(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월02일
(11) 등록번호 10-2596197
(24) 등록일자 2023년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/00 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) *B01D 71/28* (2006.01)
B01D 71/40 (2006.01) *B01D 71/80* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 9/26* (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/00 (2021.05)
B01D 67/0011 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2019-7016820
(22) 출원일자(국제) 2017년11월13일
심사청구일자 2020년10월08일
(85) 번역문제출일자 2019년06월12일
(65) 공개번호 10-2019-0103153
(43) 공개일자 2019년09월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/061278
(87) 국제공개번호 WO 2018/093714
국제공개일자 2018년05월24일
(30) 우선권주장
62/423,294 2016년11월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20140217012 A1*
WO2016066661 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
테라포어 테크놀로지스, 인코포레이티드
미국, 캘리포니아 94080, 사우스 샌 프란시스코, 캐벗 로드 407
(72) 발명자
셰스지, 제이라즈 케이.
미국, 캘리포니아 12065, 샌 프란시스코, 캐벗 로드 407, 테라포어 테크놀로지스, 인코포레이티드 사내
도린, 레이첼 엠.
미국, 캘리포니아 12065, 샌 프란시스코, 캐벗 로드 407, 테라포어 테크놀로지스, 인코포레이티드 사내
로빈스, 스펜서
미국, 캘리포니아 12065, 샌 프란시스코, 캐벗 로드 407, 테라포어 테크놀로지스, 인코포레이티드 사내
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 김승오

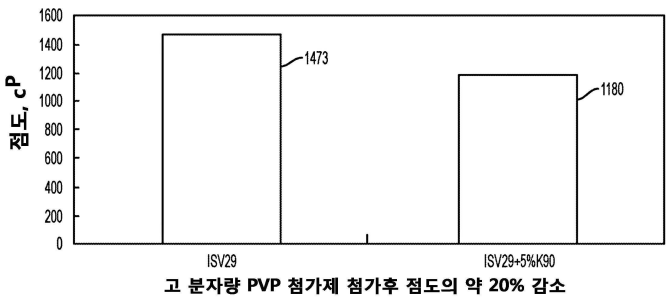
(54) 발명의 명칭 **고 분자량 친수성 첨가제를 포함하는 이소포러스 자기-조립 블록 공중합체 필름 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 주조 도핑 제형에 고 분자량 친수성 첨가제를 첨가함으로써 이소포러스 블록 공중합체(BCP) 필름의 압축 저항성을 실질적으로 개선하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 개시된 시스템 및 방법은 또한, 낮은 파울링 경향성, 개선된 투과도, 개선된 건조시 투과성 보유 및 상기 신규 BCP 필름의 하부 구조물과 포어 크기를 조정하

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



고 분자량 PVP 첨가제 첨가후 점도의 약 20% 감소

는 능력을 포함하는 필름 특성에 대한 몇가지 다른 다기능적인 향상을 개시한다. 이러한 다공성의 BCP 필름은 여과 및 분리 분야에 유용하고, 표준 제조 관행에 적합하다.

(52) CPC특허분류
B01D 71/26 (2022.08)
B01D 71/28 (2022.08)
B01D 71/80 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08J 9/26 (2013.01)
C08J 9/28 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 39/06 (2013.01)
C08L 53/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

블록 공중합체(block copolymer, BCP) 필름으로, 상기 블록 공중합체 필름은 포어들을 포함하고,

상기 필름은 하나 이상의 블록 공중합체 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머를 포함하고,

상기 포어들의 적어도 일부는 이소포러스(isoporous) 및 메조포러스(mesoporous)이고,

상기 고 분자량 친수성 폴리머의 분자량은 상기 하나 이상의 블록 공중합체 분자량의 50% 이상이며,

상기 고 분자량 친수성 폴리머는 상기 블록 공중합체에 대하여 0.1중량% 내지 15중량%의 범위로 존재하는, 블록 공중합체 (block copolymer, BCP) 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 블록 공중합체는 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는, BCP 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 블록 공중합체는 5 내지 25 중량%의 범위를 나타내는, BCP 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 필름은 대칭 또는 비대칭 중 하나인, BCP 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 필름은 시간에 따라 감소된 플럭스 감소를 나타내는, BCP 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 폴리(아크릴레이트)(poly(acrylate)), 폴리(메타크릴레이트)(poly(methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아미드)poly(acrylamide), 폴리(비닐피리딘)(poly(vinylpyridine)), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol)), 천연-유래 폴리머, 폴리(에테르)(poly(ether)), 폴리(말레산 무수물)(poly(maleic anhydride)), 폴리(스티렌 술포네이트)(poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(술폰)(poly(sulfone)), 폴리(에테르술폰)(poly(ethersulfone)), 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol)), 또는 이의 치환된 등가물을 포함하는, BCP 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 BCP 필름은 감소된 단백질 흡착을 나타내는, BCP 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 필름은 보습제 용액에 노출된 후 건조시에 증가된 플럭스 유지(flux retention)를 나타내는, BCP 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 폴리(비닐피롤리돈)이고, 상기 폴리(비닐피롤리돈)의 평균 분자량은 360,000 Da인, BCP 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 블록 공중합체(BCP)는 AB 또는 ABC 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)인,

BCP 필름.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 BCP 필름을 포함하는 분리 또는 여과 장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 필름은 주사기 필터, 캡슐, 카트리지, 편평한 시트, 나권형(spiral wound) 또는 중공 섬유를 포함하는 필터 장치로서 패키징되는, 분리 또는 여과 장치.

청구항 13

이소포러스 메조포러스 블록 공중합체(BCP) 필름을 형성하기 위한 방법으로, 포어들의 적어도 일부는 이소포러스 및 메조포러스이고, 다음의 단계를 포함하고:

(a) 하나 이상의 블록 공중합체를 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머와 혼합하여 폴리머 용액을 제형화하는 단계;

(b) 상기 폴리머 용액을 필름으로 형성시키는 단계;

(c) 상기 용매의 일부를 증발시키는 단계;

(d) 상기 필름을 응고조(coagulation bath)에 침지시키는 단계; 및

(e) 상기 BCP 필름을 물로 세정(rinsing)하는 단계;

상기 고 분자량 친수성 폴리머의 분자량은 상기 하나 이상의 블록 공중합체 분자량의 50% 이상이며,

상기 고 분자량 친수성 폴리머는 상기 블록 공중합체(BCP) 필름에 대하여 0.1중량% 내지 15중량%의 범위로 존재하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 하나 이상의 블록 공중합체는 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 하나 이상의 블록 공중합체는 폴리(부타디엔)(Poly(butadiene)), 폴리(이소부틸렌)(Poly(isobutylene)), 폴리(이소프렌(Poly(isoprene)), 폴리(에틸렌)(Poly(ethylene)), 폴리(스티렌)(Poly(styrene)), 폴리(메틸 아크릴레이트)(Poly(methyl acrylate)), 폴리(부틸 메타크릴레이트)(Poly(butyl methacrylate)), 폴리(에테르술폰)(Poly(ethersulfone)), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl methacrylate)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(Poly(n-butyl acrylate)), 폴리(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트)(Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트)(Poly(glycidyl methacrylate)), 폴리(아크릴산)(Poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아마이드)(Poly(acrylamide)), 폴리(술폰)(Poly(sulfone)), 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Poly(vinylidene fluoride)), 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)(Poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(2-비닐피리딘)(Poly(2-vinylpyridine)), 폴리(3-비닐피리딘)(Poly(3-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(Poly(4-vinylpyridine)), 폴리(에틸렌 글리콜)(Poly(ethylene glycol)), 폴리(프로필렌 글리콜)(Poly(propylene glycol)), 폴리(비닐 클로라이드)(Poly(vinyl chloride)), 폴리(테트라플루오로에틸렌)(Poly(tetrafluoroethylene)), 폴리(에틸렌 옥사이드)(Poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌 옥사이드)(Poly(propylene oxide)), 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)(Poly(N-isopropylacrylamide)), 폴리(디메틸아미노에틸 메타크릴레이트)(Poly(dimethylaminoethyl methacrylate)), 폴리 아믹산(Poly(amic acid)), 폴리(디메틸실록산)(Poly(dimethylsiloxane)), 폴리(락틱산)(Poly(lactic acid)), 폴리(이소시아네이트)(Poly(isocyanate)), 폴리(에틸 시아노아크릴레이트)(Poly(ethyl cyanoacrylate)), 폴리(아크릴로니트릴)(Poly(acrylonitrile)), 폴리(하이드록시 스티렌)(Poly(hydroxy styrene)), 폴리(메틸스티렌)(Poly(methylstyrene)), 폴리(에틸렌이민)(Poly(ethyleneimine)), 폴리(스티렌 술포네이트)(Poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(Poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(펜타플루오로스티렌)(Poly(pentafluorostyrene)), 폴리(2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트)(Poly(2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate)), 또는 이의 치환된 등가물

을 포함하는 하나 이상의 블록을 갖는, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 용매는,

(a) 아세트알데히드(Acetaldehyde),

(b) 아세트산(Acetic acid),

(c) 아세톤(Acetone),

(d) 아세토니트릴(Acetonitrile),

(e) 벤젠(Benzene),

(f) 클로로폼(Chloroform),

(g) 사이클로헥산(Cyclohexane),

(h) 디클로로메탄(Dichloromethane),

(i) 디메톡시에탄(Dimethoxyethane),

(j) 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide),

(k) 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide),

(l) 디메틸포름아미드(Dimethylformamide),

(m) 1,4-다이옥세인(1,4-Dioxane),

(n) 에탄올(Ethanol),

(o) 에틸 아세테이트(Ethyl acetate),

(p) 포름산(Formic acid),

(q) 헥산(Hexane),

(r) 메탄올(Methanol),

(s) N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone),

(t) 프로판올(Propanol),

(u) 피리딘(Pyridine),

(v) 설포레인(Sulfolane),

(w) 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 또는

(x) 톨루엔(Toluene)

중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 필름은 기판 상에 형성되는, 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 폴리(아크릴레이트)(poly(acrylate)), 폴리(메타크릴레이트)(poly(methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아마이드)(poly(acrylamide)), 폴리(비닐피리딘)(poly(vinylpyridine)), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol)), 천연-유래 폴리머, 폴리(에테르)(poly(ether)), 폴리(말레산 무수물)(poly(maleic anhydride)), 폴리(스티렌 술포네이트)(poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(술폰)(poly(sulfone)), 폴리(에테르술폰)(poly(ethersulfone)),

폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol)), 또는 이의 치환된 등가물을 포함하는, 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 5중량% 내지 25중량%의 범위를 나타내는, 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이소포러스 블록 공중합체("BCP") 필름 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 멤브레인 파울링(membrane fouling)과 멤브레인 압축(membrane compaction)은 멤브레인 여과 공정에서의 플럭스 저하의 두가지 주된 원인이다. 멤브레인 파울링은 멤브레인 성능의 장애요인으로 일반적으로 알려져 있다. 이는 용액이나 입자상 물질이 사용 중에 멤브레인에 침착될 때 발생한다. 멤브레인 파울링은 멤브레인 성능 저하를 초래한다. 멤브레인 파울링 메커니즘은 잘 알려져 있으며, 파울링에 의한 플럭스 저하는 파울링 저항성 멤브레인, 공정 개선 및 클린-인-플레이스(clean-in-place) 기술을 설계함으로써 많은 여과 어플리케이션에서 완전히 회복될 수 있다.

[0003] 많은 어플리케이션에서 가역적인 멤브레인 파울링과 달리, 멤브레인 압축은 멤브레인의 다공성 하부구조(substructure)에서 가역적이지 않은(non-reversible) 플럭스 저하 및 비가역적(irreversible) 변화를 초래한다. 멤브레인 압축은 따라서 여과 선택성에 영향을 미친다. 멤브레인 압축은 사용중 멤브레인을 가로지르는 압력차(pressure differential)에 의해 야기되는 멤브레인의 변형이다. 멤브레인이 높은 압력차에 노출될 때, 물 및 용해된 성분들의 플럭스는 시간이 지남에 따라 멤브레인을 통해 감소한다. 플럭스를 유지하기 위하여는 높은 압력차가 가해져 다공성 영역에서 보다 높은 응력을 야기해야 하며, 이는 재료들의 밀도를 증가시키는 폴리머의 재구성을 초래할 수 있다. 추가적으로, 물리적 압축은 멤브레인의 전체 다공성을 감소시키므로 멤브레인 파울링을 악화시킬 수 있다. 멤브레인 압축은 극복하기 어려운 문제인데, 이는 동일한 처리량을 유지하기 위해 적용된 공급 압력을 시간이 지남에 따라 증가시켜야 하기 때문이다. 이 모든 것이 에너지 수요 증가와 멤브레인의 유효 수명 단축으로 인해 비즈니스에 대한 운영 비용 대 자본 지출("CAPEX / OPEX")을 증가시키고 이익을 감소시킨다.

[0004] 기존의 멤브레인 기술은 삼중합체 폴리머, 예를 들어 폴리(이소프렌-b-스테렌-b-4-비닐-피리딘)(poly(isoprene-b-styrene-b-4-vinyl-pyridine, "ISV")와 같은 것을 기반으로 한 블록 공중합체(block copolymer, BCP) 멤브레인을 사용한다. 이러한 BCP 멤브레인은 WO 2012/151482 A3에 개시되어 있으며, 제어된 용매 증발 및 안정된 침지 침전 공정의 조합을 통한 멤브레인의 제조를 기술하고 있다. 그러나 종래 폴리머로 제조된 멤브레인과 유사하게, 순수한(neat) ISV 폴리머로 제조된 BCP 멤브레인은 물리적인 압축을 받기 쉽다.

[0005] 미국 특허 출원 2010/0224555 A1("*Hoek et al.*")은 압축에 저항하도록 설계된 다른 멤브레인을 개시한다. 이 출원은 멤브레인 압축이 폴리머 매트릭스에 나노 입자를 포함시킴으로써 개선될 수 있음을 교시한다. 상기 문헌은 이들 나노 입자의 포함이 멤브레인 재료의 강성 및 인성을 개선시키고, 따라서 이의 다공성 구조를 보존하고 물리적 압축에 저항하는 능력을 향상시킨다고 개시한다. 그러나 멤브레인의 블록 공중합체 매트릭스에 나노입자를

포함시키는 것은 마이크로상(microphase) 분리된 도메인의 정렬된 자기 조립을 방해하는 경향이 있다. 또한, BCP 멤브레인을 제조하기 위해 주조 도핑 제형에 임의의 외래 첨가제 (예를 들어, 나노 입자, 포어 형성제)를 첨가하는 것은 복잡하고 종래의 폴리머로부터 제조된 멤브레인과 같이 간단하지는 않다. ISV 폴리머의 독특한 장점 중 하나는 이들의 자기 조립하고 주조 용액에 균일한 크기의 미셀을 형성할 수 있는 능력으로, 다시 말하면, 멤브레인의 표면에 고도로 정렬된 이소포러스 구조를 제공하는 것이다. 상기 고도로 정렬된 균일한 크기의 포어(pore)는 매우 날카로운 분자량 컷-오프를 제공하고 상이한 크기의 분자들을 분리하는 우수한 선택성을 제공한다. 상기 관점에서, 멤브레인의 자기-조립 구조를 보존하는 것이 가장 중요하다. *Hoek et al.*의 개시는 따라서 당업계에 존재하는 멤브레인 압축 문제를 해결하지 않는다.

[0006] 당업계의 이들 및 이외 다른 결점을 해결하기 위하여, 본 발명은 분자 분리에서 높은 수준의 선택성을 유지하면서 압축에 저항성인 BCP 멤브레인에 대한 것이다. 상기 멤브레인의 제조방법이 또한 개시된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

발명의 효과

도면의 간단한 설명

[0007] 본 발명 및 이의 많은 부수적인 이점에 대한 보다 완전한 이해는, 첨부된 도면과 연관되어 고려될 때 이하의 상세한 설명을 참조함으로써 더 잘 이해되어 쉽게 얻어질 것이다:

도 1은 오직 ISV29로만 형성된 BCP 필름 대 ISV29 및 5% PVP-K90으로 형성된 BCP 필름의 점도의 비교를 도시한다;

도 2A 및 도 2B는 고 분자량 첨가제인 폴리에틸렌 글리콜(PEG-150K)이 포함 및 포함되지 않은 BCP 멤브레인의 현미경 스캔을 도시한다;

도 3은 상이한 용매 시스템에서 고 분자량 첨가제를 포함 및 포함하지 않은 ISV BCP 필름의 상부 표면을 도시한다;

도 4는 본 발명에 따라 개시되는 ISV 필름의 플럭스 감소를 순수한(neat) ISV 폴리머 필름과 비교하여 도시한다;

도 5는 본 발명을 구현하는 BCP 필름에 대한 플럭스 감소 백분율 표를 도시한다;

도 6은 폴리(비닐피롤리돈)(PVP-K90) 또는 저분자량 폴리에틸렌 글리콜(PEG400)을 포함하는 4개의 ISV22 BCP 필름에 대한 70분의 시간 간격에서의 플럭스 그래프를 도시한다;

도 7A는 순수한 폴리머 필름의 단백질 흡착을 PVP-K90을 포함하는 ISV29 BCP 필름의 흡착과 비교하여 도시한다;

도 7B는 7 nm 내지 20 nm의 PVP-K90를 포함하는 BCP 필름의 필름 선택성 그래프를 도시한다; 화살표는 데이터 포인트가 어느 축에 해당하는지를 나타낸 것이다.

도 7C는 본 발명의 BCP 필름에서의 플럭스 성능 재현가능성을 도시한 그래프이다; 및

도 7D는 PVP-K90를 포함하는 BCP 필름에서의 투과성에 대한 용매 시스템의 효과를 도시한다.

도 8은 PVP-K90 고 분자량 첨가제를 포함하거나(흰색 원) 또는 포함하지 않는(+기호) 두 ISV43 BCP 필름에 대한 270분(4.5시간) 시간 간격에 걸쳐 유지된 플럭스(J/Jo) 그래프이다.

도 9는 PVP-K90 고 분자량 첨가제를 포함하지 않거나(왼쪽) 포함하는(오른쪽) BCP ISV43로부터 각 주조된 6개의

필름의 평균 순수 물 투과성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 도면에 도시된 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함에 있어서, 명료함을 위해 특정 용어가 사용된다. 그러나, 본 발명은 상기 선택된 특정 용어에 한정되도록 의도되지 않으며, 각각의 특정 용어는 유사한 목적을 달성하기 위해 유사한 방식으로 작동하는 모든 기술적 등가물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 몇몇 바람직한 실시예가 설명의 목적으로 기재되었지만, 본 발명은 도면에 구체적으로 도시되지 않은 다른 형태로 구현될 수 있음이 이해되어야 한다. 일부 구체예에서, 필름은 멤브레인이며, 이는 필름의 부분집합(subset)이다. 본 발명과 관련하여, "고 분자량(high molecular weight)"은 본 발명의 재료를 포함하는 다수 블록 공중합체의 분자량의 50 % 이상인 것으로 정의된다. 상기 필름은 약 1 nm 내지 200 nm로 정의된 메조포어(mesopore)를 포함한다. 본 발명에서, 이소포러스(isoporous)는 실질적으로 좁은 포어 직경 분포를 갖는 것을 의미한다. 상기 필름은 대칭적(symmetric)이거나, 비대칭적(asymmetric)이다.

[0009] 종래 폴리머로 제조된 필름에서는, 상이한 분자량의 폴리(비닐피롤리돈)(PVP)을 필름 주조 용액에 첨가하여 물의 플럭스, 친수성을 개선하고 포어 크기를 조정하고 상기 주조 용액의 점도를 조정한다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, 본 발명자는 필름의 제형(formulation)에 고 분자량 PVP를 첨가하면 이의 압축 저항성이 향상된다는 것을 발견했다. 주조용액에 (BCP에 상대적으로) 소량(0.1~15wt%)의 고 분자량(360,000Da) 폴리(비닐피롤리돈)(PVP-K90)을 첨가하면 순수(neat) ISV 폴리머로부터 제조된 필름에 비해 BCP 필름 압축 저항성이 크게 향상된다. 본 발명자는 이러한 유익한 효과가 PVP가 분리층에서 표면상에 머무를 뿐 만 아니라 하부 구조에 머무르고 필름의 강성 및 그에 따른 이의 압축 저항성을 향상시키는 보강제로서 작용하기 때문일 수 있다고 가정했다. 또다른 가능성은 PVP의 존재가 침지 침전 공정 동안 혼합 지연을 야기하여 매크로보이드(macrovoid)의 형성을 억제하고 치밀한(dense) 분리층을 갖는 스펀지 하부구조를 형성시키는 것이다. 더욱이, PVP의 첨가는 직포/부직포상에 지지된 아래에 열린 매크로 보이드(open macro void) 구조를 갖는 필름의 고도로 정렬된 자기-조립 선택성 분리층을 유지시킨다. 이 결과는 당업계의 통상적인 지식에 상반되는 놀라운 결과로, 이론에 따르면 자기-조립이 방해될 가능성은 첨가제의 분자량이 전구체 폴리머의 분자량보다 실질적으로 높으면 더 높다. 또 다른 놀라운 결과는 고 분자량 PVP의 첨가가 주조 용액의 점도를 바람직하게 감소시키는 경향이 있다는 것으로, 이는 기존 문헌에 기술된 것과 반대되는 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, ISV 폴리머의 동일한 wt%에서 용액의 점도는 5% PVP-K90의 첨가로 거의 20%의 점도 감소를 보여준다. 구체적으로, 상온 및 유사한 전단 조건에서 측정한 결과는 첨가제가 첨가되지 않은 ISV 용액이 1473 cP로 측정된 반면, 상기 용액에 5% PVP-K90을 첨가한 것은 점도가 1180 cP로 감소함을 보여준다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, 순수한 ISV 폴리머(즉, PVP없는 ISV 폴리머)로부터 주조된 필름의 플럭스 감소(시간의 함수로서의 손실%)는 60-70% 범위내인 반면, 고 분자량 첨가제를 포함하는 주조 용액으로부터 제조된 필름의 플럭스 감소는 용매 시스템의 유형에 따라 5-30%이다. PVP가 포함된 필름의 단백질 흡착은 순수한 ISV 폴리머로부터 제조된 필름과 비교하여 ~ 35% 적다. 이는 폴리머 매트릭스에 포획되어 필름에 친수성을 부여하는 고 분자량 첨가제로 인한 것일 수 있다. 이 필름은 크기가 ~ 3배 차이나는 단백질에 탁월한 선택성을 가지고 있다. 예를 들어, 티로글로불린(20nm)의 경우 96%인 것과 비교하여, 소혈청 알부민(7nm)의 56%만이 개시된 상기 신규한 필름에 의해 거부되었다. 추가적으로, BCP 필름의 포어 크기는 용매 시스템을 변경함으로써 조정될 수 있다. 예를 들어, 다이옥세인/테트라하이드로퓨란 용매 시스템에 5% PVP-K90을 포함하는 ISV 폴리머 필름은 투과도가 47% 증가한 것으로 나타난 반면, 다이옥세인/아세톤 용매 시스템에서 유사한 주조 조건하의 동일한 필름은 투과도가 60% 감소한 것으로 나타났다. 도 7D를 참조하여 이하 보다 상세히 설명한다. 이소포러스 블록 공중합체(BCP) 필름을 형성하는 방법은 다음의 단계들을 포함한다: 하나 이상의 블록 공중합체를 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머와 혼합하여 폴리머 용액을 제형화하는 단계; 상기 폴리머 용액을 필름으로 형성시키는 단계; 상기 용매의 일부를 증발시키는 단계; 상기 필름을 응고조(coagulation bath)에 침지시키는 단계; 및 선택적으로, 상기 BCP 필름을 물로 세정(rinsing)하는 단계. 상기 폴리머 용액을 위한 용매, BCP 필름 주조 용액 용매는 아세트알데히드, 아세트산, 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 클로로포름, 사이클로헥산, 디클로로메탄, 디메톡시에탄, 디메틸 설폭사이드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 1,4-다이옥세인, 에탄올, 에틸 아세테이트, 포름산, 헥산, 메탄올, N-메틸-2-피롤리돈, 프로판올, 피리딘, 설포레인, 테트라하이드로퓨란 또는 톨루엔 중 하나 이상을 포함한다.

[0010] 전술된 방법의 일 실시예는 다음과 같이 수행될 수 있다. 상기 공정의 첫번째 단계는 복합체 구조를 만드는 것이다. 이 공정은 직포/부직포 미세다공성(microporous) 기질, 예를 들어 폴리에스터 상에 (1) 블록 공중합체, 예를 들어 폴리(이소프렌-b-스티렌-b-4-비닐-피리딘) (ISV) (몰 질량 50-500 kg/mol); (2) 용매, 예를 들어 1,4-다이옥세인 및, 선택적으로 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 아세톤을 포함하는 폴리머 용액을 제형화하여,

고 다공성 직물을 상기 액체 용액에 매립시키는 것을 포함한다. 당업계의 통상의 기술자라면 다른 공지된 블록 공중합체가 본 명세서에 개시된 ISV 중합체로 대체될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다. 본 명세서에 기재된 상기 ISV들은 다음과 같은 분자량을 갖는다: ISV22: 94,000 Da; ISV28: 124,000 Da; ISV29: 91,000 Da; ISV43: 53,000 Da.

[0011] 이 단계 후에 압출된 BCP 필름 내의 용매가 증발되도록 한다(60-160 초 동안). 이어서, 상기 BCP 필름을 응고조 내로, 바람직하게는 5℃ 내지 45℃의 온도에서 침지시킨다. 상기 용액은 잘 알려진 침지 침전 공정을 통해 응고되어 고체 분리 층을 형성한다. 결과물인 다공성 복합체는 다공성 하부 구조 위에 존재하는 ~5-50 nm 범위의 포어 크기를 갖는 얇고, 자기-조립된 이소포러스 상층을 나타낸다. 상기 형성된 다공성 복합체는 한외 여과 크기(대략 5 내지 25nm)의 포어를 갖는다.

[0012] 도 1은 ISV29만으로 형성된 BCP 필름 대ISV29및 5% PVP-K90으로 형성된 BCP 필름의 점도의 비교를 나타낸다. 점도는 센티 포이즈(cP)로 계산되었고, 유사한 전단 조건하 실온에서 측정되었다. 도 1에 도시된 바와 같이, 일반적인 ISV29 필름은 1473 cP의 점도를 나타내는 반면, 5% PVP-K90가 포함된 ISV29 필름은 1180 cP의 점도를 나타내었는데, 이는 약 20% 더 적은 것이다. 이러한 PVP-K90의 첨가시 점도의 감소는 본 발명의 필름의 향상된 압축 저항성에 영향을 미치는, 놀랍고 유리한 결과이다.

[0013] 도 2A 및 2B는 BCP 필름의 주조에서 고 분자량 첨가제의 사용에 대한 예비 연구를 나타낸다. 이후의 도면들 및 관련 개시에 개시된 바와 같은 PVP-K90의 사용에 추가하여, 30 % PEG-150K(평균 분자량 150,000 Da의 폴리에틸렌 글리콜)를 순수한 ISV29 BCP 필름에 사용하기 위해 시험하였다. 도 2A에 나타난 바와 같이, PEG-150K의 사용은 용해도같은 문제로 인해 상기 필름에 결함이 생기는 반면, 필름의 자기-조립은 첨가제의 도입에 영향을 받지 않음을 입증하는데 성공했다. 보다 구체적으로는, 도 2B에 나타난 바와 같이, 30% PEG-150K ISV29 BCP 필름의 현미경 분석은 형성된 필름의 하부 구조에 매크로 보이드의 존재를 보여주었으며, 이는 첨가제 없는 ISV29 BCP 필름에 없는 유리한 특징이다.

[0014] 도 3은 상이한 용매 시스템에서 고 분자량 첨가제가 있거나 없는 ISV BCP 필름의 상부 표면의 현미경 스캔을 보여준다. 상기 이미지는 DOX/THF 및 DOX/Ace 용매 용액에서 ISV BCP 필름의 자기-조립이 5% PVP K90을 첨가한 후 방해받지 않는 놀라운 결과를 보여준다. 상기 필름의 자기-조립이 방해받지 않기 때문에, 상기 필름은 주조 용액에서 균일한 크기의 미셀들을 형성하고, 차례로 상기 필름의 표면상에 고도로 정렬된 이소포러스 구조를 제공한다. 상기 고도로 정렬된 균일한 크기의 포어들은 매우 날카로운 분자량 컷-오프를 제공하고, 상이한 크기의 분자들을 분리하는 우수한 선택성을 제공한다.

[0015] 도 4는 본 발명에 의해 개시된 필름의 성능을 일반적인 BCP 필름과 비교하여 보여준다. 특히, 도 4는 당업계에 이미 알려진 "순수한(neat)" ISV 폴리머 필름의 성능을 폴리(비닐피롤리돈) ("PVP") 및 폴리(에틸렌 글리콜)("PEG")을 포함하는 신규 ISV 폴리머 필름과 비교한다. 그래프에서, 4가지 필름의 플럭스 감소가 비교되었다. 플럭스 감소는 필름의 성능을 측정하는데 사용되는데, 이는 양호한 성능의 필름이 시간 경과에 따른 플럭스의 감소가 더 적을 것이기 때문이다. 도 4에서, 플럭스(순수한 물 투과)는 [(Liter/m^2/h)/bar g], 일반적으로 LMH/bar로 나타내는 것으로 측정되었다.

[0016] 상기 시험된 필름의 플럭스 측정값은 그래프의 y-축에 나타내었다. x-축은 분 단위의 시간 측정값이다. 도 4는 따라서 상기 필름의 플럭스가 시간에 따라 어떻게 변하는지를 보여준다. 시험된 첫번째 필름은 당업계에 이미 알려진 폴리(이소프렌-b-스티렌-b-4-비닐-피리딘) 필름인 ISV28 (“순수한(neat) ISV 폴리머 필름)으로, 이는 어느 PVP도 포함하지 않는다. 시험된 두번째 필름은 평균 분자량 360,000Da의 폴리(비닐피롤리돈)인 1.3% PVP360K-1를 포함하는 ISV28 필름이었다. 시험된 세번째 필름은 평균 분자량 360,000Da의 폴리(비닐피롤리돈)인 1.3% PVP360K-2를 포함하는 ISV28 필름이었다. 시험된 네번째 필름은 평균 분자량 58,000Da의 폴리에틸렌 글리콜인 1% PEG58K를 포함하는 ISV29 필름이었다. 그 다음 플럭스가 250분에 걸쳐 측정되었다.

[0017] 일반적인 ISV 필름인 ISV28 BCP 필름은 초기에는 대략 650 LMH/bar의 플럭스를 나타냈다. 그러나 250분의 시간에 걸쳐, 상기 ISV28 필름은 300 LMH/bar 아래로 플럭스 감소를 나타냈다. 이러한 플럭스 감소는 주로 용액이 통과함에 따른 필름 압축에서 기인하므로, 신규 제조된 필름의 성능을 비교할 수 있는 기준선이 확립되었다. 시험된 두번째 및 세번째 필름은 고 분자량 PVP가 포함된 ISV BCP 필름을 나타낸다. 상기 ISV28 BCP 필름과는 달리, 1.3% PVP360K-1을 포함하는 ISV28 필름은 약 300 LMH/bar의 플럭스를 유지하는 반면, 1.3% PVP360K-2를 갖는 ISV28 필름은 250분의 시간에 걸쳐 약 200 LMH/bar의 플럭스를 유지하였다. 시험된 네번째 필름인 1% PEG58K를 포함하는 ISV29 필름은 상기 ISV28 필름에 대하여 시간 경과에 따라 감소된 플럭스 감소를 나타내었으며, 약 480 LMH/bar의 초기 플럭스에서 250분 후 약 300 LMH/bar로 감소했다. 도 4는 두 가지 포인트를 입증한다.

첫째, 고 분자량 PVP의 포함은 압축으로 인한 플럭스 감소에 대하여 ISV 필름을 보호하는 놀라운 향상을 가져온다. 둘째, 도 4는 이러한 놀라운 효과가 대안적인 고 분자량 첨가제인 PEG와 비교하여 고 분자량 PVP에서 특히 두드러진다는 것을 보여준다.

[0018] 도 5는 본 발명을 구현하는 다양한 제조된 필름의 플럭스 감소율을 계산하는 추가 데이터를 보여준다. 시험된 모든 필름들에서 ISV BCP가 상기 필름을 형성하는데 사용되었다. 그 다음, 다양한 실시예들은 360,000 Da의 평균 분자량을 갖는 고 분자량 PVP인 PVP-K90을 0.5중량% 내지 5 중량%로 포함한다. 다양한 용매 시스템이 실시예들에서 사용되었으며, 도 3에 개시된 바와 같이, 다이옥세인과 아세톤(DOX/Ace)의 70:30 혼합물 및 다이옥세인과 테트라하이드로퓨란(DOX/THF)의 70:30 혼합물을 포함한다.

[0019] 도 6에는 도 5에 개시된 실시예들 중 일부 및 저 분자량 PEG400 첨가제가 포함된 ISV BCP에 대한 플럭스 감소 패턴 그래프가 도시되었다. 그 다음, 상기 필름의 압축 저항을 나타내는 플럭스 감소율이 다음과 같이 계산되었다: (1 - 마지막 4개의 데이터 포인트의 평균 / 처음 4개의 데이터 포인트의 평균) * 100. 도 6은 고 분자량 PVP K90 또는 저 분자량 PEG400의 포함을 제외하고는 동일한 4 개의 ISV22 BCP 필름 (필름 ID: L160520 및 L160422)에 대한 70 분의 시간 간격에 걸친 플럭스 감소를 보여준다. PVP-K90을 포함하는 필름은 작은 분자량 PEG400을 갖는 필름보다 플럭스 감소가 현저히 적은 것으로 나타났다.

[0020] 도 6에서, PVP-K90을 포함하는 상기 필름은 PEG400을 포함하는 필름보다 뚜렷하게 우수한 압축 저항성을 나타낸다. PEG400 및 PEG400을 포함하는 필름은 각각 약 750 LMH/bar 및 690 LMH/bar의 초기 플럭스로 시작한다. 70 분 후, 이들의 플럭스는 각각 약 450 LMH/bar 및 350 LMH/bar로, 또는 40% 및 49%로 현저하게 감소한다. 이러한 플럭스의 감소는 제한된 압축 저항성을 나타낸다. 따라서, PEG를 포함하는 ISV BCP 필름의 필름 플럭스 감소는 당업계에 이미 알려진 ISV BCP 필름의 필름 플럭스 감소와 매우 유사하다. 대조적으로, PVP-K90을 포함하는 ISV BCP 필름은 측정된 시간 간격에 걸쳐 강한 압축 저항성을 증명한다. 1A-PVP-K90을 포함하는 필름은 70 분의 시간 간격에 걸쳐 약 500 LMH/bar의 플럭스를 유지하는 반면, 3B-PVP-K90을 포함하는 필름은 상기 시간 간격 동안 약 480 LMH/bar의 플럭스를 유지했으며, 이는 PVP-K90의 포함이 ISV BCP 필름의 압축 저항성에 현저하게 긍정적인 효과가 있음을 입증한다. 이와 더불어, 도 5 및 도 6은 상기 ISV BCP 필름에 PVP-K90포함한 것의 놀라운 압축 저항성이 PVP-K90 이 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함될 때 특히 뛰어남을 보여준다.

[0021] 상기 개시된 신규 필름의 유리한 특성은 압축 저항성에 제한되지 않는다. 도 7A 내지 도 7D에 나타난 바와 같이, 상기 개시된 신규 필름은 더 적은 정도의 파울링을 나타내며, 제조시 높은 수준의 재현가능성을 나타내므로, 이런 상기 필름의 투과성은 사용된 용매 시스템에 기초한 상기 필름의 포어 크기를 조정하도록 조절될 수 있다. 도 7A는 본 발명의 신규한 필름에서 필름 파울링이 더 적게 발생한 것을 나타낸다. 순수한 폴리머 필름, ISV29의 단백질 흡착은 본 발명의 실시예인 PVP-K90를 더 포함하는 ISV29 BCP 필름 (필름 ID L160729JS-2B)와 비교된다. 상기 ISV29 필름에서 IgG 항체는 시간 간격에 걸쳐 261 μg/cm^2의 양으로 수집된 반면, PVP-K90이 포함된 상기 필름에서는 동일한 시간 간격에 걸쳐 단지 171 μg/cm^2의 양으로 수집되어, 약 35% 적은 흡착 (및 필름 파울링)을 나타낸다.

[0022] 도 7B는 본 발명의 신규 필름에서 입자상 물질의 투과에 대한 높은 수준의 선택성을 나타낸다. 동일한 제조된 필름인 1.3% PVP-K90을 포함하는 ISV28 BCP 필름이 BSA (~7nm) 및 티로글로빈(~20nm)에 대한 투과성(LMH/bar)에 대해 시험되었다. 이 투과성을 이용하여 BSA와 티로글로빈의 거부율이 계산되었다. 상기 필름은 BSA로 먼저 시험되고, 0.1N NaOH로 세척된 다음, 탈 이온수에 48시간 이상 담근 후, 티로글로빈으로 시험되었다. 도 7B에 나타난 바와 같이, 상기 필름은 BSA에 대해 157 LMH/bar의 투과율 및 56%의 거부율을 나타냈다. 그러나, 보다 큰 입자 직경에서는 상기 필름은 티로글로빈에 대해 단지 95 LMH/bar의 투과율 및 96%의 거부율을 나타냈다.

[0023] 도 7C는 개시된 방법 및 신규 BCP 필름의 재현가능성에 대한 요약을 제공한다. 첨가제로서의 PVP-K90은 ISV 폴리머로부터 주조된 필름의 재현가능성을 크게 향상시키며, 첨가제가 없는 ISV 필름은 5 개의 분리된 필름의 평균 순수 물 투과도가 218 ± 195 LMH/bar이고, 5% PVP-K90을 포함하는 ISV 필름은 8개 필름의 평균 순수 물 투과도가 451 ± 24 LMH/bar로 나타났다. 따라서, 도 7C는 본 발명의 BCP 필름이 고 분자량 첨가제를 포함하지 않는 것보다 재현가능성이 우수함을 입증한다.

[0024] 도 7D는 PVP-K90을 포함하는 신규 필름이 여과 중에 사용된 용매 시스템의 변화에 의해 어떻게 영향을 받는지를 보여준다. 순수한 ISV28 BCP 필름이 5% PVP-K90을 포함하는 ISV28 BCP 필름과 비교되었다. 상기 필름의 투과성은 DOX/THF (70/30) 및 DOX/Ace (70/30) 용매 환경에서 시험되었다. 상기 ISV28 BCP 필름은 투과도가 445 LMH/bar에서 537.5 LMH/bar로 증가하는 작은 변화를 보인 반면, 5% PVP-K90을 포함하는 ISV28 BCP 필름은 투과

도가 658 LMH/bar에서 217 LMH/bar로 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. 투과도는 포어 크기에 비례하기 때문에, 도 7B에 개시된 것과 같은 공지된 데이터와 결합된 이들 투과도 측정값이 사용된 용매 시스템에 기초한 PVP-K90을 포함하는 필름의 포어 크기를 조정하는데 사용될 수 있다.

[0025] 도 8에서 BCP에 대하여 5(질량)% PVP-K90을 포함하는 필름은 PVP-K90을 포함하지 않는 것보다 명백하게 큰 압축 저항성을 나타낸다. 상기 PVP-K90을 포함하지 않는 ISV43 필름은 약 202 LMH/bar의 초기 플럭스를 갖는다. 270분 후, 이의 플럭스는 약 135 LMH/bar로 현저히 감소하여 33% 감소값을 갖는다. 이러한 플럭스 감소는 상당한 압축을 나타내는 것이다. 대조적으로, 상기 PVP-K90을 포함하는 ISV43 BCP 필름은 측정된 시간 간격에 걸쳐 강한 압축 저항성을 나타낸다. 상기 PVP-K90을 포함하는 필름은 270분 시간 간격에 걸쳐 약 267 LMH/bar의 플럭스를 유지하여, 단 6%만이 감소했다. 상기 PVP-K90의 포함은 ISV BCP 필름의 압축 저항성에 현저하게 긍정적인 영향을 미친다.

[0026] 도 9는 ISV43 BCP 필름에 PVP-K90의 포함을 통한 필름의 플럭스 증가를 보여주는 그래프이다. 고 분자량 첨가제가 없는 6개의 ISV43 필름의 평균 플럭스는 203 ± 16 LMH/bar였다. BCP에 대하여 5(질량)% PVP-K90을 포함하는 6개의 ISV43 필름의 평균 플럭스는 355 ± 59 LMH/bar로, 이는 PVP-K90이 없는 필름과 비교하여 82% 증가한 것이다.

[0027] 건조시 포어 붕괴(및 따라서 플럭스의 손실)를 방지하기 위해 필름/멤브레인을 글리세롤 용액에 노출시키는 것은 당업계에 잘 알려져 있다. PVP-K90이 포함된 ISV43 필름은 1:1(질량) 글리세롤:물에 노출된 후 건조시 PVP-K90이 없는 ISV43 필름과 비교하여 더 많은 플럭스를 유지한다. PVP-K90이 없는 2개의 건조되지 않은 ISV43 필름의 평균 플럭스는 199 LMH/bar의 평균 플럭스를 가지며; 1:1 글리세롤:물에 노출 후 건조된 PVP-K90를 포함하지 않는 4개의 ISV43 필름의 평균 플럭스는 168 LMH/bar, 플럭스 유지율은 85%였다. PVP-K90을 포함하는 2개의 건조되지 않은 ISV43 필름의 평균 플럭스는 279 LMH/bar의 평균 플럭스를 가졌으며; 1:1 글리세롤:물에 노출 후 건조된 PVP-K90을 포함하는 4개의 ISV43 필름의 평균 플럭스는 268 LMH/bar, 플럭스 유지율은 96 %였다. 상기 결과는 친수성 고 분자량 폴리머의 포함이 글리세롤 용액에 노출된 후 건조시 플럭스 유지를 증가시킨다는 것을 보여준다. 상기 효과는 첨가제의 친수성이 글리세롤의 유지를 도울 수 있기 때문일 수 있다. 이러한 영향은, 플럭스 증가 및 압축 저항성과 함께, 이소포러스 BCP 필름에 고 분자량 친수성 폴리머 첨가제를 포함함에 따른 예기치 않은 이점을 나타낸다.

[0028] 일부 실시예에서, 상기 필름은 분리 또는 여과 용도(application)에 사용된다.

[0029] 일부 실시예에서, 상기 필름은 주사기 필터, 캡슐, 카트리지, 편평한 시트, 나권형(spiral wound) 또는 중공 섬유로 패키징된다.

[0030] 일부 실시예에서, 상기 블록 공중합체는 복합적인 구조양식을 포함한다. 복합적인 구조양식은 비-선형 블록 배열, 즉, 적어도 하나의 블록 내 또는 적어도 하나의 블록에 인접한 둘 이상의 화학/배치(configuration)/구조를 갖는 구조양식을 소유하는 것으로 정의된다.

[0031] 본 발명은 특정 형태 및 이의 실시예와 관련하여 기재되었지만, 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어나지 않으면서 상술된 것 이외의 다양한 변형이 가해질 수 있음이 이해될 수 있을 것이다. 예를 들면, 다른 고 분자량 첨가제는 폴리(아크릴레이트)(poly(acrylate)), 폴리(메타크릴레이트)(poly(methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아마이드)(poly(acrylamide)), 폴리(비닐피리딘)(poly(vinylpyridine)), 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol)), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)), 천연-유래 폴리머(제한되지는 않으나, 셀룰로오스, 키토산, 복합탄수화물을 포함함), 폴리(에테르)(poly(ether)), 폴리(말레산 무수물)(poly(maleic anhydride)), 폴리(스티렌 술포네이트)(poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(술폰)(poly(sulfone)), 폴리(에테르술폰)(poly(ethersulfone)), 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycols)), 또는 이의 치환된 등가물을 포함할 수 있다. 상기 고 분자량 첨가제는 적어도 50% 블록 공중합체 분자량의 분자량을 가질 수 있다. 또한, 다른 구성요소(element)가 구체적으로 도시되고 기술된 구성요소로 치환될 수 있으며, 특정 구성요소(feature)는 다른 구성요소와 독립적으로 사용될 수 있고, 특정 경우에는 구성요소의 특정 위치가 모두 첨부된 청구범위에서 정의된 바와 같이 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어나지 않고 뒤바뀌거나 삽입될 수 있다.

[청구항 1]

하나 이상의 블록 공중합체 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머를 포함하고, 포어들의 적어도 일부는 이소포러스(isoporous) 및 메조포러스(mesoporous)인, 블록 공중합체 (block copolymer, BCP) 필름.

[청구항 2]

하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 하나 이상의 블록 공중합체 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머를 포함하고, 포어들의 적어도 일부는 이소포러스(isoporous) 및 메조포러스(mesoporous)인, 블록 공중합체(block copolymer, BCP) 필름.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 필름은 대칭 또는 비대칭 중 하나인, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 필름은 시간에 따라 감소된 플럭스 감소를 나타내는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 폴리(아크릴레이트)(poly(acrylate)), 폴리(메타크릴레이트)(poly(methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아미드)poly(acrylamide), 폴리(비닐피리딘)(poly(vinylpyridine)), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol)), 천연-유래 폴리머(제한되지는 않으나, 셀룰로오스, 키토산, 복합탄수화물을 포함함), 폴리(에테르)(poly(ether)), 폴리(말레산 무수물)(poly(maleic anhydride)), 폴리(스티렌 술포네이트)(poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(술폰)(poly(sulfone)), 폴리(에테르술폰)(poly(ethersulfone)), 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol)), 또는 이의 치환된 등가물을 포함하는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 상기 블록 공중합체(BCP)에 대하여 0.1중량% 내지 15중량%의 범위를 나타내는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 7]

제1항에 있어서, 이소포러스 BCP 필름은 감소된 단백질 흡착을 나타내는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 8]

제1항에 있어서, 상기 필름은 보습제(예: 글리세롤) 용액에 노출된 후 건조시에 증가된 플럭스 유지(flux retention)를 나타내는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 9]

제1항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 폴리(비닐피롤리돈)이고, 상기 폴리(비닐피롤리돈)의 평균 분자량은 360,000 Da인, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 10]

제1항에 있어서, 상기 재료는 분리 또는 여과 용도로 사용되는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 11]

제1항에 있어서, 상기 재료는 제한되지는 않으나 주사기 필터, 캡슐, 카트리지, 편평한 시트, 나권형(spiral wound) 또는 중공 섬유를 포함하는 필터 장치로서 패키징되는, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 12]

제1항에 있어서, 하나 이상의 블록 공중합체(BCP)는 AB 또는 ABC 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)인, 이소포러스 BCP 필름.

[청구항 13]

이소포러스 메조포러스 블록 공중합체(BCP) 필름을 형성하기 위한 방법으로, 포어들의 적어도 일부는 이소포러스 및 메조포러스이고, 다음 단계를 포함하는, 방법:

(a) 하나 이상의 블록 공중합체를 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머와 혼합하여 폴리

머 용액을 제형화하는 단계;

(b) 상기 폴리머 용액을 필름으로 형성시키는 단계;

(c) 상기 용매의 일부를 증발시키는 단계;

(d) 상기 필름을 응고조(coagulation bath)에 침지시키는 단계; 및

(e) 선택적으로, 상기 BCP 필름을 물로 세정(rinsing)하는 단계.

[청구항 14]

이소포러스 메조포러스 블록 공중합체(BCP) 필름을 형성하기 위한 방법으로, 포어들의 적어도 일부는 이소포러스 및 메조포러스이고, 다음 단계를 포함하는, 방법:

(a) 하나 이상의 블록 공중합체를 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 고 분자량 친수성 폴리머와 혼합하여 폴리머 용액을 제형화하는 단계로, 상기 하나 이상의 BCP는 친수성 블록을 포함하는 단계;

(b) 상기 폴리머 용액을 필름으로 형성시키는 단계;

(c) 상기 용매의 일부를 증발시키는 단계;

(d) 상기 필름을 응고조(coagulation bath)에 침지시키는 단계; 및

(e) 선택적으로, 상기 BCP 필름을 물로 세정(rinsing)하는 단계.

[청구항 15]

제13항에 있어서, 상기 하나 이상의 블록 공중합체는 폴리(부타디엔)(Poly(butadiene)), 폴리(이소부틸렌)(Poly(isobutylene)), 폴리(이소프렌(Poly(isoprene)), 폴리(에틸렌)(Poly(ethylene)), 폴리(스티렌)(Poly(styrene)), 폴리(메틸 아크릴레이트)(Poly(methyl acrylate)), 폴리(부틸 메타크릴레이트)(Poly(butyl methacrylate)), 폴리(에테르술폰)(Poly(ethersulfone)), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl methacrylate)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(Poly(n-butyl acrylate)), 폴리(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트)(Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트)(Poly(glycidyl methacrylate)), 폴리(아크릴산)(Poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아마이드)(Poly(acrylamide)), 폴리(술폰)(Poly(sulfone)), 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(Poly(vinylidene fluoride)), 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드)(Poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(2-비닐피리딘)(Poly(2-vinylpyridine)), 폴리(3-비닐피리딘)(Poly(3-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(Poly(4-vinylpyridine)), 폴리(에틸렌 글리콜)(Poly(ethylene glycol)), 폴리(프로필렌 글리콜)(Poly(propylene glycol)), 폴리(비닐 클로라이드)(Poly(vinyl chloride)), 폴리(테트라플루오로에틸렌)(Poly(tetrafluoroethylene)), 폴리(에틸렌 옥사이드)(Poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌 옥사이드)(Poly(propylene oxide)), 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)(Poly(N-isopropylacrylamide)), 폴리(디메틸아미노에틸 메타크릴레이트)(Poly(dimethylaminoethyl methacrylate)), 폴리 아믹산(Poly(amic acid)), 폴리(디메틸실록산)(Poly(dimethylsiloxane)), 폴리(락틱산)(Poly(lactic acid)), 폴리(이소시아네이트)(Poly(isocyanate)), 폴리(에틸 시아노아크릴레이트)(Poly(ethyl cyanoacrylate)), 폴리(아크릴로니트릴)(Poly(acrylonitrile)), 폴리(하이드록시 스티렌)(Poly(hydroxy styrene)), 폴리(메틸스티렌)(Poly(methylstyrene)), 폴리(에틸렌이민)(Poly(ethyleneimine)), 폴리(스티렌 술포네이트)(Poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(Poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(펜타플루오로스티렌)(Poly(pentafluorostyrene)), 폴리(2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트)(Poly(2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate)), 또는 이의 치환된 등가물을 포함하는 하나 이상의 블록을 갖는, 방법.

[청구항 16]

제13항에 있어서, 상기 용매는,

a. 아세트알데히드(Acetaldehyde),

b. 아세트산(Acetic acid),

c. 아세톤(Acetone),

d. 아세토니트릴(Acetonitrile),

e. 벤젠(Benzene),

f. 클로로폼(Chloroform),

g. 사이클로헥산(Cyclohexane),

h. 디클로로메탄(Dichloromethane),

i. 디메톡시에탄(Dimethoxyethane),

j. 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide),

k. 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide),

l. 디메틸포름아미드(Dimethylformamide),

m. 1,4-다이옥세인(1,4-Dioxane),

n. 에탄올(Ethanol),

o. 에틸 아세테이트(Ethyl acetate),

p. 포름산(Formic acid),

q. 헥산(Hexane),

r. 메탄올(Methanol),

s. N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone),

t. 프로판올(Propanol),

u. 피리딘(Pyridine),

v. 설포레인(Sulfolane),

w. 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 또는

x. 톨루엔(Toluene)

중 하나 이상을 포함하는 방법.

[청구항 17]

제13항에 있어서, 상기 필름은 기판 상에 형성되는, 방법.

[청구항 18]

제13항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 폴리(아크릴레이트)(poly(acrylate)), 폴리(메타크릴레이트)(poly(methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(아크릴아마이드)(poly(acrylamide)), 폴리(비닐피리딘)(poly(vinylpyridine)), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol)), 천연-유래 폴리머(제한되지는 않으나, 셀룰로오스, 키토산, 복합탄수화물을 포함함), 폴리(에테르)(poly(ether)), 폴리(말레산 무수물)(poly(maleic anhydride)), 폴리(스티렌 술포네이트)(poly(styrene sulfonate)), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride)), 폴리(술폰)(poly(sulfone)), 폴리(에테르술폰)(poly(ethersulfone)), 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol)), 또는 이의 치환된 등가물을 포함하는, 방법.

[청구항 19]

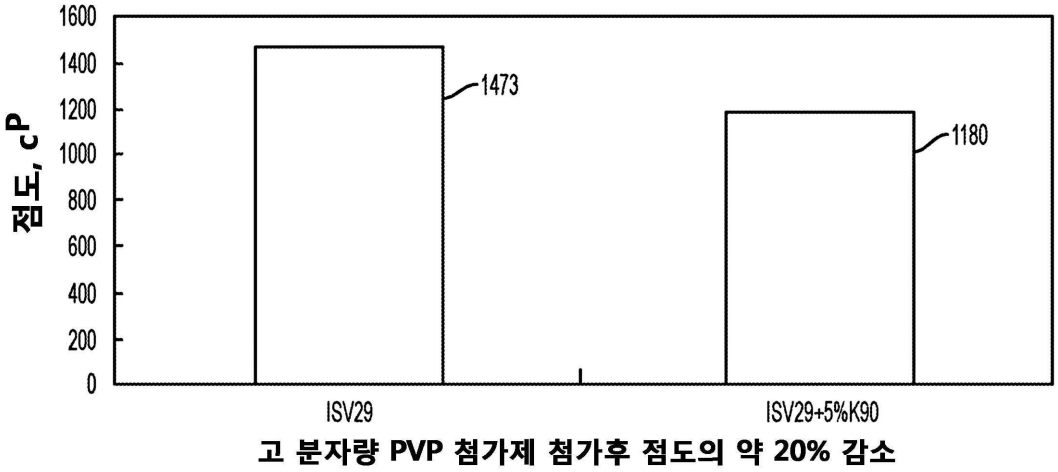
제13항에 있어서, 상기 고 분자량 친수성 폴리머는 상기 BCP에 대하여 0.1질량% 내지 15질량%의 범위를 나타내는, 방법.

[청구항 20]

제13항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 약 5중량% 내지 25중량%의 범위를 나타내는, 방법.

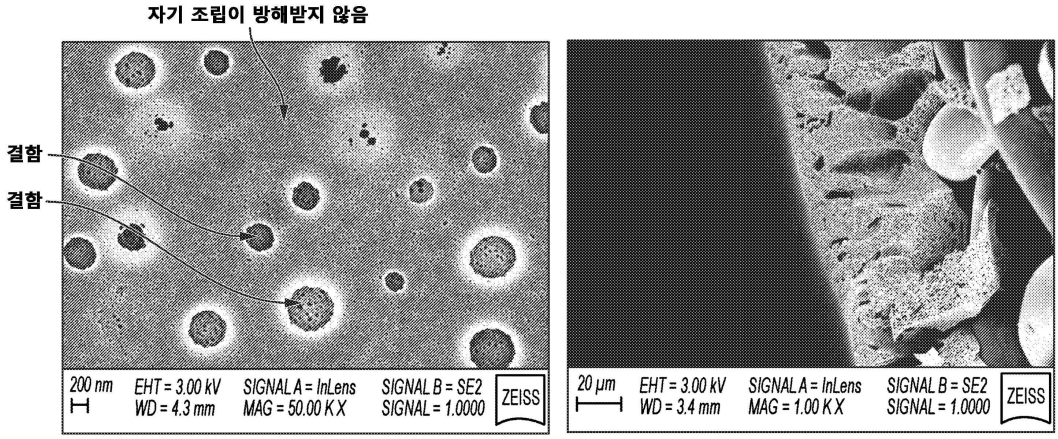
도면

도면1

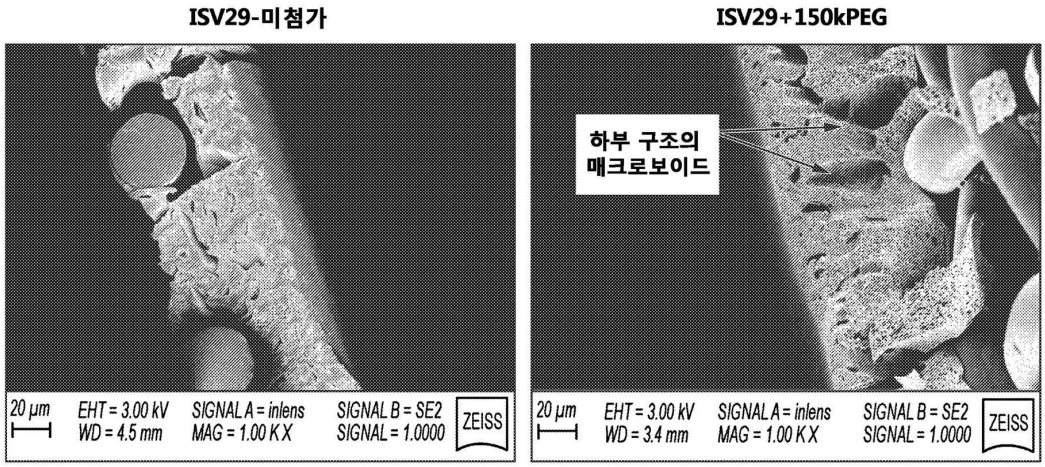


고 분자량 PVP 첨가제 첨가후 점도의 약 20% 감소

도면2a

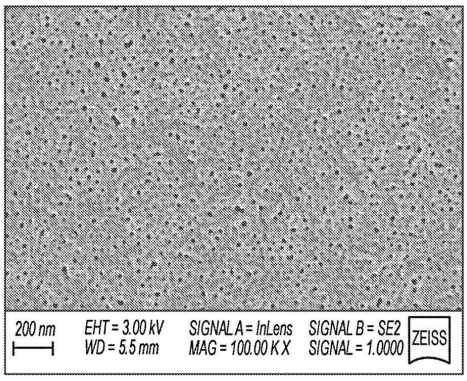


도면2b

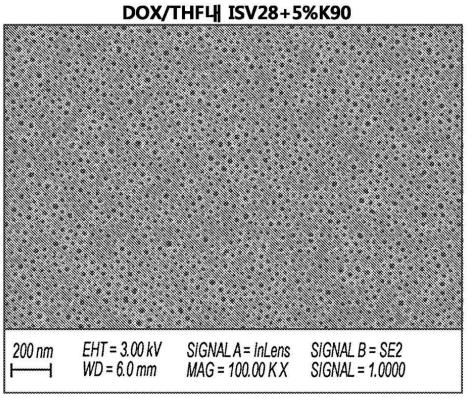


도면3

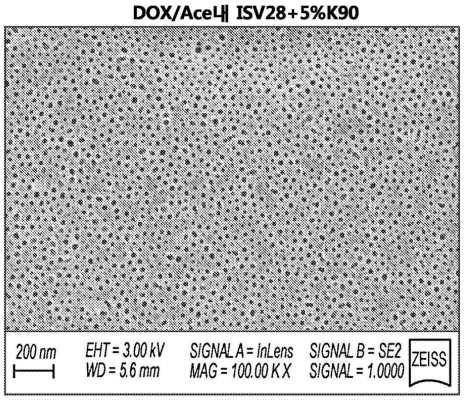
순수 ISV28



DOX/THF내 ISV28+5%K90

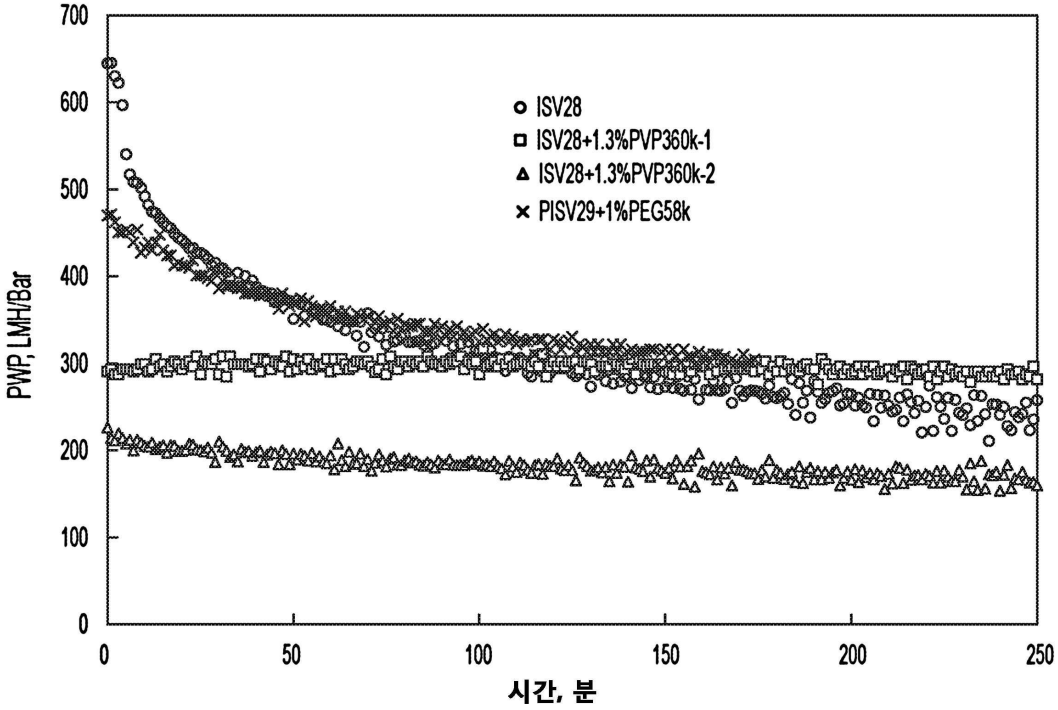


DOX/Ace내 ISV28+5%K90



상기 이미지들은 상이한 용매 시스템에서 고 분자량 첨가제를 포함 및 포함하지 않은 ISV 멤브레인들의 상부 표면을 보여준다. 이들 이미지는 주조 도핑(casting dope)에 고 분자량 PVP K90를 첨가한 후 자가 조립이 방해받지 않았음을 명백히 보여준다.

도면4

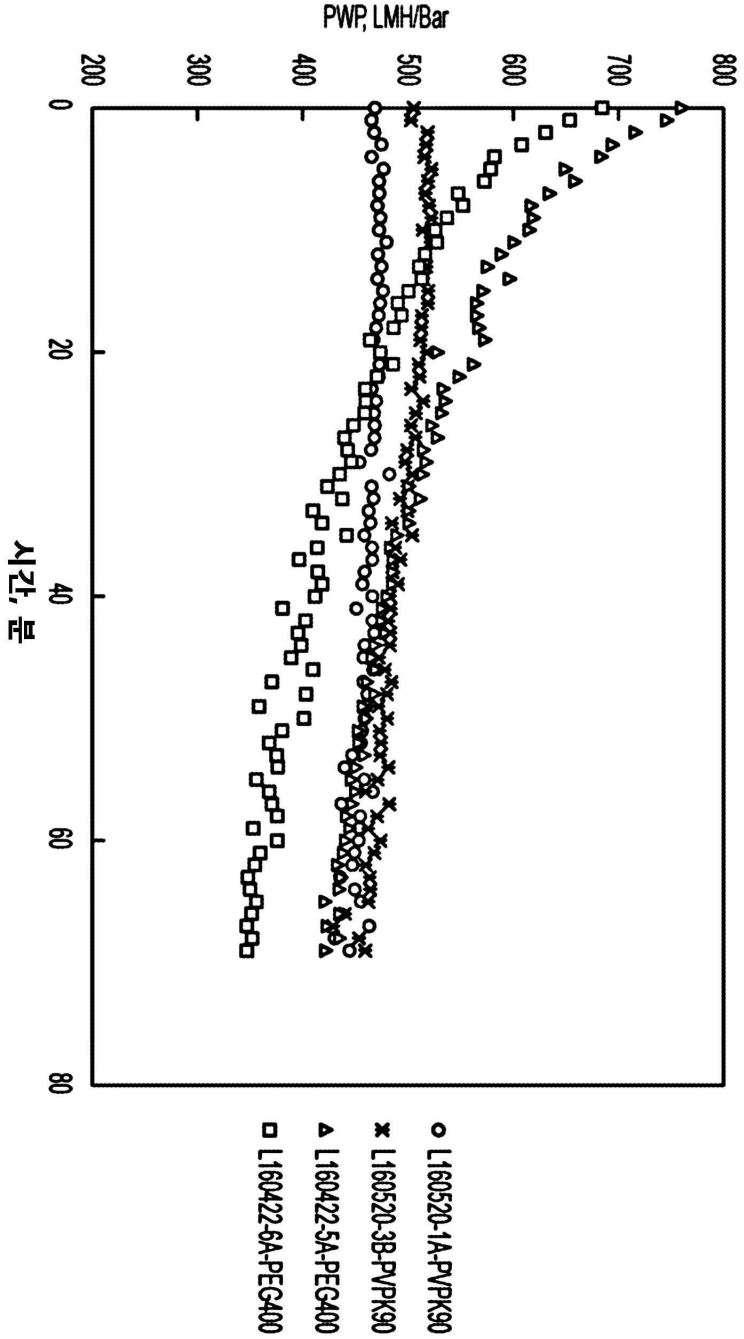


멤브레인 ID: L160726JS-4; L160719JS-4; L160816JS-4

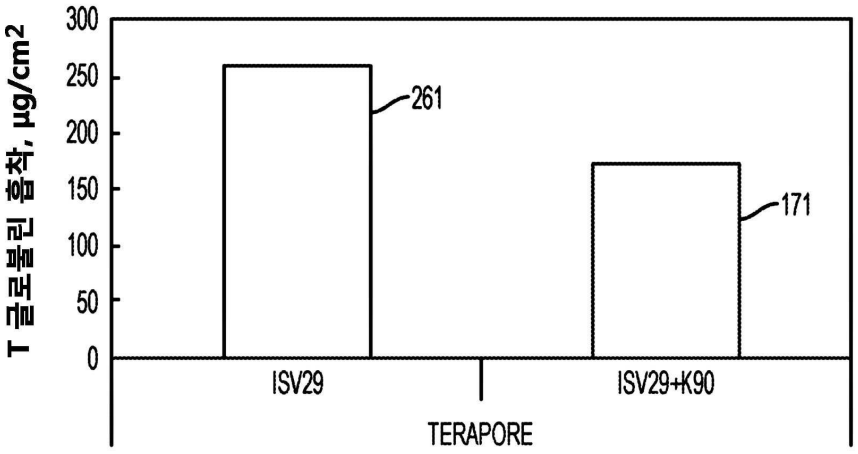
도면5

구성성분	용매 시스템	멤브레인 ID	플럭스,LMH/Bar	플럭스 감소, %
PISV28+1-2%K90	DOX/Ace	L160712JS-1	242	0.3
		L160712JS-3	287	-3
ISV28+5%K90	DOX/THF	L160602JS-4A	633.8	30
		L160520JS-1A	446	5
		L160520JS-1B	453	21
		L160520JS-3A	420	23
PISV22+5%PVPK90		L160520JS-3B	455	12
PISV28+5%PVPK90	DOX/Ace	L160706JS-1	223	15
		L160706JS-2	211	5
		L160706JS-4	252	11
		L160706JS-5	175	8
		L160729JS-1	400	34
PISV29+0.5%PVPK90		L160719JS-1	311	8
ISV28+1.3%KK90	DOX/Ace	L160719JS-2	291	18
		L160719JS-3	259	9
		L160719JS-4	440	10

도면6

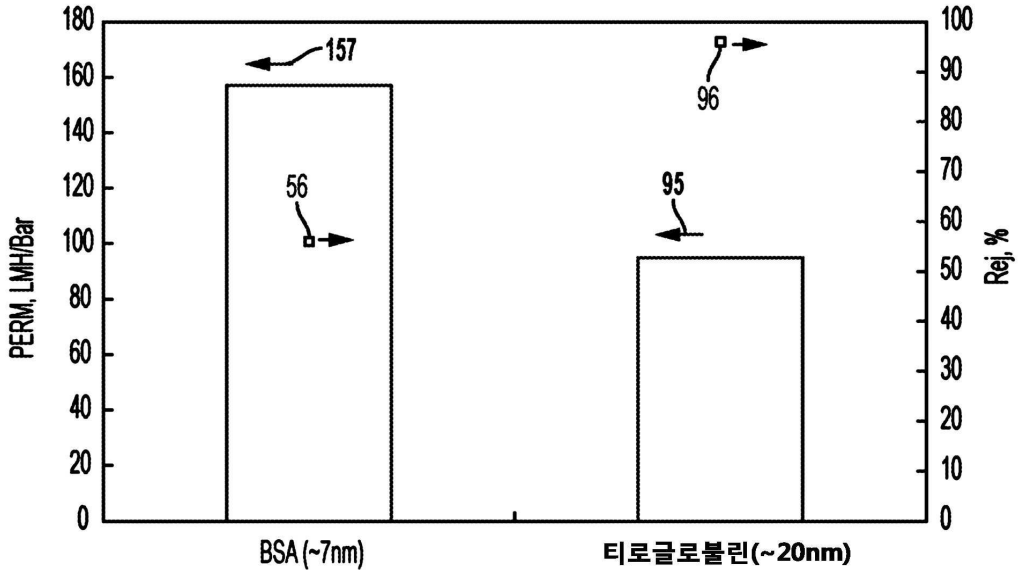

PWP, LMH/Bar
200
300
400
500
600
700
800
0
20
40
60
80
시간, 분
L160422-6A-PEG400
L160422-5A-PEG400
L160520-3B-PVPK90
L160520-1A-PVPK90

도면7a

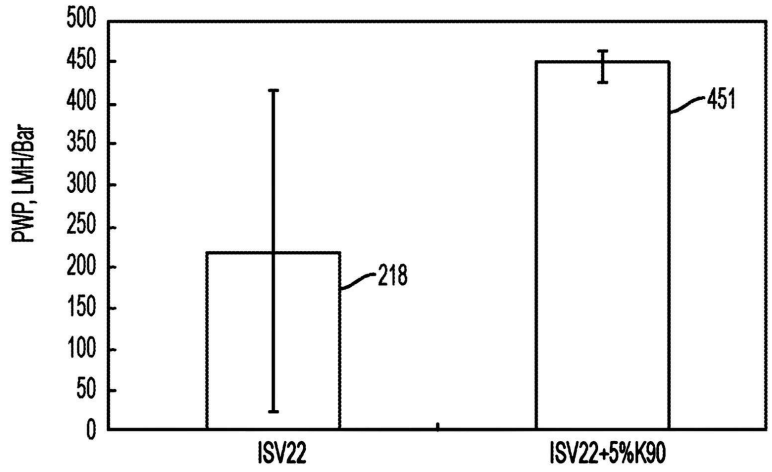


X90을 포함하는 멤브레인은 순수 ISV 폴리머와 비교하여 약 35% 감소된 IgG의 흡착을 갖는다.
보다 반복가능한 데이터가 수집될 필요가 있다.
멤브레인 ID: L160726JS-SB; L160729JS-2B

도면7b

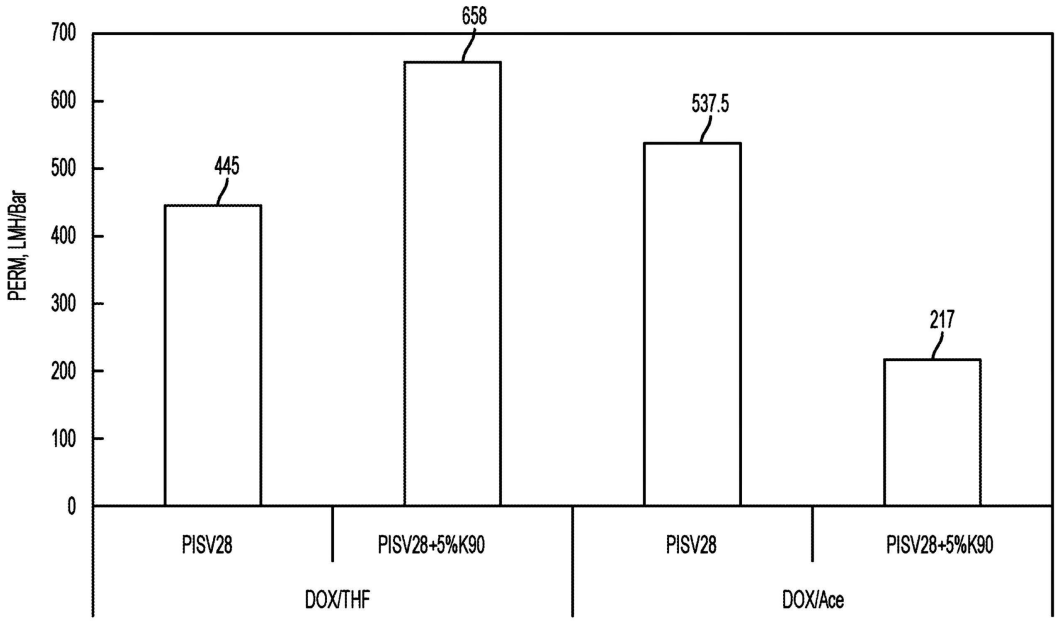


도면7c



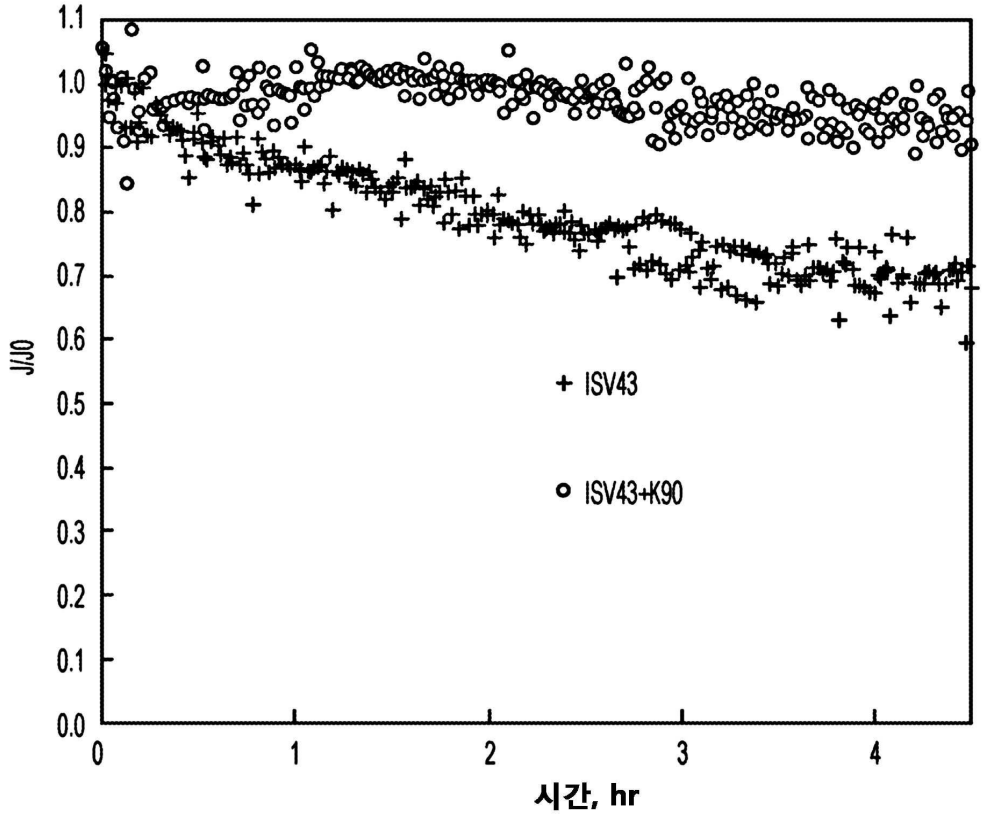
-에러 바는 적어도 5개의 다른 멤브레인으로부터의 측정값의 표준 편차를 나타낸다.

도면7d

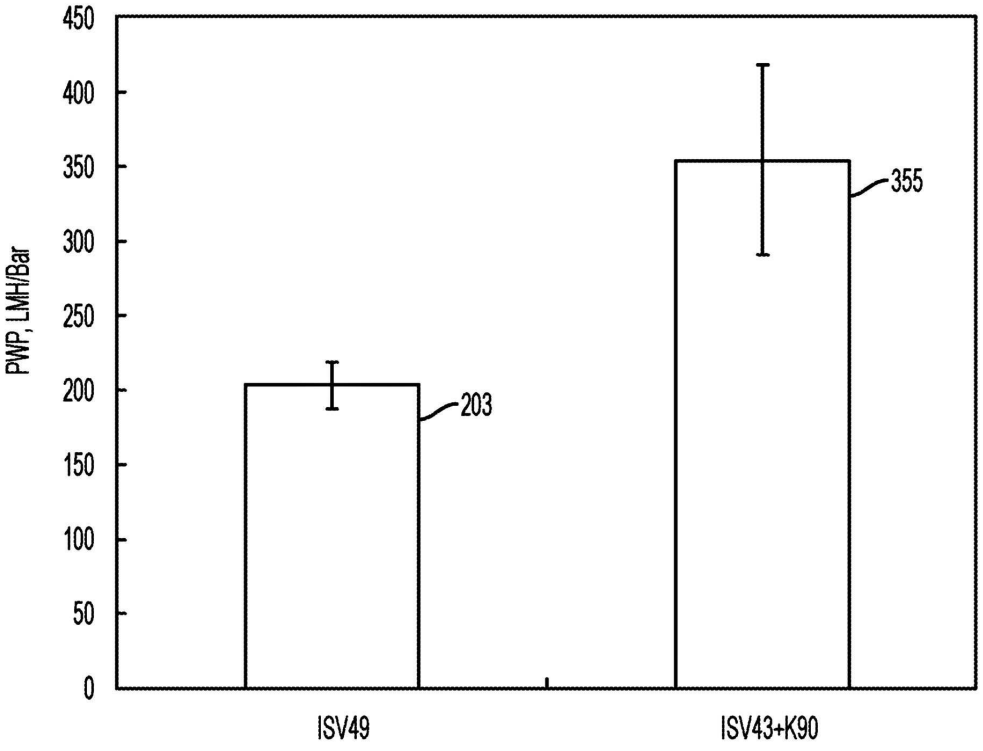


-멤브레인 ID : L160623JS; L160706JS; L160714JS; L160712JS; L160602JS

도면8


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
J/J0
0
1
2
3
4
시간, hr
ISV43
ISV43+K90

도면9


450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
PWP, LMH/Bar
203
355
ISV49
ISV43+K90