



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월05일

(11) 등록번호 10-1499270

(24) 등록일자 2015년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

**B01D 39/16** (2006.01) **B01D 46/54** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

(21) 출원번호 10-2009-7020738

(22) 출원일자(국제) 2008년03월06일

심사청구일자 2013년03월05일

(85) 번역문제출일자 2009년10월05일

(65) 공개번호 10-2010-0015370

(43) 공개일자 2010년02월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/002954

(87) 국제공개번호 WO 2008/109117

국제공개일자 2008년09월12일

(30) 우선권주장

60/905,283 2007년03월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030081302 A

US05707526 A

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

첸, 구양후이

미국 23060 버지니아주 글렌 알렌 하트 밀 드라이브 5144

고메렌, 헨리커스, 제코버스, 코넬리스

미국 19707 델라웨어주 호케신 올드 월밍톤 로드 1423

크노르, 로렌스, 마크

미국 23113 버지니아주 미들로디언 로비스 웨이 2800

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

심사관 : 정혜진

(54) 발명의 명칭 개선된 액체 여과 매체

(57) 요약

본 발명은 미공성 멤브레인에 인접하며 선택적으로 이에 접합되는 나노웹를 갖는 복합 매체를 구비하는 액체 필터에 관한 것이다. 멤브레인은 평가되는 입자 크기에서 3.7의 LRV 값에 의해 특징지워지며, 나노웹는 멤브레인의 평가되는 입자 크기에서 0.95 초과와 분별 여과 효율을 갖는다. 나노웹는 또한 그 효율에서 0.01 초과와 두께 효율비를 갖는다. 나노웹는 멤브레인에 대한 다층 여과(depth filtration)를 제공하도록 작용하여 입자를 예비여과하고 멤브레인의 수명을 연장시킨다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

미세여과 멤브레인(microfiltration membrane)에 인접하며 이와 대면하는 관계로 중합체 나노섬유의 적어도 하나의 나노웹 층을 포함하는 복합 액체 여과 매체를 포함하는 필터로서, 상기 나노웹 층은 멤브레인이 3.7 이상의 LRV를 갖는 것으로 평가되는 입자 크기에 대해 95% 이상의 여과 효율 등급(filtration efficiency rating) 및 0.01 초과의 두께 효율비(thickness efficiency ratio)를 가지며, 상기 나노웹 층을 가로지르는 압력 강하는 주어진 유체 유량에 대해 복합 액체 여과 매체를 가로지르는 압력 강하의 60% 이하이고, 상기 나노웹 층은 미세여과 멤브레인의 상류에 위치되는 필터.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 멤브레인은 ePTFE 멤브레인을 포함하는 필터.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 나노웹 층은 150  $\mu\text{m}$  미만의 두께를 갖는 필터.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 나노웹 층과 멤브레인은 그들의 표면의 적어도 일부에 걸쳐 접합되는 필터.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 멤브레인과 나노웹 층은 열 라미네이션(thermal lamination), 점 접합(point bonding), 초음파 접합, 및 접착제 접합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 수단에 의해 접합되는 필터.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 스크림(scrim)을 추가로 포함하는 필터.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 스크림은 나노웹 층에만 인접하게, 또는 멤브레인에만 인접하게, 또는 이 둘의 사이에 위치되는 필터.

### 청구항 8

미세여과 멤브레인에 인접하며 이와 대면하는 관계로 중합체 나노섬유의 적어도 하나의 나노웹 층을 포함하는 복합 액체 여과 매체로서, 상기 나노웹 층은 멤브레인이 3.7 이상의 LRV를 갖는 것으로 평가되는 입자 크기에 대해 95% 이상의 여과 효율 등급 및 0.01 초과의 두께 효율비를 가지며, 상기 나노웹 층을 가로지르는 압력 강하는 주어진 유체 유량에 대해 복합 액체 여과 매체를 가로지르는 압력 강하의 60% 이하이고, 상기 나노웹 층은 미세여과 멤브레인의 상류에 위치되는 복합 액체 여과 매체.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 서브마이크로미터 등급의 멤브레인 필터(membrane filter)의 하나 이상의 층과 조합되는 나노섬유의 하나 이상의 층을 포함하는 여과 매체에 관한 것이다. 여과 매체는 액체로부터 오염물을 여과하는 데 특히 적합하다.

### 배경기술

[0002]

멤브레인 필터는 서브마이크로미터 여과 분야에서 광범위하게 사용된다. 이들은 전형적으로 매우 높은 여과 효율을 제공하며, 특정 수준에서는 완전하게 될 수 있다. 또한, 멤브레인은 그들의 구조를 통한 상당한 유체 유동을 허용하여, 높은 단위당 처리량(per unit throughput)을 가능하게 한다. 직접 유동 통과 응용에 사용될 때의 멤브레인의 한 가지 단점은 이들이 매우 제한된 여과액 보유 용량(filtrate holding capacity)을 갖는다는

것이다. 이러한 결합을 보상하기 위해, 별도의 예비필터(prefilter)가 사용되어 멤브레인의 사용가능 수명을 연장시킬 수 있다. 이들 추가의 예비필터는 전형적으로 멤브레인의 등급보다 더 큰 크기의 항목을 분리하도록 사용되어, 멤브레인이 그의 제한된 여과액 보유 용량을 여과 작동이 일어나는 가장 엄밀한 크기 범위에 적용할 수 있게 한다.

[0003] 멤브레인 라미네이트 필터 매체는 그들의 개선된 여과 성능에 대해 점점 더 인정받아 왔다. 방출물을 거의 0 수준으로 감소시키는 데에 프라이머리 케이크(primary cake)는 필요하지 않으며, 수집되는 거의 모든 먼지는 매 셰이킹(shaking) 사이클에 의해 제거되고, 이는 백(bag)의 수명 전체에 걸쳐 라미네이트를 가로지르는 일관되게 낮은 압력 강하를 유지하는 것을 돕는다. 다공성 확장 폴리테트라플루오로에틸렌(expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE)의 2개 층의 라미네이트 및 다양한 상이한 배킹(backing)이 사용되어 왔다. 몇몇 예로서, 고온 펄스 제트(pulse jet) 응용에서 유리섬유 배킹이 사용되었으며, 저온 펄스 제트 응용에서 폴리에스테르 펠트(felt) 배킹이 사용되었다. 펠트 아크릴 또는 펠트 PTFE 배킹이 또한 펄스 제트 응용에 사용되었으며, 이 경우 가수분해가 잠재적인 문제일 수 있다. 저에너지 세정 여과 시스템(셰이커(shaker) 및 역기류(reverse air))에서, 직조 폴리에스테르 천이 배킹으로서 사용되었다.

[0004] 이들 예비필터를 멤브레인과 동일한 일반적 수준의 여과 크기로 접근시키기 위해, 이들은 (예컨대, 전형적인 부직 또는 멜트블로운(meltblown) 재료의 경우에 캘린더링(calendering)에 의해) 그들 고유의 기공 크기를 좁히도록 처리되어야 한다. 이러한 추가의 처리 단계는 전형적으로 예비필터의 유량 성능의 감소를 초래하며, 흔히 멤브레인의 유량 성능 미만으로 감소시키고, 그 결과 추가의 예비필터들이 원하는 유량을 수용하도록 병렬로 배치될 것을 필요로 하게 된다. 그 유량을 개선시키기 위해 예비필터의 평량 및/또는 두께를 감소시키는 것은 그의 여과액 보유 용량의 감소를 초래한다.

[0005] 미공성 여과 멤브레인과 직접 조합될 수 있고, 멤브레인의 유동 성능을 현저하게 감소시키지 않고서 멤브레인 목표 여과 수준에서 상당한 여과 수준을 제공할 것이며, 목표로 하는 여과액 크기 및 더 큰 항목의 많은 비율을 제거하고 상당한 여과액 보유 용량을 가짐으로써 멤브레인 사용 수명을 현저하게 개선시키는 미세여과 예비필터(microfiltration prefilter)가 바람직할 것이다.

[0006] 발명의 개요

[0007] 제1 실시 형태에서, 본 발명은 미세여과 멤브레인(microfiltration membrane)에 인접하며 이와 대면하는 관계로 중합체 나노섬유의 적어도 하나의 나노웹 층을 포함하는 복합 액체 여과 매체에 관한 것으로서, 나노웹 층은 멤브레인이 3.7 이상의 LRV를 갖는 것으로 평가되는 입자 크기에 대해 95% 이상의 여과 효율 등급(filtration efficiency rating) 및 약 0.01 초과의 두께 효율비(thickness efficiency ratio)를 가지며, 나노웹을 가로지르는 압력 강하는 주어진 유체 유량에 대해 복합 액체 여과 매체를 가로지르는 압력 강하의 60% 이하이고, 나노웹 층은 미세여과 멤브레인의 상류에 위치된다.

[0008] 본 발명의 추가의 실시 형태는 전술한 바와 같은 복합 액체 여과 매체를 포함하는 필터에 관한 것이다.

### **발명의 상세한 설명**

[0009] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "나노섬유"라는 용어는 수평균 직경 또는 단면이 약 1000 nm 미만, 심지어 약 800 nm 미만, 심지어 약 50 nm 내지 500 nm, 그리고 심지어 약 100 내지 400 nm인 섬유를 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 직경이라는 용어는 비원형 형상의 최대 단면을 포함한다.

[0010] "부직물"이라는 용어는 다수의 무작위로 분포된 섬유들을 포함하는 웹을 의미한다. 섬유들은 일반적으로 서로 접합되거나 접합되지 않을 수 있다. 섬유는 스테이플(staple) 섬유 또는 연속 섬유일 수 있다. 섬유는 단일 재료, 또는 상이한 섬유들의 조합으로서 또는 각각 상이한 재료들로 구성된 유사한 섬유들의 조합으로서 다수의 재료를 포함할 수 있다. "나노웹"은 나노섬유를 포함하는 부직 웹이다.

[0011] "캘린더링"은 2개의 롤들 사이의 닙(nip)을 통해 웹을 통과시키는 공정이다. 롤들은 서로 접촉할 수 있거나, 롤 표면들 사이에 고정 또는 가변 간극이 존재할 수 있다. "비패터닝"(unpatterned) 롤은 그를 제조하기 위해 사용되는 공정의 능력 내에서 매끄러운 표면을 가진 롤이다. 점 접합 롤과 달리, 웹이 닙을 통과함에 따라 의도적으로 웹 상에 패턴을 생성하는 점 또는 패턴이 존재하지 않는다.

[0012] 일 실시 형태에서, 여과 매체는 미공성 멤브레인과 조합되어 하나 이상의 나노섬유 층을 갖는 나노섬유 웹로부터 제조되는 복합 웹일 수 있다. 이러한 조합은 멤브레인/나노섬유 층 구조를 형성하기 위해 나노섬유 웹을 멤브레인에 접촉식으로 라미네이팅함으로써 제조될 수 있거나, 전술한 공정에서 멤브레인을 수집 벨트 상

에 배치함으로써 나노섬유 층을 멤브레인 상에 직접 형성함으로써 제조될 수 있으며, 이 경우 나노섬유 층은 기계적 엉킴(entanglement)에 의해 멤브레인에 부착될 수 있다. 멤브레인의 예는 다양한 미공성 필름, 예컨대 신장되어 충전된 중합체 및 확장 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)을 포함할 수 있으며, 나노섬유 층이 기재에 부착될 수 있는 한 제한 없이 사용될 수 있다.

[0013]

방사된 상태(as-spun)의 나노웹은 유리하게는 전기 방사(electrospinning), 예컨대 전통적인 전기 방사 또는 일렉트로블로잉(electroblowing)에 의해, 그리고 소정 환경에서는 멜트블로잉(meltblowing)에 의해, 또는 다른 그러한 적합한 공정에 의해 생성되는 나노섬유를 주로 또는 나노섬유만을 포함한다. 전통적인 전기 방사는, 나노섬유 및 부직 매트(nonwoven mat)를 생성하기 위해 고전압이 용액 내의 중합체에 인가되는, 전체적으로 본 명세서에 포함된 미국 특허 제4,127,706호에 예시된 기술이다. 그러나, 전기 방사 공정의 전체 처리량은 너무 낮아서 더 무거운 평량의 웹을 형성함에 있어서 상업적으로 실용적이지 않다.

[0014]

"일렉트로블로잉" 공정이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 국제 출원 공개 WO 03/080905호에 개시되어 있다. 중합체 및 용매를 포함하는 중합체 용액의 스트림이 저장 탱크로부터, 고전압이 인가되고 중합체 용액이 배출되는 방사구(spinneret) 내의 일련의 방사 노즐로 공급된다. 한편, 선택적으로 가열되는 압축 공기가 방사 노즐의 측면 또는 그 주연부에 배치된 공기 노즐로부터 방출된다. 공기는, 새로 방출된 중합체 용액을 둘러싸서 전진시키고 진공 챔버 위의 접지된 다공성 수집 벨트 상에 수집되는 섬유질 웹의 형성을 돕는 송풍 기체 스트림(blowing gas stream)으로서 대체로 하향으로 지향된다. 일렉트로블로잉 공정은 약 1 gsm을 초과하는, 심지어 약 40 gsm 이상만큼 높은 평량의 나노웹의 상업적 크기 및 수량의 형성을 비교적 단기간에 가능하게 한다.

[0015]

기재 또는 스크림이 수집기 상에 배열되어 방사된 나노섬유 웹이 기재 상에 수집 및 조합될 수 있으며, 이로써 조합된 섬유 웹이 고성능 필터, 와이퍼(wiper) 등으로서 사용된다. 기재의 예는 다양한 부직 천, 예컨대 멜트블로잉 부직 천, 니들-펀칭된(needle-punched) 또는 스펀레이싱된(spunlaced) 부직 천, 직조 천, 편직 천, 종이 등을 포함할 수 있으며, 나노섬유 층이 기재 상에 부가될 수 있는 한 제한 없이 사용될 수 있다. 부직 천은 스펀본드 섬유, 드라이-레이드(dry-laid) 또는 웨트-레이드(wet-laid) 섬유, 셀룰로오스 섬유, 멜트블로잉 섬유, 유리 섬유, 또는 이들의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0016]

본 발명의 나노웹을 형성하는 데 사용될 수 있는 중합체 재료는 특정하게 제한되지 않으며, 부가 중합체 및 축합 중합체 재료 둘 모두, 예컨대 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 셀룰로오스 에테르 및 에스테르, 폴리알킬렌 설파이드, 폴리아릴렌 옥사이드, 폴리설폰, 개질된 폴리설폰 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 포괄 부류에 속하는 바람직한 재료는 가교결합 및 비-가교결합 형태의 다양한 가수분해도(87% 내지 99.5%)의 폴리비닐알코올, 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 그리고 폴리(비닐클로라이드), 폴리메틸메타크릴레이트(및 다른 아크릴 수지), 폴리스티렌, 및 (ABA형 블록 공중합체를 포함하는) 이들의 공중합체를 포함한다. 바람직한 부가 중합체는 유리질인 경향이 있다( $T_g$ 가 실온보다 높음). 이는 폴리비닐클로라이드 및 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 중합체 조성물 또는 엘로이(alloy) 또는 저결정성 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리비닐알코올 재료의 경우에 해당한다. 폴리아미드 축합 중합체의 하나의 바람직한 부류는 나일론 재료, 예컨대 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론 6,6-6,10 등이다. 본 발명의 중합체 나노웹이 멜트블로잉에 의해 형성될 때, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌, 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리아미드, 예컨대 상기 열거된 나일론 중합체를 포함하여, 나노섬유로 멜트블로잉될 수 있는 임의의 열가소성 중합체가 사용될 수 있다.

[0017]

섬유 중합체의  $T_g$ 를 감소시키기 위해, 당업계에 공지된 가소제를 전술한 다양한 중합체에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 가소제는 전기 방사되는 또는 일렉트로블로잉되는 중합체, 및 나노웹이 채용될 특정한 최종 용도에 좌우될 것이다. 예를 들어, 나일론 중합체는 물 또는 심지어 전기 방사 또는 일렉트로블로잉 공정으로부터 잔존하는 잔류 용매로 가소화될 수 있다. 중합체  $T_g$ 를 낮추는 데 유용할 수 있는 당업계에 공지된 다른 가소제로는 지방족 글리콜, 방향족 설파노미드와, 다이부틸 프탈레이트, 다이헥실 프탈레이트, 다이사이클로헥실 프탈레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이아이소데실 프탈레이트, 다이운데실 프탈레이트, 다이도데칸일 프탈레이트 및 다이페닐 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하지만 이에 제한되지 않는 프탈레이트 에스테르 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 명세서에 참고로 포함된 문헌[Handbook of Plasticizers, edited by George Wypych, 2004 Chemtec Publishing]은 본 발명에 사용될 수 있는 다른 중합체/가소제 조합을 개시한다.

- [0018] 본 발명은 필터 카트리지의 형태로, 편평 패널 또는 원통형 유닛의 형태로 사용될 수 있으며, 다양한 여과 방법 응용, 예컨대 기체 및 액체 유동 둘 모두의 여과, 진공 청소기, 먼지 제거, 자동차, 및 기타 운송용 응용(바퀴형 차량 및 항공기 장비의 여과 응용 둘 모두를 포함함), 가스 터빈 발전소 흡입 스트림의 여과, 군용, 주거용, 산업용 및 건강관리용의 실내 공기 여과, 작은 미립자의 감소가 건강, 생산 효율, 청정도, 안전성, 또는 기타 중요 목적에 있어서 중요한 반도체 제조 및 기타 응용, 지역적 환경으로부터 생물학적 위험 또는 화학적 위험 물질을 제거하기 위한 목적의 군용 응용에서의 공기 스트림의 여과, 예컨대 우주 왕복선, 항공기 공기 재순환, 잠수함, 청정실에 사용되는 폐쇄형 환기 장비용의 여과와, 공공 서비스/안전 요원, 예컨대 경찰관 및 소방수, 군인, 민간인, 병원 거주자, 산업 노동자, 및 흡입하는 대기로부터 작은 미립자를 제거하는 것에 있어서 높은 정도의 효율성을 필요로 하는 다른 사람에 의해 사용되는 호흡 장치에서의 고효율 필터로서의 기타 그러한 폐쇄형 응용에 사용될 수 있다.
- [0019] 다양한 적합한 필터 설계가 하기의 미국 특허, 즉 제4,720,292호, 제5,082,476호, 제5,104,537호, 제5,613,992호, 제5,820,646호, 제5,853,442호, 제5,954,849호, 및 의장 특허 제425,189호에 도시되어 있다.
- [0020] 본 발명의 방사된 상태의 나노웹브는, 2006년 9월 20일자로 출원되고 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 공히 계류중인 미국 특허 출원 제11/523,827호에 개시된 바와 같이, 본 발명의 천에 원하는 물리적 특성을 부여하기 위해 캘린더링될 수 있다. 방사된 상태의 나노웹브는, 하나의 롤이 비패터닝 소프트 롤이고 하나의 롤이 비패터닝 하드 롤인 2개의 비패터닝 롤들 사이의 넘으로 공급될 수 있으며, 하드 롤의 온도는 본 명세서에서 중합체가 유리질로부터 고무질 상태로의 전이를 겪는 온도로서 정의되는  $T_g$ 와 본 명세서에서 중합체의 용융 개시 온도로서 정의되는  $T_m$  사이의 온도로 유지되어, 나노웹브의 나노섬유는 캘린더 넘을 통과할 때 가소화된 상태에 있다. 롤의 조성 및 경도는 천의 원하는 최종 용도의 특성을 생성하도록 변경될 수 있다. 하나의 롤은 스테인레스강과 같은 초경 금속(hard metal)일 수 있고, 다른 하나의 롤은 연질 금속(soft-metal) 또는 중합체 코팅된 롤 또는 로크웰(Rockwell) B 70 미만의 경도를 갖는 복합 롤일 수 있다. 2개의 롤들 사이의 넘 내에서의 웹브의 체류 시간은 바람직하게는 약 1 m/분 내지 약 50 m/분의 웹브의 라인 속도에 의해 제어되며, 2개의 롤들 사이의 풋프린트(footprint)는 웹브가 두 롤 모두와 동시에 접촉하여 이동하는 MD 거리이다. 풋프린트는 2개의 롤들 사이의 넘에서 가해지며 일반적으로 롤의 선형 CD 치수당 힘으로 측정되는 압력에 의해 제어되고, 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 30 mm이다.
- [0021] 또한, 부직 웹브는, 선택적으로 나노섬유 중합체의 가장 낮은  $T_m$ 과  $T_g$  사이인 온도로 가열되는 동안, 신장될 수 있다. 신장은 웹브가 캘린더 롤로 공급되기 전 및/또는 후에 그리고 기계방향 또는 폭방향 중 어느 하나 또는 둘 모두로 발생할 수 있다.
- [0022] 일렉트로블로잉 공정에 의해 침착되는 나노섬유의 평균 섬유 직경은 약 1000 nm 미만, 또는 심지어 약 800 nm 미만, 또는 심지어 약 50 nm 내지 약 500 nm, 그리고 심지어 약 100 nm 내지 약 400 nm이다. 각각의 나노섬유 층은 평량이 약 1 g/m<sup>2</sup> 이상, 심지어 약 1 g/m<sup>2</sup> 내지 약 40 g/m<sup>2</sup>, 그리고 심지어 약 5 g/m<sup>2</sup> 내지 약 20 g/m<sup>2</sup>이며, 두께가 약 20 μm 내지 약 500 μm, 그리고 심지어 약 20 μm 내지 약 300 μm이다.
- [0023] 미공성 여과 멤브레인은 ePTFE, 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 종류의 미공성 멤브레인일 수 있다. ePTFE는 본 발명에 사용되는 멤브레인 내에서 소결되거나 소결되지 않을 수 있다. 멤브레인은 하기에 의해 주어지는 여과되는 입자의 주어진 크기에 대한 대수 감소값(log reduction value, LRV)에 의해 특징지워진다:
- [0024] 
$$LRV = -\log_{10}(1 - FFE)$$
- [0025] 여기서, FFE는 멤브레인을 통해 유동하는 유체 내의, 멤브레인에 의해 차단되는 주어진 크기의 입자들의 분율인 분별 여과 효율(fractional filtration efficiency)이다. 멤브레인의 "등급"은 마이크로미터 단위의 입자의 크기이며, 이 경우 LRV는 3.7 초과이다.
- [0026] ePTFE 멤브레인은 다수의 상이한 공지된 공정에 의해 제조될 수 있지만, 바람직하게는 모두 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,187,390호, 제4,110,239호, 및 제3,953,566호에 설명된 바와 같이 ePTFE를 얻기 위해 폴리테트라플루오로에틸렌을 확장시킴으로써 제조된다. "다공성"이라는 것은 멤브레인이 20 mm 수주(water gauge)에서 제곱미터당 분당 0.05 세제곱미터(m<sup>3</sup>/분) 이상의 공기 투과도를 갖는 것을 의미한다. 20 mm 수주에서 200 m/분 또는 그 이상의 공기 투과도를 갖는 멤브레인이 사용될 수 있다. 기공은 ePTFE의 노드(node)와 피브릴(fibril) 사이에 형성된 세공(micropore)이다.
- [0027] 유사하게, 미국 특허 제5,234,751호, 제5,217,666호, 제5,098,625호, 제5,225,131호, 제5,167,890호, 제

4,104,394호, 제5,234,739호, 제4,596,837호, 일본 특허 출원 공개 제1078823호 및 일본 특허 출원 공개 제3-221541호 중 임의의 것에 설명된 멤브레인이 사용될 수 있으며, 여기서는 확장되지 않은 압출된 또는 형상화된 PTFE가 물품을 소결 또는 반-소결시키도록 가열된다. 이러한 소결된 또는 반-소결된 물품은 그 후 원하는 다공성 및 원하는 특성을 형성하기 위해 신장된다.

[0028] 특별한 응용의 경우, PTFE에는 특별한 응용을 위해 PTFE의 특성을 개질시키기 위해 충전제 물질이 제공될 수 있다. 예를 들어, 세라믹 충전제( $\text{SiO}_2$ ) 및 제한된 양의 미세유리 섬유가 PTFE 재료 내에 포함될 수 있음이 미국 특허 제4,949,284호로부터 알려져 있으며, 유럽 특허 EP-B-0-463106호에서는 이산화티타늄, 유리 섬유, 카본 블랙, 활성탄 등이 충전제로서 언급되어 있다.

[0029] 고도로 충전되는 중합체, 통상 폴리올레핀으로부터 미공성 필름을 제조하기 위한 기술이 알려져 있다. 그러한 웹은 또한 본 발명의 멤브레인으로서 사용하기에 적합하다. 전형적으로, 폴리올레핀, 통상 폴리에틸렌의 조합이 충전제, 통상  $\text{CaCO}_3$ 와 배합되고 필름으로 압출 및 신장되어 미공성 필름을 형성한다.

[0030] 본 발명의 여과 멤브레인으로서 사용하기에 적합한 미공성 필름의 예는 모두 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,472,328호, 제4,350,655호 및 제4,777,073호에 설명된 것을 포함한다.

[0031] 미공성 멤브레인과 나노웹은, 예컨대 접착제 접합, 열 접합, 및 초음파 접합에 의해 선택적으로 서로 접합될 수 있지만, 당업자에게 공지된 접합을 위한 임의의 수단이 이용될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 멤브레인은, 예를 들어 적합한 라미네이션 기술을 사용하여, 예컨대 멤브레인 또는 나노웹에 도포된 접착제를 용융시키기에 충분한 온도에서 고온 롤 넘을 통해 재료를 통과시킴으로써 나노웹에 접합된다. 롤들 중 하나는 라미네이트에 접합 패턴을 생성하기 위해 그의 표면 상에 용기된 패턴을 가질 수 있다.

[0032] 나노웹과 미공성 멤브레인 또는 라미네이트를 내부 또는 외부 천에 접합시키기 위해 하나 이상의 접착제가 선택적으로 사용될 수 있다. 하나의 적합한 접착제는 열가소성 접착제이며, 이는 가열시 연화될 수 있고 이어서 다수의 가열 및 냉각 사이클에 걸친 냉각시 경화될 수 있다. 그러한 열가소성 접착제의 일례는 "고온 용융" 접착제일 것이다.

[0033] 다공성 ePTFE 멤브레인을 천에 라미네이션하는 데 사용되는 접착제는 또한 부타디엔 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴 에스테르, 비닐 및 비닐리덴 클로라이드 중합체를 기반으로 한 공중합체와 유화 중합에 의해 생성되는 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 및 부타디엔, 스티렌, 및 비닐 피리딘의 삼원공중합체의 수성 음이온성 분산물을 포함하는, 다양한 불소화합물계 분산물 또는 합성 라텍스 중 하나일 수 있다.

[0034] 라미네이션 전에 나노웹 또는 멤브레인을 접착제로 코팅하는 다른 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 나노웹은 먼저 필요로 하는 면적에 접착제로 코팅될 수 있고, 그 후 ePTFE 멤브레인이 코팅된 천의 접착제 면 상으로 배치된다. 전도 열 및 충분한 압력이 멤브레인 면에 가해져서 접착제가 멤브레인 기공 내로 유동하게 된다. 접착제가 가교결합성인 경우, 접착제는 열로 인해 가교결합되고, 그 결과 기재에 대한 멤브레인의 기계적 부착이 이루어진다.

[0035] 플루오로중합체 및 비-플루오르화된 중합체의 라미네이트로부터 형성된 물품 및 라미네이션 공정의 추가의 예로서, 미국 특허 제5,855,977호는 혼성중합 단량체 단위(interpolymerized monomeric unit)를 포함하는 플루오로중합체의 플루오르화 층 및 실질적으로 비-플루오르화된 층을 포함하는 다층 물품을 개시한다. 다층 물품은 지방족 다이- 또는 폴리아민을 추가로 포함하며, 지방족 다이- 또는 폴리아민은 지방족 다이- 또는 폴리아민을 포함하지 않은 다층 물품과 비교할 때 층들 사이의 증가된 접착성을 제공한다.

[0036] 플루오르화 중합체 층과 폴리아미드 사이의 접착성을 증가시키기 위해 다양한 추가의 방법이 사용될 수 있다. 접착제 층이, 예를 들어 2개의 중합체 층들 사이에 부가될 수 있다. 미국 특허 제5,047,287호는 아미노기를 가진 아크릴로니트릴-부타디엔 또는 아크릴로니트릴-아이소프렌 고무를 포함하는 접착제에 의해 플루오로고무 층이 적어도 하나의 표면에 접합된 베이스 천을 포함하는, 자동차 응용에 사용하기에 적합한 다이어프램(diaphragm)을 개시한다.

[0037] 층들 중 하나 또는 둘 모두의 표면 처리가 또한 때때로 접합을 돕기 위해 이용된다. 예를 들어, 대전된 기상 대기에 의해 플루오로중합체 층을 처리하고(예컨대, 코로나 처리), 후속하여 제2 재료, 예를 들어 열가소성 폴리아미드의 층을 적용하는 것이 몇몇 특허에서 교시되었다. 예를 들면, 유럽 특허 출원 제0185590호(우에노(Ueno) 등) 및 제0551094호(크라우제(Krause) 등)와 미국 특허 제4,933,060호(프로하스카(Prohaska) 등) 및 제5,170,011호(마르투치(Martucci)).

- [0038] 플루오로중합체와, 상이한 층의 블렌드 자체가 몇몇 경우에서 2개의 층을 함께 접합하는 것을 돕도록 중간 층으로서 이용된다. 유럽 특허 출원 제0523644호(가와시마(Kawashima) 등)는 폴리아미드 수지 표면 층 및 플루오로 수지 표면 층을 갖는 플라스틱 라미네이트를 개시한다.
- [0039] 비-플루오로중합체 층을 플루오로중합체 층에 접합하는 방법의 추가의 예에서, 미국 특허 제6,869,682호는 a) 플루오로중합체를 포함하는 제1 층; 및 b) 제1 층에 접합되며, 용융 처리가능한 실질적으로 비-플루오르화된 중합체, 염기(base) 및 크라운 에테르(crown ether)의 혼합물을 포함하는 제2 층을 포함하는 물품을 설명한다.
- [0040] 비-플루오로중합체 층을 플루오로중합체 층에 접합하는 방법의 또 다른 예에서, 미국 특허 제6,962,754호는 플루오로중합체 층 및 그의 면들 중 하나에 직접 부착된 타이 층 - 상기 타이 층은 본질적으로 특정 조성의 적어도 하나의 다이아민 및 적어도 하나의 이산(di-acid)을 포함하는 단량체들의 축합으로부터 생성되는 폴리아미드를 포함하는 타이 수지(tie resin)를 포함함 - 을 포함하는 구조를 설명한다.
- [0041] 층들을 접합시키는 방법(예를 들어, 공압출 또는 라미네이션)의 열 및 압력은 층들 사이의 적절한 접착성을 제공하기에 충분할 수 있다. 그러나, 층들 사이의 추가의 접착제 접합 강도를 제공하기 위해, 생성된 다층 물품을, 예를 들어 부가의 열, 압력 또는 둘 모두에 의해 추가로 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 다층 물품이 압출에 의해 제조될 때 부가의 열을 공급하는 한 가지 방식은 공압출 후의 라미네이트의 냉각을 지연시키는 것이다. 대안적으로, 부가의 열 에너지는 단지 수개의 구성요소를 처리하기 위해 필요한 것보다 더 높은 온도에서 층들을 라미네이팅 또는 공압출함으로써 다층 물품에 부가될 수 있다. 또는, 다른 대안으로서, 완성된 라미네이트는 연장된 기간 동안 상승된 온도에서 유지될 수 있다. 예를 들어, 완성된 다층 물품은 물품의 온도를 상승시키기 위한 별도의 수단, 예컨대 오븐 또는 가열된 액체 조(bath) 내에 배치될 수 있다. 이들 방법의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 필터는 스크립 층을 포함할 수 있으며, 이 경우 스크립은 나노웹에만 인접하게, 또는 멤브레인에만 인접하게, 또는 이 둘의 사이에 위치된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "스크립"은 지지 층이며, 나노웹가 접합, 부착, 또는 라미네이팅될 수 있는 임의의 평면 구조일 수 있다. 유리하게는, 본 발명에 유용한 스크립 층은 스핀본드 부직 층이지만, 부직 섬유 등의 카디드 웹으로부터 제조될 수 있다. 몇몇 필터 응용에 유용한 스크립 층은 주름 및 데드 폴드(dead fold)를 유지하기에 충분한 강성을 필요로 한다.

## 실시예

- [0043] 하기의 실시예에서, 웹 두께는 50 kPa의 인가 하중 및 200 mm의 앤빌(anvil) 표면적 조건 하의, 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D-645(또는 ISO 534)에 의해 결정하였다. 두께는 밀(mil) 단위로 보고되며, 마이크로미터 단위로 변환된다.
- [0044] 물 비유량(Specific Water Flow Rate)(플럭스(Flux)로도 지칭됨)은 유체가 주어진 면적의 샘플을 통과하는 체적 유량이며, 탈이온수를 2.217 cm의 직경을 갖는 필터 매체 샘플을 통해 통과시킴으로써 측정하였다. 물은 수압(hydraulic pressure)(수두압(water head pressure)) 또는 공압(pneumatic pressure)(물 위의 공기압)을 사용하여 샘플로 강제로 통과시켰다. 시험은 자기 부표(magnetic float)를 포함하는 유체 충전 컬럼을 사용하며, 컬럼에 부착된 센서가 자기 부표의 위치를 판독하여 디지털 정보를 컴퓨터에 제공한다. 유량은 PMI에 의해 공급되는 데이터 분석 소프트웨어를 사용하여 계산한다.
- [0045] 분별 여과 효율(Fractional Filtration Efficiency, FFE)은 ASTM 명칭 F795-88(2002년에 철회됨) ["일회-통과, 일정-유량, 액체 시험을 이용하여 필터 매체의 성능을 결정하기 위한 표준 절차"(Standard Practice for Determining the Performance of a Filter Medium Employing a Single-Pass, Constant-Rate, Liquid Test)]에 따라 측정하였다. 분별 여과 효율은 탈이온수 내의 입자 현탁물을 주어진 면적의 샘플을 통해 통과시키고 액체로부터 분리된 입자의 비율을 측정함으로써 결정된다. 포함되는 입자는 라텍스 비드(latex bead)(폴리스티렌), ISO 먼지 또는 실리카 구체일 수 있다. 입자 현탁물은 단분산(monodispersed) 단일 입자, 단분산 입자들 또는 다분산(polydispersed) 입자들의 혼합물일 수 있다. 액체로부터 분리되는 입자의 비율은 매체를 통과하기 전과 매체 상류를 통과한 후의 현탁물 내의 입자의 수를 측정함으로써 결정된다. 현탁물 내의 입자의 수는 광학 입자 계수기(optical particle counter)(장비: MC-100 SN M1029)를 사용함으로써 결정된다.
- [0046] 여과되는 입자의 주어진 크기에 대한 대수 감소값(log reduction value, LRV)은 하기에 의해 주어진다:
- [0047]

$$LRV = -\log_{10}(1 - FFE)$$

[0048] 웨브의 두께 효율비(thickness efficiency ratio, TER)는 하기에 의해 주어진다:

[0049] 
$$LRV/(\mu m \text{ 단위의 웨브 두께})$$

[0050] 실시예 1

[0051] 포름산 중의 폴리아미드-6,6의 24% 용액을 국제 출원 공개 WO 03/080905호에 설명된 바와 같은 일렉트로블로잉에 의해 방사하였다. 실시예 1의 경우에 수평균 섬유 직경은 약 270 nm였다.

[0052] 실시예 2

[0053] 포름산 중의 폴리아미드-6,6의 24% 용액을 국제 출원 공개 WO 03/080905호에 설명된 바와 같은 일렉트로블로잉에 의해 방사하였다. 실시예 2의 경우에 수평균 섬유 직경은 약 420 nm였다.

[0054] 실시예 1 및 2의 방사된 상태의 나노섬유 시트는, 나노섬유 시트를 풀기 장치(unwind)로부터 2개의 롤의 캐린더 넘으로 전달함으로써 캐린더링하였다. 넘으로의 진입시 편평하고 주름 없는 시트로 유지하기 위해 넘에 앞서 시트를 펼치는 장치를 사용하였다. 하드 롤은 24.79 cm (9.76 인치) 직경의 강철 롤이었고, 소프트 롤은 약 85의 쇼어(Shore) D 정도 및 약 26.67 cm (10.5 인치)의 직경을 갖는 나일론 표면 롤이었다. 두 실시예는 강철 롤을 125℃로 가열하고 라인 속도가 0.10 m/초 (20 피트/분)인 상태로 캐린더링하였다. 실시예 1 및 2의 경우에 넘 압력은 각각 6.89 MPa (1000 psi) 및 2.07 MPa (300 psi)이다.

[0055] 비교예 1

[0056] 비교예 1은 팔 코퍼레이션(Pall Corporation)으로부터 입수한 130 gsm 멜트블로운 폴리프로필렌 필터 재료였다.

[0057] 표 1은 3개의 샘플에 대한 두께, LRV (0.5) 값 및 TER 값을 나타낸다.

**표 1**

샘플	두께 $\mu m$	LRV (0.5 $\mu m$ 입자)	TER $\mu m^{-1}$
실시예 1	47	1.98	0.042
실시예 2	83	1.45	0.017
비교예 1	252	1.66	0.0066

[0058]

[0059] 표 2는 3개의 샘플에 대한 다양한 압력에서의 물 투과도를 나타낸다.

**표 2**

샘플	0.01 MPa (2 psi)	0.03 MPa (5 psi)	0.07 MPa (10 psi)	0.10 MPa (15 psi)	0.14 MPa (20 psi)
실시예 1	0.0074	0.0137	0.0226	0.0297	0.0361
실시예 2	0.0131	0.0261	0.0441	0.0600	0.0723
비교예 1	0.0066	0.0142	0.0226	0.0270	0.0302

[0060]

[0061] 표 3은 기준 0.5  $\mu m$ 보다 더 큰 입자 크기에서의 여과 효율을 나타내는 것으로서, 실시예 1 또는 비교예 1보다 현저하게 더 높은 물 투과도를 갖는 실시예 2가 0.5  $\mu m$ 보다 더 큰 입자 크기에서 비교예 1에 필적하는 여과 효율을 생성한다는 것을 증명한다.

**표 3**

샘플	0.59 $\mu m$	0.80 $\mu m$	0.99 $\mu m$
실시예 1	99.37%	99.41%	99.32%
실시예 2	99.80%	99.81%	99.57%
비교예 1	99.61%	99.64%	99.63%

[0062]

[0063] 전형적으로, 여과 응용에서, 여과액은 소정의 입자 크기 분포를 포함할 것이다. 그러므로, 나노웹브 실시예 2는 더 높은 투과도에서 그에 부착된 멤브레인에 충돌하는 입자를 더욱 효율적으로 예비여과할 수 있다는 점에서

예비필터 매체로서 비교 샘플보다 우수하다. 멤브레인이 0.5  $\mu\text{m}$ 에 대해 3.7의 전형적인 LRV를 갖는 것으로 평가된 경우, 그 응용에서의 멤브레인의 수명이 연장될 것으로, 또한 조합된 시스템의 유체 유동 저항이 감소될 것으로 기대된다.