



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08J 5/22 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0048624

(43) 공개일자 2007년05월09일

(21) 출원번호 10-2006-0108260

(22) 출원일자 2006년11월03일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 11/267,859 2005년11월04일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니  
미합중국 뉴욕, 셰넥테디, 윈 리버 로우드

(72) 발명자 듀옹 휴 민  
미국 뉴욕주 12065 클리프톤 파크 스퀘어 라인 79  
스테이저 다니엘  
미국 뉴욕주 12065 클리프톤 파크 노쓰게이트 코트 6

(74) 대리인 김창세  
장성구

전체 청구항 수 : 총 10 항

## (54) 막 및 관련 방법

### (57) 요약

플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트; 불포화 무수물; 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 반응 생성물로 코팅된 막이 제공된다. 또한, 이러한 막의 제조 방법이 제공된다.

### 대표도

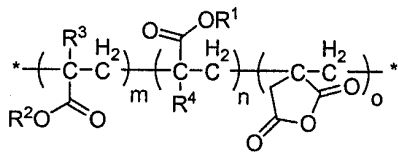
도 1

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 갖는 삼원공중합체를 포함하는 코팅물을 포함하는 막:

## 화학식 1



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 알킬 라디칼을 포함하고;

R<sup>2</sup>는 식 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-(여기서, "p"는 1 내지 약 21의 범위에 속하는 정수이고, "q"는 1 내지 약 10의 범위에 속하는 정수임)를 포함하고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 별도로 수소 또는 단쇄 알킬이고;

"m"은 1 보다 큰 정수이고;

"n"은 약 2 초과 내지 약 20,000의 정수이고;

"o"는 약 2 보다 큰 정수이다.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

실온에서 10회의 습윤/건조 사이클 이후 27인치 Hg 압력차에서 약 1ml/분-cm 보다 큰 물의 유동 속도를 나타내는 막.

## 청구항 3.

플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트;

불포화 무수물; 및

알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 코팅물을 포함하는 막.

## 청구항 4.

제 3 항에 있어서,

불포화 무수물이 이타콘산 무수물 또는 말레산 무수물을 포함하는 막.

## 청구항 5.

제 3 항에 있어서,

플루오르 치환된 아크릴레이트가 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트를 포함하는 막.

#### 청구항 6.

제 3 항에 있어서,

알킬 아크릴레이트가 부틸 아크릴레이트를 포함하는 막.

#### 청구항 7.

제 3 항에 있어서,

코팅물이 다작용성 가교결합제를 추가로 포함하는 막.

#### 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

코팅물이 다작용성 가교결합제와 가교결합되어 코팅된 막을 형성하는 막.

#### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

실온에서 10회의 습윤/건조 사이클 이후 27인치 Hg 압력차에서 약 1ml/분-cm 보다 큰 물의 유동 속도를 나타내는 막.

#### 청구항 10.

플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트, 불포화 무수물, 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트, 및 개시제를 용매중에서 반응시켜 삼원공중합체를 형성하는 단계; 및

삼원공중합체 및 다작용성 가교결합제를 반응시켜 막 위에 코팅물을 형성하는 단계를 포함하는

방법.

명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 막에 관련될 수 있는 실시양태를 포함한다. 본 발명은 막의 제조 방법에 관련될 수 있는 실시양태를 포함한다. 본 발명은 막에 사용하기 위한 조성물에 관련될 수 있는 실시양태를 포함한다.

높은 다공성, 습윤성 및 내화학성을 갖는 막은, 예를 들면 액체 크기 배제 여과 적용시 유용할 수 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 이의 내화학성을 위해 바람직하고, 팽창된(expanded) PTFE(ePTFE)가 내화학성 및 다공성 둘다를 위해 바람직할 수 있다. 그러나, PTFE의 소수성 특성에 의하여, 액상의 물을 여과시키는데에 문제가 있고, 특정 처리가 요구될 수 있다.

친수성, 및 이에 따른 생물화합성이, 예를 들면 테트라플루오로에틸렌/비닐 알콜 공중합체를 사용하는 함침에 의해 ePTFE에 부여될 수 있다. 이러한 시도는 ePTFE의 퍼플루오로중합체에 대한 코팅 물질중의 퍼플루오로중합체의 화학적 친화도에 영향을 준다. 그러나, 친화도는 충분히 낮아서, 친수성은 바람직하지 않게 짧은 기간동안만 유지된다. 한쪽 측면에서 다른쪽 측면으로의 개방형 기공을 갖는 다공질의 플루오로중합체 막은, 막 내부를 플루오로지방족 계면활성제 및 친수성이나 수분용성인 폴리우레탄의 혼합물로 코팅함으로써 친수성이 될 수 있다. 이러한 시도는 퍼플루오로중합체 사이의 화학적 친화도에 영향을 주어 2층 시스템을 형성한다.

또다른 시도에서, PTFE 막의 친수성은 PTFE 분말화 수지를 조사함으로써(irradiation) 생성될 수 있다. 수지는 포로젠(porogen) 및 미가공(virgin) PTFE 분말로 가공처리되어 미세다공질의 PTFE 막이 된다.

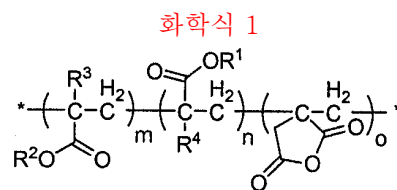
상기 개시된 방법에 관하여, 액상의 물을 여과시키기 위해 사용되는 상업적으로 입수가능한 친수성 ePTFE 막이 존재한다. 이들 막은, 제작에 문제가 있을 뿐만 아니라, 막 제조자에 의해 미리 습윤되어 최종 사용자에게 습윤된 채로 선적될 수 있다. 이러한 막은 습기제거(건조)될 수 있다. 막의 건조는 막을 비효과적으로 만들고, 예를 들면 바람직하지 않은 선적 고려사항을 제공할 수 있다. 다른 바람직하지 않은 양상으로는, 경제적인 고려사항, 예컨대 취급, 선적량 등이 포함된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 현재 이용가능한 막의 이러한 특성과는 상이한 특성을 갖는 막이 요망될 수 있다. 현재 이용가능한 상기 방법과는 상이한 방법에 의해 막이 제조될 필요가 있을 것이다.

### 발명의 구성

한 실시양태에서, 본 발명은 코팅물을 포함하는 막을 제공한다. 코팅물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 삼원공중합체를 포함한다:



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 알킬 라디칼을 포함하고;

R<sup>2</sup>는 식 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-(여기서, "p"는 1 내지 약 21의 범위에 속하는 정수이고, "q"는 1 내지 약 10의 범위에 속하는 정수임)를 포함하고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 별도로 수소 또는 단쇄 알킬이고;

"m"은 1 보다 큰 정수이고;

"n"은 약 2 초과 내지 약 20,000의 정수이고;

"0"는 약 2 보다 큰 정수이다.

본 발명은 한 실시양태에서 코팅물을 포함하는 막을 제공한다. 코팅물은 플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트, 불포화 무수물, 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 반응 생성물을 포함한다.

본 발명은 한 실시양태에서 막을 플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트, 불포화 무수물, 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 반응 생성물로 코팅함을 포함하는 방법을 제공한다.

본 발명은 조성물로 코팅된 막에 관련될 수 있는 실시양태를 포함한다. 본 발명은 막 위에 코팅 조성물을 제조하고/하거나 사용하는 방법과 관련될 수 있는 실시양태를 포함한다.

평에서 및 특허청구범위 전반에 걸쳐 본원에서 사용될 경우, 근사값에 대한 언급은 관련된 기본 기능을 변화시키지 않으면서 허용가능하게 달라질 수 있는 임의의 정량적 표시를 수정하기 위해 적용될 수 있다. 따라서, 용어, 예컨대 "약"에 의해 수정된 값은 특정화된 정확한 값에 한정되지 않는다. 몇몇 경우에, 근사값에 대한 언급은 값을 측정하기 위한 장비의 정확도에 상응할 수 있다. 유사하게는, "부재(free)"라는 용어는 임의의 용어와 조합될 수 있고; 의미없는 수 또는 흔적량을 포함할 수 있으나 여전히 관련된 용어가 존재하지 않는 것으로 고려된다.

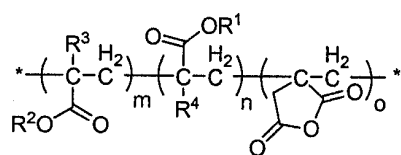
막에 사용하기 위한 본 발명의 한 실시양태에 따른 조성물은 삼원공중합체를 포함할 수 있다. 적합한 삼원공중합체는 플루오르 치환된 올리고머성 에스터 또는 중합체성 에스터를 포함할 수 있다. 플루오르 치환된 올리고머성 에스터 또는 중합체성 에스터는 플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트; 치환되지 않은 무수물; 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

적합한 플루오르 치환된 아크릴레이트 또는 플루오르 치환된 메타크릴레이트는 플루오르 치환된 지방족 라디칼 또는 방향족 라디칼을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 플루오르 치환된 아크릴레이트는 본질적으로 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트로 이루어질 수 있다. 한 실시양태에서, 플루오르 치환된 아크릴레이트는 약 20몰% 보다 큰 범위의 양으로, 또는 약 25몰%의 양으로 존재할 수 있다.

적합한 치환되지 않은 무수물은 이타콘산 무수물 또는 말레산 무수물중 하나 또는 둘다를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 치환되지 않은 무수물은 본질적으로 이타콘산 무수물로 구성된다. 한 실시양태에서, 치환되지 않은 무수물은 본질적으로 말레산 무수물로 구성된다. 한 실시양태에서, 치환되지 않은 무수물은 20몰% 보다 큰 범위의 양으로, 또는 약 25몰%의 양으로 존재할 수 있다.

한 실시양태에서, 조성물은 하기 화학식 1로 정의되는 구조를 가질 수 있다.

화학식 1



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 지방족 또는 방향족 라디칼을 포함할 수 있고;

$R^2$ 는 플루오르 치환된 지방족 또는 방향족 라디칼이고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 별도로 수소 또는 탄소 알킬, 예컨대 메틸이다.

용어 "m"은 1 보다 크거나, 1 내지 약 10,000의 범위에 속하는 정수일 수 있고, "n"은 2 보다 크거나, 약 2 내지 약 20,000의 범위에 속하는 정수일 수 있고, "o"는 2 보다 크거나, 약 2 내지 약 20,000의 범위에 속하는 정수일 수 있다.

한 실시양태에서,  $R^2$ 는 화학식  $CF_3(CF_2)_p(CH_2)_q-$ (여기서, "p"는 1 보다 크거나, 1 내지 약 21의 범위에 속하는 정수이고, "q"는 1 보다 크거나, 1 내지 약 10의 범위에 속하는 정수임)로 표시될 수 있다.

"중합체"라는 용어는 중합의 반응 생성물을 포함할 수 있고, 중합 생성물은 반응 생성물 보다 분자량이 더 작은 반응성 기질로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 모든 화학 반응 생성물을 포함할 수 있다. 중합 생성물의 예로는 하나 이상의 단독중합체, 헤테로중합체, 랜덤(random) 공중합체, 상호중합체, 삼원공중합체, 블록 공중합체, 그래프트(graft) 공중합체, 교대 공중합체, 부가 중합체 등이 포함된다. 한 실시양태에서, 반응 생성물은 용액중에서 개시제의 존재하의 반응에 의해 제조될 수 있다. 적합한 개시제로는 아조-기체의 유리 라디칼 중합 개시제가 포함된다.

지방족 라디칼 또는 지방족 잔기는, 상호교환가능하게, 1개 이상의 탄소 원자를 갖고, 1 이상의 원자가를 가지며, 원자의 선형 배열일 수 있는 유기 라디칼일 수 있다. 지방족 라디칼은 헤테로원자, 예컨대 질소, 황, 규소, 셀레늄 및 산소를 포함할 수 있거나, 탄소 및 수소만으로 구성될 수 있다. 지방족 라디칼은 광범위한 작용기, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 할로 알킬기, 공액 다이에닐기, 알콜기, 에터기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실산기, 아실기(예를 들면, 카복실산 유도체, 예컨대 에스터 및 아마이드), 아민기, 나이트로기 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 4-메틸펜트-1-일 라디칼은 메틸기를 포함하는  $C_6$  지방족 라디칼일 수 있고, 메틸기는 알킬기일 수 있는 작용기이다. 유사하게, 4-나이트로부트-1-일기는 나이트로기를 포함하는  $C_4$  지방족 라디칼일 수 있고, 나이트로기는 작용기이다. 지방족 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 1개 이상의 할로젠 원자를 포함할 수 있는 할로 알킬기이다. 할로젠 원자는, 예를 들면 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 1개 이상의 할로젠 원자를 갖는 지방족 라디칼로는 알킬 할라이드, 트라이플루오로메틸, 브로모다이플루오로메틸, 클로로다이플루오로메틸, 헥사플루오로아이소프로필리덴, 클로로메틸, 다이플루오로비닐리덴, 트라이클로로메틸, 브로모다이클로로메틸, 브로모에틸, 2-브로모트라이메틸렌(예:  $-CH_2CHBrCH_2-$ ) 등이 포함될 수 있다. 지방족 라디칼의 추가의 예로는 알킬, 아미노카보닐( $-CONH_2$ ), 카보닐, 다이시아노아이소프로필리덴( $-CH_2C(CN)_2CH_2-$ ), 메틸( $-CH_3$ ), 메틸렌( $-CH_2-$ ), 에틸, 에틸렌, 포밀( $-CHO$ ), 헥실, 헥사메틸렌, 하이드록시메틸( $-CH_2OH$ ), 머캅토메틸( $-CH_2SH$ ), 메틸티오( $-SCH_3$ ), 메틸티오메틸( $-CH_2SCH_3$ ), 메톡시, 메톡시카보닐( $CH_2OCO-$ ), 나이트로메틸( $-CH_2NO_2$ ), 티오카보닐, 트라이메틸실일( $(CH_3)_3Si-$ ), t-부틸다이메틸실일, 트라이메톡시실일프로필( $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2-$ ), 비닐, 비닐리덴 등이 포함될 수 있다. 추가의 예로서, " $C_1-C_{30}$  지방족 라디칼"이라는 용어는 1개 이상 30개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 메틸기( $CH_3-$ )는  $C_1$  지방족 라디칼의 일예일 수 있다. 데실기( $CH_3(CH_2)_9-$ )는  $C_{10}$  지방족 라디칼의 일예일 수 있다.

지환족 라디칼 또는 지환족 잔기는, 상호교환가능하게, 1 이상의 원자가를 갖고, 환형일 수 있으나 방향족이 아닌 원자 배열을 갖는 유기 라디칼이다. 지환족 라디칼은 하나 이상의 비환성 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 사이클로헥실메틸기( $C_6H_{11}CH_2-$ )는 사이클로헥실 고리(환형일 수 있으나 방향족이 아닌 원자 배열) 및 메틸렌기(비환형 성분)를 포함하는 지환족 라디칼이다. 지환족 라디칼은 헤테로원자, 예컨대 질소, 황, 셀레늄, 규소 및 산소를 포함할 수 있거나, 탄소 및 수소로만 구성될 수 있다. 지환족 라디칼은 하나 이상의 작용기, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 할로 알킬기, 공액 다이에닐기, 알콜기, 에터기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실산기, 아실기(예를 들면, 카복실산 유도체, 예컨대 에스터 및 아마이드), 아민기, 나이트로기 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 4-메틸사이클로펜트-1-일 라디칼은 메틸기를 포함하는  $C_6$  지환족 라디칼일 수 있고, 메틸기는 알킬기일 수 있는 작용기이다. 유사하게, 2-나이트로사이클로부트-1-일 라디칼은 나이트로기를 포함하는  $C_4$  지환족 라디칼일 수 있고, 나이트로기는 작용기이다. 지환족 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 1개 이상의 할로젠 원자를 포함할 수 있다. 할로젠 원자로는, 예를 들면 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드가 포함된다. 1개 이상의 할로젠 원자를 갖는 지환족 라디칼로는 2-트라이플루오로메틸 사이클로헥스-1-일; 4-브로모 다이플루오로메틸 사이클로옥트-1-일; 2-클로로 다이플루오로 메틸사이클로헥스-1-일; 헥사플루오로아이소프로필리덴-2,2-비스(사이클로헥스-4-일)( $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$ ); 2-클로로 메틸 사이클로헥스-1-일; 3-다이플루오로 메틸렌 사이클로헥스-1-일; 4-트라이클로로 메틸 사이클로헥스-1-일옥시; 4-브로모 다이클로로 메틸 사이클로헥스-1-일티오; 2-브로모 에틸 사이클로펜트-1-일; 2-브로모 프로필 사이클로헥스-1-일옥시(예:  $-CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}-$ ) 등이 포함될 수 있다. 지환족 라디칼의 추가의 예로는 4-알콕시 사이클로헥스-1-일; 4-아미노 사이클로헥스-1-일( $H_2NC_6H_{10}-$ ); 4-아미노 카보닐 사이클로펜트-1-일( $NH_2COC_5H_8-$ ); 4-아세틸옥시 사이클로헥스-1-일; 2,2-다이시아노 아이소프로필리덴 비스(사이클로헥스-4-일옥시)( $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$ ); 3-메틸 사이클로헥스-1-일; 메틸렌 비스(사이클로헥스-4-일옥시)( $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$ ); 1-에틸 사이클로부트-1-일; 사이클로 프로필 에테닐; 3-포밀-2-테트라하이드로 푸란일; 2-헥실-5-테트라하이드로 푸란일; 헥사메틸렌-1,6-비스(사이클로헥스-4-일옥시)( $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$ ); 4-하이드록

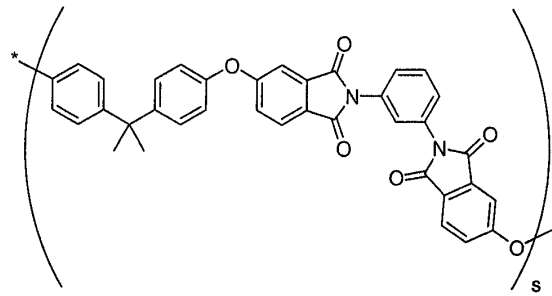
시 메틸 사이클로헥스-1-일( $4\text{-HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}$ ); 4-머캅토 메틸 사이클로헥스-1-일( $4\text{-HSCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}$ ); 4-메틸 티오 사이클로헥스-1-일( $4\text{-CH}_3\text{SC}_6\text{H}_{10}\text{-}$ ); 4-메톡시 사이클로헥스-1-일; 2-메톡시 카보닐 사이클로헥스-1-일옥시( $2\text{-CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_{10}\text{O-}$ ); 4-나이트로 메틸 사이클로헥스-1-일( $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}$ ); 3-트라이메틸 실일 사이클로헥스-1-일; 2-t-부틸 다이메틸 실일 사이클로로펜트-1-일; 4-트라이메톡시 실일 에틸사이클로헥스-1-일(예:  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}$ ); 4-비닐 사이클로헥센-1-일; 비닐리텐 비스(사이클로헥실) 등이 포함된다. " $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  지환족 라디칼"이라는 용어는 3개 이상 30개 이하의 탄소 원자를 함유하는 지환족 라디칼을 포함할 수 있다. 지환족 라디칼 2-테트라하이드로 푸란일( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O-}$ )은  $\text{C}_4$  지환족 라디칼을 대표한다. 사이클로헥실 메틸 라디칼( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{-}$ )은  $\text{C}_7$  지환족 라디칼을 대표한다

방향족 라디칼 또는 방향족 잔기는, 상호교환가능하게, 1 이상의 원자가를 갖고, 1개 이상의 방향족기를 갖는 원자 배열일 수 있다. 이는 헥테로원자, 예컨대 질소, 황, 셀레늄, 규소 및 산소를 포함할 수 있거나, 탄소 및 수소로만 구성될 수 있다. 적합한 방향족 라디칼로는 페닐, 피리디, 퓨라닐, 티에닐, 나프틸, 페닐렌 및 바이페닐 라디칼이 포함될 수 있다. 방향족기는  $4n+2$ 의 "탈편재화"전자를 갖는 환형 구조물일 수 있고, 여기서 "n"은, 페닐기( $n=1$ ), 티에닐기( $n=1$ ), 퓨라닐기( $n=1$ ), 나프틸기( $n=2$ ), 아줄레닐기( $n=2$ ), 안트라세닐기( $n=3$ ) 등에 의해 예시되는 바와 같이 1 이상의 정수일 수 있다. 방향족 라디칼은 또한 비방향족 성분을 포함할 수도 있다. 예를 들면, 벤질기는 페닐 고리(방향족기) 및 메틸렌기(비방향족 성분)를 포함할 수 있는 방향족 라디칼이다. 유사하게, 테트라하이드로 나프틸 라디칼은 비방향족 성분  $-(\text{CH}_2)_4\text{-}$ 에 축합된 방향족기( $\text{C}_6\text{H}_3$ )를 포함하는 방향족 라디칼일 수 있다. 방향족 라디칼은 1개 이상의 작용기, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 할로 알킬기, 할로 방향족기, 공액 다이에닐기, 알콜기, 에터기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실산기, 아실기(예를 들면, 카복실산 유도체, 예컨대 에스터 및 아마이드), 아민기, 나이트로기 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 4-메틸페닐 라디칼은 메틸기를 포함하는  $\text{C}_7$  방향족 라디칼일 수 있고, 메틸기는 알킬기일 수 있는 작용기이다. 유사하게, 2-나이트로페닐기는 나이트로기를 포함하는  $\text{C}_6$  방향족 라디칼일 수 있고, 나이트로기는 작용기이다. 방향족 라디칼은 할로젠화된 방향족 라디칼, 예컨대 트라이플루오로 메틸 페닐, 헥사플루오로 아이소프로필리텐 비스(4-펜-1-일옥시)( $-\text{OPhC}(\text{CF}_3)_2\text{PhO-}$ ); 클로로 메틸 페닐; 3-트라이플루오로 비닐-2-티에닐; 3-트라이클로로 메틸 펜-1-일( $3\text{-CCl}_3\text{Ph-}$ ); 4-(3-브로모프로프-1-일)펜-1-일( $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph-}$ ) 등이 포함된다. 방향족 라디칼의 추가의 예로는 하나 이상의 4-알킬옥시 펜-1-일-옥시; 4-아미노 펜-1-일( $\text{H}_2\text{NPh-}$ ); 3-아미노 카보닐 펜-1-일( $\text{NH}_2\text{COPh-}$ ); 4-벤조일 펜-1-일; 다이시아노 아이소프로필리텐 비스(4-펜-1-일옥시)( $-\text{OPhC}(\text{CN})_2\text{PhO-}$ ), 3-메틸 펜-1-일; 메틸렌 비스(펜-4-일옥시)( $-\text{OPhCH}_2\text{PhO-}$ ), 2-에틸 펜-1-일; 페닐 에테닐; 3-포밀-2-티에닐; 2-헥실-5-퓨라닐; 헥사메틸렌-1,6-비스(펜-4-일옥시)( $-\text{OPh}(\text{CH}_2)_6\text{PhO-}$ ); 4-하이드록시 메틸펜-1-일( $4\text{-HOCH}_2\text{Ph-}$ ); 4-머캅토 메틸 펜-1-일( $4\text{-HSCH}_2\text{Ph-}$ ); 4-메틸 티오펜-1-일( $4\text{-CH}_3\text{SPh-}$ ); 3-메톡시 펜-1-일; 2-메톡시 카보닐 펜-1-일옥시(예: 메틸 살리실); 2-나이트로 메틸 펜-1-일( $-\text{PhCH}_2\text{NO}_2$ ); 3-트라이메틸 실일 펜-1-일; 4-t-부틸 다이메틸 실일 펜-1-일; 4-비닐 펜-1-일; 비닐리텐 비스(페닐) 등이 포함될 수 있다. " $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  방향족 라디칼"이라는 용어는 3개 이상 30개 이하의 탄소 원자를 함유하는 방향족 라디칼을 포함할 수 있다. 적합한  $\text{C}_3$  방향족 라디칼로는 1-이미다졸일( $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-}$ )이 포함된다. 벤질 라디칼( $\text{C}_7\text{H}_7\text{-}$ )은  $\text{C}_7$  방향족 라디칼을 대표한다

도 2는 본 발명의 한 실시양태에 따른 삼원공중합체의 H-NMR 스펙트럼을 나타내는 도표이다.  $\text{CHCl}_3$  참조 기준은 참조 번호 100으로 표시된다. 플루오르화된 탄소 쇄( $-\text{OCH}_2\text{-}$ )는 참조 번호 102로 표시되고; 부틸 잔기( $-\text{OCH}_2\text{-}$ )는 참조 번호 104로 표시되고; 이타콘산 무수물의 일부( $-\text{CH}_2\text{-}$ )는 참조 번호 106으로 표시되고; 삼원공중합체의 일부는 참조 번호 108의 각괄호로 표시되고; 부틸 쇄의 메틸기( $-\text{CH}_3$ )는 참조 번호 110으로 표시된다.

삼원공중합체는 추가로 작용화/그래프트화되고/되거나 가교결합될 수 있다. 한 실시양태에서, 삼원공중합체는 폴리테터 이미드, 예컨대 하기 화학식 2의 물질과 공중합될 수 있다.

화학식 2

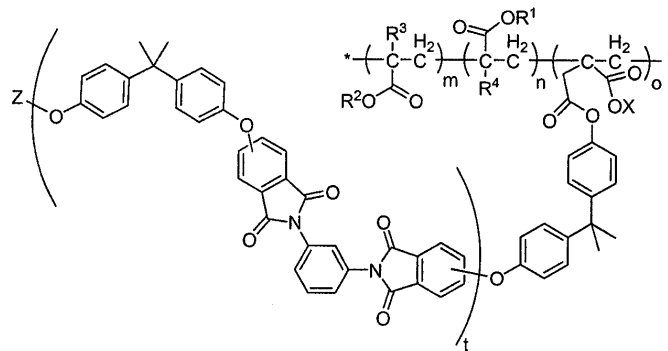


상기 식에서,

"s"는 1 이상의 정수일 수 있다.

한 실시양태에서, 공중합의 반응 생성물은 하기 화학식 3의 구조로 표시된다.

화학식 3



상기 식에서,

"t"는 1 이상의 정수일 수 있고;

"z"는 에터 또는 에스터 결합일 수 있고;

"x"는 수소 원자, 알킬기 또는 양이온일 수 있다.

삼원공중합체의 무수물 작용기는, 예를 들면 경화제와 반응될 수 있다. 적합한 경화제는 무수물 잔기를 개방시켜 가교 결합을 가능하게 한다. 한 실시양태에서, 무수물 기는 경화제상의 상응하는 반응 부위와 가교결합할 수 있다. 따라서, 다작용성 경화제는 하나 이상의 삼원공중합체로부터의 복수개의 무수물 잔기와 반응하여 무수물 잔기를 가교결합시키고, 중합체 분자량을 증가시킬 수 있다.

적합한 경화제의 예로는 유리 라디칼 개시제, 양이온성 개시제, 음이온성 개시제 및 금속 촉매가 포함될 수 있다. 적합한 유리 라디칼 개시제로는 하나 이상의 퍼옥시 에스터, 퍼옥시 카보네이트, 하이드로퍼옥사이드, 알킬퍼옥사이드, 아릴퍼옥사이드, 아조 화합물 등이 포함될 수 있다. 양이온성 및/또는 음이온성 중합을 위해, 적합한 경화제로는 하나 이상의 유기 염기, 양이온성 촉매, 전이 금속 촉매, 유기산 등이 포함될 수 있다. 예시적인 유기 염기로는 하나 이상의 3급 아민(예: N,N-다이메틸 아닐린, N,N-다이메틸 톨루이딘, N,N-다이메틸-p-아니시딘, p-할로게노-N,N-다이메틸 아닐린, 2-N-에틸 아닐린 에탄올, 트라이-n-부틸 아민, 피리딘, 퀴놀린, N-메틸 모폴린, 트라이에탄올아민 등), 이미다졸 등이 포함될 수 있다. 유기산으로는 페놀(예: 페놀, 크레졸, 자일레놀, 레소르시놀, 플오로글루신 등), 카복실산, 무수물 등이 포함된다. 적합한 이미다졸로는 하나 이상의 아이소이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2,4-다이메틸이미다졸, 부틸이미다졸, 2-헵타데세닐-4-메틸이미다졸, 2-운데세닐이미다졸, 1-비닐-2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, , 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-1-구안아미노에틸-2-메틸이미다졸, 2-n-



헵타데실-4-메틸이미다졸, 페닐이미다졸, 벤질이미다졸, 2-메틸-4,5-다이페닐이미다졸, 2,3,5-트라이페닐이미다졸, 2-스타이릴이미다졸, 1-(도데실 벤질)-2-메틸이미다졸, 2-(2-하이드록시-4-t-부틸페닐)-4,5-다이페닐이미다졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-다이페닐이미다졸, 2-(3-하이드록시페닐)-4,5-다이페닐이미다졸, 2-(p-다이메틸 아미노페닐)-4,5-다이페닐이미다졸, 2-(2-하이드록시페닐)-4,5-다이페닐이미다졸, 다이(4,5-다이페닐-2-이미다졸)벤젠-1,4,2-나프틸-4,5-다이페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-p-메톡시스타이릴이미다졸 또는 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸이미다졸이 포함된다. 한 실시양태에서, 적합한 이미다졸 유도체는 트라이멜리트산을 포함한다. 적합한 다른 유기산 및 유기 염기는 이후 추가로 논의될 것이다.

예시적인 양이온성 촉매로는 하나 이상의 오늄 염, 요오도늄 염, 설포늄 염 등이 포함된다. 예시적인 금속 촉매로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 납, 아연, 주석, 망간, 니켈, 구리, 코발트 등이 포함될 수 있다. 적합한 금속 촉매는 킬레이트, 비누 등의 형태일 수 있다. 이러한 금속 촉매의 예로는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄의 메탈로센, 납 나프테네이트, 납 스테아레이트, 아연 나프테네이트, 주석 올레이트, 다이부틸 주석 말리에이트, 망간 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 수지산의 납 염, 또는 금속 클로라이드(예:  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$  또는  $AlCl_3$ ) 등이 포함될 수 있다.

다른 적합한 경화제로는 카복실산, 예컨대 지방족 다이카복실산, 지환족 다이카복실산 및 방향족 다이카복실산이 포함될 수 있다. 다이카복실산의 분자량은 약 300 미만, 약 300 내지 약 500의 범위, 약 500 내지 약 1000의 범위이거나, 약 1000 보다 클 수 있다. 본원에 사용된 "카복실산"이라는 용어는 카복실산, 및 2개 이상의 작용성 카복실기를 갖는 카복실산의 등가물, 또는 폴리에스터 형성시 글리콜 및 디올과의 반응에서 카복실산과 유사하게 작용하는 기를 포함한다. 이들 등가물로는 에스터 및 에스터-형성 반응성 유도체, 예컨대 할로젠화물 및 무수물이 포함된다. 상기 언급된 바람직한 분자량은 등가의 에스터 또는 에스터-형성 유도체 보다는 산에 속한다.

지방족 다이카복실산은 포화 탄소 원자에 각각 결합된 2개의 카복실기를 갖는 카복실산을 말한다. 카복실기가 결합된 탄소 원자가 포화되고 고리인 경우, 산은 지환족이다. 방향족 다이카복실산은 단리되거나 축합된 벤젠 고리 시스템중의 탄소 원자에 각각 결합된 2개의 카복실기를 갖는 다이카복실산을 말한다. 작용성 카복실기 둘다 동일한 방향족 고리에 결합될 필요는 없다.

다른 적합한 경화제로는 지방족 산 및 지환족 산이 포함된다. 한 실시양태에서, 지방족 산 및 지환족 산으로는 하나 이상의 세박산, 1,2-사이클로헥산 다이카복실산, 1,3-사이클로헥산 다이카복실산, 아디프산, 글루타르산, 석신산, 옥살산, 이랑체산, 4-사이클로헥센-1,2-다이카복실산, 2-에티수베르산, 테트라메틸석신산, 사이클로펜탄다이카복실산, 데카하이드로-1,5-나프탈렌 다이카복실산, 4,4'-바이사이클로헥실 다이카복실산, 데카하이드로-2,6-나프탈렌 다이카복실산, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥산 카복실산), 3,4'-퓨란 다이카복실산, 또는 1,1-사이클로부탄 다이카복실산이 포함된다.

적합한 방향족 다이카복실산으로는 하나 이상의 테레프탈산, 프탈산, 아이소프탈산, 바이-벤조산, 비스(p-카복시페닐)메탄, 옥시비스 벤조산, 에틸렌-1,2-비스 p-옥시벤조산, 1,5-나프탈렌 다이카복실산, 2,6-나프탈렌 다이카복실산, 2,7-나프탈렌 다이카복실산, 페난트렌 다이카복실산, 안트라센 다이카복실산, 4,4'-설포닐 벤조산, 및 이의 할로 및  $C_1$ - $C_{12}$  알킬, 알콕시 및 아릴 고리 치환 유도체가 포함된다. 하이드록시산, 예컨대 p(베타-하이드록시 에톡시)벤조산은 방향족 다이카복실산과 함께 사용될 수 있다.

적합한 경화제로는 다작용성 아민, 예컨대 다이아민이 포함될 수 있다. 한 실시양태에서, 다이아민으로는 2,2'-(에틸렌 다이옥시)다이에틸아민 또는 헥사메틸렌 다이아민중 하나 또는 둘다를 포함한다. 한 실시양태에서, 다이아민으로는 하나 이상의 N,N'-비스-(2-부틸)-p-메틸렌 다이아민, N,N'-비스-4-(5-메틸-2-부틸)-p-페닐렌 다이아민, N,N'-비스-4-(2-부틸)-p-페닐렌 다이아민, N-2-펜틸-N'-페닐-p-페닐렌 다이아민, 또는 N,N'-비스-4-(2-메틸프로필)-o-페닐렌 다이아민이 포함될 수 있다.

다른 적합한 다작용성 아민으로는 하나 이상의 4,4'-다이아미노다이페닐메탄, o-, m-, 또는 p-페닐렌 다이아민, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설포, 2,4-다이아미노 톨루엔, 2,5-다이아미노 톨루엔, 2,4-다이아미노 자일렌, 2,4-다이아미노 듀렌, 다이알킬-4,4'-다이아미노 다이페닐, 예컨대 다이메틸-4,4'-다이아미노 다이페닐, 다이알콕시-4,4'-다이아미노 다이페닐, 예컨대 다이메톡시-4,4'-다이아미노 다이페닐 또는 다이에톡시-4,4'-다이아미노 다이페닐, 4,4'-다이아미노 다이페닐 에터, 3,4'-다이아미노 다이페닐 에터, 4,4'-다이아미노 다이페닐 설포, 3,3'-다이아미노 다이페닐 설포, 4,4'-다이아미노 벤조페논, 3,3'-다이아미노 벤조설포, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노 페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노 페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노 페녹시)바이페닐, 비스(4-(4-아미노 페녹시)페닐)설포, 2,2'-비스(4-(4-아미노 페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-(4-아미노 페녹시)페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(4-(3-아미노 페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-(3-아미노 페녹시)페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(4-(4-아미노-2-트라이플루오로메

틸 페녹시)페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(4-(3-아미노-5-트라이플루오로메틸 페녹시)페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(4-아미노 페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(3-아미노 페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로 프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로 프로판, 4,4'-비스(4-아미노 페녹시)옥타플루오로 바이페닐; 2,2'-비스(트라이플루오로 메틸)다이아미노 다이페닐, 3,5-다이아미노 벤조트라이플루오라이드, 2,5-다이아미노 벤조 트라이플루오라이드, 3,3'-비스 트라이플루오로 메틸-4,4'-다이아미노 바이페닐, 3,3'-비스 트라이플루오로 메틸-5,5'-다이아미노 바이페닐, 비스(트라이플루오로 메틸)-4,4'-다이아미노 다이페닐, 비스(플루오르화 알킬)-4,4'-다이아미노 다이페닐, 다이클로로-4,4'-다이아미노 다이페닐, 다이브로모-4,4'-다이아미노 다이페닐, 비스(플루오르화 알콕시)-4,4'-다이아미노 다이페닐, 다이페닐-4,4'-다이아미노 다이페닐, 4,4'-비스(4-아미노 테트라플루오로 페녹시)테트라플루오로 벤젠, 4,4'-비스(4-아미노 테트라플루오로 페녹시)옥타플루오로 바이페닐, 4,4'-바이나프틸 아민, 4,4'-다이아미노 벤즈아닐라이드, 또는 4,4'-다이아미노(N-알킬)벤즈아닐라이드가 포함될 수 있다. 다른 적합한 다작용성 아민으로는 하나 이상의 아미노실록세인 또는 아미노실레인, 예컨대 1,3-비스(3-아미노 프로필)-1,1,2,2-테트라메틸 다이실록세인, 1,3-비스(3-아미노 부틸)-1,1,2,2-테트라메틸 다이실록세인, 비스(4-아미노 페녹시)다이메틸 실레인 또는 1,3-비스(4-아미노 페녹시)테트라메틸 다이실록세인이 포함될 수 있다. 한 실시양태에서, 다작용성 경화제로는 다작용성 아조 화합물이 포함된다. 한 실시양태에서, 경화제는 본질적으로 2,2'-(에틸렌 다이옥시)다이에틸아민으로 이루어질 수 있다. 한 양태에서, 경화제는 본질적으로 헥사메틸렌 다이아민으로 이루어질 수 있다.

다르게는, 소수성 시이트는 본 발명의 한 실시양태에 따른 조성물로 처리함으로써 비교적 보다 친수성이 될 수 있다. 시이트는 다공질로서, 기저막으로 지칭된다. 본원에서 사용될 경우, 별도의 언급 또는 내용이 지시되지 않는 한, 기저막은 코팅되지 않은 막을 말하고, 막의 보다 일반적인 용어는 본 발명의 양태를 포함하는 막을 말한다.

기저막은, 예를 들면 기저막에 천공, 연신, 팽창, 버블링 및 추출중 한가지 이상의 공정을 가함으로써 투과성으로 될 수 있다. 막 제조를 위한 적합한 방법으로는 임의의 적합한 재료의 발포, 스킵핑(skiving) 또는 주조가 포함될 수 있다. 다른 실시양태에서, 막은 직조 섬유 또는 부직 섬유로부터 형성될 수 있다.

한 실시양태에서, 개방형 기공이 생성될 수 있다. 적합한 공극률은 약 10% 보다 큰 범위에 속할 수 있다. 한 실시양태에서, 공극률은 약 10% 내지 약 20%의 범위, 약 20% 내지 약 30%의 범위, 약 30% 내지 약 40%의 범위, 약 40% 내지 약 50%의 범위, 약 50% 내지 약 60%의 범위, 약 60% 내지 약 70%의 범위, 약 70% 내지 약 80%의 범위, 약 80% 내지 약 90%의 범위에 속하거나, 약 90% 보다 클 수 있다. 여기서 및 본 명세서와 특허청구범위 전반에 걸쳐, 별도의 언급 또는 내용이 지시되지 않는 한, 범위 한계는 조합되고/되거나 상호교환될 수 있고, 이러한 범위는 식별되고 이에 포함된 모든 하위범위를 포함한다.

기공 직경은 균일하거나, 예정된 패턴일 수 있다. 적합한 기공 직경은 약 50  $\mu\text{m}$  미만일 수 있다. 한 실시양태에서, 평균 기공 직경은 약 50  $\mu\text{m}$  내지 약 40  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 40  $\mu\text{m}$  내지 약 30  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 20  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 20  $\mu\text{m}$  내지 약 10  $\mu\text{m}$ 의 범위, 또는 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 1  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속할 수 있다. 한 실시양태에서, 평균 기공 직경은 약 1  $\mu\text{m}$  미만일 수 있고, 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 0.5  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 0.5  $\mu\text{m}$  내지 약 0.25  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 0.25  $\mu\text{m}$  내지 약 0.1  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속하거나, 약 0.1  $\mu\text{m}$  미만일 수 있다. 한 실시양태에서, 평균 기공 직경은 약 0.1  $\mu\text{m}$  내지 약 0.01  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속할 수 있다.

한 실시양태에서, 기저막은 3차원 매트릭스이거나, 복수개의 소섬유(fibril)에 의해 상호연결된 복수개의 매듭(node)을 포함하는 격자형 구조를 가질 수 있다. 매듭과 소섬유의 표면은 막에서 복수개의 기공을 한정할 수 있다. 적어도 부분적으로 소결된 소섬유의 크기는, 소섬유의 종방향 길이에 수직인 방향으로 취해진 직경으로 약 0.05  $\mu\text{m}$  내지 약 0.5  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속할 수 있다. 다공질 막의 비표면적은 막 물질 1g당 약 9  $\text{m}^2$  내지 약 110  $\text{m}^2$ 의 범위에 속할 수 있다.

매듭과 소섬유의 표면은 구불구불한 통로에서 서로 마주보는 주 표면 사이의 막을 통해 연장된 다수의 상호연결된 기공을 한정한다. 한 실시양태에서, 막중 기공의 유효 평균 크기는  $\mu\text{m}$  범위에 속할 수 있다. 기공의 적합한 유효 평균 크기는 약 0.01  $\mu\text{m}$  내지 약 0.1  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 0.1  $\mu\text{m}$  내지 약 5  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 10  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속하거나, 약 10  $\mu\text{m}$  보다 크다.

한 실시양태에서, 기저막은 미세 분말 입자 및 윤활제의 혼합물을 압출시킴으로써 제조될 수 있다. 후속적으로 압출물을 캘린더링한다. 캘린더링된 압출물을 하나 이상의 방향으로 "팽창" 또는 연신시켜 매듭을 연결하는 소섬유를 형성함으로써 3차원 매트릭스 또는 격자형 구조를 한정할 수 있다. "팽창된"이라는 용어는 소섬유에 영구적인 고정 또는 신장을 도입하기 위해 물질의 탄성 한계를 지나서 연신시킴을 의미한다. 막을 가열하거나 "소결"하여, 막 물질의 일부를 결정질 상태에서 비결정질 상태로 변화시킴으로써 막 물질중에 남은 응력을 감소시키거나 최소화할 수 있다. 한 실시양태에서, 막의 최종 용도를 고려하여 적절할 경우, 막은 소결되지 않거나 일부만 소결될 수 있다.

한 실시양태에서, 기저막은 막의 서로 마주보는 주요 면에 인접한 환경과 유동적으로 소통하는 많은 상호연결된 기공을 한정할 수 있다. 액체 물질, 예를 들면 수성 액체 물질을 받아들여 습윤되고 기공을 통해 통과시키는 막 물질의 경향은 하나 이상의 특성중 한 기능으로서 표현될 수 있다. 이러한 특성으로는 막의 표면 에너지, 액체 물질의 표면 장력, 막 물질과 액체 물질 사이의 상대 접촉각, 기공의 크기 또는 유효 유동 면적, 및 막 물질과 액체 물질 사이의 화합성이 포함된다.

본 발명의 실시양태에 따른 막은 상이한 치수를 가질 수 있고, 특정 적용 기준과 관련하여 선택된다. 한 실시양태에서, 막은 유체 유동 방향으로 약 10  $\mu\text{m}$  미만의 범위에 속하는 두께를 가질 수 있다. 또다른 실시양태에서는, 막은 유체 유동 방향으로 약 10  $\mu\text{m}$  보다 큰 범위, 예를 들면 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 범위, 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 1 mm의 범위, 약 1 mm 내지 약 5 mm의 범위에 속하거나, 약 5mm 보다 큰 두께를 가질 수 있다.

유체 유동 방향에 직각으로, 막은 약 10 mm보다 큰 폭을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 막은 약 10 mm 내지 약 45 mm의 범위, 약 45 mm 내지 약 50 mm의 범위, 약 50 mm 내지 약 10 cm의 범위, 약 10 cm 내지 약 100 cm의 범위, 약 100 cm 내지 약 500 cm의 범위, 약 500 cm 내지 약 1 m의 범위에 속하거나, 1 m보다 큰 폭을 가질 수 있다. 폭은 환형 영역의 직경이거나, 다각형 영역의 가장 가까운 주변 가장자리로의 거리일 수 있다. 한 실시양태에서, 막은 미터 범위의 폭 및 확정불가능한 길이를 갖는 장방형일 수 있다. 즉, 막은 연속적인 성형 과정 동안 예정된 간격으로 막을 절단함으로써 정해지는 길이를 갖는 롤(roll)의 형태로 형성될 수 있다.

한 실시양태에서, 코팅물은 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 500 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속하거나, 약 1  $\mu\text{m}$  보다 큰 평균 두께를 갖는 층을 형성한다. 코팅층은 두께가 균일하거나, 영역에 따라 상이한 두께를 가질 수 있다.

본 발명의 실시양태에 따라서 제조된 막은 하나 이상의 예정된 특성을 가질 수 있다. 이러한 특성으로는 건식-선택된 막의 습윤성, 습윤/건조 순환 능력, 극성 액체 또는 용액의 여과, 비수성 액체 또는 용액의 유동, 낮은 pH 조건하에서의 유동 및/또는 내구성(permanence), 높은 pH 조건하에서의 유동 및/또는 내구성, 실온 조건하에서의 유동 및/또는 내구성, 상승된 온도 조건하에서의 유동 및/또는 내구성, 상승된 압력하에서의 유동 및/또는 내구성, 예정된 파장의 에너지에 대한 투명성, 음파 에너지에 대한 투명성, 또는 촉매 물질에 대한 지지성중 하나 이상의 특성이 포함될 수 있다. 내구성은 코팅 물질이 연속적인 방식으로, 예를 들면 1일 이상 또는 1회 사이클 이상(습윤/건조, 고온/저온, 고 pH/저 pH 등) 동안 그 기능을 유지하는 능력을 말한다.

하나 이상의 실시양태의 특성으로는 약 100°C 내지 약 125°C의 범위에서, 예를 들면 고압살균 조작시의 온도 변화에 대한 내인성이 포함될 수 있다. 선택적으로, 온도 변화는 주변에 비해 상승된 압력하에서 일어날 수 있다. 한 실시양태에서, 자외선(UV) 조사에 대한 내인성은 특성을 손실하지 않으면서 막의 살균을 허용할 수 있다. 코팅 조성물의 가교결합이 조사원, 예컨대 UV 공급원에 노출됨으로써 개시되거나 촉진될 수 있는 대안의 실시양태를 주지한다(여기서, UV 개시제는, 존재할 경우, UV 흡수성 조성물과 경쟁할 수 있다).

막을 통한 유체의 유동 속도는 하나 이상의 요인에 따라 달라질 수 있다. 이러한 요인으로는 막의 물리적 및/또는 화학적 특성, 유체의 특성(예: 점도, pH, 용질 등), 환경 특성(예: 온도, 압력 등) 등중 하나 이상이 포함될 수 있다. 한 실시양태에서, 막은 유체 또는 액체 이외에, 또는 이에 추가로 기체를 투과시킬 수 있다. 존재할 경우, 적합한 기체 투과율은 1일당 약 1000 g/m<sup>2</sup>/일 보다 작은 범위, 약 1000g/m<sup>2</sup>/일 내지 약 1500g/m<sup>2</sup>/일의 범위, 약 1500g/m<sup>2</sup>/일 내지 약 2000g/m<sup>2</sup>/일의 범위에 속하거나, 약 2000g/m<sup>2</sup>/일 보다 클 수 있다. 한 실시양태에서, 막은 선택적으로 기체에 비투과성이지만, 액체 또는 유체에 대한 투과성을 유지한다.

막은 물을 여과하기 위해 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 10회의 습윤/건조 사이클 이후 실온에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 5ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 10회의 습윤/건조 사이클 이후 100°C에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 5ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 10회의 습윤/건조 사이클 이후 실온에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 10ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 10회의 습윤/건조 사이클 이후 100°C에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 10 ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 10회의 습윤/건조 사이클 이후 실온에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 20ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 10회의 습윤/건조 사이클 이후 100°C에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 20ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 20회의 습윤/건조 사이클 이후 실온에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 5ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 20회의 습윤/건조 사이클 이후 100°C에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 5ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 20회의 습윤/건조 사이클 이후

실온에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 10ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 20회의 습윤/건조 사이클 이후 100℃에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 10ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다. 한 실시양태에서, 물은 막을 통해 50회의 습윤/건조 사이클 이후 실온에서 27 인치 Hg의 압력차에서 약 20ml/분-cm 보다 큰 유동 속도로 유동될 수 있다.

한 실시양태에서, 막은 흡수성, 예컨대 물 또는 체액 흡수성일 수 있다. 흡수성은 유체 환경과 평형을 유지할 경우 유동 유입량 및 유출량이 거의 미미함을 포함한다. 그러나, 흡수성은 유동성과는 구별될 수 있고, 이와 구별된다. 유동은 액체 또는 유체가 막을 통해 제 1 표면으로부터 제 2 표면으로 흘러 나가는 능력을 포함한다. 따라서, 한 실시양태에서, 막은 예정된 방향으로 액체 또는 유체가 물질의 일부 이동을 통해 유동되도록 조절될 수 있다. 동력은 삼투력 또는 흡인력일 수 있거나, 농도 구배, 압력 구배, 온도 구배 등중 하나 이상에 의해 도출될 수 있다.

막은 복수개의 하위층을 가질 수 있다. 하위층은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 한 양상에서, 하나 이상의 하위층은 본 발명의 실시양태를 포함할 수 있는 반면, 또다른 하위층은 하나의 특성, 예를 들면 강화, 선택적 여과, 가요성, 지지성, 유동 조절성 등을 제공할 수 있다.

본 발명의 실시양태에 따른 막은, 예를 들면 연료 전지에서 양자 교환 막(PEM)으로서 사용될 수 있다. 기타 적합한 용도로는 액체 여과, 극성에 기초한 화학적 분리, 전기분해, 배터리, 과기화(pervaporization), 기체 분리, 투석 분리, 공업용 전기화학, 예컨대 클로르알칼리 제조 및 전기화학적 용도, 수퍼 산 촉매작용, 또는 효소 고정화 기술에서 매질로서의 용도가 포함될 수 있다.

한 실시양태에서, 친수성 다공질의 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 막은 미가공 ePTFE 막을 친수성 전구체 아크릴레이트 삼원공중합체로 처리함으로써 제조될 수 있다. 처리후, 삼원공중합체는 다이아민을 사용하여 가교결합된다. 이러한 가교결합은 ePTFE 다공질 그물망의 소섬유 및 매듭 상으로 코팅물을 기계적으로 맞물리게 결합(interlocking)할 수 있다. 가교결합 동안, 친수성 전구체 아크릴레이트 삼원공중합체의 친수성은 삼원공중합체 주쇄상의 이타콘산 무수물 단위와 경화제, 예컨대 다이아민 사이의 반응에 의해 활성화될 수 있다. 활성화는 카복실산기, 분자간 이온쌍 및 분자내 이온쌍을 발생시킴을 포함할 수 있다. 결과적으로, 코팅된 ePTFE 막은 액상의 물에 습윤성이 될 수 있다. 이러한 코팅된 ePTFE 막의 습윤성은 막의 습윤/건조 사이클링 동안에 보유될 수 있다.

## 실시예

하기 실시예는 본 발명에 따른 방법 및 실시양태를 단지 예시하는 것으로서, 특허청구범위에 어떠한 제한도 부가하지 않는다. 별도의 지시가 없는 한, 모든 구성성분은 알파 아에사 인코포레이티드[Alpha Aesar, Inc.](매사추세츠주 워드힐 소재), 시그마-알드리치 컴파니[Sigma-Aldrich Company](미주리주 세인트 루이스 소재) 등과 같은 통상의 화학약품 공급업체로부터 상업적으로 입수가능하다.

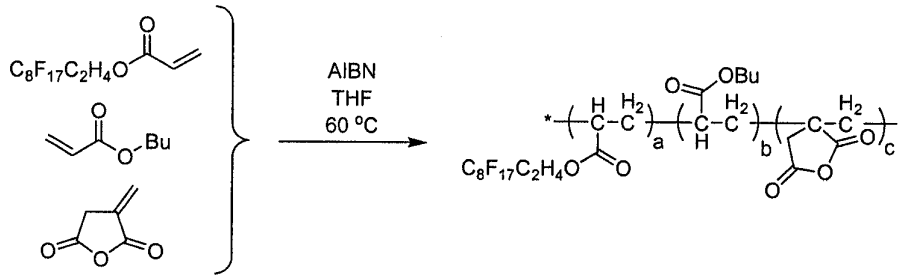
### 실시예 1

#### 삼원공중합체 조성물의 제조

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(4.043 g, 7.8 mmol), 이타콘산 무수물(0.875g; 7.8 mmol), 부틸 아크릴레이트(2g; 15.6 mmol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나이트릴)(AIBN)(0.0138g, 0.08 mmol), 및 테트라하이드로퓨란(10g, 138.7 mmol)의 용액을 250 ml의 캄글래스 에어프리(Chemglass Airfree) 관에 넣었다. 용액을 질소하에 동결-펌프-해동(3 사이클)에 의해 탈기시켰다. 탈기된 용액을 60℃에서 24시간 동안 중합하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각하고 격렬한 교반하에 헵탄(150ml)으로부터 침전시켰다.

반응 생성물은 랜덤 배향으로 정리된 a=1, b=2, 및 z=2의 물비, 및 약 5,000 내지 약 200,000의 평균 분자량(Mw)을 갖는 삼원공중합체였다. 개략적인 반응식 1을 하기에 나타내었다. 삼원공중합체는 중간 정도의 극성 용매, 예컨대 아세톤에서는 가용성이지만, 극성-프로틱(protic) 용매, 예컨대 메탄올에서는 비교적 불용성이었다. 반응되지 않은 이타콘산 무수물은 아세톤과 메탄올 둘다에서 가용성이었다. 비극성 용매에서 침전시킨 후, 극성 용매로 세척하여 반응되지 않은 무수물 없이 삼원공중합체를 회수할 수 있었다.

반응식 1



실시예 2

삼원공중합체 조성물의 제조

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(4.043 그램(g), 7.8 mmol), 이타콘산 무수물(1.747g; 15.6 mmol), 부틸 아크릴레이트(1g; 7.8 mmol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나이트릴)(AIBN)(0.0136g, 0.08 mmol), 및 테트라하이드로퓨란(13.3ml, 184.4 mmol)의 용액을 250 ml의 캄글래스 에어프리 관에 넣었다. 용액을 질소하에 동결-펌프-해동(3 사이클)에 의해 탈기시켰다. 탈기된 용액을 60℃에서 24시간 동안 중합하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각하고 격렬한 교반하에 헵탄(150ml)으로부터 침전시켰다. H-NMR 분석에 의하면, 단리된 조성물의 비교적 많은 생산량은 존재하는 삼원공중합체의 부분을 갖는 이타콘산 무수물이었다. 침전물을 아세톤에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시켜 백색 분말을 수득하였다.

분석한 결과, 삼원공중합체는 제 2 침전 생성물의 주성분이었다. 이타콘산 무수물은 메탄올/아세톤 용액에 잔류하였다.

실시예 3

삼원공중합체 조성물의 제조

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트(4.043 그램(g), 7.8 mmol), 이타콘산 무수물(1.75g; 15.6 mmol), 부틸 아크릴레이트(2g, 15.6 mmol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나이트릴)(AIBN)(0.0068g, 0.08 mmol) 및 테트라하이드로퓨란(17.8g, 246.8 mmol)의 용액을 250 ml의 캄글래스 에어프리 관에 넣었다. 용액을 질소하에 동결-펌프-해동(3 사이클)에 의해 탈기시켰다. 탈기된 용액을 60℃에서 24시간 동안 중합하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각하고 격렬한 교반하에 헵탄(150ml)으로부터 침전시켰다. H-NMR 분석에 의하면, 단리된 조성물의 비교적 많은 생산량은 존재하는 삼원공중합체의 부분을 갖는 이타콘산 무수물이었다. 침전물을 아세톤에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시켜 백색 분말을 수득하였다.

분석한 결과, 제 2 침전 생성물은 대부분이 삼원공중합체였다. 이타콘산 무수물은 메탄올/아세톤 용액에 잔류하였다. 생산량으로부터, 출발 구성성분의 상대 비율이 생산량에 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 반응되지 않은 이타콘산 무수물의 농도를 감소시키는 또다른 방법은, 1 포트(pot) 공정과는 달리, 다양한 공급 속도를 이용하여 상응하는 단량체를 반응에 도입하는 것이다.

실시예 4

막의 처리

8개의 미가공 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 막을 실시예 1의 용액 및 경화제 용액으로 처리하였다. 경화제 용액은 2,2'-(에틸렌다이옥시)다이에틸아민 및 헥사메틸렌다이아민을 포함하였다. 무수물 잔기에 대한 작용성을 근거로 1:1 화학양론적 양으로 균형된 비를 갖기에 충분한 양으로 경화제를 첨가하였다. 코팅된 막을 가열하여 실시예 1로부터의 삼원공중합체를 가교결합시키고, 처리된 막 위에 맞물리게 결합된 코팅물을 형성하였다.

관찰시, 처리된 막 시편은 액상의 물과 접촉시 쉽게 흡윤되었다. 초기의 물 유동 속도를 평가하였다. 4개의 시편을 22℃에서 5회의 흡윤/건조 사이클에 적용시켰다. 시편 모두는 순환후 이를 통해 물을 지속적으로 유동시켰다.

또다른 4개의 시편을 100℃에서 습윤/건조 사이클에 적용시켰다. 시편은 1회 사이클당 1리터로 3회 이상의 고온수 습윤/건조 시험 사이클 이후에 물을 지속적으로 유동시켰다. 다양한 후속적인 유동 속도를 관찰하였다. 유동 속도는 27 인치 Hg 압력차에서 1ml/분-cm<sup>2</sup> 내지 23ml/분-cm<sup>2</sup>의 범위였다.

본원에 기재된 실시양태는 특허청구범위에 인용된 본 발명의 구성요소에 상응하는 구성요소를 갖는 조성물, 구조물, 시스템 및 방법의 예이다. 당분야의 숙련가라면 이러한 기재내용으로부터 마찬가지로 특허청구범위에 인용된 본 발명의 구성요소에 상응하는 대안의 구성요소를 갖는 실시양태를 만들어 내고 사용할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 특허청구범위의 기재내용과 상이하지 않은 조성물, 구조물, 시스템 및 방법을 포함하고, 추가로 특허청구범위의 기재내용과 크게 상이하지 않은 기타 구조물, 시스템 및 방법을 포함한다. 본원에 단지 특정한 특징 및 실시양태가 예시되고 기재되었지만, 당분야의 숙련가라면 이를 다양하게 변경 및 변형시킬 수 있을 것이다. 첨부된 특허청구범위는 모든 이러한 변경 및 변형을 포함한다.

## 발명의 효과

본 발명에 의하여, 특정의 코팅물을 막에 포함시킴으로써 통상의 조건 뿐만 아니라 고온 고압 조건하에서도, 특히 습윤/건조 사이클의 반복 후에도 친수성을 계속해서 보유할 수 있는 신규한 막이 제공되었다.

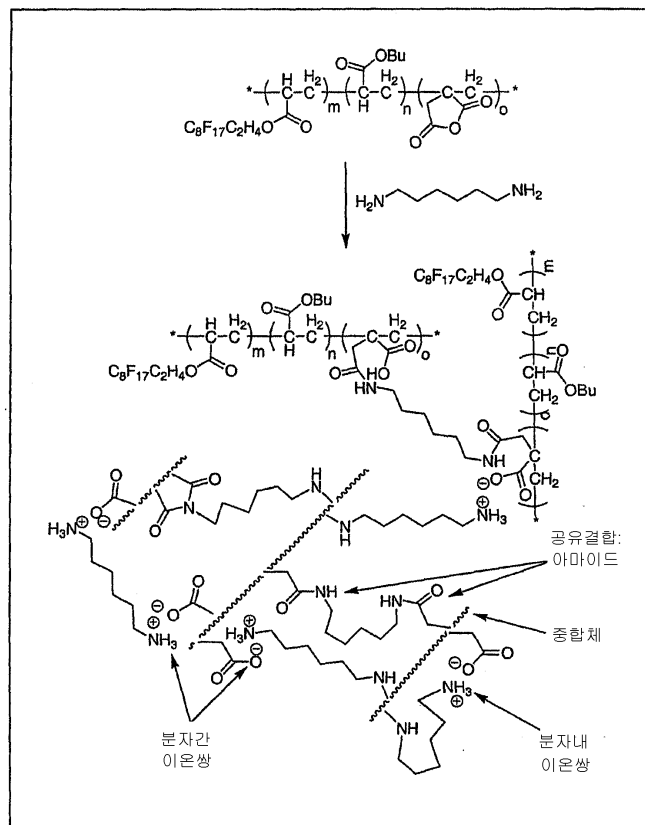
## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 코팅물에 사용하기 위한 조성물의 유용성을 나타내는 화학 반응식이다.

도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 조성물의 H-NMR 스펙트럼이다.

## 도면

도면1



도면2

