



- (51) 국제특허분류:
D04H 3/14 (2006.01) D04H 1/42 (2006.01)
D04H 3/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/008983
- (22) 국제출원일: 2012년 10월 30일 (30.10.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0112442 2011년 10월 31일 (31.10.2011) KR
- (71) 출원인: 주식회사 아모텍 (AMOTECH CO., LTD.)
[KR/KR]; 405-846 인천시 남동구 남촌동 617 남동공단
5블록 1롯데, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 김경수 (KIM, Kyung Soo); 122-042 서울시 은
평구 불광2동 105-15호 2층, Seoul (KR). 김찬 (KIM,
Chan); 503-330 광주시 남구 진월동 319-22호,
Gwangju (KR). 서인용 (SEO, In Yong); 131-200 서울시
중랑구 면목동 107-2 현대하이츠빌라 가동 402호,
Seoul (KR). 이송훈 (LEE, Seung Hoon); 410-380 경기

도 고양시 일산동구 장항동 호수마을 214동 1103호,
Gyeonggi-do (KR). 정용식 (JUNG, Yong Sik); 472-861
경기도 남양주시 진접읍 금곡리 남양휴튼아파트
1105-1501, Gyeonggi-do (KR). 김윤혜 (KIM, Yun Hye);
545-802 전라남도 광양시 광양읍 덕례리 오성아파트
103동 301호, Jeollanam-do (KR).

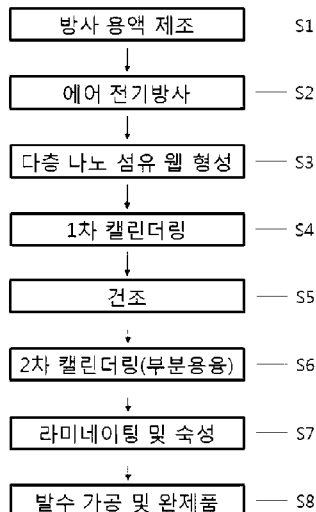
(74) 대리인: 이재화 (LEE, Jae Hwa); 135-081 서울시 강남
구 역삼1동 718-10 덕천빌딩 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LAMINATED NANOFIBER WEB AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NANOFIBER COMPOSITES
USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 적층형 나노섬유 웹 및 그 제조방법, 그리고 이를 이용한 나노섬유 복합재



(57) Abstract: The present invention relates to a laminated nanofiber, a method for producing the same, nanofiber composites using the same and to a method for producing the composites, in which multi-layer nanofiber web is produced by electrospinning polymers having different melting points, an upper layer polymeric substance having a low-melting point is thermally compressed to partially melt a surface of the nanofiber web and thus provide coating effects, thereby maintaining resistance against external scratches and durability against washing while achieving superior air and moisture permeability.

(57) 요약서: 본 발명은 용점이 서로 다른 고분자를 전기 방사하여 얻어진 다층의 나노섬유 웹을 제조하고 상부의 저융점 고분자 물질을 열 압착 공정을 통해 나노섬유 웹 표면이 부분 융융되어 코팅 효과를 부여함으로써 외부의 스크래치, 세탁시 내구성을 유지하면서 공기 및 수분 투과성이 우수한 적층형 나노섬유 웹 및 그 제조방법, 그리고 이를 이용한 나노섬유 복합재와 그 제조방법에 관한 것이다.

- S1 ... Préparation d'une solution d'électrocentrifugation
S2 ... Réalisation d'une électrocentrifugation à l'air
S3 ... Formation d'un film de nanofibres multicouche
S4 ... Calandrage primaire
S5 ... Séchage
S6 ... Calandrage secondaire (fusion partielle)
S7 ... Stratification et vieillissement
S8 ... Finition hydrophobe et obtention d'un produit final



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 적층형 나노섬유 웹 및 그 제조방법, 그리고 이를 이용한 나노섬유 복합재

기술분야

- [1] 본 발명은 나노섬유 웹의 내구성 향상을 위하여 표면에 코팅효과를 부여한 적층형 나노섬유 웹과 그 제조방법, 그리고 이를 이용한 나노섬유 복합재에 관한 것으로, 구체적으로는, 2층 이상의 고분자를 전기방사하여 얻어진 2층 이상의 적층형 나노섬유 웹을 제조하고, 이 나노섬유 웹의 표면층을 열 압착 공정을 통하여 부분 용융시킴으로써 표면에 코팅 효과를 부여한 적층형 나노섬유 웹 및 그 제조방법, 그리고 이를 이용한 나노섬유 복합재에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 방수 가공은 고무 또는 아크릴 수지를 코팅(coating) 또는 라미네이팅(laminating) 가공하여 외부로부터 비 또는 물 등이 침투하지 못하게 막아줌으로써 완전 방수의 기능을 갖게 하는 것이다. 그러나 내부로부터의 땀, 증기, 열 등을 발산시키지 못하므로 착용시 불쾌감이 생기는 문제가 제기되어 이러한 문제를 해결하고자 등장한 소재가 투습방수 소재이다. 투습 방수성 소재는 안개, 비, 눈 등의 외부로부터의 수분 침투를 차단하고 땀 등의 미세 습기는 투과시키는 기능이 있어 등산복, 침낭, 모자, 장갑 등의 등산용품이나, 스포츠웨어, 군복, 텐트 등에 널리 사용되고 있는 원단으로 생활 속에서 자주 접할 수 있다.
- [3] 기존의 투습방수 소재는 방수 성능에 비해 인체로부터 발산되는 내부의 땀, 수증기, 열 등을 외부로 충분히 발산시키지 못하여 이러한 소재로 제조된 의류를 착용할 경우에는 불쾌감이 항상 문제시되었다. 따라서 기존의 투습방수 소재가 갖추지 못한 높은 통기성, 경량성, 소프트 터치의 성능을 개선한 나노 웹의 개발이 요구되어 왔다.
- [4] 한편, 전기방사 방법은 고분자 용융물에 고전압을 인가하여 형성된 전계에 의해 방사와 동시에 3차원 적층구조의 나노섬유를 얻을 수 있는 기술로서, 섬유 직경, 적층의 조절로 가공의 크기를 조절할 수 있다.
- [5] 그러나 전기방사 나노 웹은 기존의 필름 형태의 막(membrane)보다 기계적 물성이 현저하게 떨어지는 단점이 있으며, 나노섬유가 접착되어 고정되어 있지 않기 때문에 강도 등 기계적 물성이 종래의 소재에 비해 현저하게 떨어져 쉽게 박리되거나 스크래치가 발생하는 단점이 있다.
- [6] 이러한 단점을 극복하기 위해 본 출원인이 제안한 대한민국 공개특허 10-2011-0095753에서는 융점이 서로 다른 고분자를 블렌드 전기방사하거나, 교차 전기방사를 통하여 나노섬유 웹을 얻고 저융점 고분자 물질을 부분 용융시켜 기계적 특성을 향상시킨 자가융착형 나노섬유 웹을 제조한 다음, 이를

원단에 접합시켜 나노섬유 복합재를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

- [7] 그러나 상기 블렌드 방사나 교차 방사에 의해 얻어진 나노섬유 웹은 저융점 고분자와 고용점 고분자 나노섬유가 웹 전체에 고르게 분포하고 있기 때문에 부분 용융시키면 웹을 구성하는 나노섬유 간의 결합력 향상은 기대할 수 있으나, 나노섬유 웹의 기공분포를 균일하게 제어하는 것이 어려워 고내수압을 구현하는 데는 한계가 있고, 또한 세탁시 세제의 침투로 인한 컨테미네이션 문제로 내수도가 급격히 저하한다.

- [8] 이러한 단점을 극복하기 위해 나노 웹에 친수성 PU 코팅 처리를 통하여 표면의 내스크래치성이나 세탁 후 내구성 문제를 극복하려는 시도가 이루어지고 있으나, 이 경우 나노섬유 웹 본래의 장점인 통기성, 경량성, 소프트성 등의 성능 저하가 수반되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 융점이 다른 2종 또는 다종의 고분자를 전기방사하여 얻어진 2층 또는 다층의 나노섬유 웹을 제조한 후, 표면층을 열 압착 가공을 통하여 부분 용융시켜 표면 코팅 효과를 부여한 나노섬유 웹 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 나노섬유 웹 표면에 열 압착 가공을 통하여 부분 용융시켜 표면 코팅 효과를 부여함으로써 외부 힘에 의한 표면 스크래치, 세탁시 세제의 침투로 인한 내수도 저하를 방지하여 세탁 내구성, 스크래치 내구성의 기능을 구비한 나노섬유 웹을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조된 나노섬유 웹에 방수 기능이 부여된 베이스 직물과 복합화한 복합 시이트, 또는 통기성, 투습성, 소프트성이 극대화된 투습방수 섬유 구조체를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 목적은 내수압 및 투습도와 통기성을 구비한 상기 복합 시이트에 세탁 내구성, 스크래치 내구성 등의 기능성을 구비한 복합 시이트를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 이와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태에 따르면, 고용점 고분자의 나노섬유층; 및 상기 고용점 고분자의 나노섬유층 상부에 형성되는 저융점 고분자의 나노섬유층을 포함하며, 상기 저융점 고분자의 나노섬유는 부분적으로 용융되어 형성되는 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹을 제공한다.
- [14] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 고용점 고분자 물질을 용매에 용해하여 제1 방사용액을 제조하는 단계; 저융점 고분자 물질을 용매에 용해하여 제2 방사용액을 제조하는 단계; 상기 제1 및 제2 방사용액을 순차적으로 방사하여 고용점 고분자의 나노섬유층 상부에 저융점 고분자의 나노섬유층을 형성하는

단계; 및 상기 저융점 고분자의 나노섬유층이 부분적으로 용융되도록 열압착하여 적층형 나노섬유 웹을 생성하는 단계를 포함하는 적층형 나노섬유 웹의 제조방법을 제공한다.

- [15] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 베이스 물질; 상기 베이스 물질의 일면 또는 양면에 형성되는 고융점 고분자의 나노섬유층; 및 상기 고융점 고분자의 나노섬유층 상부에 형성되는 저융점 고분자의 나노섬유층을 포함하며, 상기 저융점 고분자의 나노섬유는 부분적으로 용융되어 형성되는 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 복합재를 제공한다.
- [16] 상기 저융점 및 고융점 고분자로써 저중합체 폴리우레탄(polyurethane), 고중합체 폴리우레탄, PS(polystyrene), PVA(polyvinylalcohol), PMMA(polymethyl methacrylate), 폴리락트산(PLA:polylacticacid), PEO(polyethyleneoxide), PVAc(polyvinylacetate), PAA(polyacrylic acid), 폴리카프로락톤(PCL:polycaprolactone), PAN(polyacrylonitrile), PVP(polyvinylpyrrolidone), PVC(polyvinylchloride), 나일론(Nylon), PC(polycarbonate), PEI(polyetherimide), PVdF(polyvinylidenefluoride), PES(polyestersulphone) 중에서 융점이 서로 다른 고분자를 선택하여 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 용매는 DMAc(dimethyl acetamide), DMF(N,N-dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(tetra-hydrofuran), EC(ethylene carbonate), DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), PC(propylene carbonate), 물, 초산(acetic acid), 개미산(formic acid), 클로로포름(Chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane) 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 고분자 물질은 전기 방사를 위한 각 방사용액에서 5~22.5중량%로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [19] 상기 방사 용액에 사용되는 용매는 비등점(BP : boiling point)이 높은 것과 낮은 것을 혼합한 2 성분계 용매인 것을 특징으로 한다.
- [20] 상기 저융점 고분자는 융점이 50~170°C이고, 상기 고융점 고분자는 융점이 80~250°C인 것을 특징으로 한다.
- [21] 상기 베이스 물질은 직물지, 부직포, 폼, 종이, 메쉬 중에서 선택한 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 나노섬유 웹은 2층 이상의 다층으로 구성된다.
- [22] 상기 베이스 물질이 나노섬유 웹과 상하 2중구조(2-layer)로 형성되거나, 나노섬유 웹이 베이스 물질 사이에 들어간 3중 구조(3-layer)로 형성될 수도 있다.

발명의 효과

- [23] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 융점이 서로 다른 고분자 물질을 전기 방사하여 얻어진 나노섬유 웹을 열 압착 공정에서 저융점 나노섬유가 부분

용융되어 외부의 스크래치, 세탁 내구성 등의 견뢰도를 향상시킴과 동시에 기공의 크기를 다양하게 조절할 수 있어 투습, 방수 및 보온성이 우수한 경량 소재의 제조에 유용하게 적용될 수 있다.

- [24] 본 발명에 있어서는, 표면 코팅 효과를 부여한 나노섬유 웹과 베이스 물질을 복합화하여 투습 방수 기능이 우수한 복합 시이트를 제조하여 다양한 분야에서 섬유 소재로 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명에 따라 나노 섬유 웹을 제조하는 과정을 개략적으로 설명하기 위한 에어 전기방사 모식도,
 [26] 도 2는 본 발명에 따른 나노 섬유 복합재를 제조하는 과정을 개략적으로 설명하기 위한 제조공정도,
 [27] 도 3 내지 도 5는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 나노 섬유 웹의 주사전자 현미경 사진,
 [28] 도 6는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 나노 섬유 웹의 주사전자 현미경 사진,
 [29] 도 7는 본 발명의 실시예 4에 의해 제조된 나노 섬유 웹의 주사전자 현미경 사진,
 [30] 도 8는 본 발명의 실시예 5에 의해 제조된 나노 섬유 웹의 주사전자 현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따라, 융점이 서로 다른 저융점 및 고융점 고분자를 서로 다른 용매를 사용하여 제1 방사용액 및 제2 방사용액을 제조하고 서로 다른 방사노즐을 사용하여 두 개 또는 그 이상의 방사용액을 전기 방사하여 2층 이상의 적층형 나노섬유 웹을 형성한 후, 얻어진 나노섬유 웹을 열 압착 공정(예:캘린더링)을 수행하여 저융점 고분자 성분의 나노섬유를 부분 용융시켜 표면 코팅 효과를 부여한 적층형 나노섬유를 제조할 수 있다.
- [32] 본 발명에 따라 저융점 및 고융점 고분자를 이용한 전기방사에 의해 형성된 나노섬유 웹을 캘린더링과 같은 열처리 가공을 하면 저융점 고분자 성분의 나노섬유가 부분적으로 용융되어 표면코팅 효과를 부여한 나노섬유가 제조되어 별도의 표면 코팅처리를 위한 공정 없이 내구성이 강한 나노섬유를 제조할 수 있다.
- [33] 본 발명에서 나노섬유 제조방법으로는 전기방사(electro-spinning), 전기분사(electro-spray), 에어 전기방사(air electro-spinning), 원심 전기방사(centrifugal electro-spinning), 플래쉬 전기방사(flash electro-spinning) 등의 다양한 방식의 방사법을 적절하게 채택하여 사용할 수 있다.
- 바람직하기로는, 본 발명에 따른 나노섬유에 코팅효과를 부여한 적층형 나노섬유 웹의 제조는 에어 전기방사(AES : Air electro-spinning) 방법에 의해

이루어진다.

- [34] 상기 에어 전기방사(AES : Air electro-spinning) 방법에 의해 제조되는 나노섬유 웹은, 용점이 80-250°C인 고융점 고분자 물질의 전기방사에 의한 나노섬유상과 용점이 50-170°C인 저융점 고분자 물질의 전기방사에 의한 나노섬유상을 포함하여 이루어진다. 여기서, 고융점 고분자 물질은 나노섬유 웹의 기계적 물성을 증대시키고, 저융점 고분자 물질은 부분 용융에 의해 나노섬유 웹의 외부로부터의 스크래치나 세탁 내구성을 높여주는 역할을 한다.
- [35] 본 발명에서 사용되는 고분자물질은 전기방사가 가능한 것으로 예를 들면, 친수성 고분자와 소수성 고분자 등을 들 수 있으며, 이러한 고분자들을 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [36] 본 발명에서 사용 가능한 고분자물질로는 전기방사를 위해 유기용매에 용해될 수 있고, 전기방사에 의해 나노섬유를 형성할 수 있는 고분자이면 특별히 제한을 두지 않는다. 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드 또는 이들의 공중합체, 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스테르를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시메틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [37] 또한, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미이드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]} 같은 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등이 있다.
- [38] 상기 고분자물질 중에서 본 발명의 나노섬유 웹 제조에 특히 바람직한 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 열가소성 폴리우레탄(TPU: Thermoplastic Polyurethane), PAN, 폴리에스테르 설폰(PES: Polyester Sulfone), 폴리스티렌(PS)을 단독으로 사용하거나, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)와 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 혼합하거나, PVdF와 PES, PVdF와 열가소성 폴리우레탄(TPU)을 혼합하여 사용할 수 있으나, 상기 물질에 한정하는 것은 아니며 전기방사에 의해 나노섬유를 형성할 수 있는 고분자 물질이면 특별한

제한이 없다.

- [39] 상기 용매는 DMAc(N,N-Dimethyl acetoamide), DMF(N,N-Dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(tetra-hydrofuran), (EC(ethylene carbonate), DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), PC(propylene carbonate), 물, 초산(acetic acid), 개미산(formic acid), 클로로포름(Chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane) 및 아세톤(acetone)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [40] 상기 베이스 물질로는 직물지, 부직포, 폼, 종이, 메쉬 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [41] 또한 본 발명의 나노섬유의 제조 시에는 섬유상 구조를 형성하기 위해 고분자 물질은 5~22.5중량%로 제조하여 섬유의 모폴러지(morphology)를 제어하는 것이 바람직하다.
- [42] 여기서 고분자 물질의 함량이 5중량% 미만의 경우 섬유상의 형성이 곤란하며, 방사(spinning)가 이루어지지 못하고 분사(Spray)가 되어서 섬유가 아닌 파티클(particle)이 형성되거나 방사가 이루어진다 하더라도 비드(bead)가 많이 형성되며, 용매의 휘발이 잘 이루어지지 않아서 웹의 캘린더 공정시 여재가 녹아서 기공(pore)이 막히는 현상이 발생하게 된다. 또한, 고분자 물질의 함량이 22.5중량% 초과할 경우 점도가 상승하여 용액 표면에서 고화가 일어나 장시간 방사가 곤란하며, 섬유직경이 증가하여 마이크로미터 이하 크기의 섬유상을 만들 수 없다.
- [43] 방사용액을 준비하기 위하여 고분자 물질과 혼합되는 용매는 단성분계 용매, 예를 들면, 다이메틸포름아마이드(DMF: dimethylformamide)를 사용하는 것도 가능하나, 2성분계 용매를 사용하는 경우는 비등점(BP: boiling point)이 높은 것과 낮은 것을 혼합한 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [44] 본 발명에 따른 2성분계 혼합용매는 고비등점 용매와 저비등점 용매를 중량비로 7:3 내지 9:1 범위로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 고비등점 용매가 7 미만인 되는 경우 고분자가 완전 용해되지 못하는 문제가 있고, 9를 초과하는 경우 저비등점 용매가 너무 적어 방사된 섬유로부터 용매의 휘발이 잘 이루어지지 못하여 웹(web)의 형성이 원활하지 못하는 문제가 발생한다.
- [45] 만약, 비등점이 높은 용매(solvent)만 사용하는 경우 방사(spinning)가 이루어지지 못하고 분사(Spray)가 되어서 섬유가 아닌 파티클(particle)이 형성되거나 방사가 이루어진다 하더라도 비드(bead)가 많이 형성되며, 용매의 휘발이 잘 이루어지지 않아 웹의 라미네이션 공정 시에 부분적으로 용융이 일어나 기공(pore)이 막히는 현상이 발생하게 된다.
- [46] 또한, 비등점이 낮은 용매만 사용 시에는 용매의 휘발이 매우 빠르게 일어나기 때문에 방사노즐의 니들(needle)에 잔 섬유들이 많이 생성되어 방사 트러블의 원인으로 작용하게 된다.

- [47] 본 발명에서는 고분자 물질이 각각 PVdF와 TPU인 경우 2성분계 혼합용매는 예를 들어, 고비등점 용매로서 DMAc(N,N-Dimethylacetamide: BP-165°C)와 저비등점 용매로서 아세톤(acetone: BP-56°C)을 중량비로 9:1로 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우, 2성분계 혼합용매와 전체 고분자 물질 사이의 혼합비율은 중량비로 약 8:2로 설정되는 것이 바람직하다.
- [48] 상기한 고분자를 단독으로 사용하거나 혼합하여 용매에 용해한 방사용액을 멀티-홀 방사팩을 이용하여 에어 전기방사한 후, 다층으로 형성된 나노섬유 웹을 얻고 열 압착 공정, 예를 들면 캘린더링을 하면 웹 표면의 저융점 고분자가 균일하게 용융된 나노섬유 웹이 얻어진다.
- [49] 본 발명에 따른 나노섬유 웹을 형성하는 방법은 도 1에 나타낸 에어 전기방사 장치를 사용하여 실현된다.
- [50] 본 발명의 에어 전기방사 방법에서는 충분한 점도를 지닌 고분자 용액이 방사되는 방사 노즐(4)과 콜렉터(6) 사이에 90~120KV의 고전압 정전기력을 인가함에 의해 콜렉터(6)에 나노섬유가 방사되어 나노섬유 웹(7)을 형성하며, 이 경우 각 방사 노즐(4)마다 에어를 분사함으로써 방사된 섬유가 콜렉터(6)에 포집되지 못하고 날리는 것을 잡아주게 된다.
- [51] 도 1을 참고하면, 본 발명의 에어 전기방사 장치는 고분자 물질이 용매와 혼합된 방사용액이 저장되는 방사용액 탱크(1)와, 고전압 발생기(미도시)가 연결된 다수의 방사노즐(41~44)이 다수 열/다수 행으로 배열된 멀티-홀(multi-hole) 방사팩(40)을 포함한다.
- [52] 상기 방사팩(40)은 일정 속도로 이동하는 컨베이어 형태의 접지된 콜렉터(6)의 상측에 배치되며, 다수의 방사노즐이 콜렉터(6)의 진행방향을 따라 간격을 두고 배열되어 있고, 또한, 다수의 방사노즐이 콜렉터(6)의 진행방향에 직교하는 방향(즉, 콜렉터의 폭 방향)을 따라 간격을 두고 배열되어 있다. 도 1에는 설명의 편의상 4개의 방사노즐이 콜렉터(6)의 진행방향을 따라 간격을 두고 배열되어 있는 것을 나타낸 것이다.
- [53] 상기 콜렉터(6)의 진행방향을 따라 배열되는 방사노즐은 예를 들어, 30-60개, 또는 필요에 따라 그 이상으로 배열될 수 있으며, 이와 같이 다수의 방사노즐을 사용하는 경우 콜렉터(6)의 회전속도를 증가시켜서 생산성 증대를 도모할 수 있다.
- [54] 저융점 고분자 물질과 고용점 고분자 물질이 용매와 혼합되어 방사가 이루어질 때까지 상분리를 방지하도록 방사용액 탱크(1)는 믹싱 모터(2a)를 구동원으로 사용하는 교반기(2)를 내장할 수 있으며, 방사용액 탱크로부터 도시되지 않은 정량 펌프와 이송관(3)을 통하여 각 열의 방사노즐(41~44)에 연결되어 있다.
- [55] 한편, PVdF 단독 또는 PVdF와 TPU를 혼합하여 방사를 실시할 수 있다. 이때 제1 나노섬유 웹(7a)은 제1 방사노즐(41)로부터 방사용액이 방사된 섬유(51)로 이루어진 것이고, 제2 나노섬유 웹(7b)은 제2 방사노즐(42)로부터 방사용액이 제1 나노섬유 웹(7a)의 상부로 방사된 섬유(52)로 이루어진 것이며, 제3 나노섬유

웹(7c)은 제3 방사노즐(43)로부터 방사용액이 제2 나노섬유 웹(7b)의 상부로 방사된 섬유(53)로 이루어진 것이다. 마지막으로 제4 방사노즐(44)로부터 방사용액은 제3 나노섬유 웹(7c)의 상부로 방사된 섬유(54)로 이루어져 최종적으로 4층으로 된 다층구조의 나노섬유 웹(7)을 얻을 수 있다.

- [56] 상기 제 1 내지 제3 나노섬유 웹(7a~7c)은 3열의 방사노즐(41~43)로부터 PVdF 단독으로 나노섬유의 적층 방사에 의해 형성될 수 있으며, 3열의 방사노즐로부터 형성된 웹의 상부에 제4 방사노즐(44)로부터 PVdF와 TPU가 혼합된 나노섬유를 적층하여 2층으로 이루어진 나노섬유 웹을 제조할 수 있다.
- [57] 4 열의 방사노즐(41~44)로부터 순차적으로 토출되는 고분자 방사용액은 고전압 발생기에 의하여 하전된 방사노즐(41~44)을 통과하면서 각각 초극세 섬유(5)로 방출되어, 일정 속도로 이동하는 컨베이어 형태의 접지된 콜렉터(6) 위에 나노섬유가 순차적으로 축적되어 다층 나노섬유 웹(7)이 형성된다.
- [58] 대량생산을 위해 복수의 멀티-홀 방사팩(40)을 사용하는 경우 상호 간섭이 발생하여 섬유가 날려 다니면서 포집이 이루어지지 않게 되어 얻어지는 나노섬유 웹은 너무 벌키(bulky)해짐에 따라 방사 트러블(trouble) 원인으로 작용한다.
- [59] 이를 고려하여 본 발명에서는 멀티-홀(multi-hole) 방사팩(40)을 사용하여 각 열의 방사노즐(41~44)마다 다수의 에어 분사노즐(미도시)로부터 에어(4a)의 분사가 이루어지는 에어 전기방사 방법으로 다층의 나노섬유 웹(7)을 형성한다.
- [60] 이에 따라 본 발명의 에어 전기방사 장치는 상기 각 열의 방사노즐마다 방사용액의 방사가 이루어질 때 멀티-홀 방사팩(40) 노즐(Spin pack nozzle)로부터 에어 분사가 동시에 이루어질 수 있다.
- [61] 즉, 본 발명에서는 에어 전기방사에 의해 전기방사가 이루어질 때 방사노즐의 외주로부터 에어(Air) 분사가 이루어져서 휘발성이 빠른 고분자로 이루어진 섬유를 에어가 포집하고 집적시키는 데 지배적인 역할을 함으로써 보다 강성이 높은 나노섬유 웹을 생산할 수 있으며, 섬유(fiber)가 날아다니면서 발생할 수 있는 방사 트러블(trouble)을 최소화 할 수 있게 된다.
- [62] 본 발명에서 사용하는 멀티-홀 방사팩(40)의 노즐(Spin pack nozzle)은 에어 분사의 에어압을 예를 들어, 245mm/61홀일 때 0.1~0.6MPa 범위로 설정된다. 이 경우 에어압이 0.1MPa 미만인 경우 포집, 집적에 기여를 하지 못하며, 0.6MPa를 초과하는 경우 방사노즐의 콘을 굳게 하여 니들을 막는 현상이 발생하여 방사 트러블이 발생한다.
- [63] 한편, 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법으로 방사를 진행할 때 방사실 내부의 온도와 습도는 방사되는 섬유로부터 용매의 휘발에 지대한 영향을 주게 되어 적절한 조건이 설정되지 못하는 경우 섬유 형성 유/무를 결정하게 되며, 또한 섬유의 직경과 비드의 형성 유/무가 결정된다.
- [64] 만약 방사실 내부의 온도 및 습도 조건이 상이한 경우 제1 열의 방사노즐(41)과 제2 열의 방사노즐(42) 중 어느 하나는 방사가 불가능하거나 후속 공정에 따라

생성된 웹이 전 공정의 웹과 밀착성이 떨어져 분리될 수 있다.

- [65] 도 1에 도시된 에어 전기방사 장치는 4개의 방사노즐(41-44)에 의해 4층의 나노섬유 웹(7)을 형성하는 것을 예시하고 있으나, 본 발명은 다수의 행과 다수의 열로 다수의 방사노즐이 배열된 멀티-홀 방사팩(40)을 사용하여 고속 방사와 고속 회전이 이루어짐에 따라 각 층마다 초박막으로 이루어진 다층구조의 나노섬유 웹이 얻어진다.
- [66] 이렇게 하여 에어 전기방사에 의해 다층 나노섬유 웹(7)을 형성하고 다층 나노섬유 웹의 열 압착 캘린더링 공정에서는 가열 압착롤러(미도시)를 사용하여 진행되며, 이 경우 캘린더링 온도가 너무 낮으면 웹(web)이 너무 벌키(Bulky)해져서 강성을 갖지 못하고 반대로 온도가 너무 높으면 가공 중에 웹이 녹아 기공(Pore)이 막히게 된다.
- [67] 따라서 캘린더링 온도는 사용된 저융점 고분자가 부분 용융될 수 있는 온도 예를 들면, 50~170°C 정도가 적당하다. 캘린더링 온도에 따라 공기투과도, 투습도, 내수도의 성능에 큰 영향을 주며, 저융점 고분자의 부분 용융의 정도에 따라 스크래치에 대한 저항성, 세탁 내구성의 특성에 큰 영향을 준다.
- [68] 본 발명에 따른 적층형 나노섬유 웹의 물성으로 내수도, 공기투과도, 투습도 등을 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [69] 내수도는 ASTM D 751에 의한 저수압법을 사용하였으며, 공기투과도는 ASTM D 737:2004에 의하여 평가하였다.
- [70] 본 발명의 적층형 나노섬유 웹을 이용한 나노섬유 복합재의 제조는 통상적인 원단의 복합화 방법을 사용하여 제조될 수 있으며, 바람직하게는 핫멜트 접합, 솔벤트 접합, 열 접합, 초음파 접합, 레이저 조사, 고주파 처리, 워터 젯 등의 방법을 포함한다.
- [71] 본 발명에 따른 나노섬유 복합재의 물성으로 내수도, 세탁 후 내수도, 공기투과도, 투습도 등을 평가하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [72] 이하에는 도 2를 참고하여, 본 발명에 따른 코팅 효과를 부여한 적층형 나노섬유 웹 및 복합재의 제조공정을 더욱 상세하게 설명한다.
- [73] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 투습 방수 원단의 제조공정도이다.
- [74] 도 2를 참고하면, 앞서 설명한 바와 같이 고분자 물질을 용매에 용해하여 방사용액을 제조한다(S1). 방사용액을 에어 전기방사를 위해 전술한 도 1의 방사용액탱크(1)에 넣어 에어 전기방사를 수행하며(S2), 다층 나노섬유 웹(7)이 형성된다(S3). 이렇게 형성된 다층 나노섬유 웹(7)을 필요에 따라 1차 캘린더링을 수행한 후(S4), 건조한다(S5). 1차 캘린더링은 용매와 수분을 제거하고 웹을 압착하기 위한 것이다. 건조가 완료되면, 저융점 고분자 물질을 부분 용융시키기 위해 2차 캘린더링(S6)을 수행하여 코팅 효과를 부여한 적층형 나노섬유 웹을 제조한다. 제조된 적층형 나노섬유 웹을 원단과 라미네이팅 공정(S7)을 통하여 합지 작업을 진행하고 숙성시킨다. 숙성이 완료된 원단에 발수 가공(S8)을 실시하여 투습방수 원단을 제조한다.

- [75] 이하에서는, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 아래의 실시예들은 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니며, 아래의 실시예는 본 발명의 범위 내에서 당업자에 의해 적절히 변경될 수 있다.
- [76] <실시예 1>
- [77] 고융점 고분자 : PVdF 17wt% - Acetone:DMAc=3:7
- [78] 저융점 고분자 : TPU 12wt% - DMAc
- [79] 에어 전기방사(AES : Air-Electrospinning)에 의해서 나노섬유 웹을 제조하기 위하여 고융점 고분자 물질인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF:Polyvinylidenefluoride)를 Acetone과 DMAc(30:70 vol%)의 혼합 용매에 17wt%가 되도록 용해하여 방사용액을 제조하였으며, 저융점 고분자 물질인 TPU를 DMAc에 용해하여 12wt%가 되도록 방사용액을 제조하였다.
- [80] 두 개의 방사 용액을 각각 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이 때 방사 구간의 온도는 30°C, 습도는 50%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.2MPa의 에어 압력을 부여하여 나노섬유 웹을 제조하였다.
- [81] 고융점 고분자 물질인 PVdF 나노섬유 웹을 평량 4gsm으로 제조하고, 그 상부에 저융점 고분자 물질인 TPU 나노섬유 웹을 평량 2gsm으로 제조하여 적층형 나노섬유 웹을 제조하였다.
- [82] 이렇게 제조된 나노섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조구간을 3m/min으로 통과함으로써 나노섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 나노섬유 웹을 캘린더 롤의 온도가 각각 50, 70, 100°C로 가열되었을 때 캘린더링을 수행하였다.
- [83] 이 때 얻어진 나노섬유 웹의 성능을 측정하기 위해 내수도는 ASTM D 751에 의한 저수압법으로 측정하였으며, 공기투과도는 ASTM D 737:2004에 의하여 측정하였다.
- [84] 저융점 고분자 물질인 TPU의 부분 용융 정도를 알아보기 위하여 주사전자 현미경을 사용하여 촬영하였다.
- [85] 도 3 내지 도 5는 상이한 온도에 따라 용융된 나노섬유 웹의 주사전자 현미경 사진이다. 도 3으로부터, 캘린더 롤의 온도가 50°C인 경우에는 저융점 고분자 성분의 나노섬유가 거의 용융되지 않고, 캘린더 롤의 온도가 70°C인 도 4는 저융점 고분자 성분의 나노섬유가 부분적으로 용융되기 시작하는 상태를 보여준다.
- [86] 아울러, 도 5에서는 캘린더 롤의 온도가 100°C의 경우 저융점 고분자 성분의 나노섬유가 충분히 용융되어 있는 상태를 보여준다. 그러나 이 경우에도 3차원의 기공 구조를 그대로 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[87] <실시예 2>

[88] 고융점 고분자 물질인 PVdF 나노섬유 웹을 평량 5gsm으로 제조하고, 그 상부에 저융점 고분자 물질인 TPU 나노섬유 웹을 평량 1gsm으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 적층형 나노섬유 웹을 제조하였다.

[89] 이렇게 제조된 나노섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조구간을 3m/min으로 통과함으로써 나노섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 나노섬유 웹을 캘린더 롤의 온도가 각각 50, 70, 100°C로 가열되었을 때 캘린더링을 수행하였다.

[90] 이 때 얻어진 나노섬유 웹의 성능을 측정하기 위해 내수도는 ASTM D 751에 의한 저수압법으로 측정하였으며, 공기투과도는 ASTM D 737:2004에 의하여 측정하였다.

[91] <실시예 3>

[92] 고융점 고분자 : PVdF 17wt% - Acetone:DMAc=3:7

[93] 저융점 고분자 : TPU/PVdF 13wt%(70:30 vol%) - DMAc

[94] 에어 전기방사(AES : Air-Electrospinning)에 의해서 나노섬유 웹을 제조하기 위하여 고융점 고분자 물질인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF:Polyvinylidenefluoride)를 Acetone과 DMAc(30:70 vol%)의 혼합 용매에 17wt%가 되도록 용해하여 방사 용액을 제조하였으며, 저융점 고분자 물질인 TPU와 PVdF를 블렌드하여 DMAc에 용해하여 13wt%가 되도록 용해하여 방사 용액을 제조하였다.

[95] 두 개의 방사 용액을 각각 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이 때 방사 구간의 온도는 30°C, 습도는 50%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.2MPa의 에어 압력을 부여하여 나노섬유 웹을 제조하였다.

[96] 고융점 고분자 물질인 PVdF 나노섬유 웹을 평량 4gsm으로 제조하고, 그 상부에 저융점 고분자 물질인 TPU 나노섬유 웹을 평량 2gsm으로 제조하여 적층형 나노섬유 웹을 제조하였다.

[97] 이렇게 제조된 나노섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조구간을 3m/min으로 통과함으로써 나노섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 나노섬유 웹을 캘린더 롤의 온도가 각각 100, 130, 150°C로 가열되었을 때 캘린더링을 수행하였다.

[98] 이 때 얻어진 나노섬유 웹의 성능을 측정하기 위해 내수도는 ASTM D 751에 의한 저수압법으로 측정하였으며, 공기투과도는 ASTM D 737:2004에 의하여 측정하였다.

[99] 저융점 고분자 물질인 TPU의 부분 용융의 정도를 알아보기 위하여 주사전자 현미경을 사용하여 촬영하였다. 도 6에서는 캘린더 롤의 온도가 150°C에서

나노섬유가 충분히 부분 용융되어 있으며, 기공 구조를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[100] <실시예 4>

[101] 고융점 고분자 : PVdF 17wt% - Acetone:DMAc=3:7

[102] 저융점 고분자 : TPU/PVdF 13wt%(50:50 vol%) - DMAc

[103] 상기 실시예 3에서 사용된 저융점 고분자 물질의 혼합 비율을 TPU/PVdF 13wt%(50:50 vol%)가 되도록 방사 용액을 제조하였다.

[104] 두 개의 방사 용액을 각각 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이 때 방사 구간의 온도는 30°C, 습도는 50%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.2MPa의 에어 압력을 부여하여 나노섬유 웹을 제조하였다.

[105] 고융점 고분자 물질인 PVdF 나노섬유 웹을 평량 4gsm으로 제조하고, 그 상부에 저융점 고분자 물질인 TPU 나노섬유 웹을 평량 2gsm으로 제조하여 적층형 나노섬유 웹을 제조하였다.

[106] 이렇게 제조된 나노섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조 구간을 3m/min으로 통과함으로써 나노섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 나노섬유 웹을 캘린더 롤의 온도가 각각 100, 130, 150°C로 가열되었을 때 캘린더링을 수행하였다.

[107] 이 때 얻어진 나노섬유 웹의 성능을 측정하기 위해 내수도는 ASTM D 751에 의한 저수압법으로 측정하였으며, 공기투과도는 ASTM D 737:2004에 의하여 측정하였다.

[108] 저융점 고분자 물질인 TPU의 부분 용융의 정도를 알아보기 위하여 주사전자 현미경을 사용하여 촬영하였다. 도 7에서는 캘린더 롤의 온도가 150°C에서 나노섬유가 충분히 부분 용융되어 있으며, 기공 구조를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[109] <비교예 1>

[110] 연화온도가 80~100°C인 저융점 고분자로 저중합도 폴리우레탄(습기경화형 수지)과 연화온도가 140°C이상인 고융점 고분자로 고중합도 폴리우레탄을 50:50 (중량%)의 비로 혼합하여 THF(tetrahydrofuran)와 DMAc(N,Ndimethylaceticamide) 50:50 (vol%)의 비로 혼합한 혼합용매에 15중량%가 되도록 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[111] 상기 방사용액을 동일 노즐을 사용하여 인가전압 25kV, 방사노즐과 집전체와의 거리 20cm, 토출량 분당 0.05cc/g ∅ hole이 되도록 30°C, 상대습도 60%에서 대한민국 공개특허 10-2011-0095753에 개시된 방법으로 전기방사(블렌드 방사)를 실시하여 평량 6gsm으로 제조된 나노섬유 웹을 얻었다.

[112] 이렇게 제조된 나노섬유 웹을 캘린더 롤의 온도가 100°C로 가열되었을 때

캘린더링을 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통해 열 압착한 후 나노섬유 웹의 내수도, 공기투과도, 투습도 등을 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

[113] <비교예 2>

[114] 비교예 1에서 사용된 저중합도 폴리우레탄 및 고중합도 폴리우레탄을 THF와 DMAc(50:50 vol%)의 혼합용매에 각각 20중량%, 15중량%가 되도록 용해하여 각각의 방사용액을 제조하였다.

[115] 두개의 방사용액을 각각의 분사노즐을 통해 대한민국 공개특허 10-2011-0095753에 개시된 방법으로 전기방사(교차 방사)하여 평량 6gsm으로 제조된 나노섬유 웹을 얻었다. 이때 사용된 전압 및 방사량은 실시예 1과 동일하게 하였다.

[116] 이렇게 제조된 나노섬유 웹을 캘린더 롤의 온도가 100°C로 가열되었을 때 캘린더링을 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통해 열 압착한 후 나노섬유 웹의 내수도, 공기투과도, 투습도 등을 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

[117] 표 1

[Table 1]

구분	기초중량(g/m ²)		캘린더링 온도(°C)	공기투과도(CFM)	내수도(mmH ₂ O)
	고융점 물질(PVdF)	저융점 물질(TPU 또는 TPU/PVdF)			
실시예 1	4	2	70	1.6	6000
	4	2	100	1.3	8000
실시예 2	5	1	50	1.8	4000
	5	1	70	1.6	6000
	5	1	100	1.4	7000
실시예 3	4	2	100	1.5	6000
	4	2	130	1.3	8000
	4	2	150	1.2	8000
실시예 4	4	2	100	1.7	6000
	4	2	130	1.6	7000
	4	2	150	1.3	8000
비교예 1	6		100	1.1	5000
비교예 2	6		100	1.2	4500

[118] 재의 내수도, 세탁 후 내수도, 공기투과도, 투습도 등을 측정하여 표 2에 나타내었다.

[119] 도 8은 나노섬유 복합재의 단면을 보여주는 주사전자 현미경 사진이다.

[120] <비교예 3>

[121] 비교예 2에 의해 교차하여 전기방사된 나노섬유 웹과 베이스 물질로 폴리에스테르 평직 직물을 100°C로 가열된 캘린더 롤을 통과시켜 저융점 고분자(저중합도 폴리우레탄)성분의 나노섬유가 용융되어 나노섬유와 베이스 직물 간에 자가융착된 나노섬유 복합재를 얻었다. 얻어진 나노섬유 복합재의 특성을 알아보기 위하여 나노섬유 복합재의 내수도, 세탁 후 내수도, 공기투과도, 투습도 등을 실시예 5에서와 동일한 방법으로 측정하고 그 결과를 표 2에 함께 나타내었다.

[122] 표 2

[Table 2]

구분	캘린더링 온도(°C)	공기투과도(CFM)	내수도(mmH ₂ O)	3회 세탁 후 내수도(mmH ₂ O)
실시예 1	70	1.2	6500	1500
	100	1.2	8000	4500
실시예 2	70	1.2	6000	1700
	100	1.2	7500	3800
실시예 3	100	1.2	6000	2500
	130	1.1	8000	4500
	150	1.0	8000	5500
실시예 4	100	1.2	6000	2000
	130	1.1	7000	4300
	150	1.0	8000	5200
비교예 3	100	0.8	4500	900

[123] 표 2의 결과로부터, 비교예의 경우 본 발명의 실시예에 비해 세탁 후 내수도가 급격하게 떨어지는 것을 알 수 있는데, 그 이유는, 본 발명의 경우 표면층이 저융점 고분자로 부분 용융되어 있어 실제 내수도 특성을 구현하는 고융점 고분자 물질의 나노섬유 웹을 외부로부터 보호함으로써 세탁시 외부 스크래치의 영향이 적고, 또한 용융되어 있는 부분이 세제의 침투를 막아주어 세제로 인한 컨테미네이션 문제를 해결해 주기 때문이다.

[124] 그러나 종래 블렌드 방사나 교차 방사의 경우 본 발명에 비해 세탁시 표면이 스크래치의 영향을 더 많이 받으며, 세제의 침투를 막는데도 한계가 있어 고내수압을 구현할 수 없고, 세탁 후 내수도의 저하가 심하여 충분한 세탁 내구성을 가지지 못한다.

[125] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[126] 본 발명은 나노섬유 웹에 외부의 요인에 의한 견뢰도를 향상시킴과 동시에 기공 구조를 조절할 수 있어 방수, 투습, 공기투과도, 보온 및 경량 등의 원하는 소재를 제조할 수 있어 필터 소재, 바이오 메디칼, 흡습포, 아웃도어용 의복, 군복, 화생방 보호복, 극한 방한복, 기능성 원단 등의 다양한 분야에 적용할 수

있다.

청구범위

- [청구항 1] 고융점 고분자의 나노섬유층; 및
상기 고융점 고분자의 나노섬유층 상부에 형성되는 저융점
고분자의 나노섬유층을 포함하며,
상기 저융점 고분자의 나노섬유층은 부분적으로 용융되어
형성되는 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 저융점 고분자는 저중합체
폴리우레탄(polyurethane), 폴리스틸렌(polystyrene),
PVA(polyvinylalcohol), PMMA(polymethyl methacrylate),
폴리락트산(PLA:polylactic acid), PEO(polyethyleneoxide),
VAc(polyvinylacetate), PAA(polyacrylic acid),
폴리카프로락톤(PCL:polycaprolactone), PVdF(poly vinylidene
fluoride), PVC(polyvinyl chloride), PVP(polyvinyl pyrrolidone),
PAN(polyacrylonitrile), PC(polycarbonate) 중에서 선택된 어느 하나
이상인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 고융점 고분자는 고중합체 폴리우레탄,
PAN(polyacrylonitrile), PEI(polyetherimide),
PES(polyestersulphone), PMMA(polymethyl methacrylate),
PVdF(polyvinylidene fluoride), PVC(polyvinyl chloride),
PC(polycarbonate), 나일론(Nylon) 중에서 선택된 어느 하나 이상인
것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 저융점 고분자는 용점이 50 내지 170°C이고,
상기 고융점 고분자는 용점이 80 내지 250°C인 것을 특징으로 하는
적층형 나노섬유 웹.
- [청구항 5] 고융점 고분자 물질을 용매에 용해하여 제1 방사용액을 제조하는
단계;
저융점 고분자 물질을 용매에 용해하여 제2 방사용액을 제조하는
단계;
상기 제1 및 제2 방사용액을 순차적으로 전기방사하여 고융점
고분자의 나노섬유층 상부에 저융점 고분자의 나노섬유층을
형성하는 단계; 및
상기 저융점 고분자의 나노섬유층이 부분적으로 용융되도록
열압착하여 적층형 나노섬유 웹을 얻는 단계를 포함하는 적층형
나노섬유 웹의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 저융점 고분자는 저중합체
폴리우레탄(polyurethane), 폴리스틸렌(polystyrene),
PVA(polyvinylalcohol), PMMA(polymethyl methacrylate),

- 폴리락트산(PLA:polylacticacid), PEO(polyethyleneoxide), PVAc(polyvinylacetate), PAA(polyacrylic acid), 폴리카프로락톤(PCL:polycaprolactone), PVdF(poly vinylidenefluoride), PVC(polyvinyl chloride), PVP(polyvinyl pyrrolidone), PAN(polyacrylonitrile), PC(polycarbonate) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 고융점 고분자는 고중합체 폴리에탄, PAN(polyacrylonitrile), PEI(polyetherimide), PES(polyestersulphone), PMMA(polymethyl methacrylate), PVdF(poly vinylidenefluoride), PVC(polyvinylchloride), PC(polycarbonate), 나일론(Nylon) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 용매는 DMA(dimethyl acetamide), DMF(N,N-dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(tetra-hydrofuran), DMac(di-methylacetamide), EC(ethylene carbonate), DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), PC(propylene carbonate), 물, 초산(acetic acid), 개미산(formic acid), 클로로포름(Chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane) 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서, 상기 열압착은 캘린더링(calendering)인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.
- [청구항 10] 제5항에 있어서, 상기 저융점 고분자는 용점이 50 내지 170°C이고, 상기 고융점 고분자는 용점이 80 내지 250°C인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.
- [청구항 11] 베이스 물질;
상기 베이스 물질의 일면 또는 양면에 형성되는 고융점 고분자의 나노섬유층; 및
상기 고융점 고분자의 나노섬유층 상부에 형성되는 저융점 고분자의 나노섬유층을 포함하며,
상기 저융점 고분자의 나노섬유층은 부분적으로 용융되어 형성되는 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 복합재.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 저융점 고분자는 용점이 50 내지 170°C이고, 상기 고융점 고분자는 용점이 80 내지 250°C인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 복합재.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 베이스 물질은 직물지, 부직포, 폼, 종이,

메쉬 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 적층형 나노섬유 복합재.

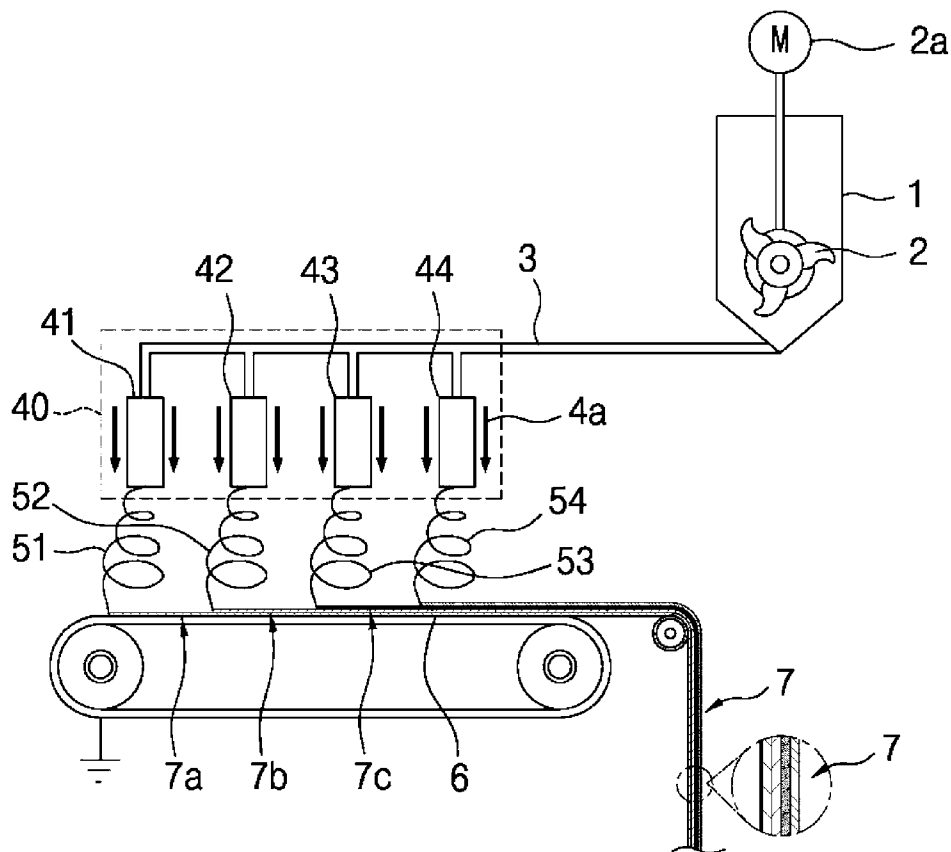
[청구항 14]

제5항에 있어서, 상기 고분자 물질은, 상기 각 방사용액을 기준으로, 5~22.5중량%로 혼합되는 것을 특징으로 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.

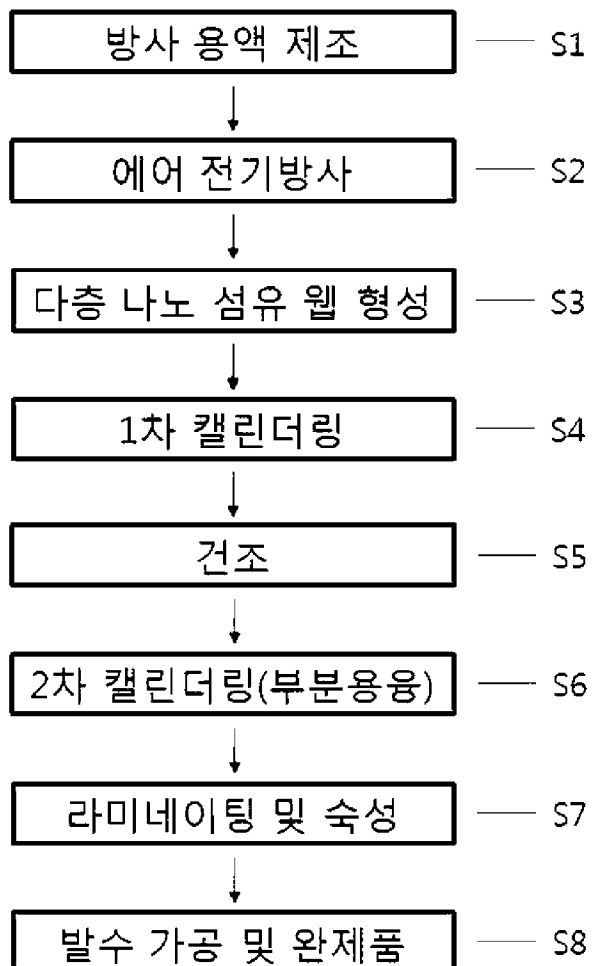
[청구항 15]

제8항에 있어서, 상기 용매는 비등점이 서로 다른 것을 혼합한 것을 특징으로 적층형 나노섬유 웹의 제조방법.

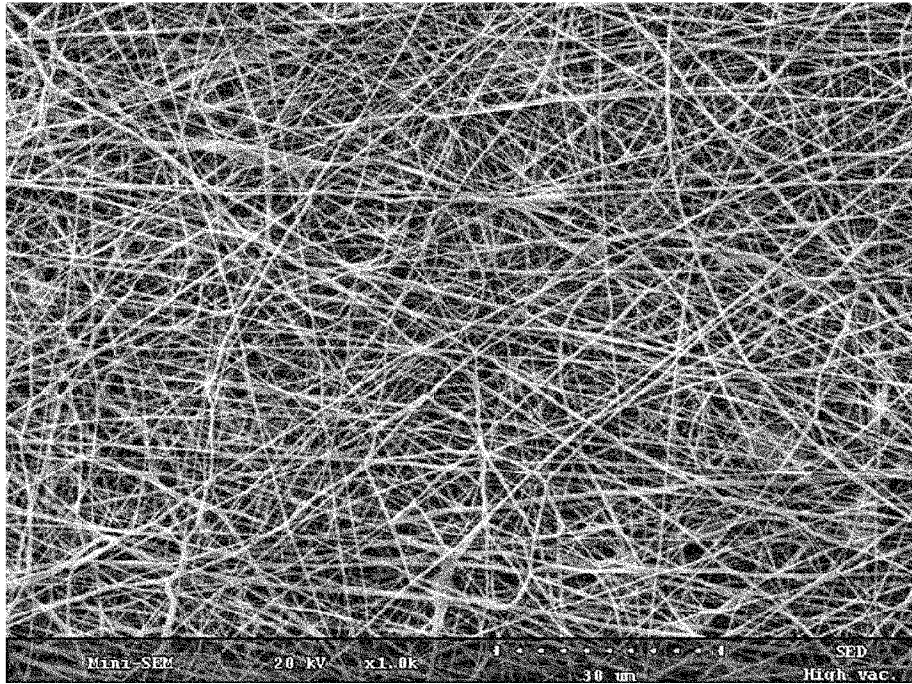
[Fig. 1]



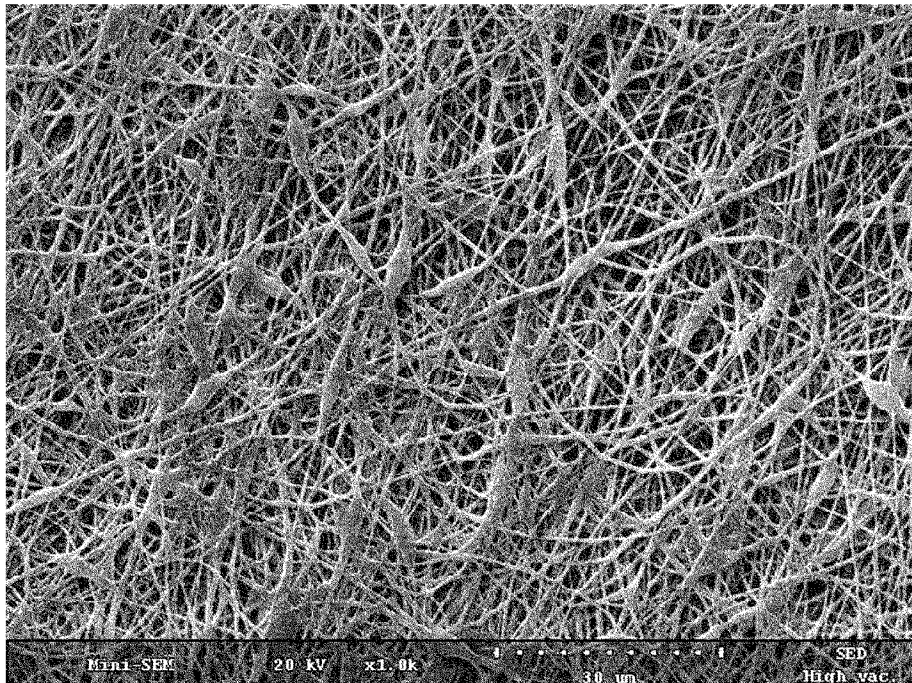
[Fig. 2]



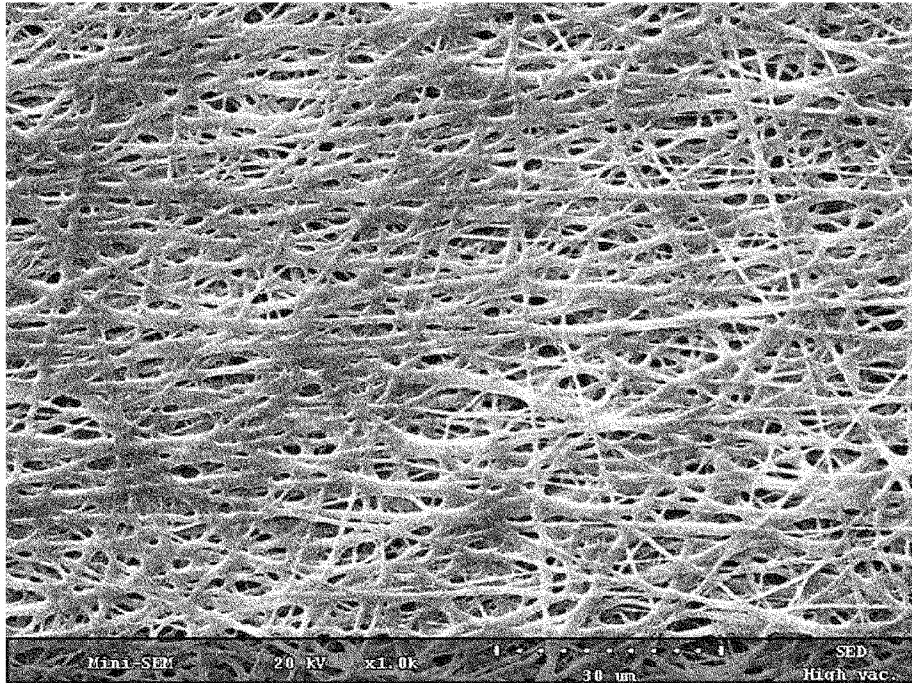
[Fig. 3]



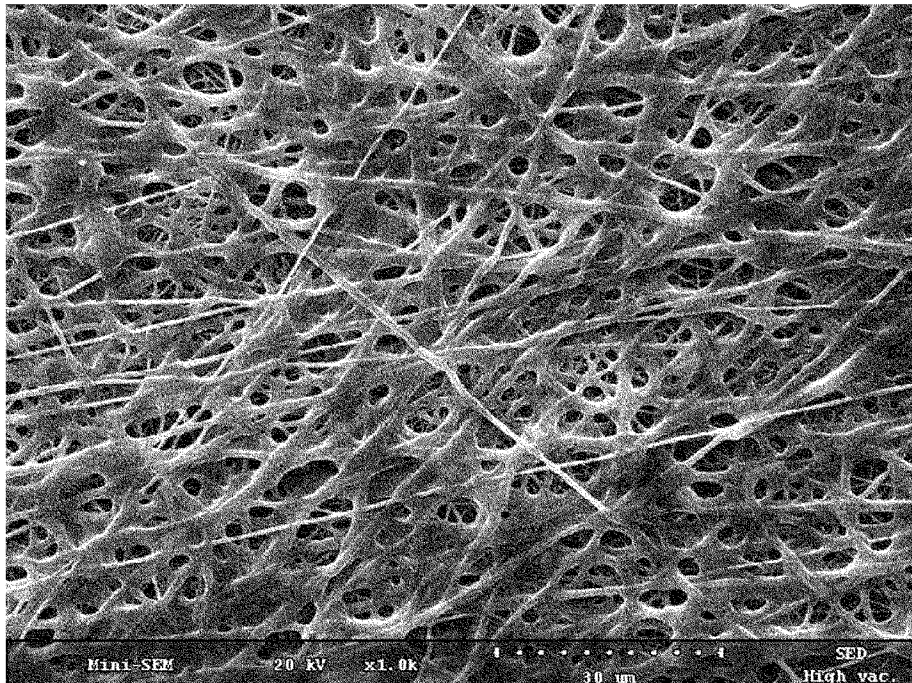
[Fig. 4]



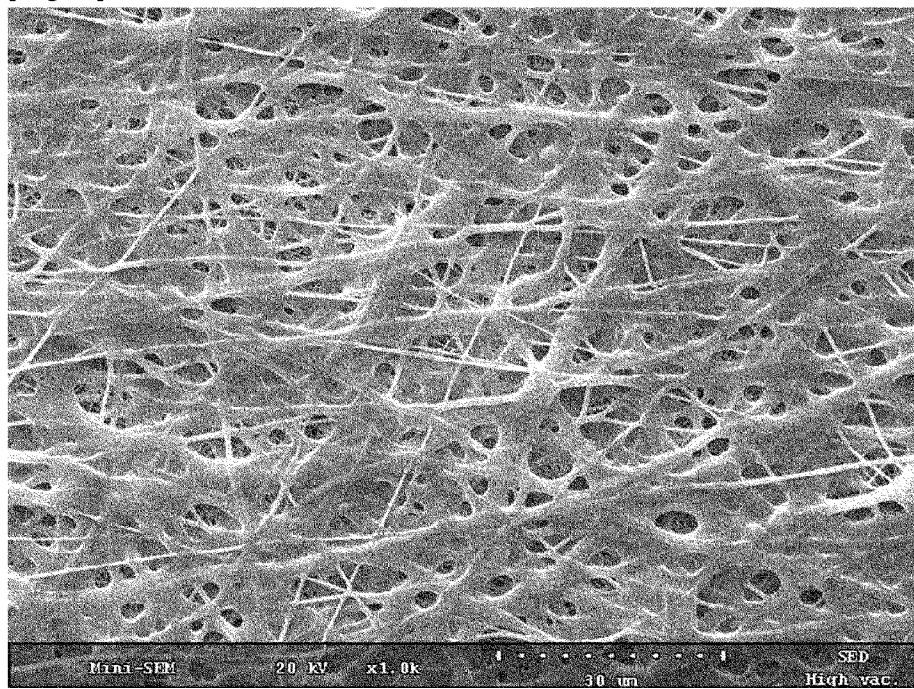
[Fig. 5]



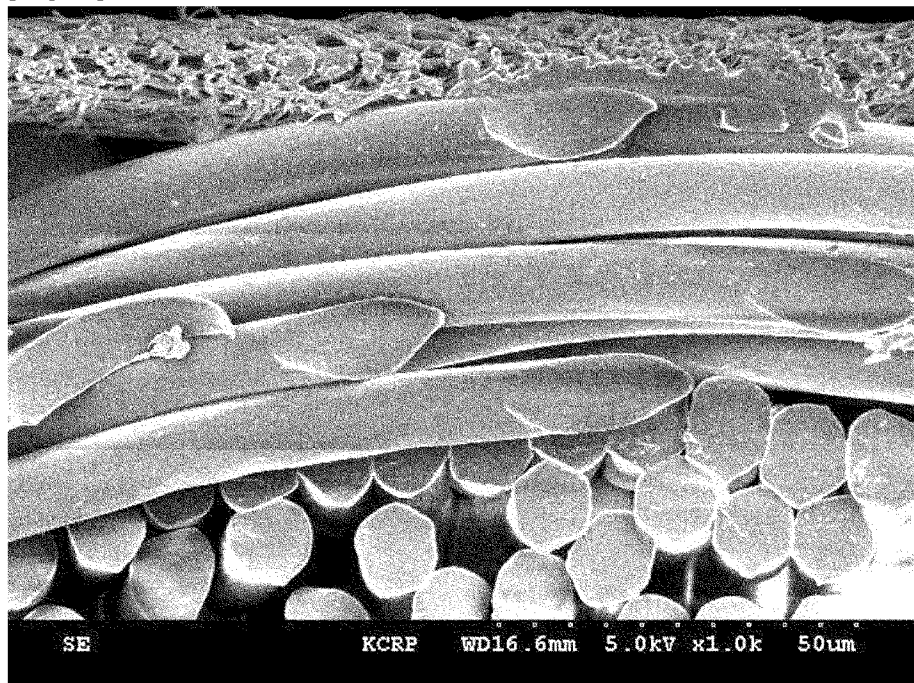
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/008983**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****D04H 3/14(2006.01)i, D04H 3/16(2006.01)i, D04H 1/42(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D04H 3/14; D04H 1/728; B82B 1/00; H01M 10/0525; B82B 3/00; D04H 1/542

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nano fiber, electro-spinning, lamination, low-melting point, high-melting point

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0047872 A (KIM, HAK YONG et al.) 08 May 2007	1,5,11
Y	See example 1, claim 1 and figures 1,3.	2-4,6-10,12-15
Y	KR 10-2011-0095753 A (AMOGREENTECH CO., LTD. et al.) 25 August 2011 See claims 2-4,8-9,14 and example 2.	2-4,6-10,12-15
A	KR 10-2011-0105365 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 26 September 2011 See claims 1-20 and figures 1-9.	1-15
A	US 2008-0217807 A1 (LEE BONG DAE et al.) 11 September 2008 See claims 1-19 and figures 1-11b.	1-15
A	WO 2011-055967 A2 (AMOGREENTECH CO., LTD. et al.) 12 May 2011 See claims 1-26 and figures 1-9.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 FEBRUARY 2013 (07.02.2013)

Date of mailing of the international search report

08 FEBRUARY 2013 (08.02.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/008983

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0047872 A	08.05.2007	NONE	
KR 10-2011-0095753 A	25.08.2011	NONE	
KR 10-2011-0105365 A	26.09.2011	NONE	
US 2008-0217807 A1	11.09.2008	JP 2008-095266 A KR 10-0714219 B1	24.04.2008 02.05.2007
WO 2011-055967 A2	12.05.2011	EP 2498320 A2 KR 10-1208698 B1 US 2012-0225358 A1 WO 2011-055967 A3	12.09.2012 06.12.2012 06.09.2012 12.05.2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>D04H 3/14(2006.01)i, D04H 3/16(2006.01)i, D04H 1/42(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) D04H 3/14; D04H 1/728; B82B 1/00; H01M 10/0525; B82B 3/00; D04H 1/542 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노섬유, 전기방사, 적층, 고용점, 저융점		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2007-0047872 A (김학용 외 1명) 2007.05.08 실시에 1, 청구항 1 및 도면 1,3 참조.	1,5,11 2-4,6-10,12-15
Y	KR 10-2011-0095753 A (주식회사 아모그린텍 외 1명) 2011.08.25 청구항 2-4,8-9,14 및 실시예 2 참조.	2-4,6-10,12-15
A	KR 10-2011-0105365 A (주식회사 아모그린텍) 2011.09.26 청구항 1-20 및 도면 1-9 참조.	1-15
A	US 2008-0217807 A1 (LEE BONG DAE 외 2명) 2008.09.11 청구항 1-19 및 도면 1-11b 참조.	1-15
A	WO 2011-055967 A2 (AMOGREENTECH CO., LTD. 외 9명) 2011.05.12 청구항 1-26 및 도면 1-9 참조.	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 02월 07일 (07.02.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 02월 08일 (08.02.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 심유봉 전화번호 82-42-481-3356

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2007-0047872 A

2007.05.08

없음

KR 10-2011-0095753 A

2011.08.25

없음

KR 10-2011-0105365 A

2011.09.26

없음

US 2008-0217807 A1

2008.09.11

JP 2008-095266 A

2008.04.24

KR 10-0714219 B1

2007.05.02

WO 2011-055967 A2

2011.05.12

EP 2498320 A2

2012.09.12

KR 10-1208698 B1

2012.12.06

US 2012-0225358 A1

2012.09.06

WO 2011-055967 A3

2011.05.12