



등록특허 10-2166565



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월16일

(11) 등록번호 10-2166565

(24) 등록일자 2020년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 8/06 (2006.01) *B01J 20/20* (2018.01)

D01D 5/34 (2006.01) *D06M 10/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01F 8/06 (2013.01)

B01J 20/20 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2019-0049738

(22) 출원일자 2019년04월29일

심사청구일자 2019년04월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP2008169511 A*

KR1020130060969 A*

KR1020170077612 A*

JP2003020517 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이승구

대전광역시 유성구 가정로 63 럭키하나아파트
106-801

원중성

대전광역시 유성구 대학로 45 스카이라이프로드 610호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 7 항

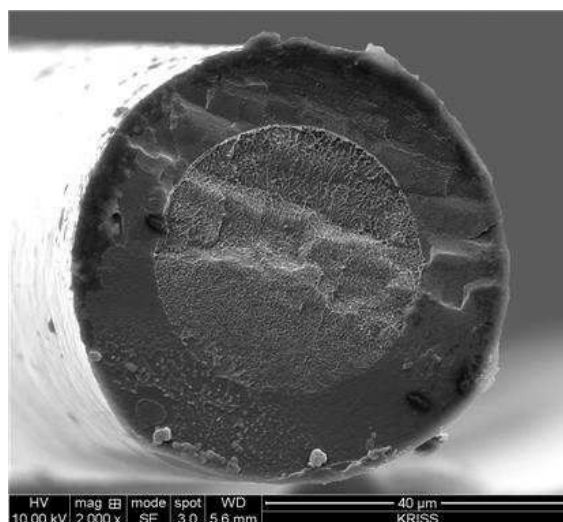
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 코어-시스형 활성탄소 복합섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 흡착제

(57) 요약

본 발명은 코어-시스형 활성탄소 복합섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 흡착제에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 5/34 (2013.01)

D06M 10/003 (2013.01)

(72) 발명자

임현수

대전광역시 서구 신갈마로 46 롯데아파트 116-408

이하람

경기도 시흥시 은행로 208 우성아파트 205-611

조원기

대전광역시 중구 평촌로 111 태평아파트 105-604

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019-0026-01

부처명 원천기술개발사업

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발사업

연구과제명 초저가 미세먼지 제거 필터용 나노기공 활성탄소섬유 강도 제어 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2018.12.01 ~ 2019.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 제조하는 단계;
- b) 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 전자빔 또는 마이크로파로 1차 가교하는 단계;
- c) 상기 1차 가교된 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 강산으로 2차 가교하는 단계; 및
- d) 상기 가교된 복합섬유를 탄화하고, 시스층을 활성화하는 단계;

를 포함하며,

상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 시스층은 폴리올레핀계 수지 및 무기입자를 포함하며,

상기 d)단계에서 활성화는 산화성 기체 또는 불활성 기체 하에 수행되거나, 활성화제에 함침시킨 후 열처리하여 제조된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 코어 및 시스에 서로 상이한 폴리올레핀계 수지를 포함하는 것인 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지는 선형저밀도폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 극저밀도폴리에틸렌, 메탈로센-선형저밀도폴리에틸렌, 고밀도폴리에틸렌 및 폴리프로필렌에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체인 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

탄화된 제 1가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 코어층 및 무기입자가 분산되어 탄화 및 활성화된 제 2가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 시스층으로 이루어졌으며,

상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지 및 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 서로 상이한 폴리올레핀계 수지로부터 유도

되며, 상기 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 미세기공률이 90%이상이고, ASTM D 3379에 의거하여 측정된 인장 강도가 1,500MPa이상인 코어-시스형 활성탄소 복합섬유.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 고밀도폴리에틸렌으로부터 유도되고,

상기 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 저밀도폴리에틸렌으로부터 유도된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 폴리프로필렌으로부터 유도되고,

상기 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 저밀도폴리에틸렌으로부터 유도된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 9항, 제 11항 및 제 12항에서 선택되는 어느 한 항의 코어-시스형 활성탄소 복합섬유를 포함하는 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어-시스형 활성탄소 복합섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성탄소섬유는 탄소섬유를 기반으로 이를 활성화시킨 것이고, 활성탄소섬유는 기공의 형성이 표면에서부터 매크로, 메조 및 마이크로 기공 순으로 이루어져있다.

[0003] 이와 달리 활성탄은 실제 흡착에 영향을 미치는 마이크로 기공 부분이 제한되어 흡착 및 탈착이 신속하게 이루어지는데 제약을 받는다.

[0004] 이에 대비하면 마이크로 기공이 표면에 직접 형성되어 있는 활성탄소섬유는 흡착 및 탈착의 속도가 우수하여 유해가스 및 미세먼지 등을 제거하는 필터에 적용 가능하여 새로운 섬유소재에 대한 원천기술 확보로 고부가가치 창출이 가능한 분야로 각광받고 있다.

[0005] 현재 활성탄소섬유의 시장은 폴리아크릴로니트릴 등 원소재의 높은 가격으로 인해 시장 경쟁력 확보가 어려워 시장 확대를 위하여 저가 활성탄소섬유의 개발이 필요한 실정이다.

[0006] 또한, 폴리올레핀 등 저가의 원소재를 사용하여 활성탄소섬유를 제조하려고 하여도 미세기공을 형성하여 미세기공률 향상은 가능하나, 탄화, 활성화 등을 거치면서 기계적 강도를 유지하는 데 어려움을 있었다.

[0007] 이에, 저가 원소재로부터 제조되는 활성탄소섬유 제조기술의 선도적 입지 구축이 필요하고, 이를 위하여 우수한 미세기공률을 가짐과 동시에 기계적 강도를 유지할 수 있는 저가의 원소재 기반 활성탄소섬유 개발이 더욱 절실히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 시스층만 활성화된 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 비표면적으로 높은 미세기공률을 가짐과 동시에 활성화 이 후 우수한 기계적 강도를 유지하는 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 유해가스 및 미세먼지 등에 대하여 흡탈착이 우수한 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유를 포함하는 흡착제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 연구한 결과, 본 발명에 따른 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유의 제조방법은 a) 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 제조하는 단계, b) 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 가교하는 단계 및 c) 상기 가교된 복합섬유를 탄화하고, 시스층을 활성화하는 단계를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 코어 및 시스에 서로 상이한 폴리올레핀계 수지를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 폴리올레핀계 수지는 선형저밀도폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 극저밀도폴리에틸렌, 메탈로센-선형저밀도 폴리에틸렌, 고밀도폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 코어는 고밀도폴리에틸렌을 포함하고, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 시스는 저밀도폴리에틸렌 및 무기입자를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 코어는 폴리프로필렌을 포함하고, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 시스는 저밀도폴리에틸렌 및 무기입자를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 b)단계는 전자빔 또는 마이크로파 처리하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 b)단계는 강산으로 추가 처리하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 c)단계에서 활성화는 산화성 기체 또는 불활성 기체 하에 수행되거나, 활성화제에 함침시킨 후 열처리하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태는 탄화된 제 1가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 코어층 및 무기입자가 분산되어 탄화 및 활성화된 제 2가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 시스층으로 이루어진 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유이다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지 및 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 서로 상이한 폴리올레핀계 수지로부터 유도된 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 고밀도폴리에틸렌으로부터 유도될 수 있고, 상기 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 저밀도폴리에틸렌으로부터 유도될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 폴리프로필렌으로부터 유도될 수 있고, 상기 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 저밀도폴리에틸렌으로부터 유도될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유는 미세기공률이 90%이상일 수 있고, ASTM D 3379에 의거하여 측정된 인장강도가 500MPa이상일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 코어-시스형 활성화탄소 복합섬유를 포함하는 흡착제이다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 활성화탄소 복합섬유는 미세기공률이 우수할 뿐만 아니라 우수한 수준의 기계적 강도를 가질 수 있다는 장점이 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 활성화탄소 복합섬유의 제조방법은 활성화되더라도 활성화 전에서 현격한 물성 저하를 방지하여 우수한 기계적 강도를 가질 수 있다는 장점이 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따른 활성화탄소 복합섬유를 포함하는 흡착제는 우수한 흡탈착 효과를 구현할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄소 복합섬유의 과단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 흡착제에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현 될 수 있다.

[0030] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0031] 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0032] 상기 목적을 달성하기 위하여 연구한 결과, 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법은 a) 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 제조하는 단계, b) 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 가교하는 단계 및 c) 상기 가교된 복합섬유를 탄화하고, 시스층을 활성화하는 단계를 포함한다.

[0033] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 미세기공률이 우수할 뿐만 아니라 탄화 및 활성화를 거친 후에도 우수한 기계적 강도를 유지할 수 있다. 이로써 내구성이 향상되어 외부환경에 반복적인 노출에도 장기적으로 사용이 가능하고, 유해가스 및 미세먼지 등에 대하여 우수한 흡탈착 효과를 구현할 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법은 가교단계를 필수적으로 거치는데, 폴리에스테르계 수지 등의 수지를 사용할 경우, 마이크로파, 전자빔 또는 강산으로 가교하였을 때, 가교되지 않고, 오히려 분해되어 탄화 후 탄소 섬유 형성이 어려웠다. 이를 극복하기 위하여 폴리올레핀계 수지를 사용하였을 때, 상술한 문제점이 해결될 뿐만 아니라, 더욱 우수한 미세기공률 및 기계적 강도를 구현할 수 있어 폴리올레핀계 수지로부터 코어-시스형 활성탄소 복합섬유를 제조하는 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 원소재료 폴리아크릴로니트릴 수지 등에 대하여 저가의 비용으로 생상성 또한 우수하여 다양한 분야에 용이하게 적용가능하다.

[0036] 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법을 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0037] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 a)단계는 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 제조하는 단계이다. 구체적으로 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 코어 및 시스에 각각 폴리올레핀계 수지를 포함하여 복합방사할 수 있다. 바람직하게는 상기 코어 및 시스에 서로 상이한 폴리올레핀계 수지를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리올레핀계 수지는 예를 들어, 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, linear low density polyethylene), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, low density polyethylene), 극저밀도폴리에틸렌(VLDPE, very low density polyethylene), 메탈로센-선형저밀도 폴리에틸렌(m-LLDPE, metallocene-linear low density polyethylene), 고밀도폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene) 및 폴리프로필렌(PP, polypropylene) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체일 수 있다.

[0039] 상기 극저밀도폴리에틸렌(VLDPE)은 0.850 내지 0.910 g/cm³ 밀도를 가진 것이다.

[0040] 상기 저밀도폴리에틸렌(LDPE)은 0.911 내지 0.925 g/cm³ 밀도를 가진 것이다.

[0041] 상기 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)은 0.911 내지 0.935 g/cm³ 밀도를 가진 것이다.

[0042] 상기 메탈로센-선형저밀도폴리에틸렌(m-LLDPE)은 0.915 내지 0.925 g/cm³ 밀도를 가진 것이다.

[0043] 상기 고밀도폴리에틸렌(HDPE)은 0.930 내지 0.980 g/cm³ 밀도를 가진 것이다.

[0044] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 코어에 포함되는 제 1폴리올레핀계 수지는 시스에 포함되는 제 2폴리올레핀계 수지 대비 밀도가 높은 것일 수 있다. 바람직하게는 일 양태로, 상기 코어는 고밀도폴리에틸렌을 포함하고, 상기 시스는 저밀도폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 또 다른 일 양태로, 상기 코어는 폴리프로필렌을 포함하고, 상기 시스는 저밀도폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 상기 시스

는 저밀도폴리에틸렌 및 무기입자를 포함할 수 있다.

- [0045] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 시스는 제 2폴리올레핀계 수지 80 내지 99중량% 및 무기입자 1 내지 20중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 제 2폴리올레핀계 수지 90 내지 99중량% 및 무기입자 1 내지 10중량% 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 시스에 활성화된 탄소가 형성될 때, 미세기공률을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 무기입자는 예를 들어, 금속계 물질 및 탄소계 물질 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 이산화티타늄, 이산화지르코늄, 삼산화철, 산화주석, 카본블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 및 흑연 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기와 같은 무기입자를 함께 포함함으로써, 시스에 미세기공률을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 시스는 무기입자를 포함하는 폴리올레핀계 복합체로부터 형성될 수 있다. 상기 폴리올레핀계 복합체는 폴리올레핀계 수지 및 무기입자를 혼합하여 압출한 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 압출의 조건은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 스크류 회전속도 100 내지 1,000rpm, 압출온도 200 내지 300℃, 혼련시간 10초 내지 10분 등의 조건에서 수행할 수 있다. 바람직하게는 스크류 회전속도 200 내지 500rpm, 압출온도 200 내지 250℃, 혼련시간 10초 내지 5분 등의 조건에서 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리올레핀계 복합체는 60 내지 100℃에서 1 내지 40시간동안 건조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 복합방사는 코어-시스 복합방사 장치 내에서 수행할 수 있고, 방사온도 180 내지 300 ℃에서, 1 내지 100 m/min의 방사속도로 방사할 수 있다. 바람직하게는 방사온도 180 내지 250 ℃에서, 10 내지 50 m/min의 방사속도로 방사할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 복합방사 후, 권취하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 권취속도는 방사속도와 동일하게 적용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 기존에는 상기와 같이 폴리올레핀계 섬유는 탄화 및 활성화 단계를 거치면, 미세기공은 형성되더라도 미세기공률이 높지 않고, 현저히 낮은 기계적 강도로 인하여 사용에 어려움이 있었다.
- [0052] 이와 달리, 본 발명에 따른 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 탄화 및 활성화 단계를 거치면, 우수한 미세기공률을 가질 뿐만 아니라 폴리올레핀계 수지 그 자체의 기계적 강도가 유지될 정도로 우수한 기계적 강도를 구현할 수 있다. 이로써, 다양한 흡탈착 용도로 적용할 수 있을 뿐만 아니라 물성저하를 방지할 수 있는 내구성을 나타낸다.
- [0053] 본 발명에 따른 상기 b)단계는 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 가교하는 단계이다. 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유는 섬유 전체 또는 일부가 가교될 수 있고, 바람직하게는 섬유의 50%이상, 더 바람직하게는 80%이상이 가교된 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 가교는 전자빔 또는 마이크로파 처리하는 것일 수 있다. 상기와 같이 전자빔 또는 마이크로파 처리함으로써, 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유 내의 폴리올레핀계 수지의 가교를 유도할 수 있고, 탄화 및 활성화 단계를 거친 후에도 우수한 기계적 강도를 구현할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전자빔은 에너지 0.1 내지 10MeV 조건에서 100 내지 2,000 kGy의 조사량으로 처리할 수 있고, 바람직하게는 500 내지 2,000 kGy의 조사량으로 처리할 수 있다. 상기 범위의 조건으로 전자빔을 조사할 경우, 안정적인 가교구조를 유도하여 더욱 우수한 기계적 강도를 구현할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 마이크로파는 100 내지 2,000 W의 조사세기로 처리할 수 있고, 바람직하게는 500 내지 2,000 W의 조사세기로 처리할 수 있다. 또한, 상기 마이크로파는 1 내지 60분 동안 조사할 수 있다. 구체적으로는 1 내지 10분동안 조사할 수 있다. 상기 범위의 조건으로 마이크로파를 조사할 경우, 안정적인 가교구조를 유도하여 더욱 우수한 기계적 강도를 구현할 수 있다.
- [0057] 바람직하게는 상기와 같이 전자빔 또는 마이크로파 처리 후, 강산으로 추가 처리하는 것일 수 있다. 상기 강산을 예를 들어, 황산, 질산, 염산 및 불산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 황산일 수 있다. 또한, 강산 처리는 100 내지 200℃의 온도에서 수행할 수 있다. 상기와 같이 추가적으로 강산을 처리할 경우, 전자빔 또는 마이크로파 처리만 하였을 때 대비 2배 이상의 현저히 우수한 기계적 강도

를 구현할 수 있다.

- [0058] 본 발명에 따른 상기 c)단계는 상기 가교된 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 탄화하고, 시스층을 활성화하는 단계이다.
- [0059] 구체적으로 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 탄화는 불활성 기체 분위기하에 800 내지 3,000℃에서 탄화되는 것일 수 있다. 구체적으로는 불활성 기체 분위기하에 실온에서 800 내지 3,000℃까지 분당 5℃로 승온시켜 30분 내지 90분동안 탄화를 실시할 수 있다. 바람직하게는 불활성 기체 분위기하에 실온에서 800 내지 1,000℃까지 분당 5℃로 승온시켜 30분 내지 90분동안 동안 탄화를 실시할 수 있다. 상기와 같이 탄화함으로써, 고밀도 및 고탄소화되어 더욱 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 활성화는 물리적 활성화 및 화학적 활성화에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행할 수 있다. 구체적으로는 상기 물리적 활성화는 산화성 기체 또는 불활성 기체 하에 수행할 수 있다. 예를 들어, 수증기, 이산화탄소 및 질소 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 기체를 주입하여 활성화시킬 수 있다.
- [0061] 구체적으로는 상기 화학적 활성화는 활성화제에 함침시킨 후 열처리하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 활성화제는 수산화칼륨(KOH)일 수 있고, 불활성 기체 분위기 하에 상기 활성화제에 섬유를 함침한 후 열처리할 경우, 미세기공이 형성되도록 유도되어 효과적인 흡탈착 효과를 구현할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 활성화제는 함침되는 섬유 100중량부에 대하여, 100 내지 500중량부 포함할 수 있고, 바람직하게는 200 내지 500중량부 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 거대 기공 형성을 억제하고, 미세기공을 형성하여 다양한 물질에 대한 흡탈착 효과를 가질 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 활성화는 500 내지 1,000℃의 온도에서 1 내지 5시간동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 따라서, 상기와 같이 활성화를 수행함으로써, 코어-시스형 활성탄소 복합섬유 내의 미세기공 중 마이크로 기공이 보다 발달될 수 있어 미세기공률이 우수하고, 이에 따라 비표면적을 더욱 증대시킬 수 있는 우수한 흡탈착 효과를 구현할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 또 다른 양태는 탄화된 제 1가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 코어층 및 무기입자가 분산되어 탄화 및 활성화된 제 2가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 시스층으로 이루어진 코어-시스형 활성탄소 복합섬유이다.
- [0066] 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 미세기공률이 우수할 뿐만 아니라 탄화 및 활성화를 거친 후에도 우수한 기계적 강도를 유지할 수 있다. 이로써 내구성이 향상되어 외부환경에 반복적인 노출에도 장기적으로 사용이 가능하고, 악취, 유해가스 및 미세먼지 등에 대하여 우수한 흡탈착 효과를 구현할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어층의 탄화된 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 제 1폴리올레핀 수지를 가교시킨 제 1가교 폴리올레핀계 수지를 포함하는 코어층을 탄화시켜 형성된 것일 수 있다. 상기 시스층의 무기입자가 분산되어 탄화 및 활성화된 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 연속상인 제 2폴리올레핀 수지에 분산상인 무기입자가 존재하고, 제 2가교 폴리올레핀계 수지를 가교시켜 형성된 것이며, 이를 포함하는 시스층을 탄화 및 활성화시켜 형성된 것일 수 있다.
- [0068] 상기와 같이 시스층만 활성화된 구성을 가짐으로써, 흡탈착에 유리한 표면에 미세기공이 발달된 구조를 제공할 수 있을 뿐만 아니라 높은 기계적 강도를 구현할 수 있어 내구성을 요구하는 다양한 분야에 적용할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지 및 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 서로 상이한 폴리올레핀계 수지로부터 유도된 것일 수 있다. 바람직하게는 코어층을 형성하는 제 1폴리올레핀계 수지는 시스층을 형성하는 제 2폴리올레핀계 수지 대비 밀도가 높은 것일 수 있다. 바람직하게는 일 양태로, 상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 고밀도폴리에틸렌으로부터 유도될 수 있고, 상기 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 저밀도폴리에틸렌으로부터 유도될 수 있다. 또 다른 일 양태로, 상기 제 1가교 폴리올레핀계 수지는 폴리프로필렌으로부터 유도될 수 있고, 상기 제 2가교 폴리올레핀계 수지는 저밀도폴리에틸렌으로부터 유도될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 시스층은 활성화 정도가 시스층 전체 또는 일부일 수 있고, 바람직하게는 섬유의 50%이상, 더 바람직하게는 80%이상이 활성화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 시스층은 미세기공률이 85%이상일 수 있고,

바람직하게는 미세기공률이 90%이상일 수 있으며, 더 바람직하게는 미세기공률이 93%이상일 수 있다. 상한은 특별히 제한되지 않지만 바람직하게는 99.9%일 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 비표면적이 $1,200\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있고, 바람직하게는 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 상한은 특별히 제한되지 않지만 바람직하게는 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[0073] 상기와 같이 미세기공률이 우수하여 유해가스 및 미세먼지 등의 제거에 탁월하다.

[0074] 또한, 기존의 활성탄소섬유는 미세기공이 우수하더라도 기계적 강도가 현저히 저감되어 내구성이 좋지 않았으나, 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 ASTM D 3379에 의거하여 측정된 인장강도가 500MPa 이상일 수 있다. 바람직하게는 인장강도가 800MPa 이상일 수 있고, 더 바람직하게는 인장강도가 1,000MPa 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 인장강도가 1,500MPa 이상일 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 활성화 후 측정된 인장강도는 탄화 직후 측정된 인장강도를 100%로 하였을 때를 대비하면 60% 이상을 유지할 수 있다. 바람직하게는 65% 이상, 더 바람직하게는 70% 이상을 유지할 수 있다.

[0076] 상기와 같이 우수한 인장강도를 가짐으로써, 외부환경에 장시간 노출되더라도 안정적인 내구성을 가질 수 있다. 또한, 고강도를 구현할 수 있는 고가의 원소재로부터 제조되는 활성탄소섬유 대비 유사한 수준의 기계적 강도를 구사할 수 있어 생산성 및 비용을 현저히 저감시킬 수 있어 시장성 측면에서 더욱 좋다.

[0077] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 코어-시스형 활성탄소 복합섬유를 포함하는 흡착제이다.

[0078] 높은 미세기공률을 가짐과 동시에 우수한 수준의 기계적 강도를 구현할 수 있는 상기 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 흡탈착 효과가 탁월하다. 이로써, 다양한 물질의 흡착제로서 사용될 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 흡착제는 악취, 유해가스 및 미세먼지 제거용으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 악취, 유독성 가스, 강산성 가스, 휘발성 유기화합물, 분진 및 미세먼지 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 제거하는 용도로 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 따라서, 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 우수한 미세기공률 및 인장강도를 동시에 구사할 수 다양한 용도에 적용할 수 있다.

[0081] 이하 본 발명을 실시예를 참조하여 상세히 설명한다. 그러나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0082] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0084] [물성측정방법]

[0085] (1) 인장강도

[0086] 인장강도는 ASTM D 3379 규격으로 실시하였으며, Instron 4467을 사용하여 50N의 로드셀(load cell), 0.2mm/분의 크로스 헤드 스피드(cross-head speed)로 정속 인장식 시험 방법으로 한 클램프는 고정되어 있고 다른 클램프는 시험 전반에 걸쳐 일정 속도로 이동하며, 수직 방향으로 편향 없이 측정하였다. 섬유가 파단될 때까지 규정된 조건 하에서 인장시켜 시험편에 가해진 인장강도를 측정하였다.

[0087] (2) 미세기공률 및 비표면적

[0088] 미국 MICROMERITICS사 TRISTAR II 3020 장비를 사용하여 77K/ 질소흡착실험 진행하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식을 사용하여 비표면적을 도출하였다. 총 기공부피의 경우 상대압(Relative pressure) 0.990까지의 흡착곡선을 이용하여 구하였으며, 또한 Dubinin Radushkevich (D-R) 식을 사용하여 미세기공부피를 도출하였다..

[0089] [실시예 1]

[0090] 저밀도 폴리에틸렌(롯데케미칼, XJ700) 95중량% 및 이산화티타늄(TiO_2 , HKC 한국화학, 화이트 마스터배치) 5중량%의 혼합비로 압출기를 사용하여 230℃, 스크류 회전속도 300rpm의 조건으로 60초동안 압출하였다. 다이를 통하여 직경이 $500\mu\text{m}$ 인 모노필라멘트 형태로 제조하였다. 제조된 모노필라멘트는 펠렛화를 통해 칩으로 제조하였다. 상기 칩은 80℃의 오븐에서 14시간동안 건조하였다.

[0091] 시스층에 상기 칩을 투입하고, 코어층에 고밀도 폴리에틸렌(롯데케미칼, 2600F)를 5:5 중량비로 복합방사 장치

내에 유입하여 방사온도 200 ℃, 방사구 36 holes, 방사속도 30m/min 및 토출량 24g/min으로 복합방사하였다. 방사 후, 공기 중에 고화되어 고체상을 형성되어 방사속도와 같은 속도로 권취하여 코어-시스형 폴리오레핀계 복합섬유를 제조하였다.

- [0092] 상기 코어-시스형 폴리오레핀계 복합섬유를 전자빔 가교 조사 장치(이비테크사)이용하여 조사선량은 2,000 kGy(2.5MeV)으로 조사하여 가교된 복합섬유를 제조하였다.
- [0093] 상기 가교된 복합섬유를 질소 분위기하에서 1000 ℃까지 5℃/min으로 승온하고 1시간 유지하여 탄화시켰다. 이후, 활성화로 내부에 900 ℃에서 1시간 동안 200 ml/min의 이산화탄소를 주입하였다. 이 후 질소가스를 150 ml/min속도로 투입하여 상온으로 냉각하였다. 이로써, 시스만 활성화된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유를 제조하였다.
- [0094] [실시예 2]
- [0095] 상기 실시예 1에서 이산화티타늄을 대신하여 카본블랙(HKC 한국화학, 블랙 마스터배치)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0096] [실시예 3]
- [0097] 상기 실시예 1에서 코어층에 고밀도폴리에틸렌을 대신하여 폴리프로필렌(롯데케미칼, FR-160)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0098] [실시예 4]
- [0099] 상기 실시예 1에서 전자빔으로 처리하여 가교한 대신 1,000W의 강도로 5분 동안 마이크로파를 조사하여 가교한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0100] [실시예 5]
- [0101] 상기 실시예 1에서 전자빔으로 가교 후, 하기와 같이 황산 처리한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0102] 전자빔으로 가교된 복합섬유를 진한 황산(96%)에 담지한 후, 이를 실리콘 오일 배스에 장입하였다. 상기 배스를 140 ℃까지 5 ℃/min의 승온 속도로 승온 시킨 다음 150분동안 열처리하였다. 이 때 증발된 황산은 아스피레이터를 통해 다시 액화시켜 회수하고, 반응이 다 끝난 복합섬유는 증류수를 통해 세척하여 중화시킨 후, 오븐을 이용하여 60 ℃의 온도로 24시간 건조하였다.
- [0103] [실시예 6]
- [0104] 상기 실시예 4에서 마이크로파로 가교 후, 상기 실시예 5와 같이 황산 처리한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0105] [실시예 7]
- [0106] 상기 실시예 1에서 물리적 활성화를 대신하여 하기와 같이 화학적 활성화를 수행한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0107] 수산화칼륨용액(KOH) 및 가교된 복합섬유를 4:1중량비로 진행하였으며 1M의 수산화칼륨 용액에 가교된 복합섬유를 침지하여 500 ℃에서 3시간동안 처리하였다. 활성화를 마친 섬유는 증류수로 세척하여 105 ℃에서 건조를 통해 시스만 활성화된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유를 제조하였다.
- [0108] [실시예 8]
- [0109] 상기 실시예 1에서 저밀도 폴리에틸렌 99중량% 및 이산화티타늄 1중량%의 혼합비로 실시한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0110] [실시예 9]
- [0111] 상기 실시예 1에서 저밀도 폴리에틸렌 90중량% 및 이산화티타늄 10중량%의 혼합비로 실시한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0112] [실시예 10]
- [0113] 상기 실시예 1에서 저밀도 폴리에틸렌 85중량% 및 이산화티타늄 15중량%의 혼합비로 실시한 것을 제외하고는 동

일하게 실시하였다.

[0114] [실시예 11]

[0115] 상기 실시예 1에서 저밀도 폴리에틸렌 99.9중량% 및 이산화티타늄 0.1중량%의 혼합비로 실시한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0116] [실시예 12]

[0117] 상기 실시예 1에서 전자빔 처리 하지 않고, 상기 실시예 5에서 실시한 황산 처리만한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0118] [비교예 1]

[0119] 상기 실시예 1에서 시스층에 저밀도 폴리에틸렌(롯데케미칼, XJ700)100중량%로 형성한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0120] [비교예 2]

[0121] 상기 실시예 1에서 복합방사를 하지 않고 칩으로 단독방사하여 단섬유를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0122] [비교예 3]

[0123] 시판되는 활성탄소섬유(Carboflex ACF)를 사용하였다.

표 1

[0124]

	탄화 직후 인장강도 (MPa)	활성화 후 인장강도 (MPa)	미세기공률 (%)	비표면적 (m ² /g)
실시예 1	1,576	763	91.1	1,524
실시예 2	1,672	772	91.3	1,511
실시예 3	1,612	774	90.8	1,507
실시예 4	1,467	721	92.4	1,519
실시예 5	2,491	2,011	94.1	1,623
실시예 6	2,454	1,975	94.5	1,602
실시예 7	1,532	758	91.5	1,344
실시예 8	1,402	711	90.1	1,512
실시예 9	1,599	772	90.4	1,522
실시예 10	1,457	710	87.8	1,494
실시예 11	1,499	630	87.9	1,241
실시예 12	2,473	1,893	88.2	1,488
비교예 1	1,523	797	85.0	1,211
비교예 2	2,160	12.2	90.3	1,522
비교예 3	-	25.7	92.2	1,206

[0125] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 비교예 3과 같이 기존에 판매되는 활성탄소섬유 대비 높은 비표면적 및 미세기공률을 가질 뿐만 아니라 활성화 후에도 높은 기계적 강도를 유지할 수 있어 내구성 및 흡탈착을 동시에 요구하는 다양한 분야에 적용하기 탁월한 것을 확인할 수 있었다.

[0126] 또한, 실시예 5 및 6과 같이 전자빔 또는 마이크로파 조사 후, 황산 추가처리를 하였을 때 더욱 우수한 비표면적, 미세기공률 및 인장강도를 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0127] 바람직하게는 시스층의 무기입자 함량이 1 내지 10중량%일 때, 더욱 우수한 비표면적, 미세기공률 및 인장강도를 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0128] 또한, 비교예 1과 같이 시스층에 무기입자를 포함하지 않고 제조할 경우, 인장강도는 높은 반면, 비표면적 및 미세기공률이 현저히 낮아 흡착효과가 낮다. 비교예 2와 같이 코어-시스형이 아닌 단섬유의 경우 우수한 비표면적 및 미세기공률을 구현하지만, 인장강도가 현저히 저감되는 것을 확인할 수 있었다.

[0129] 따라서, 본 발명에 따른 코어-시스형 활성탄소 복합섬유는 비표면적, 미세기공률 및 인장강도를 동시에 확보할

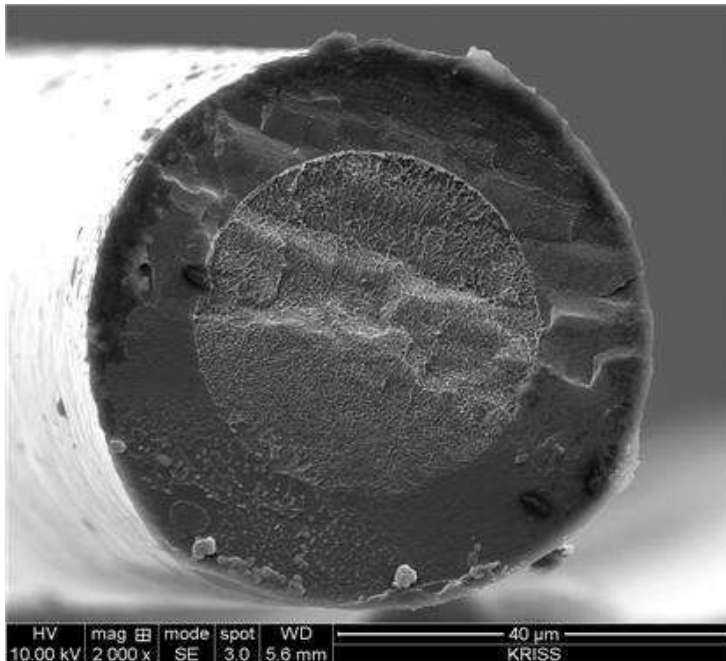
수 있어 다양한 분야에 적용할 수 있다.

[0130] 이상에서 설명된 본 발명은 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속한 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 잘 알 수 있을 것이다. 그러므로 본 발명은 상기의 상세한 설명에서 언급되는 형태로만 한정되는 것은 아님을 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

[0131] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

- a) 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 제조하는 단계;
- b) 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 전자빔 또는 마이크로파로 1차 가교하는 단계;
- c) 상기 1차 가교된 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 강산으로 2차 가교하는 단계; 및
- d) 상기 가교된 복합섬유를 탄화하고, 시스층을 활성화하는 단계;

를 포함하며,

상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 시스부는 폴리올레핀계 수지 및 무기입자를 포함하며,

상기 d)단계에서 활성화는 산화성 기체 또는 불활성 기체 하에 수행되거나, 활성화제에 함침시킨 후 열처리하여 제조된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법.

【변경후】

- a) 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 제조하는 단계;

- b) 상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 전자빔 또는 마이크로파로 1차 가교하는 단계;
- c) 상기 1차 가교된 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유를 강산으로 2차 가교하는 단계; 및
- d) 상기 가교된 복합섬유를 탄화하고, 시스층을 활성화하는 단계;

를 포함하며,

상기 코어-시스형 폴리올레핀계 복합섬유의 시스층은 폴리올레핀계 수지 및 무기입자를 포함하며,

상기 d)단계에서 활성화는 산화성 기체 또는 불활성 기체 하에 수행되거나, 활성화제에 함침시킨 후 열처리하여 제조된 코어-시스형 활성탄소 복합섬유의 제조방법.