



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월17일  
(11) 등록번호 10-2252127  
(24) 등록일자 2021년05월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01D 5/18 (2006.01) D01D 4/02 (2006.01)  
D01F 6/00 (2006.01)
  - (52) CPC특허분류  
D01D 5/18 (2013.01)  
D01D 4/025 (2013.01)
  - (21) 출원번호 10-2016-7010153
  - (22) 출원일자(국제) 2014년10월22일  
심사청구일자 2019년09월18일
  - (85) 번역문제출일자 2016년04월19일
  - (65) 공개번호 10-2016-0073970
  - (43) 공개일자 2016년06월27일
  - (86) 국제출원번호 PCT/US2014/061737
  - (87) 국제공개번호 WO 2015/061428  
국제공개일자 2015년04월30일
  - (30) 우선권주장  
61/893,958 2013년10월22일 미국(US)
  - (56) 선행기술조사문헌  
US20030203200 A1  
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 3 항

- (73) 특허권자  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미국 19805 텔라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
- (72) 발명자  
후양, 타오  
미국 19335 펜실베이니아주 다우닝타운 윌리엄부  
러그 블러바드 894  
데일리, 토마스, 패트릭  
미국 19014 펜실베이니아주 에스틴 리암 드라이브  
109  
딜워스, 재커리, 알.  
미국 19801 텔라웨어주 윌밍톤 유닛 312 할란 블  
러바드 508
- (74) 대리인  
양영준

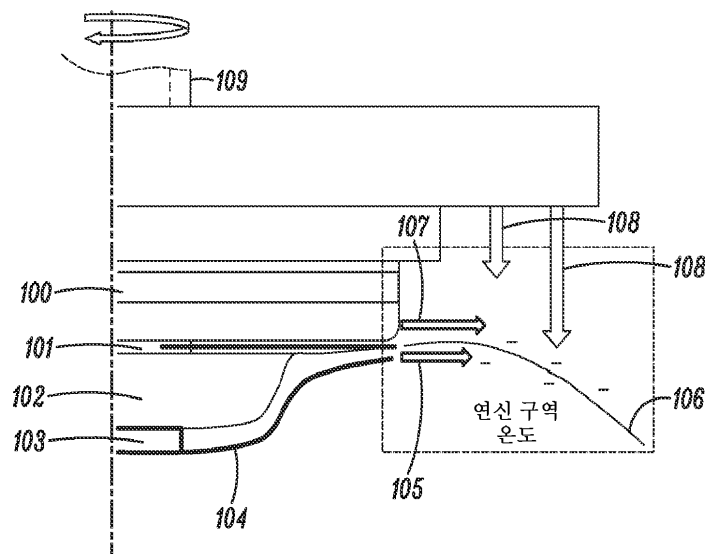
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 중합체 나노섬유의 제조 장치

(57) 요약

본 발명은 웨브를 제조하는 데 사용된 중합체 수지보다 더 높은 결정도를 산출하는 수평균 나노섬유 직경이 500 nm 미만인 나노섬유 네트워크를 포함하는 무결함 나노섬유 웨브 및 나노섬유막을 생성하도록 최적화된 연신 구역을 갖는 봉입된 세레이션에서 회전 전단된 박막 피브릴화로부터의 나노섬유 방사를 위한 고속 회전 디스크 또는 보울을 포함하는 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
*DOI F 6/00* (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌  
US5018954 A  
KR1020100108382 A\*  
US4046539 A\*  
US04046539 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

중합체 나노섬유를 제조하기 위한 방사 장치로서,

(a) 방사 디스크 또는 방사 보울(spinning bowl)을 포함하고, 에지를 갖고, 선택적으로, 유도 가열에 의해 가열될 수 있는 고속 회전 부재;

(b) 회전 부재의 에지 상의 세레이션(serration)과 접촉하여 봉입된 세레이션(enclosed serration)을 형성하도록 배치되는 보호 차폐부로서, 방사 디스크의 상측부 또는 방사 보울의 하측부 상에 위치되는 보호 차폐부; 및

(c) 회전 부재의 하측부 상의 정지 차폐부

를 포함하는, 방사 장치.

**청구항 2**

제1항에 있어서, (d) 연신 구역을 추가로 포함하는, 방사 장치.

**청구항 3**

제1항의 방사 장치로부터 생성되는 중합체 나노섬유로부터 생성되는 나노섬유 웨브로서,

상기 중합체 나노섬유는, 나노섬유의 개수를 기준으로 나노섬유 중 99% 이상이 500 nm 미만의 수평균 직경을 갖고,

상기 나노섬유 웨브는

(a) 나노섬유 웨브를 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 나노섬유 웨브의 5% Mw (중량 평균 분자량) 미만의 감소;

(b) TGA에 의해 측정될 때 나노섬유 웨브를 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 동일한 열 중량 손실;

(c) 나노섬유 웨브를 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 나노섬유 웨브의 더 높은 결정도(crystallinity); 및

(d) 2.5 N/cm 이상의 평균 웨브 강도를 갖는, 나노섬유 웨브.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수평균 나노섬유 직경이 1000 nm 미만인 나노섬유 네트워크를 포함하는 무결함 나노섬유 웨브 및 나노섬유막을 제조하기 위한 개선된 원심 나노섬유 방사 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 중합체 나노섬유는 용액 기반의 일렉트로스피닝(electrospinning) 또는 일렉트로블로잉(electroblowing)으로부터 제조될 수 있지만, 이는 가공비가 매우 높고, 처리량이 제한적이며, 생산성이 낮다. 섬유를 무작위로 레이다운(laydown)하는 멜트 블로잉 나노섬유 공정은 대부분의 최종 용도 응용을 위한 충분히 높은 처리량으로 적절한 균일성을 제공하지 못한다. 생성된 나노섬유는 종종 다수 층들을 구성하기 위하여 굵은 섬유 부직포 또는 마이크로섬유 부직포의 기재 층 상에 놓인다. 정상적인 취급 또는 어떤 물체와의 접촉에 의해 부서지기가 매우 쉽고 압착되기가 쉬운 멜트 블로운 나노섬유 또는 작은 마이크로섬유가 웨브의 상측부 상에 노출된다는 문제가 있다. 또한, 그러한 웨브의 다층 특성은 그의 두께 및 무게를 증가시키고, 제조 시에 약간의 복잡함을 또한 가져온다. 원심 방사 나노섬유 공정은 대규모 나노웨브 생산에서 더 낮은 제조 비용을 보여 왔다.

[0003] 듀폰(DuPont)에게 허여된 미국 특허 제8,277,711 B2호에는 회전식 박막 피브릴화(fibrillation)를 통한 무노즐

원심 용융 방사 공정이 개시되어 있다. 수평균 직경이 약 500 nm 미만인 나노섬유가 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 수지로부터 방사된 예들에서 개시되었고 보였다. 실제로, 방사 디스크의 내부 표면 상의 균일하고 매끄러운 박막 유동의 요구로 인해 균일한 나노섬유를 제조하기 위한 작동 윈도우(operation window)는 매우 좁아서, 이는 중합체의 정확한 유동학적 특성과, 온도, 회전 속도 및 용융물 공급 속도의 정확한 조합을 필요로 한다. 그렇지 않다면, 방사 디스크의 내부 표면 상에는 균일하고 매끄러운 박막 유동이 없을 것이다. 박막 유동의 불안정성 및 박막 내의 두께의 변동은 나노섬유와 혼합된 더 큰 섬유의 형성을 야기할 것이다. 디스크 온도가 너무 높은 경우, 용융된 상태의 실(thread)은 잠재적인 열적 열화 및 소적(droplet)으로의 분해로 인해 탄성을 상실하여, 마이크로 입자 또는 분말과 혼합될 수 있는 나노섬유가 생성될 수 있다. 디스크 온도가 너무 낮은 경우, 방사 디스크의 내부 표면 상의 용융 막 형성 유동에서의 충격과 불안정성은 막 형성 유동의 이동하는 전방부가 끊어지고 방사 디스크로부터 분리되게 하여, "태드포울(tadpole)" 및 "스패터(spatter)"와 같은 큰 크기의 결함이 혼합될 수 있는 나노섬유가 생성될 수 있다.

[0004] 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정으로부터 제조된 나노섬유는, 복잡한 공기 유동 관리가 구현될 필요가 있는, WO 2013/096672호의 공정을 이용하여 균일한 웹 매체를 형성하도록 벨트 수집기 상에 놓일 수 있다. 그와 달리, 고속 회전 디스크 아래의 "토네이도(tornado)" 유사 효과로 인한 섬유 스트림의 소용돌이 및 비틀림 때문에 균일한 웹이 놓일 수는 없다.

[0005] 유니버시티 오브 텍사스(University of Texas)(이후, 피브리오 테크놀로지 코퍼레이션(FibeRio Technology Corporation))에게 허여된 미국 특허 제8,231,378 B2호에는 직경 크기가 0.01 내지 0.80 mm인 전형적인 개구를 갖는 시린지(syringe), 마이크로 메시 가공 또는 비-시린지 캡과 같은 노즐을 갖는 회전 방사구로부터 방사되는 원심 나노섬유가 개시되어 있다. 수평균 직경이 1 마이크로미터 이상인 마이크로섬유 및 나노섬유가 제시되었다. 수평균 직경이 약 300 nm 미만인 나노섬유가 개시되었다. 대체적으로, 노즐을 통한 원심 방사는 노즐 오리피스를 통한 모세관 유동 및 노즐 출구에서의 용융물 다이 스웰(melt die swell)로 인해 처리량이 매우 적다. 본 기술 분야의 현 상태에서, 폴리프로필렌 나노섬유가 용융물로부터 방사된 경우, 단지 매우 낮은 평량의 박층 나노섬유가 스크림(Scrim) 상에 침착될 수 있다. PP 웹은 강도가 매우 낮아서 스크림 없이 취급하기가 어렵다.

[0006] 원심 용융 방사에서 잠재적인 열적 열화를 처리하고 전술된 문제 및 결함의 제거를 처리하는 것뿐만 아니라 매우 넓은 작동 윈도우에서 나노섬유 웹을 제조하기 위하여, 미국 특허 제8,277,711 B2호의 원심 용융 방사 나노섬유 공정의 개선이 필요하다.

**발명의 내용**

[0007] 본 발명은 중합체 나노섬유를 제조하기 위한 방사 장치에 관한 것으로서, 방사 장치는 (a) 방사 디스크 또는 방사 보울(spinning bowl)을 포함하고, 에지를 갖고, 선택적으로, 유도 가열에 의해 가열될 수 있는 고속 회전 부재; (b) 회전 부재의 에지에 부착되어 봉입된 세레이션(enclosed serration)을 형성하고, 방사 디스크의 상측부 또는 방사 보울의 하측부 상에 위치되는 보호 차폐부; (c) 회전 부재의 하측부 상의 정지 차폐부(stationary shield); 및 (d) 선택적인 연신 구역을 포함한다.

[0008] 본 발명은 또한 이러한 방사 장치로부터 생성되는 중합체 나노섬유에 관한 것으로서, 중합체 나노섬유는 수평균 직경이 약 500 nm 미만인 나노섬유를 개수를 기준으로 약 99% 이상 포함한다.

[0009] 본 발명은 또한 이러한 중합체 나노섬유로부터 생성되는 나노섬유 웹에 관한 것으로서, 나노섬유 웹은 (a) 나노섬유 웹을 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 나노섬유 웹의 약 5% Mw 미만의 감소; (b) TGA에 의해 측정될 때 나노섬유 웹을 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 본질적으로 동일한 열 중량 손실; (c) 나노섬유 웹을 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 나노섬유 웹의 더 높은 결정도(crystallinity); 및 (d) 약 2.5 N/cm 이상의 평균 웹 강도를 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

[0010] 도 1은 방사 디스크를 이용한 장치의 도면이다.  
 도 2는 방사 보울을 이용한 장치의 도면이다.  
 도 3은 방사 디스크의 내부 표면 상의 균일하고 안정한 박막 유동 및 완전 순수 나노섬유 형성의 고속 비디오 이미지이다.

도 4는 작동 원도 밖에서의 방사 시, 방사 디스크의 내부 표면 상의 불안정한 박막 유동 및 나노섬유, 마이크로섬유, 굵은 섬유 및 결합의 혼합의 가능성 있는 형성의 고속 비디오 이미지이다.

도 5는 작동 원도 밖에서의 방사 시, 방사 유체가 고점성을 가진 경우의 방사 디스크의 내부 표면 상의 불안정한 박막 유동 및 나노섬유, 마이크로섬유, 굵은 섬유 및 결합부의 혼합의 가능성 있는 형성의 고속 비디오 이미지이다.

도 6은 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막의 가능성 있는 "충격파" 불안정성 및 "태드포울" 결합의 형성을 도시한다.

도 7a는 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막의 가능성 있는 파면(wave-front) 불안정성을 도시한다. 도 7b는 "스패터" 결합으로서 파면의 가능성 있는 끊어짐 및 디스크 표면으로부터의 분리를 도시한다.

도 8a 내지 도 8f는 본 발명에 따른, 봉입된 세레이션 및 세레이션 구조를 갖는 방사 디스크 또는 방사 보울의 에지의 도면이다. 도 8a는 방사 디스크의 에지 상의 세레이션을 도시한다. 도 8b는 방사 디스크를 위한 보호 차폐부를 도시한다. 도 8c는 더 좁아지는 방사 디스크 에지 세레이션을 도시한다. 도 8d는 일정하게 유지되는 방사 디스크 에지 세레이션을 도시한다. 도 8e는 더 날카로운 단부점을 갖는 방사 디스크 에지 세레이션을 도시한다. 도 8f는 더 깊어지는 방사 디스크 에지 세레이션을 도시한다.

도 9a 및 도 9b는 방사 디스크 또는 방사 보울의 에지에 있는 세레이션의 구조의 도면이다. 도 9a는 둥근 반원의 형상인 세레이션을 도시한다. 도 9b는 반타원의 형상인 세레이션을 도시한다. 도 9c는 반포물선의 형상인 세레이션을 도시한다.

도 10a는 방사 오리피스스의 채널의 방사 디스크 또는 보울의 반경 방향의 단면도이다. 도 10b는 방사 오리피스스의 방사 디스크 또는 보울의 에지를 따른 단면도이다.

도 11a는 다중 노즐 디스크로부터의 나노섬유 형성의 평면도의 고속 비디오 이미지를 도시한다. 도 11b는 무노즐 디스크로부터의 나노섬유 형성의 평면도의 고속 비디오 이미지를 도시한다.

도 12는 나노섬유 형성 및 방사의 평면도의 고속 비디오 이미지를 도시한다.

도 13은 나노섬유 형성 및 방사의 측면도의 고속 비디오 이미지를 도시한다.

도 14는 방사 디스크 크기의 함수로서 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동에 적용된 전단율(shear rate)의 도표이다.

도 15는 공급 속도 및 디스크 회전 속도의 함수로서 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동의 두께의 도표이다.

도 16a는 어떠한 정전하 및 공기 유동 관리도 없는 레이다운 시의 "토네이도" 유사 현상을 도시한다. 도 16b는 방사 디스크 아래에 정지 차폐부를 사용한 경우 "토네이도" 유사 현상이 없는 레이다운 경우를 도시한다.

도 17a 및 도 17b는 실시예 1의 SEM 이미지를 각각 100X 및 2500X 배율로 도시한다.

도 18a 및 도 18b는 나노섬유, 마이크로섬유, 굵은 섬유, 마이크로 입자 및 "스패터" 결합의 혼합을 갖는 비교예 1의 SEM 이미지를 각각 500× 및 2500× 배율로 도시한다.

도 19a 및 도 19b는 나노섬유, 마이크로섬유, 굵은 섬유 및 "태드포울" 결합의 혼합을 갖는 비교예 2의 SEM 이미지를 각각 100X 및 250X 배율로 도시한다.

도 20은 나노섬유, 마이크로섬유, 말린(curl)된 굵은 섬유, 및 "스패터" 및 "태드포울" 결합의 혼합을 갖는 비교예 3의 SEM 이미지를 도시한다.

도 21은 실시예 1의 나노섬유 웹 및 웹의 제조에 사용되는 중합체 수지 펠릿(pellet)의 TGA 측정치를 도시한다.

도 22는 웹의 제조에 사용되는 중합체 수지 펠릿뿐만 아니라 및 실시예 1 및 비교예 1의 나노섬유 웹의 고분자량 측정치를 도시한다.

도 23은 실시예 1의 나노섬유 웹 및 웹의 제조에 사용되는 중합체 수지 펠릿의 DSC 측정치를 도시한다.

도 24는 실시예 1 및 비교예 1의 나노섬유 웹의 평균 웹 강도 측정치를 도시한다.

도 25는 4개의 상이한 위치로부터의 비교에 3의 나노섬유 웹의 웹 강도 측정치를 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0011] 정의
- [0012] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "웹"은 부직포로 통상 제조되는 섬유의 네트워크의 층을 지칭한다.
- [0013] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "부직포(nonwoven)"는 섬유들의 배열에 있어서 전체적인 반복 구조가 육안에 의해 식별될 수 없는, 다수의 본질적으로 랜덤하게 배향된 섬유의 웹을 지칭한다. 웹에 강도 및 완전성(integrity)을 부여하기 위하여 섬유는 서로 결합될 수 있거나, 결합되지 않고 엮힐 수 있다. 섬유는 스테이플 섬유 또는 연속 섬유일 수 있으며, 단일 재료를 포함하거나, 또는 상이한 섬유들의 조합으로서 또는 상이한 재료로 각각 구성되는 유사한 섬유들의 조합으로서 다수의 재료를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "나노섬유 웹"은 나노섬유로 대부분 구성된 웹을 지칭한다. "대부분"은 웹 내의 50% 초과와 섬유의 나노섬유인 것을 의미한다.
- [0015] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "나노섬유"는 수평균 직경이 약 1000 nm 미만인 섬유를 지칭한다. 비원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "직경"이라는 용어는 최대 단면 치수를 지칭한다.
- [0016] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "마이크로섬유"는 수평균 직경이 약 1.0 μm 내지 약 3.0 μm인 섬유를 지칭한다.
- [0017] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "굵은 섬유"는 수평균 직경이 약 3.0 μm보다 큰 섬유를 지칭한다.
- [0018] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "원심 방사 공정"은 섬유가 회전 부재로부터의 방출에 의해 형성되는 임의의 공정을 지칭한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "회전 부재"는 원심력에 의해 피브릴 또는 섬유로 형성되게 하는 재료를, 공기와 같은 다른 수단이 추진을 돕는 데 사용되든지 또는 그렇지 않든지 간에, 추진시키거나 분배하는 방사 장치를 지칭한다.
- [0019] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "오목한"은 반구형과 같은 단면이 곡선일 수 있는, 단면이 타원, 쌍곡선, 포물선일 수 있는, 또는 절두원추형일 수 있는 등의 회전 부재의 내부 표면을 지칭한다.
- [0020] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "방사 디스크"는 오목한, 절두원추형인, 또는 평탄한 개방 내부 표면을 갖는 디스크 형상을 갖는 회전 부재를 지칭한다.
- [0021] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "방사 보울"은 오목한 또는 절두원추형인 개방 내부 표면을 갖는 보울 형상을 갖는 회전 부재를 지칭한다.
- [0022] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "피브릴"은 피브릴이 세장화될 때 형성되는 미세 섬유에 대한 전구체로서 형성될 수 있는 긴 구조를 지칭한다. 피브릴은 회전 부재의 토출점에서 형성된다. 토출점은 에지, 세레이션, 또는 오리피스일 수 있는데, 이를 통하여 유체가 압출되어 섬유를 형성한다.
- [0023] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "무노즐"은 피브릴 또는 섬유가 노즐 유형 방사 오리피스로부터 나오지 않는, 또는 회전 부재 상에 어떠한 노즐도 없는 것을 지칭한다.
- [0024] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "대전된"은 공정 중의 물체가 대전되지 않은 물체 또는 순전하(net electric charge)를 갖지 않는 물체에 대해 양 또는 음의 극성의 순전하를 갖는 것을 지칭한다.
- [0025] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "방사 유체"는 유동하여 섬유로 형성될 수 있는, 용융물 또는 용액 중 어느 한 형태의, 열가소성 중합체를 의미한다.
- [0026] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "토출점"은 피브릴 또는 섬유가 방출되는 방사 부재 상의 위치를 지칭한다. 토출점은 예를 들어, 피브릴이 통과하여 압출되는 오리피스 또는 에지일 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "세레이션"은 톱니형 외관, 또는 날카로운 돌출부들 또는 치형 돌출부들의 열을 지칭한다. 세레이션 절단 에지가 절단되는 재료와 많은 작은 접촉점을 갖는다.
- [0028] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "마이크로 입자 및 분말"은 실의 끊어짐으로 인한, 용융된 소적으로부터 형성된 입자를 지칭한다.
- [0029] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "태드포울"은 올챙이 형태의 형상을 갖는 결합을 지칭한다.

- [0030] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "스패터"는 수집기 상으로의 격렬하게 강제적으로 던져진 용융된 소적으로부터 형성된 결함을 지칭한다.
- [0031] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "웹 결함"은 웹 내의 마이크로 입자, 분말, 태드포울, 및 스패터의 결함을 지칭한다.
- [0032] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "과면 불안정성"은 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동의 이동 전방부의 불안정성을 지칭한다.
- [0033] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "충격과 불안정성"은, 도 6에 도시된 바와 같이, 강한 회전에 대해 혼합 층 형성으로서 식별될 수 있는 것이 거의 없을 정도로 상당히 줄어든 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동의 이동 전방부의 작은 변화(perturbation)의 성장을 지칭한다.
- [0034] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "레이일리-테일러(Rayleigh-Taylor) 불안정성"은 표면 곡률에 의해 유도되는 라플라스(Laplace) 힘과 원심력의 대항관계로 인한 섬유 형성 시의 불안정성을 지칭한다.
- [0035] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "휘핑(Whipping) 불안정성"은 원심력 및 공기력에 의해 구동되는 나노섬유의 굽힘 및 휘핑 이동을 지칭한다.
- [0036] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "토네이도 유사"는 적란운(cumulonimbus cloud)과 같은 소용돌이 섬유 다발 및 수집기의 표면 둘 모두와 접촉하는 섬유의 격렬하게 회전하는 컬럼을 지칭한다.
- [0037] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "본질적으로"는, 파라미터가 "본질적으로" 소정 값에 유지되어 있다면, 그 값으로부터 떨어져 있는 것으로 파라미터를 서술하는 수치의, 본 발명의 작용에 영향을 주지 않는 변화가 파라미터의 서술의 범주 내에서 고려되는 것을 나타낸다.
- [0038] 본 발명은 미국 특허 제8,277,711 B2호의 개선된 원심 나노섬유 방사 공정에 관한 것이다. 본 발명은 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정을 개선한 고속 회전 디스크 또는 보울을 포함하는, 무결함 나노웹를 제조하기 위한, 방사 디스크를 이용하는 도 1에 그리고 방사 보울을 이용하는 도 2에 도시된 용융 방사 장치이다. 나노섬유 형성 공정은, 위에 세레이션을 갖는 전방 표면 섬유 토출 에지를 갖는 가열된 회전 디스크의 내부 방사 표면으로 적어도 하나의 열가소성 중합체의 방사 용융물을 공급하는 단계, 방사 용융물을 박막으로 분포시키고 전방 표면 섬유 토출 에지를 향하여 분포시키도록 상기 내부 방사 표면을 따라서 방사 용융물을 유출시키는 단계, 및 분리된 용융된 중합체 섬유 스트림을 전방 표면 토출 에지로부터 토출시켜서 섬유 스트림을 세장화하여 중합체 나노섬유를 생성하는 단계를 포함한다.
- [0039] 무결함 나노섬유 웹 및 막을 제조하기 위한 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정을 개선하기 위해 본 발명에는 하기 4개의 주 구성요소들이 있다: (1) 보호 차폐부, (2) 봉입된 세레이션, (3) 정지 차폐부, 및, 선택적으로, (4) 연신 구역. 보호 차폐부는 방사 디스크 또는 보울의 내부 표면으로 열이 빼앗기는 것을 방지하기 위한 용융물 방사에 대한 열 보호 차폐부로서, 그리고 방사 디스크 또는 보울의 내부 표면 상의 박막 유동으로부터의 신속한 용매 증발을 방지하기 위한 용액 방사에 대한 공기 보호 차폐부로서 방사 디스크의 상측부 또는 방사 보울의 하측부 상에 있다. 보호 차폐부는 회전 디스크의 에지 상의 세레이션과 접촉하도록 배치되어 봉입된 세레이션을 형성한다. 회전 디스크의 에지 상의 봉입된 세레이션은 방사 디스크의 에지에서의 두께의 변동 및 박막 유동의 불안정성을 억제한다. 결과적으로, 봉입된 세레이션은 완전히 무결함인 순수 나노섬유로 이어지고, 마이크로섬유, 굵은 섬유 및 결함의 형성을 제거한다. 정지 차폐부는 방사 보울 또는 방사 디스크의 하측부 상에 위치되어 추가 열 손실을 보호하고 균일한 웹 레이다운을 위해 고속 회전 디스크 아래에서의 "토네이도" 유사 효과로 인한 섬유 스트림의 비틀림 및 소용돌이를 방지한다. 회전 디스크의 에지를 에워싸서 위치한 온도를 유지하는 연신 구역은 원심력에 의한 연신 또는 신장을 최대화하기 위하여 실을 용융된 상태로 유지시키도록 설계 및 구현된다. 연신 구역 직경은 방사 디스크의 직경의 약 1.5배이다. 연신 구역 온도는 나노섬유를 제조하기 위하여 중요한 요소이다.
- [0040] 고속 회전 중공 샤프트(109 또는 209) 상에 장착된 방사 디스크(102)에 대한 도 1 또는 방사 보울(202)에 대한 도 2를 고려하면, 섬유(106 또는 206)가 방사 디스크(102)의 에지에 있는 또는 방사 보울(202)의 에지에 있는 토출점을 나가는 것이 도시되어 있다. 방사 디스크 또는 방사 보울과 직경이 동일한 보호 차폐부(101 또는 201)가 방사 디스크의 내부 표면으로 열이 빼앗기는 것을 방지하기 위한 용융물 방사에 대한 열 보호 차폐부로서, 그리고 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동으로부터의 신속한 용매 증발을 방지하기 위한 용액 방사에 대한 공기 보호 차폐부로서 방사 디스크의 상측부 상에 장착되어 있다.

- [0041] 보호 차폐부는 회전 디스크의 에지 상의 세레이션에 접촉하도록 배치되어 봉입된 세레이션을 형성한다. 회전 디스크의 에지 상의 봉입된 세레이션은 방사 디스크의 에지에서 두께의 변동 및 박막 유동의 불안정성을 억제한다.
- [0042] 방사 디스크에 대한 정지 차폐부(104) 또는 방사 보울에 대한 정지 차폐부(204)가 방사 디스크의 하측부에서 회전 중공 샤프트를 통하여 정지 샤프트 상에 장착되어 열 손실을 보호하고 균일한 웹 레이다운을 위한 고속 회전 디스크 아래에서의 "토네이도" 유사 효과로 인한 섬유 스트림의 비틀림 및 소용돌이를 방지한다.
- [0043] 회전 디스크의 에지를 둘러싸는 연신 구역이 파선의 직사각형 영역 내에 나타나 있다. 연신 구역 온도는 3개의 가열 공기 스트림들의 조합으로부터 비롯된 적절한 공기에 의해 수립된다. 하나는 방사 디스크 위의 적절한 가열 공기(107 또는 207)에서 비롯되고; 다른 하나는 방사 디스크의 하측부와 정지 차폐부 사이의 갭을 통하여 연신 구역에 도달하도록 회전 중공 샤프트(109 또는 209) 내의 정지 고온 공기 튜브로부터 오는 적절한 가열 공기(105 또는 205)의 스트림에서 비롯되고; 나머지 다른 적절한 가열 공기는 하향 유동(108 또는 208)이다. 연신 구역 온도는 원심력에 의한 연신 또는 신장을 최대화하기 위하여 실을 용융된 상태로 유지시키도록 설계 및 구현된다. 연신 구역 직경은 방사 디스크의 직경의 약 1.5배이다. 연신 구역 온도는 나노섬유를 제조하기 위하여 중요한 요소이다. 본 실시예에서 폴리프로필렌의 경우, 연신 구역 온도는 더 나은 나노섬유 방사에 적절한 그리고 선택사항으로서 정전하를 취하도록 섬유에 적절한 가열 공기에 의해 약 180°C로 최적화된다.
- [0044] 나노섬유는 WO 2013/096672호의 웹 레이잉(layering) 공정을 이용하여 수평 스크림 벨트 수집기 또는 수직 관형 스크림 벨트 수집기의 표면 상에 침착되고, 이어서 웹의 롤이 수집 벨트로부터 떨어져 자립형 웹 롤로서 감긴다. 전형적으로, 섬유는 수집기를 향해 제어된 방식으로 유동하지 않고, 수집기 상에 균일하게 침착되지 않는다. 정지 차폐부가 방사 디스크 아래에 있는 WO 2013/096672호의 개선된 공정이 본 발명에서 이용된다. 정지 차폐부는 고속 회전 디스크 아래에서의 "토네이도" 유사 효과를 방지하고, 따라서, 섬유 스트림의 소용돌이 및 비틀림이 본 발명에서 제거된다. 대전된 링(100 또는 200)이 니들 조립체와 함께 선택적이거나, 또는 날카로운 치형부를 갖는 링 톱(ring saw)이 방사 디스크로부터 방출되는 피브릴 및 섬유(106)에, 또는 방사 보울로부터 방출되는 피브릴 및 섬유(206)에 정전하를 인가하기 위한 연신 구역 공기 가열 링의 상측부 상에 장착된다.
- [0045] 미국 특허 제8,277,711 B2호의 실시예 있어서, 완전 순수 나노섬유는 단지, 도 3의 고속 비디오 이미지로서 도시된 바와 같이, 방사 디스크의 내부 표면 상의 균일하고 매끄러운 박막 유동으로부터 제조될 수 있어서, 이는 중합체의 정확한 유동학적 특성과, 온도, 회전 속도 및 용융물 공급 속도의 정확한 조합을 필요로 한다. 그러나, 개방 단부 방사 디스크 상의 내부 표면 상의 회전 중합체 박막의 표면은 고속 회전에 의해 들어온 저온 공기와의 반응으로 인해 냉각될 것이다. 실제로, 방사 디스크에 대한 가열은 정확한 용융물 점도 및 균일한 박막 유동을 갖기 위하여 더 고온으로 될 것이다. 따라서, 온도가 너무 높게 설정된 경우 잠재적인 열적 열화가 존재하였다. 본 발명은 이러한 문제를 처리하려는 것이다. 회전 중합체 박막의 표면 온도의 감소를 최소화하도록 방사 디스크의 상측부 상의 열 차폐부가 설계된다. 방사 디스크의 상측부 상의 열 차폐부는 열적 열화를 최소화 또는 제거하기 위하여 디스크 가열 온도를 낮출 것이다.
- [0046] 미국 특허 제8,277,711 B2호의 실시예 있어서, 온도, 회전 속도 및 용융물 공급 속도의 조합이 작동 윈도우에서 정확하지 않은 경우, 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동은 불안정해질 것이다. 도 4의 고속 비디오 이미지는 큰 직경의 실이 나와서 마이크로섬유, 굵은 섬유의 형성으로 이어질 것이라는 것을 도시한다. 중합체 점도가 너무 높거나 또는 방사 디스크 또는 방사 보울의 내부 표면의 온도가 너무 낮은 경우, 박막 유동은 도 5의 고속 비디오 이미지에서 도시된 바와 같이 방사 디스크의 내부 표면 상에서 흐르지 않을 것이고 잘 퍼지지 않을 것이다. 이는 균일한 막 피브릴화가 없는 것을 보여준다. 도 6은 방사 디스크의 내부 표면 상의 박막 유동의 충격과 불안정성을 도시한다. 도 7a의 도면 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 박막의 불안정한 파면으로부터의 가능성 있는 끊어짐 및 분리를 도시한다. 결과적으로, 큰 직경의 실이 나와서 마이크로섬유, 굵은 섬유의 형성으로 이어질 것이고; 큰 실의 파단 시에, 마이크로 입자, 분말, "태드포울" 및 "스페터"와 같은 결함이 생성될 것이다.
- [0047] 본 발명에서, 열 차폐부의 에지는 회전 디스크의 에지 상의 세레이션에 접촉하여 봉입된 세레이션을 형성하도록 배치된다. 회전 디스크의 에지 상의 봉입된 세레이션은 방사 디스크의 에지에서 두께의 변동 및 박막 유동의 불안정성을 억제한다.
- [0048] 도 8은 에지 상에 세레이션을 갖는 방사 디스크의 에지 구조를 도시한다. 방사 보울은 동일한 또는 유사한 구조를 가질 수 있다. 방사 유체(중합체 용액 또는 용융물)는 튜브, 트랜스퍼 라인(transfer line), 트랜스퍼

링, 등과 같은 정지된 장치를 통하여, 방사 디스크의 중심 영역 상의 저장소로 전달될 수 있다. 저장소 내의 방사 유체는 벽의 측부 구멍을 통하여 유동하고 저장소의 내면 하측부에서 유동하여 방사 디스크의 내부 표면 상에 유동하는 박막을 형성한다. 박막 유동이 방사 디스크의 에지에 있는 토출점에 도달한 경우, 박막은 막 피브릴화를 통하여 실들 또는 피브릴들로 나뉜다. 방사 디스크의 에지에는 약 0 내지 15도의 경사각( $\alpha$ )이 존재한다. 방사 디스크의 에지 상의 세레이션은 도 8a에서 802로 도시되어 있다. 도 8b에서, 보호 차폐부(800)는 방사 디스크의 내부 표면을 덮고 방사 디스크의 에지(801)에 있는 세레이션에 접촉한다. 세레이션 구조를 한정하는 파라미터는 길이(L), 깊이(D), 및 간격(d)으로, 비 L/D는 약 20:1이고, d/D는 약 1:1이고, 간격(d)은 200  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 의 범위에 대략 있다.

[0049] 도 8c 내지 도 8f는 또한 방사 디스크 또는 보울의 에지에 있는 내부 표면 상의 세레이션의 구조적 선택사항을 도시한다. 도 8c는 디스크의 외부로 갈수록 세레이션 내로의 막에 대해 세레이션의 폭이 점차적으로 더 좁아지는 것을 도시한다. 도 8d는 디스크의 외부로 갈수록 세레이션 내로의 막에 대해 세레이션의 폭이 일정한 것을 도시한다. 도 8e는 세레이션 내의 필름으로서 더 날카로운 단부를 도시하고 디스크의 외부로 갈수록 세레이션 내로의 막에 대해 세레이션의 폭이 점차적으로 더 좁아진다. 도 8f는 세레이션이 방사 디스크의 내부 표면에 매끄럽게 연결되고 세레이션의 깊이가 점차적으로 더 깊어지는 것을 도시한다.

[0050] 도 9a 내지 도 9c는 방사 디스크 또는 보울의 에지에 있는 내부 표면 상의 세레이션의 다른 구조적 선택사항을 도시한다. 단일 세레이션의 단면은 도 9a에서와 같이 둥근 반원이거나, 도 9b에서와 같이 반타원이거나, 또는 도 9c에서와 같이 반포물선이다. 세레이션 구조를 한정하는 파라미터는 길이(L), 깊이(D), 및 간격(d)으로, 비 L/D는 약 20:1이고, d/D는 약 1:1이고, 간격(d)은 200  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 의 범위에 대략 있다.

[0051] 도 10은 다중 노즐 디스크 또는 보울로서, 측부 구멍(방사 오리피스)을 갖는 방사 디스크 또는 보울의 에지의 다른 구조를 도시한다. 회전 부재의 측부 상의 방사 오리피스의 유용성은 섬유 방사 기술에서 공지되어 있다. 섬유 방사 기술 및 미국 특허 제8,231,378 B2호에서 방사 오리피스를 통과한 벌크(bulk) 중합체로부터 비롯되었다. 나노섬유 방사 기술은 본 발명에서 방사 오리피스를 통과하기 전의 회전 디스크 또는 보울 내부 표면 상의 전단된(sheared) 박막 유동으로부터 비롯되었다. 도 10a에서, 방사 오리피스(1003)는 방사 디스크 또는 보울(1001)의 에지에서 채널을 형성한다. 방사 오리피스의 내부 입구는 방사 디스크 또는 보울의 내부 표면(1002)과 접촉하고 연결된다. 도 10b에서, 방사 오리피스 구조를 한정하는 파라미터는 길이(L), 입구 직경(D), 및 간격(d)으로, 비 L/D는 약 20:1이고, d/D는 약 1.5:1이고, 간격(d)은 200  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 의 범위에 대략 있다. 방사 디스크의 에지에는 약 0 내지 15도의 경사각이 존재하는데, 이는 또한 방사 오리피스의 단면의 직경의 점진적인 감소를 한정한다.

[0052] 무노즐 방사 디스크 또는 보울과 비교하여, 다수의 노즐을 갖는 방사 디스크 또는 보울은, 각각 고속 비디오 이미지인 도 11a 및 도 11b에 도시된 바와 같이, 동일한 작동 조건 하에서 더 적은 처리량 및 비교적 더 큰 평균 섬유 직경을 가질 것이다.

[0053] 봉입된 세레이션을 갖는 방사 디스크 또는 방사 보울은 더 균일한 피브릴화, 더 낮은 가열 설정점과 함께 더 나은 가열, 및 결함의 감소 또는 제거를 야기한다. 도 12는 본 발명에서 봉입된 세레이션을 갖는 방사 디스크로부터의 고속 비디오 이미지의 평면도를 도시한다. 미국 특허 제8,277,711 B2호의 개방 단부 방사 디스크로부터의 도 3과 비교하여, 봉입된 세레이션을 갖는 방사 디스크는 동일한 작동 조건 하에서 비교적 더 작은 평균 섬유 직경을 생성할 것이다. 방사 디스크의 에지에서의 막 불안정성을 억제함으로써, 봉입된 세레이션을 갖는 방사 디스크는 마이크로 입자, 분말, 태드포울, 스파터 및 웨브 내의 적은 수의 섬유 다발과 같은 결함을 제거할 것이다.

[0054] 도 13의 고속 비디오 이미지는 본 발명에서의 정지 차폐부 및 봉입된 세레이션을 갖는 방사 디스크로부터의 섬유 방사 측면도이다. 섬유는 매우 잘 지연된 휘핑 불안정성을 갖고서 원형으로 하향 방사되고 있다. 방사 디스크 아래 그리고 웨브 레이다운 수집기의 표면 위에는 "토네이도 유사" 섬유 스트림이 없다.

[0055] 회전 디스크의 내부 표면 상의 중합체 박막 유동 및 막 두께( $h$ )를 고려하면, 중합체 유동은 하기와 같은 지수 법칙 유체 근사를 이용하여 표현될 수 있다:

[0056] 
$$\tau = K|\dot{\gamma}|^{n-1}\dot{\gamma}$$

[0057] 여기서,  $\tau$ 는 접선 전단 응력이고,  $\dot{\gamma}$ 는 전단율이고, K는 주도 계수(coefficient of consistency)이고, n은 유동 지수이고, 이어서, 막 두께는 하기와 같고 (참고 문헌: O.K. Matar, G.M. Sisoev, and C.J. Lawrence, "The

Flow of Thin Film Over Spinning Disk", Canadian Journal of Chemical Engineering, 84, Dec. 2006):

$$h = \left[ \frac{2n+1}{2\pi n} \right]^{\frac{n}{2n+1}} Q^{\frac{n}{2n+1}} r^{\frac{n+1}{2n+1}} \left( \frac{\rho \Omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{2n+1}}$$

두께 방향으로의 막 속도는 하기와 같다:

$$V_z(r) = \left[ \frac{n}{n+1} \right] \left( \frac{\rho \Omega^2 r}{K} \right)^{1/n} \left[ h^{\frac{n+1}{n}} - (h-z)^{\frac{n+1}{n}} \right]$$

이어서, 회전 디스크의 내부 표면 상의 중합체 박막에 적용되는 전단율( $\dot{\gamma}$ )은 하기와 같이 표현될 수 있다:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V_z(r)}{\partial z} = \left( \frac{\rho \Omega^2 r h}{\eta_0} \lambda^{1-n} \right)^{1/n}$$

여기서,  $\Omega$ 는 회전 속도이고,  $Q$ 는 용융물 공급 속도이고,  $\eta_0$ 은 중합체 용융물의 점도이고,  $r$ 은 디스크 반경이고,  $\rho$ 는 용융물 밀도이고,  $\lambda$ 는 파라미터들의 집합(collection)이다.

도 14는 회전 속도( $\Omega$ ) = 10,000 rpm에서 방사 디스크 크기의 함수로서 박막에 적용된 전단율을 도시한다. 최대 12 인치(약 300 mm)의 디스크 직경에 대해 박막 두께가 10  $\mu$ m 내지 100  $\mu$ m의 범위인 경우, 박막에 적용된 전단율은 10<sup>4</sup> 내지 10<sup>6</sup> 초<sup>-1</sup>의 범위에 있다. 이는 중합체 용융물의 벌크로부터의 다른 원심 섬유 방사 공정과 비교하여 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정의 두드러진 특징을 이룬다. 공정의 처리량(또는 생산성)을 추정하기 위하여, 도 15는 300 mm 디스크의 경우 각각 박막 두께에 대한 회전 속도의 함수로서 방사 디스크에 공급하는 유량의 관계를 도시한다. 10,000 rpm의 회전 속도에서, 유량은, 박막 두께 약 50  $\mu$ m 내지 60  $\mu$ m에서, 약 200 g/min이다. 150 mm 디스크의 경우, 나노섬유 웹은 디스크 당 60 g/min의 용융물 공급 속도 및 10,000 rpm 하에서 폴리프로필렌으로부터 제조되었다.

원심 방사 공정으로부터의 나노섬유의 웹 레이다운은 다른 어려운 문제이다. 도 16a는 어떠한 정전하 및 공기 유동 관리도 없는 레이다운 시의 "토네이도" 유사 현상을 도시한다. 도 16b는 본 발명에서 방사 디스크 아래에 정지 차폐부를 사용한 경우 "토네이도" 유사 현상이 없는 레이다운 경우를 도시한다.

본 발명에 따르면, 방사 용융물은 적어도 하나의 중합체를 포함한다. 임의의 용융물 방사가능 섬유 형성 중합체가 사용될 수 있다. 적합한 중합체에는 폴리올레핀, 예컨대, 폴리에틸렌 중합체 및 공중합체, 폴리프로필렌 중합체 및 공중합체; 폴리에스테르 및 코-폴리에스테르, 예컨대, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 바이오폴리에스테르, 서모트로픽 액정 중합체 및 PET 코폴리에스테르; 폴리아미드 (나일론); 폴리아라미드; 폴리카르보네이트; 아크릴 및 메트-아크릴, 예컨대, 폴리(메트)아크릴레이트; 폴리스티렌계 중합체 및 공중합체; 셀룰로스 에스테르; 열가소성 셀룰로스; 셀룰로스계 물질; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지; 아세탈; 염소화 폴리에테르; 플루오로중합체, 예컨대, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌(CTFE), 플루오르화-에틸렌-프로필렌(FEP); 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF); 비닐계 물질; 생분해성 중합체, 바이오 기반 중합체, 2-복합(bi-composite) 공업용 중합체 및 블렌드; 매립된 나노복합체; 천연 중합체; 및 이들의 조합을 포함하는 열가소성 재료가 포함된다. 본 발명은 중합체 나노섬유를 제조하기 위한 방사 장치에 관한 것으로서, 방사 장치는 (a) 방사 디스크 또는 방사 보울을 포함하고, 예지를 갖고, 선택적으로, 유도 가열에 의해 가열될 수 있는 고속 회전 부재; (b) 회전 부재의 예지에 부착되어 봉입된 세레이션을 형성하고, 방사 디스크의 상측부 또는 방사 보울의 하측부 상에 위치되는 보호 차폐부; (c) 회전 부재의 하측부 상의 정지 차폐부; 및 (d) 선택적인 연신 구역을 포함한다.

본 발명은 또한 이러한 방사 장치로부터 생성되는 중합체 나노섬유에 관한 것으로서, 중합체 나노섬유는 수평균 직경이 약 500 nm 미만인 나노섬유를 개수를 기준으로 약 99% 이상 포함한다.

본 발명은 또한 이러한 중합체 나노섬유로부터 생성되는 나노섬유 웹에 관한 것으로서, 나노섬유 웹은 (a) 나노섬유 웹을 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 나노섬유 웹의 약 5% Mw 미만의 감소; (b) TGA에 의해 측정될 때 나노섬유 웹을 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 본질적으로 동일한 열 중량 손실; (c) 나노섬유 웹을 제조하기 위해 사용되는 중합체와 비교하여 나노섬유 웹의 더 높은 결정도; 및 (d) 약 2.5 N/cm 이상의 평균 웹 강도를 갖는다.

[0069] **시험 방법**

[0070] **고속 비디오 이미지:** 막형성 및 섬유 방사를 시각화하기 위하여, 고속 비디오 이미지가 수용액 중에서 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)의 방사를 관찰하기 위해 사용되어 왔다. 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구매된 300,000 Mw PEO의 0% 내지 12% 범위의 중량 백분율 용액을 탈이온수 중에 제조하였다. 하버드(Harvard) 장치 PHD2000 주입 시린지 펌프를 사용하여 용액의 유량을 1,000 내지 30,000 RPM의 회전 기하형상 방사(rotating geometry spinning)로 제어하였다. 0.01 내지 50.00 mL/min 범위의 유량을 시험하였다. 캐논(Canon) 100 mm 매크로 렌즈를 구비한 두 대의 포톤 패스트캠(Photon FASTCAM) SA5 모델 1300K-M3 고속 비디오 카메라를 사용하여, 한 대의 카메라가 방사 기하형상에 평행하게 위치되고 한 대의 카메라는 방사 기하형상에 직각으로 위치한 이러한 경우에 포함된 이미지들을 캡처하였다. 카메라 및 렌즈 설정은 7,000 fps, 0.37 내지 4.64  $\mu$ s 범위의 셔터 속도, 및 f2.8 내지 f32의 조리개로 선명도를 최대화하도록 선택하였다.

[0071] **열 분석:** 열적 열화 및 결정도를 연구하기 위하여, 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)의 Q2000 시리즈 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) 및 Q500 시리즈 열 중량 분석기(thermo gravimetric analyzer, TGA)를 사용하여 열 분석을 수행하였다. DSC 샘플은 질소 하에서 10°C/min으로 실온 내지 250°C의 표준 가열, 냉각, 재가열 사이클을 거쳤다. TGA 샘플은 질소 하에서 10°C/min으로 실온 내지 900°C의 표준 경사 가열을 거쳤다. 티에이 인스트루먼트 유니버설 어널리시스(Universal Analysis) 2000을 이용하여 열적 데이터를 분석하였다. 207 J/g과 동등한 100% 결정성 폴리프로필렌에 대한 용융 엔탈피(enthalpy of fusion)의 허용된 값을 이용하여 샘플의 백분율 결정도를 결정하였다. (참고 문헌: A van der Wal, J.J Mulder, R.J Gaymans. Fracture of polypropylene: The effect of crystallinity. Polymer, Volume 39, Issue 22, October 1998, Pages 5477-5481)

[0072] **분자량의 측정:** 고온의 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC)를 사용하여 폴리에틸렌 수지에 대한 분자량을 측정하였다. 이 방법은 150°C에서 트라이클로로벤젠(TCB) 중에서 다중 각 광 산란 및 점도 검출기의 사용을 포함한다. 사용된 장비는 용매 전달 및 자동주입기를 갖는 폴리머 레보라토리즈(Polymer Laboratories) PL220 액체 크로마토그래프 장비, 및 와이어트 테크놀로지즈 도운 헬레오스(Wyatt Technologies Dawn HELEOS) 다중 각 광 산란 검출기(multi-angle light scattering detector, MALS)를 포함한다. 폴리머 레보라토리즈 SEC는 내부 시차 점도계(internal differential viscometer) 및 시차 굴절계(differential refractometer)를 포함한다. 4개의 폴리머 레보라토리즈 혼합된 B SEC 컬럼들을 분리를 위하여 사용하였다. 샘플 주입 부피는 0.5 mL/min의 유량으로 200 마이크로리터였다. 샘플 격실, 컬럼, 내부 검출기, 트랜스퍼 라인, 및 와이어트 MALS를 중합체에 따라 150 내지 160°C의 제어된 온도로 유지하였다. 용액이 폴리머 레보라토리즈 SEC 내의 컬럼을 통과한 후에, 유동은 장비로부터 그리고 가열된 트랜스퍼 라인을 통하여 와이어트 MALS로 지향되었고, 그 후에 폴리머 레보라토리즈 SEC로 다시 복귀하였다. 계측장비로부터 수신된 데이터는 와이어트 테크놀로지즈 아스트라(Astra) 소프트웨어를 이용하여 분석하였다. 농도는 TCB 중 폴리에틸렌에 대해 0.092의 dn/dc를 이용하여 계산하였다. 분자량은 용리 시간(elution time)보다는 오히려 광 산란 세기로부터 계산하였고, 표준물에 대한 것은 아니다. 장비 성능 및 정밀도를 보장하기 위하여, 입수가 가능한 NIST 폴리에틸렌 표준물을 주기적으로 분석한다.

[0073] **웹 강도의 측정:** 나노섬유 웹 샘플의 인장 강도 및 신장률을 인스트론(INSTRON) 인장 시험기 모델 1122를 이용하여, 변형된 샘플 치수 및 변형률로 ASTM D5035-11, "직물 패브릭의 파단력 및 연신율에 대한 표준 시험 방법(스트립 방법(Strip Method))"에 따라서 측정하였다. 각 샘플의 게이지 길이는 2 인치이고 폭은 0.5 인치이다. 크로스헤드(crosshead) 속도는 1 inch/min(50% min<sup>-1</sup>의 일정 변형률)이다. "횡방향"(TD)뿐만 아니라 "기계 방향"(MD)으로도 샘플을 시험한다. 최소 3개의 시편을 시험하여 인장 강도 또는 신장률에 대한 평균 값을 얻는다.

[0074] **SEM:** 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지를 나노섬유 특성화에 주로 사용하였는데, 이는 고배율에서 최상의 이미지 선명도를 산출하고 나노섬유 직경을 측정하기 위한 산업상 표준이 되어왔기 때문이다. 상이한 나노섬유 공정으로부터 생성된 나노섬유 웹들의  $\times 5,000$  또는  $\times 10,000$ 의 고배율 SEM 이미지에서 나노섬유 형태의 차이는 섬유 직경 이외에는 구별되기 어렵다. 상세하게 상이한 레벨들로 섬유 형태를 드러내기 위하여, SEM 이미지를  $\times 25$ ,  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1,000$ ,  $\times 2,500$ ,  $\times 5,000$  및  $\times 10,000$ 로 촬영하였다.

[0075] **실시예**

[0076] 원칙적으로, 연속 섬유들로 이루어진 나노섬유 웹 매체를 미국 특허 제8,277,711호의 원심 용융물 방사 공정을 이용하여 제조하였다. 본 발명의 실시예는, 방사 디스크 또는 방사 보울의 에지에 있는 봉입된 세레이션 및 최적화된 세레이션 구조, 연신 구역 및 그의 온도, 방사 디스크 또는 방사 보울 아래의 정지 차폐부와 같은 개선된 요소들을 포함함으로써 제조하였다. 비교예는 미국 특허 제8,277,711 B2호의 원심 용융물 방사 공정의 개방 단부 방사 디스크를 이용하여 제조하였다. 미국 특허 제8,231,378 B2호의 강제 방사 공정(force spinning process)에 의해 제조된 다른 비교예는 피브리오 컴퍼니로부터 얻었다.

[0077] **실시예 1**

[0078] 도 1에 도시된 장치를 이용하여 정지 차폐부 및 봉입된 세레이션을 갖는 방사 디스크에 의해 폴리프로필렌 (PP) 단일중합체, 라이온덴바젤(LyondellBasell)로부터의 메토센(Metocene) MF650Y로 연속 섬유를 제조하였다. 이는 Mw = 75,381 g/mol, 용융물 유량 = 1800 g/10 min (230°C/2.16 kg), 및 200°C에서의 9.07 Pa·S의 영(0) 전단 점도를 갖는다. 기어 펌프를 갖는 프리즘(PRISM) 25 압출기를 사용하여 중합체 용융물을 용융물 트랜스퍼 라인을 통하여 회전 방사 보울로 전달하였다. 용융물 트랜스퍼 라인으로부터의 방사 용융물의 온도는 240°C로 설정하였다. 방사 디스크 에지의 온도는 약 200°C였다. 연신 구역 가열 공기는 200°C로 설정하였다. 디스크와 정지 차폐부 사이의 갭을 통과한 연신 구역 공기는 50 SCFH의 공기 유량으로 200°C로 설정하였다. 하향 형상화 공기는 150°C로 설정하였다. 형상화 공기 유동은 50 SCFH로 설정하였다. 방사 디스크의 회전 속도는 일정한 12,000 rpm으로 설정하였다.

[0079] 섬유 크기는 도 17a 및 도 17b에 도시된 바와 같이 주사 전자 현미경(SEM)을 이용한 이미지로부터 측정하였다. 실시예 1은 최소 172 nm 내지 최대 997 nm 범위에 있는 전체 154개의 개별 나노섬유들로부터 523 nm 및 504 nm의 측정된 전체 섬유에 대한 평균 및 중위 섬유 직경을 갖는다.

[0080] **비교예 1**

[0081] 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정을 이용하여 개방 단부 방사 디스크에 의해 실시예 1에서 사용된 동일한 폴리프로필렌 (PP) 단일중합체로 연속 섬유를 제조하였다. 기어 펌프를 갖는 프리즘 압출기를 사용하여 중합체 용융물을 용융물 트랜스퍼 라인을 통하여 회전 방사 디스크로 전달하였다. 용융물 트랜스퍼 라인으로부터의 방사 용융물의 온도는 200°C로 설정하였고 용융물 공급 속도는 18.14 gram/min이었다. 방사 디스크 에지의 온도는 약 240°C였다. 연신 구역 가열 공기는 250°C로 설정하였다. 하향 형상화 공기는 150°C로 설정하였다. 형상화 공기 유동은 15.0 SCFM으로 설정하였다. 방사 디스크의 회전 속도는 일정한 10,000 rpm으로 설정하였다.

[0082] 섬유 크기는 도 18a 및 도 18b에 도시된 바와 같이 주사 전자 현미경(SEM)을 이용한 이미지로부터 측정하였다. 비교예 1은 최소 126 nm 내지 최대 8460 nm 범위에 있는 전체 583개의 개별 나노섬유들로부터 685 nm 및 433 nm의 측정된 전체 섬유에 대한 평균 및 중위 섬유 직경을 갖는다. 약 83.88% 나노섬유, 14.92% 마이크로섬유 및 1.2% 굵은 섬유가 존재한다. 직경이 약 10 μm인 몇몇 "스패터" 유형의 결함 및 직경이 약 1 μm 내지 5 μm인 마이크로미터-입자가 존재한다.

[0083] **비교예 2**

[0084] 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정을 이용하여 개방 단부 방사 디스크에 의해 실시예 1에서 사용된 동일한 폴리프로필렌 (PP) 단일중합체로 연속 섬유를 제조하였다. 용융물 트랜스퍼 라인으로부터 회전 방사 디스크까지의 방사 용융물의 온도는 200°C로 설정하였다. 방사 보울 에지의 온도는 약 240°C였다. 연신 구역 가열 공기는 250°C로 설정하였다. 하향 형상화 공기는 150°C로 설정하였다. 형상화 공기 유동은 50.0 SCFH로 설정하였다. 방사 디스크의 회전 속도는 일정한 10,000 rpm으로 설정하였다.

[0085] 섬유 크기를 도 19a 및 도 19b에 도시된 바와 같이 주사 전자 현미경(SEM)을 이용한 이미지로부터 측정하였다. 길이가 약 14,000 μm이고 직경이 약 60 μm인 대략적인 헤드를 갖는 몇몇 "태드포울" 유형 결함이 존재한다.

[0086] **비교예 3**

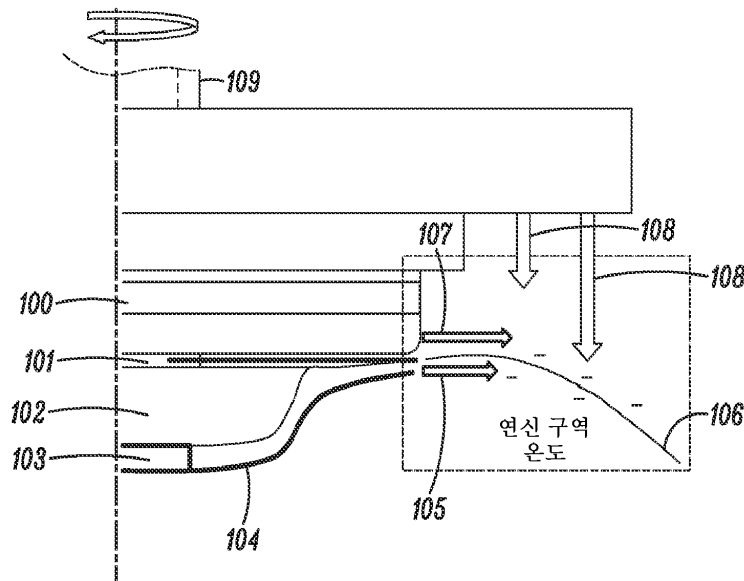
[0087] 비교예 3은 SEM 이미지 및 섬유 직경 분포와 함께 미국 특허 제8,231,378 B2호의 강제 방사 공정에 의해 제조된 피브리오 컴퍼니로부터 얻었다. 비교예 3A는 스크립 샘플 상의 2.0 gsm의 PP 나노섬유이다. 비교예 3B는 스크립으로부터 떨어진 8.0 gsm의 PP 나노섬유 샘플이다. 수평균 섬유 직경은 약 300 nm 내지 2400 nm의 섬유의 범위에서 612 nm이다. 몇몇 "스패터" 유형 결함 및 말린 두꺼운 섬유가 존재한다. 도 25는 4개의 상이한 위치로부터 측정된 웹 강도를 도시한다. 이는 0.1 N/cm의 최대 웹 강도 및 14%의 최대 웹 신장률을 도시한다.

[0088] 미국 특허 제8,277,711 B2호의 공정에 대한 본 발명에서의 향상을 갖는 개선된 원심 나노섬유 방사 장치를 이용

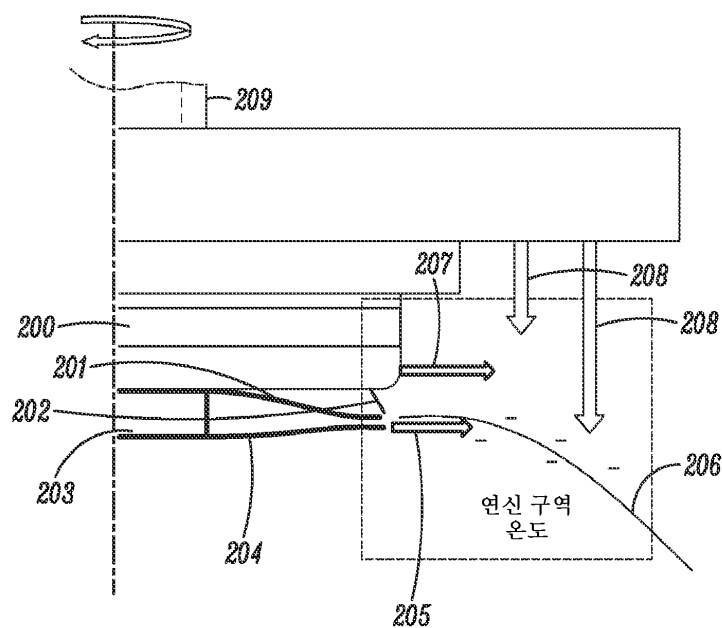
하여 실시예의 무결함 나노섬유 웹을 제조하였다. 도 21은 실시예 1의 나노섬유 웹 및 웹의 제조에 사용되는 중합체 수지 펠릿의 거의 동일한 TGA 측정치를 도시한다. 도 22는 웹의 제조에 사용되는 중합체 수지 펠릿뿐만 아니라 및 실시예 1 및 비교예 1의 나노섬유 웹의 고분자량 측정치를 도시한다. 웹을 제조하는데 사용되는 중합체 수지 펠릿과 비교하여 실시예 1의 나노섬유 웹의 고분자량의 감소는 작다. 도 23은 나노섬유 웹의 결정도가 DSC 측정으로부터 나노섬유를 제조하기 위해 사용되는 중합체 수지보다 더 높은 것을 도시한다. 전체적으로, 측정은 열적 열화가 최소값으로 감소된 것을 보여준다. 도 24는 실시예 1의 나노섬유 웹의 평균 웹 강도 측정치가 비교예 1보다 2.5배 높은 것을 도시한다.

도면

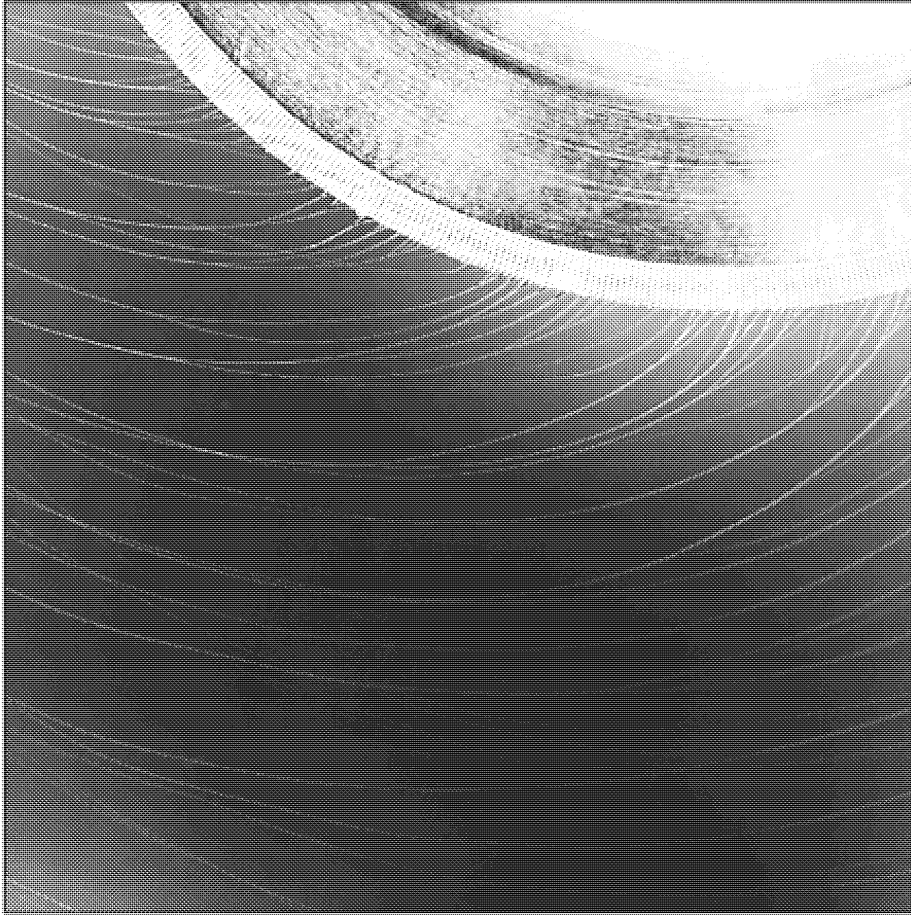
도면1



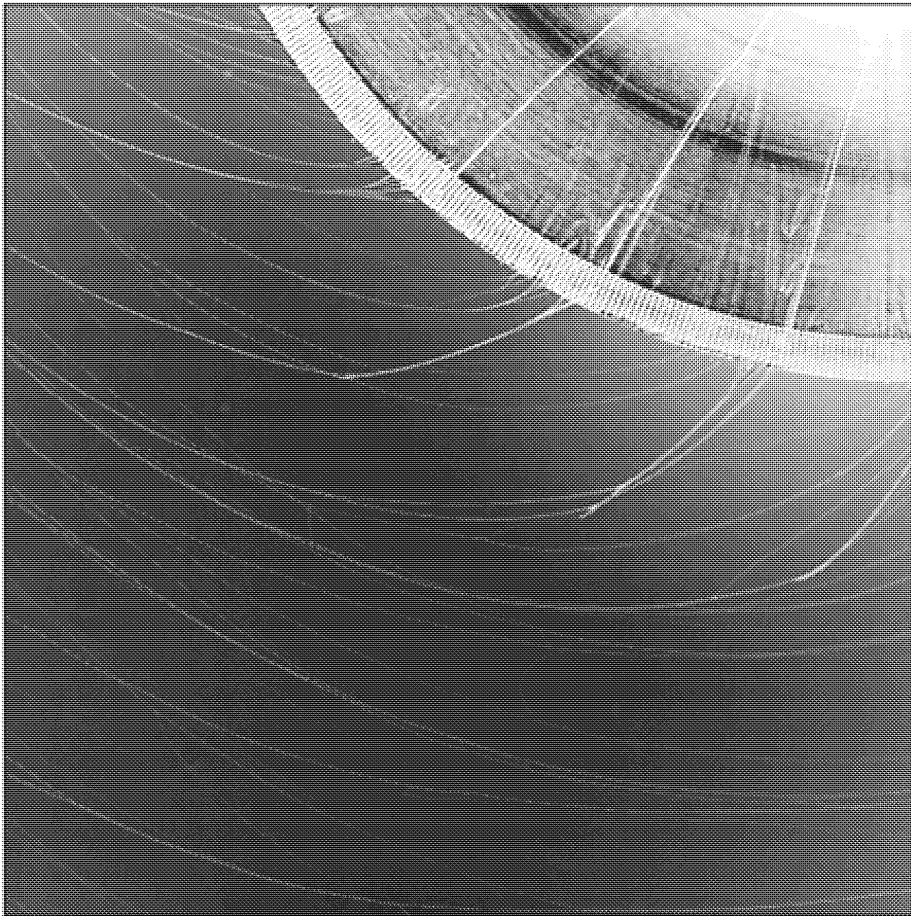
도면2



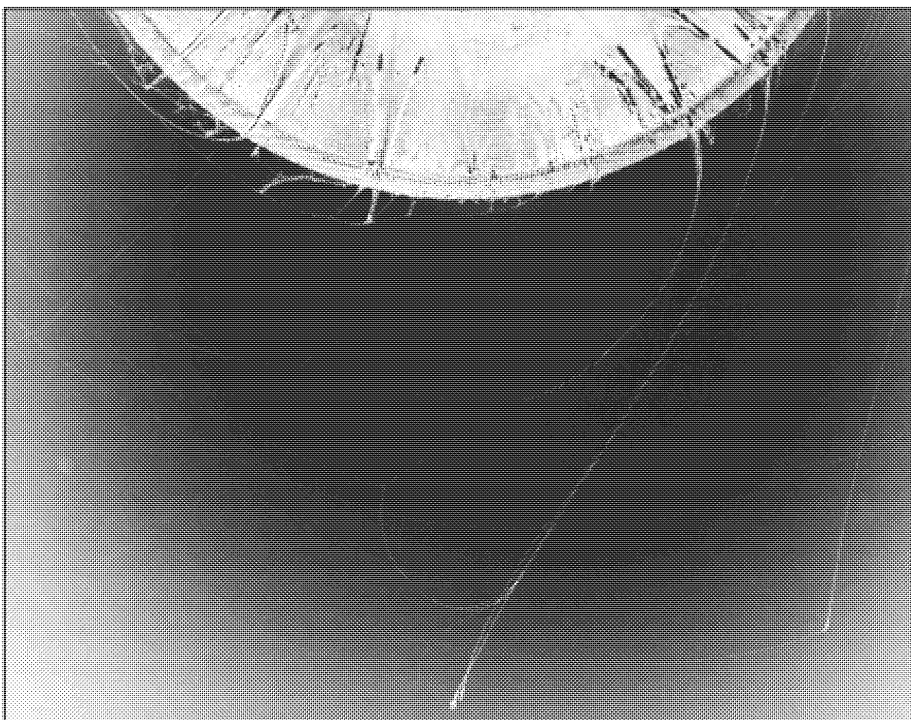
도면3



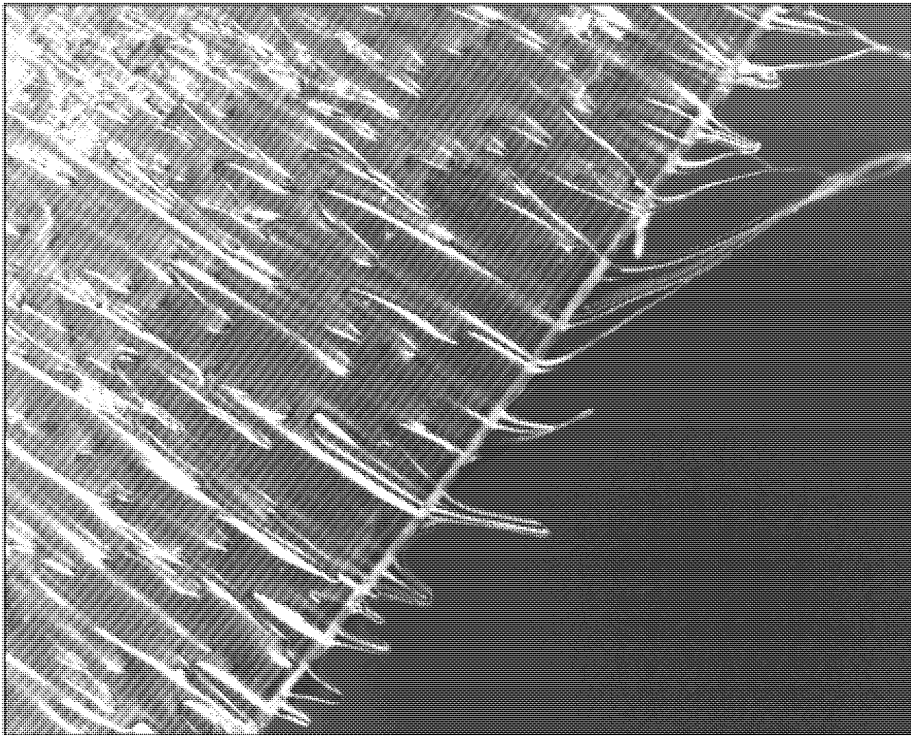
도면4



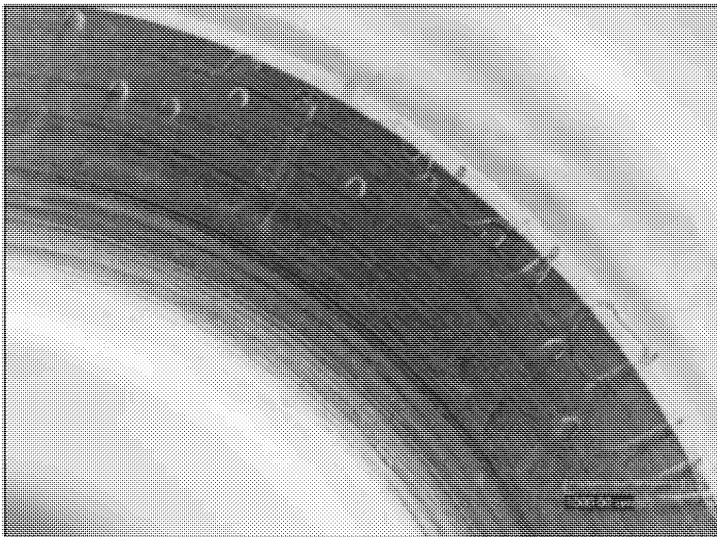
도면5



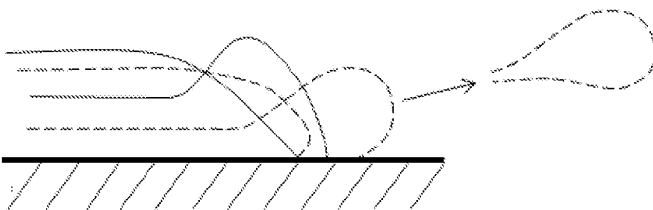
도면6



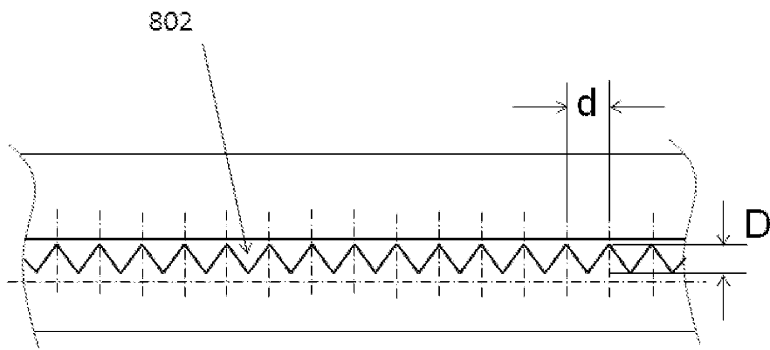
도면7a



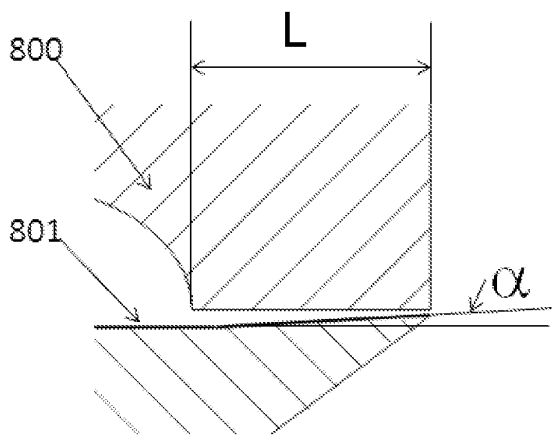
도면7b



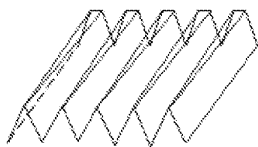
도면8a



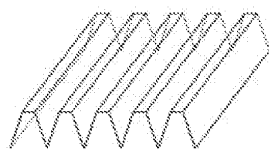
도면8b



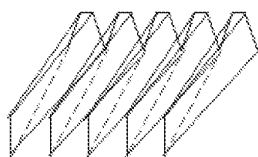
도면8c



도면8d



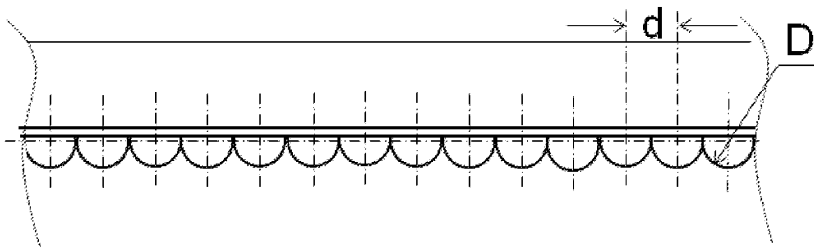
도면8e



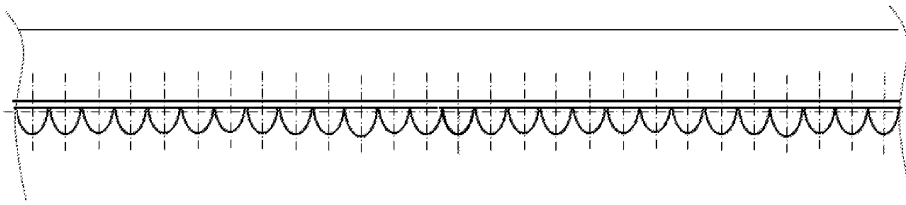
도면8f



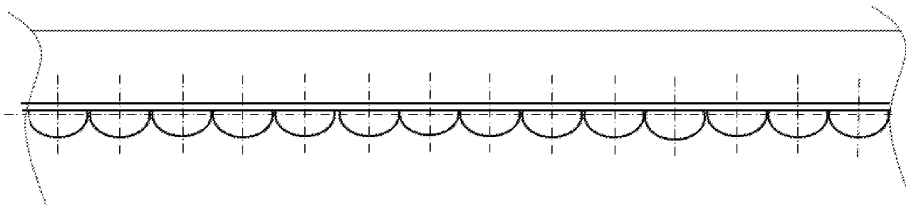
도면9a



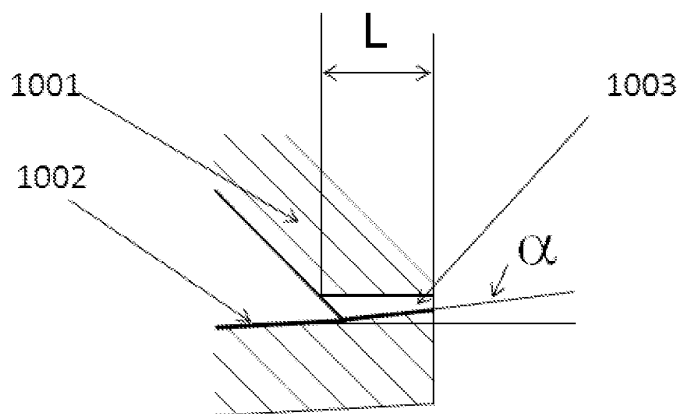
도면9b



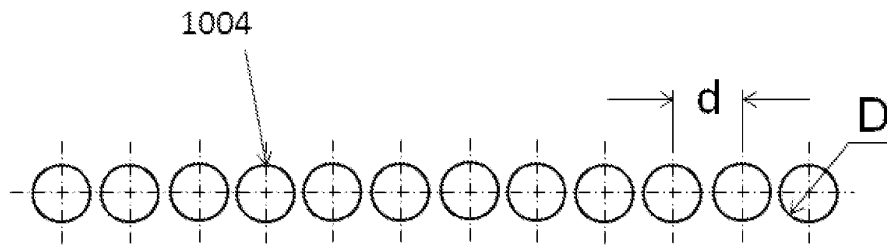
도면9c



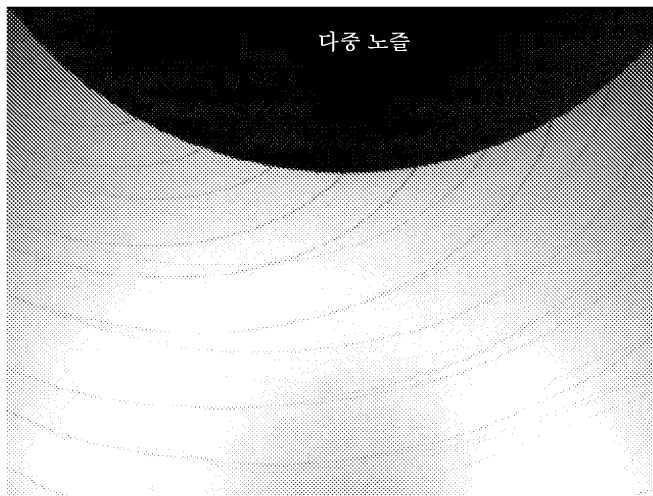
도면10a



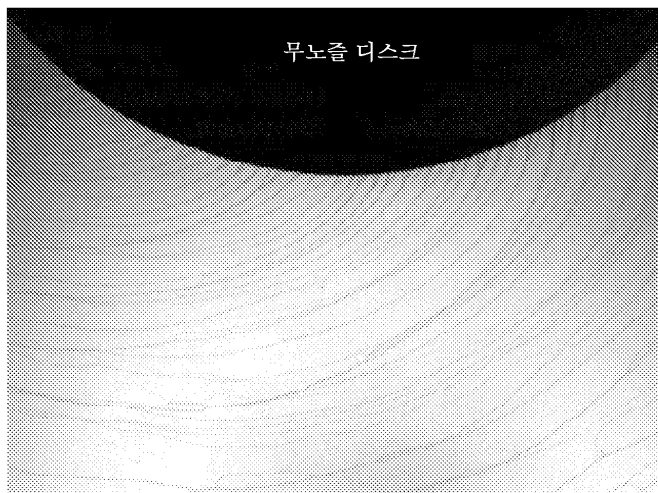
도면10b



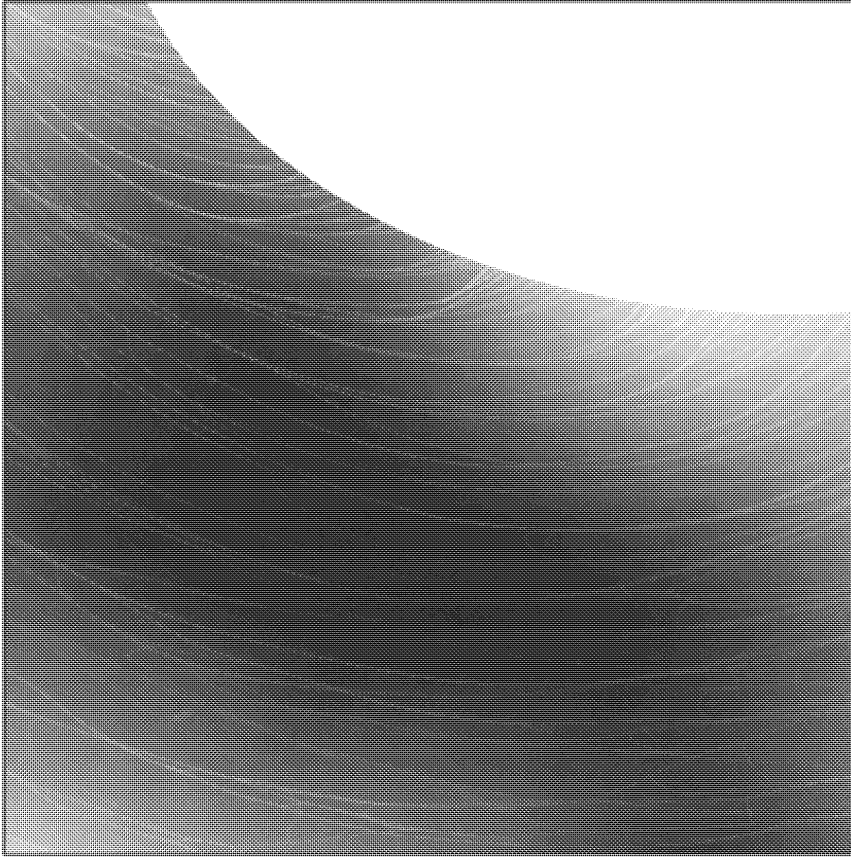
도면11a



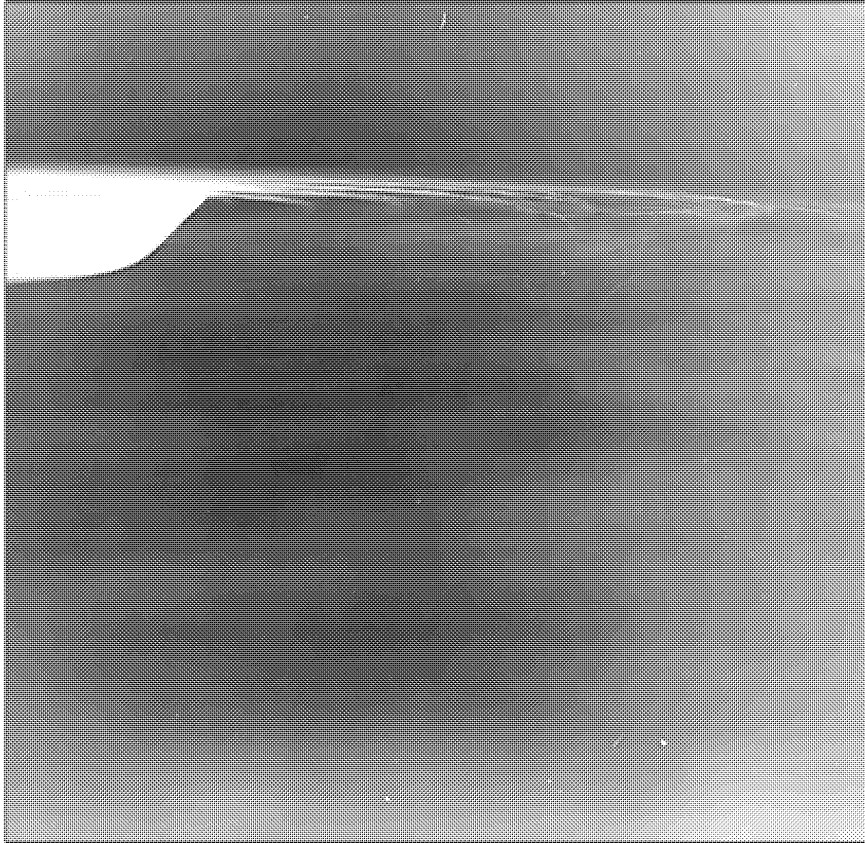
도면11b



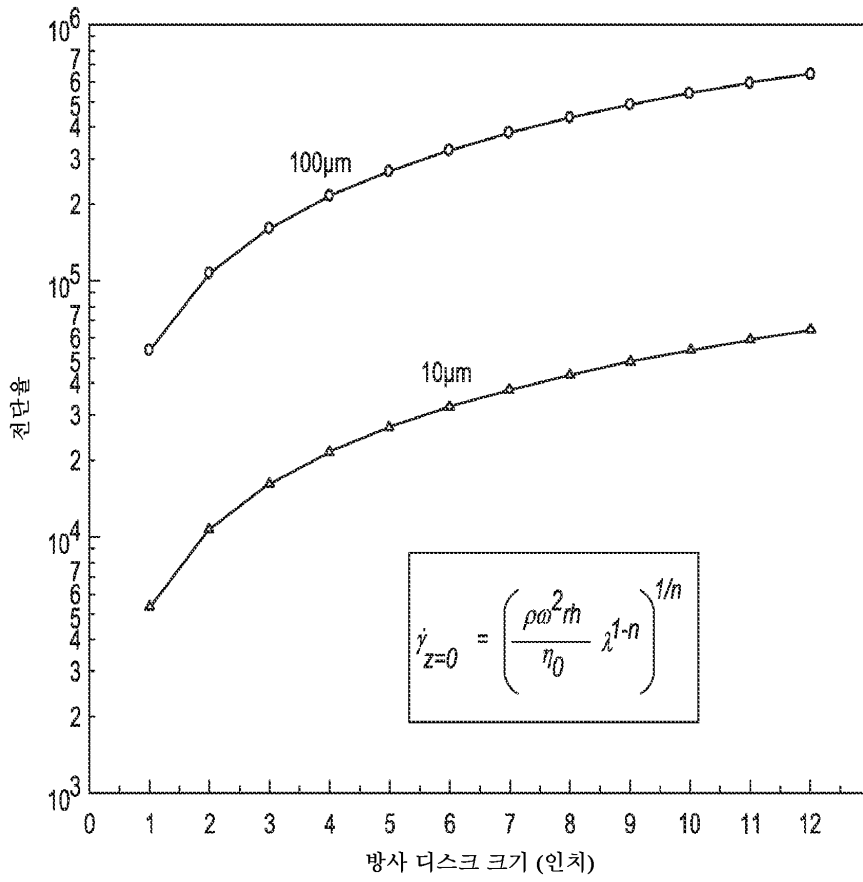
도면12



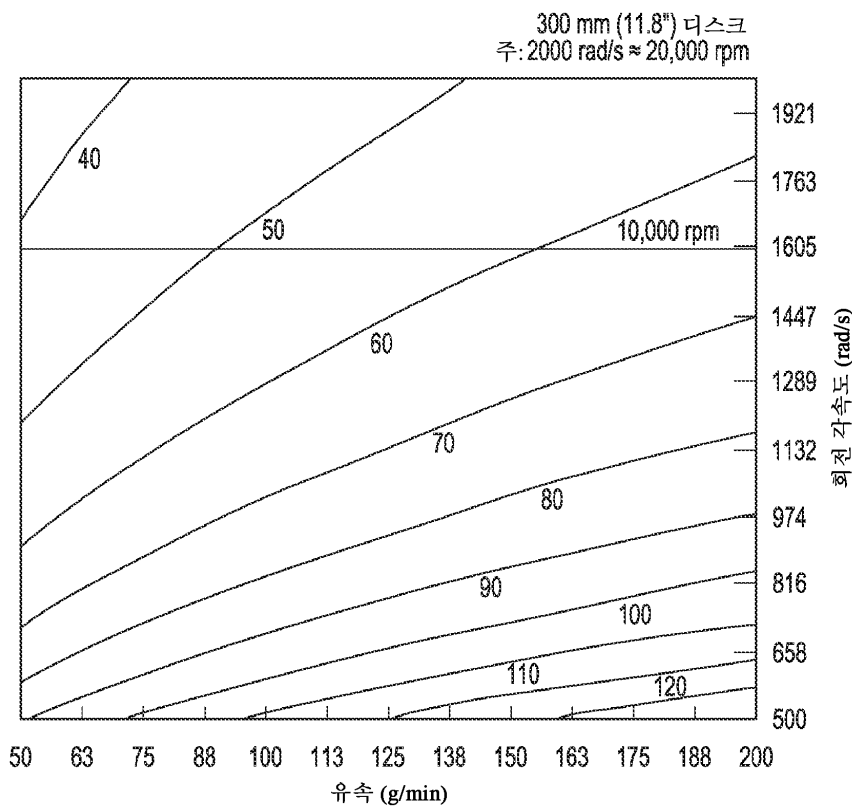
도면13



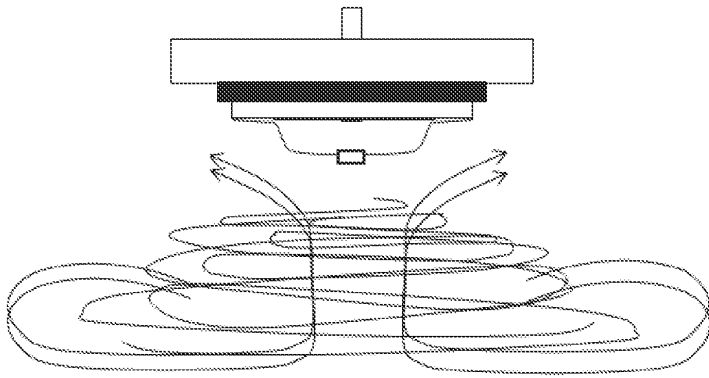
도면14



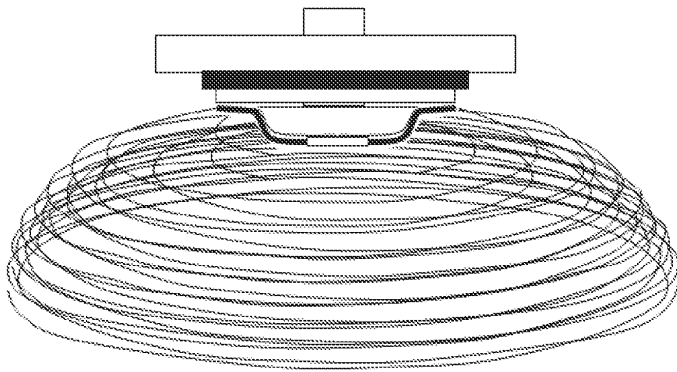
도면15



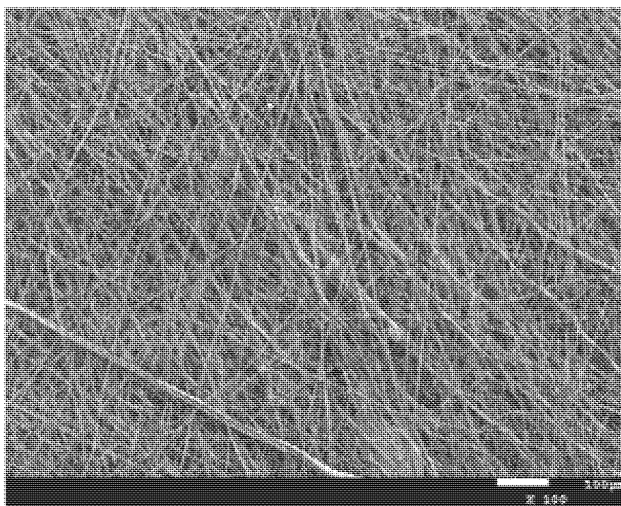
도면16a



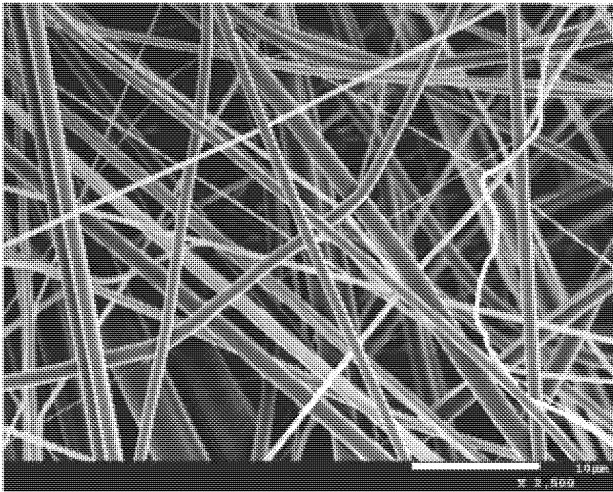
도면16b



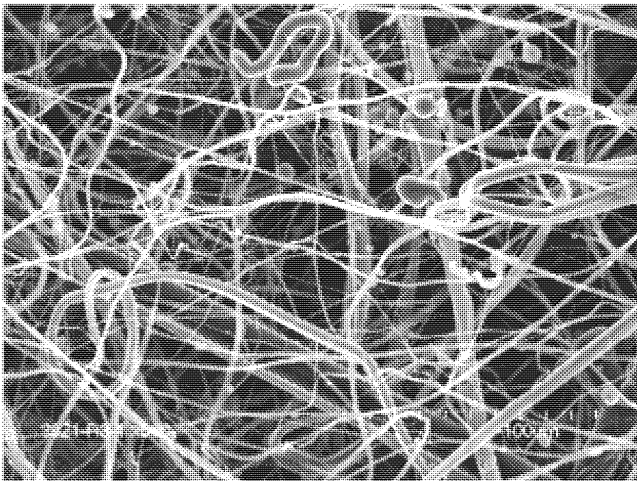
도면17a



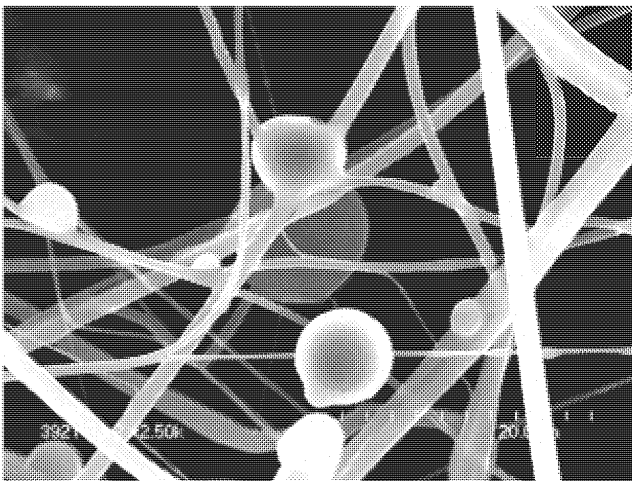
도면17b



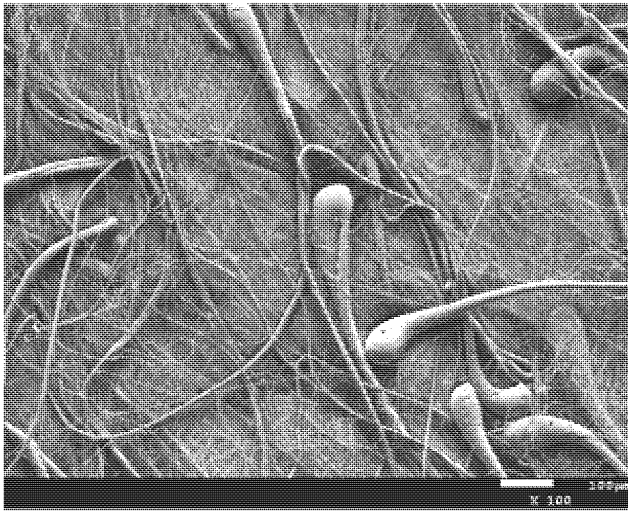
도면18a



도면18b



도면19a



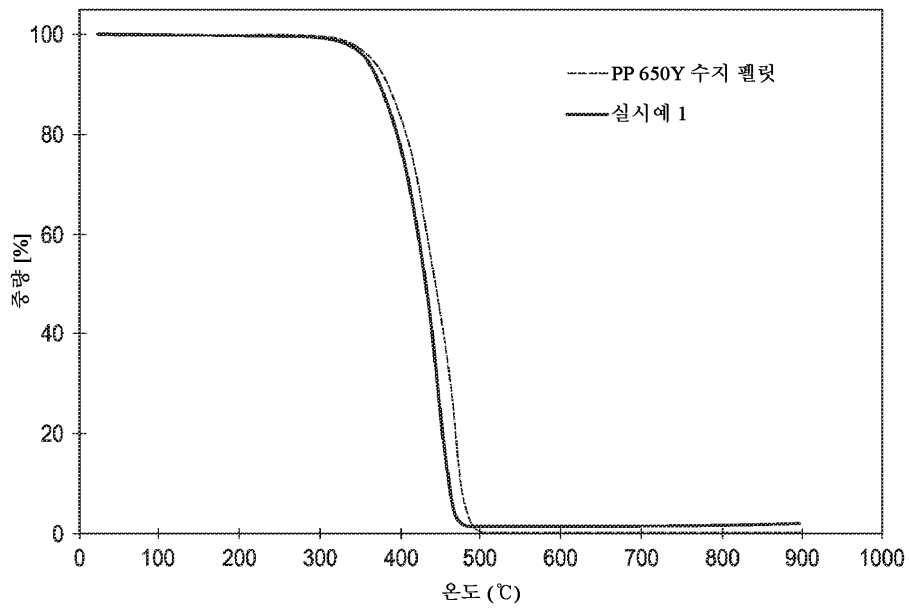
도면19b



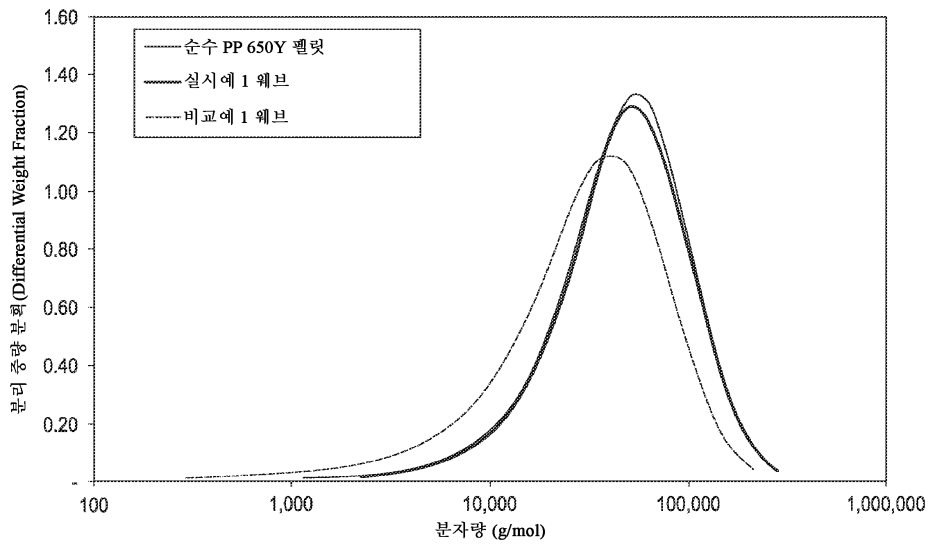
도면20



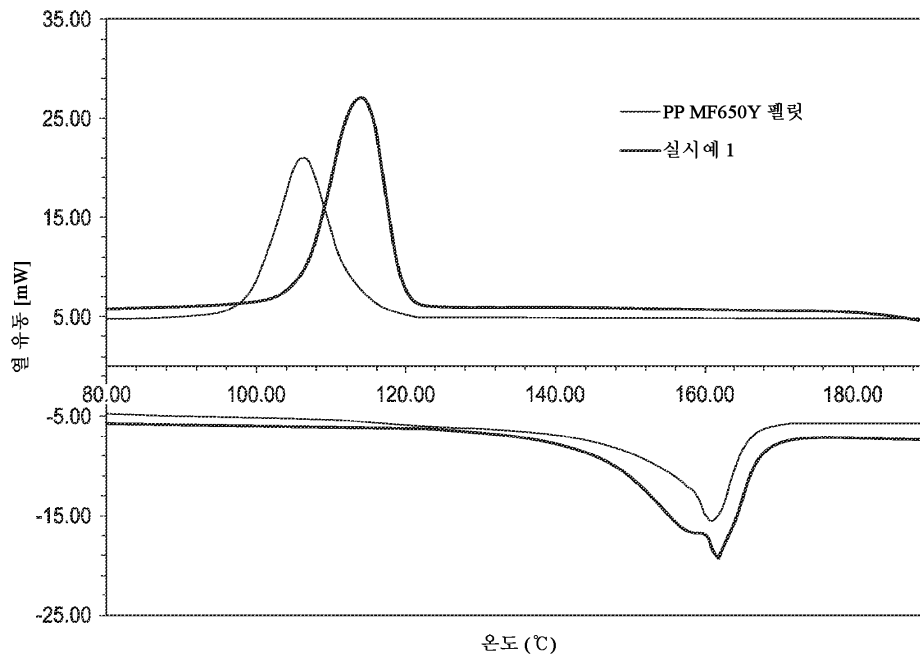
도면21



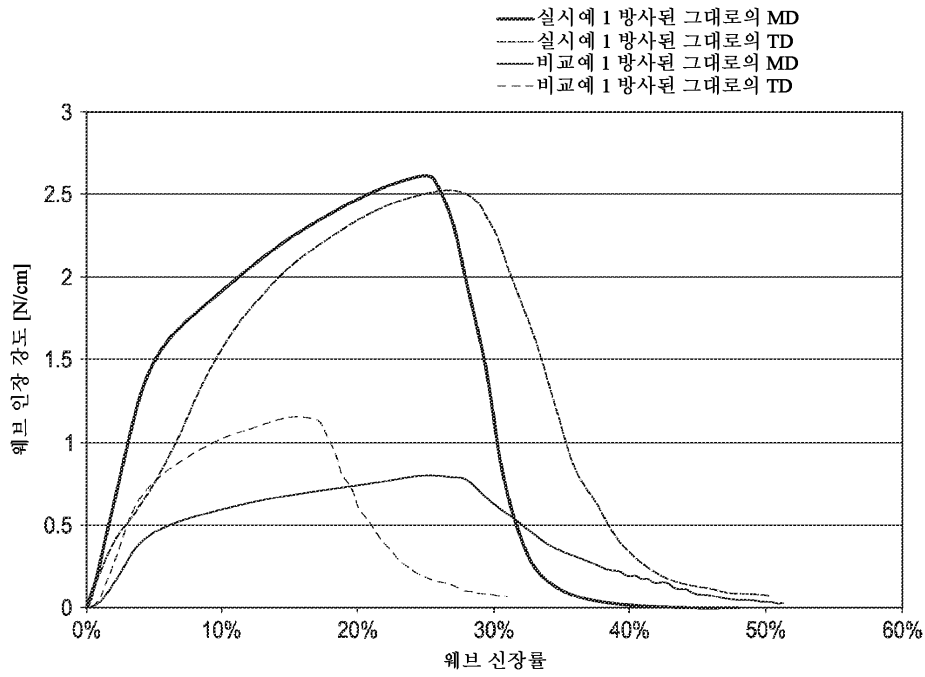
도면22



도면23



도면24



도면25

