



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0089075
 (43) 공개일자 2010년08월11일

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01) **B01D 69/12** (2006.01)
B01D 71/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7010561
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년05월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/065593
 (87) 국제공개번호 WO 2009/063067
 국제공개일자 2009년05월22일
 (30) 우선권주장
 07022189.0 2007년11월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
 네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자

취이 준
 네덜란드 엔엘-6006 티에스 베르트 하이데호프 6
롤렌스 루디
 네덜란드 엔엘-6269 씨이 마그라텐 클레몬트스트
 라트 11
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 고성능 막

(57) 요약

본 발명은, 제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어, 및 상기 다공질 막 캐리어 전체에 걸쳐 친밀하게 분할된 제 2 중합체 물질(B)을 포함하는 미세다공질 막에 관한 것으로서, (a) 상기 다공질 막 캐리어가, 1 μm 미만의 두께를 갖는 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소, 필라멘트 및/또는 라멜라를 포함하고, 상기 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소, 필라멘트 및/또는 라멜라에 의해 형성된 상호 연결된 개방형 다공질 구조를 갖고, 50% 이상의 공극률을 갖고; 상기 중합체 물질이 열가소성 중축합 중합체를 포함하고 (A) 및 (B)의 총 중량에 대해 30 중량% 이하의 양으로 존재한다.

또한 본 발명은, (i) 제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어를, 용매계(X) 중 제 2 중합체 물질(B)을 포함하는 중합체 용액으로 함침시키는 단계, 및 (ii) 상기 생성된 함침된 막 캐리어를 비-용매계(Y)에서 켄칭시켜, 제 2 중합체 물질(B)의 적어도 일부를 침전시키는 단계를 포함하는 미세다공질 막의 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

캄프 오프 덴 요하네스 레오나르두스 마리아
네덜란드 엔엘-6191 지티 베크 알텐호프스트라트
26

티스 엔스 크리스토프

네덜란드 엔엘-6245 엠이 아이스텐 빈터스테그 7

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어, 및 상기 다공질 막 캐리어 전체에 걸쳐 친밀하게 분할된 (intimately divided) 제 2 중합체 물질(B)을 포함하는 미세다공질 막으로서,

(a) 상기 다공질 막 캐리어가

1 μm 미만의 두께를 갖는 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소(fibril), 필라멘트 및/또는 라멜라(lamella)를 포함하고,

상기 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소, 필라멘트 및/또는 라멜라에 의해 형성된 상호 연결된 개방형 다공질 구조를 갖고,

50% 이상의 공극률을 갖고;

(b) 상기 중합체 물질(B)이 열가소성 중축합 중합체를 포함하고 (A) 및 (B)의 총 중량에 대해 30 중량% 이하의 양으로 존재하는,

미세다공질 막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공질 막 캐리어가 연신된(stretched) 중합체 층 또는 방적-결합된(spun-bound) 중합체 층인, 미세다공질 막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 다공질 막 캐리어가 90° 초과와 접축 각을 갖는 소수성 물질로 제조되고,

상기 중합체 물질이 90° 미만의 접축 각을 갖는 친수성 물질인, 미세다공질 막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 중합체 물질(A)이 연화점(softening point) T_A 를 갖고, 상기 제 2 중합체 물질(B)이 연화점 T_B 를 갖되, T_B 가 T_A 보다 큰, 미세다공질 막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 중합체 물질(A)이 폴리올레핀 및/또는 할로겐화된 비닐 중합체를 포함하는 미세다공질 막.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 중합체 물질(B) 중의 열가소성 중축합 중합체가 폴리에스터 및/또는 폴리아마이드, 또는 이들의 열가소성 엘라스토머계 유도체를 포함하는 미세다공질 막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 물질(B)의 양이 (A) 및 (B)의 총 중량에 대해 1 내지 15 중량% 범위에 있는, 미세다공질 막.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체 물질(B)이 하나 이상의 첨가제를 포함하는 미세다공질 막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공질 막 캐리어가 200 μm 미만의 두께를 갖는, 미세다공질 막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 공극률이 65% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상인, 미세다공질 막.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공질 막 캐리어(A)가, 0.01 내지 10 μm 의 평균 공극 크기 및 막 캐리어의 총 부피에 대해 80 부피% 이상의 공극률을 갖는 공극을 갖고,
상기 미세다공질 막이, 1 nm 내지 1 μm 의 평균 공극 크기 및 미세다공질 막의 총 부피에 대해 60 부피% 이상의 공극률을 갖는 공극을 갖고,
상기 평균 공극 크기가 수치(number) 1.77을, ISO 5636-5에 따라 측정되고 s/50 ml로 표시되는 거레이 수치(Gurley number)로 나누는 계산으로부터 수득되는, 미세다공질 막.

청구항 12

(i) 제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어를, 용매계(X) 중 제 2 중합체 물질(B)을 포함하는 중합체 용액으로 함침시키는 단계, 및
(ii) 생성된 함침된 막 캐리어를 비-용매계(Y)에서 켄칭(quenching)시켜, 제 2 중합체 물질(B)의 적어도 일부를 침전시키는 단계를 포함하는 미세다공질 막의 제조방법으로서,
(a) 상기 다공질 막 캐리어가
1 μm 미만의 두께를 갖는 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소, 필라멘트 및/또는 라멜라를 포함하고,
상기 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소, 필라멘트 및/또는 라멜라에 의해 형성된 상호 연결된 개방형 다공질 구조를 갖고,
50% 이상의 공극률을 갖고;
(b) 상기 중합체 물질(B)이 열가소성 중축합 중합체를 포함하고, 상기 중합체 용액의 총 중량에 대해 30 중량% 이하의 양으로 존재하는,
미세다공질 막의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 제조방법에서 사용된 제 1 중합체 물질(A) 및/또는 제 2 중합체 물질(B), 또는 상기 제조방법에 의해 수득된 미세다공질 막이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 것인, 제조방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 용매가 극성 유기 용매 및 임의로 염을 포함하고,
 상기 비-용매가 물, 또는 물과 알코올의 혼합물을 포함하는, 제조방법.

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 중합체 용액이 알코올, 0.1 내지 30 중량%의 물, 1 내지 50 중량%의 염, 및 2 내지 100 kg/물의 중량 평균 물 질량을 갖는 폴리아마이드 0.1 내지 10 중량%를 포함하며, 이때 상기 중량%는 상기 중합체 용액의 총 중량에 대한 것인, 제조방법.

청구항 16

임의로 지지층에 의해 폴딩(folded), 권취(wound) 및/또는 지지된 미세다공질 막 필름, 및/또는 중공(hollow) 막 섬유, 또는 다중 중공 막 섬유의 번들(bundle)을 포함하는, 막 구조물(construction)로서,
 상기 얇은 미세다공질 막 필름 및 상기 중공 막 섬유 각각이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 미세다공질 막으로 이루어진, 막 구조물.

청구항 17

분자 분리 및 여과, 예컨대 가스/가스 여과, 입자 여과, 미세 여과, 한외 여과, 나노 여과, 역 삼투; 폐수 정화; 전기-투석, 전기-탈이온화, 배터리 및 연료 전지를 비롯한 전기화학 분야; 약학적 및 기능식품적 성분을 비롯한 제어 방출 분야; 펄트랙션(pertraction), 투과증발 및 컨택터(contactor) 분야; 효소 부동화, 가슴제, 및 약물 전달 분야 중 어느 하나에서의, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따르거나 또는 제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 수득된 미세다공질 막의 용도.

청구항 18

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 미세다공질 막, 또는 제 17 항에 따른 막 구조물이 사용되는, 분리 방법.

청구항 19

중합체 용액의 총 중량에 대해 알코올, 0.1 내지 30 중량%의 물, 1 내지 50 중량%의 염, 및 2 내지 100 kg/물의 중량 평균 물 질량을 갖는 폴리아마이드 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 중합체 용액.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 미세다공질 또는 분리 막, 보다 구체적으로는 친수성 미세다공질 막 및 나노-여과, 한외-여과 및 미세(micro)-여과용 막에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이런 미세다공질 막의 제조방법 및 여러 가지 구조물(construction) 및 적용분야에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 여러 가지 유형의 중합체 및 중합체 물질뿐만 아니라 이들 물질로부터 제조된 여러 가지 구조체를 사용하여 막을 제조하기 위한 많은 개념이 존재한다. 또한 막은 여러 가지 목적을 위해 제조되고, 여러 가지 성질을 가질 필요가 있다. 특히 미세다공질 또는 분리 막에서 요구되는 성질은, 한편으로는 높은 분리력과 함께 다른 한편으로는 낮은 압력에서의 높은 투과유속을 포함한다. 이런 막이 가질 필요가 있는 다른 요건은 양호한 기계적 성질 및 임의로 또한 양호한 열적 성질을 포함한다. 높은 분리력에 필요한 작은 공극은 일반적으로 높은 투과유속에 필요한 높은 공극률과 상충된다. 또한 낮은 압력에서 높은 투과유속을 가능케 하는 얇은 층은 분리력 및/또는 양호한 기계적 및 임의로 열적 성질을 희생시킬 수 있다. 특히 친수성 막에서, 적절한 성질들의 조합을 갖는 것은 어렵다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 하나의 목적은, 높은 투과율속과 조합된 높은 분리력을 가지는 한편 양호한 기계적 및 열적 성질을 갖는 막, 바람직하게는 친수성 막을 제공하는 것이다. 다른 목적은 이런 성질들을 갖는 막의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0004] 이런 제 1 목적은, 제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어를 포함하고, 상기 다공질 막 캐리어 전체에 걸쳐 친밀하게 분할된 제 2 중합체 물질(B)을 추가로 포함하는, 본 발명에 따른 미세다공질 막에 의해 성취되며,

[0005] (a) 상기 다공질 막 캐리어가

[0006] 1 μm 미만의 두께를 갖는 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소(fibril), 필라멘트 및/또는 라멜라(lamella)를 포함하고,

[0007] 상기 복수개의 상호 연결된 중합체 섬유, 섬유소, 필라멘트 및/또는 라멜라에 의해 형성된 상호 연결된 개방형 다공질 구조를 갖고,

[0008] 50% 이상의 공극률을 갖고;

[0009] (b) 상기 중합체 물질(B)이 열가소성 중축합 중합체를 포함하고 (A) 및 (B)의 총 중량에 대해 30 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0010] 상기 특성을 갖는 다공질 막 캐리어와, 상기 다공질 막 캐리어 전체에 걸쳐 친밀하게 분할된(intimately divided) 비교적 적은 양의 상기 열가소성 중축합 중합체 또는 상기 열가소성 중축합 중합체를 포함하는 중합체 물질과의 조합물을 포함하는 본 발명에 따른 막의 효과는, 상기 막이 높은 투과율속 및 높은 분리력과 함께 양호한 기계적 및 열적 성질을 갖는다는 것이다.

[0011] 본 발명에 따른 미세다공질 막은, 제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어를, 용매 중 제 2 중합체 물질(B)의 용액으로 함침시키는 단계, 및 그 후 상기 생성된 함침된 막 캐리어를, 상기 용매와 혼화성인 비-용매에서 켄칭(quenching)시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 수득된다.

[0012] 생성된 막의 성질은 막 캐리어의 미세다공질 구조 및 열가소성 중축합 중합체의 양 및 물리적 성질에 의해 많은 부분이 결정된다. 예컨대 상이한 함침 단계를 통해 상기 막 내에 상이한 미세다공질 구조를 가진 별개의 층들을 가질 필요가 없다. 소량의 제 2 중합체 물질(B)은 높은 공극률을 양호하게 보유할 수 있게 한다. 다공질 막 캐리어에 중합체 용액을 함침시키지만, 또한 제 2 중합체 물질(B)이 상기 다공질 막의 두께에 걸쳐 균일하게 분포되는 것도 가정할 수 있다. 이 공정의 추가 장점은 제 2 중합체 물질(B)의 폐쇄된 코팅 층이 형성되지 않는다는 것인데, 이는 함침 용액 중의 중합체의 낮은 농도 및/또는 켄칭 액체와의 침전화에 기인하는 것으로 추측된다.

[0013] 본 발명과는 대조적으로, 미세다공질 막 캐리어의 사용이 없는 경우, 이러한 나노-스케일 및 개방형 미세구조를 갖는 열가소성 중축합 중합체를 갖는 미세다공질 막의 제조가 완전히 불가능하지는 않더라도 매우 어렵거나, 또는 수득가능하게 되면, 충분한 구조적 일체성이 결여되는 문제가 발생되어 조작 및 가공하기 매우 어렵게 될 것임을 주지해야 한다.

[0014] 1 μm 미만의 두께를 갖는 중합체 섬유, 섬유소 및 필라멘트는 미세-섬유로서 지칭될 수 있다. 이러한 미세-섬유는 예컨대 방적-결합 공정 또는 필름 연신 공정으로 형성된 매듭부(knotted portion)에 의해 상호 연결될 수 있다. 중합체 섬유, 섬유소 및 필라멘트, 및 라멜라는 광학 현미경 및 전자 현미경과 같은 기법에 의해 관찰될 수 있다. 상기 미세-섬유 및 라멜라의 두께는 동일한 기법을 이용하여 측정될 수 있다. 이런 미세-섬유는 적합하게는 1 μm 보다 훨씬 더 얇은 절편(segment)을 갖고, 이런 얇은 절편은 0.1 μm 이하 정도로 얇을 수 있다.

[0015] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 다공질 막 캐리어는 연신된 중합체 층 또는 방적-결합된 중합체 층이다.

- [0016] 본 발명에 따른 막 캐리어에서의 제 1 및 제 2 중합체 물질에 사용되는 물질은 상이한 성질을 갖는 넓은 범위의 물질들로부터 선택될 수 있다.
- [0017] 원칙적으로 제 1 중합체 물질(A)은 친수성 및 소수성 중합체 모두와 이들의 물리적 블렌드를 비롯한 임의의 중합체 또는 여러 가지 중합체들의 블렌드를 포함할 수 있다. 실제로, 이는 본 발명에 따른 미세다공질 막으로 가공 및 성형될 수 있는 중합체로 한정될 것이다.
- [0018] 제 1 중합체 물질(A)에 포함될 수 있는 적합한 중합체는 폴리올레핀, 할로겐화된 비닐 중합체, 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리에터 설펜(PES)을 비롯한 폴리설펜(PS), 폴리에터이미드(PEI)를 비롯한 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 및 셀룰로스 및 그의 유도체, 또는 이들의 임의의 조합물 또는 블렌드를 포함한다.
- [0019] 폴리설펜(PS)은 바람직하게는 폴리에터 설펜(PES)이다. 폴리이미드(PI)는 바람직하게는 폴리에터이미드(PEI)이다. 적합한 폴리올레핀의 예는 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP) 및 PE/PP 공중합체이다. 적합한 할로겐 치환된 비닐 중합체는 중합체, 예컨대 폴리(비닐리덴-다이플루오라이드)(PVDF), 폴리트라이플루오로에틸렌(PTFCE), 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함한다.
- [0020] 바람직하게는, 중합체 물질 A는 소수성 물질이고, 또한 바람직하게는 폴리올레핀 또는 할로겐화된 비닐 중합체, 보다 바람직하게는 폴리올레핀 또는 PTFE, 가장 바람직하게는 폴리에틸렌(PE)을 포함한다.
- [0021] 소수성 캐리어 물질 중의 PE는 적합하게는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)이다. UHMWPE는 0.5×10^6 g/몰 이상의 중량 평균 분자량(Mw)으로 정의된다. 이런 다공질 물질은 상표명 솔루포(Solupor)(네델란드 소재의 DSM 솔루포)로 입수가능하다. 매우 적합하게는 UHMWPE계 다공질 막 캐리어는 고도로 연신된 UHMWPE이다. UHMWPE는 예컨대 캐리어 물질의 총 중량에 대해 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상의 양으로 중합체 물질 A에 존재할 수 있다. UHMWPE는 바람직하게는 1.0×10^6 내지 10×10^6 g/몰의 범위의 Mw를 갖는다.
- [0022] 또한 제 1 중합체 물질(A)은 그대로 존재하거나 또는 다른 중합체들과 혼합될 수 있는 친수성 중합체를 포함할 수도 있다. 이들 중합체의 적합한 예는 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리에틸렌 글라이콜(PEO), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리아크릴아마이드 및 폴리비닐아민(PVAm)을 포함한다.
- [0023] 제 1 중합체 물질(A)(이로부터 상기 다공질 막 캐리어가 제조됨)은 중합체 성분만을 포함하는 것을 필요로 하지 않는다. 중합체 물질 A는 다른 성분, 예컨대 무기 충전체를 포함하는 "충진된" 중합체 조성물일 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 이런 "충진된" 중합체 조성물로 제조된 다공질 막 캐리어의 예는 네델란드 소재의 DSM의 무기 물질로 충전된 폴리올레핀 막인 솔루필(Solufill)이 있다.
- [0024] 원칙적으로, 제 2 중합체 물질 B에 포함된 열가소성 중축합 중합체는 임의의 열가소성 중축합 중합체를 포함한다. 실제적으로, 이는 다공질 막 캐리어로 함침되고 상기 다공질 막 캐리어 전체에 걸쳐 친밀하게 분할될 수 있도록 용매에 용해 및/또는 분산될 수 있는 중합체로 한정될 것이다.
- [0025] 적합하게는, 상기 열가소성 중축합 중합체는 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레아, 폴리우레탄, 또는 이들의 조합물, 블렌드 또는 엘라스토머 공중합체 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함한다.
- [0026] 열가소성 엘라스토머(TPE)로서 공지된 상기 엘라스토머 공중합체 유도체는 예컨대 코폴리아마이드 엘라스토머(TPE-A), 코폴리에스터 엘라스토머(TPE-E), 또는 폴리우레탄 엘라스토머(TPE-U)일 수 있다.
- [0027] 적합한 폴리아마이드는 예컨대 방향족 폴리아마이드, 반-방향족 폴리아마이드 및 지방족 폴리아마이드, 및 이들의 임의의 코폴리아마이드가 있다. 상기 폴리아마이드는 결정질, 액정, 반-결정질 또는 비정질일 수 있고, 바람직하게는 반-결정질 지방족 폴리아마이드일 수 있다.
- [0028] 적합한 반-방향족 폴리아마이드는 테레프탈산계 폴리아마이드, 예컨대 PA6, T/6,6, PA9,T 및 PA6T/6I뿐만 아니라 PAMXD,6 및 PAMXDT, 및 이들의 코폴리아마이드를 포함한다.
- [0029] 또한 폴리아라미드로서 공지된 적합한 방향족 폴리아마이드는 예컨대 폴리파라페닐렌테레프탈아마이드(PPTA)(케블라, 트와론(Twaron), 테크노라(Technora) 상업적 등급) 및 폴리파라페닐렌아이스프탈아마이드(PPIA)(노멕스(Nomex) 상업적 등급)가 있다.
- [0030] 지방족 폴리아마이드는 예컨대 PA2(폴리글라이신), PA3, PA4, PA5, PA-6, PA2,6, PA2,8, PA-6,6, PA4,6, 및 PA610, 및 코폴리아마이드 예컨대 PA6/6,6, PA4,6/6/6으로부터 선택될 수 있다.
- [0031] 코폴리아마이드는, 예컨대 2종 이상의 지방족 폴리아마이드의 코폴리아마이드, 2종 이상의 방향족 또는 반-방향

족 폴리아마이드의 코폴리아마이드, 또는 1종 이상의 지방족 폴리아마이드 및 1종 이상의 방향족 또는 반-방향족 폴리아마이드의 조합물의 코폴리아마이드일 수 있다. 상기 폴리아마이드는 또한 단백질, 예컨대 실크 또는 케라틴뿐만 아니라 개질된 폴리아마이드, 예컨대 장애 페놀 및 캡핑된 PA이거나 또는 이들을 포함할 수 있다.

[0032] 바람직하게는 상기 폴리아마이드는 반 결정질 폴리아마이드이다. 또한 폴리아마이드는 바람직하게는 지방족 폴리아마이드이고, 그 외, 바람직하게는 9 이하의 탄소/질소(C/N) 비를 갖는다. 보다 바람직하게는, 상기 폴리아마이드는 9 미만의 C/N 비를 갖는 반 결정질 지방족 폴리아마이드이고, 보다 더 바람직하게는 C/N 비는 4 내지 8의 범위에 있다. 적합하게는, 상기 반 결정질 지방족 폴리아마이드는 PA6, PA6,6 또는 PA4,6, 또는 이들의 공중합체이고, 가장 바람직하게는 PA4,6이다. PA4,6은 네델란드 소재의 DSM의 상표명 스태닐(Stanyl)로 입수가능한 폴리아마이드이다. 상기 바람직한 폴리아마이드의 장점은, 생성된 막이 개선된 친수성 및 보다 높은 물 투과유속을 가지는 한편, 개선된 기계적 성질 및 열적 안정성을 보이는 것이다.

[0033] 본 발명에서 사용될 수 있는 열가소성 엘라스토머(TPE)는 전형적으로 교대 순서로 경질 블록과 연질 블록을 포함하는 블록-공중합체 구조를 갖는다. 코폴리아마이드 엘라스토머(TPE-A), 코폴리에스터 엘라스토머(TPE-E) 및 폴리우레탄 엘라스토머(TPE-U)에서의 경질 블록은 개별적으로 아마이드 기, 에스터 기 블록 또는 우레탄 기를 포함하는 반복 단위로 구성된다. 이들 경질 블록은 높은 용점을 갖는 반-결정질 물질로 전형적으로 이루어진다. 상기 연질 블록은 낮은 유리 전이 온도를 갖는 비정질 물질로 일반적으로 이루어지고, 예컨대 폴리에스터 또는 폴리에터 기를 포함할 수 있다.

[0034] 적합한 블록-공중합체는 예컨대 코폴리에스터-에스터, 코폴리에터-에스터, 코폴리에터-아마이드, 코폴리에스터-우레탄 및 폴리에터 우레탄이 있다. 바람직하게는, 블록-공중합체는 코-폴리에터-에스터 또는 코폴리에터 아마이드이다. 또한 바람직하게는 상기 폴리에터 블록-공중합체는 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 폴리에터 연질 블록을 포함한다. 이런 폴리에터 블록-공중합체의 예는 네델란드 소재의 DSM으로부터 입수가능한 아ritel(Arnitel) 폴리에터 에스터, 및 아르케마(Arkema)로부터 입수가능한 PEBAX 폴리에터 아마이드가 있다.

[0035] 다르게는, 상기 블록폴리아마이드 공중합체 및 블록폴리에스터 공중합체는 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 이량체화된 지방산으로부터 유도된 단위를 함유하는 연질 블록을 포함한다. 이런 블록 공중합체는 폴리올레핀 캐리어 물질에 대한 보다 우수한 접착성의 장점을 갖는다.

[0036] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 제 1 중합체 물질(A)은 소수성 물질이고/이거나 소수성 중합체를 포함하고, 제 2 중합체 물질(B)은 친수성 물질이고/이거나 친수성 중합체를 포함한다. 본 발명에 따른 미세다공질 막에서 소수성 캐리어와 그에 친밀하게 분할된 친수성 물질의 조합은 낮은 수압에서 높은 물 투과유속을 초래하는 한편, 양호한 분리력을 유지하는 것으로 관찰되었다.

[0037] 보다 바람직하게는, 소수성 중합체는 폴리올레핀이고, 친수성 중합체는 폴리아마이드이다. 임의로 이런 폴리아마이드는 다른 중합체, 예컨대 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 혼합된다. 바람직하게는 다른 중합체의 양은 제 2 중합체 물질(B)의 총 중량에 대해 20 중량%의 양으로 한정되게 유지된다.

[0038] 상기 조합의 장점은, 생성된 미세다공질 막이 낮은 수압에서 높은 물 투과유속을 갖는 한편, 유지 또는 심지어는 개선된 다른 물리적 성질, 예컨대 매우 양호한 열적, 가수분해적, 열-산화적, 기계적 및 치수적 안정성을 보이는 것이다.

[0039] 친수성 및 소수성 각각은 상대적인 물질의 성질이다. 중합체의 친수 특성은 당업자에게 이용가능한 여러 가지 방법에 의해 결정될 수 있다. 표면 장력은 이런 방법의 하나이고, 다른 것으로는 물의 투과 압력이 있다. 궁극적 시험으로서, 미세다공질 막의 물 투과유속이 측정될 수 있다. 용어 소수성 및 친수성은, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 특히 절대적 경계선이 주어질 수 없기 때문에 정성적 용어로서 본원에서 사용된다. 본원에서, 다공질 막 캐리어에서 사용된 물질보다 더 친수성인 중합체는 친수성 중합체로 기재된다. 표면 장력은, 친수성과 소수성을 구별하기 위해 일반적으로 사용되는 하나의 적합한 물리적 성질이다. 중합체의 표면 장력은, 액체의 소적이 자발적으로 퍼지는가 아닌가를 관찰함에 정확하게 결정될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 다공질 막 캐리어는 90° 초과각의 접촉 각을 갖는 소수성 중합체 물질로 제조되고, 제 2 중합체 물질(B)은 90° 미만의 접촉 각을 갖는 친수성 물질이다.

[0040] 중합체 물질의 소수성 및 친수성을 기술하는 것에 있어서, 접촉 각보다는 표면 장력을 이용하는 것이 바람직하다. 접촉 각은 재료 화학 및 물리학의 조합에 관한 것이기 때문이다.

[0041] 중합체 물질로 제조된 다공질 막은 중합체의 성질에 의해 그의 적용분야가 제한된다. 이런 제한은 예컨대 연화점에 기인할 수도 있고, 이때 연화점 초과에서는 막이 바람직한 성질, 예컨대 치수 안정성, 양호한 기계적 성질

및 내화화성을 소실한다. 중합체의 연화점, 특히 용융 온도를 넘어서면, 막은 변형 또는 수축되는 경향이 있다.

- [0042] 본 발명에 따른 미세다공질 막에서, 제 1 중합체 물질(A)에서의 중합체 및 제 2 중합체 물질에서의 열가소성 중축합 중합체는 각각 서로 독립적으로, 서로 상이한 유리 전이 온도(Tg) 또는 용융 온도(Tm)의 특징을 각각 갖는 비정질 중합체 또는 반-결정질 중합체일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 제 2 중합체 물질(B)에서의 열가소성 중축합 중합체는, 캐리어 물질(A)에서의 중합체의 용융 온도(TmA)보다 높은 유리 전이 온도(TgB)를 갖는 비정질 중합체이다. 다르게는, 중합체 물질(B)은 바람직하게는 캐리어 물질 A에서의 중합체의 TmA보다 높은 용융 온도(TmB)를 갖는 반-결정질 중합체를 포함한다. 상기 TmA보다 높은 TgB 또는 TmB를 갖는 중합체 물질(B)의 장점은, 미세다공질 막이 개선된 열적 및 치수 안정성을 가져서, 막이 보다 높은 온도에서 사용될 수 있게 하는 것이다.
- [0044] 유익하게는 이 실시양태는 예컨대 높은 치수 안정성이 필요한 배터리 격리판에서의 막, 및 멸균 동안 열화가 부재해야 하는 제품, 예컨대 멸균가능한 약물 방출 플라스틱에 적용된다. 멸균 동안, 30분간 121°C 정도로 높은 온도, 또는 4분간 135°C가 적용된다. 이런 목적에서, 중합체 물질 B는 유익하게는 높은 용융 온도의 반-결정질 폴리아미드를 포함한다.
- [0045] 본원에서 언급된 유리 전이 온도 및 용융 온도는 DSC 방법으로 측정된다. 용어 "유리 전이 온도"는, 20°C/분의 가열 속도로 DSC에 의해 ASTM E 1356-91에 따라 측정 시, 모(parent) 열 곡선의 변곡점에 상응하는, 모 열 곡선의 (시간에 대한) 1차 도함수(derivative)의 피크에서의 온도로서 결정되는 온도인 것으로 본원에서 이해된다.
- [0046] 용어 "용융 온도" 또는 "용점"은, 10°C/분의 가열 속도로 DSC에 의해 ASTM D 3418-97에 따라 측정 시 용융 범위 내에서 최고의 용융 속도를 보이는 온도인 것으로 본원에서 이해된다.
- [0047] 본 발명에 따른 막에서, 제 2 중합체 물질(B)은 넓은 범위에 걸쳐 변하는 양으로 존재할 수 있다. 이미 매우 적은 양의 중합체 물질 B가 본 발명에 따른 막의 제조에 사용되어, 그의 성질에 상당한 영향을 주는 것(예컨대 그의 표면 성질에 영향을 주는 것)이 관찰되었다. 이런 경우에서, 미세다공질 막의 제조에 사용되는 중합체 용액 중의 중합체의 농도는 여전히 비교적 낮아서, 저 점도 및 캐리어로의 용이한 함침을 가능케 한다. 적합하게는, 중합체 물질 B는 약 0.1 중량% 정도로 적은 양, 또는 이보다 더 적은 양으로 존재하지만, 바람직하게는 중합체 물질 B의 양은 0.5 중량% 이상이다. 또한, 예컨대 미세다공질 막이 고도의 다공질 캐리어로부터 제조되는 경우, 비교적 많은 양이 사용될 수도 있다. 그러나, 우수한 분리력을 유지하면서 낮은 압력에서 높은 투과유속을 획득하기 위해서는, 제 2 중합체 물질(B)의 양을 30 중량% 이하로 한정되도록 유지하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 양은 1 내지 25 중량%, 보다 더 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 15 중량%이다. 본원에서 중량%는 막 캐리어 및 제 2 중합체 물질(B)의 총 중량에 대한 것이다.
- [0048] 보다 많은 양의 장점은 공극이 보다 작게 된다는 것이다. 상기 양이 보다 많을수록, 캐리어 물질의 표면 피복이 보다 우수하게 될 것이다. 소수성 캐리어 물질 A, 예컨대 UHMWPE, 및 친수성 중합체 물질 B를 사용하는 경우, 또한 투과유속은 보다 높게 될 것이다. 특정 순간에서 물 투과유속의 증가는 수평화되고, 이어서 감소될 것이다. 이는 공극 크기와 투과유속의 조정가능한 최적의 조합을 초래할 것이고, 이는 사용된 물질 및 요구되는 성질에 좌우될 것이며 일상적인 시험 및 실험에 의해 막 제조 분야의 당업자에 의해 결정될 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 미세다공질 막은 넓은 범위에 걸쳐 변하는 두께를 가질 수 있다. 적합하게는, 상기 막은 5 내지 500 μm , 바람직하게는 10 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 15 내지 150 μm , 보다 더 바람직하게는 20 내지 100 μm 범위의 두께를 갖는다. 상기 두께는 뜻대로, 예컨대 목적하는 적용분야 및 막 선택도에 관계되어 선택될 수 있다. 보다 큰 두께는 바람직하게는 높은 공극률과 조합될 수 있어서, 낮은 압력과 함께 높은 투과유속을 여전히 가지면서 개선된 분리력을 성취한다. 보다 적은 두께는 막에 대해 보다 낮은 압력 강하를 허용하고, 적합하게는 매우 작은 공극 크기와 조합된다.
- [0050] 본 발명에 따른 미세다공질 막은 넓은 범위에 걸쳐 변하는 공극률 및 공극 크기를 가질 수 있다. 공극은 0.01 μm 정도이거나 이보다 더 작을 수 있고/있거나 100 μm 정도이거나 이보다 더 클 수 있다. 적합하게는 다공질 막 캐리어는, 중합체 용액의 적용 이전에 0.01 μm 이상 및/또는 20 μm 이하, 바람직하게는 0.1 μm 이상, 보다 바람직하게는 1 μm 이상, 및 바람직하게는 10 μm 이하, 보다 바람직하게는 4 μm 이하의 평균 공극 크기를 갖는다.
- [0051] 본 발명에 따른 미세다공질 막은 전형적으로 다공질 막 캐리어보다 작은 공극을 갖고, 적합하게는 1.0 nm 이상 및/또는 20 μm 이하, 바람직하게는 10 nm 이상, 보다 바람직하게는 100 nm 이상, 및 바람직하게는 10 μm 이하,

보다 바람직하게는 1 μm 이하의 평균 공극 크기를 갖는다.

- [0052] 평균 공극 크기는 투기성에 의한 공기 유동 기법, 예컨대 거레이(Gurley)법 또는 에어플럭스(Airflux)법으로 간접적으로 측정될 수 있다. 투기성에 적용되며, 본 발명에 기재된 평균 입자 크기 값에 대한 값이 유도되는 방법은 ISO 5636-5에 따른 거레이 시험법이다. 표준 측정 설정으로서, 6.45 cm^2 (1 인치²)의 측정 면적 및 567 g의 하중이 사용되고, 50 ml의 공기가 투과되기 위해 필요한 시간이 측정된다. 이와 같이 측정된 투기성은 s/50 ml (s = 초, ml = 밀리리터)로 표시된다. 비교적 큰 공극 크기, 예컨대 약 1 μm 이상의 평균 공극 크기를 갖는 미세다공질 막에서 측정 면적은 예컨대 1 cm^2 로 감소될 수 있고, 투과되는 공기의 부피는 예컨대 100 ml 또는 200 ml로 증가될 수 있어서, 투과 시간이 보다 정확하게 측정될 수 있게 한다. 이와 같이 수득된 측정 값은 표준 측정 설정에 상응하는 값으로 재계산될 수 있고, 또한 이들 변형은 ISO 5636-5에 따라 적용될 수 있다. 추가 세부사항은 후술되는 실시예 부분에서 기재한다. 거레이(50 cc) 수치와 투기성 사이의 관계는 ISO 5636-5에 기재되어 있다. 거레이법으로 측정된 투기성은 s/50 ml로 표시되고, 수치 1.77을 거레이 수치로 나눔으로써 경험식을 통해 공극 크기(μm)로 해석될 수 있다.
- [0053] 또한 본래 막 캐리어의 공극률과 생성된 미세다공질 막의 공극률은 상이할 것이며, 후자가 전형적으로 보다 낮은 공극률을 갖는다. 본 발명에 따른 미세다공질 막 및 상기 막이 제조될 수 있는 방법의 장점은, 중합체 물질 B의 양이 제한되도록 유지될 수 있고, 제조 동안 막 캐리어의 기본 구조가 상당히 유지되기 때문에 그 차이가 제한된다는 것이다.
- [0054] 다공질 막 캐리어는 상기 막 캐리어의 총 부피에 대해 50 부피% 이상, 바람직하게는 60 부피% 이상, 보다 바람직하게는 70 내지 95 부피% 범위, 보다 더 바람직하게는 80 내지 92 부피% 범위의 공극률을 갖는다.
- [0055] 중합체 물질 B의 양이 낮고, 중합체 물질 B의 함침에 의해 막 구조가 변하기 어렵기 때문에, 미세다공질 막의 공극률은 매우 잘 유지되고 여전히 매우 높을 수 있으며, 이는 높은 투과유속 값을 수득하기 위해 매우 유익하다. 미세다공질 막의 공극률은 상기 막의 총 부피에 대해 적합하게는 35 부피% 이상, 바람직하게는 50 부피% 이상, 보다 바람직하게는 60 내지 94 부피%, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90 부피% 범위에 있다.
- [0056] 미세다공질 막은 넓은 범위에 걸쳐 변하는 평균 공극 크기를 가질 수 있으며, 50 μm 이상 정도로 크거나 또는 1 nm 이하 정도로 작을 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 미세다공질 막의 바람직한 실시양태에서, 다공질 막 캐리어(A)는 0.01 내지 10 μm 의 평균 공극 크기 및 상기 막 캐리어의 총 부피에 대해 80 부피% 이상의 공극률을 갖는 공극을 갖고, 미세다공질 막은 1 nm 내지 1 μm 의 평균 공극 크기 및 상기 미세다공질 막의 총 부피에 대해 60 부피% 이상의 공극률을 갖는다.
- [0058] 상기 언급된 평균 공극 크기 값은 ISO 5636-5에 따른 거레이 시험법으로 측정되고, s/50 ml로 표시되는 거레이(Gurley) 값으로부터 유도되고, 1.77을 거레이 수치로 나눔으로써 μm 로 전환된다.
- [0059] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에서, 미세다공질 막은 0.01 내지 1.0 μm 범위의 평균 공극 크기를 갖고, 데드-엔드 측정(dead-end measurement)에 기초하여 0.5 bar에서 측정 시 3000 $1/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ 이상, 보다 바람직하게는 5000 $1/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ 이상의 순수한 물 투과유속을 갖는다. 본원에서 순수한 물은 탈이온수이다.
- [0060] 물 투과유속은 막 필터에서의 액체 유속에 대한 표준 시험법인 norm ASTM F317-72에 따른 방법에 의해 측정한다.
- [0061] 이 실시양태는 예컨대 본 발명에 따른 미세다공질 막을 사용하여 성취될 수 있으며, 이때 막 캐리어 물질 A는 소수성 물질, 예컨대 폴리올레핀 및/또는 할로젠화된 비닐 중합체로 구성되고, 중합체 물질 B는 열가소성 폴리아마이드를 포함하여 미세다공질 막이 친수성 막으로 되게 한다.
- [0062] 보다 더 바람직하게는, 막 캐리어 물질 A는 UHMWPE를 포함하고, 중합체 물질 B는 열가소성 폴리아마이드를 포함하고, 미세다공질 막은 200 nm 이하의 평균 공극 크기를 갖고, 상기 막은 1 bar 압력에서 500 $1/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ (이때, 1 = 리터, h = 시간) 이상, 바람직하게는 1500 $1/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ 이상, 보다 더 바람직하게는 3000 $1/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ 이상의 투과유속을 보인다. 본원에서 투과유속의 측정은 0.5 bar의 막전위(trans-membrane) 압력에서 수행되고, 1 bar에서의 상응하는 값으로 전환된다.
- [0063] 유익하게는 본 발명에 따른 미세다공질 막은 바람직하게는 휘스커(whisker), 안료 및 염료, 나노-크기의 활성탄, 효소, 약제, 기능식품, 및 이온 교환 수지, 안료, 살균제, 및 안정화제 예컨대 열 및 산화 안정화제로

이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 제 2 중합체 물질 B를 포함한다.

- [0064] 특정 실시양태에서, 미세다공질 막에서의 열가소성 중합체는 조사(radiation), 예컨대 UV 조사 또는 전자빔 조사에 의해 가교결합된다. 이런 가교결합은 미세다공질 막의 열적 및 기계적 안정성을 증진시킨다.
- [0065] 또한 본 발명은, (i) 제 1 중합체 물질(A)로 제조된 다공질 막 캐리어를, 용매계(X) 중 제 2 중합체 물질(B)을 포함하는 중합체 용액으로 함침시키는 단계, 및 (ii) 상기 생성된 함침된 막 캐리어를 비-용매계(Y)에서 퀴칭(quenching)시켜, 제 2 중합체 물질(B)의 적어도 일부를 침전시키는 단계를 포함하는 미세다공질 막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0066] 상기 함침 단계에서, 제 2 중합체 물질(B)은 다공질 막 캐리어 내부의 다공질 구조에 균일하게 분포되는 것으로 여겨진다. 후속 침전 단계와 조합되어, 상기 중합체 물질은 상기 다공질 구조에 친밀하게 분할된다.
- [0067] 다공질 막 캐리어, 제 1 중합체 물질(A) 및 제 2 중합체 물질(B)에서, 전술된 미세다공질 막에서 기재된 동일한 실시양태가 사용될 수 있다.
- [0068] 상기 용액에 의한 다공질 막 캐리어의 함침은 예컨대 상기 다공질 막 캐리어를 상기 용액에 담그고, 이어서 상기 용액을 다공질 막 캐리어의 공극 구조로 침투하게 함으로써 다공질 막 캐리어를 상기 용액과 접촉시킴에 의해 성취될 수 있다. 침투는 용액 상에 압력을 가함에 의해 수행될 수 있다.
- [0069] 본원에서 용매 및 용매계는, 각각 상기 중합체가 가용성인 액체 및 액체 조성물인 것으로 이해된다. 상기 액체 조성물은 여러 가지 액체들의 혼합물 및/또는 액체와 그에 용해되는 하나 이상의 다른 성분의 혼합물일 수 있다. 명시적으로 달리 언급되지 않는 한, 본원에서 용매 및 용매계는, 단일 액체 또는 다중 액체가 사용되는가에 또는 다른 성분이 용해되는가에 상관없이, 용매계 X로서 또한 지칭될 것이다.
- [0070] 유사하게, 본원에서 비-용매 및 비-용매계는 각각 중합체가 제한된 용해도를 갖거나 불용성인 액체 및 액체 조성물인 것으로 이해된다. 상기 액체 조성물은 여러 가지 액체들의 혼합물 및/또는 액체와 그에 용해되는 하나 이상의 다른 성분의 혼합물일 수 있다. 명시적으로 달리 언급되지 않는 한, 본원에서 비-용매 및 비-용매계는, 단일 액체 또는 다중 액체가 사용되는가에 또는 다른 성분이 용해되는가에 상관없이, 비-용매계 Y로서 또한 지칭될 것이다.
- [0071] 상기 용매계 X는 액체 외에 하나 이상의 추가 성분을 임의로 포함할 수 있다. 상기 용액에 존재할 수 있는 추가 성분은 예컨대 첨가제(들), 예를 들면 전술된 것들, 또는 용해도 증진 성분, 예컨대 무기 염일 수 있다. 임의로, 상기 첨가 성분은 비-용매계 Y로 첨가될 수 있다. 임의로, 첨가 성분은 미세다공질 막의 형성 후 추가 코팅 공정을 통해 첨가되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0072] 비-용매계 Y는 액체 외의 하나 이상의 추가 성분을 임의로 포함할 수 있다. 상기 용액에 존재할 수 있는 추가 성분은 예컨대 중합체의 용해도를 추가로 낮추는 첨가제(들)일 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 제조방법에서, 바람직하게는 용매계 X는 극성 또는 비-극성 유기 용매인 유기 용매, 또는 이의 임의의 혼합물이거나, 이를 포함한다. 보다 바람직하게는 상기 용매계 X는 유기 용매 및 상기 유기 용매에 용해되는 무기 염을 포함한다. 또한 바람직하게는 비-용매계 Y는 물을 포함한다.
- [0074] 소수성 막을 친수성 막으로 개질하는 것이 바람직하지만, 소수성 막에서 사용되는 소수성 중합체에 비해 친수성인 많은 중합체가 존재하며, 이런 친수성 중합체는 유기 용매에 가용성이고 물에는 가용성이 아니며, 이는 본 발명에 따른 제조방법에서 사용하기에 매우 적합하다.
- [0075] 용매 및/또는 비-용매로서 사용될 수 있는 용매들은, 중합체의 성질에 따라 사용될 수 있는 극성 액체 및 비-극성 액체 모두를 포함한다.
- [0076] 적합한 비극성 액체는 벤젠, 클로로폼 및 테트라클로로에틸렌을 포함한다.
- [0077] 극성 액체의 예는 저분자량 액체, 예컨대 알콜, 아민, 아미노-알콜, 카복실산, 아마이드, 아마이드, 케톤 및 에터를 포함한다. 상기 알콜의 경우, 용매 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 페놀, 크레솔, 에틸렌 글라이콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판다이올, 부탄다이올이 사용될 수 있다. 아미노-알콜 또는 대안적 명칭으로서 알콜 아민의 경우, 모노에탄올 아민 및 다이에탄올아민이 적합한 대표 화합물이다. 적합한 카복실산은 예컨대 폼산, 아세트산, 시트르산, 벤조산 및 옥살릴산이 있다. 아마이드의 경우, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸폼아마이드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAC), 카프로락탐이 사용될 수 있다. 가능한 에터의 예는 테트라하이드로푸란(THF), 1,4-다이옥산 및 크라운(crown) 에터가 있다.

케톤으로서, 예컨대 메틸에틸케톤 또는 2-부틸케톤(MEK)이 사용될 수 있다. 또한 상기 극성 용매의 혼합물이 사용될 수 있는 반면, 산 및 아마이드는 바람직하게는 서로와 혼합되는 것보다는 다른 용매와 혼합되는데, 이는 산과 아마이드가 함께 염을 형성할 수 있으므로 용매로서 사용불가하게 될 수 있다. 또한 극성 용매와 비극성 용매의 혼합물이 사용가능한 경우 적용될 수 있다. 극성 용매는 또한 임의로 물과 조합될 수 있다.

[0078] 폴리아마이드의 경우, 넓은 범위의 용매가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 용매는 아마이드계 용매, 및 무기 염의 알콜 용액을 포함한다. 폴리아마이드에 적합한 용매는 예컨대 문헌[Nylon Plastics Handbuch, Melvin I Kohan, Hanser Publisher, Munich, 1995 (pages 63 and 82-84)]에서 찾을 수 있다. 반-방향족 및 지방족 폴리아마이드에 바람직한 용매는 OH 작용기 당 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 단쇄 지방족 알콜이 바람직하며, 이는 장쇄 지방족 알콜보다 폴리아마이드 및 염을 잘 용해시킬 수 있기 때문이며, 예컨대 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올이 있으며, 특히 상응하는 염 함유 알콜 용액이 바람직한데, 이는 이것이 폴리아마이드를 매우 잘 용해시키고, 비극성 중합체를 포함하는 막 캐리어를 잘 습윤화시키고, 폴리아마이드가 침전되는 물과 완전히 혼화가능하기 때문이다.

[0079] 임의로, 상기 용매는 비-용매계 Y로부터의 비-용매를 30 중량% 이하의 양으로 함유할 수 있다. 비-용매가 물인 경우의 특별한 장점은 성질 변화 없이 용액을 유지하는 것이 용이하다는 것인데, 이는 많은 용매들의 흡습 거동, 및 물이 폴리아마이드용 용매와 잘 혼합된다는 사실 때문이다.

[0080] 상기 용액에 포함될 수 있는 적합한 염은 양이온 Li^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , 구아니디늄⁺, Al^{3+} 및 Fe^{3+} 중 하나 이상과 음이온 F^- , Cl^- , Br^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, 상기 염은 칼슘 클로라이드($CaCl_2$), 리튬 클로라이드($LiCl$), 리튬 나이트레이트($LiNO_3$), 및/또는 마그네슘 클로라이드($MgCl_2$), 보다 바람직하게는 $LiCl$ 또는 $LiBr$ 및 $CaCl_2$ 또는 $CaBr_2$, 보다 바람직하게는 $CaCl_2$ 를 포함한다. 적합한 염, 예컨대 $LiCl$ 및 $CaCl_2$ 는 예컨대 DMAC 또는 메탄올에 용해될 수 있다. $CaCl_2$ 가 바람직하며, 이는 Li 염보다 덜 독성이고, 저렴하기 때문이다.

[0081] 바람직하게는, 상기 알콜은 0.01 중량% 내지 5 중량%의 물 함량을 갖는다. 이는 알콜의 흡습 특성에 기인한 문제 및 증류에 의한 재생을 피한다.

[0082] 바람직한 실시양태에서, 용매계 X는 염을 포함하고, 보다 바람직하게는 염 농도가 높으며, 보다 바람직하게는 포화 수준 대비 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상, 보다 더 바람직하게는 90%이다. 보다 높은 염 농도의 장점은, 물에 대한 친화도가 증가하고, 물이 함침된 막 캐리어로 보다 빠르게 투과하는 것이다. 또한, 보다 높은 염 농도는 유기 용매의 휘발도를 상당히 감소시키고, 이는 대규모 생산에서의 안전성을 개선하고, 오랜 시간 간격(interval) 동안 일정한 조건에서 코팅 용액을 보다 잘 유지시킨다. 또한 보다 높은 염 농도는 극성 중합체의 용해에 유리하고, 보다 높은 중합체 농도 또는 보다 낮은 점도를 가능케 하여 함침에 필요한 시간을 단축시키는데 기여한다. 더욱이, 보다 높은 염 농도는 막의 개방형 공극 구조를 보다 잘 유지시키는데 기여할 것이다.

[0083] 바람직하게는, 용매계 X는 극성 유기 용매를 포함하고, 비-용매계 Y는 물을 포함한다.

[0084] 제 2 중합체 물질(B)에서의 열가소성 중축합 중합체는 가용성 중합체이어야 하고, 바람직하게는 용매에 가용성이고, 상기 용매에서는 제 1 중합체 물질 A가 불용성이거나 또는 다공질 막 캐리어가 함침 및 침전 단계 동안 실제적으로 변하지 않게 유지되도록 제한된 정도로 가용성이다.

[0085] 열가소성 중축합 중합체의 너무 높은 농도 및/또는 너무 높은 분자량에 기인하여 너무 높은 점도를 갖는 중합체 용액은 상기 막 캐리어로 함침되기 어려울 것이고, 상기 막 캐리어의 공극 내부에 친밀하게 분할되고 미세구조화된 물질을 형성하기 보다는 다공질 막 캐리어의 외부 표면에 코팅을 생성할 것이 명확하다. 점도는 용액 중의 중합체의 분자량 및 농도를 제한시킴에 의해 충분히 낮게 유지될 수 있다.

[0086] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 중합체 용액은 알콜, 0.1 내지 30 중량%의 물, 1 내지 50 중량%의 염, 및 2 내지 100 kg/몰의 중량 평균 몰 질량을 갖는 폴리아마이드 0.1 내지 10 중량%를 포함한다. 보다 바람직하게는, 이 용액은 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 단쇄 지방족 알콜, 5 내지 20 중량%의 물, 1 내지 25 중량%의 $CaCl_2$ 및/또는 $CaBr_2$, 및/또는 3 내지 50 kg/몰의 중량 평균 몰 질량을 가지며 4 내지 8의 C/N 비를 갖는 폴리아마이드 0.1 내지 10 중량%를 포함한다. 보다 더 바람직하게는, 상기 용액은 이들 모든 성분들을 함께 포함한다. 바람직하게는, 본원에서 폴리아마이드는 PA4,6 또는 PA4,6/6이거나, 50 중량%의 PA4,6 단위를 포함하는 PA4,6의 코

폴리아마이드이다. 본원에서 중량%는 모두 중합체 용액의 총 중량에 대한 것이다.

- [0087] 열가소성 중축합 중합체는 넓은 범위에 걸쳐 변하는 분자량을 가질 수 있다. 용해도 및 가공성을 증진시키기 위해, 중축합 중합체는 바람직하게는 100,000 이하, 보다 바람직하게는 50,000 이하, 보다 더 바람직하게는 25,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. 바람직하게는 중축합 중합체는 2,000 이상, 보다 바람직하게는 3,000 이상, 보다 더 바람직하게는 5,000 이상의 Mw를 갖는다. 매우 적합하게는, 상기 중합체는 10,000 내지 20,000 범위의 Mw를 갖는다. 보다 높은 최소 Mw를 갖는 열가소성 중축합 중합체가 생성된 막의 기계적 및 열적 성질에 유의하고, 또한 오래 지속되는 여과 동안에 보존성을 개선시킨다. 바람직한 분자량은 중합체 유형에 따라 좌우될 것이다. 예컨대, 수소 결합을 형성하는 경향을 갖는 비교적 극성 중합체인 폴리아마이드의 경우, 바람직한 분자량은 덜 극성인 다른 중합체보다 낮을 것이다.
- [0088] 적합하게는, 중합체 용액 중 열가소성 중축합 중합체의 농도는 중합체 용액의 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 2 중량% 범위에 있다.
- [0089] 함침에 사용되는 중합체 및 켄칭 욕에서의 비-용매계(Y)의 중합체의 온도는 독립적으로 넓은 범위에 걸쳐 별할 수 있고, 적합하게는 -20℃ 내지 98℃, 보다 바람직하게는 0℃ 내지 60℃, 보다 더 바람직하게는 10℃ 내지 40℃, 가장 바람직하게는 15℃ 내지 25℃이다. 전술된 제조방법의 바람직한 실시양태에서, 켄칭 욕에서의 액체는 적합하게는 물, 또는 물과 알코올의 혼합물, 보다 바람직하게는 메탄올, 또는 에탄올 및 물, 보다 더 바람직하게는 오직 물만을 포함한다. 어느 경우에서도, 상기 온도는 액체의 어는점보다 높아야 하므로, 켄칭 욕에서의 액체가 순수한 물로 구성되는 경우, 이는 0℃보다 높을 것이다.
- [0090] 상기 공정은 필요한 함침 및 켄칭/침강 단계에 적합한 임의의 방식으로 수행될 수 있다. 상기 공정은 연속식 공정뿐만 아니라 단계식, 반-연속식 또는 배취식 공정일 수 있다.
- [0091] 상기 공정은, 다공질 막 캐리어를 함침 욕에 담그고, 거기서 중합체 용액으로 완전히 함침되기에 충분히 긴 시간 동안 유지시키고, 함침 욕에서 제거하고, 이어서 켄칭 액체 Y가 있는 켄칭 욕에 상기 켄칭 액체가 상기 다공질 막 캐리어로 완전히 침투되기에 충분히 긴 시간 동안 담금(soaking)으로써 수행된다.
- [0092] 다르게는, 막 캐리어가 완전히 함침되는데 필요한 담금 시간은, 담금 동안 상기 막 캐리어가 부분적으로 함침되고, 동시에 상기 막이, 상기 막 캐리어가 함침 욕에서 제거된 직후 완전히 함침되기에 충분한 양의 중합체 용액으로 습윤화되도록 하는 시간일 수 있다. 켄칭 욕에 담그기 전에, 상기 막 캐리어가 상기 중합체 용액으로 완전히 함침되도록 주의해야 한다.
- [0093] 상기 용액(X)의 완전 함침 및 켄칭 액체(Y)의 투과에 필요한 시간은 일상적인 실험 및 측정에 의해, 예컨대 제 1 담금 단계 후 다공질 막 캐리어(A)의 중량 증가, 및 상기 중합체의 완전 침전을 측정함에 의해 당업자에 의해 정립될 수 있다. 실제로, 극성 유기 용매 중 저 점도 중합체 용액(X)의 경우 미세다공질 폴리올레핀 막에서의 완전 함침에 단지 수 내지 수십 초만이 걸리는 것으로 관찰되었다. 사용된 극성 유기 용매가 물과 온전히 혼합되는 경우, 예컨대 알코올, 특히 염 함유 알코올 용액, 및 물을 켄칭 액체로서 사용하는 경우, 또한 미세다공질 막으로, 심지어 미세다공질 폴리올레핀 막의 경우에서도 완전히 침투하는데 단지 수 내지 수십 초만이 걸린다.
- [0094] 임의로 함침 욕에서 제거한 후, 함침된 막은, 이것과 비/용매계를 접촉시키기 전에 공기 또는 다른 가스 분위기에서 0 내지 10분, 바람직하게는 0.1 내지 7분 동안 유지된다. 최소 건조 시간은 상기 막의 내부의 개방형 구조를 유지하면서 표면이 보다 부드럽게 되는 장점을 갖는다. 이는 생물학적 제품에서의 단백질 성장을 최소화시키는데 긍정적 효과를 가질 수 있다.
- [0095] 적합하게는, 상기 공정은 연속식 또는 반-연속식 공정이며, 여기서 다공질 막 캐리어는 제 1 롤에서 풀리고, 임의로 습윤화 유닛을 통과하고, 중합체 용액을 포함하는 용액 적용 유닛을 통과하고, 켄칭 액체 Y를 포함하는 켄칭 유닛을 통과하고, 세척 및/또는 건조 유닛 및/또는 어닐링 유닛을 통과하고, 생성된 미세다공질 막은 제 2 롤에 재권취된다. 마찬가지로, 이런 연속식 공정 전체에 걸쳐 켄칭 액체의 조성은, 용매계 X로부터의 용매 성분들에서 점진적 증가에 기인하여 변할 수 있다. 마찬가지로 신선한 켄칭 액체의 재보충은 상기 공정 전체에 걸쳐 수행될 수 있다.
- [0096] 다르게는, 상기 공정은, 다공질 막 캐리어의 쉬트 또는 쉬트의 스택을, 중합체 용액을 포함하는 제 1 욕에 담그고, 제 1 욕에서 꺼내어 비-용매계 Y를 포함하는 제 2 욕에 담그는 배취식 공정일 수 있다.
- [0097] 다공질 막 캐리어 및 생성된 미세다공질 막은 중공 섬유 모양을 갖는 경우, 연속식 공정의 다공질 막 캐리어 및 배취식 공정의 쉬트 및 스택은 중공 다공질 막 캐리어의 섬유로 대체될 수 있다.

- [0098] 중공 섬유 및 관형 막의 경우, 함침 용액을 섬유의 내부로 투과시키면서, 켄칭 용액을 섬유의 외부에 가할 수 있거나, 또는 반대로 수행할 수 있다. 이런 함침을 보어 사이드(bore side) 또는 셸 사이드(shell side)로부터 수행할 수 있으며, 켄칭 용액도 양 사이드 모두로부터 유동할 수 있다.
- [0099] 본 발명에 따른 제조방법에서 사용된 다공질 막 캐리어는 넓은 범위에서 변하는 표면 평균 중량을 가질 수 있고, 또한 상기 다공질 막 캐리어 상에 침전되는 중합체 물질의 양도 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예컨대 PES 및 PS 막은 매우 두껍고, 예를 들면 200 μm 초과이고, 심지어 기계적 강도를 증가시키기 위해 폴리에스터 하부-층을 포함할 수도 있다.
- [0100] 다공질 막 캐리어는 예컨대 3 내지 300 g/m^2 , 바람직하게는 5 내지 100 g/m^2 , 보다 바람직하게는 10 내지 50 g/m^2 범위의 표면 평균 중량을 가질 수 있다. 상기 다공질 막 캐리어 상에 침전되고 임의적 세척 및 건조 단계 후에 잔류하는 중합체 물질의 양은 적합하게는 0.1 내지 20 g/m^2 , 바람직하게는 0.5 내지 10 g/m^2 , 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 g/m^2 범위에 있다.
- [0101] 침전 및 잔류된 중합체 물질의 양은 막의 총 중량에 대해 30 중량% 정도 또는 이보다 더 높을 수 있다. 바람직하게는, 막의 총 중량에 대해 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10 중량% 범위의 양이다.
- [0102] 본 발명에 따른 제조방법은 단계 (a) 및 (b)로부터 수득된 함침 및 켄칭된 막을 세척(예: 물로 세정), 염색, 건조, 연신, 어닐링 또는 캘랜더링(calendering)하거나 또는 이들의 임의의 조합인 추가 단계(들)을 포함할 수 있다.
- [0103] 또한 본 발명은 막 구조물에 관한 것이다. 하나의 실시양태에서, 상기 막 구조물은, 임의로 지지층에 의해 폴딩(folded), 권취(wound) 및/또는 지지된 얇은 미세다공질 막 필름을 포함하며, 이때 상기 얇은 미세다공질 막 필름은 본 발명 또는 이의 임의의 바람직한 실시양태에 따른 미세다공질 막으로 구성된다. 상기 지지체 층은 웹(web) 또는 코팅층일 수 있고, 이는 예컨대 기계적 성질을 더욱 증진시키기 위해 사용될 수 있다. 미세구조화된 물질 B는 막과 지지층 사이의 접착성에 기여할 수 있으므로, 별도의 접착제의 필요성을 제거하고, 막의 투과성의 감소를 방지한다. 코팅층을 갖는 구조물은 반-투과성일 수 있고, 예컨대 가스 분리법, 역 삼투압법에서 사용될 수 있다.
- [0104] 제 2 실시양태에서, 상기 막 구조물은 중공 막 섬유, 또는 다중 중공 막 섬유의 번들(bundle)을 포함하며, 이때 상기 중공 막 섬유는 본 발명 또는 이의 임의의 바람직한 실시양태에 따른 미세다공질 막으로 구성된다.
- [0105] 개질에서의 중합체의 수많은 선택, 첨가제의 사용 가능성 및 다양한 구조물의 제조뿐만 아니라 미세다공질 막의 공극 크기를 미세 조정(fine tuning)하고/하거나 소수성을 친수성으로 변화시키고, 높은 물 투과유속을 성취할 수 있는 가능성은 본 발명에 따른 미세다공질 막에 대한 넓은 범위에 걸쳐 변하는 많은 적용분야를 개방시켰다.
- [0106] 또한 본 발명은, 하기 임의의 적용분야에서의 본 발명 또는 그의 임의의 바람직한 실시양태에 따른 막, 임의의 공정 또는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 수득된 막, 또는 이로 제조된 임의의 막 구조물의 용도에 관한 것이다:
- [0107] ● 분자 분리, 예컨대 입자 여과, 미세 여과, 한외 여과, 나노-여과, 역 삼투, 용매 내성 나노여과(SR-NF) 또는 임의의 용매 내성 여과,
 - [0108] ● 가스/가스 여과,
 - [0109] ● 폐수 정화,
 - [0110] ● 전기-투석, 전기-탈이온화, 배터리 및 연료 전지를 비롯한 전기화학 분야,
 - [0111] ● 약학적 및 기능식품 성분을 비롯한 제어 방출 분야,
 - [0112] ● 퍼트랙션(pertraction), 투과증발 및 컨택터(contactor) 분야,
 - [0113] ● 효소 부동화,
 - [0114] ● 가습제, 및
 - [0115] ● 생물상용성(biocompatible) 막(예: 세포 거대-캡슐화(macro-capsulation) 막, 예컨대 랑게르한스섬의 캡슐

화).

[0116] 막은 통상적으로 용액 및 현탁액의 분리 및 농축을 위해 사용된다. 이들은 넓은 적용분야 범위를 갖고, 몇몇 분자 분리 공정, 예컨대 미세 여과(MF), 한외 여과(UF), 나노-여과, 역 삼투, 전기-투석, 전기-탈이온화, 퍼트랙션, 투과증발에서 사용될 수 있다. 적용분야의 예는 폐수 정화, 연료 전지, 약학 성분의 제어 방출, 배터리 및 가습제를 포함한다. 일반적으로, 다공질 MF 및 UF 막은 물질의 본질적 성질에 따라 친수성 막 및 소수성 막으로 일반적으로 나뉜다.

[0117] 본 발명은 하기 비제한적 실시예 및 비교예에 의해 추가로 예시된다.

[0118] [실시예]

[0119] 시험 방법

[0120] 투수성

[0121] 막을 가로지른 압력 구배가 500 mbar에서 실온(20℃)에서 ASTM F317-72에 따른 방법으로 투수성을 측정하였다. 250 ml 물을 이 압력 하에 상기 막을 통해 통과시킨다. 투과면(permeate side)에서의 매 50 ml마다 경과된 시간을 기록한다. 그 후, 물 투과유속(water flux)을 하기 수학적 1에 따라 계산한다.

[0122] [수학적 1]

[0123] $J = Q/AtP$

[0124] 상기 식에서,

[0125] J는 투과유속(l/m^2 h bar)이고,

[0126] Q는 측정 시간(t, 시간 단위)에서의 막을 통해 이동하는 물의 양(리터 단위)이고,

[0127] A는 막의 유효 면적(m^2)이고,

[0128] P는 막에서의 압력 차이이다.

[0129] 상기 실험을 5회 반복하여 수행하고, 5회 측정값을 평균하고, 그 평균 값을 기록한다.

[0130] 투기성(air permeability)

[0131] 투기성을 ISO 5636-5에 따른 거레이 시험법으로 측정하였다. 측정에서, 시간을 0.1초 단위로 기록하며 50 ml의 실린더 용량, 567 g의 실린더 중량 및 6.45 cm^2 (1 인치²)의 측정 표면을 갖는 토요세이키(Toyoseiki)의 거레이 덴소미터(Gurley Densometer) B형을 사용하고, 표준 절차에 따라 보정하였다.

[0132] 개별 물질에 대한 측정을 하기와 같이 수행하였다: 막의 스트립을 물의 폭을 가로질러 절단하였다. 부드럽고 손상되지 않은 시험편을 클램핑 플레이트 오리피스 상에 놓고, 클램핑하였다. 측정을 시작하고, 50 ml의 공기가 시험편을 통해 통과하는데 필요한 시간을 결정하였다. 이 시험을 5회 반복하고, (평균) 거레이 값을 초/50 ml 단위로 기록하였다.

[0133] 평균 공극 크기

[0134] 평균 공극 크기를, 수치 1.77를 거레이 값으로 나누어 계산하였다.

[0135] 공극률 측정

[0136] 공극률을, 하기 수학적 I을 이용하여 계산한다:

[0137] [수학적 I]

$$\text{공극률} = \frac{\rho - \left(\frac{\text{평량}}{\text{두께}} \right)}{\rho} \times 100\%$$

[0138]

- [0139] 상기 식에서,
- [0140] ρ 는 미세다공질 중합체 매트릭스의 밀도(g/cm^3)이고,
- [0141] 평량(base weight)은 표면적 당 미세다공질 중합체 매트릭스의 평균 중량(g/m^2)이고,
- [0142] 두께는 미세다공질 중합체 매트릭스의 평균 두께(μm)이다.
- [0143] 밀도 ρ 가 상이한 물질들로 이루어진 막 캐리어 및 미세구조화된(micro-structured) 중합체 물질을 포함하는 막의 경우, 하기 수학적 II로 계산되는 평균 밀도가 이용된다:
- [0144] [수학적 II]
- $$\rho = \frac{W1+W2}{\frac{W1}{\rho1} + \frac{W2}{\rho2}} \times 100\%$$
- [0145]
- [0146] 상기 식에서,
- [0147] W1은 막의 총 중량에 대한 막 캐리어의 중량%이고,
- [0148] W2는 막의 총 중량에 대한 미세구조화된 중합체 물질의 중량%이고,
- [0149] $\rho 1$ 은 막 캐리어 매트릭스의 밀도(g/cm^3)이고,
- [0150] $\rho 2$ 는 미세구조화된 중합체 물질 매트릭스의 밀도(g/cm^3)이다.
- [0151] 평량
- [0152] 평량(BW)을, 하기 수학적 III을 이용하여 계산한다:
- [0153] [수학적 III]
- $$BW = \frac{\text{mass}}{A}$$
- [0154]
- [0155] 상기 식에서,
- [0156] BW는 표면적 당 평량 또는 총 질량(g/m^2)이고,
- [0157] mass는 샘플의 질량(g)이고,
- [0158] A는 샘플의 표면적(m^2)이다.
- [0159] 평량 계산은 100 x 100 mm의 샘플 크기 또는 물의 총 표면(총 길이 x 폭)을 기준으로 할 수 있다.
- [0160] 두께
- [0161] 보정된 기계적 두께 스캐너(유형 밀리트론(Millitron) 1234-IC)를 사용하여 ISO4593에 따라 측정한다. 상기 두께 스캐너는 하부의 평평한 면, 및 상기 하부의 평평한 면에 평행한, 11.3 mm(100 mm^2)의 직경을 갖는 상부의 평평한 측정 면을 갖는다. 측정 풋(유형 마(Mahr) P2004MA) 상의 총 하중은 0.75 N이다.
- [0162] 물질
- [0163] PE 막: 솔루포(Solupor)16P25A(네델란드 소재의 DSM), 15.2 g/m^2 의 평량; 두께 140 μm ; 공극률 계산치 약 90 부피%.
- [0164] PA-4,6: 폴리아마이드-46, 점도 값 160 ml/g(네델란드 소재의 DSM).
- [0165] 중합체 용액
- [0166] CaCl_2 로 포화된(약 9.7 중량%) 메탄올 중 각각 0.5 중량% 및 1 중량%의 PA-4,6의 용액을 실온에서 제조하였다.

[0167] 막 개질

[0168] PE 막의 단편을 상기 중합체 용액에 살짝(단지 수 초) 담그고, 바로 물에 침지시키고, 많은 양의 물로 세정하고, 공기 건조시켰다.

[0169] 1 중량% PA-4,6 용액으로부터 생성된 개질된 막은 17.62 g/m^2 의 평량을 갖고, 이는 개질된 막의 총 중량에 대해 14.5 중량%의 PA-4,6에 상응한다.

[0170] 개질된 막의 현미경 조사

[0171] SEM 분광법으로 본 발명에 따른 개질된 막을 조사하고, 출발 막 캐리어와 비교하였다. 상기 막의 두께는 약간 감소되었다. 공극률은 약 85 부피%로 산정되었다. 비교적 큰 공극을 갖는 PE 막의 개방형 표면 공극 구조는 소멸되었고, 매우 얇은 섬유 및 상당히 감소된 공극 크기를 갖는 필름 층을 갖는 미세 구조가 보였다.

[0172] 성질

[0173] 기계적 성질

[0174] 기계적 성질(인장 모듈러스 (E')[MPa], 파단 시 인장 강도(F)[N], 및 파단 시 신율(dL)[%])을 23°C에서 ISO 527에 따른 인장 시험으로 측정하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

[0175] [표 1]

기계적 성질

막/처리	F[N]	E'[MPa]	dL[%]
PE-막	10.7	5.3	19.9
개질된 막(0.5% 용액)	13.8	9.3	21.2
개질된 막(1% 용액)	13.2	9.5	21.4

[0176]

[0177] 막의 기계적 강도 및 강성도(stiffness)는 본 발명에 따른 개질 후에 상당히 증가하였다.

[0178] 물 투과유속 및 공극 크기

[0179] PE 막뿐만 아니라 상기와 같이 개질된 막을 그대로 및 실온에서 세제(cleaning agent)로 3일 처리한 후 막의 물 투과유속을, 0.5 bar의 막 투과압에서 측정하였다. 평균 공극 크기를 전술된 방법으로 측정하였다. 그 결과를 표 2에 기재한다.

[0180] [표 2]

물 투과유속 및 거레이 수치

막 / 처리	물 투과유속 l/(m ² .h.bar)	거레이 (s/50ml)	공극 크기 (μm)
PE-막	0	3	0.59
개질된 막 (1% 용액)	9241	9.7	0.18
1% NaOCL 처리후	9241	13.5	0.13
2% KOH 처리후	7743	14.6	0.12
2% H3PO3 처리후	8185	14.6	0.12

[0181]

[0182] 상기 개질된 막은 작은 공극 크기 및 큰 물 투과유속의 탁월한 조합을 소유하였고, 세제에 대한 탁월한 내성을 가졌다.

[0183] 열적 성질

[0184] 열적 성질의 측정에서, 하기의 PE-1, PE-2 및 PE-3으로 지정된 여러 가지 PE-막으로부터 시작하여 개질된 막을 제조하고, 1% PA 용액으로 개질하였다:

- [0185] PE-1 = 솔루션16P25A(예: 네델란드 소재의 DSM), 15.2 g/m²의 평량; 두께 140 μm; 공극률 계산치 약 90 부피%,
- [0186] PE-2 = 솔루션16P10A, 및
- [0187] PE-3 = 솔루션14P02E.
- [0188] PE-1 및 그에 기반한 개질된 막은 전술된 바와 같았다. PE-2 및 PE-3의 개질에서, 동일한 1% PA 용액 및 동일한 개질 방법이 적용되었다.
- [0189] 여러 가지 PE 막 및 그에 기반한 개질된 막들의 5 mm 단면을 갖는 원형 단편을 상기 막들로부터 절단하고, 120 °C의 온도로 120분 동안 처리하였다. 냉각 후 단편의 수축률을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 기재하였다.
- [0190] [표 3]

본 발명에 따른 개질된 PE 막의 수축률 값 및 비-개질된 PE 막에서의 비교

결과

	PE 막		1% PA 용액으로 개질된 PE 막	
	X-방향 [mm]	Y-방향 [mm]	X-방향 [mm]	Y-방향 [mm]
PE-1 16P25A	10.1	5.8	5.8	4.0
PE-2 16P10A	15.5	4.0	7.5	2.8
PE-3 14P02E	30.9	16.9	14.6	9.9
	X-방향 [%]	Y-방향 [%]	X-방향 [%]	Y-방향 [%]
PE-1 16P25A	20	12	12	8
PE-2 16P10A	31	8	15	5
PE-3 14P02E	62	34	29	20

[0191]

- [0192] 이들 결과로부터 알 수 있듯이, 개질된 막은, 상응하는 비-개질된 PE 막보다 그의 원형을 훨씬 더 우수하게 보존하였고, 훨씬 덜 수축되었다.