



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0156441
(43) 공개일자 2022년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
D04H 1/728 (2012.01)

(52) CPC특허분류
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 67/009 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0054154
(22) 출원일자 2022년05월02일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
21174477.6 2021년05월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
세파르 아게
스위스 9410 하이덴, 힌터비사우스트라체 12

(72) 발명자
모하마드 목불 호사인
스위스 9410 하이덴 오베레 손넨베그르슈트라세 6
크리스토프 엘렌베르거
스위스 9451 크리에체른 카날슈트라세 5
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인세아

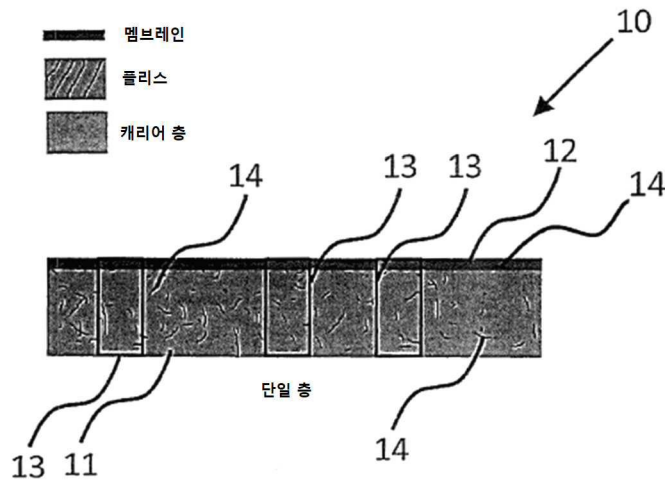
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **친수성 고분자 나노코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 고분자 재료의 필라멘트로 고분자 캐리어 층이 생성되는 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한 친수성 고분자 나노 코팅은 고분자 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인에 유기 전구체 단량체를 사용하는 저압 플라즈마 중합 공정에 의해 도포된다. 추가로, 본 발명은 중합체성 친수성 나노 코팅을 갖는 캐리어 층에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 1/62 (2013.01)

C23C 16/44 (2013.01)

D04H 1/728 (2013.01)

B01D 2323/02 (2013.01)

B01D 2325/36 (2013.01)

(72) 발명자

마테오 카마니

스위스 9320 아르본 알펜브릭슈트라세 10

카림 차카리

스위스 9000 장크트갈렌 바셰르가쎄 19

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 캐리어 층이 중합체 재료의 필라멘트로 제조되며, 친수성 중합체 나노 코팅이 상기 중합체 캐리어 층 상에 유기 전구체 단량체를 사용하는 저압 플라즈마 중합 공정에 의해 도포되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

기공 구조를 갖는 하나 이상의 멤브레인 층이 제공되고, 상기 멤브레인 층은 중첩되는 섬유의 전기방사에 의해 생성되고, 상기 캐리어 층과 상기 멤브레인 층을 연결하여 복합 멤브레인을 형성하는 접합이 제공되며, 상기 친수성 폴리머 나노 코팅은 상기 중합체 캐리어 층 및 하나 이상의 멤브레인 층 상에 상기 유기 전구체 단량체를 사용하는 저압 플라즈마 중합 공정에 의해 도포되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 처리는 무선주파수, 바람직하게는 약 13.56MHz로 작동하는 롤투롤 시스템(roll to roll system)에서 복수의 롤러 및/또는 확장기를 갖는 플라즈마 챔버 내에서 수행되고, 상기 플라즈마 챔버 내에는 제1 전극 세트 및 제2 전극 세트가 마련되고, 그리고

상기 캐리어 층 및/또는 상기 복합 멤브레인은 상기 제1 전극 세트와 상기 제2 전극 세트 사이에 배치되어 기관의 양면이 처리되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

제1 시간 기간 동안 바람직하게는 약 2분 내지 약 5분, 제1 기본 압력, 바람직하게는 약 70 mTorr 내지 약 150 mTorr, 제1 온도 바람직하게는 약 20°C 내지 약 60°C, 제1 전력 출력 바람직하게는 약 500와트 내지 약 1800와트로, 전처리(pre-treatment)가 수행되고,

상기 코팅 단계는, 제2 시간 동안 바람직하게는 약 2분 내지 약 5분, 제2 기본 압력 바람직하게는 약 15mTorr 내지 약 100mTorr, 제2 온도 바람직하게는 약 20°C에서 최대 약 60°C, 제2 전력 출력 바람직하게는 약 100와트 내지 약 800와트로 수행되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 챔버 폭에 걸친 입구 시스템이, 플라즈마 활성화(전처리)를 위한 가스용 질량 흐름 컨트롤러와 상기 나노 코팅의 증착을 위한 액체 모노머용 모노머 증기 공급 시스템을 구비한 상기 플라즈마 챔버에 가스와 모노머(monomer) 증기를 고르게 분배하는 데 사용되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 처리는 정의된 조건 하에서 기관에 수행되며, 기능층으로서의 나노 코팅은 단량체 또는 단량체와 헬륨 또는 아르곤의 혼합물로 이루어진 단량체 증기를 사용하여 히드록실기, 카르보닐기, 카르복실기, (아미노기) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화학적 작용기로 생성되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노 코팅은 제1 코팅 단계가 접착층으로 사용되고 제2 코팅 단계가 바람직하게는 10 내지 80 nm의 층 두께를 갖는 기능층으로서 사용되는 시간적으로 오프셋되는 1개의 처리 단계 및/또는 2개의 처리 단계에서 증착되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 캐리어 층 및/또는 상기 복합 멤브레인의 전처리는 접착 층 및/또는 기능 층의 증착 전에 아르곤, 헬륨, 질소 그리고 산소 및 이들의 조합을 사용하여 수행되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전처리, 상기 접착층 및 상기 기능층은 동일한 단계에서 또는 시간적으로 오프셋되는 3개의 개별 단계에서 생성되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 캐리어 층 및/또는 상기 복합 멤브레인은 정의된 조건 하에 아르곤, 헬륨, 질소 및/또는 수소로 추가적으로 처리되며, 플라즈마는 각 처리 단계 후에 시간적으로 오프셋 되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 친수성 나노 코팅은, ASTM F1980-16에 따른 가속 에이징 처리에 대한 내성을 증가시키고, 액체 수송, 여과 시 위킹 및 액체 처리량이 개선되거나, 0° (완전한 습윤)에서 60° (중간 습윤)까지의 물 접촉각을 갖는 표면 장력이 제공되도록, 상기 캐리어 층 및/또는 상기 복합 멤브레인에 약 4분 이하(각 공정 단계당)의 처리 시간으로도포되는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

직조 메쉬가 동일한 폴리머 재료의 필라멘트 또는 적어도 2개의 필라멘트와 함께 상기 캐리어 층으로 사용되며, 상기 2개의 필라멘트의 제1 필라멘트는 제1 폴리머 재료로 만들어지고 제2 필라멘트는 상기 제1 폴리머 재료와 상이한 제2 폴리머 재료로 만들어지는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 직조 메쉬는 상기 제1 필라멘트와 상기 제2 필라멘트를 사용하여 상이한 패턴으로 직조되며, 상기 제1 및 제2 필라멘트는 임의의 단면 형상 또는 기하학적 배열 또는 패턴으로 생성될 수 있는, 친수성 고분자 나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 멤브레인 층은 캐리어 층 상의 전기방사에 의해 직접 생성되거나 상기 멤브레인 층은 상이한 캐리어 기판 상에 생성된 후 전기 방사에 의해 접합을 위한 적층 공정에 의해 상기 캐리어 층 상에 전사되는, 친수성 고분자

나노 코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법.

청구항 15

제1항에 따른 방법에 따라 제조되는 중합체 친수성 나노 코팅을 갖는 캐리어 층으로서,

복합 멤브레인, 및

고분자 친수성 나노 코팅이 상기 캐리어 층 및/또는 상기 복합 멤브레인에 도포되는, 중합체 친수성 나노 코팅을 갖는 캐리어 층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성 고분자 나노코팅으로 캐리어 층을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 제조되는 중합체 친수성 나노코팅을 갖는 캐리어 층에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 박막 기술의 진보된 기술 개발에서, 예를 들어 잠재적인 의료 응용을 위해 고유한 기능적 특성을 나타내는 영구 친수성 작용기의 박막을 제조하기 위해 화학 기상 증착 공정을 개발할 필요가 지속적으로 요구된다. 적절한 휘발성 전구체의 부족과 코팅의 조성 제어의 어려움은 이러한 목적의 달성을 지연시키는 주요 장벽이다.

[0004] 일반적인 복합 멤브레인 및 그 제조방법은 US 2011/0177741 A1에서 인용할 수 있다. 둘 다 섬유로 구성된 캐리어 층 및 장벽 층을 갖는 부직포가 기술된다.

[0005] US 2008/0220676 A1로부터 직물 층 및 코팅된 나노섬유 층을 갖는 의복을 찾아볼 수 있다. 처음에는 나노섬유 층이 생성되며, 이후에 액체 코팅이 제공된다. 그 후, 이렇게 코팅된 섬유층이 직물층에 결합된다.

[0006] US 2010/0136865 A1은 코팅된 나노섬유의 부직 웹(non-woven web)에 관한 것이다.

[0007] 내부 직물 층, 외부 직물 층 및 섬유의 부직포 막으로 구성된 배리어 층을 갖는 의복용 복합 직물은 WO 2013/043397 A2로부터 인용될 수 있다. 섬유 멤브레인은 직물 층에 결합되기 전에 플라즈마 코팅이 되어 있다.

[0008] US 2013/0197664 A1은 지지 구조에 적용되는 전기방사 막(electrospun membrane)을 갖는 필터 매체를 기술하고 있다. 이 지지 구조는 금속, 세라믹, 유리 섬유, 흑연 또는 폴리머 재료로 구성될 수 있다.

[0009] US 2014/0060330 A1에서 전자 장치용 미세 다공성 멤브레인을 갖는 음향 부품을 얻을 수 있다. 이 음향 부품은 미세 다공성 멤브레인 층이 있으며, 여기에 미세 섬유 층이 적용된다. 여기서 미세 다공 멤브레인 층은 지지층 역할을 한다.

발명의 내용

[0010] 본 발명은 비용 효율적인 방식으로 의료, 건강 관리, 식품과 같은 위생 적용을 위한 영구 친수성 직물 및/또는 복합 멤브레인을 제조하기 위한 강력하고 신뢰할 수 있는 방법을 제공하는 목적에 기초한다.

[0011] 본 발명에 따르면, 이 목적은 한편으로 청구항 1의 특징을 갖는 친수성 중합체 나노코팅을 갖는 캐리어 층의 제조 방법 및 청구항 15의 특징을 갖는 중합체 친수성 나노코팅을 갖는 캐리어 층에 의해 달성된다.

[0012] 본 발명의 바람직한 실시예는 각각의 종속항에 기재되어 있다.

[0013] 본 발명에 따른 방법은 중합체 캐리어 층이 중합체 재료(들)의 필라멘트로 생성되는 것을 특징으로 하며, 여기서 친수성 중합체 나노 코팅은 유기 전구체 단량체를 사용하는 저압 플라즈마 중합 공정에 의해 중합체 캐리어 층 상에 적용된다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 캐리어 층은 본 발명의 방법에 따라 고분자 친수성 나노코팅이 생성되어 복합 멤브레인을 형성하고, 상기 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인 상에 고분자 친수성 나노 코팅이 도포된 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 기본 아이디어는 직물 상의 친수성 폴리머 나노 코팅이 플라즈마 처리 방법, 구체적으로 플라즈마 강화 화학 기상 증착(plasma enhanced chemical vapor deposition : PECVD)에 의해 생성된다는 사실에 있다. 따

라서 이는 특히 네트워크에 통합된 작용기를 갖는 고도로 크로스-링크된 폴리머 네트워크(highly cross-linked polymer network)에 의해 다른 박막과 다르므로 개질된 표면의 높은 장기 안정성을 얻을 수 있다.

- [0016] 또한 플라즈마 강화 화학 기상 증착에 의해 증착된 플라즈마 폴리머의 벌크 구조는 기존 폴리머의 구조와 전혀 다르게 완전히 불규칙하다. 본 발명의 나노코팅과 같은 플라즈마 폴리머 코팅은, 부피당 높은 밀도의 작용기, 고도로 크로스-링크 및 분지된(branched) 플라즈마 폴리머 네트워크, 오로지 나노미터 두께의 코팅(<100nm), 기관에 대한 코팅의 높은 접착력 및 기관의 벌크 특성이 변하지 않는 점에서 기존 폴리머와 다르다.
- [0017] 플라즈마 중합 동안 생성된 플라즈마 폴리머에서 작용기의 보유는 높은 정도의 습윤성(wettability)을 얻기 위한 핵심 과제 중 하나이다. 따라서 직물 및 복합 멤브레인과 같은 고분자 기질(기관) 재료에 새로운 고유한 특성을 도입할 수 있다.
- [0018] 바람직하게는 기공 구조를 갖는 적어도 하나의 멤브레인 층이 제공되고, 여기서 멤브레인 층은 중첩되는 섬유질의 전기방사에 의해 생성되고, 캐리어 층과 멤브레인 층을 연결하여 복합 멤브레인을 형성하는 접합이 제공되고, 이 친수성 폴리머 나노코팅은 유기 전구체 단량체(organic precursor monomers)를 사용하는 저압 플라즈마 중합 공정에 의해 중합체 캐리어 층 및 하나 이상의 멤브레인 상에 적용된다. 이에 의해 추가의 적어도 하나의 멤브레인 층으로 인해 캐리어 층에 추가 특성을 제공하는 것이 가능하다. 이러한 특성의 예는 여과 애플리케이션에 사용될 수 있는 매우 미세한 구조일 수 있다.
- [0019] 플라즈마 처리는 바람직하게는 약 13.56 MHz의 무선주파수로 작동하는 롤투롤 시스템(roll to roll system)에서 복수의 롤러 및/또는 확장기를 갖는 플라즈마 챔버에서 수행될 수 있다. 챔버는 제1 전극 세트 및 제2 전극 세트를 추가로 포함하고, 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인은 제1 전극 세트와 제2 전극 세트 사이에 배치되어 기관의 양면에 처리를 갖는다.
- [0020] 한 실시양태에서, 전처리는, 제1 기본 압력, 바람직하게는 약 70 mTorr 내지 약 150 mTorr, 제1 온도, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 60°C, 제1 전력 출력, 바람직하게는 약 500와트 내지 약 1800와트로, 제1 시간 동안, 바람직하게는 약 2분 내지 약 5분 동안 수행된다. 이어서, 코팅 단계는 제2 기본 압력, 바람직하게는 약 15 mTorr 내지 약 100 mTorr, 제2 온도, 바람직하게는 20° C 내지 최대 약 60° C 까지, 제2 전력 출력, 바람직하게는 약 100와트 내지 약 800와트로, 제2 시간, 바람직하게는 약 2분 내지 약 5분 동안 수행된다.
- [0021] 기재(기관), 즉 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인의 표면은 기능 층의 증착 전에 화학적으로 및/또는 형태학적으로 개질될 수 있다. 이것은 전처리에 의해 수행된다. 그 결과, 플라즈마 폴리머는 플라즈마 중합, 즉 코팅 단계 동안 기관에 특히 견고하게 부착될 수 있다.
- [0022] 바람직하게는 플라즈마 챔버 폭에 걸친 입구 시스템은 플라즈마 활성화(전처리)를 위한 가스를 위한 질량 흐름 제어기와 나노 코팅의 증착을 위한 액체 단량체를 위한 단량체 증기 공급 시스템을 갖는 플라즈마 챔버 내로 가스와 단량체 증기를 균일하게 분배하는 데 사용된다.
- [0023] 일 실시예에서, 플라즈마 처리는 정의된 조건 하에 기관 상에 수행되며, 여기서 기능층으로서의 나노코팅은, 단량체 또는 단량체와 헬륨 또는 아르곤의 혼합물로 구성된 단량체 증기를 사용하여, 히드록실기, 카르보닐기, 카르복실기, 아미노기 및 이들의 혼합물로부터 선택된 화학 작용기로 제조된다. 이러한 제안된 그룹은 장기적인 코팅 안정성에 적합하다. 추가로 템퍼링 단계 또는 후처리 단계 없이 기능층이 형성되는 것이 더욱 유리하다. 비중합성 가스 및/또는 아르곤, 산소 및 헬륨의 가스 혼합물을 사용하여 기관 표면을 활성화하고 세척할 수 있다.
- [0024] 나노코팅은 제1 코팅 단계가 접착층으로 사용되고 제2 코팅 단계가 바람직하게는 10 내지 80 nm의 층 두께를 갖는 기능층으로서 사용되는 시간적으로 오프셋되는 1개의 처리 단계 및/또는 2개의 처리 단계에서 증착될 수 있다. 따라서 첫 번째 단계에서 표면 활성화 및 세척을 수행하여 아르곤, 산소와 같은 비중합성 가스를 사용하여 접착을 촉진할 수 있으며 두 번째 단계에서 중합성 가스 및 중합성 가스/비중합성 가스의 혼합물을 사용하여 나노 박막의 후속 증착을 수행한다. 그 결과, 기능층은 모노 및/또는 바이 작용 친수성 기(mono and/or bi-functional hydrophilic groups)를 함유할 수 있다.
- [0025] 추가로 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인의 전처리는 접착 층 및/또는 기능 층의 증착 전에 아르곤, 헬륨, 질소 및 산소 및 이들의 조합을 사용하여 수행될 수 있다. 따라서 비중합성 가스 및/또는 아르곤, 산소 및 헬륨의 가스 혼합물을 사용하여 기관 표면을 활성화하고 세척한다.
- [0026] 일반적으로, 전처리, 접착층 및 기능층은 동일한 단계에서 또는 시간적으로 오프셋되는 3개의 개별 단계에서 생

성될 수 있다.

- [0027] 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인은 정의된 조건 하에 아르곤, 헬륨, 질소 및/또는 수소로 추가로 처리될 수 있으며, 여기서 플라즈마는 각 처리 단계 후에 일시적으로 오프셋된다.
- [0028] 일 실시예에서, 친수성 나노코팅이, ASTM F1980-16에 따른 가속 에이징 처리에 대한 저항이 증가하고, 액체 수송, 위킹(wicking) 및 필터에서 액체 처리량이 개선되고 또는 0° (완전한 습윤)에서 60° (적절한 습윤)까지의 물 접촉각을 갖는 표면 장력이 제공되도록 캐리어 층 및/또는 복합 막에 약 4분 이하(각 처리 단계당)의 처리 시간이 적용된다.
- [0029] 접촉각 측정과 주사전자현미경(SEM)으로 각각 습윤성 및 지형 변화 등과 같은 개선된 표면 특성을 조사하였다. 직물에 대한 정적 접촉각의 측정은 직물의 습윤성 및 친수성 정도의 특성화를 가능하게 했다. 코팅 영구성, 즉 코팅의 자체 수명은 ASTM F1980-16에 따라 가속 에이징 테스트를 사용하여 조사되었다.
- [0030] 캐리어 층에는 어떠한 재료도 사용될 수 있다. 그러나 직조 메쉬가 동일한 중합체 재료의 필라멘트 또는 2개 이상의 필라멘트와 함께 캐리어 층으로 사용되는 것이 바람직하다. 이 경우 제1 필라멘트는 제1 중합체 재료로 제조되고 제2 필라멘트는 제1 중합체 재료와는 다른 제2 중합체 재료로 제조된다.
- [0031] 직조 메쉬는 제1 필라멘트 및 제2 필라멘트를 사용하여 상이한 패턴으로 직조될 수 있고, 여기서 제1 및 제2 필라멘트는 임의의 단면 형상 또는 기하학적 배열 또는 패턴으로 생성될 수 있다.
- [0032] 메쉬는 최대 습윤성을 얻기 위해 다양한 패턴으로 직조될 수 있으므로 물 접촉각이 0인 초친수성 표면을 얻을 수 있다. 플라즈마에 의한 친수화 정도는 직물 구조 및 직조 구조와 밀접한 관련이 있다. 직물 구조에 플라즈마 종의 침투는 더 높은 습윤성을 가능하게 한다. 따라서 기질(기판)의 젖음성은 직물의 씨실과 날실 필라멘트의 배열, 최종 필라멘트의 섬도(fineness), 직물 밀도 및 직조 구조 및/또는 섬유 함량에 따라 달라진다.
- [0033] 바람직하게는 멤브레인 층은 캐리어 층 상의 전기방사에 의해 직접 생성되거나 멤브레인 층은 전기방사에 의해 상이한 캐리어 기판 상에 접합을 위한 적층 공정에 의해 캐리어 층 상으로 전사되어 생성된다.
- [0034] 여과 매체의 바람직한 실시양태에서, 예를 들어, 본 발명에 따른 복합 멤브레인은, 모노필라멘트 메쉬와 같은 온도에 민감한 고분자 물질에 적합한 PECVD 방법을 이용한 저압 플라즈마(cold plasma)를 이용하여 플라즈마 처리를 하는 것이다.
- [0035] 본 발명은 또한 선택적으로 복합 막을 포함하는 본 발명의 방법에 따라 생성되는 고분자 친수성 나노코팅을 갖는 캐리어 층에 관한 것이며, 여기서 고분자 친수성 나노코팅은 캐리어 층 및/또는 복합 멤브레인 상에 적용된다.
- [0036] 본 발명에 기초하여 복합 멤브레인과 같은 코팅된 필터 매체를 통한 고속 액체 수송, 확장 가능한 고처리량 액체 여과(높은 여과 효율), 생체 적합성 코팅, 견고하고 신뢰할 수 있는 코팅 방법, 환경 친화적이고 세척된 공정을 제공하는 것이 가능하다. 이들은 의료, 건강 관리, 식품 등과 같은 고급 응용 분야 및/또는 폐기 비용이 낮거나 전혀 없는 높은 일관성 및 고효율 공정에 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 가장 단순한 실시예("단일 층")에서 본 발명에 따른 복합체의 개략적인 단면도이다.
- 도 2는 소위 "샌드위치" 배열에서 본 발명에 따른 복합체의 개략적인 단면도이다.
- 도 3은 다층 구조("다층")를 갖는 본 발명에 따른 복합체의 개략적인 단면도이다.
- 도 4는 2개의 상이한 캐리어 층을 갖는 "하이브리드" 배열에서 본 발명에 따른 복합체의 개략적인 단면도이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 바람직한 방법의 개략도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명은 도면에 개략적으로 도시된 바람직한 실시 예에 기초하여 다음에서 더 상세히 설명된다.
- [0039] 도 1은 캐리어 층(11)을 갖는 복합체(10)의 단면도를 도시한다. 캐리어 층(11) 상에, 전기방사(electrospinning) 방법에 따라 형성되고 캐리어 층(11) 상에 적용된 멤브레인(12)이 배열된다. 캐리어 층(11)에 대한 멤브레인(12)의 부착을 개선하기 위해서, 복합체는 두 층을 서로 견고하게 결합하는 적어도 하나의 접

합점(13)로 설계될 수 있다. 이것은 점이나 선의 형태로 녹거나 접촉되는 결합 위치가 될 수 있다. 캐리어 재료 (11) 및 멤브레인(12)의 얇은 층 두께로 인해, 복합재는 결합 위치에서 접합점(13)에 의해 완전히 관통될 수 있다.

[0040] 복합재(10), 보다 구체적으로 전기방사 멤브레인(12)은 다공성으로 형성될 수 있다. 복합재(10)의 표면 및 기공의 섬유는 특히 플라즈마 코팅 방법에 따라 적용되는 코팅으로 코팅될 수 있다. 섬유의 표면 코팅은 도시된 점 및 선(14)에 의해 도면에서 개략적으로 표시된다. 본 발명에 따르면 복합재(10)는 플라즈마 중합체로 완전히 표면 코팅될 수 있다. 이것은 또한 복합재(10)의 내부 또는 더 깊은 곳에 위치하는 멤브레인(12)의 기공 영역에 있는 섬유를 포함할 수 있다. 따라서 복합재의 거시적 외부 표면뿐만 아니라 미시적 내부 표면, 즉 예를 들어 단일 섬유, 오목부 및 고르지 않은 부분이 코팅될 수 있다.

[0041] 도 2는 소위 "샌드위치" 배열의 본 발명에 따른 복합재(10)를 도시한다. 여기서, 멤브레인(12)은 2개의 캐리어 층(11) 사이에 배열되고, 이에 의해 멤브레인(12)은 특히 기계적 응력에 대해 층 사이에서 보호된다. 샌드위치 배열의 실시예에서, 예를 들어 $15.6 \text{ l/m}^2 \cdot \text{s} @ 200 \text{ Pa}$ 의 공기 투과도가 달성될 수 있다. 기본적으로 샌드위치, 다층 또는 하이브리드 배열로 최대 $80 \text{ l/m}^2 \cdot \text{s} @ 200 \text{ Pa}$ 의 공기 투과도에 도달할 수 있다.

[0042] 복합재(10)에서 가능한 모든 층 배열에서 이들은 단순한 적층을 통해 서로의 상단에 배열될 수 있다. 그러나, 층들은 또한 접합점(13)에 의해 서로 견고하게 접합될 수 있으며, 이로써 복합재(10)의 특히 신뢰할 수 있는 기계적 강도가 달성될 수 있다.

[0043] 도 3에는 복합재(10)(다층)의 다층 배열이 도시되어 있다. 이러한 배열에서 캐리어 층(11) 및 멤브레인 층(12)은 교대로 서로의 상부에서 지지되도록 제공된다. 도 3에 따르면 2개의 캐리어 층(11) 및 2개의 멤브레인 층(12)이 제공된다. 다층 배열은 또한 임의의 수의 캐리어 층(11) 및/또는 멤브레인 층(12)을 가질 수 있다. 또한, 요건에 따라 2개 이상의 캐리어 층 사이에 2개의 멤브레인 층(12)이 서로의 상부에 직접 제공되는 것도 가능하다. 다층 배열의 경우에도 서로 상부에 지지된 모든 멤브레인 층(12) 및 캐리어 층(11)의 미세한 표면에 플라즈마 코팅이 제공될 수 있다. 따라서, 다층 구조에서도 복합재(10)의 내부 표면에 플라즈마 코팅이 제공될 수 있다.

[0044] 도 4는 멤브레인(12)이 제1 캐리어 층(11)과 제2 캐리어 층(15) 사이에 배열된 복합재(10)의 실시예의 변형을 도시한다. 기본적으로, 제1 캐리어 층(11)은 특히 패브릭으로서 설계될 수 있다. 제2 캐리어 층(15)은 제1 캐리어 층(11)과 상이하고 특히 플리스(fleece) 또는 부직포로 제공될 수 있다. 이러한 "하이브리드" 배열을 통해 서로 다른 재료의 배열 특성이 복합재에서 유리하게 결합될 수 있으며, 이에 따라 필터, 보호 속성 및 음향 전달 속성이 복합재(10)에서 유리한 방식으로 실현될 수 있다. 도 4는 복합재(10)의 전체 표면에 플라즈마 코팅이 제공될 수 있으며, 이 경우 플라즈마 중합은 기공 구조 내에서와 같은 더 깊은 층의 복합재(10) 내에서도 일어날 수 있다.

[0045] 도 5는 본 발명의 캐리어 층을 포함하는 복합체를 위한 제조 공정의 예를 도시한다. 전기방사막이 형성된 수집 기관(상단 사진)이 제공된다(제1 생산 단계). 전기방사 멤브레인은 일반적으로 알려진 개념에 따라 형성되며 다음에서 추가로 설명된다.

[0046] 두 번째 단계에서 멤브레인은 캐리어 층으로 옮겨지고 접합되며(접합 1) 전기방사 멤브레인이 형성된 원래 수집 기관은 선택적으로 제거될 수 있다(수집 기관 제거). 위의 다이어그램에 따르면 캐리어 층은 메쉬 또는 패브릭이다.

[0047] 선택적으로, 두 번째 접합(접합 2)은 두 번째 외부 층을 도입한 후 선택적 캘린더 프로세스가 뒤따른 후에 발생할 수 있다. 따라서, 멤브레인은 샌드위치 구조를 형성하는 2개의 동일하거나 다른 층 사이에 선택적으로 배열될 수 있다. 제2 외부 층은 예를 들어 메쉬, 라이닝 또는 부직포 재료로서 제공될 수 있다. 마지막으로, 플라즈마 코팅은 적어도 하나의 캐리어 층과 멤브레인에 적용된다.

[0049] 전기방사

[0050] 나노섬유 웹의 제조 방법은 WO 2006/131081, WO 2008/106903에 예시되어 있으며, 각각은 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0051] 간단히 말해서, 전기방사 공정에서 고전압은 전기적으로 대전된 폴리머 용액의 제트(jet)를 생성하거나 피펫

(pipette)에서 녹는 데 사용된다. 수집 스크린에 도달하기 전에 용액 제트는 증발하거나 고형화되고 상호 연결된 작은 섬유 웹으로 수집된다. 하나의 전극은 방사 용액/용융물 속에 배치되고 다른 전극은 수집기에 부착된다. 대부분의 경우 수집기는 간단하게 접지된다. 전기장은 표면 장력에 의해 유지되는 용액 유체를 포함하는 모세관의 끝 부분에 영향을 준다. 이것은 액체 표면에 전하를 유도한다. 상호 전하 반발과 상대 전극에 대한 표면 전하의 수축은 표면 장력과 직접 반대되는 힘을 유발한다. 전기장의 세기가 증가함에 따라 모세관 끝에 있는 유체의 반구형 표면은 테일러 콘으로 알려진 원추형을 형성하기 위해 늘어나게 된다. 전기장을 더 증가시키면 반발하는 정전기력이 표면 장력을 극복하고 유체의 대전된 제트가 테일러 콘의 끝에서 분출되는 임계값에 도달한다. 토출된 폴리머 용액 제트는 불안정성과 연신 과정을 거쳐 제트가 매우 길고 가늘어진다. 한편, 용매는 증발하여 하전된 폴리머 섬유를 남긴다. 용융물의 경우 방출된 제트는 공기 중에서 이동할 때 응고된다.

[0053] 접합 방법

[0054] 다양한 접합 기술을 사용할 수 있다. 핫멜트(Hotmelt) 그라비아 적층 기술, 초음파 접합 기술, 디핑(dipping) 접합 기술, UFD 섬유화 스프레이 기술, 스펀 웹 접합 기술 및 열 접합 기술 등이다.

[0055] 핫멜트 그라비아 라미네이션 기술은 인라인 공정을 위해 산업적으로 확립되어 있다. 따라서 "샌드위치"형 멤브레인의 경우 한 라인에서 두 단계 접합을 수행할 수도 있다. 도트 코팅용 그라비아 롤러, 리볼버 도징 헤드(pos/pos 또는 neg/neg) 및 도포 롤러, 라미네이팅 롤러 및 카운터 압력 롤러로 구성된 다목적 핫멜트 라미네이팅 및 코팅 시스템을 사용한다.

[0056] 그라비아 롤러는 접착제로 도트 코팅하는 데 사용되므로 두 가지 반응성 PU 기반 접착제(하나는 PU 전기방사 멤브레인용이고 다른 하나는 PA6 멤브레인용)를 사용할 수 있다. 약 15~25%의 통기성 손실로 높은 접착 강도를 얻을 수 있다. 멤브레인의 최종 적용 중 문제(적합성, 물리적 및 화학적 적합성, 의료 및 식품 등급 등)를 피하기 위해 접착제를 신중하게 선택해야 한다. 접착제 때문에 재료의 경화가 관찰된다.

[0057] 디핑 본딩 기술(케미컬 본딩)은 전기방사 공정 이전에 캐리어의 전처리를 위해 사용될 수 있으며, 때때로 바람직하다. 또한, 본딩을 위한 추가적인 공정 단계를 생략할 수 있는 것도 큰 장점이다. 그런 다음 2층 라미네이트를 두 번째 접합, 예를 들어 hotmelt, spun-web, UFD 등은 다층 통풍구를 형성하는 데 사용할 수 있다.

[0058] UFD는 섬유화된 스프레이 기술이며 핫멜트 접착제 도포기를 위한 가장 진보된 기술이다. 라미네이트 플레이트 기술(LPT)은 필라멘트 가닥의 접착제를 생산하는 데 적용된다. 가열된 공기는 이러한 가닥을 늘리고 무작위 또는 정렬된 패턴으로 배치하는 데 사용된다. 많은 경우 UFD 기술을 사용하면 접착제의 고정밀 도포로 접착 강도나 내구성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 접착제 사용량을 20~50% 줄일 수 있다. 라미네이션 중에 전기방사 섬유의 손상 가능성이 적은 비접촉 모드를 사용할 수 있다. UFD 기술은 핫멜트 그라비아 라미네이션보다 깨끗한 공정이다.

[0059] 스펀 웹(spun-web) 본딩 기술은 표면이 단한 필름보다 오히려 3차원 구조를 생성한다. 개방형 구조는 합성(resultant) 라미네이트를 보다 유연하고 높은 통기성으로 만든다. 웹은 코-폴리아미드(co-polyamide), 코-폴리에스터(co-polyester), 코-폴리올레핀(co-polyolefins), 폴리우레탄(polyurethanes) 등 다양한 재료로 만들어진다. 스펀 웹 기술은 매우 간단한 공정이다. 라미네이션 중에 고려해야 할 세 가지 주요 매개변수는 온도, 압력 및 시간이다.

[0060] 열접착제를 제조하기 위해서는 열 캘린더링(thermal calendaring) 또는 열 어닐링(thermal annealing) 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 단계는 멤브레인 층(들)이 직조된 메쉬에 배치된 후에 수행할 수 있다.

[0061] 고품질 복합 멤브레인에 도달하기 위해서는 제1 필라멘트 직조 메쉬가 멤브레인의 섬유와 열 접합(thermal bonding)을 형성하는 것이 바람직하다. 특히, 직조 메쉬는 상이한 중합체 재료로 또는 상이한 중합체 재료로 제조되는 2개 이상의 필라멘트를 포함할 수 있다. 적어도 직물 메쉬의 첫 번째 필라멘트의 재료는 멤브레인의 첫 번째 섬유의 폴리머 재료에 따라 선택되어 두 재료의 조합이 열 접합을 설정할 수 있도록 한다. 직조 메쉬에서 첫 번째 필라멘트의 정의된 분포로 직조 메쉬와 멤브레인 사이의 정의된 열 접합 패턴이 달성될 수 있다. 이를 통해 직조된 메쉬와 멤브레인 사이의 열 접합 정도 또는 강도를 미세 조정할 수 있다.

[0062] 선택적으로 멤브레인은 재료가 다른 적어도 두 가지 유형의 섬유로 만들어진다. 제1 섬유는 제1 중합체 재료로부터 또는 제1 중합체 재료를 구비하여 만들어지며, 이는 직조 메쉬의 중합체 재료에 열 접합을 가능하게 한다. 직조 메쉬와 제1 섬유 층 사이의 접합은 제1 섬유의 직접 전기방사에 의해 즉시 확립될 수 있고 또는 열 접합은

제1 섬유, 제2 섬유 및 직조 메쉬에 열과 압력을 함께 가함으로써 별도의 단계에서 수행될 수 있다.

[0063] 열적 또는 용접과 같은 접합은 섬유의 일부에서만 이루어지기 때문에 용융된 재료에 의해 막히는 개구부의 수가 적게 유지된다. 따라서 복합 멤브레인의 높은 투과율에 도달할 수 있다.

[0065] 캘린더링(Calendering)

[0066] 캘린더링은 직물, 메쉬, 라미네이트 벤트와 같은 재료에 사용되어 더 부드럽고 얇은 재료를 얻는다. 이를 통해 재료는 상승된 온도와 압력에서 롤러 사이 또는 아래를 통과한다. 구멍의 크기와 모양은 캘린더링 조건에 따라 영향을 받을 수 있다.

[0068] 플라즈마 PECVD

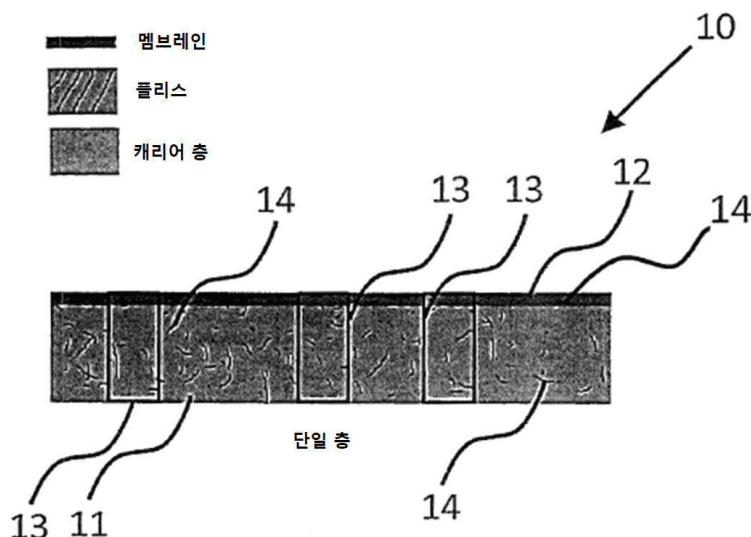
[0069] 섬유 소재의 플라즈마 처리는 테크니컬 및 의료용 섬유의 섬유 마무리 공정으로 적용될 수 있을 뿐만 아니라 복합 소재의 발수 및 발유성과 같은 표면 특성을 향상시킬 수 있다. 기존의 습식 화학 섬유 마감 처리와 비교할 때 플라즈마 기술은 환경 문제와 관련하여 이점을 보여준다. PECVD 처리로, 예를 들어 접착 특성 향상, 친수성 증가, 표면에 특수 작용기 도입 또는 표면 형태 변형을 얻을 수 있다.

[0070] 일반적으로 플라즈마 증합 또는 PECVD로 알려진 플라즈마 증착에서는 기판 표면에 매우 얇은 폴리머 층(나노 스케일)을 증착할 수 있다. 이 층은 기판 표면에서 직접 증합되는 유기 가스의 증합을 통해 형성된다. 기존 증합과 달리 플라즈마 증합은 반응성에 국한되지 않고 모든 단량체 가스 또는 증기를 사용할 수 있다. 플라즈마 폴리머는 분지형 및 무작위로 중결된 사슬과 높은 수준의 가교와 함께 비전통적인 증합 거동을 보인다.

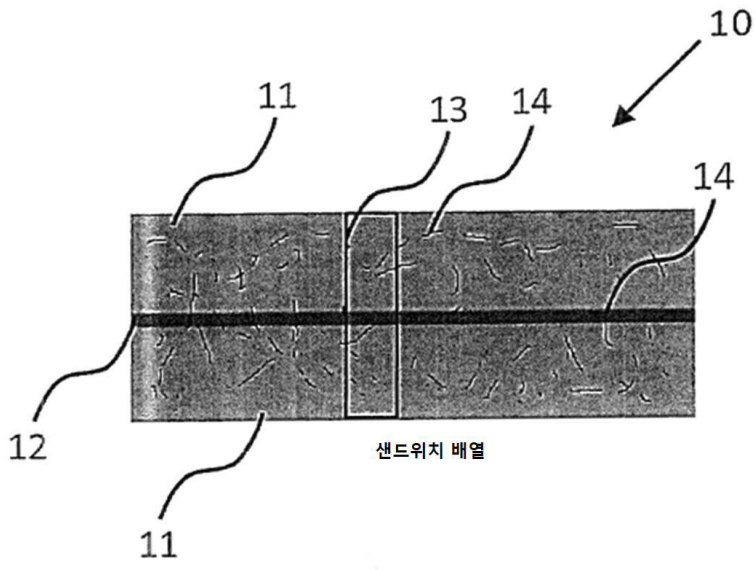
[0071] 본 발명에 기초하여 복합 멤브레인과 같은 코팅된 필터 매체를 통한 고속 액체 수송을 제공하는 것이 가능하다. 본 발명은 또한 의료, 건강 관리, 식품과 같은 위생 용도를 위한 영구적인 친수성 직물 및/또는 복합재를 비용 효율적인 방식으로 제조하기 위한 강력하고 신뢰할 수 있는 방법을 제공한다.

도면

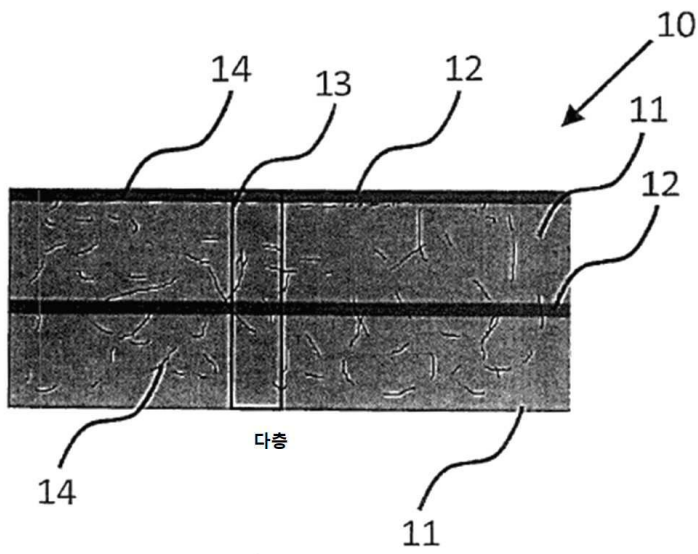
도면1



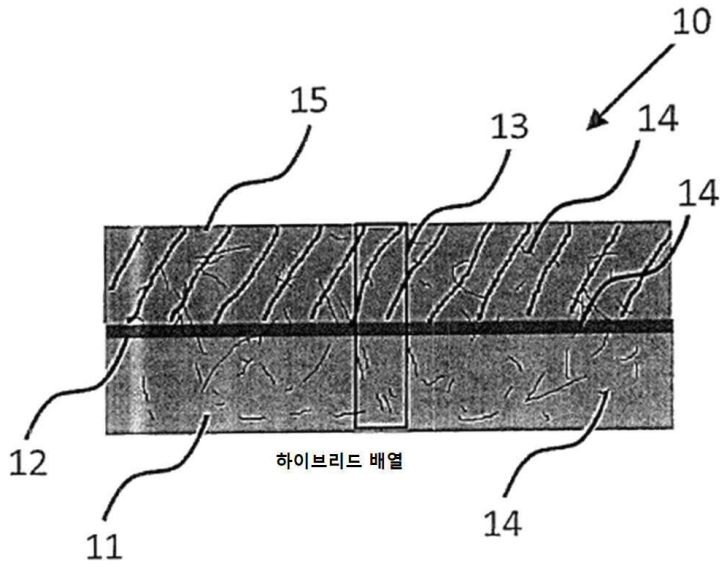
도면2



도면3

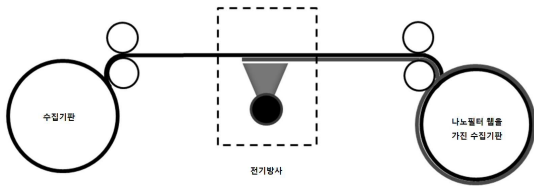


도면4



도면5

1. 부직포 웹의 제조



2. 접합

