막 복합재는 97,905Pa의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때, 미세다공성 막 지지체와 비교하여 유동 손실이 82% 이하이고,

미세다공성 막은 제1항의 플루오로카본 액체 조성물을 사용해 제조된 것인, 미세다공성 막 복합재.

청구항 29

물에서의 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화되는, 메탄올 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재를 포함하며,

상기 미세다공성 막 복합재는 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상의 코팅제를 갖는 표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 미세다공성 막 지지체를 포함하고, 상기 코팅제는 친수성 기를 갖는 이오노머를 포함하며, 여기서 이오노머는 가교결합되고, 미세다공성 막 복합재는 97,905Pa의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 대한 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실과 비교하여 82% 이하이며, 여기서 미세다공성 막 지지체의 기공 크기는 0.45마이크로미터 이하인,

제1항의 플루오로카본 액체 조성물을 사용해 제조된 것인 물품.

청구항 30

등급화된(rated) 기공 크기가 0.2마이크로미터 이하인 미세다공성 막 지지체, 및 상기 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상의 무정형 가교결합된 플루오르화 이오노머를 포함하는 일정량의 코팅제를 포함하는 미세다공성 막 복합재를 포함하며,

미세다공성 막 복합재는 물 오토클레이브 후 비탈습윤화되고, 상기 미세다공성 막 복합재는 메탄올을 물에 80중량% 미만의 메탄올의 양으로 함유하는 용액에 의해 습윤가능하며; 상기 미세다공성 막 복합재는 97,905Pa의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 대한 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실과 비교하여 82% 이하이고, 상기 가

교결합된 플루오르화 이오노머는 친수성 기를 함유하지 않는 가교결합 기를 포함하는,
제1항의 플루오로카본 액체 조성물을 사용해 제조된 것인 물품.

청구항 31

제30항에 있어서, 플루오르화 이오노머는 비스-올레핀을 포함하는 가교결합제에 의해 가교결합되는, 물품.

청구항 32

제30항에 있어서, 이오노머는 당량이 380g/eq 내지 620g/eq인, 물품.

청구항 33

제30항에 있어서, 미세다공성 막 복합재는 이온 교환능이 $95\text{nmol}(\text{나노몰})/\text{cm}^2$ 이상인, 물품.

청구항 34

삭제

청구항 35

제30항에 있어서, 상기 미세다공성 막 복합재는 상기 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값이, 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm의 플루오로계면활성제(fluorosurfactant)를 함유하는 이소프로필 알코올과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉(flow through contact) 후에 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 상기 밀도계에 의해 측정된 평균 밀도계 값의 ± 9% 이내인, 물품.

청구항 36

제30항에 있어서, 상기 미세다공성 막 복합재는 상기 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값이, 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm의 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉 후에 상기 미세다공성 막 복합재의 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 상기 밀도계에 의해 측정된 평균 밀도계 값과 스튜던트-t 검정(Student-t test)에 의한 95% 신뢰 한계에서 상이하지 않는, 물품.

청구항 37

제30항에 있어서, 미세다공성 막 복합재는 물 투과율이 $1000\text{L}/\text{atm}*\text{hr}*\text{m}^2$ 초과인, 물품.

청구항 38

메탄올 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재로서,

미세다공성 막 지지체, 및 상기 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상의, 제1항의 플루오로카본 액체 조성물을 사용해 제조된 무정형 가교결합된 플루오르화 이오노머를 포함하는 일정량의 코팅제를 포함하며,

상기 미세다공성 막 복합재는 물 오토클레이브 후 비탈습윤화되고, 상기 미세다공성 막 복합재는 97,905Pa의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이, 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 대한 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실과 비교하여 82% 이하이며, 여기서 미세다공성 막 지지체의 기공 크기는 0.45마이크로미터 이하인, 메탄올 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 39

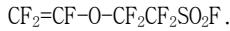
제38항에 있어서, 상기 코팅제의 양은 상기 미세다공성 막 복합재의 25중량% 내지 30중량%인, 메탄올 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 40

삭제

청구항 41

제38항에 있어서, 플루오르화 이오노며 단위는 하기 화학식의 플루오르화 단량체 단위로부터 유도되는, 메탄을 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재:

**청구항 42**

제38항에 있어서, 미세다공성 막 복합재는 표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상이고, 이온 교환능이 $95\text{nmol}/\text{cm}^2$ 이상인, 메탄을 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 43

제38항에 있어서, 상기 미세다공성 막 복합재는 상기 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값이, 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm의 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉 후에 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 상기 밀도계에 의해 측정된 평균 밀도계 값의 $\pm 9\%$ 이내인, 메탄을 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 44

제38항에 있어서, 상기 미세다공성 막 복합재는 상기 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값이, 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm의 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉 후에 상기 미세다공성 막 복합재의 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 상기 밀도계에 의해 측정된 평균 밀도계 값과 스튜던트-t 검정에 의한 95% 신뢰한계에서 상이하지 않는, 메탄을 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 45

제38항에 있어서, 상기 플루오르화 이오노머는 0.01중량% 내지 5중량%의 상기 비스-올레핀을 함유하는, 메탄을 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 46

제38항에 있어서, 코팅제는 당량이 460g/eq 내지 600g/eq인 이오노머를 포함하는, 메탄을 및 물의 용액에 습윤가능한 미세다공성 막 복합재.

청구항 47

기공이 0.1마이크로미터 이하이고 표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 인 미세다공성 막 지지체를 포함하며, 상기 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공은 산 친수성 기를 갖는, 당량이 380g/eq 내지 620g/eq인 적어도 하나의 가교결합된 무정형 이오노머로 코팅된, 미세다공성 막 복합재로서,

상기 미세다공성 막 복합재는 이온 교환능이 $95\text{nmol}/\text{cm}^2$ 이상이고, 비탈습윤화되며, 97,905Pa의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때, 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이, 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실과 비교하여 82% 이하이고, 미세다공성 지지체 상의 가교결합된 무정형 이오노머의 중량 백분율이 25중량% 내지 30중량%이며;

상기 미세다공성 막 복합재는 상기 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값이, 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을

통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm의 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉 후에 상기 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 상기 밀도계에 의해 측정된 평균 밀도계 값의 ±9% 이내이며,

제1항의 플루오로카본 액체 조성물을 사용해 제조된 것인 미세다공성 막 복합재.

청구항 48

제1항에 있어서, 플루오르화 이오노머의 적어도 95중량%는 200nm 미만 크기의 입자로 이루어지는, 액체 조성물.

청구항 49

제1항에 있어서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 200nm 미만 크기의 입자로 이루어지는, 액체 조성물.

청구항 50

제49항에 있어서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 125nm 미만 크기의 입자로 이루어지는, 액체 조성물.

청구항 51

제49항에 있어서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 40nm 미만 크기의 입자로 이루어지는, 액체 조성물.

청구항 52

제49항에 있어서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 15nm 미만 크기의 입자로 이루어지는, 액체 조성물.

발명의 설명

배경기술

[0001]

관련 출원과의 상호 참조

[0002]

본 출원은 출원인 참조 번호 제200800038P호로 2009년 4월 6일자로 출원된 미국 가출원 제61/166,879호의 이득을 주장하며, 이의 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

[0003]

배경기술

[0004]

다공성 막은 다양한 액체 및 기체를 여과하여 이들 유체로부터 입자, 조직 이물질, 세포, 미생물, 기포, 젤 입자 등과 같은 오염물을 제거하기 위하여 사용된다. 이들 다공성 막은 중합체 조성물, 금속, 세라믹 및/또는 생물학적 조성물로부터 형성될 수 있으며, 제어되고 측정가능한 다공도, 기공 크기 및 기공 크기 분포, 및 지정된 두께를 가질 수 있다. 다공성 막은 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 유체 스트림 내에 삽입되어 유체로부터 입자 등의 제거를 달성할 수 있는 카트리지와 같은 필터 장치 내로 내장될 수도 있다.

[0005]

다공성 막은 여과되는 유체에 대하여 내화학성이며 여과 동안 막의 강도, 다공도, 화학적 완전성, 및 정정도를 유지한다. 예를 들어, 마이크로전자 회로의 제조시에, 중합체 다공성 막으로 만들어진 필터가 다양한 부식성 또는 화학적으로 활성인 공정 유체(액체, 초임계 유체 및 기체)를 정제하는데 사용되어 미립자 오염물이 결함 및 회로 고장을 일으키는 것을 방지한다. 유체 여과 또는 정제는 다공성 막의 상류 측의 보다 높은 압력의 구역으로부터 다공성 막의 하류 측의 보다 낮은 압력의 구역으로 공정 유체를 다공성 막으로 통과시킴으로써 통상 수행된다. 따라서, 이러한 방식으로 여과되는 액체, 기체 및 심지어 초임계 유체는 다공성 막 필터 횡단 압력 강하를 겪는다.

[0006]

액체의 경우, 이러한 다공성 막 횡단 압력 강하 또는 차압의 결과, 다공성 막의 상류 측의 액체가 다공성 막의 하류 측의 액체보다 용해된 기체의 수준이 더 높게 될 수 있다. 액체에서의 기체 용해도 및/또는 기체 압축률의 변화는 기체, 예를 들어 공기가 보다 낮은 압력에 있는 액체와 비교하여 보다 높은 압력에 있는 액체에서 더 큰 용해도를 갖기 때문에 일어난다. 액체가 막 필터의 상류 측으로부터 하류 측으로 통과함에 따라, 용해된 기체가 막에서 기포를 형성하거나, 입자 또는 표면 결합 상에서 핵을 형성하거나, 용액으로부터 나올 수 있으며, 이는 액체의 탈기(outgas)로 이어진다. 탈기될 수 있는 액체, 즉 탈기성 액체는 일반적으로 반도체 및 마이크로전자

장치의 제조시에 사용되며, 예를 들어 물, 과산화수소, SC1 및 SC2 세정 배쓰(cleaning bath), 오존수 (ozonated water), 알코올과 같은 유기 용매, 포토레지스트 및 반사방지 코팅제, 현상제, 산화제를 선택적으로 함유할 수 있는 기타 수성 산 및 염기, 및 BOE(buffered oxide etch)와 같은 염 함유 용액을 포함할 수 있다.

[0007] 소수성 다공성 막은 물에 의해 직접 습윤되지 않으며, 다공성 막 상의 수적(water drop)에 대하여 90도 초과의 접촉각을 갖는다. 소수성 다공성 막에 의해 탈기성 액체를 여과할 경우, 그 결과 내부 기공 표면 및 외부 또는 기하 표면을 포함한 소수성 막 상의 부위 및 표면에서 액체로부터 용해된 기체가 나오게 될 수 있다. 소수성 다공성 막은 액체보다 기체에 대하여 더 큰 친화성을 갖는다. 액체로부터 나오는 기체는 축적되어 기체 포켓을 형성할 수 있으며, 이들 기체 포켓은 소수성 다공성 막의 표면 및 기공에 부착된다. 이들 기체 포켓이 연속된 액체 탈기로 인해 크기가 커짐에 따라, 이들은 소수성 다공성 막의 기공으로부터 액체를 추방하기 시작하여, 결국 소수성 다공성 막의 유효 여과 면적이 감소하게 된다. 이 현상은 소수성 다공성 막의 유체 습윤된, 또는 유체 충전된 부분이 점차로 유체 비습윤된, 또는 기체 충전된 부분으로 변환되기 때문에 소수성 다공성 막의 탈습윤화(dewetting)로 통상 지칭된다. 탈습윤화가 소수성 다공성 막에서 일어날 경우, 막의 이 부분에서의 여과가 중단되고, 그 결과 필터의 전체적인 여과 효율이 감소한다.

[0008] Teflon[®]과 같은 화학적으로 불활성인 필터 재료가, 부식성이며 화학적으로 활성인 유체에서의 막 분해를 방지하기 위하여 사용될 수 있다. 그러한 유체와 양립 불가능한 필터막은 분해를 겪을 수 있으며, 이는 막 조성물의 화학적 분해로 이어질 수 있다. 막 분해 결과, 추출가능한 재료가 사용 중에 필터로부터 방출되게 될 수 있으며, 따라서 여과되는 유체의 순도, 완전성 및 청정도가 저하될 수 있다. 불소 함유 중합체, 예를 들어 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 또는 PFA(폴리테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로알록시 비닐 에테르)로 만들어진 막 필터가 이러한 응용에 이용될 수 있다. 불소 함유 중합체는 이들의 화학적 불활성 및 화학적 공격에 대한 탁월한 저항성에 대하여 잘 알려져 있다. 불소 함유 중합체의 한 가지 불리한 점은 이들이 소수성이며 따라서 그러한 중합체로 만들어진 다공성 막은 수성 액체 또는 막의 표면 에너지보다 큰 표면 장력을 갖는 기타 유체에 의해 습윤되기가 어렵다는 것이다. 물 또는 수성 유체에 의해 소수성 막의 표면을 습윤시키기 위하여, 먼저 이소프로필 알코올과 같은 낮은 표면 장력의 유기 용매를 사용하여 막 표면을 습윤시킨 후 다공성 막 표면을 물과 유기 용매의 혼합물과 접촉시키고, 이어서 이 교환된 막을 물 또는 수성 유체와 접촉시키는 것이 현재의 관행이다. 이 공정은 폐기해야만 하는 대용량의 용매 폐기물을 생성할 수 있고 물에 의한 필터 카트리지의 추가 플러싱(fushing)으로 인해 대량의 물을 소비할 수 있다. 대안적으로, 소수성 막은 압력 하에서 물에 의해 습윤될 수 있다. 이 압력 침입(pressure intrusion) 공정은 시간이 걸리며 고가이고 치밀한 기공 막의 경우 비효율적이며, 얇은 다공성 막의 파열로 이어질 수 있다. 더욱이, 이 공정은 막 내의 기공의 상당한 부분이 물에 의해 완전히 침입되는 것을 확실히 하지 못한다.

[0009] 소수성 다공성 막과 대조적으로, 친수성 다공성 막은 수성 액체와 접촉시 자발적으로 습윤되어 막 표면을 습윤시키기 위한 처리 공정이 사용되지 않게 된다. 즉, 친수성 막 표면이 물에 의해 습윤되게 하기 위하여, 유기 용매 또는 압력 침입, 또는 교반에 의한 것과 같은 기계적 에너지에 의한 사전 처리가 사용되지 않는다.

[0010] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,354,443호에서 Moya는 전체 표면이 비탈습윤화되게 하기 위하여, 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물로 개질된 폴리퍼플루오로카본 막과 같은 다공성 막의 개질 및 특성화를 개시한다. 다공성 막 기재 또는 지지체를 용매 또는 희석제 중에서 퍼플루오로카본 공중합체 조성물과 접촉시킨다. 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 이 공중합체를 위한 용매 또는 희석제와 함께 표면으로부터 제거한다. 용매 또는 희석제는 막 표면에 결합된 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 제거하지 않는다. 이어서, 공중합체 조성물이 그 표면에 결합된 막을 열 처리하여 막 기재와 표면 개질 퍼플루오로카본 공중합체 조성물 사이의 결합을 개선한다. 퍼플루오로카본 공중합체 조성물은 막 기공의 상당한 차단(blocking) 또는 막힘(plugging)을 피하면서 막 표면이 완전히 개질되도록 하는 농도 및 양으로 이용된다. 표면 개질된 다공성 막은 개질되지 않은 막 횡단 압력 강하와 비교할 때 25%를 초과하는 증가를 넘지 않는 압력 강하를 갖는다. 완전한 표면 개질은 메틸렌 블루 염료로 염색함으로써 측정될 수 있다.

[0011] 미국 특허 제4,618,533호에서 Steuck는 플루오르화되지 않은 가교결합된 중합체가 직접 코팅된 다공성 중합체 막으로부터 형성된 복합 다공성 막을 개시한다. 이 복합 다공성 막은 다공성 중합체 막의 다공도를 유지한다. 이 복합 다공성 막은 단량체로 형성된 중합체로 직접 코팅되고 하이드록시알킬 아크릴레이트에 의해 가교결합된 다공성 폴리비닐리덴 플루오라이드 막으로부터 형성된다.

[0012] 미국 특허 제5,928,792호에서 Moya는 그 표면이 퍼플루오로카본 공중합체 조성물로 완전히 개질된 다공성 막 생성물을 제조하는 공정을 개시한다. 다공성 막 기재를 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 함유하는 용액과 접촉

시켜 조성물을 기재 표면 상에 결합시킨다. 이 기재에 기계적 힘을 가하여 과잉의 퍼플루오로카본 공중합체 조성물을 제거하고, 이어서 열 처리한다.

[0013] 미국 특허 제6,179,132호에서 Moya는 그 표면이 퍼플루오로카본 중합체 조성물로 개질된 다공성 폴리퍼플루오로카본 막 기재로부터 형성된 다공성 막을 개시한다. 이 개질된 표면은 물에 의해 직접 습윤된다.

[0014] 미국 특허 제7,094,469호에서 Moya는 불소 함유 중합체 기재로부터 형성되는 다공성 또는 비다공성 막 또는 물품을 개시하는데, 상기 기재는 그 표면이, 친수성 작용기를 갖는, 예를 들어 가교결합 및/또는 그래프팅함으로써 고정화된 플루오로카본으로 개질되어, 개질되지 않은 기재와 비교할 때 개선된 친수성 특성을 갖는 표면을 제공한다. 이 개질된 표면은 수성 유체로 습윤된 후에 비탈습윤화되거나, 또는 수성 유체에 의해 직접 습윤된다. 이 불소 함유 중합체 기재는 다공성 막일 수 있거나 비다공성 물품일 수 있다. 고정화된 플루오로카본은 화학식 $[T-SO_2Y-SO_2T']^-M^+$ 를 갖는 단량체로부터 형성되며, 여기서 T 및 T'는 동일하거나 상이하고, 적어도 하나의 활성 중합 작용(active polymerization function), 예를 들어 불포화 또는 열릴 수 있는 고리를 갖는 유기 라디칼을 포함하며, $-M^+$ 는 무기 양이온을 포함한다.

[0015] 미국 특허 제7,112,363호에서 Moya는 불소 함유 중합체 기재로부터 형성되는 다공성 또는 비다공성 막 또는 물품을 개시하는데, 상기 기재는 그 표면이, 친수성 작용기를 갖는 가교결합 또는 분지된 플루오로카본 중합체 조성물로 개질되어, 개질되지 않은 기재와 비교할 때 개선된 친수성 특성을 갖는 표면을 제공한다. 이 불소 함유 중합체 기재는 다공성 막일 수 있거나 비다공성 물품일 수 있다. 중합체 사슬을 결합시키는 설포닐 또는 카르보닐 함유 기를 갖는 연결 다리(connecting bridge) 또는 가교결합을 갖는, 친수성 작용기를 갖는 가교결합된 플루오로카본, 예를 들어 퍼플루오로카본 중합체 조성물을 포함하는 표면이 제공된다.

[0016] 미국 특허 제7,288,600호에서 Moya는 플루오로카본 중합체 전구체로부터 형성된, 플루오르화 가교결합 기(crosslinking group)에 의해 가교결합된, 친수성 작용기를 갖는 가교결합된 플루오로카본 중합체 조성물을 개시하는데, 이 조성물은 열적으로 그리고 화학적으로 안정하며, 그의 플루오로카본 중합체 전구체보다 더 친수성이 되게 할 수 있다. 퍼플루오르화 가교결합 기에 의해 가교결합된, 상기 가교결합된 퍼플루오로카본 중합체 조성물은 pH가 약 9보다 크며 수산화암모늄과 같은 염기, 과산화수소 또는 오존과 같은 산화제, 및 물을 함유하는 액체 조성물, 예를 들어 특수 세정(special cleaning, SC) 용액, 예를 들어 전자 구성요소의 제조 과정 중에 사용되는 SC1과 같은 고도로 반응성인 시약과의 접촉으로 인한 분해에 대하여 안정하다. 미국 특허 제7,288,600호에 따르면, 비퍼플루오르화 유기 기를 함유하는 가교결합 부분은 이들 시약과의 접촉시에 분해되었으며, 이들 비퍼플루오르화 화학적 가교결합은 파괴되어 가교결합된 중합체의 원래의 가교결합도(degree of crosslinking)가 손실되게 된다. 이 친수성 작용기를 갖는 가교결합된 플루오로카본 중합체 조성물은 중합체 사슬을 결합시키는 설포닐 또는 카르보닐 함유 기를 갖는 연결 다리 또는 가교결합(이에는 중합체 사슬의 일부를 결합시키는 루프가 포함될 수 있음)을 갖는 것으로서 개시되어 있다.

[0017] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,902,676호는 물에 의해 습윤가능한 다공성 친수성 막, 즉 무정형 이오노머가 그 위에 함침된 다공성 불활성 지지체를 포함하는 친수성 막을 개시하는데, 상기 친수성 막은 물 투과율이 $1 \text{ L(리터)}/(\text{hr } m^2 \text{ atm})$ 초과이며, 일부 경우에는 $500 \text{ L}/(\text{hr } m^2 \text{ atm})$ 초과임을 특징으로 하고; 상기 이오노머는 무정형 형태이거나 결정도가 5% 미만이며, 산 형태의 친수성 기를 갖는다. 다공도가 0.2마이크로미터이고 두께가 40마이크로미터인 2축 연신된(bistretched) PTFE 베이스 Goretex 막이 사용된다. 높은 투과율을 갖는 막은 함침된 이오노머 양을 지지체 + 이오노머의 0.5 내지 10중량%로 함유한다. 20중량% 이오노머 내지 30중량% 이오노머가 사용될 때, 기체에 대하여 부분적으로 및 전체적으로 폐색되는 막이 확인된다. 이 특허는 (퍼)플루오르화 이오노머가 가교결합될 수 있지만, 가교결합을 수행함으로써 얻을 수 있는 막은 다공성인 비가교결합된 것보다 더 낮은 물 투과율을 나타내며, 이는 가교결합 실체에 좌우됨을 개시한다. 가교결합이 지지체 벽을 코팅하는 이오노머 양을 증가시킴이 추가로 개시되어 있다. 이 특허에서 2개의 실시예는 함침된 미세다공성 막의 총 질량의 16중량% 이오노머 및 33중량% 이오노머를 함유하는 플루오르화 용매를 사용한 가교결합된 다공성 막의 제조를 설명한다.

[0018] 미국 특허 제4,470,859호에서 Ben Ezra는 분산된 퍼플루오로카본 공중합체로부터 망상 전극 또는 필터와 같은 다공성 기재 상에 친수성 코팅제를 형성하는 방법을 개시하는데, 이 코팅제는 가교결합되지 않는다. Ben Ezra에 따르면, 그러한 코팅제에 사용되는 퍼플루오로카본 공중합체는 친수 특성을 다공성 또는 미세다공성 기재에 제공하기 위한 충분한 설포닐 및/또는 카르보닐 기재 또는 유도 작용기의 존재를 합리적으로 보장하도록 하기 위하여 당량이 약 1500을 초과하지 않아야 한다. 또한, Ben Ezra는 공중합체 퍼플루오로카본의 단위당 많은 작용기가

존재하는 경우, 다공성 또는 미세다공성 기재에 적용된 코팅제가, 예를 들어 수성 유체 중에 과도하게 용해될 수 있거나, 또는 코팅제와 접촉하고 있는 물질에 의해 공격적으로 공격될 수 있음을 개시한다. Benezra는 사용되는 퍼플루오로카본 공중합체의 당량이, 공중합체 퍼플루오로카본의 펜던트 작용기가 카르보닐 기재 또는 유도일 경우, 약 900 이상이며, 펜던트 작용기가 설포닐 기재 또는 유도일 경우, 약 950 이상임을 개시한다.

[0019] Benezra는 분산 매질이 제거되면서 미세다공성 하부구조(infrastructure) 내에 상대적으로 용이하게 유지되어 미세다공성 기재의 하부구조의 실질적으로 모든 표면 상에 퍼플루오로카본 공중합체 코팅제를 남길 정도로 코팅제 분산액이 충분히 점성이어야 함을 추가로 개시한다. Benezra에 따르면, 점도 또는 기타 이유로, 개방적으로 미세다공성인 기재 내의 분산액 또는 용액이 분산 매질 제거 중에 유출될 수 있는 것으로 나타나는 경우, 분산 매질 또는 용매의 제거 중에 텁블링 기술을 이용하면 퍼플루오로카본 공중합체를 하부구조 내에 유지시키는데 도움이 될 수 있다. 대안적으로, Benezra는 하부구조 내에 동일계내에서(in situ) 공중합체 퍼플루오로카본을 침전시킴으로써 미세다공성 기재의 하부구조의 표면 상에의 퍼플루오로카본 공중합체의 침착이 향상될 수 있음을 개시한다. 막 표면 상에의 그러한 대량의 코팅제의 보유(retention)는 특히 기공 크기가 0.2마이크로미터 이하인 미세다공성 막의 경우 낮은 물 투과율로 이어질 수 있다.

[0020] 미국 특허 제6,576,100호는 당량이 380 내지 1300g/eq이며, 적어도 하나의 에틸렌 불포화를 함유하는 하나 이상의 플루오르화 단량체로부터, 그리고 설포닐 기-SO₂F를 지시된 당량을 제공할 정도의 양으로 함유하는 플루오르화 단량체 단위로부터 유도되는 단량체 단위를 포함하는 가교결합된 설포산 플루오르화 이오노머를 개시한다. 이 개시 내용에 따르면, 일반적으로 설포산 기의 양이 많을수록, 이오노머는 당량이 더 낮아지고, 응용에 있어서는 전기화학적 응용에서의 이온 교환능의 관점에서 그리고 촉매 응용에서의 촉매 활성의 관점에서 이오노머의 효율이 더 우수해진다. 이 개시 내용에 따르면, 전기화학적 응용에서, 예를 들어 연료 전지에서, 이오노머 전도도와 이오노머의 물의 보유 사이에는 직접 상관 관계가 있다. 이 특허에 따르면, 이온기의 보다 높은 존재는 이온 전도도를 증가시켰으며, 임의의 한도 내에서 중합체가 유지할 수 있는 물의 양을 증가시켰다.

[0021] 미국 특허 제7,306,729호에서 Bacino는 복합 필터 또는 복합 벤트로서 제작될 수 있는 다공성 PTFE 막을 개시하는데, 이는 예를 들어 상기 막에 지지 또는 보호를 제공할 수 있는 하나 이상의 추가의 층을 상기 막에 적층함으로써 제작될 수 있다. 추가의 층 또는 층들은 최종 용도 요건에 따라 막에 접합될 수도 있거나 그렇지 않을 수도 있다. Bacino에 따르면, 이들 막을 액체 여과 응용(예를 들어, 수성 유체의 여과를 포함함)에 유용하게 하는 다양한 기술에 의해, 이들 막을 친수성(거의 없거나 전혀 없는 압력 하에서의 물 습윤성)이 되게 할 수 있다. 이 명세서에 따르면, 다공성 PTFE 막을 이소프로필 알코올/탈이온수의 50/50 혼합물 중 1% 폴리비닐 알코올(PVA)의 용액 중에 담금으로써 처리하여 이 막을 친수성이 되게 하였다. 다공성 막 상의 PVA 코팅제는 반도체 가공 중에 사용되는 세정 배쓰 내에서 예상되는 산화적이며 고도로 알칼리성이고 고온 부식성인 환경에서 안정하지 않을 것이며, 따라서 PVA 코팅된 다공성 막은 그러한 배쓰 내에서의 장시간 사용 중에 탈습윤되고 소수성이 될 것으로 예상될 것이다.

[0022] 따라서, 감소된 양의 유기 용매를 함유하는 수용액에 의해 습윤되고 우수한 유동 특성을 갖는, 개선된 비탈습윤화 특성을 갖는 미세다공성 막에 대한 지속적인 필요성이 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0023] 이오노머 및 가교결합제를 함유하는 플루오로카본 액체 조성물을, 예를 들어 률러 코터를 사용함으로써 미세다공성 막 지지체 내로 분포시킨 결과, 액체에서의 유동 손실이 동일한 플루오로카본 액체 조성물로 함침된 미세다공성 막 지지체의 동일한 액체에서의 유동 손실과 비교하여 더 적은 미세다공성 막 상의 이오노머의 가교결합된 코팅제로 됨이 발견되었다. 또한, 플루오로카본 액체 조성물의 분포에 의해 코팅된 미세다공성 막 지지체의 유동 손실은 플루오로카본 용매에서의 이오노머 농도에 따라 신뢰성 있게 달라질 수 있다. 또한, 본 발명의 양태(version)에서의 미세다공성 막 지지체 상에 분포된 가교결합된 이오노머 코팅제의 당량이 낮을수록 덜 습윤 가능하게 되지만, 보다 높은 당량의 가교결합된 이오노머로 제조된 미세다공성 지지체 상에 분포된 유사한 코팅제와 비교하여 보다 우수한 유동 손실 특성을 가지게 됨이 발견되었다.

[0024] 본 발명의 양태는 미세다공성 막 지지체의 유체 접촉 표면 상에 분포되고 경화된, 플루오르화 이오노머, 라디칼 개시제 및 가교결합제를 포함하는 플루오로카본 액체 조성물의 코팅제를 갖는 미세다공성 막 복합재를

포함한다. 상기 미세다공성 막 지지체는 활성화되어 이오노머의 변환가능한 작용기를 친수성 기로 변환시킬 수 있다. 상기 미세다공성 막 복합재는 물 오토클레이브 후 비탈습윤화되며, 당량이 380g/eq 내지 620g/eq인 적어도 하나의 가교결합된 무정형 이오노머가 그 위에 분포된 미세다공성 막 지지체를 포함한다. 이오노머는 플루오로카본 용매, 플루오르화 이오노머 및/또는 플루오르화 이오노머 전구체, 라디칼 개시제 및 가교결합제를 포함하는 코팅제 용액으로부터 분포된다. 코팅제 용액 중의 이오노머 전구체는, 최종 미세다공성 막 복합재가 메탄올 및 물을 함유하는 용액으로 습윤되고, 비탈습윤화되고, 미세다공성 막 지지체와 비교하여 유동 손실이 82% 이하가 되도록 가교결합성 이오노머 또는 가교결합성 이오노머 전구체로 미세다공성 막 지지체 표면 및 미세다공성 막 지지체 기공을 코팅하는 양으로 존재한다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 물 투과율이 22.5°C에서 1000L/hr m^2 atm 이상이다.

[0025] 본 발명의 일 양태는 물에서의 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화되는, 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤가능한 고 표면적 미세다공성 막 복합재를 포함한다. 이 미세다공성 막 복합재는 유체 접촉 표면 상의 코팅제를 갖는 미세다공성 막 지지체를 포함하며, 상기 코팅제는 이오노머(들) 및 가교결합 기를 포함한다. 미세다공성 막 복합재 코팅제의 두께는, 미세다공성 막 복합재의 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이 미세다공성 막 지지체의 등급화된(rated) 기공 크기가 0.45마이크로미터 이하이고, 일부 양태에서는 미세다공성 막 지지체의 기공 크기가 0.2마이크로미터 이하인 코팅되지 않은 미세다공성 막에 대한 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 시간에 기초하여 82% 이하가 되게 하는 두께이다. 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 다층 구조물이다.

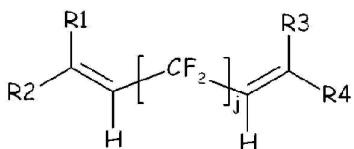
[0026] 본 발명의 다른 양태는 미세다공성 막 지지체의 유체 접촉 기공 및 표면 상의 무정형 플루오르화 이오노머를 포함하는 가교결합된 코팅제를 갖는 미세다공성 막 복합재이다. 미세다공성 막 지지체 상의 얇은 가교결합된 코팅제는 물에서의 오토클레이브 시험에 의해 비탈습윤화되며, 22.5°C 또는 약 22.5°C에서 1000L/atm*hr* m^2 초과의 물 투과율을 특징으로 할 수 있는 미세다공성 막 복합재를 제공한다. 코팅된 미세다공성 막 복합재는 물 중에 메탄올을 함유하는 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 물 중에 80중량% 미만의 메탄올, 일부 양태에서는 60중량% 미만의 메탄올, 그리고 또 다른 양태에서는 35중량% 미만의 메탄올, 그리고 또 다른 양태에서는 15중량% 미만의 메탄올을 갖는, 물 중에 메탄올을 함유하는 용액에 의해 습윤된다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체의 표면 상의 코팅제의 질량은 미세다공성 막 복합재의 약 25중량% 내지 약 30중량%일 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서, 미세다공성 막 지지체의 표면 상의 코팅제의 질량은 미세다공성 막 복합재의 약 2중량% 내지 약 30중량%일 수 있다. 본 발명의 양태에서, 코팅된 미세다공성 막 복합재는 이온 교환능이 60nmol(나노몰)/ cm^2 초과, 그리고 일부 양태에서는 95nmol/ cm^2 초과일 수 있다. 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제의 균일성은 메틸렌 블루 염료로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정(densitometry) 관독치의 평균에 의해 특성화될 수 있으며, 여기서 밀도측정 관독치는 상대 표준 편차가 0.4 이하이다. 본 발명의 일부 양태에서, 가교결합된 플루오르화 이오노머 코팅제는 5000ppm의 3M™ Novec™ FC 4432 플루오로계면활성제(fluorosurfactant)를 함유하는 고온 IPA와 접촉 후 메틸렌 블루 염료로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 관독치의 평균에 의해 특성화될 수 있다. 일부 양태에서, 이 평균은 5000ppm의 플루오로계면활성제를 함유하는 고온 IPA와의 접촉 전에 메틸렌 블루 염료로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 평균 밀도계 관독치와 비교할 때 95% 신뢰 한계에서 상이하지 않으며, 본 발명의 일부 양태에서는 플루오로계면활성제를 함유하는 고온 이소프로필 알코올에 의한 처리 전과 후의 밀도판독 평균 사이의 차가 -9% 내지 +9%이다.

[0027] 본 발명의 다른 양태는 기공 크기가 0.45마이크로미터 이하, 일부 경우에는 기공 크기가 0.2 마이크로미터 이하, 그리고 또 다른 경우에는 기공 크기가 0.1마이크로미터 이하인 미세다공성 막 지지체의 여과 표면을 코팅하는, 가교결합된 플루오르화 이오노머의 코팅제(상기 가교결합 부분은 친수성 기를 함유하지 않음)을 포함하는 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재이다. 미세다공성 막 지지체는 하나 이상의 지지체 및/또는 보유(retentive) 층을 포함한다. 본 발명의 일부 양태에서 코팅제는 미세다공성 막 복합재의 2중량% 내지 30중량%이며, 본 발명의 다른 양태에서, 미세다공성 막 지지체의 표면 상의 코팅제의 질량은 미세다공성 막 복합재의 약 25중량% 내지 약 30중량%일 수 있다. 미세다공성 막 복합재는 97,905Pa의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때, 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 대한 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실과 비교하여 82% 이하이다. 본 발명의 일부 양태에서, 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재는 약 14.21b/in²(97905.6Pa)의 압력에서 코팅된 미세다공성 막의 47mm 직경의 샘플에 대한 이소프로필 알코올 유동 시간이 500ml의 이소프로필 알코올에 대하여 4700초 미만인 것을 특징으로 한다. 코팅제의 균일성은 메틸렌 블루로 염색된 미세다공성 막 복합재의 밀도계 관독치가 상대 표준 편차가 0.4 미만인 평균 밀도계

값을 갖도록 하는 것이다. 고온 IPA 및 5000ppm의 플루오로계면활성제 배쓰 내에서 적어도 4시간 동안 처리 후에 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도계 판독치의 평균은 처리 전의 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 판독치의 평균과 상이하지 않다. 본 발명의 일부 양태에서, 플루오로계면활성제를 함유하는 고온 이소프로필 알코올에 의한 처리 전과 후의 밀도측정 평균 사이의 차는 -9% 내지 +9%이다.

[0028] 본 발명의 양태는 용해되거나 분산된 플루오르화 이오노머를 함유하는 플루오로카본 액체 매질을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물을 포함하며, 플루오르화 이오노머의 적어도 90중량%는 200나노미터(nm) 미만, 일부 양태에서는 125nm 미만, 다른 양태에서는 40nm 미만, 또 다른 양태에서는 15nm 미만 크기의 입자로 이루어진다. 본 발명의 일부 양태에서, 플루오르화 이오노머는 당량이 380g/eq 내지 620g/eq이다. 플루오르화 이오노머는 에틸렌계 기와, 친수성 기로 변환가능한 작용기(상기 변환가능한 기는 $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$ 및 이의 조합(여기서, R은 C_1 내지 C_{20} 알킬 라디칼 또는 C_6 내지 C_{20} 아릴 라디칼임)으로 이루어진 군으로부터 선택된다)를 함유하는 플루오르화 단량체 단위를 포함한다. 플루오르화 이오노머는 화학식 OF-1, 화학식 OF-2, 화학식 OF-3 또는 이의 조합 중에서 선택되는 비스-올레핀으로부터 유도되는 단량체 단위를 추가로 포함하며, 여기서 화학식 OF-1은 하기 구조로 도시된다:

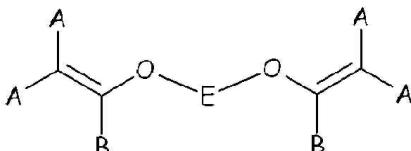
[화학식 OF-1]



[0030]

여기서, 화학식 OF-1의 구조에서 j는 2 내지 10, 바람직하게는 4 내지 8의 정수이고, 서로 동일하거나 상이한 R1, R2, R3, R4는 H, F 또는 C_1 내지 C_5 알킬 또는 (페)플루오로알킬 기이다. 화학식 OF-2는 하기 구조로 도시된다:

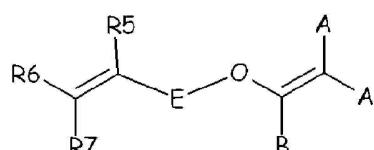
[화학식 OF-2]



[0033]

여기서, 화학식 OF-2의 구조에서 각각의 경우에 서로 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 A는 독립적으로 F, Cl 및 H로부터 선택되고; 각각의 경우에 서로 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 B는 독립적으로 F, Cl, H 및 ORB(여기서, RB는 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 플루오르화 또는 염소화될 수 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 라디칼임)로부터 선택되며; E는 에테르 결합에 의해 삽입될 수 있는, 선택적으로 플루오르화된, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 기이고; 바람직하게 E는 $-(\text{CF}_2)_n-$ 기(여기서, n은 3 내지 5의 정수임)이며; 화학식 OF-2 타입의 비스-올레핀의 일 양태는 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 이다. 화학식 OF-3은 하기 구조로 도시된다:

[화학식 OF-3]



[0036]

여기서, 화학식 OF-3의 구조에서 E, A 및 B는 상기에 정의된 것과 동일한 의미를 가지며; 서로 동일하거나 상이한 R5, R6, R7은 H, F 또는 C_1-C_5 알킬 또는 (페)플루오로알킬 기이다. 본 발명의 일부 양태에서, 비스-올레핀은 하기 화학식을 갖는다:

$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2\text{R}_6$

- [0039] 여기서, m 은 2 내지 10이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1-C_5 알킬 기이다.
- [0040] 플루오르화 이오노머는 요오드 및/또는 브롬 원자를 추가로 포함한다. 본 발명의 일부 양태에서, 요오드 및/또는 브롬 원자는 이오노머 주 사슬의 종단 위치에 있으며, 상기 요오드 및/또는 브롬 원자는 하기 화학식의 플루오로카본 사슬전달제로부터 유래된다:
- [0041] $X_1(CF)_nX_2$
- [0042] 여기서, X_1 및 X_2 는 I, Br 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 일부 양태에서, 요오드 및/또는 브롬 원자의 함량은 이오노머를 기준으로 0.1중량% 내지 5중량%이다.
- [0043] 본 발명의 일부 양태에서, 플루오르화 이오노머는 테트라플루오로에틸렌을 포함하는 단량체 단위, 에틸렌계 기와, 친수성 기로 변환가능한 작용기(상기 친수성 기로 변환가능한 작용기는 $-SO_2F$, $-COOR$, $-COF$ 및 이의 조합(여기서, R은 C_1 내지 C_{20} 알킬 라디칼 또는 C_6 내지 C_{20} 아릴 라디칼임)으로 이루어진 군으로부터 선택된다)를 함유하는 플루오르화 단량체 단위를 포함한다. 플루오르화 이오노머는 하기 화학식의 비스-올레핀으로부터 유도되는 단량체 단위를 추가로 포함한다:
- [0044] $R_1R_2C=CH-(CF_2)_m-CH=CR_5R_6$
- [0045] 여기서, m 은 2 내지 10의 정수이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1-C_5 알킬 기이다. 플루오르화 이오노머는 주 사슬의 종단 위치에 있는 요오드 및/또는 브롬 원자를 추가로 포함하며, 상기 요오드 및/또는 브롬 원자는 하기 화학식의 플루오로카본 사슬전달제로부터 유래된다:
- [0046] $X_1(CF)_nX_2$
- [0047] 여기서, X_1 및 X_2 는 I, Br 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0048] 본 발명의 일부 양태에서, 에틸렌계 기와, 친수성 기로 변환가능한 작용기를 함유하는 플루오르화 단량체 단위는 하기 화학식을 갖는다:
- [0049] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$.
- [0050] 본 발명의 양태에서, 플루오로카본 액체 조성물은 가교결합제 및 라디칼 개시제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 가교결합제는 하기 화학식의 비스-올레핀일 수 있거나 비스-올레핀이다:
- [0051] $R_1R_2C=CH-(CF_2)_m-CH=CR_5R_6$
- [0052] 여기서, m 은 2 내지 10이고, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1 내지 C_5 알킬 기이다. 라디칼 개시제는 유기 디알킬 페옥사이드일 수 있거나 유기 디알킬 페옥사이드이며, 바람직하게는 2,5-디(t -부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산이다.
- [0053] 플루오로카본 액체 조성물의 일부 양태에서 플루오르화 이오노머의 적어도 95중량%는 200나노미터(nm) 미만, 다른 양태에서는 125nm 미만 크기의 입자로 이루어질 수 있으며, 또 다른 양태에서 플루오르화 이오노머 입자 크기는 40nm 미만이고, 또 다른 양태에서 입자 크기는 더 작거나 15nm 미만이다. 액체 조성물의 다른 양태에서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 200나노미터(nm) 미만, 다른 양태에서는 125nm 미만 크기의 입자로 이루어질 수 있으며, 또 다른 양태에서, 입자 크기는 40nm 미만이며, 또 다른 양태에서, 입자 크기는 더 작거나 15nm 미만이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 액체 조성물은 적어도 99중량%의 플루오르화 이오노머가 125nm 미만 크기의 입자로 이루어진다. 액체 조성물의 또 다른 양태에서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 40nm 미만 크기의 입자로 이루어진다. 액체 조성물의 또 다른 양태에서, 플루오르화 이오노머의 적어도 99중량%는 15nm 미만 크기의 입자로 이루어진다.
- [0054] 본 발명의 다른 양태는 용해되거나 분산된 가교결합성 플루오르화 이오노머를 함유하는 플루오로카본 액체 매질을 포함하며, 가교결합성 플루오르화 이오노머의 적어도 90중량%는 200nm 미만, 바람직하게는 125nm 미만, 더 바람직하게는 40nm 미만, 더욱 더 바람직하게는 15nm 미만 크기의 입자로 이루어지는 플루오로카본 액체 조성물이다. 액체 조성물의 일부 양태에서, 액체 조성물은 가교결합제 및 라디칼 개시제를 추가로 포함한다.
- [0055] 본 발명의 양태는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 지지체를 포함한다. 본 발명의 다른 양태

는 경화되어 막 상의 플루오르화 이오노머 및 비스-올레핀을 가교결합시키는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 지지체이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 경화되고 가교결합된 이오노머가 그의 표면 및 기공 상에 있는 미세다공성 막 지지체는 염기 및 산에 의해 활성화되어 친수성 기를 형성하는 그의 변환가능한 기를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0056]

도 1은 실시예 9에서 설명된 (미세다공성 막 복합재를 습윤시키는 용액을 위한) 물 중의 %메탄을 대 미세다공성 막 복합재를 코팅하는데 사용된 이오노머 농도의 그래프를 도시한다.

도 2는 총 중량(이오노머 및 PTFE 지지체)의 33% 내지 총 중량(이오노머 및 PTFE 지지체)의 16%의 588g/eq 당량(EW)의 이오노머(화살표는 이를 점을 나타낸다)를 갖는, 미국 특허 제6,902,676호의 가교결합된 코팅된 다공성 막에 대한 예상된 물 투과율(y축 단위: L/atm*hr*m²)을 도시한다.

도 3은 실시예 22로부터의 각각이 메틸렌 블루 염료로 염색된 상류 배킹 층, 코어 층 및 하류 배킹 층의 사진의 라인 드로잉 표현이다. 음영 균일성 및 음영 밀도(회색의 더 어두운 음영, 즉 고밀도는 원래의 사진으로부터의 더 어두운 청색을 나타낸다)는 사진에서의 이들 층에 대한 청색을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057]

다양한 조성물 및 방법이 설명되지만, 이들은 달라질 수 있으므로 본 발명은 설명된 특정 문자, 조성물, 방법론 또는 프로토콜로 한정되지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 양태 또는 실시 형태를 설명하기 위한 목적일 뿐이며, 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한될 본 발명의 범주를 제한하고자 하지 않음이 이해되어야 한다.

[0058]

또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용될 때, 단수형은 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다는 것을 알아야 한다. 따라서, 예를 들어 "플루오르화 이오노머"에 대한 언급은 하나 이상의 플루오르화 이오노머 및 당업자에게 공지된 이의 등가물 등에 대한 언급이다. 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 설명된 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에 이용될 수 있다. 본 명세서에 언급된 모든 간행물은 참고로 포함된다. 본 명세서의 어떠한 것도 본 발명이 종래 발명에 의해 그러한 개시내용을 선행할 자격이 없음을 인정하는 것으로서 해석되어서는 안 된다. "선택적인" 또는 "선택적으로"는 이어서 기재되는 사건 또는 상황이 일어날 수도 있거나 일어나지 않을 수도 있으며, 그 기재 내용이 사건이 일어나는 경우 및 일어나지 않은 경우를 포함함을 의미한다. 본 명세서에 개시된 모든 수치값은 명시적으로 지시되어 있든 그렇지 않든 간에 용어 "약" 또는 "실질적으로"에 의해 수식될 수 있다. 용어 "약" 또는 "실질적으로"는 일반적으로 당업자가 기재된 값과 등가인 것(즉, 동일한 기능 또는 결과를 갖는 것)으로 간주할 수 있는 일정 범위의 수를 말한다. 일부 실시 형태에서, 용어 "약" 또는 "실질적으로"는 기재된 값의 ±10%를 말하며, 다른 실시 형태에서, 용어 "약" 또는 "실질적으로"는 기재된 값의 ±2%를 말한다. 조성물 및 방법이 ("~을 포함하지만 이로 한정되지 않는"의 의미로서 해석되는) 다양한 성분 또는 단계를 "포함하는" 이라는 용어로 설명되어 있지만, 조성물 및 방법은 또한 다양한 성분 및 단계로 "본질적으로 이루어지거나" 또는 "이루어질" 수 있으며, 그러한 용어는 본질적으로 폐쇄된 구성원 집단 또는 폐쇄된 구성원 집단을 정의하는 것으로서 해석되어야 한다.

[0059]

플루오르화 이오노머 또는 플루오르화 이오노머 전구체, 라디칼 개시제, 비스-올레핀으로부터 유도되는 가교결합제 및 플루오로카본 용매를 포함하는 용액으로 미세다공성 막 지지체를 코팅하는 중에, 비탈습윤화되고 높은 물 투과율을 갖는, 메탄올 및 물을 함유하는 용액으로 습윤가능한 가교결합된 미세다공성 막 복합재가 작은 기공 크기의 지지체에 대해서도 이루어질 수 있음이 발견되었다. 이를 미세다공성 막 복합재는 이오노머 및 가교결합제를 미세다공성 지지체 상에 분포시킴으로써 제조될 수 있을 것이다. 이는 예상치 못한 것이었는데, 그 이유는 가교결합된 코팅제는 더 많은 코팅제 물질이 미세다공성 막 지지체의 표면 상에 있게 하는 것(이는 물 투과율을 감소시킬 것으로 예상될 것이다)으로 보고되어 왔기 때문이다. 코팅제 용액 중의 하나 이상의 이오노머의 양 및 당량은 미세다공성 막 복합재에 높은 물 투과율 및 미세다공성 막 지지체와 비교하여 이소프로필 알코올에서 82% 이하의 유동 손실을 제공하였다. 용매, 이오노머 또는 이오노머 전구체의 농도, 및 이오노머 또는 이오노머 전구체의 입자 크기가 높은 투과율 및 미세다공성 막 지지체와 비교하여 이소프로필 알코올에서 82%

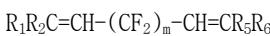
이하의 유동 손실을 갖는 습윤가능한 미세다공성 막 복합재를 제조하는데 중요함이 추가로 발견되었다. 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 비탈습윤화되고, 그것을 다양한 제조 환경에서의 여과 응용에 유용하게 하는 유동 손실 또는 물 투과율을 갖는다.

[0060] 본 발명의 양태는 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤가능하고, 비탈습윤화되는 미세다공성 막 복합재를 포함한다. 미세다공성 막 복합재는 미세다공성 막 지지체의 유체 접촉 표면 및 기공 상의 가교결합된 코팅체를 가지며, 상기 코팅체는 친수성 기를 포함하는 무정형 플루오르화 이오노머를 포함한다. 일부 양태에서, 플루오르화 이오노머는 대부분이 무정형이며 소부분이 결정질 또는 부분 결정질이다. 미세다공성 막 지지체 상의 코팅체 중의 이오노머는 친수성 기에 의해 가교결합된다. 미세다공성 막 복합재는 물에서의 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화되고, 표면 에너지가 27dyne/cm^2 이상이다.

[0061] 본 발명의 일 양태는 기공 크기가 0.45마이크로미터 이하, 일부 양태에서는 등급화된 기공 크기가 0.1마이크로미터 이하인 미세다공성 막 지지체, 및 무정형 가교결합된 플루오르화 이오노머 코팅체 표면(미세다공성 막 지지체의 기공을 포함함)을 포함하는 코팅체를 포함하는, 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤가능한 미세다공성 막 복합재이다. 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 코팅체는 97,905Pa의 압력에서 500m¹의 이소프로필 알코올을 사용하여 측정될 때, 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 대한 이소프로필 알코올에서의 평균 유동 손실과 비교하여 82% 이하인 미세다공성 막 복합재를 제공한다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 다층화되며, 하나 이상의 보유층 및 하나 이상의 지지층을 포함한다. 가교결합된 플루오르화 이오노머는 테트라플루오로에틸렌을 포함하는 플루오르화 단량체 단위; 에틸렌계 불포화 및 친수성 기로 변환가능한 작용성 전구체 기(상기 전구체 기는 $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$ 및 이의 조합(여기서, R은 C_1 내지 C_{20} 알킬 라디칼 또는 C_6 내지 C_{20} 아릴 라디칼임)으로 이루어진 군으로부터 선택된다)를 함유하는 플루오르화 단량체 단위로부터 형성될 수 있다.

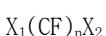
[0062] 가교결합된 플루오르화 이오노머는 친수성 기가 존재하지 않는 가교결합 기로부터 형성될 수 있으며, 본 발명의 일부 양태에서 가교결합체는 화학식 I의 비스-올레핀으로부터 유도되거나, 이를 포함하거나, 또는 이로 이루어진다:

[화학식 I]



여기서, m은 2 내지 10이고, R₁, R₂, R₅, R₆은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C₁-C₅ 알킬 기이다.

[0066] 플루오르화 이오노머는 하기 화학식의 플루오로카본 사슬전달제로부터 유래되는 요오드 및/또는 브롬 기를 포함할 수 있다:



여기서, X₁ 및 X₂는 I, Br 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0069] 본 발명의 일부 양태에서, 에틸렌계 불포화와, 친수성 기로 변환가능한 작용기를 함유하는 플루오르화 단량체 단위는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 단위를 포함하거나, 이로 이루어지거나, 또는 이로 본질적으로 이루어질 수 있다. 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막의 표면 및 기공을 코팅하는 친수성 기를 갖는 플루오르화 가교결합된 이오노머 코팅체는 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 습윤가능하고, 이온 교환능이 $60\text{nmol/}(나노몰)/\text{cm}^2$ 초과, 일부 양태에서는 $95\text{nmol}/\text{cm}^2$ 초과인 미세다공성 막 복합재를 제공한다. 유리하게 본 발명의 양태에서의 가교결합된 플루오르화 코팅체는 산화적 환경에서 미세다공성 막 상에의 전통적인 친수화 표면 코팅제, 예를 들어 폴리비닐 알코올 코팅제보다 더 안정하다.

[0070] 플루오르화 화합물 또는 플루오로카본 화합물은 적어도 하나의 탄소-수소 결합 또는 적어도 하나의 탄소가 결합된 수소가 불소로 대체된 화학적 화합물, 즉 중합체, 이오노머, 사슬전달제, 가교결합체, 용매 등을 말한다. 본 발명의 일부 양태에서, 플루오르화 화합물 또는 플루오로카본 화합물은 모든 또는 본질적으로 모든 탄소가 결합된 수소가 불소로 대체된 것은 아닌 화학적 화합물, 즉 중합체, 이오노머, 사슬전달제, 가교결합체, 용매 등을 말한다. 퍼플루오르화 화합물 또는 퍼플루오로카본 화합물은 모든 또는 본질적으로 모든 탄소가 결합된 수소가 불소로 대체된, 중합체, 이오노머, 가교결합체, 사슬전달제 등을 포함한 화학적 화합물을 말한다. 예를 들어,

페플루오르화는 수소 원자의 대체가 존재하는 특성 기의 성질에 실질적으로 영향을 주게 될 것을 제외한 모든 수소 원자가 불소 원자로 대체된 화합물을 말할 수 있다. 일부 잔류 수소화물이 페플루오르화 조성물에 존재할 수 있는데; 예를 들어, 페플루오르화 생성물의 2중량% 미만, 일부 경우에는 페플루오르화 생성물의 0.25중량% 미만이다. 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드는 플루오로중합체의 일례이며, 페플루오르화 중합체는 아니지만, PFA, MFA, FEP, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 이의 블렌드 등은 페플루오르화 중합체의 예이다. 다공성 막에 유용한 페플루오르화 열가소성 중합체에는 페플루오로알콕시(Dupont으로부터의 Teflon[®] PFA, Daikin으로부터의 Neoflon[®] PFA, Dupont으로부터의 Teflon[®] PFA Plus), 페플루오로메틸알콕시(Solvay Solexis로부터의 Hyflon[®] MFA), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Dupont으로부터의 Teflon[®] FEP) 및 이의 공중합체를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이를 페플루오르화 열가소성 물질은 내화학성이며 열적으로 안정하여 그들로부터 제조된 다공성 막은 화학적으로 그리고 열적으로 털 안정한 중합체에 비하여 확실한 이점을 갖도록 할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 유용한 열가소성 플루오로중합체에는, 선택적으로 하나 이상의 다른 비플루오르화 단량체와 조합된 플루오르화 단량체, 예를 들어 특히 비닐리덴 플루오라이드(VF2), 혼사플루오로프로펜(HFP), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 비닐 플루오라이드(VF), 트리플루오로에틸렌(TrFE) 및 테트라플루오로에틸렌(TFE)로부터 유도되는 단량체 단위를 포함하는 단독중합체 및 공중합체가 포함될 수 있다.

[0071] 플루오로계면활성제는 계면활성제의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 대체된 계면활성제, 또는 하나 이상의 불소 원자를 함유하는 계면활성제를 말한다. 본 발명의 일부 양태에서, 이소프로필 알코올 중에 중량 기준 5,000ppm(parts per million)으로 존재하는 플루오로계면활성제는 3MTM NovecTM FC 4432이다. NovecTM FC 4432는 3MTM으로부터 입수 가능한 비이온성 중합체 플루오로계면활성제이다.

[0072] 외부 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 표면 상의, 본 발명의 일부 양태에서의 플루오르화 코팅제, 또는 본 발명의 다른 양태에서의 플루오르화 코팅제는 코팅, 경화 및 활성화 단계 또는 활동 후에 미세다공성 막 복합재의 샘플을 습윤시키고, 이어서 메탄을 및 물을 함유하는 다양한 용액을 사용한 습윤 시험 과정 중에 반투명한 코팅된 미세다공성 막에서 불투명 스포트을 찾는 것에 의해 특성화될 수 있다. 본 발명의 일 양태에서, 코팅제는 코팅된 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루로 염색된 샘플에서 불투명 스포트을 찾는 것에 의해 특성화될 수 있다. 대안적으로, 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 판독치의 차가 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면을 코팅하는 가교결합된 이오노머의 균일성을 특성화하는데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가교결합된 이오노머 코팅제는 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 판독치의 상대 표준 편차(평균으로 나눈 표준 편차)가 0.40 미만인 것을 특징으로 한다. 다른 실시 형태에서, 가교결합된 이오노머 코팅제는 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 판독치의 상대 표준 편차가 0.30 미만인 것을 특징으로 한다. 또 다른 실시 형태에서, 가교결합된 이오노머 코팅제 균일성은 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 판독치의 상대 표준 편차가 0.06 미만인 것을 특징으로 한다.

[0073] 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는, 경화되고 활성화된(-SO₂F 및/또는 -COF와 같은 변환 가능한 작용성 전구체 기가 -SO₃H 및/또는 -COOH로 변환된) 미세다공성 막 복합재 시험 샘플을 이소프로판올(IPA) 중에 침지하여 미세다공성 막 복합재를 습윤시킴으로써 메틸렌 블루로 염색될 수 있다. 이어서, 습윤된 미세다공성 막 복합재 시험 샘플을, 미세다공성 막 복합재 시험 샘플 표면의 염색이 이루어질 때까지 메틸렌 블루 염료의 0.1% 수용액 중에 침지할 수 있다. 이어서, 막으로부터 과잉의 염료를 제거하기 위하여 교반하면서, 염색된 샘플을 물, IPA 및 물로 순차적으로 세척할 수 있다. 이어서, 메틸렌 블루로 염색된 미세다공성 막 복합재를 건조시키고 밀도측정으로 평가할 수 있다.

[0074] 본 발명의 양태는 메탄을 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤되는, 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상의 가교결합된 무정형 이오노머 코팅제를 포함하는 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재를 포함한다. 본 발명의 양태에서 미세다공성 막 복합재는 표면 에너지가 27dyne/cm 이상(물 중의 약 80중량% MeOH에 의해 습윤됨), 또는 약 27dyne/cm 이상일 수 있으며; 본 발명의 일부 양태에서 미세다공성 막 복합재는 표면 에너지가 40dyne/cm 이상(물 중의 약 30중량% MeOH에 의해 습윤됨)일 수 있고; 또 다른 일부 양태에서 미세다공성 막 복합재는 표면 에너지가 50dyne/cm 이상(물 중의 약 15중량% MeOH에 의해 습윤됨)일 수 있으며; 또 다른 양태에서 미세다공성 막 복합재는 표면 에너지가 40dyne/cm 내지 50dyne/cm일 수 있다. 유리하게 이러한 표면 에너지를 갖는 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 많은 공정 화학약품에 의해 즉시 습윤되는데, 이는 그러한 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터가 건조 상태로 포장되고 최종 사용자에게 출하되게 할 수 있다. 건조 상태의 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터는 제조업체에 의한 사전습윤화(prewetting) 및 오토클레이브 단계를 없앰으로써

제조 비용을 감소시킬 수 있으며, 보다 무거운 물 함유 사전습윤된 필터와 비교할 때 선적 비용을 감소시킬 수 있다. 최종 사용자는 건조 상태의 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터로부터 이득을 얻는데, 그 이유는 그것이 휴지시간(downtime) 및 관련 비용 그리고 용매 교환 및 사전습윤된 필터를 컨디셔닝하는데 있어 발생되는 폐기물을 없앨 수 있기 때문이다.

[0075] 본 발명의 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 물에 의한 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화되며, 추가로 미세다공성 막 복합재의 물 유동 시간이 물 오토클레이브 전보다 물 오토클레이브 후에 더 짧으며, 미세다공성 막 복합재가 비탈습윤화 상태로 유지되는 코팅제 구조물을 갖는다.

[0076] 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면 상의 가교결합된 이오노머를 포함하는 코팅제는 FTIR과 같은 분광 기술 또는 반사율과 같은 광학적 방법에 의해 특성화될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 양태에서, 코팅된 미세다공성 막 지지체는 코팅제 중의 친수성 기를 나타내는 염료로 염색되고, 미세다공성 막 복합재 상의 다양한 지점에서 밀도측정 반사율 판독치가 얻어진다. 미세다공성 막 복합재의 양태에서의 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제는 화학적 처리 후의 그의 특성에 의해 추가로 특성화될 수 있다. 예를 들어, 이 처리에는 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 중량 기준 5000ppm의 3M™ Novec™ FC 4432 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과의 메틸렌 블루로 염색된 미세다공성 막 복합재의 4시간 이상의 관통 유동 접촉(flow through contact)이 포함될 수 있다. 이어서, 처리된 코팅된 미세다공성 막 복합재와 처리되지 않은 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 밀도측정 판독치 또는 기타 분광 특성화가 비교될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 코팅된 미세다공성 막 복합재는 밀도측정 판독치, 또는 기타 특성화 특성, 예를 들어 친수성 기의 FTIR 투과 강도가, 고온 계면활성제 처리 후의 평균이 그러한 처리 전의 코팅된 미세다공성 막 복합재의 특징적 특성의 평균과 비교하여 $\pm 9\%$ 미만으로 상이하다. 본 발명의 미세다공성 막 복합재의 일부 양태에서, 이들 평균(고온 계면활성제 처리 전과 후의 특성화 특성)은 스튜던트-t 검정(Student-t test)에 의한 95% 신뢰 한계(CL)에서 상이하지 않다. 본 발명의 또 다른 일부 양태에서, 이들 평균은 스튜던트-t 검정 및 밀도측정 판독치, 또는 기타 특성화 특성에 의한 95% 신뢰 한계에서 상이하지 않으며, 고온 계면활성제 처리 후의 평균이 그러한 처리 전의 코팅된 미세다공성 막 복합재의 특징적 특성의 평균과 비교하여 $\pm 9\%$ 미만으로 상이하다. 코팅된 미세다공성 막 복합재의 일부 양태는, 밀도측정 판독치, 또는 기타 특성화 특성의 처리 후의 평균이 처리 전의 코팅된 미세다공성 막 복합재의 특징적 특성의 평균과 비교하여 $\pm 4\%$ 미만으로 상이하다. 일부 양태에서, 이들 평균은 95% 신뢰 한계에서 상이하지 않으며, 특성화 특성은 처리 후의 평균이 처리 전의 코팅된 막의 특징적 특성의 평균과 비교하여 $\pm 4\%$ 미만으로 상이하다.

[0077] 본 발명의 양태에서의 메탄올 및 물의 혼합물을 함유하는 용액에 의해 습윤가능하고 비탈습윤화되는 미세다공성 막 복합재는 높은 물 투과율을 가질 수 있다. 물 유동 시간에 기초하여 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재의 계산된 물 투과율은 특히 물 오토클레이브 후에 47mm 직경의 미세다공성 막 복합재 샘플에 대하여 측정했을 때 22.5°C에서 $1000\text{L}/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 초파일 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 물 유동 시간에 기초하여 계산된 물 투과율은 47mm 직경의 미세다공성 막 복합재 샘플에 대하여 측정했을 때 22.5°C에서 $1200\text{L}/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 초파이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 물 유동 시간에 기초하여 계산된 물 투과율이 47mm 직경의 미세다공성 막 복합재 샘플에 대하여 측정했을 때 22.5°C에서 $18000\text{L}/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 초파이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명의 미세다공성 막 복합재의 양태에서 달성된 높은 물 투과율 및 보다 낮은 유동 시간은 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 표면이 다른 코팅된 막과 비교하여 더 얇은 가교결합된 코팅제를 가짐을 제시한다. 또한, 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 메틸렌 블루로 염색된 복합재에 대한 0.4 이하의 밀도측정 판독치의 상대 표준 편차 및 물에서의 오토클레이브 시험에 기초한 이들 복합재의 비탈습윤화 특성을 특징으로 하는 가교결합된 이오노머 코팅제를 갖는다.

[0078] 미국 특허 제6,902,676호 및 미국 특허 제6,576,100호(이들 둘 모두의 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함됨)에 개시된 플루오르화 이오노머, 플루오르화 단량체, 사슬전달제, 라디칼 개시제 및 가교결합제가 본 발명의 양태에서의 다공성 막의 코팅제에 사용될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, $-\text{SO}_2\text{F}$ 및/또는 $-\text{COF}$ 형태의 동일하거나 상이한 당량의 하나 이상의 이오노머(들) 및 용매(일부 양태에서는 이 용매는 플루오로카본 용매를 포함한다)가 상기 이오노머(들)를 포함하는 코팅제 용액을 형성하는데 사용된다. 본 발명의 일부 양태에서, 코팅제 용액은 용액 및 이오노머(들)의 이산된 입자를 포함할 수 있으며, 또 다른 양태에서 코팅제 용액은 이오노머의 이산된 입자를 포함할 수 있다. 이들 코팅제 용액은 미세다공성 막 지지체를 코팅하는데 사용된다.

- [0079] 200nm 이하의 작은 이오노머 입자를 함유하는 코팅제 용액이, 플루오르화 이오노머 또는 플루오르화 이오노머 전구체를 교반 하에 플루오로카본 용매 중에 용해시킨 후 여과 또는 원심분리함으로써 얻어질 수 있다. 원심분리는 약 2시간 동안 고속으로, 예를 들어 10,000rpm 이상으로 수행될 수 있다. 따라서, 최종적인 이오노머 잔류물이 분리되고 작은 이오노머 입자를 포함하는 투명한 액체 조성물이 얻어진다. 사용되는 플루오로카본 용매에 따라, 용액 상태의 공중합체 및 불용성 잔류물의 당량에 관한 분별 효과(fractionation effect)가 발생될 수 있다.
- [0080] 생성된 이오노머 액체 용액은 이오노머 또는 이오노머 전구체를 미세다공성 막 지지체 표면 상에 분포시키는 과정에서 개선된 코팅제 특성을 제공해준다. 특히 그러한 이점에는 감소된 유동 손실, 기공의 흐색 없이 유입 코팅(flow-through coating)의 수행 가능성 및 막 외부 표면의 코팅제에 대하여 내부 기공 표면의 코팅제(이는 우수한 비탈습윤화 특성으로 이어짐)가 포함된다. 이 제조 방법을 적용함으로써 얻어지는 플루오로카본 액체 조성물 코팅제 용액은 가교결합성 플루오르화 이오노머를 포함하는데, 여기서 상기 이오노머의 적어도 90중량%는 200나노미터(nm) 미만 크기의 이오노머 입자, 본 발명의 일부 양태에서는 125nm 미만 크기의 이오노머 입자, 본 발명의 다른 양태에서는 40nm 미만 크기의 이오노머 입자, 그리고 본 발명의 또 다른 양태에서는 15nm 미만 크기의 이오노머 입자를 포함하거나, 이로 이루어지거나, 또는 이로 본질적으로 이루어진다.
- [0081] 본 발명의 일부 양태에서, 플루오르화 이오노머 또는 플루오르화 이오노머 전구체는 코팅제 용액 용매 중에 혼탁되거나 분산되거나 또는 용해된 콜로이드성 입자 또는 겔 입자로서 존재한다. 콜로이드성 입자 또는 이오노머 입자는 크기가 약 200nm 이하, 일부 양태에서는 약 40nm 이하, 그리고 또 다른 양태에서는 약 15nm 이하일 수 있다. 작은 이오노머 입자는 미세다공성 막 지지체 기공의 막힘을 최소화하고 미세다공성 막 복합재에 보다 낮은 유동 손실을 제공한다. 본 발명의 일부 양태에서의 플루오르화 이오노머 또는 플루오르화 이오노머 전구체 입자는 크기가 10nm 내지 40nm, 또는 크기가 약 10nm 내지 약 40nm일 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서, 본 발명의 일부 양태에서의 플루오르화 이오노머 또는 플루오르화 이오노머 전구체 입자는 크기가 10nm 내지 600nm, 또는 크기가 약 10nm 내지 약 600nm일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일부 양태에서, 플루오르화 단량체 단위는 비스-올레핀으로부터 유도되는 단량체 단위, 라디칼 개시제 및 선택적으로 사슬전달제와 부분적으로 반응하여 이오노머 또는 이오노머 전구체를 형성할 수 있다. 이들 이오노머 또는 이오노머 전구체는 추가의 비스-올레핀 및 라디칼 개시제와 추가로 반응하여 가교결합된 이오노머 코팅제를 미세다공성 막 지지체 상에 형성할 수 있다. 특히 청구범위 및 본 명세서에서의 용어 “이오노머”의 사용은 플루오르화 이오노머뿐만 아니라 플루오르화 이오노머 전구체도 포함한다.
- [0083] 본 발명의 양태에서, 코팅제 용액(이는 본 발명의 일부 양태에서 플루오로카본 액체 조성물일 수 있다)은 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면 상에 분포된다. 본 발명의 일부 양태에서의 코팅제 용액 또는 플루오로카본 액체 조성물은 플루오로카본 용매, 플루오르화 이오노머 또는 이오노머 전구체 입자, 라디칼 개시제, 비스-올레핀 가교결합제 및 선택적으로 사슬전달제를 포함할 수 있다. 플루오르화 이오노머는 에틸렌계 기와, 친수성 기로 변환가능한 작용기를 함유하는 플루오르화 단량체 단위를 포함하며, 플루오르화 이오노머는 플루오로카본 용매 중에 용해되거나 분산되는데, 본 발명의 일부 양태에서는 플루오르화 이오노머의 적어도 90중량%가 200나노미터(nm) 미만, 일부 양태에서는 125nm 미만, 다른 양태에서는 40nm 미만, 또 다른 양태에서는 15nm 미만 크기의 입자로 이루어지도록 한다. 플루오르화 이오노머는 당량이 380g(eq) 내지 620g(eq)이다. 일단 코팅제 용액 또는 플루오로카본 액체 조성물이 막 지지체의 액체 접촉 표면 상에 분포되면, 그것은 경화되고 이어서 활성화되어 작용기를 친수성 기로 변환시킬 수 있다.
- [0084] 코팅제 용액, 원심분리 및 플루오로카본 액체 조성물을 위한 용매(본 명세서에서 액체 플루오로카본 매질로도 지칭됨)는 플루오르화 이오노머 입자, 가교결합제, 라디칼 개시제 및 선택적으로 사슬전달제를 용매화 또는 분산시키는 것들, 및 또한 미세다공성 막 지지체를 습윤시키는 것들을 포함할 수 있다. 용매 또는 액체 플루오로카본 매질은 플루오로카본 용매 및 선택적으로, 이오노머, 가교결합제 및 라디칼 개시제를 용매화 또는 분산시키고 미세다공성 막을 습윤시키는 하나 이상의 다른 용매를 포함할 수 있다. 용매 또는 액체 플루오로카본 매질의 예에는 Novec™ HFE-7100(메톡시 노나플루오로부탄, 표면 장력 13dyne/cm, 3M™으로부터 입수가능함), Galden® SV90(퍼플루오로폴리에테르, 표면 장력 16dyne/cm, Solvay Solexis로부터 입수가능함), 및 기타 유사한 플루오르화된 낮은 표면 장력의 용매, 이의 조합, 또는 이들 용매를 함유하는 혼합물이 포함될 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 일부 양태에서, 플루오로카본 액체 매질은 메톡시 노나플루오로부탄 이성체 ($CF_3)_2CFCF_2-0-CH_3$ 및/또는 $CF_3CF_2CF_2CF_2-0-CH_3$ 를 포함하는데, 일부 경우에는 99% w/w보다 우수한 누적 순도(cumulative purity)로 포함한다.

[0085]

본 발명의 일부 양태에서, 플루오로카본 액체 매질은 퍼플루오로폴리에테르를 포함하거나, 또는 퍼플루오로폴리에테르의 혼합물로 이루어진다. 본 발명의 양태에서, 퍼플루오로폴리에테르는 일반식 $F_3C-0-[CF_2-CF(CF_3)-0]_n-[CF_2-0]_m-CF_3$ (여기서, m 및 n 은 정수이고, $n > 0$ 및 $m \geq 0$ 이다)를 가질 수 있으며, 퍼플루오로폴리에테르는 각각 분자량이 300 내지 600amu이며 비점이 20°C 내지 150°C이다. 본 발명의 다른 양태에서, 플루오르화 액체 매질은 상기 일반식을 갖는 퍼플루오로폴리에테르의 혼합물을 함유하며, 이 혼합물은 우세한(“평균”) 비점이 55°C 내지 135°C에서 구성되고 지수 m 과 n 사이의 평균비(m/n)가 0.05 미만이다. 액체 플루오로카본 매질 조성물의 일 양태는 상기 일반식을 갖는 퍼플루오로폴리에테르의 혼합물을 함유하며, 각각의 퍼플루오로폴리에테르는 분자량이 400 내지 600amu이며, 이 혼합물은 우세한(“평균”) 비점이 80°C 내지 100°C에서 구성되고 지수 m 과 n 사이의 평균비(m/n)가 0.05 미만이다.

[0086]

본 발명의 일부 양태에서, 플루오로카본 액체 매질은 수소화 플루오로폴리에테르를 포함하거나, 또는 수소화 플루오로폴리에테르의 혼합물로 이루어진다. 본 발명의 양태에서, 수소화 플루오로폴리에테르(HFPE)는 일반식 $R*-0-R_f'-R*'$ 를 가질 수 있으며, 여기서 서로 동일하거나 상이한 $R*$ 및 $R*'$ 는 독립적으로 $-C_mF_{2m+1}$ 기 및 $-C_nF_{2n+1-h}H_h$ 기 중에서 선택되며, 여기서, m , n 은 1 내지 3의 정수이고, h 는 ≥ 1 의 정수이되 $h \leq 2n+1$ 이 되도록 선택되며, 단 $R*$ 및 $R*'$ 중 적어도 하나는 상기에 정의된 $-C_nF_{2n+1-h}H_h$ 기이고; $-R_f'$ 는 하기 중에서 선택된다:

[0087]

(1) $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-(CF_2-(CF_2)_{z'}-CF_2O)_c$ (여기서, a , b 및 c 는 10 이하, 바람직하게는 50 이하의 정수이고, z' 는 1 또는 2인 정수이며, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$ 및 $a+b > 0$ 이고; 바람직하게 각각의 a 및 b 는 > 0 이고, b/a 는 0.1 내지 10에 포함된다);

[0088]

(2) $-(C_3F_6O)_c-(C_2F_4O)_b-(CFXO)_t$ (여기서, X 는 각각의 경우에 독립적으로 $-F$ 및 $-CF_3$ 중에서 선택되고; b , c' 및 t 는 10 이하의 정수이며, $c' > 0$, $b \geq 0$, $t \geq 0$ 이고; 바람직하게 b 및 t 는 > 0 이며, c'/b 는 0.2 내지 5.0에서 구성되고, $(c'+b)/t$ 는 5 내지 50에서 구성된다);

[0089]

(3) $-(C_3F_6O)_c-(CFXO)_t$ (여기서, X 는 각각의 경우에 독립적으로 $-F$ 및 $-CF_3$ 중에서 선택되고; c' 및 t 는 10 이하의 정수이며, $c' > 0$, $t \geq 0$ 이고, 바람직하게는 $t > 0$ 이며, c'/t 는 5 내지 50에서 구성된다). R_f' 는 바람직하게 상기에 상술된 구조 (1) 및 구조 (2) 중에서 선택된다.

[0090]

미세다공성 막 지지체에 적용되는 코팅제 용액으로서의 플루오로카본 액체 조성물 중의 이오노머 또는 이오노머 전구체의 농도는, 미세다공성 막 복합재의 액체 접촉 표면이 오토클레이브 시험에 의해 비탈습윤화되고 미세다공성 막 복합재가 메탄을 및 물을 함유하는 용액에 의해 완전히 습윤될 수 있도록, 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상의 활성화된 가교결합된 코팅제를 제공하기에 충분하다. 용액 중의 이오노머의 농도는 밀도측정 측정치의 상대 표준 편차가 0.4 이하인 미세다공성 막 복합재를 제공한다. 본 발명의 일부 양태에서의 불활성 미세다공성 막 지지체의 코팅제를 위한 플루오로카본 액체 조성물 용액에 사용되는 이오노머 농도는 0.1중량% 이오노머(들) 내지 4중량% 이오노머(들), 또는 약 0.1중량% 내지 약 4중량%의 범위일 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서, 본 발명의 일부 양태에서의 불활성 미세다공성 막 지지체의 코팅제를 위한 플루오로카본 액체 조성물 용액에 사용되는 이오노머 농도는 0.1중량% 이오노머(들) 내지 3.5중량% 이오노머(들), 또는 약 0.1중량% 내지 약 3.5중량%의 범위일 수 있다. 0.25% 미만, 예를 들어 0.1%의 이오노머 농도가 사용될 수 있고 코팅제가 습윤성 및 밀도측정 측정치에 의해 평가될 수 있는데; 너무 낮은 이오노머 농도는 불완전히 코팅된 미세다공성 막 지지체를 생성하게 될 것이며, 이러한 막 지지체는 소수성 스폷을 가지고, 메탄을 및 물을 함유하는 용액에 의해 완전히 습윤되지 않을 것이다. 선택적으로 밀도측정 판독치는 상대 표준 편차가 0.4를 초과할 것이다. 약 3.5중량% 초과 또는 약 4중량% 초과의 이오노머 농도는 이소프로필 알코올을 사용하여 측정하고 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 계산할 때 유동 손실이 82% 초과인 미세다공성 막 복합재를 생성하게 될 수 있다.

[0091]

본 발명의 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 가교결합된 플루오르화 이오노머를 포함하는 얇은 코팅제를 갖는다. 본 발명의 일부 양태에서, 코팅제 중량 백분율은 고 표면적 미세다공성 막 복합재의 총 질량의 2중량% 내지 50중량%일 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서, 코팅제 중량 백분율은 고 표면적 미세다공성 막 복합재의 총 질량의 2중량% 내지 30중량%일 수 있다. 본 발명의 또 다른 일부 양태에서, 코팅제 중량 백분율은 고 표면적 미세다공성 막 복합재의 총 질량의 25중량% 내지 30중량%, 또는 약 25중량% 내지 약 30중량%이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 코팅제 중량 백분율은 고 표면적 미세다공성 막 복합재의 총 질량의 2중량% 내지 25중량%, 또는 약 2중량% 내지 약 25중량%일 수 있다. 코팅제 중량 백분율(지지체 및 코팅제의 %)은 개시된 것들로 한정되지

않으며, 미세다공성 막 지지체의 표면적에 따라 달라질 수 있다. 코팅제 중량 백분율은 (약 14.2psi(약 97905Pa)의 압력에서 500ml의 이소프로필 알코올에 대한 유동 시간에 기초한) 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 82% 이하, 또는 약 82% 이하인 것을 특징으로 하는 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재를 제공하도록 선택된다.

[0092] 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제의 두께는 (약 14.2psi(약 97905.5Pa)의 압력에서 미세다공성 막 복합재를 통과하는 500ml의 이소프로필 알코올에 대한 유동 시간에 기초한) 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 82% 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 다른 양태에서, 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제의 두께는 (약 14.2psi(약 97905.5Pa)의 압력에서 미세다공성 막 복합재를 통과하는 500ml의 이소프로필 알코올에 대한 유동 시간에 기초한) 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 46% 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일부 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 지지체 상의 얇은 가교결합된 코팅제의 두께는 (약 14.2psi(약 97905.5Pa)의 압력에서 미세다공성 막 복합재를 통과하는 500ml의 이소프로필 알코올에 대한 유동 시간에 기초한) 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 30% 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일부 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 지지체 상의 얇은 가교결합된 코팅제의 두께는 (약 14.2psi(약 97905.5Pa)의 압력에서 미세다공성 막 복합재를 통과하는 500ml의 이소프로필 알코올에 대한 유동 시간에 기초한) 평균 유동 손실 범위가 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 24% 내지 82%인 것을 특징으로 한다.

[0093] 본 발명의 양태에서의 코팅제에 사용되는 플루오르화 이오노머 또는 퍼플루오르화 이오노머는 무정형일 수 있거나, 또는 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제 6,902,676호에 개시된 무정형 이오노머 및 일부의 결정질 이오노머를 포함하는 혼합물일 수 있다. 본 발명의 양태에서의 이오노머 및 이오노머 전구체는 당량이 약 380g/eq 내지 약 620g/eq, 일부 양태에서는 약 400g/eq 내지 약 620g/eq일 수 있으며, 일부 다른 양태에서 이오노머는 당량이 약 460g/eq 내지 약 600g/eq, 또는 당량이 460g/eq 내지 600g/eq일 수 있다. 이오노머는 당량의 분포, 일부 경우에는 평균 당량 주변의 분포를 포함할 수 있으며, 특허청구범위 및 본 명세서의 목적을 위하여 또한 특정 지정된 당량의 이오노머로서 지칭될 수 있다. 예를 들어 그리고 제한 없이, 당량이 460g/eq인 것으로서 지정된 이오노머는 평균 당량이 약 460g/eq인 400g/eq 내지 520g/eq 범위의 이오노머를 포함할 수 있다. 본 명세서의 실시예에 의해 밝혀진 같이, 미세다공성 막 복합재의 습윤성은 코팅제 용액 중의 이오노머의 당량이 감소함에 따라 감소하는데 반하여, 유동 손실은 이오노머의 당량이 증가함에 따라 증가한다(예를 들어, 실시예 6, 실시예 5 및 실시예 4에서 각각 458g/eq에 대한 2중량% 이오노머(44%의 유동 손실), 512g/eq에 대한 2중량% 이오노머(68%의 유동 손실), 597g/eq에 대한 2중량% 이오노머(77%의 유동 손실)). 따라서, 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재에서의 낮은 유동 손실과 우수한 습윤성의 조합이, 당량이 약 400g/eq 내지 약 620g/eq, 본 발명의 일부 양태에서는 약 460g/eq 내지 약 600g/eq 범위인 이오노머에 의해 달성된다. 코팅제 용액 중의 이오노머의 중량%는 약 0.1% 내지 약 3.5%의 범위일 수 있다.

[0094] 상이한 당량을 갖는 하나 이상의 이오노머 또는 이오노머 전구체의 혼합물, 또는 각각이 평균 당량 주변의 당량 분포를 갖는 하나 이상의 이오노머 조성물의 혼합물이 또한 미세다공성 막 지지체의 코팅제에 사용될 수 있다. 이오노머 또는 이오노머 전구체는 플루오르화될 수 있다. 낮은 당량 이오노머(들) 및 높은 당량 이오노머(들)의 혼합물 또는 조합은, 예를 들어 중심에 있는 당량이 약 460g/eq인 이오노머 및 중심에 있는 당량이 약 600g/eq인 이오노머의 혼합물을 말할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 하나 이상의 이오노머는 하나 이상의 가교결합제, 하나 이상의 사슬 전달제, 및 하나 이상의 라디칼 개시제와 함께 사용되어 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 및 여과 표면 상에 얇은 가교결합된 코팅제를 형성할 수 있다. 코팅제에 사용되는 하나 이상의 이오노머(들)의 당량은, 불활성 미세다공성 막 지지체의 마스크되지 않은 표면 및 기공 상에 코팅제를 제공하면서 또한 메탄올 함유 수용액에 의해 습윤가능한 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재를 제공하도록 하는 양으로 선택될 수 있다. 선택적으로, 이오노머 조성물은 여과 또는 원심분리하여, 불활성 미세다공성 막 지지체에 존재할 수 있고 불활성 미세다공성 막 지지체의 기공을 차단하거나 가릴 수 있는 이오노머 입자 및/또는 이오노머 겔 입자를 제거할 수 있다.

[0095] 이오노머는 본 발명의 양태에서의 플루오르화 중합체이며, $-SO_3H$ 및/또는 $-COOH$ 작용기를 포함할 수 있거나, 또는 이로 이루어질 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 플루오르화 중합체는 $-SO_3H$ 기를 포함하거나, 또는 이로 이루어진다. 일부 양태에서, 이를 이오노머는 무정형 중합체를 생성하는 당량을 가지며, 일부 양태에서 다공성 막 표면을 개질하는데 이용되는 플루오르화 이오노머는 미국 특허 제6,902,676호에 개시된 무정형 및 결정질 이오노머 둘 모두의 혼합물을 포함할 수 있다. 이오노머는 (A) 적어도 에틸렌계 불포화 기를 함유하는 하나 이상

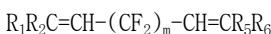
의 플루오르화 단량체로부터 유도되거나 또는 이를 포함하는 단량체 단위; (B) 친수성 기로 변환가능한 작용기, 즉 $-SO_2F$ 및/또는 $-COOR$, $-COF$ (여기서, R은 C_1-C_{20} 알킬 라디칼 또는 C_6-C_{20} 아릴 라디칼임)를 함유하는 플루오르화 단량체 단위(상기 작용기가 $-SO_2F$ 및/또는 $-COOR$, $-COF$ 이었을 때 최종 막에서 친수성 기로, 바람직하게는 $-SO_3H$ 및/또는 $-COOH$ 기로 변환됨)로, 무정형 이오노머를 생성하는 당량을 제공하는 양으로 이루어질 수 있거나 구성될 수 있다. 본 발명의 양태에서 사용되는 이오노머는 미국 특허 제7,094,469호에 개시된 화학식 $[T-SO_2Y-SO_2T']^-M^+$ 으로 이루어지지 않는다.

[0096] 타입 (A)의 플루오르화 단량체는 비닐리텐 플루오라이드(VDF); C_2-C_8 퍼플루오로올레핀, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌(TFE); C_2-C_8 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-플루오로올레핀, 예를 들어 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 브로모트리플루오로에틸렌; $CF_2=CFOR_f$ (퍼)플루오로알킬비닐에테르(PAVE)(여기서, R_f 는 C_1-C_6 (퍼)플루오로알킬, 예를 들어 트리플루오로메틸, 브로모디플루오로메틸, 웬타플루오로프로필임); $CF_2=CFOX$ 퍼플루오로-옥시알킬비닐에테르(여기서, X는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C_1-C_{12} 퍼플루오로-옥시알킬, 예를 들어 퍼플루오로-2-프로포시-프로필임)로부터 선택될 수 있다.

[0097] 가교결합은 이온 경로(ionic route) 및 라디칼 경로 둘 모두에 의해 일어날 수 있다. 혼합된 가교결합이 또한 사용될 수 있다. 일부 양태에서, 가교결합은 퍼옥시 경로에 의해 일어나며, 따라서 이오노머는 거대분자의 사슬 및/또는 말단 위치에 라디칼 공격 부위, 예를 들어 요오드 및/또는 브롬 원자를 함유한다. 라디칼 가교결합은 이오노머가 이 단위를 함유할 때 비스-올레핀의 탄소 원자 상에서도 일어날 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서는 이온 타입의 가교결합이 일어난다. 예를 들어, 설폰산 이오노머 가교결합의 경우, 가교결합제가 첨가될 수 있으며, 이것은 2개의 $-SO_2F$ 기 사이의 반응을 가능하게 한다. 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 특허 출원 WO 제99/38,897호를 참조한다. 본 발명의 다른 양태에서, 가교결합은 이온 타입에 의하지 않으며, 2개의 $-SO_2F$ 기 또는 2개의 $-SO_3H$ 기 사이의 가교결합은 일어나지 않는다. 본 발명의 양태에서, 가교결합은 미세다공성 막 지지체 벽 또는 표면 및 기공을 코팅하는 이오노머 양이 본 명세서에 기재된 바와 같이 82% 이하의 이소프로필 알코올에서의 유동 순실을 갖는 비탈습윤화 코팅제를 제공한다. 본 발명의 양태에서의 코팅제 및 플루오로카본 액체 조성을 중의 가교결합제는 소수성이며, 친수성 기를 함유하지 않거나 이것이 존재하지 않거나, 또는 미국 특허 제7,112,363호에 개시된 것들과 같은 설포닐 또는 카르보닐 함유 기를 갖는 가교결합 기가 존재하지 않는다. 본 발명의 일부 양태에서, 가교결합제는 화학식 OF-1, 화학식 OF-2, 화학식 OF-3의 구조 또는 이의 조합으로부터 선택되는 비스-올레핀을 포함하거나 또는 이로 이루어질 수 있다.

[0098] 본 발명의 일부 양태에서, 본 발명의 플루오르화 이오노머는 TFE로부터 유도되는 단량체 단위; $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 로부터 유도되는 단량체 단위; 화학식 I의 비스-올레핀으로부터 유도되는 0.01 몰% 내지 5 몰%의 양의 단량체 단위를 포함한다:

[화학식 I]



[0100] 여기서, m은 2 내지 10, 일부 양태에서는 m은 4 내지 8이고; R_1 , R_2 , R_5 , R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1-C_5 알킬 기이다. 본 발명의 일부 양태에서, 이오노머는 플루오로카본 사슬전달제, 예를 들어 화학식 $R_f(I)_x(Br)_y$ (여기서, R_f 는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 또는 (퍼)플루오로알킬 또는 (퍼)플루오로클로로알킬 기이며, x 및 y는 0 내지 2에서 구성되는 정수이되 $1 \leq x+y \leq 2$ 이다)의 플루오로카본 사슬전달제로부터 유래되는, 종단 위치의 요오드 및/또는 브롬 원자를 함유한다(예를 들어, 미국 특허 제4,243,770호 및 제4,943,622호를 참조한다). 미국 특허 제5,173,553호에 따르면, 사슬전달제로서 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 요오드화물 및/또는 브롬화물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0102] 본 발명의 일부 양태에서, 라디칼 타입의 가교결합은 화학식 I의 비스-올레핀의 단위 및 거대분자 사슬의 말단 또는 종단 위치의 요오드를 함유하는 이오노머를 사용한다.

[0103] 그러한 요오드 및/또는 브롬 원자의 사슬 내의 도입에 관해서는, 반응 혼합물 중에 브롬화 및/또는 요오드화 “경화 부위” 공단량체, 예를 들어 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 브로모 및/또는 요오도 올레핀(예를 들어,

미국 특허 제4,035,565호 및 미국 특허 제4,694,045호에 기재됨), 또는 요오도 및/또는 브로모 플루오로알킬비닐에테르(미국 특허 제4,745,165호, 미국 특허 제4,564,662호 및 유럽 특허 제199,138호에 기재됨)를, 최종 생성물 내의 “경화 부위” 공단량체의 함량이 일반적으로 나머지 다른 기본 단량체 단위 100몰당 0.05몰 내지 나머지 다른 기본 단량체 단위 100몰당 2몰의 범위가 되게 하는 양으로 첨가함으로써 수행될 수 있다.

[0104] 단위보다 높은 다수의 불포화를 갖는 화학식 I의 비스-올레핀을 공단량체로서 도입하게 되면, 이 공단량체가 종합 중에 이오노머를 예비 가교결합시키는 작용을 갖기 때문에 유리하다. 화학식 I의 비스-올레핀의 도입은 최종 코팅체를 형성하는 주 사슬의 길이를 증가시키는 이점을 갖는다.

[0105] 본 발명의 이오노머가 라디칼 경로에 의해 가교결합될 때, 미세다공성 막 지지체 및 사용되는 페옥사이드 개시제의 유형에 따라 단량체를 경화시키는데 가교결합 또는 100°C 내지 300°C 범위의 경화 온도가 사용될 수 있다. 경화 결과 얇은 코팅체가 생성되어 미세다공성 막 지지체에 결합하게 된다. 일반적으로, 페옥사이드 개시제는 이오노머에 대하여 0.1중량% 내지 5중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 적합한 라디칼 개시제에는 디알킬페옥사이드, 예를 들어 디-터부틸-페옥사이드 및 2,5-디메틸-2,5-디(터부틸페옥시)헥산; 디쿠밀 페옥사이드; 디벤조일 페옥사이드; 디터부틸 페벤조에이트; 디-1,3-디메틸-3-(터부틸페옥시)부틸카르보네이트가 포함될 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 다른 페옥사이드성 시스템이, 예를 들어 유럽 특허 제136,596호 및 제410,351호에 기재되어 있다. 용액에 전형적으로 첨가되는 비스-올레핀의 양은 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 또는 일부 양태에서 약 0.1중량% 내지 3중량%이다.

[0106] 미세다공성 막 지지체의 다양한 표면(예를 들어, 이로 한정되지는 않지만 외부 표면, 내부 표면, 여과 표면, 유체 접촉 표면, 기공 표면 등) 상에 코팅제 용액을 분포한 후, 예를 들어 플루오르화 이오노머, 라디칼 개시제, 플루오로카본 용매 및 가교결합체를 갖는 과잉의 코팅제 용액이 불활성 미세다공성 막 지지체로부터 제거될 수 있다. 용매는 이 코팅된 미세다공성 막 지지체로부터 제거될 수 있다. 가교결합은 본 발명의 일부 양태에서 약 10분 내지 60분 또는 약 60분 동안 폐쇄된 용기 내에서 약 140°C 내지 약 180°C의 온도에서 수행될 수 있다. 본 발명의 일 양태는 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면 및 기공 상의 가교결합된 이오노머의 코팅제를 갖는 미세다공성 막 지지체이다.

[0107] 플루오르화 이오노머의 변환가능한 전구체 기의 친수성 기로의, 예를 들어 설포닐 기 $-SO_2F$ 의 설플론산 기 SO_3H 로의 변환 또는 활성화는 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 활성화는 경화되고 가교결합된 이오노머로 코팅된 중간(intermediate) 미세다공성 막을, 예를 들어 이 농도로 한정되지는 않지만 약 10중량% 농도의 KOH 용액과 같은 수성 강염기 중에서 약 65°C 내지 약 85°C의 온도에서 약 4시간 내지 약 8시간 동안 처리하고, 이 염기 처리된 경화된 코팅된 미세다공성 막을 탈염수 중에서 세척하고, 이 염기 처리된 경화된 코팅된 미세다공성 막을, 예를 들어 이로 한정되지는 않지만 20중량%의 HCl 또는 질산과 같은 수성 강산 중에서 실온에서 약 2시간 내지 약 16시간 동안 처리하며, 마지막으로 이 활성화되고 경화된 미세다공성 막 복합재를 탈염수 또는 탈이온수로 세척함으로써 일어날 수 있다. $-COF$ 및/또는 $-COOR$ 기의 유사한 변환이 수행될 수 있을 것이다. 경화되고 활성화된 본 명세서에 개시된 이오노머 또는 이오노머 전구체(들)로 코팅된 미세다공성 막 지지체는 본 발명의 일 양태에서의 미세다공성 막 복합재로 지칭된다.

[0108] 본 발명의 일 양태는 친수성 기로 변환가능한 기를 갖는 경화된 플루오르화 가교결합된 이오노머 코팅제로 코팅된 여과 표면을 갖는 고 표면적 또는 다층 미세다공성 막 지지체를 포함하는 중간 조성물을 포함한다.

[0109] 경화 및 이에 이어지는 강염기 및 강산 처리에 의한 활성화 후에, 미세다공성 막 복합재는 미세다공성 막 지지체가 완전한 상태로 유지되도록 하는 온도에서 고온수와 같은 용매를 사용하여 추가로 추출될 수 있다. 본 발명의 양태에서 사용되는 일부 다층 미세다공성 막 지지체의 경우, 비등수에 의한 추출이 미세다공성 막 복합재의 탈층(delamination)으로 이어짐이 발견되었다. 추출 용매의 비첨보다 낮은 온도를 사용함으로써, 다층 미세다공성 막 복합재의 완전성(integrity)이 유지될 수 있을 것이며, 저 추출물(low extractable)이 달성될 수 있을 것이다. 예를 들어, 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 플루오르화 이오노머 코팅제는 약 30분 동안 또는 아래에 놓인 미세다공성 막 지지체를 탈층시키지 않고서 막으로부터 음이온 및 양이온을 포함한 원하지 않는 잔류 오염물을 제거하기에 충분한 시간 동안 약 80°C 내지 약 90°C 범위 온도의 고온수 중에서 처리함으로써 세척될 수 있을 것이다. 본 발명의 양태는 메탄올 함유 수용액에 의해 습윤되는 완전한 비탈습윤화 다층 미세다공성 막 복합재인, 비등하지 않는 용매에 의해 추출된, 일부 경우에는 비등하지 않는 물에 의해 추출된 다층 미세다공성 막 복합재를 포함한다.

[0110] 인용된 참고문헌에 기재된 친수성 코팅제를 갖는 다공성 막은 그의 외부 표면 상에서 물에 의해 직접 습윤가능하지만, 이러한 코팅된 다공성 막은 코팅제가 모든 미세다공성 막 표면, 예를 들어 막의 외부 또는 기하 표면뿐

만 아니라 내부 기공 표면을 습윤시키지 않고 이에 부착되지 않는다면, 135°C에서 물에서의 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화되지 않을 수 있다.

[0111] 본 발명의 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 그의 표면 및 기공, 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면이 가교결합된 플루오르화 이오노머 코팅제 조성물 또는 가교결합된 퍼플루오르화 이오노머 코팅제 조성물로 코팅되어, 물에 의한 135°C에서의 오토클레이브 처리 후 탈습윤될 수 있는, 마스크되지 않은 노출된 미세다공성 막 표면이 존재하지 않게 된다. 코팅제 조성물은 미세다공성 막 지지체의 유체 접촉 표면, 외부 표면 및 기공 표면을 코팅하는 방법에 의해 적용될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체의 여과 또는 액체 접촉 표면을 코팅하기 위하여 침투(infiltration)가 사용된다. 본 발명의 다른 양태에서, 코팅제는 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 표면 상에 분포된다. 코팅제의 분포는, 이로 한정되지는 않지만 롤러 코팅, 하나 이상의 스퀴즈 바(squeeze bar) 등을 사용하는 웨브 코팅, 압력 침입, 및 중력 유동 및 압력과 같은 기타 관련 기술과 같은 기계적 방법에 의해 행해질 수 있는데, 이들 방법에서는 플루오르화 이오노머를 포함하는 용액으로 미세다공성 막 지지체를 코팅하기 위하여 코팅제 물질이 미세다공성 막의 기공 및 액체 접촉 표면과 접촉하고 이를 습윤시킨다. 플루오로카본 용매 함유 용액 중에 플루오르화 이오노머를 포함하는 조성물의 분포는 마스크되지 않은 미세다공성 막 표면을 이오노머 및 가교결합제의 코팅제로 습윤시킨다. 미세다공성 막 지지체 상 및 내로의 코팅제 용액의 분포는 또한 코팅제 용액 중의 %이오노머에 따라 비례적으로 달라질 수 있는 유동 손실 구조를 갖는 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재의 제조를 가능하게 한다. 미세다공성 막 지지체 상에의 코팅제의 분포는 고 표면적 미세다공성 막 지지체상에 얇은 가교결합된 플루오르화 이오노머 코팅제를 균일하게 침착시키는 문제를 극복하며, 이때 상기 코팅제의 두께는 %유동 손실에 비례한다.

[0112] 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공의 마스크되지 않은 부분이 이오노머 및 가교결합제로 코팅되고, 반면 미세다공성 막의 표면 및 기공의 나머지 다른 마스크된 부분이 이오노머 및 가교결합제로 코팅되지 않도록 마스크함으로써 패턴화될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막의 에지 부분은 코팅되지 않음으로써 에지 소수성 막 구역을 형성하게 되는데 반하여, 미세다공성 막의 중심 부분은 본 명세서에 기재된 플루오르화 이오노머 및 가교결합제로 코팅되어 메탄을 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤가능한 미세다공성 막 복합재 구역을 형성하게 된다. 그러한 패턴화된 미세다공성 막 복합재는, 예를 들어 기체 배출 능력(gas venting capacity)을 갖는 여과막으로서 유용할 것인데, 이러한 여과막에서 기체는 미세다공성 막 복합재의 코팅되지 않은 부분은 통과할 수 있지만, 미세다공성 막 복합재의 코팅된 부분은 통과할 수 없을 것이다. 수성 액체는 미세다공성 막 복합재의 코팅된 부분은 통과할 수 있지만, 미세다공성 막 복합재의 코팅되지 않은 부분은 통과할 수 없을 것이다.

[0113] 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면 및 여과 표면(즉, 기공 표면 및 외부 기하 표면) 상의 친수성 기를 갖는 플루오르화 이오노머의 가교결합된 코팅제를 갖는다. 미세다공성 막 복합재를 이루는 벌크 매트릭스 물질의 액체 접촉 표면 상의 가교결합된 이오노머의 코팅제는 코팅된 표면을 (물에서 135°C에서의 오토클레이브 후) 비탈습윤화되게 하고, 물 및 메탄을 혼합물에 의해 습윤가능하게 한다. 미세다공성 막 지지체의 표면 상의 이오노머 코팅제는 가교결합에 의해, 기계적 결합, 물리적 결합, 화학적 결합, 또는 경화에 의한 이들의 임의의 조합에 의해 결합될 수 있다.

[0114] 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제는 미세다공성 막 복합재가 탈기성 액체를 여과할 때 탈습윤화되는 것을 방지한다. 가교결합된 이오노머 코팅제는 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터 장치 전체에 걸친 균일한 여과 및 균일한 비탈습윤화 특성을 촉진시킨다. 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머의 코팅제는 메틸렌 블루 염료 염색 및 0.4 이하의 밀도측정 판독치의 상대 표준 편차, 미세다공성 막 복합재의 물 오토클레이브 후 비탈습윤화 거동에 의해 측정되거나 특성화될 수 있다. 본 발명의 양태에서의 이오노머 및 가교결합제를 포함하는 조성물은 정제된 물 또는 이소프로필 알코올의 관통 유동 중에 미세다공성 막 복합재 횡단 %유동 손실 또는 유동 시간을 측정함으로써 결정될 때 미세다공성 막 지지체가 실질적으로 차단되거나 막히지 않게 되는 양 및 농도로 이용된다. 본 발명의 미세다공성 막 복합재는 수 개의 미세다공성 막 복합재 샘플의 평균 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 지지체의 평균 유동 시간 및 그 미세다공성 막 복합재의 평균 유동 시간에 기초하여 82% 이하이다. 본 발명의 다른 양태에서, 수 개의 미세다공성 막 복합재 샘플로부터의 평균 유동 손실은 코팅되지 않은 미세다공성 지지체의 평균 유동 시간 및 그 미세다공성 막 복합재의 평균 유동 시간에 기초하여 60% 이하이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 수 개의 미세다공성 막 복합재 샘플로부터의 평균 유동 손실은 코팅되지 않은 미세다공성 지지체의 평균 유동 시간 및 그 미세다공성 막 복합재의 평균 유동 시간에 기초하여 50% 이하이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 수 개의 미세다공성 막 복합재 샘플로부터의 평균 유동 손실은 코팅되지 않은 미세다공성 지지체의 평균 유동 시간 및 그

미세다공성 막 복합재의 평균 유동 시간에 기초하여 40% 이하이다. 미세다공성 막 복합재에 대한 %유동 손실이 낮을수록 막이 더 적게 사용될 수 있게 하고 여과 장치가 더 소형으로 제조될 수 있게 하여, 비용 및 그러한 필터를 하우징하는데 사용되는 공간을 줄이게 된다.

[0115] 미세다공성 막 지지체에 결합된 코팅제를 특성화하기 위하여 유동 손실 특성을 사용하는 것 이외에도, 미세다공성 막 복합재를 개질하는 코팅제는 광학적 방법에 의해 특성화될 수 있다. 미세다공성 막 복합재에 대하여 행해진 광학 관독의 상대 표준 편차는 코팅제 균일성과 관련될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서 코팅제 균일성은 광학 관독치의 측정된 상대 표준 편차가 0.4 이하이다. 예를 들어, 본 발명의 양태에서, 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제는 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 관독치의 평균의 상대 표준 편차가 0.4 이하인 것을 특징으로 하고; 본 발명의 일부 양태에서 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제는 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 관독치의 평균의 상대 표준 편차가 0.3 이하인 것을 특징으로 하며; 본 발명의 또 다른 양태에서 미세다공성 막 지지체 상의 가교결합된 이오노머 코팅제는 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 밀도측정 관독치의 평균의 상대 표준 편차가 0.06 이하인 것을 특징으로 한다. 밀도계 관독치의 상대 표준 편차가 작을수록 미세다공성 막 복합재의 코팅제가 더 균일함을 나타내는데, 이는 탈기성 유체의 여과 중에 미세다공성 막 복합재 영역의 유용성을 더 크게 할 수 있다.

[0116] 미세다공성 막 지지체는 코팅 공정의 경화 및 활성화 단계에 대하여 화학적으로 불활성인 중합체 또는 열가소성 물질로 형성될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체 중합체는 코팅 공정의 경화 및 활성화 단계에 대하여 화학적으로 불활성인 폴리플루오로카본 또는 폴리퍼플루오로카본이다. 경화 및 활성화 단계를 견딜 수 있는 미세다공성 막 지지체의 예는 불소 함유 중합체를 포함할 수 있으며, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 플루오르화 에틸렌-프로필렌(FEP) 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로프로필 비닐 에테르의 공중합체(PFA, 퍼플루오로알콕시 중합체로도 지칭됨), 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르의 공중합체(MFA), 및 이들 중 임의의 것을 포함하는 중합체 조성물을 포함될 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 미세다공성 막 지지체는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체 또는 퍼플루오로알콕시 중합체로부터 형성될 수 있으며, 이는 E. I. Dupont de Nemours and Company, Inc.에 의해 상표명 Teflon® PTFE, Teflon® FEP 및 Teflon® PFA 또는 Teflon® 중합체의 무정형 형태, 예를 들어 Teflon® AF 중합체로 시판되는 플루오로카본으로 일반적으로 알려진 플루오로중합체의 군을 포함할 수 있다. 미세다공성 막 지지체를 위한 다른 플루오로카본에는 Daikin으로부터 입수가능한 Neoflon®-PFA 및 Neoflon®-FEP와 같은 것들, 또는 Solvay Solexis로부터 입수가능한 다양한 등급의 Hyflon®-PFA 및 Hyflon®-MFA가 포함될 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 플루오로중합체는 탁월한 내화학성 및 내열성을 가지며, 일반적으로 소수성이다. 확장된 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 중합체는 우수한 강도 특성을 갖는다. 따라서, 다양한 형태의 확장된 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌이 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 지지체로서 사용될 수 있는데, 그 이유는 그것은 유기 용매를 위한 그리고 가혹한 화학적 환경에서의 사용을 위한 필터 매체로서 유용하기 때문이다.

[0117] 본 명세서 및 특허청구범위의 목적을 위하여, 용어 “미세다공성 막 지지체”는 초다공성(ultraporous) 막, 나노다공성(nanoporous) 막, 및 미세다공성 막과 같은 용어로 기재될 수도 있는 다공성 막을 포함하기 위하여 사용될 것이다. 이들 미세다공성 막은 미세다공성 막의 기공보다 더 큰 공급 스트림 성분(농축물(retentate)), 예를 들어 이로 한정되지는 않지만 젤, 입자, 콜로이드, 세포, 폴리 올리고머 등은 유지하는데 반하여, 기공보다 더 작은 성분은 기공을 통과하여 투과물(permeate) 스트림 내로 들어간다. 미세다공성 막에 의한 공급 스트림 내의 성분의 보유는 작동 조건, 예를 들어 면속도(face velocity) 및 계면활성제의 사용에 좌우될 수 있으며, 막 기공의 크기, 구조 및 분포에 대한 입자의 크기 및 구조에 좌우될 수 있다.

[0118] 다공성 매체는 많은 분리 및 흡착 기술, 예를 들어 여과에서 유용하다. 일 특정 유형의 다공성 매질인 미세다공성 막은 다양한 응용에 사용된다. 미세다공성 막은 제1 다공성 표면, 제2 다공성 표면 및 제1 다공성 표면으로부터 제2 다공성 표면까지 막 전체에 걸쳐 연장되는 연속 다공성 구조를 갖는 것으로서 기술될 수 있다. 연속 다공성 구조는 벌크 물질 매트릭스 및 기공의 네트워크를 포함한다. 벌크 매트릭스를 기공 부피와 분리시키는 계면(즉, 내부 기공 네트워크의 표면)은 간극 표면(interstitial surface)으로 지칭될 수 있다.

[0119] 본 발명의 양태에서의 다공성 지지체로서 유용한 미세다공성 막은 코팅되어 이소프로필 알코올에서의 유동 손실이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체와 비교하여 82% 이하인 미세다공성 복합막을 형성할 수 있는 것을 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서 미세다공성 막 지지체는 기공 크기가 10마이크로미터 이하일 수 있고, 다른 양태에서 미세다공성 막 지지체의 기공 크기는 0.45마이크로미터 이하일 수 있으며, 본 발명의 일부 다른 양

태에서, 미세다공성 막 지지체의 기공 크기는 0.2마이크로미터 이하일 수 있고, 본 발명의 또 다른 일부 양태에서 미세다공성 막 지지체의 기공 크기는 0.1마이크로미터 이하일 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서 미세다공성 막 지지체의 기공 크기는 약 0.001마이크로미터 내지 0.45마이크로미터의 범위일 수 있으며, 또 다른 양태에서 미세다공성 막 지지체에 대한 등급화된 기공 크기는 약 0.005마이크로미터 내지 약 0.1마이크로미터의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 분자량 컷오프(molecular weight cutoff, MWCO)에 의해 특성화될 수 있으며, MWCO가 약 2kDa(1kDa = 1000g/mol) 내지 약 20,000kDa인 막을 포함할 수 있다. 더 작은 기공 크기를 갖는 미세다공성 막은 더 큰 기공 크기의 미세다공성 막과 비교하여 액체 중에서 체거름 보유(sieving retention)를 함으로써 더 작은 입자의 보유를 가능하게 한다. 미세다공성 막이 하나 이상의 보유층 및 선택적으로 하나 이상의 지지층을 포함하는 미세다공성 막 지지체는 총 두께가 약 4마이크로미터 내지 약 75마이크로미터의 범위가 될 수 있도록 하는, 일부 양태에서는 총 두께가 약 14 내지 약 25마이크로미터의 범위가 될 수 있도록 하는 총 두께를 가질 수 있다. 보다 얇은 미세다공성 막 지지체는 보다 두꺼운 미세다공성 막보다 더 낮은 압력 강하를 갖는다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 하나 이상의 보유층 및 하나 이상의 지지층을 포함하는 다층 구조를 갖는다. 본 발명의 일부 양태에서 다층 미세다공성 막 지지체는 0.1마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE막이고; 일부 양태에서 다층 미세다공성 막은 0.05마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE막이며; 본 발명의 일부 양태에서 다층 미세다공성 막은 0.03마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE막이고; 본 발명의 일부 양태에서 다층막은 0.02마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE막이다. 다층 PTFE 복합막은 Gore로부터 입수 가능하며, 미국 특허 제7,306,729호 및 미국 특허 공개 제2007/0012624호에 기재되어 있으며, 이들 문헌의 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 보다 작은 등급화된 기공 크기의 막은 작은 입자에 대해서만 보다 우수한 체거름 보유를 가지며, 입자, 젤, 콜로이드 등이 공정 순도 및 공정 수율을 감소시킬 수 있는 화학, 반도체, 제약 및 기타 산업 제조 환경에서의 사용에 유리하다.

[0120]

본 발명의 양태에서의 코팅된 미세다공성 지지체의 등급화된 기공 크기, 공칭 기공 크기 또는 기공 크기는 미국 특허 제7,306,729호에 개시된 방법에 의해 특성화된 미세다공성 막을 말할 수 있으며, 이 특허의 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 일부 경우에, 미세다공성 지지체의 등급화된 기공 크기, 공칭 기공 크기 또는 기공 크기는 막 기공 크기 또는 MWCO에 있는 입자의 적어도 90% 이상의 보유, 또는 막 기공 크기 또는 MWCO보다 큰 입자의 적어도 90% 이상의 보유를 의미한다. 일부 양태에서, 미세다공성 지지체의 등급화된 기공 크기, 공칭 기공 크기 또는 기공 크기는 막 기공 크기 또는 MWCO에 있는 입자의 적어도 99% 이상의 보유, 또는 막 기공 크기 또는 MWCO보다 큰 입자의 적어도 99% 이상의 보유를 의미한다. 보유는 용매의 증발 후 농축물 및 투과물 입자에 대한 광학적 방법 또는 TEM 분석에 의해 측정될 수 있다.

[0121]

다공성 막 기재 또는 미세다공성 막 지지체는 화학적으로 불활성이며, 플루오로카본 중합체 조성물을 위한 용매에 의해 용매화 또는 분해되지 않거나, 또는 미세다공성 막 지지체 상의 무정형 플루오르화 코팅제를 경화 및 활성화시키는데 사용되는 조건 및 시약에 의해 분해되지 않는 중합체 조성물로 형성된다. 미세다공성 막 지지체는 평판(flat sheet), 과형판(corrugated sheet) 또는 주름판(pleated sheet), 중공 섬유 등을 포함한 임의의 편리한 기하 형상을 가질 수 있다. 미세다공성 막 지지체는 웨브(web), 네트(net), 케이지(cage) 등에 의해 지지될 수 있거나 지지되지 않을 수 있다. 미세다공성 막 지지체는 등방성 또는 이방성, 스킨 형성 또는 스킨 비형성, 대칭 또는 비대칭, 이의 임의의 조합일 수 있거나, 또는 하나 이상의 보유층 및 하나 이상의 지지층을 포함하는 복합막일 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 하나 이상의 보유층 및 선택적으로 하나 이상의 다공성 지지층의 작은 기공 크기 등급화로 인해 고 표면적을 갖는다. 본 발명의 일부 양태에서, 고 표면적 막은 0.45마이크로미터 미만의 기공 크기의 보유층 및 하나 이상의 지지층을 갖는다. 본 발명의 양태에서, 미세다공성 막 지지체는 하나 이상의 미세다공성 보유층의 양측에 있는 다공성 지지층으로 인해 전체적으로 비대칭인 구조를 가질 수 있다.

[0122]

본 발명의 일부 양태에서 미세다공성 막 지지체뿐만 아니라 미세다공성 막 복합재는 질량 값당 표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 본 발명의 일부 양태에서 미세다공성 막 지지체는 질량 값당 표면적이 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이상이다. 다공성 막 지지체 및 미세다공성 막 복합재의 표면적은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,306,729호에 개시된 BET 방법에 의해 측정될 수 있다. 보다 높은 표면적의 미세다공성 막 지지체는 미세다공성 막 복합재의 정제 용용에 유리할 수 있는 보다 높은 이온 교환능뿐만 아니라 개선된 습윤성을 갖는 보다 높은 표면적의 미세다공성 막 복합재를 제공할 수 있다.

[0123]

본 발명의 양태에서의 가교결합된 이오노머의 코팅제를 갖는 미세다공성 막 지지체의 비탈습윤화 특성은 액체에 의해 습윤된 미세다공성 막 복합재 샘플을 오토클레이브 내에서 상기 액체의 비점을 초과하여 가열함으로써 결

정될 수 있다. 미세다공성 막 복합재 샘플이 비탈습윤화된다면, 샘플은 오토클레이브 처리 후 습윤되고 반투명한 상태로 유지될 것이다. 예를 들어, 본 발명의 양태에서의 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재는 40분 내지 60분 또는 약 60분 동안 물에서, 약 135°C 또는 그 이상의 온도에서 물에서 오토클레이브 처리를 받을 때 탈습윤되지 않는 미세다공성 막 복합재를 말한다. 미세다공성 막 복합재 샘플은 먼저 샘플을 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤시키고, 이어서 메탄올 및 물 용액을 플러싱에 의해 물로 교환함으로써 오토클레이브 시험용으로 제조될 수 있다. 물 교환된 샘플은 오븐 내의 물이 담긴 밀봉된 용기 내에서 오토클레이브될 수 있다. 미세다공성 막 지지체가 충분한 가교결합된 이오노머로 코팅되지 않는다면, 그러한 불완전히 코팅된 샘플에 물에서 오토클레이브 처리를 가할 경우, 이러한 오토클레이브 처리 후 불완전히 코팅된 샘플이 탈습윤을 일으키고 불투명하게 보이게 될 것이다. 비탈습윤화는 미세다공성 막의 표면 에너지의 접촉각 측정치와는 상이한데, 그 이유는 비탈습윤화는 미세다공성 막의 외부 표면만이라기보다는 막의 두께 및 기공, 그의 액체 접촉 여과 표면 전체에 걸친 미세다공성 막의 습윤 특성을 말하기 때문이다.

[0124] 미세다공성 막 복합재의 양태는 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤되며, 미세다공성 막 복합재는 물에 의해 직접 습윤되지 않는다. 용어 “습윤가능한” 또는 “습윤성”은 메탄올 및 물을 함유하는 용액, 또는 메탄올 및 물로 본질적으로 이루어진 용액을 열, 압력, 기계적 에너지, 계면활성제 또는 기타 사전습윤제(prewetting agent)의 사용 없이 약 5초 이내로 실질적으로 모든 그의 코팅된 미세다공성 구조 내로 용이하게 스며들게 하고/하거나 흡수하는 전조 상태의 미세다공성 막 복합재를 말하는데 사용된다. 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 가교결합된 이오노머 코팅제가 친수성 기를 갖고 미세다공성 막 복합재가 물에 의한 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화되더라도 물에 의해 직접 습윤가능하지 않다. 습윤성은 메탄올 및 물 용액 한 방울을 약 5cm 이하의 높이에서 미세다공성 막 복합재 샘플의 일부 상으로 샘플 상에 직접 적하함으로써 측정될 수 있다. 이어서, 액적이 샘플의 기공에 침투하기까지의 시간이 측정된다. 액적이 5초 내에 샘플의 기공에 침투하고 샘플이 투명하게 보인다면, 샘플은 메탄올 및 물 용액 액적이 의해 습윤되는 것으로 간주된다. 액적이 미세다공성 막 복합재 샘플에 침투하지 않는다면, 보다 높은 중량 백분율의 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액을 사용하여 샘플을 재시험한다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 95중량% 이하의 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 80중량% 이하의 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 50중량% 이하의 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 30중량% 이하의 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 20중량% 메탄올 내지 0중량% 초과 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 물에 20중량% 메탄올 내지 물에 60중량% 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 물에 20중량% 메탄올 내지 물에 30중량% 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤될 수 있다. 더 적은 메탄올을 함유하는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤되는 미세다공성 막 복합재는 더 높은 표면 에너지를 가지며 더욱 더 탈습윤화에 저항한다. 다양한 메탄올 및 물 용액의 표면 장력은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,835,480호의 도 3에 개시되어 있다. 이 참고문헌의 도 3에 기초하면, 물 중의 메탄올의 근사중량%인 80중량%, 50중량%, 25중량% 및 10중량%에 대하여, 이를 용액에 대한 상응하는 근사 표면 장력은 각각 약 27dyne/cm, 약 32dyne/cm, 약 43dyne/cm 및 약 55dyne/cm이다.

[0125] 이들 메탄올 및 물 함유 용액에 의해 습윤가능한 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 막을 탈습윤시키지 않고서 수성 액체가 미세다공성 막 복합재를 통하여 자유롭게 유동할 수 있는 수성 여과 응용에 사용될 수 있다. “수성 액체”란 물, 이로 한정되지는 않지만 반도체 업계에 사용되는 다양한 수성 제품, 예를 들어 SC1 또는 SC2 세정 배쓰, 과산화수소 또는 오존과 같은 산화제를 함유하거나 함유하지 않는 진한 황산을 포함한 수계 액체, 여과를 필요로 하는 기타 수계 액체, 예를 들어 염(BOE), 염기 또는 산의 수용액을 포함하는 것으로 의미한다.

[0126] 미세다공성 막 상의 가교결합된 퍼플루오르화 이오노머의 코팅제는 흡수, 투과 또는 반사 분광법, 예를 들어 FTIR 분광법, 고상 NMR 또는 UV/VIS 분광법에 의해 특성화될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 밀도측정은 본 명세서에 기재된 바와 같이 메틸렌 블루 염료로 염색 후 미세다공성 막 복합재를 특성화하는데 사용된다. 반사밀도계는 표면의 광학 밀도를 측정하는데 사용되며, 표면으로부터 반사되는 광에 민감하거나 반응하는 기기이다. 반사된 광의 강도는 미세다공성 막 복합재와 같은 기재 상의 착색제 또는 잉크의 밀도를 측정하는데 사용될 수 있다. 광학 밀도는 표면이 더 어두워짐에 따라 증가한다. 따라서, 흑색 표면은 회색 표면보다 더 조밀하며, 암황색 표면은 담황색 표면보다 더 조밀하다.

- [0127] 밀도측정 판독은 메틸렌 블루로 염색된 미세다공성 막 복합재 상의 무작위 지점 또는 구역에서 행해질 수 있거나, 또는 메틸렌 블루로 염색된 미세다공성 막 복합재 상의 그리드 상의 지점 또는 구역에서 행해질 수 있다.
- [0128] 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값이, 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로, 그리고 일부 경우에는 약 100ml/min 내지 약 120ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm(중량 기준)의 3M™ Novec™ FC 4432 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올 용액과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉 후에 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재에 대하여 얻어진 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값의 ±9% 이내이다.
- [0129] 본 발명의 다른 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플의 밀도계 판독치에 의해 측정된 평균 밀도계 값을 갖는데, 여기서 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루로 염색된 샘플에 대한 밀도계 판독치의 평균은 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 통하여 적어도 80ml/min의 유량으로 70°C 내지 80°C 온도의 5000ppm(중량 기준)의 3M™ Novec™ FC 4432 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과의 4시간 이상의 관통 유동 접촉의 처리 후에 미세다공성 막 복합재의 동일한 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플에 대한 밀도계에 의해 측정된 평균 밀도계 값과 스튜던트-t 검정에 의한 95% 신뢰 한계에서 상이하지 않다.
- [0130] 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합재의 일부 양태는 평균 밀도측정 판독치, 또는 기타 특성화 특성(예를 들어 친수성 기의 FTIR 투과 강도가, 앞서 기재된 5000ppm(중량 기준)의 플루오로계면활성제를 함유하는 고온 이소프로필 알코올 배쓰에 의한 처리 후의 평균 판독치가 처리 전의 코팅된 미세다공성 막 복합재의 특징적 특성의 평균과 비교하여 ±4% 미만으로 다름)을 가진다. 본 발명의 일부 양태에서, 처리 전과 후의 평균은 95% 신뢰 한계(CL)에서 상이하지 않다. 일부 양태에서, 이들 평균은 95% CL에서 상이하지 않고, 특성화 특성은 5000ppm(중량 기준)의 플루오로계면활성제를 함유하는 고온 이소프로필 알코올에 의한 처리 후의 평균이 처리 전의 미세다공성 막 복합재의 특징적 특성의 평균과 비교하여 ±4% 미만으로 다르다.
- [0131] 미세다공성 막 지지체 상에 결합된 코팅제는 또한 미세다공성 막 복합재의 건조를 일으키기에 충분히 긴 시간 동안 미세다공성 막 복합재가 노출되지 않는 한, 공기와 같은 기체에 미세다공성 막 복합재가 노출되는 동안 막이 탈습윤화되는 것을 방지한다. 여과 공정에서의 사용 중에, 예를 들어 여과되는 액체의 교체 중에, 필터는 필터를 가로질러 작은 압력차 하에서 공기에 노출될 수 있다. 또한, 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 화학적으로 활성인 수성 액체, 예를 들어 기체를 생성하는 산화제를 함유하거나 또는 고농도의 용해된 기체를 함유할 수 있는 것들을 포함한 산 또는 염기를 여과하는데 특히 유용하다. 이들 경우에, 미세다공성 막 지지체 및 가교결합된 이오노머 조성물 둘 모두는 화학적 분해에 대하여 매우 저항하며, 유동 손실을 최소화하고, 비탈습윤화되는 미세다공성 막 복합재를 제공한다.
- [0132] 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재는 다양한 지지체와 함께, 그리고 필터 장치 내에서 다양한 구성으로 사용될 수 있다. 미세다공성 막 복합재는 하나 이상의 지지 층 또는 네트를 사용하여 주름형성하고 케이지, 지지 및 엔드캡 구조를 사용하여 포팅(potting)하여 다양한 필터 카트리지를 형성할 수 있다. 이들 카트리지는 교체 가능할 수도 있거나, 그들은 하우징 내로 결합될 수도 있다. 미세다공성 막 복합재가 중공 섬유인 경우, 하나 이상의 중공 섬유가 포팅되어 장치(device)를 형성할 수도 있다.
- [0133] 본 발명은 이하의 비제한적 실시예에 대하여 추가로 설명될 것이다.

[0134] 실시예

[0135] 일반적 합성 방법 및 시험 절차

[0136] 실시예 2의 표 3에 기재된 당량이 약 380g/eq 내지 약 620g/eq인 약 0.4중량% 내지 약 4중량%의 하나 이상의 플루오르화 이오노머를 함유하는 플루오로카본 액체 조성물을 미세다공성 막 지지체의 코팅제에 사용하였다. 이들 플루오르화 이오노머는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 단량체 단위, 테트라플루오로에틸렌, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 비스-올레핀 단위 및 요오드화 사슬전달제 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 로부터 유도되었다. 이들 이오노머를 메틸퍼플루오로부틸에 테르(Novec™ HFE 7100)와 같은 플루오로카본 용매, Galden® SV90과 같은 퍼플루오로폴리에테르 용매 또는 이의 조합 중에 용해시켰다. 이들 이오노머 용액은 Solvay Solexis로부터 입수하였으며, 선택적으로, 사용하기 전에 0.45마이크로미터, 0.2마이크로미터 또는 더 작은 등급화된 기공 크기의 필터 미세다공성 막을 사용하여 여

과할 수 있었다. HFE 용매와 함께 코팅제에 사용될 수 있는 이오노머, 라디칼 개시제 및 비스-올레핀 조합의 비제한적 예가 표 1에 제공되어 있다. 각각의 액체 플루오로카본 용액은 희석 후 0.6중량% Luperox를 함유하였다.

표 1

[0137] 이오노머, 라디칼 개시제 및 비스-올레핀을 함유하는 액체 플루오로카본 조성물 코팅제

코팅제 조성물의 총 중량(g)	4중량% 이오노머 스톡 용액(0.12중량% 비스-올레핀을 함유함)의 양(g)	2중량%의 Luperox 101 [®] 용액의 양(g)	코팅제 조성물 중의 HFE(g)	액체 플루오로카본 코팅제 조성물 중의 최종 이오노머 함량(중량%)
40	5	12	23	0.5
40	7.5	12	20.5	0.75
40	10	12	18	1
40	13	12	15	1.3
40	20	12	8	2
		5중량%의 Luperox 101 [®] 용액의 양(g)		
40	35.2	4.8	0	3.5

[0138] LUPEROX[®] 101은 Arkema로부터 구매가능한 2,5-디(t-부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산 (CAS 78-63-7)이다. 비스-올레핀 가교결합제는, 예를 들어 Apollo Scientific, Ltd.로부터 구매가능한 1,9-데카디엔, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-도데카플루오로(CH₂=CH-(CF₂)₆-CH=CH₂) (CAS 1800-91-5)이다. 일부 경우에, 플루오르화 이오노머 용액을 추가의 비스-올레핀(이오노머 중량을 기준으로 3중량%) 및 개시제(Luperox[®] 101, 이오노머 중량을 기준으로 3중량%)와 조합하고, HFE 7100 용매 및/또는 Galden[®] SV90 용매로 희석하여, 그 용액이 코팅하기에 적절한 이오노머 중량 백분율(0.4 내지 4%)이 되게 하였다.

[0139] 이오노머, 라디칼 개시제 및 비스-올레핀 가교결합제의 용액을 사용하여 중합체 미세다공성 막 지지체를 코팅하였다. 일부 경우에, 미세다공성 막 지지체는 미국 특히 제6,902,676호에 기재된 바와 같이 함침에 의해 이오노머, 라디칼 개시제 및 비스-올레핀 가교결합제의 용액으로 코팅하였다. 일부 경우에, 미세다공성 막 지지체는 롤러를 이용한 기계적 분포에 의해 플루오르화 이오노머, 라디칼 개시제 및 비스-올레핀 가교결합제의 용액으로 코팅하였다. 기계적 분포의 경우, 플루오르화 이오노머, 라디칼 개시제 및 비스-올레핀 가교결합제의 과잉 용액을, 예를 들어 롤러, 스퀴즈 바 또는 스퀴지 바(squeegee bar)를 사용하여 불활성 미세다공성 막 지지체로부터 제거하였다. 코팅된 미세다공성 막으로부터 용매를 제거하고, 약 10분 내지 약 60분 동안 폐쇄된 용기 내에서 약 140°C 내지 약 180°C의 온도에서 가교결합/경화를 수행하였다.

[0140] 경화된 코팅된 미세다공성 막 지지체를 약 10중량% KOH의 수성 KOH 용액 중에서 약 70°C 내지 약 85°C의 온도에서 약 4시간 내지 약 8시간 이상 동안 처리한 후 코팅된 미세다공성 막을 탈염수 중에서 세척하고, 이어서 이 코팅된 미세다공성 막을 20중량%의 HCl 용액 또는 20중량% 질산과 같은 수성 강산 중에서 실온에서 약 2시간 내지 약 16시간 동안 처리함으로써 중합체 설포닐 기(-SO₂F)의 설폰산 기(-SO₃H)로의 변환을 수행하였다. 이어서, 이 경화 및 활성화된 미세다공성 막 복합제를 탈염수로 세척하였다.

[0141] 이어서, 이 경화 및 활성화된 미세다공성 막 복합제를 약 30분 동안 또는 막으로부터 원하지 않는 음이온 및 양이온을 제거하기에 충분한 시간 동안 약 80°C 내지 약 90°C 범위의 온도에서 고온수 중에서 추출하였다.

[0142] 이오노머 함유 용액으로 코팅된 미세다공성 막 지지체는 제조업체(Gore)로부터 입수했을 때 두께가 약 14 내지 약 20 마이크로미터 범위이었으며, 약 0.02마이크로미터 내지 약 0.1마이크로미터 범위의 기공 크기를 포함하였다. 이를 PTFE 미세다공성 막은 다층화되었으며, 0.1마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE 막; 0.05마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE 막; 0.03마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE 막; 0.02마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 PTFE 막을 포함하였다.

[0143] 일부 다층막에 대해서는 비등 중에 또는 고온수 세정 또는 추출 단계의 경우 약 100°C에서 탈층이 발생하는 것으로 관찰되었다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 코팅된 막에서 비등 중에 발생된 수증기가 탈층의 원인이 될 수 있었을 것이다. 추출 액체의 온도를 그의 비점 미만으로 감소시킴으로써, 탈층 없이 다층 미세다공성 복

합막을 제조할 수 있음을 발견하였다.

[0144] 유동 시간 및 유동 손실. 유동 시간은 주어진 압력에서, 통상 14.2psi 또는 97,905.5Pa에서, 500m¹의 이소프로필 알코올(IPA) 또는 물과 같은 다른 액체가 미세다공성 막 지지체의 47mm 직경의 샘플 또는 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 샘플을 관통 유동하기까지의 시간(단위: 초)이다. 이들 결과는 미세다공성 막 복합재 투과율로 환산될 수 있다. 예를 들어, 47mm 직경의 미세다공성 복합막 샘플의 경우, 1atm = 14.7psi의 환산, 투과율 단위 $L/(hr \cdot m^2 \cdot atm)$ 를 이용하여, 11.5psi에서 물에 대한 유동 시간이 670초인 0.02마이크로미터 등급의 PTFE 막은 투과율이 약 1979.6 $L/(hr \cdot m^2 \cdot atm)$ 인 것으로 계산된다. 이 미세다공성 막을 597g/eq 당량의 이오노머, 1.3중량% 이오노머 코팅제 농도로 코팅하였을 때, 물 유동 시간은 725초이었으며, 이는 물 투과율이 1829.4 $L/(hr \cdot m^2 \cdot atm)$ 인 것으로 계산된다. IPA 유동 손실 시험에 있어서는, Swinnex 하우징(Millipore Corp.)을 47mm 직경의 미세다공성 막 지지체 샘플 및 미세다공성 막 복합재 샘플에 사용하였다. 물 유동 손실 시험에 있어서는, 47mm 직경의 Savillex 하우징을 미세다공성 복합막 및 미세다공성 막 지지체 샘플에 사용하였다. 유동 손실은 다음 식을 사용하여 계산하였다:

$$\text{유동 손실} = 100 * [1 - ((\text{코팅되지 않은 막의 평균 유동 시간}) / (\text{코팅된 막의 평균 유동 시간}))]$$

[0145] 미세다공성 막 복합재의 비탈습윤화 특성을 특성화하기 위하여 비탈습윤화 시험을 사용하였으며, 이 시험은 물이 담긴 밀봉된 용기 내에서 미세다공성 막 복합재의 샘플을 오토클레이브하는 것을 포함한다. 코팅된 미세다공성 막 복합재 샘플을 PFA 홀더에 장착하고, IPA에 의해 사전습윤시켰다. 코팅된 미세다공성 막 샘플의 물 유동 시간을 약 11.5psi(79289.7Pa)에서 측정하였으며; 물 온도 보정을 위하여 물 온도를 측정하였고, 결과를 22.5°C에서의 물 유동 시간으로서 기록하였다.

[0146] 다음에, 코팅된 미세다공성 막 복합재 샘플을 온도가 135°C로 설정된 오븐 내에서 오토클레이브하였다. 오토클레이브를 물에서 1시간 동안 수행하고, 이어서 냉각시켰다. 오토클레이브된 샘플 디스크를 소수성에 대하여 검사하였는데, 미세다공성 막 복합재가 비탈습윤화되면 투명해야 한다.

[0147] 약 11.5psi(79289.7Pa)의 압력에서, 오토클레이브된 미세다공성 막 복합재 샘플의 물 유동 시간을 측정하였고; 물 온도 보정을 위하여 물 온도를 측정하였으며, 결과를 22.5°C 또는 약 22.5°C의 온도에서의 물 유동 시간으로서 기록하였다.

[0148] 미세다공성 막 복합재의 표면 에너지를 특성화하기 위하여 습윤성 시험을 사용하였다. 미세다공성 막 복합재의 표면을 습윤시키는데 사용되는 액체의 조성물은 다시 미세다공성 막 복합재의 표면 에너지(단위: dyne/cm²)에 관련시킬 수 있었다. 천칭을 사용하여 다양한 중량 백분율의 메탄올 및 물의 용액을 제조하였다. 이들 메탄올(MeOH)/물 용액 한 방울을 미세다공성 막 복합재의 47mm 시험 샘플에 샘플 위 5cm 이하의 높이에서 가하였다. 5초 이내에 시험 샘플 막이 불투명에서 반투명으로 바뀐다면(이에 의해 막이 MeOH/물 용액으로 습윤되었음을 나타낸다), 미세다공성 막 복합재는 용액에 의해 습윤가능하다. 미세다공성 막 복합재 샘플의 습윤이 일어나지 않았다면, 더 많은 양의 MeOH를 함유하는 용액을 사용하였다. 습윤이 일어났다면, 더 적은 양의 MeOH를 함유하는 용액을 사용하였다. 메탄올 및 물을 함유하는 다양한 용액을 사용하여 미세다공성 막 복합재의 샘플을 평가하였으며; 샘플을 습윤시킨 용액 중 메탄올의 중량%를 기록하였다.

[0149] 5000ppm의 3MTM NovecTM FC 4432 플루오로계면활성제를 함유하는, 약 70°C 내지 약 80°C 온도의 고온 이소프로필 알코올 배쓰와 복합재의 관통 유동 접촉 전과 후의 미세다공성 막 복합재 상의 코팅제를 특성화하기 위하여 밀도측정을 사용하였다. 미세다공성 막 복합재 및 Solvay Solexis로부터 입수가능한 이오노머 당량 850의 비가교결합된 플루오르화 코팅제로 코팅된 비교용 미세다공성 막 지지체를, 코팅된 미세다공성 막 샘플을 막 표면의 염색이 일어날 때까지 메틸렌 블루 염료의 0.1% 수용액 중에 침지함으로써 메틸렌 블루로 염색하였다. 이어서, 이들 메틸렌 블루로 염색된 이오노머의 비가교결합된 플루오르화 코팅제를 갖는 미세다공성 막 지지체 또는 미세다공성 막 복합재 샘플을, 교반하고 있는 물, 이소프로필 알코올, 및 이어서 물에서 순차적으로 세척하여 염색된 미세다공성 막 샘플로부터 과잉 염료를 제거하였다.

[0150] 고온 플루오로계면활성제 함유 IPA에 의한 관통 유동 처리 전에 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 샘플의 47mm 직경의 샘플 상의 무작위 지점에서 대조용 밀도측정 판독을 행하였다. 밀도측정 판독은 DensiEye 700 밀도계를 사용하여 행하였다. 밀도계 판독의 평균, 표준 편차 및 상대 표준을 계산하였다. 밀도측정 판독을 위하여 샘플링된 지점의 개수(N)는 제한되지 않았으며, 예를 들어 판독의 개수는 약 N = 10 내지 약 N = 20의 범위이었다.

[0152] 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막의 47mm 직경의 샘플을 디스크 면적이 약 17.4cm²인 스테인리스 강 막 홀더에 장착하였다. 5000ppm의 3M™ Novec™ FC 4432 플루오로계면활성제를 함유하는, 약 70°C 내지 약 80°C 온도의 고온 이소프로필 알코올 배쓰를 메틸렌 블루로 염색되고 코팅된 미세다공성 막 샘플을 통하여 재순환하였다. 계면활성제 함유 배쓰는 약 200ml인 IPA/플루오로계면활성제 배쓰의 부피로부터 출발하여 4 내지 10시간 동안, 기공 크기에 따라 적어도 80ml/min의 유동 속도(이 유동은 약 80ml/min 내지 약 120ml/min의 범위일 수 있었음)로 재순환하였다. 중발로 인해 약간의 배쓰 부피 손실이 일어났으며 4시간에 약 11%이었다.

[0153] 고온 IPA/플루오로계면활성제의 관통 유동 후, 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 샘플을 IPA로 세척하고 건조시켰다. DensiEye 700 밀도계를 사용하여 메틸렌 블루로 염색된 코팅된 미세다공성 막 복합체 또는 샘플의 47mm 직경의 샘플 상의 무작위 지점에서 밀도 측정을 다시 행하였다. 접촉 또는 처리 후의 밀도계 판독치의 평균을 계산하였다.

[0154] 고온 IPA 및 플루오로계면활성제 배쓰에 의한 접촉(처리) 전의 밀도계 판독치의 평균과 이 접촉(처리) 후의 밀도계 판독치의 평균을 화학 분석에 전통적으로 사용되는 한계인 95% 신뢰 한계에서 스튜던트-t 검정에 의해 통계학적으로 비교하였으며, 이들 평균 사이의 차를 또한 결정하였다.

[0155] 실시예 1

[0156] 미국 특허 제6,902,676호에 개시된 유화 중합 절차에 따라 TFE와 화학식 CF₂=CF-O-CF₂CF₂-SO₂F의 비닐 에테르를 공중합시키고 예비가교결합제로서 화학식 CH₂CH-C₆F₁₂-CHCH₂의 비스-올레핀, 사슬전달제로서 I-C₄F₈-I 및 라디칼 개시제로서 과황산칼륨을 사용함으로써 공중합체를 얻었다. 표 2에 나타낸 다음 조건 하에서 공중합체 C1, C2, C3 및 C4를 얻었다.

표 2

공중합체 C1, C2, C3 및 C4를 얻기 위한 조건

공중합체	예비-가교결합제 (비닐 에테르에 대한 부피%)	사슬전달제 (비닐 에테르에 대한 중량%)	TFE 부분 압력 (bar)	온도 (°C)	개시제 (물의 g/L)
C1	0.22	1.3	5	60	0.46
C2	0.22	1.3	5	60	0.46
C3	0.16	1.0	5	60	0.46
C4	0.31	1.5	5	70	1.3

[0158] 실시예 2

[0159] 이 실시예는 본 발명의 양태에서 사용되는 플루오르화 이오노머 코팅제 용액의 제조를 개시한다. 요오드 사슬 말단을 갖는 실시예 1에서 제조된 예비가교결합된 퍼플루오로 이오노머를 약 4중량%의 최종 농도를 달성하기 위하여 부분 플루오르화 또는 퍼플루오르화 용매 중에 용해시켰다. 이어서, 이 혼합물을 2시간 동안 10,000rpm에서 원심분리하였다. 한 용액 S2*는 추가 2시간 동안 20,000rpm에서 추가로 원심분리하였다. 불용성 잔류물을 제거한 후, 맑고 투명한 액체를 얻었으며, 이들 액체는 하기 표 3에 요약된 물리적 특성을 보여주었다.

표 3

용액 S1, S2, S2*, S3 및 S4의 물리적 특성

용액	용해된 공중 합체	용액 중의 이오노머의 당량(EW)	용매	이오노머 함 량(중량%)	요오드 함량 (이오노머에 대한 중량%)	고유 (cm ³ /g)	점도	입자 크기(nm)	적용된 실시 예
S1	C1	597g/eq	HFE-7100	4.0	0.63	10.6	149	1,5,7~9,11 ~13	
S2	C2	557g/eq	Galden SV 90	4.0	0.61	10.8	37	15,17	
S2*	C2	555g/eq	Galden SV 90	4.0	0.63	10.6	16	18	

S3	C3	512g/eq	HFE-7100	4.0	0.8	8.8	88	2,11
S4	C4	458g/eq	Galden SV 90	3.7	0.63	8.1	13	3,8,9,11

[0161] 당량은 0.6ml의 헥사플루오로벤젠 중에 40mg의 공중합체를 용해시킨 후, NMR에 의해 공단량체의 몰 백분율을 결정한 후에 계산하였다.

[0162] 이오노머의 요오드 함량은 X-선 형광분석(XRF)을 통해 측정하였으며, 고유 점도는 우벨로데(Ubbecke) 점도계를 사용하여 30°C에서 Novec™ HFE-7100에서 측정하였다. 입자 크기는 측각기(goniometer) BI-200SM 및 상관기(correlator) BI-9000AT(이들 둘 모두는 Brookhaven Instrument Co.의 상업용 기기임)에 의해 형성된 기기를 사용하여 수력학적 반경을 측정하는 동적 광 확산 방법의 적용을 통해 측정하였다. 레이저원은 Spectra-Physics 시리즈 2000 모델 2020/Ar 15W이었다. 명확한 산란 신호를 얻기 위하여, 0.22마이크로미터 여과 고순도 Novec™ HFE-7100을 사용하여 용액을 약 10배 사전 흐석하였다. 이 설정은 광 확산 계수를 결정하고, 이어서 이 계수는 스토크스-아인슈타인 관계(Stokes-Einstein relation) (스토크스-아인슈타인-서더랜드 방정식(Stokes-Einstein-Sutherland equation)으로도 알려짐)를 통해 평균 입자 직경에 상관된다. 상기의 표에 나타낸 평균 입자 직경을 제공하는 모든 측정은 ISO 표준 # 13321에 따라 실행하였다. 더욱이, 이들 측정은 중량-평균 평균 입자 크기에 상응하는 “z-평균” 평균값을 제공해준다. 따라서, 얻어진 평균은 더 큰 입자 분율에 의해 지배되며, 따라서 용액 중의 최대 입자 분율의 신뢰할 만한 확인이 되는 것으로 여겨질 수 있다.

[0163] 실시예 3

[0164] 이 실시예는 원심분리 후에 관찰된 분별을 개시한다. 용해 전 초기 당량이 575g/eq이고 요오드 함량이 0.71중량%인 예비가교결합된 공중합체 C2를 20시간 동안 실온에서 Galden SV90 중에서 교반하였다. 이렇게 얻어진 혼합물을 2시간 동안 10,000rpm 및 20°C에서, 그리고 이어서 추가 2시간 동안 20,000rpm 및 20°C에서 원심분리하여 투명 용액 S2* 및 고형 잔류물을 수득하였으며, 고형 잔류물은 별도로 분석하였다. 당량(EW) 및 요오드 함량 측정에 적용된 방법은 실시예 2에서와 동일하였다. 분석의 결과가 하기 표 4에 요약되어 있다.

표 4

	당량(g/eq)	(중합체 중의) 요오드 함량 중량%
출발 공중합체 C2	575	0.71
용액 S2* 중의 중합체	555	0.63
불용성 잔류물	616	0.65

[0166] 용해된 공중합체의 당량이 불용성 잔류물로서 분리된 것보다 상당히 더 낮음을 알 수 있다. 그러나 요오드 함량은 2개의 상(phase)에서 매우 유사하게 유지된다.

[0167] 실시예 4

[0168] 이 실시예는 실시예 2에 기재된 플루오르화 이오노머(S1) 용액으로부터의 0.5중량%, 0.75중량%, 1중량%, 1.3중량%, 2중량% 및 4중량% 이오노머 함량을 함유하는 HFE 기재 코팅제 용액으로 코팅된, Gore로부터의 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 PTFE 막에 대한 이소프로필 알코올(IPA) 유동 시간(및 유동 손실) 측정을 설명한다. 이들 코팅제 용액은 또한 라디칼 개시제 및 비스-올레핀을 함유하였다. 롤러를 사용하여 코팅제 용액을 기계적으로 적용하여 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 미세다공성 막을 코팅하였다. 코팅된 미세다공성 막 지지체를 약 30 내지 60분 동안 175°C로 가열하여 코팅제를 가교결합시켰다. 80°C의 KOH에 이어 실온의 HNO₃ 처리로 코팅제를 활성화하여 변환가능한 기를 친수성 기로 변환시키고, 이어서 90°C의 고온 탈이온(DI)수로 세척하였다. 미세다공성 막 복합재의 47mm 디스크에 대하여 유동 손실 시험을 행하였으며, 표 5에 요약되어 있다.

표 5

[0169] S1 이오노머 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.03마이크로미터 등급 다층막에 대하여, 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 IPA 유동 시간, 및 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체와 비교한 %유동 손

실

%이오노머 농도	베이스 막 (IPA 유동 시간 (초))	IPA 유동 시간(14.2psi에서의 500ml당의 초(sec) - 수동 코팅)	%유동 손실
0.5%	1085	1600	32%
0.75%	1085	2016	46%
1.0%	1085	3000	64%
1.3%	1085	3700	71%
2.0%	1085	4700	77%
4.0%	1085	유동 없음	----

[0170] 이 결과는 미세다공성 막 복합재에 대한 %유동 손실이 미세다공성 막 지지체 상에 분포된 %이오노머가 증가함에 따라 증가하며, 4% 이오노머의 농도에서는 다층 다공성 막을 통한 IPA 유동이 없음을 보여준다. 한 경우에, 4중량% 이오노머를 사용하여 85%의 유동 손실이 관찰되었다(하기 참조).

[0171] 이 결과는 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체와 비교하여 IPA에 기초한 %유동 손실이 71% 이하 또는 약 71% 이하인 미세다공성 막 복합재가 1.3중량% 이하 또는 약 1.3중량% 이하의 코팅제 용액 중의 이오노머 %농도를 사용하여 제조될 수 있음을 보여준다. 이 결과는 또한 베이스 막과 비교하여 IPA에 기초한 %유동 손실이 77% 이하 또는 약 77% 이하인 코팅된 미세다공성 막 복합재가 2중량% 이하 또는 약 2중량% 이하의 코팅제 용액 중의 이오노머 %농도를 사용하여 제조될 수 있음을 보여준다. 이 결과는 미세다공성 막 복합재의 유동 시간이 코팅제 용액에 사용되는 이오노머의 농도가 감소함에 따라 감소하였음을 보여준다.

[0172] 코팅제 용액을 롤러를 사용하여 0.02마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 막 지지체 상에 분포시킴으로써 제조된 미세다공성 막 복합재에 대하여 표 6의 결과를 얻었다. 미세다공성 막은 다층 PTFE 막(Gore)이었으며, 코팅제 용액은 이오노머 농도가 1.3중량%인 597g/eq 이오노머(S1) 용액을 포함하였다. 대조용 샘플은 코팅되지 않은 0.02마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 막이었다.

표 6

[0173] S1 이오노머 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.02마이크로미터 기공 크기의 다층막으로 제조된 미세다공성 막 복합재의 물 유동 시간 및 메탄올 함유 용액의 습윤성

이오노머의 중량%	22.5°C에서 보정된 11.5psi(79289.7Pa)에서의 500ml당의 물 유동 시간(초) (계산된 물 투과율 L/atm*hr*m ²)	물 습윤성에서의 MeOH의 중량%
0% (대조용, 베이스 미세다공성 막)	670(1980)	
1.3%(디스크 1)	725(1829)	40%~50%
1.3%(디스크 2)	710(1868)	40%~50%

[0174] 이 결과는 기공 크기가 0.02마이크로미터인 미세다공성 막이 이오노머 용액을 그 막 상에 분포시킴으로써 코팅되어 물에 약 40중량% 메탄올 내지 물에 약 50중량% 메탄올을 갖는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤가능한 미세다공성 막 복합재를 제공할 수 있음을 보여준다. 이 미세다공성 막 복합재는 디스크 샘플 둘 모두에 대하여 물 유동 시간 및 47mm의 디스크 직경에 기초한 물 투과율이 1800L/atm*hr*m²를 초과한다. 그러한 미세다공성 막 복합재는 여과 응용에 유익한데, 그 이유는 작은 기공 크기의 미세다공성 막 복합재의 높은 물 투과율이 필터 장치에 사용되거나 필요한 미세다공성 막 복합재의 면적을 최소화할 수 있고, 그럼으로써 비용 및 여과 장치의 전체적인 크기를 줄일 수 있기 때문이다.

실시예 5

[0176] 이 실시예는 실시예 2의 S3 용액으로부터의 1.3중량% 및 2중량% 함량의 이오노머를 포함하는 HFE 용매 기재 플루오로카본 액체 조성물 코팅제 용액으로 코팅된, 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 PTFE 막(Gore)에 대한 이소프로필 알코올(IPA) 유동 시간 (및 유동 손실) 측정을 설명한다. 코팅제 용액은 또한 일반적 합성 방법에 기재된 바와 같이 라디칼 개시제 및 비스-올레핀을 함유하였다. 롤러를 사용하여 코팅제 용액을 기

계적으로 적용하여 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 미세다공성 막을 코팅하였다. 코팅된 막을 약 30 내지 60분 동안 175°C로 가열하여 코팅제를 가교결합시켰다. 80°C의 KOH로 코팅제를 활성화하여 변환가능한 기를 친수성 기로 변환시키고, HNO₃로 주위 온도에서 처리하며, 90°C의 고온 탈이온수로 세척하였다. 코팅 및 경화된 미세다공성 막 지지체의 47mm 직경의 디스크에 대하여 유동 손실 시험을 행하였으며, 결과가 표 7에 있다.

표 7

[0177] S3 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.03마이크로미터 등급 다층막에 대하여, 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 IPA 유동 시간, 및 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체와 비교한 %유동 손실

%이오노머 농도	베이스 막 (IPA 유동 시간 (초))	IPA 유동 시간(14.2psi에서의 500ml당의 초(sec) - 수동 코팅)	%유동 손실
1.3%	1089	1994	45%
2.0%	1089	3500	69%
1.3% (0.45마이크로미터 여과 후)	1085	2110	48%

[0178] 이 실시예는 %IPA 유동 손실이 롤러를 사용하여 미세다공성 막 지지체의 액체 접촉 표면 및 기공 상에 분포된 이오노머 농도가 증가함에 따라 증가함을 보여준다.

[0179] 이 결과는 플루오로카본 용매로부터의 이오노머의 코팅제를, 플루오로카본 액체 조성물 중의 이오노머 함량을 2중량% 이하로 하여 미세다공성 막 지지체 상에 분포시킴으로써 82% 미만인 69%의 IPA 유동 손실이 달성될 수 있었음을 보여준다. %로서 동일한 이오노머 함량에서의 %유동 손실은 실시예 4에서의 이오노머(S1)의 경우보다 이오노머(S3)의 경우가 더 적었다.

[0180] 실시예 6

[0181] 이 실시예는 실시예 2의 S4 용액을 포함하고 0.75중량%, 1중량%, 1.3중량%, 2중량% 및 3.5중량% 이오노머 함량을 함유하는 Galden 용매 기재(용매의 대부분은 Galden SV90이지만 소량의 HFE 용매가 Luperox 라디칼 개시제로부터 존재한다) 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된, 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 PTFE 막(Gore)에 대한 이소프로필 알코올(IPA) 유동 시간(및 유동 손실) 측정을 설명한다. 개시제 및 비스-올레핀을 일반적 합성 방법에 기재된 바와 같이 코팅제 용액에 첨가하였다. 롤러를 사용하여 코팅제 용액을 기계적으로 적용하여 0.03마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 막 지지체를 코팅하였다. 코팅된 막을 약 30 내지 60분 동안 175°C로 가열하여 코팅제를 가교결합시켰다. 80°C의 KOH 및 주위 온도의 HNO₃로 코팅제를 활성화하여 변환가능한 기를 친수성 기로 변환시키고, 이어서 90°C의 고온 탈이온수로 세척하였다. 미세다공성 막 복합재 및 미세다공성 막 지지체의 47mm 디스크에 대하여 유동 손실 시험을 행하였으며, 결과가 표 8에 있다.

표 8

[0182] 실시예 2의 표에 기재된 S4 이오노머 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.03마이크로미터 다층막 지지체에 대하여, 미세다공성 막 복합재에 대한 IPA 유동 시간, 및 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체와 비교한 %유동 손실

%이오노머 농도	베이스 막 (IPA 유동 시간(초))	IPA 유동 시간(14.2psi에서의 500ml당의 초(sec) - 수동 코팅)	%유동 손실
0.75%	1085	1420	24%
1.0%	1085	1530	29%
1.0%	1085	1460	26%
1.3%	1085	1630	33%
2.0%	1085	1930	44%
3.5%	1085	2210	51%

[0183] 이 실시예는 %IPA 유동 손실이 코팅제를 미세다공성 막 지지체 상에 분포시킴으로써 적용되는 %이오노머 함량이 증가함에 따라 증가함을 보여준다. 이 결과는 또한 유동 손실에 대한 우수한 반복성(3% 차이)이 코팅제 용액 중의 1중량% 이오노머 함량으로 다수의 샘플에 대하여 달성되었음을 보여준다.

[0184] 이 결과는 이오노머 농도를 3.5중량%로 하여 미세다공성 막을 코팅함으로써 82% 미만인 51%의 IPA 유동 손실이 달성될 수 있었음을 보여준다. 동일한 이오노머 농도 퍼센트에서의 %유동 손실은 S3 또는 S1 이오노머 용액 중 어느 하나를 포함하는 플루오로카본 조성물의 경우보다 이 S4 이오노머 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물의 경우가 더 적었다.

[0185] 실시예 7

[0186] 이 실시예는 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 PTFE 미세다공성 막 지지체를 코팅하는데 사용된 다양한 당량의 이오노머 및 이오노머 농도에 대한 습윤성 범위, 즉 물 중의 메탄올의 중량%의 범위를 보여준다. 이 실시예에서의 가교결합된 코팅된 미세다공성 막 복합재는 앞서 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조되었거나, 또는 실시예 1 내지 실시예 6 및/또는 일반적 합성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것들이었다.

표 9

[0187] 이오노머 함량이 달라지는 상이한 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 복합재를 습윤시키는데 사용되는 물 중의 메탄올의 중량%

이오노머 농도	S1 이오노머	S3 이오노머	S4 이오노머
0.50%	60~70%	----	----
0.75%	30~40%	----	70~80%
1.0%	20~30%	----	50~60%
1.3%	20~25%	25~30%	50~60%
2.0%	10~15%	25~30%	40~50%
3.5%	-----		40~50%
4.0%	0(5초 미만)	----	----

[0188] 표 9는 예를 들어 이오노머 농도가 0.75중량%인 용액으로 코팅된 0.03마이크로미터 미세다공성 막 지지체를 포함하는 미세다공성 막 복합재는 물 중의 30중량% 내지 40중량% 메탄올에 의해 습윤가능한 미세다공성 막 복합재를 제공함을 보여준다. 표 9에서의 다른 결과에 대해서도 유사한 설명이 적용될 수 있다. 비교를 위하여, 0.785 중량%의 농도로 비가교결합된 이오노머로 코팅된 미세다공성 막의 습윤성은 약 80 내지 85% MeOH이었다.

[0189] 뜻밖에도, 이 실시예의 결과는 미세다공성 막 지지체를 코팅하는데 사용된 코팅제 용액 중의 이오노머의 동일한 중량%에 대하여, 이오노머의 당량이 낮을수록 미세다공성 막 복합재를 습윤시키고 그것을 반투명하게 하기 위하여 사용하는데 필요한 물 중의 MeOH의 양이 더 높아짐을 보여준다.

[0190] 코팅제 용액 중의 이오노머의 농도(중량%)(0.5중량% 내지 적어도 3.5중량%, 또는 약 0.5중량% 이오노머 내지 약 3.5중량% 이오노머의 범위일 수 있음) 및 이오노머의 당량(458g/eq 내지 597g/eq, 또는 약 460g/eq 내지 약 600g/eq의 범위일 수 있음)에 따라, 10중량% 내지 80중량%, 일부 경우에는 10중량% 내지 70중량%, 다른 경우에는 20중량% 내지 60중량%, 그리고 또 다른 경우에는 20중량% 내지 30중량% 범위의 %메탄올을 갖는 메탄올 및 물 용액에 의해 습윤가능한 미세다공성 막 복합재를 제조하였다.

[0191] 이 실시예의 결과는 미세다공성 막 복합재가 물에 의해 직접 습윤되지 않음을 보여준다. 또한, 이 결과는 코팅제 용액 중의 이오노머의 %농도가 주어진 당량에 대하여 증가함에 따라, 막을 습윤시키는데 사용되는 물 중의 %메탄올 또한 감소함을 보여준다. 수용액 중의 더 적은 메탄올은 코팅된 미세다공성 막 복합재의 표면 에너지가 이오노머 농도가 증가함에 따라 증가되었음을 나타낸다.

[0192] 실시예 8

[0193] 이 실시예는 함침 기술에 의해 플루오르화 이오노머로 코팅된 다공성 막의 제조(미국 특허 제6,902,676호)와 무정형 플루오르화 이오노머를 롤러 코팅에 의해 다공성 막 전체에 걸쳐 기계적으로 분포시킴으로써 제조된 것을

비교한다. 이들 미세다공성 막 복합재 샘플은 실시예 2 및 실시예 4에 기재된 S1 플루오르화 이오노머 전구체, 가교결합제 및 라디칼 개시제 코팅제 용액을 사용하여 제조하였다. 이들 샘플은 일반적 합성 방법에 있는 조건을 사용하여 경화 및 활성화하였다. 이 실시예에서, 미세다공성 베이스 막 지지체는 35마이크로미터 두께이었고, 0.1마이크로미터 등급 기공 크기를 가졌으며, Gore로부터 입수 가능한 PTFE 미세다공성 막이었다. 이 실시예에서의 코팅된 미세다공성 막 복합재를 IPA 유동 시간 및 %유동 손실을 측정함으로써 비교하였으며, 조성 및 결과가 표 10에 있다.

표 10

함침 코팅 결과

%이오노머	%개시제	샘플 ID	습윤성 MeOH	유동 시간(초)	%유량 손실
0	0	디스크 1	-----	320	-----
0	0	디스크 2	-----	410	-----
대조용				365	
4	3	디스크 1	10~15%	1060	66%
4	3	디스크 2	10~15%	소수성 스폴	-----
2	3	디스크 1	15~20%	910	60%
2	3	디스크 2	15~20%	1200	69%
평균			15~20%	1055	65%
1	3	디스크 1	15~20%	670	45%
1	3	디스크 2	15~20%	1006	64%
1	3	디스크 3	15~20%	1120	67%
평균				932	58%

[0194] 문제: 불균일한 조밀한 스폴

[0195] 표 10의 데이터는 함침 방법이 플루오로카본 액체 조성물 코팅제 중의 더 낮은 중량%의 이오노머 농도(이오노머 함량)를 사용함에 따라 %평균 유동 손실에 있어서 거의 개선을 나타내지 않은 코팅된 미세다공성 막을 생성함을 보여준다. 2중량%와 1중량% 이오노머로 코팅된 샘플 사이의 평균 유동 손실에 있어서 단지 7% 차이만이 있었다. 한 경우에, 4중량% 이오노머 농도에서 코팅된 미세다공성 막 상에서 소수성 스폴이 관찰되었다.

표 11

롤러 코팅 결과

%이오노머	%개시제	샘플 ID	습윤성 MeOH	유동 시간(초)	%유량 손실
0	0	디스크 1	-----	320	-----
0	0	디스크 2	-----	410	-----
4	3	디스크 1	10~15%	유동 없음	-----
4	3	디스크 2	10~15%	2360	85%
2	3	디스크 1	15~20%	1005	-----
2	3	디스크 2	15~20%	595	
평균				800	55%
1	3	디스크 1	15~20%	575	
1	3	디스크 2	15~20%	570	
평균				572	36%

[0196] 롤러를 사용하여 플루오르화 이오노머 함유 용액을 미세다공성 막 내로 분포시킨 것은 표 11에 주어진 바와 같이 코팅제 중의 2중량% 이오노머에 대해서는 유동 손실이 약 55%로 되었으며, 코팅제 중의 1중량% 이오노머에

대해서는 유동 손실이 약 36%로 되었다. 한 경우에, 코팅제 중의 4중량% 이오노머 농도에서, 85%의 유동 손실이 관찰되었으며, 나머지 다른 샘플에서는 유동이 관찰되지 않았다. 2중량% 이오노머 코팅제 용액과 1중량% 이오노머 코팅제 용액 사이의 유동 손실에 있어서 19%의 차이가 있었다. 습윤성은 코팅제 용액 중의 이오노머의 중량%가 감소함에 따라 감소하였다.

[0199] 표 10 및 표 11의 데이터는 롤러를 이용한 미세다공성 막 지지체 전체에 걸친 이오노머의 분포가, 1중량% 이오노머를 함유하는 코팅제 용액에 대하여, 롤러 코팅의 경우 36% 대 함침 방법의 경우 58%로, 더 낮은 전체적인 유동 손실을 가져옴을 입증한다. 또한, 함침 방법과 비교하여 롤러 방법의 경우 %유동 손실이 이오노머 농도에 따라 더 크게 변화하였다. 롤러를 사용하여 코팅제 용액을 분포시킴으로써, 더 적은 유동 손실을 갖는 코팅된 미세다공성 막 복합재를 제조할 수 있었다. 두 방법 모두 유사한 습윤성을 갖는 미세다공성 막을 생성하였다.

[0200] 실시예 9

[0201] 이 실시예는 메탄올 습윤성(물 중의 메탄올의 중량%)과 0.03마이크로미터 기공 크기의 PTFE 미세다공성 막 지지체(Gore로부터 입수가능함) 상의 코팅제에 사용되는 이오노머 농도 또는 이오노머 함량(중량%)의 비선형 관계를 보여준다. 미세다공성 막 지지체를 실시예 2에 기재된 상이한 당량의 무정형 이오노머, 즉 S1 597g/eq, S3 512g/eq 및 S4 458g/eq를 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅하였다. 이 실시예에서의 복합막은 앞서 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조되었거나, 또는 실시예 4 내지 실시예 6 및/또는 일반적 합성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것이었다.

[0202] 도 1에 도시된 바와 같이, S3을 함유하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 복합재의 습윤성은 S4를 함유하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 것과 S1을 함유하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 것 사이의 중간이었다. S3 이오노머로 제조된 미세다공성 막 복합재를 습윤시키는데 사용된 물 중의 메탄올의 중량%를 제외하고는, 사용된 이오노머 농도가 감소함에 따라 증가한다.

[0203] 이 실시예의 결과는 미세다공성 막 지지체를 코팅하는데 사용되는 코팅제 용액 중의 이오노머 농도 또는 이오노머 함량(중량%로서)이 감소함에 따라 습윤성이 비선형적으로 감소함을 보여준다.

[0204] 도 1의 결과는 또한 이오노머 당량이 감소함에 따라 습윤성이 감소함을 보여주는데; 예를 들어, 2중량% 이오노머 함량에서, S1 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막(물 중의 약 12중량% MeOH로 습윤가능함)은 S3 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막(물 중의 약 30중량% MeOH로 습윤가능함)보다 더 우수한 습윤성을 가지며, S3 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막은 S4 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막(물 중의 약 45중량% MeOH로 습윤가능함)보다 더 습윤가능하다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 더 낮은 당량의 이오노머는 더 높은 밀도의 친수성 기를 가지며, 따라서 더 친수성이 되어야 할 것으로 예상되었기 때문에, 이는 뜻밖의 일이다.

[0205] 실시예 10

[0206] 이 실시예는 1.3중량% 이오노머 함량을 갖도록 희석된 S1 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물에 대한 %유동 손실을 설명한다. 이 액체 조성물은 가교결합제 및 라디칼 개시제를 포함하며; 이 플루오로카본 액체 조성물을 미세다공성 막 지지체 표면 및 기공 표면 상에 분포시킨다. 이 실시예에서의 미세다공성 복합막은 앞서 실시예 4에서 제조되었거나, 또는 실시예 2로부터의 용액과 함께 실시예 4 및/또는 일반적 합성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것이었다. IPA 유동 손실 시험을 위하여, 47mm 다공성 막 샘플을 위한 Swinnex 하우징(Millipore Corp.)을 사용하여 샘플 미세다공성 막 복합재를 훌딩하였다.

[0207] 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 막의 경우, IPA에서의 미세다공성 막 복합재의 유동 손실 페센트는 미세다공성 복합막에 있어서의 약 3700초의 IPA 유동 시간 및 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 있어서의 약 1085초의 유동 시간에 기초하여 계산했을 때 71% 또는 약 71%이었으며; 이 미세다공성 막 복합재 샘플은 물 중의 약 24중량% MeOH에 의해 습윤가능하였다.

[0208] 0.05마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 막 지지체의 경우, 미세다공성 막 복합재에 대한 IPA 유동 손실은 500m1의 IPA에 대하여 미세다공성 막 복합재에 있어서의 약 1300초의 IPA 유동 시간 및 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 있어서의 약 600초로부터 계산했을 때 약 55%이었으며; 이 미세다공성 막 복합재 샘플은 물

중의 약 22중량% MeOH에 의해 습윤가능하였다.

[0209] 단일 보유층인 0.1마이크로미터 등급 기공 크기의 미세다공성 막 지지체의 경우, IPA 유동 손실은 미세다공성 막 복합재에 있어서의 약 600초의 IPA 유동 시간 및 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체에 있어서의 약 350초로부터 계산했을 때 약 42%이었으며; 이 미세다공성 막 복합재 샘플은 물 중의 약 18중량% MeOH에 의해 습윤가능하였다.

[0210] 이 실시예의 결과는 유동 손실이 약 71% 이하이고 약 25중량% MeOH 이하를 갖는 MeOH 수용액에 의한 습윤성을 갖는 미세다공성 막 복합재가 1.3중량% 이오노머 농도로 S1 이오노머 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물을 사용하여 제조될 수 있음을 보여주며; 이 미세다공성 막 복합재는 기공 크기가 약 0.03마이크로미터 내지 0.1마이크로미터의 범위인 미세다공성 막 지지체를 사용하여 제조될 수 있다.

[0211] 실시예 11

[0212] 이 실시예는 가교결합된 플루오르화 이오노머로 코팅된 0.1마이크로미터 및 0.03마이크로미터의 미세다공성 막 지지체를 포함하는 미세다공성 막 복합재에 대하여 수행된 물 유동 손실 및 비탈습윤화 시험을 상술한다. 비탈습윤화 시험 방법은 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경 샘플을 Savillex로부터의 PFA 홀더에 장착하는 것을 포함하며, 이 미세다공성 막 복합재는 IPA로 사전습윤하였다.

[0213] 미세다공성 막 복합재로부터 IPA를 풀러싱한 후, 약 11.5psi(79289.7Pa)의 압력에서 물 유동 시간을 측정하였고; 온도 보정을 위하여 물 온도를 측정하였으며, 하기 표에서는 22.5°C에서의 유동 시간을 기록하였다.

[0214] 다음에, 미세다공성 막 복합재 샘플을 밀봉된 용기 내의 물에서 오토클레이브에 사용된 오븐은 135°C의 온도로 설정하였으며, 샘플을 1시간 동안 오토클레이브하고, 이어서 냉각시켰다.

[0215] 오토클레이브된 미세다공성 막 복합재 디스크를 소수성에 대하여 조사하고, 이어서 Savillex 홀더에 장착한 후, 약 11.5psi(79289.7Pa)에서 물 유동 시간을 재측정하였고; 온도 보정을 위하여 물 온도를 측정하였으며, 22.5°C에서의 유동 시간을 기록하였다.

[0216] 물 오토클레이브 전과 후의 물 유동 시간, 및 비탈습윤화 결과가 다양한 미세다공성 막 지지체 기공 크기, 이오노머 코팅제 용액, 및 막을 코팅하는데 사용된 이오노머의 농도(중량%)에 대하여 하기 표에 요약되어 있다. 이 실시예에서의 미세다공성 막 복합재는 앞서 실시예 4 내지 6에서 제조되었거나, 또는 실시예 2로부터의 용액을 사용하여 실시예 4 및 실시예 6 및/또는 일반적 합성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것이었다.

[0217] 11.5psi/22.5°C/500ml 부피의 물에서 측정된, (경화, 활성화 및 사전습윤 후의) 1중량% 이오노머를 사용하여 코팅된 47mm 직경의 0.1마이크로미터 기공 등급의 미세다공성 막 샘플의 물 유동 시간은 465초이었다. 이는 물 투과율이 약 2852L/atm*hr*m²인 것으로 계산된다.

[0218] 0.03마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 다층 PTFE 막(Gore)을, 0.5중량%, 0.75중량% 및 1중량%의 농도로 이오노머를 제공하도록 실시예 2로부터의 S1 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅함으로써 제조된 미세다공성 막 복합재에 대하여 표 12의 결과를 얻었다. ‘비가교결합됨’은 가교결합되지 않은 이오노머로 코팅된 미세다공성 막을 나타낸다.

표 12

[0219] S1 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.03마이크로미터 기공 크기의 막으로부터 제조된 미세다공성 막 복합재의 물 유동 시간 및 탈습윤화

액체 조성물 중의 S1로부터의 이오노머 함량의 중량%	오토클레이브 전의 500ml당 물 유동 시간(초)(계산된 물 투과율 L/atm*hr*m ²)	오토클레이브 후의 500ml당 물 유동 시간(초)(계산된 물 투과율 L/atm*hr*m ²)	오토클레이브 후의 %탈습윤화
비가교결합됨 (0.78)	800~1100 (1658~1206)	750~1100 (1768~1396)	0
0.5	876(1514)	839(1581)	0
0.75	1298(1022)	1088(1219)	0
1.0	1252(1059)	996(1332)	0

[0220]

표 12의 결과는 S1 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 제조된 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 막 복합재가 물 오토클레이브 시험에 의해 비탈습윤화되고, 오토클레이브 후 가교결합된 샘플에 대하여 물 유동 시간이 감소하며; 계산된 물 투과율 또한 오토클레이브 처리 후 증가함을 보여준다. 물 유동 시간에 기초하여, 이들 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 계산된 물 투과율은 $1000\text{L}/\text{atm}^*\text{hr}^*\text{m}^2$ 를 초과하며, 일부 경우에는 $1200\text{L}/\text{atm}^*\text{hr}^*\text{m}^2$ 를 초과한다.

[0221]

0.03마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 다층 PTFE 막(Gore)을, 0.75중량%, 1중량%, 1.3중량%, 2중량% 및 3.5중량%의 이오노머 농도를 갖는 조성물을 제공하도록 S4 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅함으로써 제조된 미세다공성 막 복합재에 대하여 표 13의 결과를 얻었다. ‘비가교결합됨’은 가교결합되지 않은 이오노머로 코팅된 미세다공성 막을 나타낸다.

표 13

[0222]

S4 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 막에 있어서의 미세다공성 막 복합재의 물 유동 시간 및 탈습윤화

액체 조성물 중의 S4로부터의 이오노머의 중량%	오토클레이브 전의 500ml당 물 유동 시간(초)(계산된 물 투과율 $\text{L}/\text{atm}^*\text{hr}^*\text{m}^2$)	오토클레이브 후의 500ml당 물 유동 시간(초)(계산된 물 투과율 $\text{L}/\text{atm}^*\text{hr}^*\text{m}^2$)	오토클레이브 후의 %탈습윤화
비가교결합됨 (0.78)	800~1110 (1658~1206)	750~1050 (1768~1263)	0
0.75	1154(1149)	1058(1256)	0
1.0	1327(1000)	999(1328)	0
1.0	1161(1142)	1021(1299)	0
1.3	1000(1326)	938(1414)	0
2.0	1368(970)	1051(1262)	0
3.5	1515(876)	1181(1123)	0

[0223]

표 13의 결과는 S4 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 제조된 코팅된 미세다공성 막 복합재가 오토클레이브 처리 후 비탈습윤화됨을 보여준다. 계산된 물 투과율이, 특히 오토클레이브 후, 샘플에 대하여 $1000\text{L}/\text{atm}^*\text{hr}^*\text{m}^2$ 를 초과한다. 일부 경우에, 물 유동 시간에 기초하여 계산된 물 투과율은 $1200\text{L}/\text{atm}^*\text{hr}^*\text{m}^2$ 를 초과한다.

[0224]

실시예 12

[0225]

이 실시예는 상이한 당량을 갖는 상이한 이오노머의 혼합물로 제조된 미세다공성 막 복합재에 대한 메탄을 습윤성, 이소프로필 알코올 유동 시간, 및 유동 손실을 보여준다. 이 실시예는 평균 0.03마이크로미터 기공 크기를 갖는, Gore로부터의 다층 PTFE 미세다공성 막 지지체를 사용한다. 플루오로카본 액체 조성물은 실시예 2에서의 플루오르화 이오노머 용액 S4 및 S1로부터의 당량이 각각 약 460g/eq 및 약 600g/eq인 플루오르화 이오노머의 50:50 조합 또는 혼합물을 포함한다. 미세다공성 막 지지체를 실시예 4 및 일반적 방법 및 재료에서의 방법으로 롤러 코팅하였다. 하기 표 14는 S4 및 S1 용액의 50중량% : 50중량% 혼합물을 포함하는 1.3중량% 이오노머 혼합물을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 지지체와, 0.03마이크로미터 기공 크기의 미세다공성 막 지지체(16마이크로미터 두께, 4개의 층)에 또한 개별적으로 S4 용액 및 S1 용액으로부터의 1.3중량% 이오노머 함량을 갖는 실시예 4 내지 6에서 제조된 미세다공성 막 복합재의 습윤성 및 IPA 유동 시간을 비교한다. (14.4psi = 99284.5Pa).

표 14

[0226]

샘플	%메탄을 습윤성	14.4psi에서의 IPA 유동 시간	%유동 손실
대조	-----	1050	-----
1.3%(466/590)	30	1880	44%

1.3%(466)	50~60	1630	33%	
1.3%(590)	20~30	3700	71%	

[0227] 표 14의 결과는 S4 및 S1로부터의 플루오르화 이오노머의 50:50 혼합물을 함유하는 1.3% 중량/중량 코팅제 농도가 물에 30% 메탄올을 함유하는 용액에 대하여 습윤성을 가지며, IPA 유동 시간이 1880초임을 보여준다. 1.3중량%(S1/S4) 미세다공성 막 복합재는 30중량% 메탄올 수용액에 의해 습윤되는데, 이는 S1을 단독으로 포함하는 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 복합재를 습윤시키는데 사용되는 용액에 대한 20중량% 메탄올 내지 30중량% 메탄올 범위 내에 있으며, S4를 단독으로 포함하는 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 복합재의 습윤성(50중량% MeOH 내지 60중량% MeOH)보다는 더 우수하다. 1.3%(S1/S4) 미세다공성 막 복합재에 대한 %유동 손실은 44%이었는데, 이는 S4를 기재로 한 미세다공성 막 복합재의 유동 손실(33%)보다는 더 높고 S1을 기재로 한 코팅된 미세다공성 막 복합재 단독의 유동 손실(71%)보다는 더 낮았다.

[0228] 이 결과는 또한 고 표면적 미세다공성 막 지지체 상의 더 낮은 당량의 가교결합된 이오노머 코팅제가 더 높은 당량의 가교결합된 이오노머 코팅제로 제조된 유사한 코팅제보다 덜 습윤가능하지만 더 우수한 유동 손실 특성을 가짐을 보여준다. 이는 뜻밖의 일이었다. 낮은 당량의 가교결합된 이오노머 코팅제는 여과 응용에 적합하였지만, 하나 이상의 낮은 당량의 이오노머 및 하나 이상의 높은 당량의 이오노머의 조합을 포함하는 얇은 가교결합된 코팅제도 또한 이소프로필 알코올에서의 유동 손실이 82% 이하이었고 메탄올 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤되었으며 오토클레이브 시험에 의해 비탈습윤화되는 코팅된 미세다공성 막 복합재를 제공하였다.

[0229] 실시예 13

[0230] 이 실시예는 미세다공성 막 지지체 상에 가교결합된 %플루오르화 이오노머에 의한 물 투과율의 변화를 보여주는데, 상기 미세다공성 막은 미국 특허 제6,902,676호의 실시예 4 및 실시예 5로부터 40마이크로미터의 두께를 갖는다. 이 참고문헌의 실시예 4는 0.2마이크로미터 기공 직경을 갖는 40마이크로미터 두께의 막을 명시하였다. 이 참고문헌의 실시예 5는 다공성인 40마이크로미터 두께의 막인 것만을 명시하였을 뿐 기공 크기는 개시하지 않았다. 이 참고문헌의 실시예 2, 실시예 7, 실시예 11 및 비교예 D가 0.2마이크로미터 다공도를 갖는 40마이크로미터 두께의 막을 사용하였기 때문에, 이 실시예에 있어서는 미국 특허 제6,902,676호의 실시예 5에 대한 기공 크기 또한 0.2마이크로미터인 것으로 가정하였다.

[0231] 도 2에 도시된 이 그래프는 총 중량(이오노머 및 PTFE 지지체)의 33% 내지 총 중량(이오노머 및 PTFE 지지체)의 16%의 588g/eq 당량의 이오노머(화살표는 이를 점을 나타낸다)를 갖는, 미국 특허 제6,902,676호의 가교결합된 코팅된 다공성 막에 대한 예상된 물 투과율(y축 단위: L/atm*hr*m²)이 약 25L/atm*hr*m² 내지 250L/atm*hr*m²의 범위가 될 것임을 보여준다.

[0232] 뜻밖에도, 코팅제로서 총 중량의 약 25% 내지 코팅제로서 총 중량의 30%를 갖는 본 발명의 일부 양태에서의 미세다공성 막 복합재(이오노머 및 지지체, 실시예 13 참조, 하기 참조)는 물 투과율이 (물 유동 시간에 기초하여) 1000L/atm*hr*m² 이상이다. 1000L/atm*hr*m² 이상의 투과율은 이들 실시예에서의 미세다공성 막의 기공 크기가 미국 특허 제6,902,676호에 사용된 다공성 막의 0.2마이크로미터 기공 크기보다 더 작더라도(0.1마이크로미터 내지 0.02마이크로미터) 이 그래프에 도시된 선 위에 점으로서 놓일 것이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명에 사용되는 미세다공성 막 지지체의 고 표면적 상의 가교결합된 플루오르화 이오노머의 얇은 코팅제는 미국 특허 제6,902,676호에 사용된 다공성 막 및 방법과 비교하여 유사한 중량 추가(weight addition)를 가져오지만 더 높은 물 투과율을 가져온다.

[0233] 실시예 14

[0234] 이 실시예는 약 70°C 내지 약 80°C의 온도 및 80ml/min 내지 120ml/min의 유량에서 5000ppm의 플루오로계면활성제를 함유하는 이소프로필 알코올과 4 시간 이상의 관통 유동 접촉 전과 후의 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 밀도계 관독치를 비교한다. 유량은 막 기공 크기 및 온도에 따라 달라질 수 있을 것이다. 플루오로계면활성제 용액의 관통 유동 접촉은 메틸렌 블루 염료로 염색된 미세다공성 막 복합재의 47mm 샘플에 대하여 수행하였다. 밀도계 측정은 미세다공성 막 복합재의 메틸렌 블루 염료로 염색된 샘플 상의 다양한 지점에서 행하였다. 70°C 내지 80°C의 온도에서 고온 이소프로필 알코올 중에 5000ppm의 플루오로계면활성제 3M™

Novec™ FC 4432를 함유하는 배쓰 내에서의 염색된 샘플의 관통 유동 접촉 또는 처리 전과 후에 이들 측정치를 기록하였다. 가교결합되지 않은 퍼플루오르화 이오노머로 코팅된 미세다공성 막을 또한 밀도측정으로 평가하였다.

[0235] 미세다공성 막 복합재 샘플을 스테인리스 강 막 홀더에 홀딩하였으며; 사용된 샘플의 디스크 면적은 17.35cm²(47mm)이었다. 계면활성제를 함유하는 고온 이소프로필 알코올(IPA)을 약 200ml의 저장조로부터 약 100ml/min 내지 약 120ml/min의 유량으로 막 샘플을 통해 재순환하였다. 처리 시간은 일반적으로 4시간이었지만 한 경우에는 10시간 정도로 길었다.

[0236] 이 실시예에서의 미세다공성 막 복합재는 앞서 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조된 것들이나, 또는 실시예 4 내지 실시예 6 및/또는 일반적 혼성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것이었다.

[0237] 밀도계 판독은 DensiEye 700 반사계를 사용하여 행하였다. 밀도계 판독치는 스튜던트-t 검정에 의해 통계학적으로 평가하였으며, 그 결과가 표 15에 제공되어 있다.

[0238] 표 15에서, S1 이오노머 함량(1.3중량%)을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 밀도계 판독 평균의 -8.39% 차이는 고온 IPA/플루오로계면활성제에 의한 관통 유동 후에 측정된 밀도계 판독치의 평균이 고온 IPA/플루오로계면활성제에 의한 관통 유동을 갖지 않은 대조용 미세다공성 막 복합재 샘플의 밀도계 판독치의 평균과 비교하여 더 높았음을 나타낸다. 이 샘플은 언급된 바와 같이 10시간 이상 처리하였다.

[0239] 표 15의 결과는 비가교결합된 850g/eq 당량의 이오노머로 코팅된 미세다공성 막에 있어서, 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 전의 샘플의 밀도계 판독치의 평균과 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 후의 샘플의 밀도계 판독치의 평균이 스튜던트-t 검정에 의한 95% 신뢰 한계에서 상이하며, 이들 평균 사이의 차이는 ±9% 초과이었음을 보여준다.

표 15

밀도계 판독치

이오노머 당량(g/eq) 및 실시예 2로부터의 용액 명칭/이오노머 농도 (중량%)	접촉 전 의 N	접촉 후 의 N	접촉 전의 밀도계 판 독 치 의 평 균 및 SD	접촉 후의 밀도계 판 독 치 의 평 균 및 SD	t-exp	P-제1종 오류	평균 B-A의 차이 (%)	95% CL에서 의 색 밀도 평균
850(가교결합없음) (0.78)	10	10	0.922 (0.067)	0.835 (0.049)	3.31	0.0039	0.087 (9.4)	평균이 상이 함
597(S1)/(0.5)	10	10	2.221 (0.634)	1.708 (0.453)	2.08	0.0518	0.513 (23.1)	평균이 상이 하지 않음
597(S1)/(0.75)	20	20	1.56 (0.055)	1.525 (0.049)	2.13	0.0399	0.035 (2.24)	평균이 상이 함
597(S1)/(1)	20	20	1.725 (0.093)	1.662 (0.041)	2.74	0.0093	0.063 (3.65)	평균이 상이 함
597(S1)/(1.3) 10hr	20	20	1.562 (0.064)	1.693 (0.241)	2.35	0.0239	-0.131 (-8.39)	평균이 상이 함
597(S1)/(1.3)	20	20	1.609 (0.177)	1.599 (0.087)	0.24	0.81	0.01 (0.622)	평균이 상이 하지 않음
597(S1)/(1.3)	20	20	1.642 (0.106)	1.496 (0.09)	4.66	3.8E-5	0.146 (8.89)	평균이 상이 함
597(S3)/(2)	10	10	1.618 (0.106)	1.581 (0.167)	0.59	0.562	0.037 (2.28)	평균이 상이 하지 않음
458(S4)/(1)	10	10	1.911 (0.746)	1.574 (0.614)	1.10	0.285	0.337 (17.6)	평균이 상이 하지 않음

[0241] 표 15의 결과는 가교결합된 플루오르화 이오노머로 코팅된 미세다공성 막 복합재에 있어서, 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 전의 샘플의 밀도계 판독치의 평균과 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 후의 샘플의 밀도계 판독치의 평균 사이의 차이가, 표 15의 597(S1)/(0.75), 597(S1)/(1), 597(S1)/(1.3)10 hr, 597(S1)/(1.3), 597(S1)/(1.3), 및 512(S3)/(2) 미세다공성 막 복합재에 대

하여 제시된 바와 같이 -9% 내지 9%이었음을 보여준다.

[0242] 표 15의 597(S1)/(0.75), 597(S1)/(1), 597(S1)/(1.3), 및 512(S3)/(2) 미세다공성 막 복합재에 의해 제시된 바와 같이 이 실시예의 일부 경우에는, 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 전의 샘플의 밀도계 판독치의 평균과 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 전의 샘플의 밀도계 판독치의 평균이 $\pm 4\%$ 미만의 차이를 가졌다.

[0243] 이 결과는 가교결합된 이오노머로 코팅된 미세다공성 막 복합재에 있어서, 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 전의 샘플의 밀도계 판독치의 평균과 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 후의 샘플의 밀도계 판독치의 평균이, 597(S1)/(0.5), 597(S1)/(1.3), 512(S3)/(2), 및 458(S4)/(1) 미세다공성 막 복합재에 대하여 제시된 바와 같이, 스튜던트-t 검정에 의한 95% 신뢰 한계에서 차이가 없었음을 보여준다.

[0244] 이 결과는 또한, 가교결합된 이오노머로 코팅된 미세다공성 막 복합재에 있어서, 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 전의 샘플의 밀도계 판독치의 평균과 고온 플루오로계면활성제 및 이소프로필 알코올 배쓰와의 접촉 후의 샘플의 밀도계 판독치의 평균 사이의 차이가, 예를 들어 512(S3)/(2), 및 597(S1)/(1.3) 샘플에 있어서, -9% 내지 9%이었으며, 이들 평균은 95% 신뢰 한계에서 상이하지 않았음을 보여준다.

[0245] 미세다공성 막 복합재 상의 이오노머 코팅제의 균일성을 특성화하기 위하여 평균 밀도계 판독치의 상대 표준 편차를 사용하였다. 상대 표준 편차는 표준 편차를 평균으로 나눔으로써 계산하였다. 예를 들어, 고온 IPA 및 계면활성제에 의한 처리 전에, 597(S1)/(0.05) 샘플에 대한 상대 표준 편차는 0.29이었고, 458(S4)/(1) 샘플에 대한 상대 표준 편차는 0.39이었으며, 597(S1)/(1) 샘플에 대한 상대 표준 편차는 0.054이었고; 이들 상대 표준 편차는 0.4 미만이다.

[0246] 실시예 15

[0247] 이 실시예는 SC1 배쓰 내에서의 처리 전과 후의 미세다공성 막 복합재의 이온 교환능(IEC)을 보여준다. 이 미세다공성 막 복합재는 Gore로부터의 0.03마이크로미터 기공 크기의 다층 미세다공성 PTFE 막인 미세다공성 막 지지체, 및 미세다공성 막 지지체의 기공을 포함한 표면 상의 무정형 가교결합된 플루오르화 이오노머를 포함하는 일정량의 코팅제를 포함하였다. 이 실시예에서의 복합막은 앞서 실시예 4에서 제조되었거나, 또는 실시예 4 및/ 또는 일반적 합성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것이었다.

[0248] SC1 용액에의 노출 전에 복합막의 IEC를 측정하였다. 이어서, 미세다공성 막 복합재 샘플을 30분 동안 80°C에서 물 : 수산화암모늄 : 과산화수소의 5: 1 : 1 SC1 용액에 담갔다. 약 30분 후, 사용된 SC1 용액을 새로운 SC1 혼합물로 교체하였다(2 반감기). 이 절차를 6회 반복하였다.

[0249] SC1 용액 중에서의 이 처리 후에, 미세다공성 막 복합재를 세척하고, 재생하며 건조시켰다. 이온 교환능을 다시 측정하였다.

[0250] SC1 배쓰에의 노출 전 IEC 158nM/cm^2

[0251] SC1 배쓰에의 노출 후 IEC 161nM/cm^2

[0252] 이 결과는 막의 이온 교환능이 SC1 용액 중에서의 처리 전과 후에 실험 오차 내에서 본질적으로 동일하였음을 보여준다. 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 0.03마이크로미터 미세다공성 막 지지체의 더 높은 표면적이 하기 실시예에서의 0.1마이크로미터 막(하기 참조)보다 더 높은 이온 교환능(IEC)에 대한 이유인 것으로 여겨진다.

[0253] 실시예 16

[0254] 이 실시예는 실시예 2로부터의 S1 용액 및 라디칼 개시제(3중량%)를 포함하는 플루오로카본 용액으로 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 기포점(bubble point), 이온 교환능, 및 중량 추가를 특성화한다. 플루오로카본을 포함하는 코팅제 용액은 표 16에 상술된 바와 같이 이오노머 함량이 0중량%로부터 4중량%까지 달라졌다. 미세다공성 막 지지체에 미치는 가교결합된 코팅제의 영향은 불활성 미세다공성 막 지지체의 질량 획득의 변화(추가된

%중량), 불활성 미세다공성 막 지지체의 IPA 기포점의 증가(기포점은 다공성 복합막에 의한 입자 보유에 상관되며, 더 높은 기포점은 동일한 크기 입자에 대하여 더 높은 보유를 나타낸다), 및 코팅된 미세다공성 막 지지체의 이온 교환능(IEC)에 의해 측정한다. 이 실시예에서의 복합막은 앞서 실시예 4에서 제조되었거나, 또는 실시예 2에서의 S1 용액을 사용하여 총 두께가 약 35마이크로미터인 0.1마이크로미터 등급 기공 크기의 PTFE 미세다공성 막 상에 룰러 코팅함으로써 실시예 4 및/또는 일반적 합성 방법 및 시험 절차에서의 방법에 의해 제조된 것이었다.

표 16

[0255] 실시예 2로부터의 S1 용액을 포함하는 플루오로카본 용액으로 코팅된 미세다공성 막 복합재에 대한 기포점, 이온 교환능, 및 중량 추가

%이오노머	%개시제	IPA 기포점(psi)	IEC(nmol/cm ²)	추가된 %중량
0	0	34.2	0	0
4	3	44.1	105	29.4
2	3	40.7	98.7	27.6
1	3	39.2	123	27.3

[0256] 이 결과는 기류 다공성 측정(air flow porosimetry)에 의한 미세다공성 막 복합재의 IPA 기포점이 미세다공성 막 지지체를 코팅하기 위한 코팅제 용액 중에 사용된 %플루오르화 이오노머 농도가 증가함에 따라 증가함을 보여준다. 이러한 증가는 IPA 기포점은 코팅된 미세다공성 막 복합재의 기공 크기가 코팅제 용액 중의 이오노머의 농도가 증가함에 따라 감소하였음을 나타낸다.

[0257] 이온 교환능(IEC)은 미세다공성 막 복합재의 47mm 직경의 디스크 샘플에 대한 전위차 적정(potentiometric titration)에 의해 측정하였다. 이 실시예에서의 다공성 막 복합재를 제조하는데 사용된 S1로부터의 1중량% 내지 4중량%의 이오노머를 포함하는 플루오로카본 액체 조성물의 경우, IEC는 약 95nmol/cm² 내지 약 125nmol/cm²의 범위이었다. 이 IEC는 실시예 12에서의 더 작은 기공 크기의 막에 대한 것보다 더 낮다.

[0258] 무정형 코팅제에 의해 미세다공성 막 지지체에 첨가된 %중량은 약 25중량% 내지 약 30중량%, 또는 25중량% 내지 30중량%이다.

[0259] 실시예 17

[0260] 이 실시예는 표면 에너지가 약 40 내지 51dyne/cm인 본 발명의 양태에서의 가교결합된 미세다공성 막 복합재의 습윤성과, 표면 에너지가 약 28 내지 32dyne/cm인 비가교결합된 이오노머로 코팅된 표면 개질된 0.03마이크로미터 미세다공성 막의 습윤성을 비교한다. 가교결합된 미세다공성 막 복합재는 비스-올레핀 및 실시예 2로부터의 S1 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된 0.03마이크로미터 PTFE 미세다공성 막 지지체로부터 제조하였다. 이 플루오로카본 용액은 일반적 합성 방법 및 시험 절차에 따라 용매로 희석하여 1.3중량% 이오노머 함량을 제공하였다.

표 17

[0261] 표면 개질된 0.03마이크로미터 미세다공성 막의 습윤성

액체 조성물 또는 공정 적 용 액체	제1 열의 액체의 근사 표면 장력(dyne/cm)	표면 에너지가 28 내지 32dyne/cm인 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 표면 개질된 미세다공성 막	표면 에너지가 40 내지 51dyne/cm인 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 미세다공성 막 복합재
60°C 내지 80°C의 고온수	60~63	습윤되지 않음	5분 이내에 습윤됨
60°C 내지 80°C의 SC1 배쓰 (5 : 1 : 1)	적용 불가	습윤되지 않음	5분 이내에 습윤됨
NMP (N-메틸피롤리돈)	40.1	습윤되지 않음	즉시 습윤됨
에틸 락테이트	28.7	습윤되지 않음	즉시 습윤됨
0.1% Triton	27.7	습윤되지 않음	습윤됨(1분 미만)
PGMEA (프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)	27~28	즉시 습윤됨	즉시 습윤됨

PGME (프로필렌 글리콜 모 노메틸 에테르)	28	즉시 습윤됨	즉시 습윤됨
2-메틸 부탄올	24.8	즉시 습윤됨	즉시 습윤됨
사이클로헥사논	34.1	습윤되지 않음	즉시 습윤됨

[0262]

표 17의 결과는 표면 에너지가 41dyne/cm 이상인 미세다공성 막 복합재가 일정 범위의 표면 에너지를 갖는 상이한 공정 화학약품에 의해 직접 습윤될 수 있음을 보여준다. 일부 경우에 습윤이 더 느렸을지라도(5분 이하), 막 복합재는 사전습윤 및 용매 폐기물의 발생 없이 사용될 수 있었다. 미세다공성 막 복합재의 표면 에너지 및 적용 액체의 표면 장력에 따라서는, 본 발명의 양태에서의 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터가 유기 용매에 의한 사전습윤에 대한 필요성 또는 물 없이 사용을 위하여 건조 상태로 포장되고 출하될 수 있다. 이는 오토클레이브를 없앰으로써 제조 비용을 줄이고 물과 함께 포장되는 필터와 관련된 출하 비용을 줄일 수 있으며, 필터 설치 후 습윤, 플러싱 및 용매 교환 절차 중에 발생된 용매 폐기물을 줄일 수 있다.

[0263]

실시예 18

[0264]

이 실시예는 0.75중량%, 1중량%, 1.3중량% 농도의 557g/eq 당량의 이오노머(S2) 용액을 포함하는 Galden[®] SV90 용매 기재(용매의 대부분은 Galden SV90이지만 소량의 HFE 용매가 Luperox[®]로부터 존재한다) 플루오로카본 액체 조성물로 코팅된, Gore로부터의 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 다층 미세다공성 PTFE 막에 대한 이소프로필 알코올(IPA) 유동 시간 및 습윤성을 설명한다. 이 코팅제 용액은 또한, 일반적 합성 방법에 기재된 바와 같이 라디칼 개시제 및 비스-올레핀을 함유하였다. 롤러를 사용하여 코팅제 용액을 기계적으로 적용하여 0.03마이크로미터 등급 기공 크기의 미세다공성 막을 코팅하였다. 코팅된 미세다공성 막을 약 30 내지 약 60분 동안 175 °C로 가열하여 코팅제를 가교결합시켰다. 80°C의 KOH 및 실온의 HNO₃ 처리로 코팅제를 활성화하여 변환가능한 기를 친수성 기로 변환시키고, 이어서 90°C의 고온 탈이온수로 세척하였다. 코팅된 막의 47mm 디스크에 대하여 유동 손실 시험을 행하였다.

[0265]

코팅되지 않은 베이스 미세다공성 막 지지체의 3개의 샘플에 대한 평균 유동 시간은 1050초이었다. 이것을 사용하여 %유동 손실을 계산하였으며, 결과가 표 18에 제시되어 있다.

표 18

유동 시간 평균 및 습윤성

샘플	플루오로카본 액체 조성물 중의 이오노머 농도(중량%)	미세다공성 막 복합재에 대 한 14.2psi에서의 500ml당 의 IPA 유동 시간(초) 및 (%유동 손실)	미세다공성 막 복합재를 습 윤시키는데 사용된 물 중의 메탄올의 중량%
	0.75	3425	35
	0.75	2950	35
평균		3188(67% 유동 손실)	
	1	4300	20~25
	1	3600	20~25
	1	4450	20~25
	1	4000	30
	1	4025	30
평균		4075(74% 유동 손실)	
	1.3	5900	20
	1.3	6850	20
	1.3	5925	30
	1.3	5200	30
평균		5969(82% 유동 손실)	

[0267]

표 18의 결과는 코팅제 용액 중의 이오노머의 중량%가 증가함에 따라 유동 시간이 증가하고, 코팅제 용액 중의 이오노머의 중량%가 증가함에 따라 미세다공성 막 복합재가 더 습윤가능하게 됨을 보여준다. %유동 손실은 코팅제 용액에 사용된 %이오노머에 좌우되며, 0.75중량% 557 당량 이오노머(S2)의 경우의 평균 67% 유동 손실로부터

1중량% 557 당량 이오노머(S2)의 경우의 평균 74% 유동 손실까지, 1.3중량% 557 당량 이오노머(S2)의 경우의 평균 82% 유동 손실까지 변동된다.

[0268] 실시예 19

이 실시예는 비가교결합된 이오노머 코팅제 다공성 다층막 지지체의 이온 교환능을 포함한 특성을 보여준다.

[0270] 암모늄 형태인 0.79중량%로 희석된 AquivionTM 용액(비가교결합성 이오노머)을 Solvay Solexis로부터 받은 그대로 사용하였다. 희석된 코팅제 용액을 스퀴즈 바를 사용하여 Gore로부터의 0.05마이크로미터 기공 크기의 PTFE 막 상에 코팅하였다. 코팅제를 175 내지 180°C에서 경화시켰다.

[0271] 이 코팅된 다공성 막의 물 오토클레이브된 샘플은 투명하게 보였다. 이 코팅된 다공성 막의 건조된 샘플은 물 중의 70중량% 내지 75중량% 메탄올의 용액에 의해 습윤된다.

[0272] 11.5psi 양압, 22.5°C, 500ml 부피의 물에서의 오토클레이브 전과 후의 물 유동 시간은 465초 및 487초이었다. 오토클레이브 후의 유동 시간에 기초하여, 평균 털습윤화는 5.4%이었다.

[0273] 평균 이온 교환능은 59.6nmol/cm² 또는 0.03601mmol/g이었다.

[0274] 실시예 20

[0275] 이 실시예는 미세다공성 막을 포함하는 필터 장치를 이오노머 및 가교결합제를 포함하는 용액으로 코팅하고, 그 코팅제를 경화 및 활성화하여 장치 내의 미세다공성 막 지지체 표면 및 기공 상에 가교결합시키는 것을 보여준다.

[0276] 미국 미네소타주 차스카 소재의 Entegris Inc.로부터의 4 인치 Chemline[®] I 필터 장치를 코팅에 사용하였다.

Chemline[®] I 장치 내의 미세다공성 막 지지체는 20nm 기공 크기의 PTFE 막이었다. 이 미세다공성 막 지지체를 일반적 합성 절차에 기재된 바와 같이 당량이 약 557g/eq(S2)인 Solvay Solexis로부터의 이오노머로 코팅하였다. 코팅제 용액은 250g(150ml)의 4중량% 가교결합성 이오노머 557g/eq 용액(S2) 및 비스-올레핀; 100g의 HFE-7100 중의 Luperox 101 라디칼 개시제(94%, Arkema) 18.6g, Galden SV90 용매 2150g(1360ml)을 함유하였으며; 이오노머 함량은 최종 플루오로카본 액체 조성을 코팅제 용액에서 0.4중량%이었다. 코팅제 용액을 중력류(gravity flow) 하에서 필터 하우징 내의 막에 적용하고, 이어서 201b/in² 압력에서 공기를 1분 동안 장치로 통과시키고 배출구(drain hole) 밖으로 내보냈다. 175°C의 온도로 설정된 오븐 내에서 2.5시간 동안 밀봉된 장치에 대하여 경화를 수행하였다. IPA에 의해 사전습윤된 장치에 대한 활성화는 1 리터의 10% KOH를 중력류 하에서 공급하는 것으로 이루어졌다. 장치를 막고, 80°C의 온도로 설정된 오븐 내에서 16시간 동안 가열하였다. 냉각시키고 KOH를 배출하고, pH가 11 미만으로 될 때까지 중력류 하에서 물로 풀려싱하였다. 중력류 하에서 20% HNO₃를 장치 내로 유입시키고 2시간 동안 실온에 담가두고; 필터 장치 및 막을 pH가 3을 초과할 때까지 물로 세척하고 풀려싱하였다. 1 리터의 물을 장치를 통하여 유동시켰다. 장치를 막고, 90°C의 온도로 설정된 오븐 내에서 4시간 동안 가열하였다. 냉각시키고 물을 배출하였다. 필터 장치 내의 코팅된 막인 미세다공성 막 복합재의 유량을 측정하였다. 배출하고, 장치를 105°C의 온도로 설정된 오븐 내에서 2일 동안 건조시켰다.

[0277] 코팅제 개질 전의 필터 장치 내의 미세다공성 막 지지체(20nm 기공 크기)의 물 유동 시험은 1.0GPM/psi (gallons per minute/pounds per square inch) (1.02psid/GPM)이었다. 이 물 유동 시험 전에, 필터 내의 미세다공성 막 지지체를 IPA로 사전습윤시키고 물로 풀려싱하였다.

[0278] 이오노머를 포함하는 용액으로의 코팅, 경화, 활성화, 및 추출 후에 필터 장치 내의 미세다공성 막 복합재의 물 유동 시험을 수행하였다. 장치를 IPA로 사전습윤시키고 물로 풀려싱하였다. 측정된 물 유동은 0.6GPM/psi (1.6psid/GPM)이었다. 이 시험 후, 이 필터 장치 유닛을 건조시켰다.

[0279] 미세다공성 막 복합재를 포함하는 건조된 장치에 대하여 습윤성/코팅제 균일성을 측정하였다. 50중량% 메탄올/물 혼합물을 함유하는 용액 1.0 리터를 건조된 장치를 통하여 유동시켰다. 배출하고, 약 3 리터의 물로 풀려싱하고, 물 유동을 측정하였다. 50% MeOH/물 습윤 후의 물 유동은 0.6GPM/psi이었다. 이는 IPA로 사전습윤된 코팅된 장치로부터 거의 동일한 물 유동이었으며, 미세다공성 막 지지체 전체에 걸쳐 코팅제가 균일했음을 나타내

고, 이 때 코팅되지 않거나 소수성인 스폷은 50중량% MeOH/물 용액에 의해 습윤되지 않았을 것이며, 0.6GPM/psi 보다 더 낮은 물 유동 값으로 이어졌을 것이다.

[0280] 이 결과는 0.4중량% 이오노머 함량을 제공하도록 S2 용액으로부터 유래된 플루오로카본 액체 조성물이 필터 장치 내의 막 지지체를 균일하게 코팅하는데 사용될 수 있었음을 보여준다. 다른 코팅제 중량%의 이오노머, 예를 들어 0.3중량% 이오노머 또는 0.2중량% 이오노머가 또한 필터 장치 내의 막 지지체를 코팅하는데 사용될 수 있으며, 이 실시예에서 설명된 이 시험 절차에 의해 코팅제 균일성이 입증될 수 있다.

[0281] 실시예 21

[0282] 이 실시예는 미세다공성 막 지지체를 이오노머, 라디칼 개시제 및 가교결합제를 포함하는 플루오로카본 액체 조성물 용액으로 관통 유동 코팅(flow through coating)하고, 이어서 그 코팅제를 경화 및 활성화하여 미세다공성 막 지지체 표면 및 기공 상에 그것을 가교결합시켜 미세다공성 막 복합재를 형성하는 것을 보여준다.

[0283] Gore로부터 입수 가능한 20nm 기공 크기의 PTFE 막에 대하여 관통 유동 표면 개질을 행하였다. 20nm PTFE 미세다공성 막의 47mm 직경의 디스크를 50ml Savillex 하우징 내로 로딩하였다. 개질되지 않은 미세다공성 막 지지체 샘플의 IPA 유동 시간을 또한 측정하고 기록하였다.

[0284] 미세다공성 PTFE 막 지지체를 코팅하는데 사용된 이오노머 용액(들), 라디칼 개시제 및 가교결합제를 포함하는 플루오로카본 액체 조성물은 3개의 상이한 이오노머 농도, 즉 0.25중량% 이오노머 및 디올레핀, 0.35중량% 이오노머 및 디올레핀, 및 0.45중량% 이오노머 및 디올레핀을 사용하여 일반적 합성 방법에 따라 제조하였다(S2*에 대해서는 0.1중량% 정도로 묽은 코팅제 용액을 사용하였으며, 그 결과 표면 개질(SM) 후의 평균 유동 손실이 25%이고, 물 중의 40중량% MeOH에 의해 습윤되며 색 밀도(Cd)가 1.14인 미세다공성 막 복합재가 생성되었다).

[0285] 디올레핀, 4중량% 이오노머를 함유하는 가교결합성 이오노머 용액을 Solvay로부터 받은 그대로 사용하였다. 이들 이오노머 용액은 Galden SV90 용매 또는 HFE 7100(3M) 용매 중에 존재하였다. 라디칼 개시제는 94% 순도의 Luperox-101(Arkema)이었다. 이 실시예에서의 이오노머는 실시예 2의 표로부터의 용액 S1, S2, S2* 및 S3이었다.

[0286] Savillex 하우징을 이오노머, 라디칼 개시제 및 가교결합제의 코팅제 용액으로 충전하고, 3.2psi(22,063Pa) 양압에서 미세다공성 막을 통하여 코팅제 용액을 유동함으로써 Savillex 하우징 내의 47mm 직경의 미세다공성 PTFE 막 샘플의 표면 개질(SM)을 행하였다. 코팅하기 위한 미세다공성 PTFE 막을 통과한 코팅제 용액의 부피는 2.5ml 미만이었다. 과잉의 플루오로카본 액체 조성물 코팅제 용액을 Savillex 하우징으로부터 배출하였다. 이 실시예에서의 미세다공성 막 복합재 상의 코팅제의 평균 질량은 미세다공성 막 복합재의 총 중량의 약 3.5%인 것으로 측정되었다.

[0287] 코팅된 막을 175°C의 온도로 설정된 오븐 내에서 60분 동안 가열함으로써 경화 및 가교결합시켰다(Savillex 하우징 내부의 코팅된 막 지지체). 하우징을 10% KOH로 충전하고, Savillex 하우징의 양측을 막으며, 80°C 온도의 오븐 내에서 9시간 동안 가열함으로써 가수분해하고, RT(실온)으로 냉각시키며, 이어서 KOH를 배출하고, pH < 11로 될 때까지 물로 세척함으로써, 경화된 코팅제의 가수분해(활성화)를 수행하였다. (활성화) Savillex 하우징을 20% HNO₃로 충전하고, Savillex 하우징을 막으며, 실온에서 2시간 동안 막을 담가둠으로써 재생을 탈성하였다. 20% 질산을 하우징으로부터 배출하고, 막 및 하우징을 pH > 3으로 될 때까지 물로 풀려싱하였다. 하우징을 탈이온수로 충전하고, 90°C 온도의 오븐 내에 45 내지 50분 동안 넣어두며, RT(실온)으로 냉각시키고, 물을 배출함으로써 추출을 행하였다. 막을 125°C 온도의 오븐 내의 Savillex 하우징 내에 약 30 내지 45분 동안 또는 건조될 때까지 넣어둠으로써 막을 건조시켰다.

[0288] HFE-7100 용매 중의 플루오로카본 액체 조성물, 실시예 2의 표 3의 S1 및 S3을 사용하여 이 실시예에서의 방법에 의해 제조된 코팅된 막은 IPA가 관통 유동할 수 없는 코팅된 막을 생성하였고, 이 때 샘플은 막혔다(결과가 제시되어 있지 않음). Galden SV-90(Gal) 용매 중의 플루오로카본 액체 조성물, 실시예 2의 표 3의 S2 및 S2*를 사용하여 이 실시예에서의 방법에 의해 제조된 코팅된 막은 IPA가 관통 유동할 수 있는 코팅된 막을 생성하였다. Galden SV-90 중의 이오노머로 제조된 코팅된 막 샘플에 대하여, 습윤성(막을 완전히 습윤시키기 위한 물 혼합물 중의 메탄올의 중량%), 유동 시간(초) 즉 14.2psi에서 500ml에 대하여 47mm 디스크를 통한 IPA 유동 시간, %유동 손실의 측정, 및 메틸렌 블루 염료 시험(색 밀도 측정을 사용하여 코팅제의 존재를 결정하는데 사용됨)을 행하였다. 이 결과가 표 19 및 표 20에 있다.

표 19

[0289] Galden SV-90(Gal) 용매 중의 플루오로카본 액체 조성물, S2를 사용하여 이 실시예에서의 방법에 의해 제조된 코팅된 막. 습윤성(막을 완전히 습윤시키기 위한 물 혼합물 중의 메탄올의 중량%), 유동 시간(초) 즉 14.2psi에서 500ml에 대하여 47mm 디스크를 통한 IPA 유동 시간, 및 %유동 손실의 측정치

실행 순서	입자 크기(nm)	이오노머의 중량%	0.02마이크로미터 베이스 막에 대한 14.2psi에서의 500m 1당의 IPA 유동 시간(초)	가교결합된 막에 대한 14.2psi에서의 500ml당의 IPA 유동 시간(초)	표면 개질(SM) 후의 유동 손실(%)	%CH ₃ OH (완전 반투명)	%CH ₃ OH (부분 습윤성)
2	37/Gal	0.45	730	4500	84	25%	20%
12	37/Gal	0.45	720	4450	84	20%	
18	37/Gal	0.45	830	1075	80	25%	20%
평균							
5	37/Gal	0.35	640	2050	69	25%	20%
10	37/Gal	0.35	740	1925	62	30%	25%
15	37/Gal	0.35	750	1850	59	25%	
평균					63		
6	37/Gal	0.25	820	1500	45	30%	
9	37/Gal	0.25	860	1475	42	30%	
16	37/Gal	0.25	700	1125	38	30%	25%
평균					42		

표 20

[0290] Galden SV-90(Gal) 용매 중의 플루오로카본 액체 조성물, S2*를 사용하여 이 실시예에서의 방법에 의해 제조된 코팅된 막. 습윤성(막을 완전히 습윤시키기 위한 물 혼합물 중의 메탄올의 중량%), 유동 시간(초) 즉 14.2psi에서 500ml에 대하여 47mm 디스크를 통한 IPA 유동 시간, 및 %유동 손실의 측정치

실행 순서	입자 크기(nm)	이오노머의 중량%	0.02마이크로미터 베이스 막에 대한 14.2psi에서의 500m 1당의 IPA 유동 시간(초)	가교결합된 막에 대한 14.2psi에서의 500ml당의 IPA 유동 시간(초)	표면 개질(SM) 후의 유동 손실(%)	%CH ₃ OH (완전 반투명)	%CH ₃ OH (부분 습윤성)
2	16/Gal	0.45	858	1575	46	25%	
10	16/Gal	0.45	704	1400	50	20%	
18	16/Gal	0.45	877	2000	56	20%	
평균					50		
5	16/Gal	0.35	717	1325	46	25%	
11	16/Gal	0.35	750	1353	45	30%	25%
16	16/Gal	0.35	816	1375	41	30%	25%
평균					44		
3	16/Gal	0.25	650	1075	40	30%	25%
7	16/Gal	0.25	639	1125	43	25%	
17	16/Gal	0.25	917	1250	35	30%	25%
평균					39		

[0291] 이 실시예의 결과는 표면 개질 후의 %유동 손실이 이 실시예에서의 코팅된 막에 대하여 35% 내지 84%의 범위이 었음을 보여준다. 16nm 크기의 코팅제 입자에 대한 표면 개질 후의 %유동 손실(표 20 참조)은 코팅제 중의 이오노머의 중량%에 따라 약 35% 내지 56%이었으며; 동일한 이오노머 중량%에 대하여, 유량 손실은 37nm 입자(표 19)에 대한 것보다 16nm 입자(표 20)에 대한 것이 평균적으로 더 적었다.

[0292] Galden SV-90 용매 중의 이오노머로 코팅된 막에 대한 메틸렌 블루 염료 시험 결과가 하기 표 21에 제시되어 있다. 1 초과의 블루 염료 색 밀도의 값은 매우 우수한 코팅제 존재에 대한 지표이다. 하기의 결과는 미세다공성 막 복합재 샘플당 10개의 밀도측정 측정치의 평균에 기초한다. 하기 표의 결과는 모든 샘플 상에 코팅제가 존재함을 보여준다.

표 21

[0293] Galden SV-90 용매 중의 S2* 및 S2 용액을 포함하는 플루오로카본 액체 조성물에 대한 메틸렌 블루 염료 색 밀도(Cd) 결과

이오노머 농도 (중량%)	S2*(555g/eq) 16nm Cd	S2(557g/eq) 37nm Cd
0.25	1.28	1.23
0.35	1.32	1.27
0.45	1.40	1.39

[0294] 다양한 용매 중에 다양한 크기의 이오노머 입자를 포함하는 플루오로카본 액체 조성물을, 예를 들어 롤러 코팅 함으로써 미세다공성 막 지지체의 표면 및 기공 상에 분포시켜, 앞서의 실시예에서 보여준 바와 같이 유동 손실이 82% 이하인 미세다공성 복합 재료를 제공할 수 있다. 이 실시예의 결과는, 관통 유동 코팅 방법과 함께 사용되어 유동 손실이 약 82% 이하인 미세다공성 막 복합재를 형성할 수 있는 약 50nm 이하의 이오노머 입자를 갖는 플루오로카본 액체 조성물을 제공하는데 있어 용매 특성이 중요함을 보여준다. 이 실시예에서의 Galden SV-90과 같은 용매 중에 분산된 16nm 및 37nm 이오노머 입자는 관통 유동 분포와 함께 사용될 수 있었으며, 그 결과 유동 손실이 약 82% 미만인 미세다공성 막 복합재가 생성되었다. 이 실시예의 방법 및 재료를 사용하여, 플루오로 카본 액체 조성물을 위한 다른 적합한 용매가 결정될 수 있을 것이다. 막 지지체 상의 가교결합된 코팅제에 의한 표면 개질 후의 유동 손실이 약 82% 미만인 이 실시예에서의 미세다공성 막 복합재는 또한 물 중에 약 20중량% 메탄을 내지 물 중에 약 30중량% 메탄을 함유하는 용액에 의해 습윤가능하였다. 더 높은 이오노머 농도 (0.45중량% 대 0.25중량%)는 코팅된 미세다공성 막 복합재를 약간 더 잘 습윤시켰지만, 더 높은 유동 손실이라는 손해가 있었다.

[0295] 실시예 22

[0296] 이 실시예는 실시예 17의 미세다공성 막 복합재가 SPM 배쓰와 같은 부식성 환경에서 안정함을 보여준다. 이 실시예에서 SPM 시험조(test bath)는 황산 및 과산화수소의 5:1(부피 기준) 혼합물이다. 이 SPM 세정 배쓰 혼합물을 코팅된 Chemline[®] 필터를 통하여 공급하였으며, 배쓰의 온도는 약 150°C의 규정된 가공 온도로 조정하였다. Chemline[®] 필터를 통한 SPM 배쓰의 유량은 약 10 내지 11L/min이었다.

[0297] 약 52시간의 SPM 처리 후(일일 6.5시간으로 8일), 코팅된 Chemline[®] 필터를 절단 개봉하고, 구성요소들을 본 명세서에 기재된 메틸렌 블루로 염색하였다. 도 3은 상류 배킹, 코어 막 층, 및 하류 배킹을 포함한, 실시예 20의 코팅된 Chemline[®] 필터의 메틸렌 블루 염료로 염색된 요소들을 보여주는 사진을 나타내는 도면이다.

[0298] 도 3에서의 대표적인 실례는 메틸렌 블루 염료에 의한 막의 균일한 색을 나타내며, 균일성 및 음영 강도는 막 복합재가 비탈습윤화됨을 나타낸다. 이 실시예는 미세다공성 막 복합재 코팅제가 SPM 배쓰 내에서 안정하며, 그 코팅제가 SPM 배쓰와 같은 부식성 환경에서 장기간 사용 후에도 안정함을 보여준다.

[0299] 이들 비제한적 실시예는 메탄을 및 물을 함유하는 용액에 의해 습윤가능하고, 고온 IPA 중 플루오로계면활성제에 의한 처리 후의 밀도계 판독치가 고온 IPA 중 플루오로계면활성제에 의한 처리 전의 코팅된 막의 밀도계 판독치의 ±9% 이내이고, 이러한 미세다공성 막 복합재의 평균 유동 손실(약 14.2psi(약 97905Pa) 압력에서의 500ml 이소프로필 알코올에 대한 유동 시간에 기초함)이 코팅되지 않은 미세다공성 막 지지체의 유동 시간에 기초하여 82% 이하인, 가교결합된 플루오르화 이오노머로 코팅된 비탈습윤화 미세다공성 막 복합재가 제조될 수 있음을 보여준다. 또한, 이러한 미세다공성 막 복합재는 기공이 0.45마이크로미터 미만인 미세다공성 막 지지체 및 미세다공성 막 지지체의 기공을 포함한 표면 상의 무정형 가교결합된 플루오르화 이오노머를 포함하는 일정량의 코팅제를 포함한다. 미세다공성 막 복합재의 일부는 이온교환능이 약 60nmol/cm² 초과이며, 일부 경우에는

이온 교환능이 95nmol/cm^2 이상, 그리고 일부 양태에서는 이온 교환능이 160nmol/cm^2 이상이다. 본 발명의 일부 양태에서, 미세다공성 막 복합재는 이온 교환능이 99nmol/cm^2 내지 161nmol/cm^2 이다.

[0300] 이들 비탈습윤화 미세다공성 복합재는 코팅제 용액 중의 일정 범위 당량의 이오노머(들) 및 일정 범위 양의 이오노머(들)로 제조될 수 있다. 당량이 380g/eq 내지 620g/eq, 일부 경우에 458g/eq 내지 597g/eq, 또는 다른 양태에서 약 460g/eq 내지 약 600g/eq인 이오노머가 사용될 수 있다. 당량, 유동 손실 및 습윤 특성에 따라, 코팅제 용액 중의 이오노머의 농도는 약 0.1중량% 내지 약 3.5중량%, 일부 양태에서는 0.25중량% 내지 3.5중량%, 그리고 또 다른 양태에서는 약 0.25중량% 내지 약 3.5중량%, 그리고 또 다른 양태에서는 1중량% 내지 2중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 2중량% 범위의 이오노머일 수 있다.

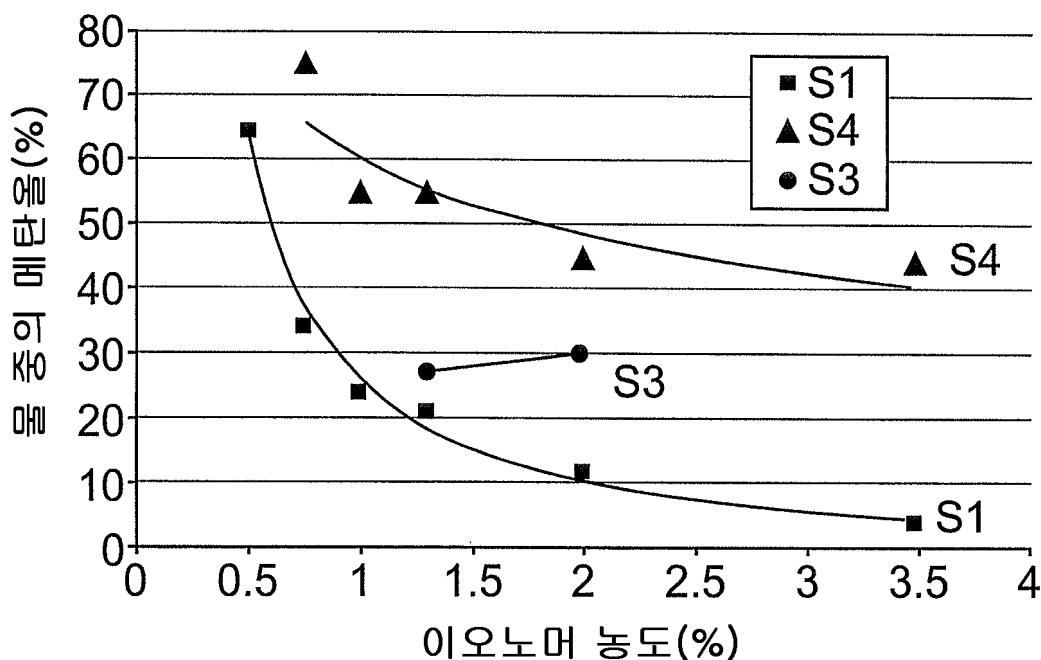
[0301] 이들 실시예에서의 미세다공성 막 복합재는 다양한 지지체와 함께, 그리고 필터 장치에서의 다양한 구성으로 조합될 수 있다. 미세다공성 막 복합재는 하나 이상의 지지 층 또는 네트를 사용하여 주름형성하고 케이지, 지지 및 엔드캡 구조를 사용하여 포팅(potting)하여 다양한 필터 카트리지를 형성할 수 있다. 이들 카트리지는 교체 가능할 수도 있거나, 그들은 하우징 내로 결합될 수도 있다. 미세다공성 막 복합재가 중공 섬유인 경우, 하나 이상의 중공 섬유가 포팅되어 장치(device)를 형성할 수도 있다. 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터는 다양한 기체 또는 액체 전달 시스템, 예를 들어 포토레지스트 또는 현상제 또는 반사방지 코팅제 분배 펌프 내로 내장되어, 기재와의 접촉 전에 그러한 액체를 여과하는데 사용될 수 있다. 이들 분배 시스템은 필터 및 분배 지점에 있는 밸브 또는 노즐에 유체 연결된(fluidly connected) 분배 펌프를 포함할 수 있다. 대안적으로, 미세다공성 막 복합재를 포함하는 필터는 펌프, 필터, 및 세정 유체가 들어 있는 탱크를 포함하는, 재순환식 세정구 또는 단일 웨이퍼 세정구 내에 포함될 수 있다.

[0302] 본 발명이 임의의 양태 및 이의 실시예를 참조하여 상당히 상세하게 설명되어 있긴 하지만 다른 양태도 가능하다. 따라서, 일부 특허청구범위의 사상 및 범주가 그러한 설명으로 제한되어서는 안 되며 이들 다른 양태는 본 명세서 내에 포함된다.

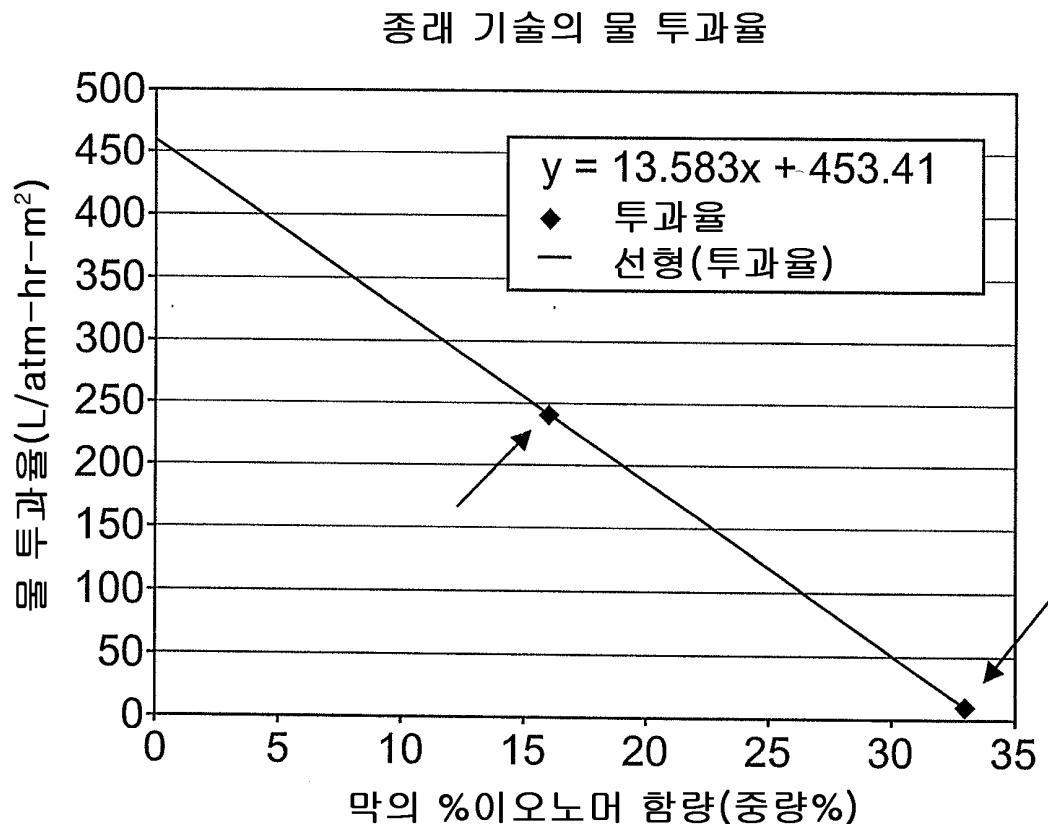
도면

도면1

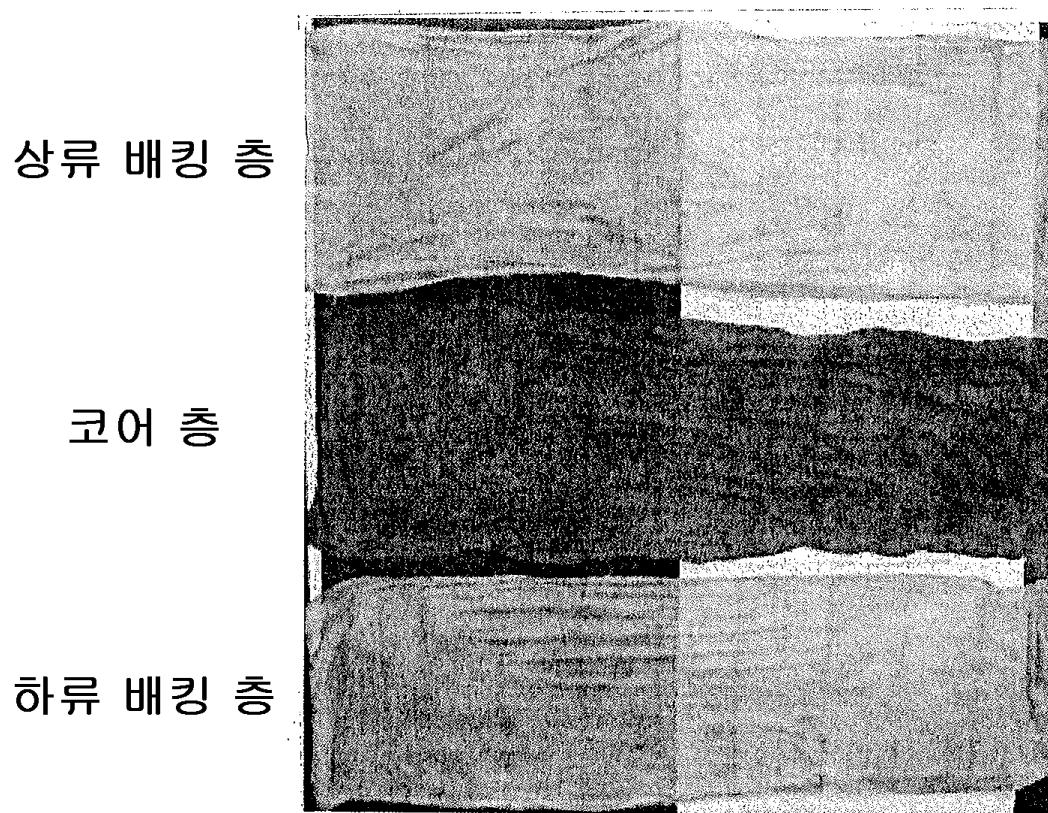
이오노머 농도 대 %메탄올 습윤성



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제15항

【변경전】

단량체 단위는

【변경후】

비스-올레핀으로부터 유도되는 단량체 단위는