



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0054133
 (43) 공개일자 2010년05월24일

(51) Int. Cl.

B01D 39/16 (2006.01) *B01D 46/52* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2010-7003524
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2007년07월26일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2010년02월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2007/074423
- (87) 국제공개번호 WO 2009/014539
 국제공개일자 2009년01월29일

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

폭스 앤드류 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

존스 마빈 이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 고도로 대전된 대전 안정 나노섬유 웹

(57) 요약

대전된 다층 필터는 다공성의 물투를 처리가능 지지 층 상에, 약 12 내지 약 300 mm의 한정된 길이를 갖는 복수의 상호 얽힌 나노섬유를 함유한 하이드로대전된 여과 층을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 약 12 내지 약 300 mm의 길이를 갖는 복수의 상호 얽힌 나노섬유를 함유하는 하이드로대전된(hydrocharged) 섬유질 여과 층과,
- b) 다공성의 롤투롤(roll-to-roll) 처리가능한 지지 층을 포함하는 대전된 다층 매체.

청구항 2

제1항에 있어서, 여과 층의 섬유는 약 10 μm 미만의 중간 섬유 크기를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 3

제1항에 있어서, 여과 층의 섬유는 약 5 μm 미만의 중간 섬유 크기를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 4

제1항에 있어서, 여과 층의 섬유는 약 1 μm 미만의 중간 섬유 크기를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 5

제1항에 있어서, 나노섬유는 약 25 내지 약 200 mm의 길이를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 6

제1항에 있어서, 나노섬유는 약 50 내지 약 150 mm의 길이를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 7

제1항에 있어서, 여과 층의 섬유의 대부분은 나노섬유인 대전된 다층 매체.

청구항 8

제1항에 있어서, 여과 층의 섬유의 약 60 내지 약 98%는 나노섬유인 대전된 다층 매체.

청구항 9

제1항에 있어서, 여과 층의 섬유의 약 80 내지 약 97%는 나노섬유인 대전된 다층 매체.

청구항 10

제1항에 있어서, 나노섬유는 올레핀을 포함하는 대전된 다층 매체.

청구항 11

제1항에 있어서, 나노섬유는 폴리프로필렌을 포함하는 대전된 다층 매체.

청구항 12

제1항에 있어서, 여과 층은 약 0.5 내지 약 300 g/m^2 의 평량을 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 13

제1항에 있어서, 여과 층은 약 2 내지 약 40 g/m^2 의 평량을 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 14

제1항에 있어서, 여과 층은 약 0.1 내지 약 20 mm의 두께를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 15

제1항에 있어서, 지지 층은 직포 천, 니트 천, 개방 셀 폼(open cell foam) 또는 친공된 멤브레인을 포함하는

대전된 다층 매체.

청구항 16

제1항에 있어서, 지지 층은 부직포 웹을 포함하는 대전된 다층 매체.

청구항 17

제1항에 있어서, 탈피 방지(anti-shedding) 층, 자극 방지 층, 보강 층 또는 흡착제 층을 추가로 포함하는 대전된 다층 매체.

청구항 18

제1항에 있어서, 여과 층은 정전식으로 대전되고 하이드로대전된 대전된 다층 매체.

청구항 19

제1항에 있어서, 여과 층은 플라즈마 불소화되고 하이드로대전된 대전된 다층 매체.

청구항 20

제1항에 있어서, 5.5 센티미터/초의 먼 속도로 유동하는 0.075 μm 염화나트륨 에어로졸을 사용하여 평가될 때 적어도 약 0.9 mm^{-1} H₂O의 초기 여과 품질 계수(QF)를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 21

제1항에 있어서, 5.5 센티미터/초의 먼 속도로 유동하는 0.075 μm 염화나트륨 에어로졸을 사용하여 평가될 때 적어도 약 1.8 mm^{-1} H₂O의 초기 여과 품질 계수(QF)를 갖는 대전된 다층 매체.

청구항 22

제1항에 있어서, 10 센티미터/초로 유동하는 0.075 μm 염화나트륨 에어로졸에 노출될 때 5% 미만의 최대 투과율을 보이는 대전된 다층 매체.

청구항 23

제1항에 있어서, 10 센티미터/초로 유동하는 0.075 μm 염화나트륨 에어로졸에 노출될 때 1% 미만의 최대 투과율을 보이는 대전된 다층 매체.

청구항 24

제1항에 따른 대전된 다층 매체를 포함하는 주름 필터.

청구항 25

제1항에 따른 대전된 다층 매체를 포함하는 호흡장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 섬유질 공기 여과 웹에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 서브마이크로미터 입자를 함유한 공기 스트림에 노출될 때, 공기 여과 웹은 전형적으로 여과 효율의 손실을 겪는다. 여과 효율은, 예를 들어 염화나트륨 또는 다이옥틸 프탈레이트의 입자를 함유한 챌린지 에어로졸(challenge aerosol)을 사용하는 퍼센트 투과율 시험을 사용하여 평가될 수 있다. 그러한 시험에 따라 초기 투과율 및 최대 투과율 둘 모두가 결정될 수 있다. 최대 투과율 값은 그들이 필터 사용 수명을 지시하기 때문에 특히 중요하다.

[0003] 여과 효율을 개선시키기 위해 다양한 대전 기술이 채택되었다. 그러나, 유상 에어로졸과 같은 일정 물질은 시간에 따라 전하의 감소를 초래하는 것으로 알려져 있다. 높은 초기 여과 효율은 대전된 필터 매체, 예를 들어 누빈 펠트(needled felt), 또는 대전된 스펀본드나 멜트블로운 웨브를 사용하여 달성될 수 있다. 그러나, 특히 보다 큰 직경의 섬유를 구비한 대전된 매체에 대해서, 바람직하지 않은 큰 평량이 또한 요구될 수 있다. 조대(coarse) 섬유의 대전된 필터 매체는 종종 높은 초기 효율을 갖지만, 필터가 매우 미세한 입자를 축적함에 따라 극심한 효율 저하를 겪을 수 있다. 대전된 필터 매체에서의 이러한 효율 손실은 일렉트릿 열화(electret degradation)로 지칭될 수 있다. 제목이 "입자 크기별 제거 효율을 위한 일반적인 환기 공기 정화 장치의 시험 방법(Method of Testing General Ventilation Air Cleaning Devices for Removal Efficiency by Particle Size)"인 미국 냉난방 공조 기술자 학회(American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.: ASHRAE) 표준 번호 52.2는 난방, 환기 및 공조(heating, ventilating and air conditioning: HVAC) 필터의 최소 효율 보고치(minimum efficiency reported value: MERV) 등급을 정의한다. 일렉트릿 열화를 설명하기 위한 표준 번호 52.2의 제시된 변화는 일렉트릿 필터가 보다 큰 비율의 작은 입자로 챌린지되도록 표준을 변화시킬 수 있다. 실행되면, 표준에 대한 이들 변화는 전형적인 일렉트릿 필터 매체의 MERV 등급을 2-3 등급 포인트만큼 감소시킬 수 있다.

[0004] 일반적으로, 미세 섬유(예컨대 나노섬유)가 또한 높은 여과 효율을 조장하지만, 섬유 직경이 감소함에 따라 압력 강하가 전형적으로 증가한다. 예를 들어, 높은 초기 여과 효율은 서브마이크로미터 섬유를 함유한 유리섬유 복합재를 사용하여 달성될 수 있지만, 이들의 우수한 초기 여과 효율은 종종 보다 큰 초기 압력 강하를 희생시켜 달성된다. 유리 섬유도 또한 섬유가 일반적으로 재활용되지 않고 그의 취성으로 인해 파절되기 쉽다는 점에서 문제가 있다. 유리 섬유 조각은 또한 호흡기 또는 표피 자극을 초래할 수 있다. 유리 섬유 대신에 중합체 나노섬유로 제조된 필터 매체가 사용되어 왔다. 그러나, 중합체 나노섬유는 유리 섬유보다 불량한 내화학적 및 내용제성을 갖는다. 예를 들어, 일렉트로스피닝을 사용하여 제조된 중합체 나노섬유는 최소한 그를 방사하는 용제에 민감하다. 또한, 현재 입수가 가능한 많은 나노섬유는 전형적으로 많은 응용분야에 대해 비용 면에서 과도할 정도의 낮은 비율로 제조된다. 일렉트로스피닝된 나노섬유는 전형적으로 1일당 수 그램의 비율로 제조되며, 블로운 유리 나노섬유는 표준 필터 매체와 비교시 상대적으로 고가이다. 심지어 높은 비율로 제조될 수 있는 해도형(islands-in-the-sea) 나노섬유도 제조하기에 고가인데, 이는 제거가능한 시이(sea)와 이 시이를 제거하기 위한 공정 단계를 필요로 하기 때문이다.

[0005] 초기 투과율 및 최대 투과율 값은 때때로 불충분하게 상관될 수 있다. 이러한 상관성의 부족은 초기 투과율 측정치에 기초하여 최대 투과율 값을 예측하는 것을 어렵게 만든다. 대신에 최대 투과율이 측정될 수 있지만, 이러한 측정은 매우 작은(예컨대, 서브마이크로미터) 입자에 노출된 매체에 대해 장시간을 필요로 할 수 있다. 필터 설계는 또한 웨브가 불충분하게 상관된 초기 및 최대 투과율 값을 보일 때 더욱 어려워질 수 있다.

[0006] 섬유질 공기 여과 웨브가, 예를 들어 미국 특허 제4,011,067호(캐리(Carey)), 제4,215,682호(쿠비크(Kubik) 등), 제4,592,815호(나카오(Nakao)), 제4,729,371호(크루거(Krueger) 등), 제4,798,850호(브라운(Brown)), 제5,401,446호(차이(Tsai) 등), 제5,496,507호(안가드지반드(Angadjivand) 등 '507), 제6,119,691호(안가드지반드 등 '691), 제6,183,670 B1호(토로빈(Torobin) 등 '670), 제6,315,806 B1호(토로빈 등 '806), 제6,397,458 B1호(존스(Jones) 등 '458), 제6,554,881 B1호(힐리(Healey)), 제6,562,112 B2호(존스 등 '112), 제6,627,563 B1호(허버티(Huberty)), 제6,673,136 B2호(길링햄(Gillingham) 등), 제6,716,274 B2호(고긴스(Gogins) 등), 제6,743,273 B2호(청(Chung) 등) 및 제6,827,764 B2호(스프링겏(Springett) 등)와, 문헌[Tsai et al., *Electrospinning Theory and Techniques*, 14th Annual International TANDEC Nonwovens Conference, Nov. 9-11, 2004]에 기재되어 있다. 다른 섬유질 웨브가, 예를 들어 미국 특허 제4,536,361호(토로빈) 및 제5,993,943호(보다기(Bodaghi) 등)에 기재되어 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 심지어 작은 입자를 함유한 공기 스트림에 노출된 후에도 놀랄만큼 효과적인 여과 성능을 갖는 대전된 공기 여과 매체를 제공한다. 개시된 매체는 전형적인 일렉트릿 필터 매체에 대한 경우인 것보다 매우 우수한 전하 보유력과 훨씬 양호한 초기 및 최대 투과율 값의 상관성을 갖는다. 일 태양에서, 본 발명의 필터 매체는,

[0008] a) 약 12 내지 약 300 밀리미터(mm)의 길이를 갖는 복수의 상호 얽힌 나노섬유를 함유하는 하이드로대전된

(hydrocharged) 섬유질 여과 층과,

[0009] b) 다공성의 롤투롤(roll-to-roll) 처리가능한 지지 층을 포함한다.

[0010] 개시된 매체의 여과 층은, 예를 들어 미국 특허 제4,536,361호 또는 제6,315,806 B1호에 따라 제조될 수 있고, 예를 들어 미국 특허 제5,496,507호에 따라 하이드로대전될 수 있다. 생성된 매체는 이들 특허에 개시된 매체에 대한 경우인 것보다, 미세 입자로의 노출 후 더 우수한 여과 효율을 제공하는 것으로 보이며, 충분히 상관된 초기 및 최대 투과율 값을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0011] <도 1a 및 도 1b>

도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 다층 여과 매체의 개략 단면도.

<도 2a>

도 2a는 본 발명에 따른 주름 필터의 사시도.

<도 2b>

도 2b는 본 발명에 따른 일회용 개인용 호흡장치의 부분 단면 사시도.

<도 3a 및 도 3b>

도 3a 및 도 3b는 본 발명에 따른 개시된 매체의 여과 층의 주사 전자 현미경 사진.

<도 4>

도 4는 본 발명의 필터 매체에 대한 압력 강하 대 여과 층 평량을 도시한 도표.

<도 5>

도 5는 본 발명의 필터 매체에 대한 투과율 대 여과 층 평량을 도시한 도표.

<도 6>

도 6은 다양한 여과 층 평량에서의 투과율 대 압력 강하를 상관시킨 도표.

<도 7>

도 7은 본 발명의 필터 매체에 대한 염화나트륨 투과율 대 챌린지를 도시한 도표.

<도 8>

도 8은 본 발명의 필터 매체에 대한 압력 강하 대 염화나트륨 챌린지를 도시한 도표.

<도 9 및 도 10>

도 9 및 도 10은 최대 대 초기 염화나트륨 투과율의 도표.

<도 11>

도 11은 다이옥틸 프탈레이트 투과율 및 압력 강하 대 개산된(estimated) 챌린지를 도시한 도표.

첨부 도면의 다양한 도면들의 유사한 도면 부호는 유사한 요소를 나타낸다. 도면 내의 요소들은 축척에 따라 도시하지는 않았다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이 문헌에 사용된 용어는 다음과 같이 정의된다.

[0013] "에어로졸"은 고체 또는 액체 형태의 부유 입자를 포함하는 기체를 의미한다.

[0014] 필터 또는 필터 층에 관하여 사용될 때 "평량"은 필터 또는 필터 층의 주 표면의 단위 표면적당 필터 또는 필터 층의 재료 또는 재료들의 중량을 의미한다.

[0015] 섬유 집합체에 대해서 사용될 때 "대전된"은 7 센티미터/초의 먼 속도에서 퍼센트 다이옥틸 프탈레이트(% DOP)

투과율에 대해 평가할 때 1 mm 베릴륨-여과된 80 KVP X-선의 20 그레이(Gray) 흡수 선량에 노출된 후에 (후술하는) 품질 계수(QF, Quality Factor)의 적어도 50%의 손실을 보이는 섬유를 의미한다.

- [0016] 섬유 또는 섬유 집합체에 대해서 사용될 때 "연속적인"은 본질적으로 무한한 중횡비(즉, 예컨대 크기에 대한 길이의 비가 적어도 약 10,000 이상인 비)를 갖는 섬유를 의미한다.
- [0017] 섬유 집합체에 대해서 사용될 때 "유효 섬유 직경(EFD, effective fiber diameter)"은 원형 또는 비원형인 임의의 단면 형상의 섬유 웹의 경우 문헌[Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles", Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952]에 설명되어 있는 방법에 따라 결정된 값을 의미한다.
- [0018] 필터에 관하여 사용될 때 "효율"은, 퍼센트 투과율에 기초하여 결정되는 바와 같이, 필터에 의해 제거되는 챌린지 에어로졸의, 퍼센트로 표현되는, 양을 의미하며,
- [0019] $효율(\%) = 100 - 투과율(\%)$ 이고,
- [0020] 예를 들어, 5%의 투과율을 보이는 필터는 95%의 상응하는 효율을 가질 것이다.
- [0021] 섬유 집합체에 대해서 사용될 때 "하이드로대전된"은 섬유가 극성 유체(예컨대, 물, 알코올, 케톤, 또는 극성 유체들의 혼합물)와 밀착 접촉되어 배치된 다음에 섬유가 대전되기에 충분한 조건 하에서 건조된 것을 의미한다.
- [0022] "층"은 2개의 주 표면들과 주 표면들 사이에 두께를 갖는 필터의 일부분을 의미하며, 층은 주 표면을 따라 무한한 거리로 연장될 수 있거나 한정된 경계를 가질 수 있다.
- [0023] "대부분"은 50% 초과를 의미한다.
- [0024] "나노섬유"는 (현미경 검사 및 수동 계수를 이용하여 측정되는 바와 같이) 1 μm 미만의 중간 크기(median size)를 갖는 섬유를 의미한다.
- [0025] "부직포 웹"은 한 세트의 섬유가 다른 세트의 섬유의 위와 아래로 순서대로 배치되어 있는 것과 같은 소정의 방식으로 배치된 섬유를 웹이 갖지 않는 것을 의미한다.
- [0026] "중합체"는 단량체로 제조된 거대분자를 의미하며, 단일중합체, 공중합체 및 중합체 블렌드를 포함한다.
- [0027] "중합체 재료"는 적어도 하나의 중합체와 가능하게는 중합체 외에 다른 성분을 포함하는 재료를 의미한다.
- [0028] "다공성"은 공기-투과성을 의미한다.
- [0029] "압력 강하"는 유체 스트림(예컨대, 공기스트림)이 통과하는 필터의 상류측과 하류측 사이에서 유체 스트림 내의 정압의 감소를 의미한다.
- [0030] "호흡장치"는 오염물질이 착용자의 기도로 유입되는 것을 방지하기 위해 또는 다른 사람이나 물체가 호흡 중 착용자에 의해 방출된 병원균 또는 다른 오염물질에 노출되는 것을 막기 위해, 사람의 호흡 통로에 걸쳐 착용되도록 설계되는, 여과용 안면 마스크를 포함하지만 이에 한정되지 않는, 시스템 또는 장치를 의미한다.
- [0031] 필터 또는 지지 층에 관하여 사용될 때 "물투물 처리가능한"은 물투물 웹 취급 장비를 사용하여 필터 또는 지지 층이 제조될 수 있고 원하는 경우 개별 필터로 변환될 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 섬유에 관하여 사용될 때 "크기"는 원형 단면을 갖는 섬유에 대한 섬유 직경, 또는 비원형 단면을 갖는 섬유를 가로질러 구성될 수 있는 최장 단면 코드(chord)의 길이를 의미한다.
- [0033] "실질적으로 전부"는 적어도 80%를 의미한다.
- [0034] 도 1a는 개시된 다층 매체의 일 실시 형태의 개략 단면도를 도시한다. 매체(1)는 지지 층(4)에 인접한 섬유질 여과 층(2)을 포함한다. 층(2)은 나노섬유(6)를 함유하며, 예를 들어 미국 특허 제4,536,361호에 따라 제조될 수 있다. 섬유(6)는 상호 얽혀 있으며, 바람직하게는 층(12)의 섬유의 대부분을, 그리고 더욱 바람직하게는 실질적으로 전부를 차지한다. 섬유(6)는 약 12 내지 약 300 μm , 약 25 내지 약 200 μm , 또는 약 50 내지 약 150 μm 의 한정된 길이를 가지며, 연속적이지 않다. 층(2)은 다공성이지만, 매체(1)를 통과시킬 수 있는 유체(예컨대, 공기) 내에 동반되는 작은 입자(예컨대, 마이크로미터 이하 크기의 입자)를 포획하기에 충분히 미세한 세공 직경을 갖는다. 층(4)도 또한 다공성이지만, 전형적으로 층(2)보다 훨씬 큰 크기의 세공을 구비한다. 도시된 실시 형태에서, 층(4)은 니트 개방 직조 천(knit open-weave fabric)이다. 유체는 다양한 방향으로 (예컨대,

층(2)을 통과하고 그 후 층(4)을 통과하여 매체(1)에 수직으로, 또는 층(4)을 통과하고 그 후 층(2)을 통과하여 매체(1)에 수직으로) 매체(1)를 통해 유동할 수 있다. 공기 여과를 위해, 전형적인 유동 방향은 층(4)을 통과하고 그 후 층(2)을 통과하는 방향일 것이다.

[0035] 도 1b는 개시된 다층 매체의 다른 실시 형태의 개략 단면도를 도시한다. 매체(10)는 지지 층(14)에 인접한 섬유질 여과 층(12)을 포함한다. 층(12)은 1 마이크로미터 이상의 중간 섬유 크기를 갖는 복수의 제1 섬유(16)와, 서브마이크로미터 크기를 갖고 바람직하게는 층(12)의 섬유의 대부분에 해당하는 복수의 제2 섬유(18)를 포함한다. 층(12)은 예를 들어 미국 특허 제6,315,806 B1호에 따라 제조될 수 있다. 섬유(16)는 바람직하게는 층(12)의 섬유의 절반 미만에 해당한다. 섬유(16)는 예를 들어 층(12)의 총 섬유 개수(또는 그것의 대표적인 샘플)의 약 1 내지 약 49, 또는 약 2 내지 약 40, 또는 약 3 내지 약 20, 또는 약 5 내지 약 15 퍼센트에 해당할 수 있다. 섬유(18)는 예를 들어 층(12)의 총 섬유 개수(또는 그것의 대표적인 샘플)의 약 51 내지 약 99, 또는 약 60 내지 약 98, 또는 약 80 내지 약 97, 또는 약 85 내지 약 95 퍼센트에 해당할 수 있다. 섬유(18)는 예를 들어 약 12 내지 약 300 μm, 약 25 내지 약 200 μm, 또는 약 50 내지 약 150 μm의 한정된 길이를 가지며, 섬유(16)보다 작거나 큰 평균 길이를 가질 수 있다. 섬유(18)는 제1 섬유(16) 중 몇몇 주위로 적어도 부분적으로 권취될 수 있으며, 층(12)에서 복수의 제1 섬유(16)에 의해 지지될 수 있다. 층(12)은 다공성이지만, 매체(10)를 통과할 수 있는 유체 내에 동반되는 작은 입자를 포획하기에 충분히 미세한 세공 크기를 갖는다. 층(14)도 또한 다공성이지만, 전형적으로 층(12)보다 훨씬 큰 크기의 세공을 구비한다. 도시된 실시 형태에서, 층(14)은 부직포 웹에 배치되는 섬유(20)를 포함한다. 유체는 다양한 방향으로 (예컨대, 층(12)을 통과하고 그 후 층(14)을 통과하여 매체(10)에 수직으로, 또는 층(14)을 통과하고 그 후 층(12)을 통과하여 매체(10)에 수직으로) 매체(10)를 통해 유동할 수 있다. 공기 여과를 위해, 수직 방향의 유동이 층(14)을 통과하고 그 후 층(12)을 통과할 것이다.

[0036] 도 2a는 개시된 다층 매체(예컨대, 매체(1 또는 10))를 여러 열의 이격된 주름(24)으로 형성함으로써 제조된 주름 필터(22)를 사시도로 도시한다. 필터(22)는 "그대로" 사용될 수 있거나, 또는 필터(22)의 선택된 부분이 (예컨대, 평면의 연장된 금속면 층, 고온 용융 접착제의 보강 라인, 접착-접합된 보강 바(bar), 또는 다른 선택적인 보강 지지체에 의해) 더욱 안정되거나 또는 보강되도록 할 수 있고, 선택적으로 예컨대 HVAC 시스템에 사용하기 위한 교체가능한 필터를 제공하기 위해 적합한 프레임(예컨대, 금속 또는 판지 프레임) 내에 장착되도록 할 수 있다. 다층 매체는 별도로 하고, 필터(22)의 구성에 관한 더욱 상세한 사항은 당업자에게 잘 알려져 있을 것이다.

[0037] 도 2b는 컵 형상의 일회용 개인용 호흡장치(26)를 사시도 및 부분 단면도로 도시한다. 호흡장치(26)는 내부 커버 웹(28), 개시된 다층 매체(예컨대, 매체(1 또는 10))로 제조된 여과 층(30), 및 외부 커버 층(32)을 포함한다. 용접된 에지(34)가 이들 층을 함께 유지시키고, 호흡장치(26)의 에지를 통한 누출을 감소시키기 위한 안면 시일 영역을 제공한다. 누출은, 예를 들어 알루미늄과 같은 금속 또는 폴리프로필렌과 같은 플라스틱의 유연한 극연질(dead-soft) 코 밴드(nose band)(36)에 의해 추가로 감소될 수 있다. 호흡장치(26)는 또한 탭(40)을 사용하여 체결된 조절가능한 헤드 및 넥 스트랩(38)과, 호기 밸브(42)를 포함한다. 다층 매체는 별도로 하고, 호흡장치(26)의 구성에 관한 추가의 상세한 사항은 당업자에게 잘 알려져 있을 것이다.

[0038] 개시된 여과 층은 바람직하게는 격리되어 형성되기보다는 오히려 지지 층 상에 직접 형성된다. 여과 층은 동일하거나 상이한 중합체 섬유 형성 재료로 제조되는 하나 이상의 유형의 섬유를 포함할 수 있다. 여과 층의 섬유의 대부분 그리고 바람직하게 전부는, 만족할만한 일렉트릭 전하를 수용할 수 있고 적절한 전하 분리를 유지시킬 수 있는 섬유 형성 재료로 형성된다. 바람직한 중합체 섬유 형성 재료는 실온(22°C)에서 10^{14} 옴-센티미터 이상의 체적 저항률을 갖는 비전도성 수지이다. 바람직하게는, 수지는 약 10^{16} 옴-센티미터 이상의 체적 저항률을 갖는다. 중합체 섬유 형성 재료의 저항률은 표준화된 시험 ASTM D 257-93에 따라 측정될 수 있다. 사용될 수 있는 중합체의 몇몇 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐) 및 고리형 올레핀 공중합체와 같은 폴리올레핀을 포함한 열가소성 중합체와, 그러한 중합체의 조합을 포함한다. 사용될 수 있지만 대전이 어려울 수 있거나 전하를 빠르게 상실할 수 있는 다른 중합체는 폴리카르보네이트, 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-부타디엔-스티렌 및 스티렌-아이소프렌-스티렌 블록 공중합체, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 및 당업자에게 잘 알려져 있을 다른 중합체를 포함한다. 여과 층 섬유의 몇몇 또는 전부는 원하는 경우 분열가능한 섬유를 포함한 다성분 섬유로 제조될 수 있다. 적합한 다성분(예컨대, 2성분) 섬유는 병치형(side-by-side), 외피-코어형, 분절된 파이형(segmented pie), 해도형(islands in the sea), 티핑(tipped) 및 분절된 리본형 섬유를 포함한다. 분열가능한 섬유가 채택되면, 분열은 카딩, 에어

제트, 엠보싱, 캘린더링, 하이드로인탱글링 또는 니들 펀칭을 포함한, 당업자에게 잘 알려져 있을 다양한 기술을 이용하여 수행 또는 촉진될 수 있다. 여과 층은 바람직하게는 폴리-4-메틸-1 펜텐 또는 폴리프로필렌의 단일성분 섬유로 제조되거나, 또는 폴리-4-메틸-1 펜텐 및 폴리프로필렌의 2성분 섬유로 적층되거나 코어-외피 구성으로, 예컨대 폴리-4-메틸-1 펜텐 또는 폴리프로필렌을 외부 표면 상에 구비하고서, 제조된다. 가장 바람직하게는, 여과 층은 특히 습한 환경에서 폴리프로필렌의 전하를 보유하는 용량으로 인해, 폴리프로필렌 단일중합체 단일성분 섬유로 제조된다. 첨가제가 중합체에 첨가되어, 웹의 여과 성능, 일렉트릿 대전 용량, 기계적 특성, 시효 특성, 착색, 표면 특성 또는 다른 관심 특성을 향상시킬 수 있다. 대표적인 첨가제는 충전제, 핵화제(예컨대, 밀리켄 케미칼(Milliken Chemical)로부터 구매 가능한 밀라드(MILLAD™) 3988 다이벤질리덴 소르비톨), 일렉트릿 대전 촉진 첨가제(예컨대, 트라이스테아릴 펄라민, 및 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)의 키마소브(CHIMASSORB™) 119 및 키마소브 944와 같은 다양한 광 안정화제), 경화 개시제, 견고제(예컨대, 폴리(4-메틸-1-펜텐)), 표면 활성화제 및 표면 처리제(예컨대, 존스 등의 미국 특허 제6,398,847 B1호, 제6,397,458 B1호, 및 제6,409,806 B1호에 설명된 바와 같은 유상 미스트 환경에서 여과 성능을 개선하기 위한 불소 원자 처리제)를 포함한다. 그러한 첨가제의 유형 및 양은 당업자에게 잘 알려져 있을 것이다. 예를 들어, 일렉트릿 대전 촉진 첨가제는 일반적으로 약 5중량% 미만, 더욱 전형적으로는 약 2 중량% 미만의 양으로 존재한다. 중합체 섬유 형성 재료는 또한 바람직하게는 전기 전도성을 현저히 증가시킬 수 있거나 또는 달리 정전하를 수용 및 유지시키는 섬유의 능력을 저해할 수 있는 정전기 방지제와 같은 성분이 실질적으로 없다.

[0039] 여과 층은 다양한 평량, 섬유 크기, 두께, 압력 강하 및 다른 특성을 가질 수 있고, 그 혼자서 물투물되지 않게 충분히 부서지기 쉬울 수 있다. 여과 층은, 예를 들어 약 0.5 내지 약 300 g/m²(gsm), 약 0.5 내지 약 100 gsm, 약 1 내지 약 50 gsm, 또는 약 2 내지 약 40 gsm 범위의 평량을 가질 수 있다. 예컨대 약 2, 5, 15, 25 또는 40 gsm의 비교적 작은 평량이 여과 층에 바람직하다. 여과 층의 섬유는, 예를 들어 약 10 μm 미만, 약 5 μm 미만 또는 약 1 μm 미만의 중간 섬유 크기를 가질 수 있다. 여과 층 두께는, 예를 들어 약 0.1 내지 약 20 mm, 약 0.2 내지 약 10 mm, 또는 약 0.5 내지 약 5 mm일 수 있다. 몇몇 지지 층(예컨대, 거친 텍스처화된 지지 층)에 매우 작은 평량으로 인가된 나노섬유 여과 층은 전체 매체 두께를 변화시키지 않을 수 있다. 여과 층 평량 및 두께는, 예를 들어 포집기 속도 또는 중합체 처리량을 변화시킴으로써 제어 또는 조절될 수 있다.

[0040] 지지 층은, 여과 층이 지지 층 상에 형성될 수 있고 생성된 매체가 물투물 처리 장비를 사용하여 필요한 만큼 추가로 변환될 수 있도록 하기에 충분히 강건하다. 지지 층은 다양한 재료로 형성될 수 있으며, 다양한 평량, 두께, 압력 강하 및 다른 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 지지 층은 부직포 웹, 직포 천, 니트 천, 개방 셀 폼(open cell foam) 또는 천공된 멤브레인일 수 있다. 부직포 섬유질 웹이 바람직한 지지 층이다. 그러한 부직포 웹을 제조하기에 적합한 섬유질 전구체는 위에서 논의된 중합체 섬유 형성 재료와 정전하를 쉽게 수용 및 유지하지 못하는 다른 중합체 섬유 형성 재료를 포함한다. 지지 층은 또한 천연 섬유로 또는 합성 및 천연 섬유의 블렌드로 형성될 수 있다. 부직포 웹으로 제조되면, 지지 층은 예를 들어 용융된 열가소성 중합체로 멜트블로잉, 멜트스피닝 또는 다른 적합한 웹 처리 기술을 사용하여 형성될 수 있거나, 천연 섬유로 또는 합성 및 천연 섬유의 블렌드로 란도-웨버(Rando-Webber) 기계로부터의 침착 또는 카딩을 사용하여 형성될 수 있거나, 또는 당업자에게 잘 알려져 있을 다른 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 직포 웹 또는 니트 천으로 제조되면, 지지 층은 예를 들어 마이크로데니어 연속 필라멘트 또는 스테이플 섬유 안(즉, 약 1 미만의 필라멘트 당 데니어(dpf)를 갖는 안)으로 형성되어, 당업자에게 잘 알려져 있을 적합한 처리 기술을 사용하여 직포 또는 니트 지지 천으로 처리될 수 있다. 지지 층은, 예를 들어 약 5 내지 약 300 gsm, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 150 gsm 범위의 평량을 가질 수 있다. 지지 층의 두께는, 예를 들어 약 0.2 내지 약 40 mm, 약 0.2 내지 약 20 mm, 약 0.5 내지 약 5 mm 또는 약 0.5 내지 약 1.5 mm일 수 있다.

[0041] 원하는 경우 개시된 매체에 추가 층이 더해질 수 있다. 대표적인 추가 층은 당업자에게 잘 알려져 있을 것이며, 보호 층(예컨대, 탈피 방지(anti-shedding) 층, 자극 방지(anti-irritation) 층 및 다른 커버 층), 보강 층 및 흡착제 층을 포함한다. 흡착제 입자(예컨대, 활성탄 입자 또는 알루미늄 입자)가 또한 당업자에게 잘 알려져 있을 방법을 사용하여 매체 내로(예컨대, 지지 층(14) 내로) 도입될 수 있다.

[0042] 개시된 다층 매체의 하이드로대전은 매체가 대전되도록 매체 상으로의 극성 유체의 충돌, 침투 또는 응축에 이은 건조를 포함하는 다양한 기술을 사용하여 수행될 수 있다. 하이드로대전을 기술하는 대표적인 특허는 전술된 미국 특허 제5,496,507호와, 미국 특허 제5,908,598호(루소(Rousseau) 등), 제6,375,886 B1호(안가드지반드 등 '886), 제6,406,657 B1호(아이츠만(Eitzman) 등 '657), 제6,454,986 B1호(아이츠만 등 '986) 및 제6,743,464 B1호(인슬리(Insley) 등)를 포함한다. 바람직하게는, 물이 극성 하이드로대전 액체로서 사용되며, 매체는 바람직하게는 액체의 제트 또는 임의의 적합한 스프레이 수단에 의해 제공되는 액적의 스트림을 사용하

여 극성 하이드로대전 액체에 노출된다. 섬유를 유압으로 얽히게 하는 데 유용한 장치는 일반적으로 하이드로대전을 수행하는 데 유용하지만, 작동은 하이드로인탱글링에서 일반적으로 사용되는 것보다 하이드로대전에서 더 낮은 압력으로 수행된다. 미국 특허 제5,496,507호는 물의 제트 또는 수적(water droplet)의 스트림이 후속 건조되는 매체에 여과 향상 일렉트릭 전하를 제공하기에 충분한 압력에서 매체에 충돌되는 예시적인 장치를 설명한다. 최적 결과를 달성하는 데 필요한 압력은 사용되는 분무기의 유형, 여과 층(12)을 형성하는 중합체의 유형, 매체의 두께와 밀도, 및 하이드로대전 전에 코로나 대전과 같은 전처리가 수행되었는지의 여부에 따라 변할 수 있다. 일반적으로, 약 69 내지 약 3450 kPa 범위의 압력이 적합하다. 바람직하게는, 수적을 제공하는 데 사용되는 물은 비교적 순수하다. 증류수 또는 탈이온수가 수도물보다 바람직하다.

[0043] 개시된 매체에는 하이드로대전 이전 또는 이후에, (예컨대, 미국 특허 제4,215,682호, 제5,401,446호 및 제6,119,691호에 기재된 바와 같은) 정전기 대전, (예컨대, 미국 특허 제4,798,850호에 기재된 바와 같은) 마찰대전(tribocharging), 또는 (예컨대, 미국 특허 제6,397,458 B1호에 기재된 바와 같은) 플라즈마 불소화를 포함하는 다른 대전 기술이 수행될 수 있다. 코로나 대전에 이은 하이드로대전과 플라즈마 불소화에 이은 하이드로대전이 바람직한 조합 대전 기술이다.

[0044] 개시된 다층 매체는, (달리 표시되지 않으면) NaCl 입자에 대해 60 리터/분의 유량 및 DOP 입자에 대해 85 리터/분의 유량으로 전달되고, 티에스아이(TSI™) 모델 8130 고속 자동화 필터 시험기(티에스아이 인크.(TSI Inc.)로부터 구매가능함)를 사용하여 평가되는, NaCl 또는 DOP 입자를 함유한 챌린지 에어로졸을 사용하여 퍼센트 투과율, 압력 강하 및 여과 품질 계수(QF)를 측정하도록 평가될 수 있다. NaCl 시험의 경우, 입자는 약 16-23 mg/m³의 대기중 농도(airborne concentration)로 약 0.075 μm의 직경을 갖는 입자를 함유하는 에어로졸을 제공하도록 2% NaCl 용액으로부터 생성될 수 있고, 자동화 필터 시험기는 히터 및 입자 중화기(particle neutralizer) 둘 모두가 켜진 상태로 작동될 수 있다. DOP 시험의 경우, 에어로졸은 약 100 mg/m³의 농도에서 약 0.185 μm의 직경을 갖는 입자를 함유할 수 있고, 자동화 필터 시험기는 히터 및 입자 중화기 둘 모두가 켜진 상태로 작동될 수 있다. 보정된 광도계가 매체를 통한 % 입자 투과율 및 입자 농도를 측정하도록 필터 입구 및 출구에서 사용될 수 있다. 엠케이에스(MKS) 압력 변환기(엠케이에스 인스트루먼트즈(MKS Instruments)로부터 구매가능함)가 매체를 통한 압력 강하(ΔP, mmH₂O)를 측정하도록 사용될 수 있다. 하기의 방정식,

$$QF = \frac{-\ln\left(\frac{\% \text{ 입자 투과율}}{100}\right)}{\Delta P}$$

[0045] 이 QF를 계산하기 위해 사용될 수 있다. 선택된 챌린지 에어로졸에 대해 측정 또는 계산될 수 있는 파라미터는 초기 입자 투과율, 초기 압력 강하, 초기 품질 계수(QF), 최대 입자 투과율, 최대 투과율에서의 압력 강하, 및 최대 투과율에서 로딩된 입자의 밀리그램(최대 투과율 시점까지의 필터에 대한 총 중량 챌린지)을 포함한다. 투과율 및 압력 강하를 연속적으로 측정하면서 필터를 에어로졸로 연속적으로 챌린지함으로써 최대 투과율을 결정하기 위한 로딩 시험(loading test)이 수행되며, 시험은 전형적으로 명확한 투과율 최대값이 관측된 후에 종료된다. 개시된 매체에 대한 초기 투과율과 최대 투과율 사이의 비교적 우수한 상관성으로 인해, 초기 품질 계수(QF) 값은 전체 성능의 매우 신뢰성 있는 지표를 제공하는데, 더 큰 초기 QF 값은 더 우수한 여과 성능을 지시하고, 더 작은 초기 QF 값은 감소된 여과 성능을 지시한다. 5.5 센티미터/초 유량의 0.075 μm NaCl 입자에 노출될 때, 매체는 바람직하게는 적어도 약 0.9 mm⁻¹ H₂O, 더욱 바람직하게는 적어도 약 1.8 mm⁻¹ H₂O의 초기 품질 계수(QF)를 갖는다. 10 센티미터/초 유량의 0.075 μm NaCl 입자에 노출될 때, 매체는 바람직하게는 적어도 약 0.4 mm⁻¹ H₂O, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.8 mm⁻¹ H₂O의 초기 품질 계수(QF)를 갖는다. 14 센티미터/초 유량의 0.185 μm DOP 입자에 노출될 때, 매체는 바람직하게는 적어도 약 0.2 mm⁻¹ H₂O, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.4 mm⁻¹ H₂O의 초기 품질 계수(QF)를 갖는다.

[0047] 개시된 다층 매체는 시트 형태로 사용될 수 있거나, 또는 3차원 구성을 갖는 형상화된 매체로 몰딩, 절첩 또는 달리 형성될 수 있다. 예를 들어, 개시된 매체는 미국 특허 제6,740,137 B2호(구보카와(Kubokawa) 등) 및 미국 특허 출원 공개 US2005/0217226 A1호(선넷(Sundet) 등 '226)에 기재된 것과 같은 방법 및 구성요소를 사용하여 주름 필터로 형성될 수 있다. 주름 형성은 일반적으로 섬유 교차점들 중 적어도 일부에서 섬유들을 서로 결합(또는 추가로 결합)시키기 위해 열의 사용에 의해 보조될 수 있다. 주름 형성은 당업자에게 잘 알려져 있을 다른 방법 및 구성요소를 사용하여 수행 또는 증진될 수 있다. 필터 요소의 선택된 부분이 또한 선단 안정부(예

컨대, 평면의 와이어 먼 층 또는 고온 용융 접착제의 라인) 또는 주연 보강부(예컨대, 예지 접착제 또는 필터 프레임)를 추가함으로써 안정화되거나 보강될 수 있다. 개시된 매체는 또한, 미국 특허 제4,536,440호(베르크(Berg)), 제4,547,420호(크루거 등), 제5,374,458호(부르기오(Burgio)), 제6,394,090 B1호(첸(Chen) 등), 제6,827,764 B2호(스프링겟 등) 및 제7,069,930 B2호(보스탁(Bostock) 등)에 기재된 것과 같은 당업자에게 잘 알려져 있을 방법을 사용하여 호흡장치로 형성될 수 있다.

[0048] EFD는 (달리 규정되지 않으면) 문헌[Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles", Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952]에 설명되어 있는 방법을 사용하여, (13.8 센티미터/초의 먼 속도에 대응하는) 85 리터/분의 공기 유량을 사용하여 결정될 수 있다.

[0049] 개시된 다층 매체는 난방, 환기 및 공조 여과(HVAC) 응용예에 사용될 수 있으며, 여기서 이들은 MERV 12 이상의 효율에 특히 적합할 것이다. 대전된 나노섬유는 또한 전형적으로 HEPA(고효율 미립자 공기(high-efficiency particulate air)), ULPA(극저 투과 공기(ultra-low penetration air)) 및 보다 높은 효율을 필요로 하는 클린 룸 여과 응용예에 사용될 수 있다. 개시된 다층 매체는 개인용 호흡 보호 장치, 예를 들어 유지보수 불필요 호흡장치, 방진 마스크, 그리고 안면 절반, 안면 전체, 또는 동력식 공기 호흡장치를 위한 카트리지 필터에 사용될 수 있다. 다층 매체는 또한 차량용 객실 공기 여과, 흡기 여과, 진공 청소기용 집진백 및 다른 진공 여과 장치에 사용될 수 있다. 다층 매체는 또한 실내 공기 정화기 응용예에 사용될 수 있다.

[0050] 본 발명은 다음의 예시적인 실시예에서 추가로 설명되는데, 여기서 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않으면 중량에 의한 것이다.

실시예 1

[0051] 미국 특허 제6,607,624 B2호(베리간(Berrigan) 등 '624) 및 제6,916,752 B2호(베리간 등 '752)에 도시된 것과 같은 장치와, 2006년 7월 31일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/457,899호에 도시된 것과 같은 켄칭된(quenched) 유동 히터를 사용하여, 토탈 페트로케미칼즈(Total Petrochemicals)로부터 입수가능한 용융 유량 지수가 100인 다이프로(DYPRO™) 3860 폴리프로필렌으로 3개의 폴리프로필렌 스펀본딩된 지지 층 웹를 제조하였다. 지지 웹 특성은 아래 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

지지 층 특성

작업 번호	평량, gsm	두께, mm	EFD, μm	중합체 방사 속도, g/홀/분
1-1	114	1.12	18	0.9
1-2	85	0.94	12	0.2
1-3	112	1.22	19	0.9

[0053] 작업 번호 1-1 지지 층을 3 미터/분의 벨트 속도 및 29 kV의 코로나 전압을 사용하여 작동되는 4빔 벨트 코로나 대전 유닛을 사용하여 코로나 대전시킨 다음, 1.5 미터/분의 벨트 속도, 0.8 MPa의 수압 및 탈이온수를 사용하여 작동되는 하이드로대전 유닛을 사용하여 하이드로대전시켰다. 웹의 양면에 물을 분무하고 진공 물 제거를 수행하였다. 작업 번호 1-2 및 1-3 지지 층은 대전시키지 않았다. 나노파이버즈 인크.(Nanofibers, Inc.)(미국 노스캐롤라이나주 애버딘 소재)의 30.5 cm 폭 섬유 형성 장치인 단일 방출기(emitter)를 사용하여, 작업 번호 1-1 및 1-2 지지 층 웹를 5, 15, 25 및 50 gsm의 평량으로 폴리프로필렌 나노섬유로 코팅하였고, 작업 번호 1-3 지지 층 웹를 5, 8, 10 및 13 gsm의 평량으로 폴리프로필렌 나노섬유로 코팅하였다. 작업 번호 1-1 및 1-2 지지 층 웹에 적용된 폴리프로필렌은 나노파이버즈 인크. 구성원에 의해 선택되었으며, 작업 번호 1-3 지지 층 웹에 적용된 폴리프로필렌은 토탈 페트로케미칼즈로부터 입수가능한 용융 유량 지수가 350인 파이나(FINA™) 3960 폴리프로필렌이었다. 나노섬유 층은 스펀본딩된 지지 층에 잘 부착되었다. 이는 나노섬유가 스펀본딩된 지지 층 상에 침착됨에 따라 일어나는 확대 및 열 결합 둘 모두에 기인하는 것으로 여겨졌다.

[0055] 작업 번호 1-1 지지체 상의 5 gsm의 나노섬유 층 및 작업 번호 1-3 지지체 상의 11 gsm의 나노섬유 층의 금/백금-코팅된 샘플을, 15 kV의 가속 전압, 15 mm의 작업 거리(WD) 및 0°의 경사를 사용하여 고 진공 하에서 작동되는 칼 자이스 에스엠티(Carl Zeiss SMT)로부터의 LEO VP 1450 주사 전자 현미경을 사용하여, 100X 내지 3,000X의 배율로 주사 전자 현미경 검사를 이용하여 평가하였다. 샌 안토니오 소재 텍사스 대학 보건 과학 센터(University of Texas Health Science Center)로부터의 UTHSCSA 이미지 툴(IMAGE TOOL) 이미지 분석 프로그램을 사용하여, 1000X 이상의 배율로 촬영된 이미지로부터 섬유 직경 측정치를 취하였다. 나노섬유는 아래 표

2에 나타낸 특성을 가졌다.

[표 2]

나노섬유 여과 층 특성

특성	작업 번호 1-1 지지체 상의 5 gsm 나노섬유	작업 번호 1-3 지지체 상의 11 gsm 나노섬유
평균 크기, μm	0.56	0.60
표준 편차	0.42	0.28
최소 크기, μm	0.13	0.21
최대 크기, μm	3.08	1.50
중간 크기, μm	0.44	0.55
모드 크기, μm	0.31	0.41
섬유 개수	79	89

11 gsm 여과 층의 SEM 사진이 도 3a(2000X) 및 도 3b(250X)에 도시되어 있다. 이 사진들은 무엇보다도 특히 나노섬유가 상호 얽히고 서브마이크로미터 크기를 갖는 것을 보여준다.

다층 매체의 샘플을 작업 번호 1-1 지지 층에 대해 전술된 절차를 사용하여 코로나-대전시키거나, 또는 코로나-대전 및 하이드로대전시켰다. 추가 샘플들을 0.039 kPa(300 밀리토르)에서의 100 sccm 과불화프로판 및 1분 간의 1.0 kW 노출의 처리 조건을 사용하여 플라즈마 불소화 시스템에서 플라즈마 불소화시켰다. 샘플들을 뒤집어, 플라즈마 불소화 처리를 반복하였다. 이어서, 샘플들을 전술된 절차를 사용하여 하이드로대전시켰다. 다음으로, 생성된 대전된 다층 매체 샘플을 압력 강하를 측정하기 위해 평가하였다. 도 4는 그 결과를 도시한다. 작업 번호 1-1 지지 층 상의 다층 매체 샘플에 대해, 85 리터/분의 유량에서 약 2.5-3 mmHg의 압력 강하가 대략 10 gsm의 나노섬유에 의해 제공될 것으로 보였다. 보다 작은 평량의 나노섬유 층은 가능하게는 기재와의 간섭 효과를 나타낼 수 있는, 최초 수 그램에 대한 더욱 큰 한계 압력 강하를 제공하는 것으로 보였다. 25 및 50 gsm의 나노섬유 샘플은 하이드로대전 중 압축되어 압력 강하의 증가를 유발하는 것으로 보였다. 작업 번호 1-1 여과 층은 작업 번호 1-3 여과 층보다 많은 샷(shot) 및 많은 엮인(roped)/묶인(bundled) 섬유와 덜 조밀한 섬유 직경 분포를 포함하는 것으로 보였으며, 이들 요인은 작업 번호 1-1 및 1-3의 결과들 사이의 관측된 압력 강하 차이 중 몇몇을 설명할 수 있다. 작업 번호 1-3 지지 층 상에 코팅된 나노섬유는 다른 샘플에 대해 관측된 것보다 평량당 기준으로 상당히 큰 압력 강하를 제공하는 것으로 보였다. 압력 강하는 보다 균일한 나노섬유 배치(layer) 특성을 추구함으로써 부분적으로 제어가능할 수 있다.

작업 번호 1-1(대전된 지지 층) 및 작업 번호 1-2(비대전된 지지 층) 상에 코팅된 다층 매체를 초기 DOP 투과율 및 품질 계수(QF) 값을 측정하도록 평가한 다음에, 다양한 나노섬유 평량에서 서로 비교하였다. 도 5는 DOP 결과를 도시하는데, 곡선 A는 나노섬유 층을 대전시키기 전의 작업 번호 1-2 지지 층 상의 샘플을 나타내고, 곡선 B는 나노섬유 층을 대전시키기 전의 작업 번호 1-1 지지 층 상의 샘플을 나타내며, 곡선 C는 나노섬유 층을 대전시킨 후의 작업 번호 1-1 지지 층 상의 샘플을 나타내고, 곡선 D는 나노섬유 층을 대전시킨 후의 작업 번호 1-2 지지 층 상의 샘플을 나타낸다. 이들 곡선은 무엇보다도 특히 다층 매체의 양쪽 층이 하이드로대전될 때 작업 번호 1-2 지지 층 상에 형성된 다층 매체가 더 큰 품질 계수 및 더 낮은 초기 투과율을 제공하는 것을 보여준다. 곡선 A는 또한 비대전된 지지 층 및 나노섬유 층의 기계적 여과 성능을 보여준다. 곡선 B의 좌측 원점은 0의 나노섬유 중량에서 하이드로대전된 지지 층 웹을 사용하는 효과를 보여준다. 곡선 A 및 B의 비교는 하이드로대전된 지지 층 웹 효과 및 나노섬유의 효과 둘 모두가 나노섬유의 각각의 인가된 중량에 대해 일정하게 유지되는 것을 보여준다. 곡선 C는 원래 대전된 지지 층과 나노섬유가 대전될 때 지지 웹이 영향을 받지 않지만(동일한 투과율이 0의 나노섬유 중량에서 관측됨) 나노섬유가 존재할 때의 투과율은 현저히 낮은 것을 보이며, 그에 따라서 나노섬유 그 자체가 대전되는 것을 보여준다. 나노섬유가 대전되지 않으면, 곡선 B와 곡선 C는 서로 중첩되어 떨어질 것이다. 마지막으로, 곡선 D는 나노섬유 및 지지 층 둘 모두가 함께 대전될 수 있고 결과적인 성능이 지지 층보다 주로 나노섬유에 기인될 수 있는 것을 보여준다.

코로나 대전된 그리고 하이드로대전된 샘플을 다양한 나노섬유 평량에서 압력 강하 대 투과율을 도표로 그리므로써 평가하였다. 그 결과가 도 6에 도시되어 있다. 압력 강하를 투과율 값의 자연 로그와 비교할 때, 압력 강하 및 투과율 값이 78%의 조절된 R² 계수와 매우 잘 상관되었다.

작업 번호 1-3 지지 층 상에 형성된 비대전된 그리고 코로나+하이드로대전된 샘플을 다양한 나노섬유 평량에서

초기 DOP 투과율 및 품질 계수(QF)를 보이도록 비교하였다. 더욱이, 10 gsm의 나노섬유로 코팅되고, 단지 코로나 대전되거나 또는 플라즈마 불소화되고 뿐만아니라 하이드로대전된 샘플을 또한 일정한 나노섬유 코팅 중량에서 다양한 대전 처리의 효과를 보이도록 검사하였다. 그 결과가 아래 표 3a에 나타나 있다.

[표 3a]

초기 DOP 투과율 및 품질 계수(QF)

나노섬유 중량, gsm	0	5	8	10	13
평균 압력 강하, mm H ₂ O	2.00	8.70	8.95	10.50	10.60
% 투과율 DOP, 비대전된 매체	86.0	51.1	43.9	25.7	25.9
% 투과율 DOP, 코로나 대전된 매체				18.90	
% 투과율 DOP, 코로나+하이드로대전된 매체	32.10	5.47	9.13	6.77	19.10
% 투과율 DOP, 플라즈마 불소화된+하이드로대전된 매체				0.45	
QF, 비대전된 매체	0.08	0.08	0.09	0.12	0.13
QF, 코로나 대전된 매체				0.18	
QF, 코로나+하이드로대전된 매체	0.57	0.32	0.27	0.23	0.16
QF, 플라즈마 불소화된+하이드로대전된 매체				0.53	

표 3a에 보인 바와 같이, 플라즈마 불소화된/하이드로대전된 매체는 코로나/하이드로대전된 매체, 코로나 처리된 매체 또는 비대전된 매체보다 낮은 투과율 및 높은 품질 계수(QF) 값을 나타내었다. 10 gsm의 나노섬유 중량에서, 플라즈마 불소화된/하이드로대전된 매체는 0.53의 최대 품질 계수(QF)를 가졌다.

NaCl 로딩 시험을 또한 수행하였다. 작업 번호 1-2 지지 층 상에 형성된 코로나+하이드로대전된 샘플을, 10 센티미터/초의 먼 속도를 사용하여, 다양한 나노섬유 평량에서, 초기 압력 강하, 초기 NaCl 투과율, 초기 품질 계수(QF), 최대 투과율에서의 압력 강하, 최대 % 투과율, 및 최대 투과율에서의 질량 챌린지를 보이도록 비교하였다. 그 결과가 아래 표 3b에 나타나 있다.

[표 3b]

작업 번호 1-2 지지 층에 대한 NaCl 투과율 및 품질 계수(QF), 코로나+하이드로대전

나노섬유 중량, gsm	0	5	25	50
초기 압력 강하, mm H ₂ O	2.3	5.6	11.1	14.6
초기 % 투과율 NaCl	5.37	4.69	1.43	1.45
초기 품질 계수 (QF)	1.27	0.55	0.38	0.29
최대 투과율에서의 압력 강하, mm H ₂ O	5.1	11.3	11.1	14.6
최대 % 투과율 NaCl	34.6	6.88	1.43	1.45
최대 투과율에서의 질량 챌린지, Mg	38.4	9.8	0	0

작업 번호 1-2 및 1-3 지지 층 상에 형성된 비대전된, 코로나 대전된, 코로나+하이드로대전된, 및 플라즈마 불소화된+하이드로대전된 샘플을, 다양한 나노섬유 평량에서, 초기 압력 강하, 초기 NaCl 투과율, 초기 품질 계수(QF), 최대 투과율에서의 압력 강하, 최대 % 투과율, 및 최대 투과율에서의 질량 챌린지를 보이도록 비교하였다. 그 결과가 아래 표 3c에 나타나 있다.

[0070] [표 3c]

작업 번호 1-3 지지 층에 대한 NaCl 투과율 및 품질 계수(QF)

나노섬유 중량, gsm	0	5	8	10	13	15
초기 압력 강하, mm H ₂ O, 비대전	1.4	6.8	6.2	8.1	7.8	5.7
초기 압력 강하, mm H ₂ O, 코로나 대전				7.6		
초기 압력 강하, mm H ₂ O, 코로나+하이드로대전	1.4	7.3	6.2	7.3	9.5	
초기 압력 강하, mm H ₂ O, 플라즈마 불소화+하이드로대전				7.5		
초기 % 투과율 NaCl, 비대전된	92.4	42	41.4	12.6	9.63	
초기 % 투과율 NaCl, 코로나 대전				6.46		
초기 % 투과율 NaCl, 코로나+하이드로대전	15.3	1.2	2.59	1.41	9.41	
초기 % 투과율 NaCl, 플라즈마 불소화+하이드로대전				0.074		
초기 품질 계수(QF), 비대전	0.06	0.13	0.14	0.26	0.30	0.12
초기 품질 계수(QF), 코로나 대전				0.36		
초기 품질 계수(QF), 코로나+하이드로대전	1.34	0.61	0.64	0.58	0.25	
초기 품질 계수(QF), 플라즈마 불소화+하이드로대전				0.96		
최대 투과율에서의 압력 강하, mm H ₂ O, 비대전	1.5	6.8	6.2	8.4	9.6	5.7
최대 투과율에서의 압력 강하, mm H ₂ O, 코로나 대전				7.6		
최대 투과율에서의 압력 강하, mm H ₂ O, 코로나+하이드로대전	2.8	9.9	10.6	8.6	9.5	
최대 투과율에서의 압력 강하, mm H ₂ O, 플라즈마 불소화+하이드로대전				13		
최대 % 투과율 NaCl, 비대전	94.4	42	41.4	12.8	12.3	51.6
최대 % 투과율 NaCl, 코로나 대전				6.46		
최대 % 투과율 NaCl, 코로나+하이드로대전	59.9	1.52	4.56	1.72	9.41	
최대 % 투과율 NaCl, 플라즈마 불소화+하이드로대전				0.35		
최대 투과율에서의 질량 켈린지, mg NaCl, 비대전	5.8	0	0	1.4	8.7	0
최대 투과율에서의 질량 켈린지, mg NaCl, 코로나 대전				0		
최대 투과율에서의 질량 켈린지, mg NaCl, 코로나+하이드로대전	43.1	8.5	14.2	4.3	0	
나노섬유 중량, gsm	0	5	8	10	13	15
최대 투과율에서의 질량 켈린지, mg NaCl, 플라즈마 불소화+하이드로대전				16.8		

[0071]

[0072]

도 7은 10 gsm의 나노섬유 여과 층을 포함한 다층 매체에 대한 투과율 대 로딩 곡선을 도시하고, 도 8은 대응하는 압력 강하 대 로딩 곡선을 도시한다. 도 7 및 도 8에서, 곡선 A는 비대전된 매체에 대한 결과를 도시하고, 곡선 B는 코로나 대전된 매체에 대한 결과를 도시하며, 곡선 C는 코로나+하이드로대전된 매체에 대한 결과를 도시하고, 곡선 D는 플라즈마 불소화+하이드로대전된 매체에 대한 결과를 도시한다. 이 결과들은 무엇보다도 특히 낮은 초기 투과율 값을 갖는 샘플이 또한 0.075 μm NaCl 입자에 의해 낮은 최대 투과율을 갖는 것을 보여 준다 - 종종 초기 및 최대 투과율 결과는 다른 매체에 대해 불충분하게 상관된다. 또한, 4가지 대전 기술이 매체에 유사한 압력 강하 로딩 곡선을 제공하였다.

[0073]

나노섬유 여과 층을 채용한 다양한 비대전된 다층 매체 샘플 및 대전된 다층 매체 샘플을 다양한 대전된 스펀본드 일렉트릿 웹 샘플과 비교함으로써 로딩 거동의 추가적인 조사를 수행하였다. 모든 샘플을 다이프로(DYPRO) 3860 폴리프로필렌으로 제조하였으며, 모든 샘플을 하이드로대전시켰다. 샘플들은 평량이 100 내지 230 gsm의 범위에 있었고, EFD가 8 내지 대략 15 마이크로미터의 범위에 있었다. 몇몇 샘플은 일렉트릿 대전 첨가제(0.25 내지 2% 트라이-스테아릴 벨라민 또는 키마소브 944)를 첨가하여 제조하였고, 몇몇 샘플은 그러한 첨가제 없이 제조하였다. 몇몇 샘플은 표면 웹 특성을 개선시키도록 캘린더링하였고, 다른 것들은 캘린더링하지 않았다. 매끄러운 캘린더 패턴 및 패턴화된 캘린더 패턴 둘 모두를 사용하였다. 몇몇 샘플은 또한 하이드로대전 이전에 코로나 대전시켰지만, 다른 것들은 그렇게 하지 않았다. 도 9는 작업 번호 1-2 및 1-3 지지 층 웹 상에 코팅된 비대전된 다층 매체 샘플 및 대전된 다층 매체 샘플에 대한 초기 및 최대 NaCl 투과율 값 사이의 동일한 시험 조건 하에서의 비교를 도시한다. 도 10은 스펀본드 일렉트릿에 대한 초기 NaCl 투과율 값

과 최대 NaCl 투과율 값 사이의 동일한 시험 조건 하에서의 비교를 도시한다. 도 9는 2개의 상이한 캐리어 웨브와 몇몇 상이한 대전 기술을 포함한 나노섬유 함유 샘플이 직선으로 떨어진 것을 보여준다. 따라서, 나노섬유 함유 샘플에 대한 최대 NaCl 투과율은 초기 투과율 결과에 기초하여 예측될 수 있다. 도 10은, 스펀본드 일렉트릿 샘플이 10배 이상의 산포를 나타내는 것을 보여주고, 최대 NaCl 투과율 값이 초기 투과율 결과에 기초하여 쉽게 예측될 수 없는 것을 보여준다.

[0074] 10 gsm의 플라즈마 불소화된+하이드로대전된 나노섬유를 함유한 다층 매체에 대한 그리고 동일한 초기 압력 강하를 갖는 비대전된 유리섬유 샘플에 대한 DOP 로딩 및 압력 강하를 비교하기 위해 추가 시험을 수행하였다. DOP는 때때로 NaCl보다 더 열화시키는 쉘링지로 간주된다. 유리섬유 매체 샘플을 90-95% 분진 반점 등급(dust spot rating)(MERV 14)을 제공하는 것으로서 확인하였으며, 그 특성이 아래 표 4에 나타나 있다.

[0075] [표 4]

유리섬유 매체 특성

설명	밀도, g/cc	평량, gsm	두께, mm	압력 강하, mm H ₂ O	고형도, %	EFD, μm
유리섬유 90-95% 분진 반점(MERV 14)	2.5	69	0.5	11.8	5.5	3.1

[0076] 적어도 200 mg의 개산된 DOP 로드(load)가 포획될 때까지 85 리터/분 유량에서 평평한 원형 웨브 샘플을 사용하여 로딩 시험을 수행하였다. 나노섬유 시험을 짧게 중단하고 재시작하여, 수집된 데이터의 접속부(splice)를 형성하였다. 양 샘플은 대략 11.8 mmH₂O 초기 압력 강하를 나타내었다. 도 11의 곡선 A 및 곡선 B는 각각 나노섬유 함유 매체 샘플 및 유리섬유 매체 샘플에 대한 DOP 로딩 곡선을 도시한다. 곡선 C 및 곡선 D는 각각 나노섬유 함유 매체 샘플 및 유리섬유 매체 샘플에 대한 압력 강하 곡선을 도시한다. 도 11에 도시된 바와 같이, 나노섬유 함유 매체는 약 1% 투과율에서 시작하여, 200 mg의 개산된 로드 레벨에서 13% 투과율로 점차 상승하였다. 도 11에 도시되지는 않았지만, 나노섬유 함유 샘플은 400 mg의 로딩 레벨에서 약 25% 투과율에 도달하였으며, 400 mg을 지나서 비록 완만하긴 하나 여전히 상승하는 것으로 보였다. 유리섬유 샘플은 52% 투과율에서 시작하여, 200 mg의 개산된 로드 후에 64% 투과율로 상승하였다. 이는 200 mg을 지나서 비록 완만하긴 하나 여전히 상승하는 것으로 보였다. 양 샘플은 동등한 DOP 로드에 대해 압력 강하에 있어 유사한 증가를 나타내었다.

[0078] 작업 번호 1-3 지지 웨브 상에 10 gsm의 플라즈마 불소화된+하이드로대전된 나노섬유를 함유한 다층 매체를 미국 특허 제6,183,670 B1호(토로빈 등 '670)에 나타난 바람직한 실시 형태("특허 실시 형태")와 비교하기 위해 추가의 시험을 수행하였다. 특허 실시 형태는 토로빈 등의 '670에서 미국 특허 제5,401,446호에 따라 정전식으로 대전된 것으로, 그리고 토로빈 등의 '670의 도 9에 도시된 여과 성능을 나타내는 것으로 언급된다. 티에스 아이(TSI) 8130 자동화 필터 시험기 및 토로빈 등의 '670에서와 같이 5.5 센티미터/초의 면 속도로 유동하는 0.075 μm 직경의 NaCl 입자를 사용하여 나노섬유 함유 매체를 평가하였다. 특허 실시 형태의 샘플을 갖고 있지 않았기 때문에, 그의 여과 성능을 토로빈 등의 '670의 도 9로부터 취해진 값에 기초하여 계산하였다. 얻어진 비교 결과가 아래 표 5에 나타나 있다.

[0079] [표 5]

나노섬유 함유 매체 및 미국 특허 제6,183,670 B1호의 바람직한 실시 형태의 비교

매체	압력 강하, mmH ₂ O	% 투과율, NaCl	품질 계수(QF)
10 gsm 나노섬유 층을 포함한 비대전된 매체	3.8	13.6	0.53
토로빈 등의 '670으로부터의 특허 실시 형태	4.8 ⁽¹⁾	2.3 ⁽¹⁾	0.79 ⁽²⁾
10 gsm 나노섬유 층을 포함한 플라즈마 불소화되고 하이드로대전된 매체	4.0	0.026	2.07

(1) 그래프로부터 계산됨

(2) 계산된 값에 기초하여 계산됨

[0080] 나노섬유 함유 매체는 특허 실시 형태보다 대략 100배 작은 투과율을 제공하였다. 특허 실시 형태는 비대전된 샘플보다 대략 50% 더 큰 품질 계수(QF)를 제공한 반면에, 나노섬유 함유 매체는 비대전된 샘플보다 대략 300%

더 큰 품질 계수(QF)를 제공하였다.

[0082] 5, 25 및 50 gsm에서 나노섬유 여과 층으로 코팅된 개시된 다층 매체의 3개의 샘플을 코로나 대전 및 하이드로 대전시켜, 16일간 보관한 다음, 초기 NaCl 투과율 및 품질 계수(QF)를 측정하기 위해 시험하였다. 결과가 아래 표 6에 나타나 있다.

[0083] [표 6]

대전 안정성

나노섬유 평량, gsm	초기 압력 강하, mm H ₂ O	% 투과율, NaCl	품질 계수(QF)
5	5.6	4.69	0.55
25	11.1	1.43	0.38
50	14.6	1.45	0.29

[0084]

[0085] 샘플은 상당한 정전하를 보유하고 있다. 나노섬유는 또한 일렉트로스피닝을 사용하여 제조될 수 있다. 그러나, 문헌[Tsai et al., *Electrospinning Theory and Techniques*, 14th Annual International TANDEC Nonwovens Conference, Nov. 9-11, 2004]에서 보고된 바와 같이, 일렉트로스피닝된 섬유는 수 일 내에 그의 전하를 잃는다.

실시예 2

[0086] 실시예 1의 방법을 사용하여, 다이프로 3860 폴리프로필렌으로 35 gsm의 평량, 0.045 cm(0.018 인치)의 두께 및 20 μm의 EFD를 갖는 스펠본딩된 웹를 제조하였다. 생성된 지지 층 웹를 나노파이버즈 인크.의 76.2 cm 폭 섬유 형성 장치를 사용하여 4.6, 7.0 및 27.44 gsm의 평량에서 폴리프로필렌 나노섬유로 코팅하였다. 나노섬유는 약 0.65 μm의 평균 섬유 직경을 가졌다. 생성된 다층 매체 샘플의 추가 특성이 아래 표 7에 나타나 있다. 32 리터/분의 유량을 사용하여 압력 강하 값을 얻었다.

[0087] [표 7]

작업 번호	나노섬유 평량, gsm	전체 매체 평량, gsm	전체 매체 두께, mm	압력 강하, mm H ₂ O
2-1	0	35	0.46	0.15
2-2	4.6	39.60	0.43	0.58
2-3	7.0	42.03	0.47	0.67
2-4	27.4	62.44	1.09	3.37

[0088]

[0089] 이들 샘플을 나노섬유 여과 층을 포함한 대전된 다층 여과 매체를 제공하기 위해 하이드로대전시킬 수 있었다. 섬유 크기의 분포를 측정하기 위해 SEM을 사용하여 작업 번호 2-2의 나노섬유를 검사하였다. 결과가 아래 표 8 및 표 9에 나타나 있다.

[0090] [표 8]

작업 번호 2-2에 대한 섬유 직경의 수 분포

섬유 직경(μm)	범위 내 계수치
1	
0.2-0.4	24
0.4-0.6	62
0.6-0.8	19
0.8-1.0	10
1-1.2	7
> 1.2	9

[0091]

[0092] [표 9]

작업 번호 2-2에 대한 나노섬유 여과 층 특성

평균 크기, μm	0.65
표준 편차	0.43
최소 크기, μm	0.18
최대 크기, μm	4.04
중간 크기, μm	0.54
모드 크기, μm	0.49

[0093]

실시예 3

[0094]

55 gsm의 평량, 1 mm의 두께 및 8.4 μm 의 EFD를 갖는 프로필렌 멜트블로운 지지 층 웹를 50.8 cm 폭의 멜트블로잉 라인에서 제조하였다. 실시예 2의 방법을 사용하여, 지지 웹를 1.8, 3.0 및 7.2 gsm의 평량에서 다이프로 3860 폴리프로필렌으로 제조된 나노섬유로 코팅하였다. 나노섬유는 약 0.77 μm 의 평균 섬유 직경을 가졌다. 생성된 다층 매체 샘플의 추가 특성이 아래 표 10에 나타나 있다. 32 리터/분의 유량을 사용하여 압력 강하 값을 얻었다.

[0095]

[표 10]

작업 번호	나노섬유 평량, gsm	전체 매체 평량, gsm	전체 매체 두께, mm	압력 강하, mmH ₂ O
3-1	0	55	1.02	1.42
3-2	1.8	56.78	0.98	1.86
3-3	3.0	58.00	1.05	1.9
3-4	7.2	62.22	1.09	2.05

[0096]

[0097]

이들 샘플을 나노섬유 여과 층을 포함한 대전된 다층 여과 매체를 제공하기 위해 하이드로대전시킬 수 있었다.

실시예 4

[0098]

에어레이드 부직포 지지 웹를 30.5 cm 폭의 란도-웨버 기계에서 제조하였다. 공급 섬유 조성물은 80% T293 32 데니어 x 76 mm 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유(인비스타(Invista)로부터 입수가가능함)와, 약 110°C의 외피 용융점을 갖는 20% 셀본드(CELBOND™) T254 12 데니어 x 38 mm 2성분 coPET/PET 외피/코어 섬유(인비스타로부터 입수가가능함)였다. 에어레이드 웹는 평균 평량이 42 gsm이었다. 실시예 2의 방법을 사용하여, 지지 웹를 30, 41 및 126 gsm의 평량에서 나노섬유로 코팅하였다. 이 나노섬유는 약 0.60 μm 의 평균 섬유 직경을 가졌다. 생성된 다층 매체 샘플의 추가 특성이 아래 표 11에 나타나 있다. 32 리터/분의 유량을 사용하여 압력 강하 값을 얻었다.

[0099]

[표 11]

작업 번호	나노섬유 평량, gsm	전체 매체 평량, gsm	전체 매체 두께, mm	압력 강하, mmH ₂ O
4-1	30	71.60	5.18	0.25
4-2	41	82.56	3.94	4
4-3	126	167.91	6.71	9.35

[0100]

[0101]

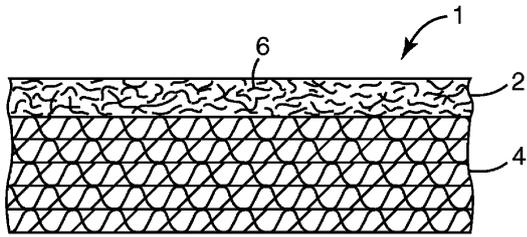
이들 샘플을 나노섬유 여과 층을 포함한 대전된 다층 여과 매체를 제공하기 위해 하이드로대전시킬 수 있었다.

[0102]

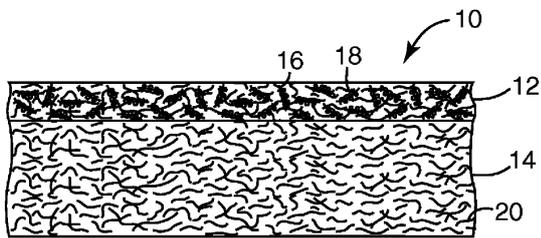
본 발명의 다수의 실시 형태가 설명되었다. 그럼에도 불구하고, 본 발명으로부터 벗어남이 없이 다양한 변형이 이루어질 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 다른 실시 형태가 이어지는 특허청구범위의 범주 내에 있다.

도면

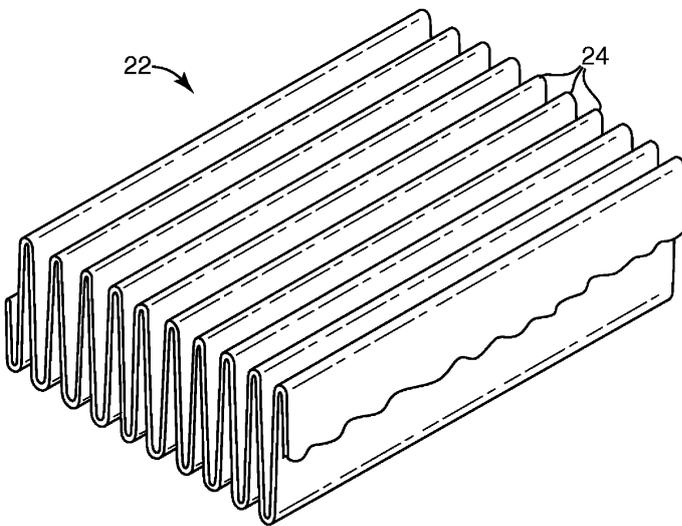
도면1a



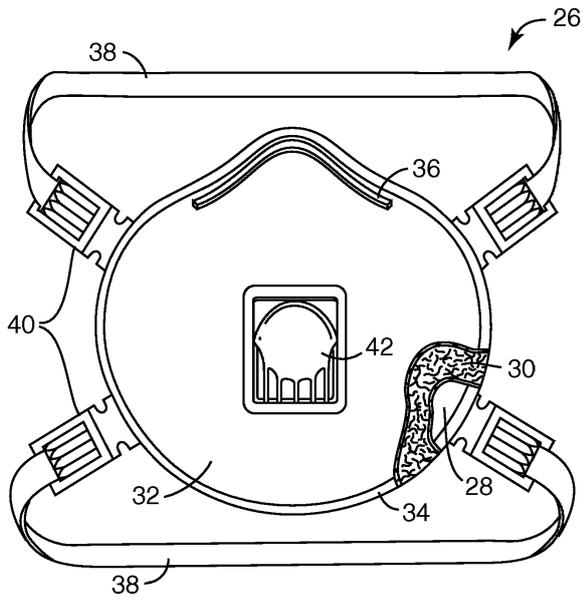
도면1b



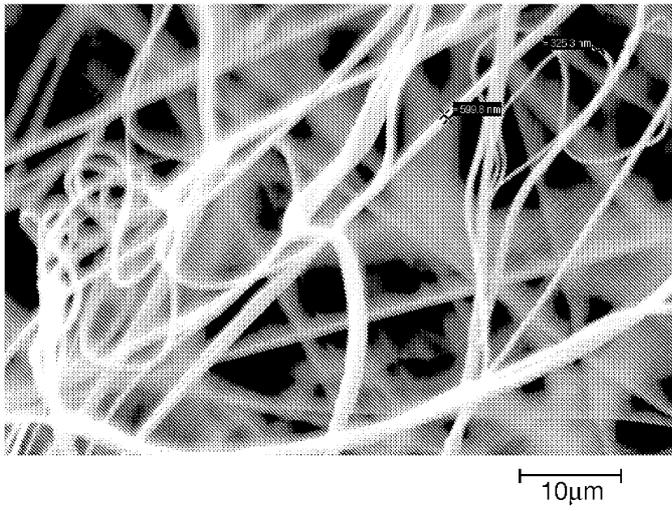
도면2a



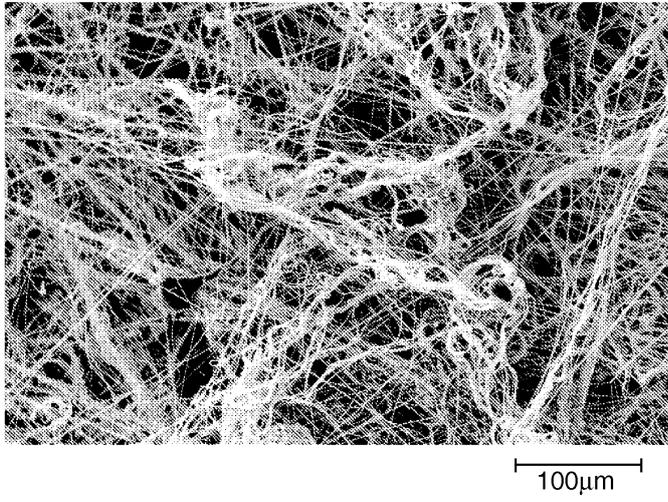
도면2b



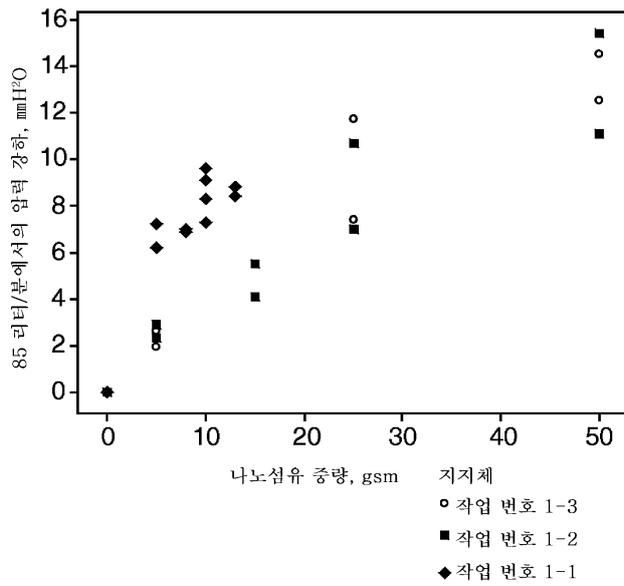
도면3a



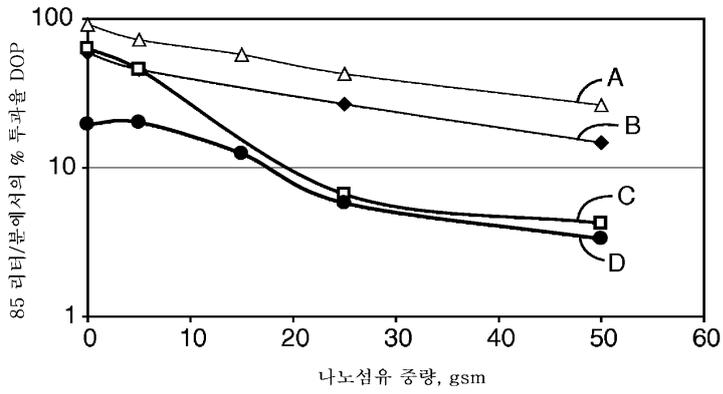
도면3b



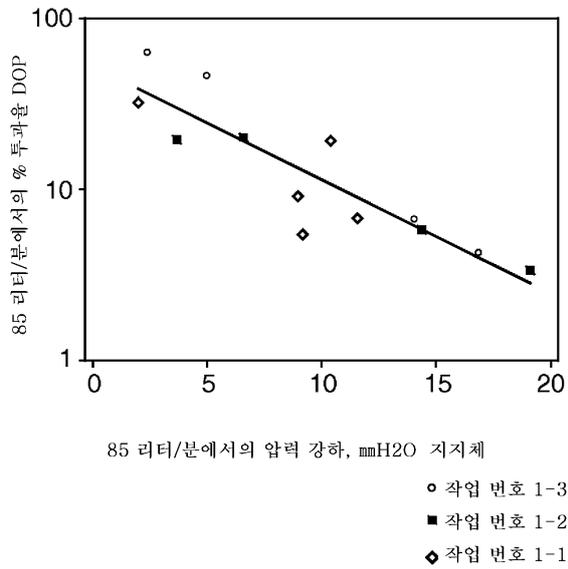
도면4



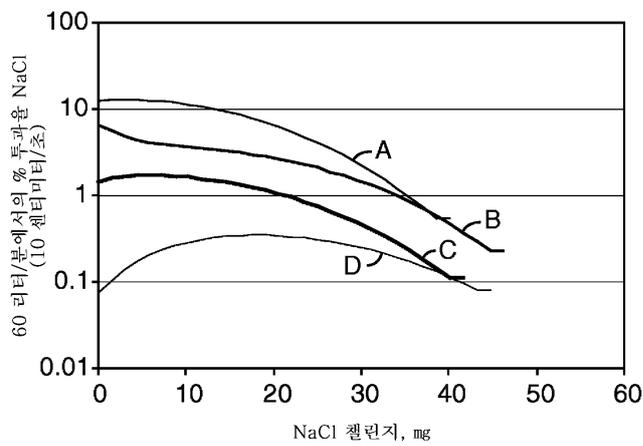
도면5



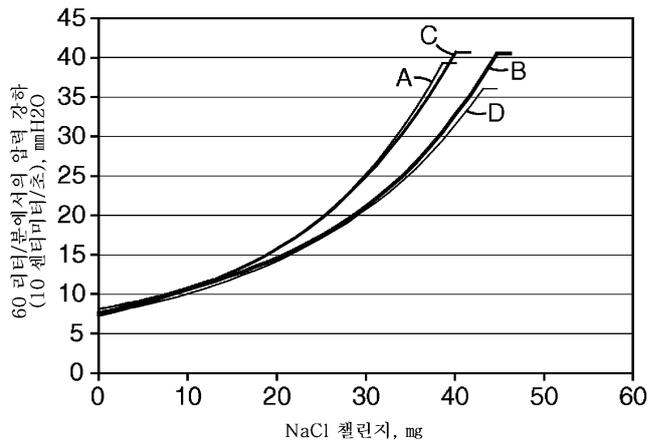
도면6



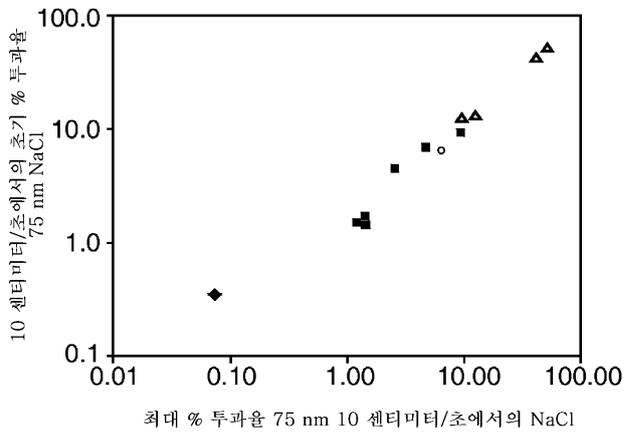
도면7



도면8

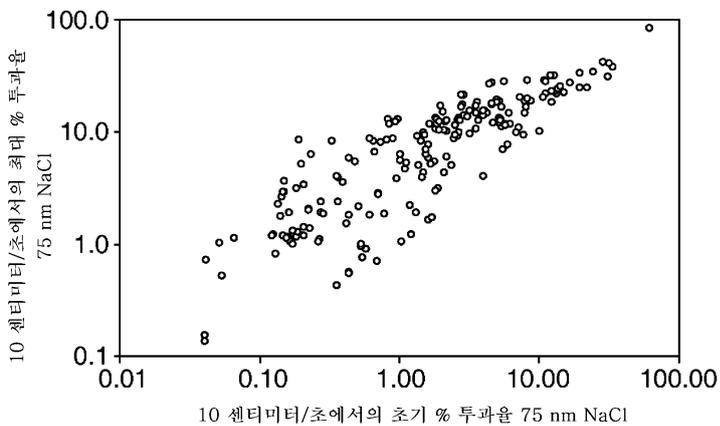


도면9



- 코로나 대전
- 코로나+ 하이드로대전
- ◆ 플라즈마 불소화
- + 하이드로대전
- ▲ 비대전

도면10



도면11

