



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월30일

(11) 등록번호 10-1516436

(24) 등록일자 2015년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D04H 1/4382 (2012.01) B01D 39/16 (2006.01)
D04H 1/54 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7005356

(22) 출원일자(국제) 2007년09월19일

심사청구일자 2012년09월19일

(85) 번역문제출일자 2009년03월16일

(65) 공개번호 10-2009-0068320

(43) 공개일자 2009년06월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/020334

(87) 국제공개번호 WO 2008/036332

국제공개일자 2008년03월27일

(30) 우선권주장

11/523,827 2006년09월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2005098118 A1*

JP2002203530 A

US05709735 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

아로라, 파느카즈

미국 23832 베지니아주 체스터필드 아인스데일 레
인 8107

챈, 구양후이

미국 23060 베지니아주 그렌 앤런 하트 밀 드라이
브 5144

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영, 양영환

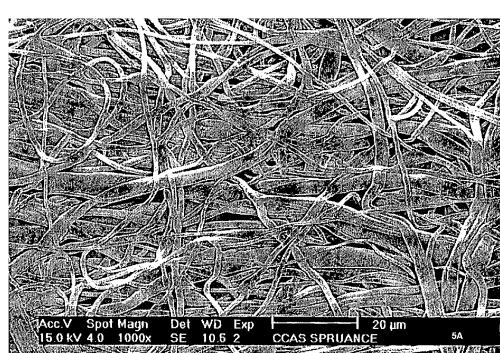
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 개선된 나노웨브

(57) 요약

본 출원은 1 마이크로미터 미만의 수 평균 직경을 갖는 섬유의 부직포 웨브를 개시한다. 웨브는 푸아송 비가 약 0.8 미만이고, 고형성이 적어도 약 20%이고, 평량이 적어도 약 1 gsm이고, 두께가 적어도 약 1 마이크로미터일 수 있다.

대 표 도 - 도3B

(72) 발명자

프리스크, 시몬

미국 19711 캘라웨어주 뉴와크 콜게이트 애비뉴
710

그라함, 데이비드, 키이쓰, 주니어

미국 23231 버지니아주 리치몬드 패런드 드라이브
2407

마린, 로버트, 앤소니

미국 23114 버지니아주 미들로티안 리지무어 플레이스
519

서, 하근

미국 19317 펜실바니아주 채드스 포드 쉐어플리 드라이브 8

명세서

청구범위

청구항 1

종합체 나노섬유를 포함하고, 푸아송 비가 0.8 미만이고, 고형성이 적어도 20%이고, 평량이 적어도 1 gsm이고, 두께가 적어도 1 μm 이며, 메탄올 전해질 내의 2 M 염화리튬에서 2 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 이하의 전기 저항과, 2 내지 15의 맥밀린수를 갖는 부직포 나노웨브.

청구항 2

제1항에 있어서, 부직포 나노웨브가 이산 불연속 접합 또는 비접합 영역을 선택적으로 갖고, 용융 구역을 포함하는 면적이 웨브의 평면에서 15% 미만이며, 접착식으로 접합되지 않는 부직포 나노웨브.

청구항 3

제2항에 있어서, 용융 구역을 포함하는 면적이 웨브의 평면에서 1% 미만인 부직포 나노웨브.

청구항 4

제1항에 있어서, 캘린더링된 웨브인 부직포 나노웨브.

청구항 5

제1항에 있어서, 0.1 μm 내지 15 μm 의 최대 기공 크기 및 0.01 μm 내지 5 μm 의 평균 유공 크기를 갖는 부직포 나노웨브.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

고형성이 적어도 20%이고, 평량이 적어도 1 gsm이고, 두께가 1 μm 내지 400 μm 이고, 기계 방향의 과피 인장 강도가 적어도 4.1 MPa인 중합체 나노섬유를 포함하고, 용융 구역을 포함하는 면적이 웨브의 평면에서 15% 미만인 부직포 나노웨브.

청구항 17

제16항에 있어서, 적어도 69 MPa의 기계 방향의 인장 계수를 갖는 부직포 나노웨브.

청구항 18

제1항 또는 제16항에 있어서, 부직포 웨브와 면-대-면 관계로 결합된 제2 웨브를 추가로 포함하고, 제2 웨브는 하나 이상의 나노웨브, 스크립 및 하나 이상의 나노웨브와 스크립이 함께 라미네이팅된 것의 임의의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 부직포 나노웨브.

청구항 19

제1항 또는 제16항의 부직포 나노웨브를 포함하는 여과 매체.

청구항 20

제1항 또는 제16항의 부직포 나노웨브를 포함하는 에너지 저장 장치의 격리판.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 나노섬유를 포함하는 개선된 부직포 웨브 및 그러한 웨브를 강화 및 안정시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] "나노웨브"는 1 마이크로미터 미만의 수 평균 직경을 갖는 섬유를 주로 포함하는 또는 그러한 섬유만을 포함하는 부직포 웨브이다. 아주 작은 기공(pore) 치수 및 높은 표면적 대 체적 비로 인해, 나노웨브는 예를 들어 고성능 공기 여과, 폐수 여과, 생물학적 오염물질용 여과 맴브레인, 배터리 및 다른 에너지 저장 장치용 격리판과 같은 많은 적용예를 위한 기재로서 활용되는 것으로 기대되어 왔다. 그러나, 이들 적용예를 위한 나노웨브의 하나의 단점은 열악한 기계적 보전성이다.

[0003] 나노섬유의 수 평균 직경은 1000 nm 미만이고 때때로 20 nm만큼 작다. 이 치수에서, 나노섬유가 충을 이루어 두꺼운 맴브레인으로서 형성되는 경우에도, 생성된 구조의 기계적 강도는 여과 적용예에 대한 거시적인 충격, 예컨대 그를 통과하는 보통의 액체 또는 공기 유동을 견디거나 또는 최종 용도로 제조하는 단계 동안 권취 및 취급하는 데 요구되는 더 큰 힘을 견디기에 충분하지 않다. 예를 들어 일렉트로스피닝(electrospinning) 또는 일렉트로블로잉(electroblowing)에 의해 제조된 나노웨브는 또한 전형적으로 약 20% 미만의 낮은 고체 체적 함유량(고형성)을 갖는 경향이 있다.

[0004] 지지되지 않는 나노웨브는 또한 권취 또는 후 처리 때, 예를 들어 표면 처리를 적용하고 몇몇 제품 적용을 위해 라미네이팅할 때와 같이 장력이 기계 방향(machine direction; MD)으로 인가될 때 폭의 과도한 감소("네킹(necking)")를 나타낸다. 재료가 풀리고 다시 권취될 때, 변화하는 장력은 상이한 폭을 가져올 수 있고 시트 특성에 변화를 잠재적으로 일으킬 수 있다. 인가된 장력에 관해 더 강인한 재료가 요구된다.

[0005] 일렉트로스피닝 및 일렉트로블로잉된 나노웨브의 낮은 표면 안정성은 또한 시트를 취급할 때 또는 시트가 롤이나 다른 표면 위에 덜릴 때 문제들을 일으킨다. 섬유가 시트로부터 분리되어 손, 롤, 가이드 등과 같은 다양한 접촉면 상에 모여서, 시트 특성이 잠재적으로 변할 수 있고 그리고/또는 공정 설비가 섬유로 오염될 수 있다. 더 안정적인 표면을 갖는 재료가 요구된다.

[0006] "방사된 상태 그대로의(as-spun)" 나노웨브의 개방 구조는 전형적으로 20% 내지 10% 범위 또는 심지어 더 낮은 범위의 고형성을 갖는 구조를 산출한다. 이 개방 구조는 낮은 고형성으로 인해 유체 유동 및/또는 이온 유동에 낮은 저항을 제공하고, 이는 반대로 큰 전체 기공 체적 퍼센트 또는 "다공성"이라 할 수 있다. 전형적으로, 방사된 상태 그대로의 나노웨브는 약 0.5 내지 10 마이크로미터 범위, 심지어 20 마이크로미터만큼 큰, 섬유들 사이의 최대 기공 크기와, 약 0.05 내지 10 마이크로미터의 평균 유공 크기(mean flow pore size) 범위를 갖는다.

[0007] 몇몇 천의 적용예는 더 작은 기공 크기와 그에 따른 40% 내지 90% 범위에 근접하는 또는 심지어 그 범위 내의 더 높은 웨브 고형성을 요구한다. 이를 천은 더 높은 여과 효율 및 대체로 유체에 대한 더 양호한 전체 장벽 특성과, 배터리 격리판 및 다른 에너지 저장 장치의 적용예에서 "단락"에 대한 저항을 나타낸다. 다른 적용예는 수증기 투과에 대한 낮은 저항을 산출하면서 낮은 공기 유동 및 낮은 액체 유동을 요구하고, 더 높은 % 고형성 재료 또는 작은 기공을 요구한다. 종래의 나노웨브는 더 작은 기공 크기 및 더 높은 고형성으로 변형하기에 충분한 나노웨브 재료가 전형적으로 없기 때문에 더 높은 고형성을 요구하는 이를 적용예로부터 일반적으로 배제된다. 대신에, 멜트블로운 웨브와 같은 상업적으로 허용 가능한 크기 및 평량으로 제조될 수 있는 부직포 웨브가 종종 그러한 적용예에 사용된다. 그러나, 멜트블로운 웨브는 전형적으로 직경이 약 2 내지 10 마이크로미터인 더 큰 섬유로 이루어지고, 높은 여과 효율을 위해 필요한 작은 기공 크기 제한을 만족시키는 방사된 상태 그대로의 멜트블로운 웨브의 변형은 높은 고형성, 심지어 약 80 %만큼 높은 고형성을 요구하여, 그러한 변형된

멜트블로운 웨브를 통한 유체 유량의 급격한 감소로 귀착된다.

[0008] "방사된 상태 그대로의" 나노웨브는 또한 상대적으로 높은 표면 항력 또는 마찰, 약 2.5만큼 높은 표면 마찰 계수를 나타낸다. 몇몇 재료의 적용예는 더 매끄럽거나 부드러운, 낮은 마찰 측감을 요구한다. 다른 적용예는 필터 케이크 해제를 위해 매끄러운 외면, 또는 낮은 액체 유동 저항을 요구한다. 이들 적용예에 사용될 재료의 경우, 낮은 마찰 및 높은 마모 저항을 증진시키는 "매끄러운" 표면을 요구한다.

[0009] 를 또는 플레이트들 사이의 넓을 통해 시트 재료를 통과시켜 시트 재료에 매끄럽고 광택나는 외관을 부여하거나 그렇지 않으면 선택된 물리적 특성을 개선시키는 공정인 캘린더링(calendering)에 의해, 웨브의 물리적 특성이 개선될 수 있다는 것은 알려져 있다.

[0010] 종이 또는 다른 섬유질 재료의 캘린더링을 통해, 형성된 종이의 품질을 추가로 개선하기 위한, 또는 표준 품질 수준을 제공하는 데 있어, 제조되는 종이의 더 높은 이동 속도 또는 증가된 별크를 달성하기 위한 노력이 행해진다. 종이 또는 섬유의 온도 및/또는 가소제 함량을 상승시킴으로써 종이 또는 섬유의 가소성 또는 성형 경향이 증가될 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 가소성을 포함한 기계적 특성의 상당한 변화가 종이 내에 포함된 중합체의 온도가 소위 유리 전이 온도(T_g)까지 또는 그 이상으로 상승될 때 발생하고, 유리 전이 온도에서 재료는 그 온도 미만에서 가능한 것보다 더 용이하게 성형 또는 형성 또는 완성될 수 있다.

[0011] 종래 기술은 웨브 섬유의 변형을 웨브의 표면 부분만으로 제한하는 다양한 방법 및 장치를 개시한다. 미국 특허 제4,606,264호는 종이 등의 재료가 철제 둘 및 소프트 둘에 의해 형성된 적어도 하나의 넓 내로 통과되는 온도 구배 캘린더링을 위한 방법 및 장치를 제공한다. 철제 둘은 적어도 웨브 내의 섬유가 변형하기 시작하는 온도로 가열되고; 종이에 대해, 그 온도는 대략 177°C (350°F)이다. 거기에 개시된 바와 같이, 웨브가 하나는 웨브의 일 면을 글레이징(glazing)하고 다른 하나는 대향면을 글레이징하는 2개의 연속 넓을 통과하는 것이 바람직하다.

[0012] 많은 부직포 천들은 천에 보전성을 부여하기 위해 섬유 상호 간에 접합된다. 이용 가능한 몇몇 접합 기술이 있지만, 열 접합은 새로운 제품의 연구 및 개발에 바쳐진 시간과 체적 둘 모두에서 부직포 산업계에서 우세하다. 이들 공정은 전통적인 화학적 접합 방법에 비해 간단함 및 많은 이점으로 인해 널리 받아들여진다. 매력적인 특징은 낮은 에너지 및 원료 비용, 증가된 생산율 및 제품의 다용성을 포함한다. 접착식 결합제가 사용되지 않기 때문에, 화학적 단순화가 환경에 대한 염려를 감소시킨다. 미국 특허 제4,035,219호 및 제5,424,115호는 물리적 특성을 증대시키는 부직포 웨브의 접 접합의 예를 제공한다.

[0013] 리드(Reed)에게 허여된 미국 특허 제2,277,049호는 유사한 테니어 및 절단 길이의 가용성 및 비가용성 섬유를 블렌딩하고 웨브를 용매 또는 열로 처리함으로써 부직포 천을 제조하기 위해 가용성 섬유를 사용하는 개념을 소개하였다. 가용성 섬유는 접착성이고 결합제로서 작용한다. 부직포 천은 접착성 웨브를 가압 및 냉각한 후에 생긴다.

[0014] 그러나, 나노웨브 내의 섬유의 용융점(T_m) 근처의 온도의 사용은 웨브의 품질에 유해하다. 캘린더링 기계에서 고유한 비균일 가열로 결합된 작은 크기의 섬유는 비균일 용융 및 접합을 일으키는 경향이 있고, 웨브가 여과 및 배터리 격리판과 다른 에너지 저장 장치의 적용예에 대해 덜 효과적이도록 한다. 미세한 테니어 섬유를 포함하고 낮은 평량의 웨브를 강화하는 영역에서의 종래 기술의 결함이, 패턴 내의 열 접합이 변형 가능이 적은 웨브를 생산하기 위해 사용되는, 유럽 특허 공보 제EP 1 042 549호에 예시된다. 인자 푸아송 비(Poisson Ratio)와 평량(평방 야드 당 온스)의 곱이 1.2 미만으로 제한되는 것으로 개시되지만, 2.5 내지 4 정도의 푸아송 비가 예시된다. 미국 특허 제5,858,515호에서와 유사하게, 웨브를 강화시키지만 개방 면적 또는 다공성의 상당한 감소를 회생하는 접합 패턴이 기술된다.

[0015] 그러나, 이들 종래 기술의 방법은 나노웨브 구조의 안정화에 관계 또는 관련되지 않고, 그에 따라 나노웨브의 연약한 특성이 이들 기술을 안정화에 적용하는 것을 방해해 왔다. 그러한 미세 웨브를 용융시키거나 변형시키는 온도의 적용은 본질적으로 웨브 섬유 네트워크의 파괴로 귀착된다.

[0016] 따라서 다공성 및 균일성을 보유하면서 나노웨브를 강화하는 공정에 대한 필요성이 존재한다.

[0017] 본 발명은 높은 개방 면적 및 그에 따른 다공성을 유지하면서 물리적 특성을 개선함으로써 나노웨브의 유용성을 증가시키는 것에 관한 것이고, 그에 의해 생산된 웨브에 관한 것이다.

[0018] 발명의 개요

- [0019] 일 실시 형태에서, 본 발명의 제품은 푸아송 비가 약 0.8 미만이고, 고형성이 적어도 약 20%이고, 평량이 적어도 약 1 그램/평방미터(gsm)이고, 두께가 적어도 약 1 μm 인 중합체 나노섬유의 웨브를 포함하는 부직포 나노웨브이다.
- [0020] 본 발명은 또한 하나는 하드 롤이고 다른 하나는 로크웰 B 70 미만의 경도를 갖는 소프트 롤인 제1 롤과 제2 롤 사이의 납을 통해 중합체 나노웨브를 캘린더링하고, 웨브의 두께를 가로 질러 웨브에 압력을 가하고, 웨브를 나노웨브 중합체의 T_g 와 T_{om} 사이의 온도까지 가열함으로써 형성된 부직포 웨브에 관한 것으로서, 여기서 T_{om} 은 용융의 개시 온도로서 정의되고, 나노웨브가 용융 구역을 포함하는 웨브의 평면에서 약 15% 미만의 면적을 갖는다.
- [0021] 본 발명은 또한 일렉트로블로잉 또는 일렉트로스퍼팅된 중합체 나노웨브의 표면을 안정시키는 방법에 있어서, 하나는 하드 롤이고 다른 하나는 소프트 롤인 제1 롤과 제2 롤 사이의 납을 통해 웨브를 캘린더링하는 단계와, 웨브의 두께를 가로 질러 웨브에 압력을 가하는 단계와, 웨브를 T_g 와 T_{om} 사이의 온도까지 가열하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0022] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 고형성이 적어도 약 20%이고, 평량이 적어도 약 1 gsm이고, 두께가 약 1 μm 내지 400 μm 이고, 최대 기공 크기가 약 5 마이크로미터인 중합체 나노섬유를 포함하고, 용융 구역을 포함하는 웨브의 평면에서 약 15% 미만의 면적을 갖는 부직포 나노웨브에 관한 것이다.
- [0023] 추가 실시 형태에서, 본 발명은 고형성이 적어도 약 20%이고, 평량이 적어도 약 1 gsm이고, 두께가 적어도 약 1 μm 이고, 기계 방향의 파괴 인장 강도가 적어도 약 4.1 MPa인 중합체 나노섬유를 포함하고, 용융 구역을 포함하는 웨브의 평면에서 약 15% 미만의 면적을 갖는 부직포 나노웨브에 관한 것이다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0027] 본 발명은 중합체 나노웨브의 다공성을 유지하면서 표면 안정성, 강도 및 푸아송 비를 포함한 기계적 보전성을 개선하는 방법에 관한 것이어서, 나노웨브는 액체 여과와 배터리 및 커패시터 등과 같은 다른 에너지 저장 장치에서의 격리판과 같은 다양한 고성능 적용예에 적합하다. 본 방법은 접합 지점에서 웨브의 나노섬유를 용융시키는 것을 포함으로써 나노웨브의 다공성에 심각한 영향을 미치지 않고 접착식 접합 없이 나노웨브의 표면과 그의 횡방향 폭 치수 둘 모두를 안정시킨다. 캘린더링/신장(stretching) 공정은 중합체 나노웨브의 기공 크기 및/또는 고형성을 제어하기 위해 사용될 수 있다.
- [0028] 용어 "부직포"는 다수의 무작위로 분포된 섬유를 포함하는 웨브를 의미한다. 섬유는 일반적으로 서로 접합되거나 접합되지 않을 수 있다. 섬유는 스테이플 섬유 또는 연속 섬유일 수 있다. 섬유는 상이한 섬유의 조합으로서 또는 각각 상이한 재료로 구성된 유사한 섬유의 조합으로서 다수의 재료 또는 단일 재료를 포함할 수 있다.
- [0029] "캘린더링"은 2개의 롤 사이의 납을 통해 웨브를 통과시키는 공정이다. 롤은 서로 접촉할 수 있거나, 롤 표면 들 사이에 고정 또는 가변 갭이 존재할 수 있다. 유리하게, 본 캘린더링 공정에서, 소프트 롤과 하드 롤 사이에 납이 형성된다. "소프트 롤"은 2개의 롤을 함께 캘린더로 유지하기 위해 가해진 압력 하에서 변형하는 롤이다. "하드 롤"은 공정 또는 제품에 심각한 영향을 미치는 변형이 공정 중의 압력 하에서 발생하지 않는 표면을 갖는 롤이다. "비페터닝된" 롤은 그를 제조하기 위해 사용되는 공정의 가능 범위 내에서 평탄면을 갖는 롤이다. 포인트 접합 롤과 다르게, 웨브가 납을 통과할 때 웨브 상에 폐단을 의도적으로 생성하는 포인트 또는 폐단은 없다.
- [0030] "스크립(scrim)"은 지지층이고, 나노웨브가 접합, 접착 또는 라미네이팅될 수 있는 임의의 평면 구조일 수 있다. 유리하게, 본 발명에 유용한 스크립 층은 스펜본드(spunbond) 부직포 층이지만, 부직포 섬유 등의 카딩된 웨브(carded web)로 제조될 수 있다. 몇몇 여과 적용예에 유용한 스크립 층은 주름 및 테드 폴드(dead fold)를 유지하기에 충분한 강성을 필요로 한다.
- [0031] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "기계 방향" 또는 "MD"는 천의 길이가 그를 생산하는 기계 상에서 생산되는 방향을 의미한다. 용어 "횡방향(cross direction)" 또는 "CD"는 천의 폭, 즉 MD에 대체로 수직한 방향 및 웨브의 두께 방향을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "푸아송 비"는 횡방향으로의 천의 치수 안정성의 측정값이다. 푸아송 비(PR)가 낮을수록, 천의 치수 안정성은 더 우수하다. 특히, 푸아송 비는 길이의 변화에 따른 폭의 상대 변화의 측정값이다. 천의 치수 안정성이 좋을수록, 컨버팅(converting) 공정 동안 천의 "넥 인(neck in)"에 대한 경향

이 덜하다. 푸아송 비(PR)는 다음의 공식에 의해 계산되는 무차원 수이다.

$$PR = \{(W_0 - W_i) / W_0\} / \{(L_i - L_0) / L_0\}$$

여기서 W_0 는 초기 샘플 폭이고, W_i 는 연장된 길이(L_i)에서 샘플의 폭이며, L_0 는 초기 샘플 길이이고, L_0 의 값은 W_0 의 값의 4배의 최소값이며, L_i 는 주어진 연장 상태에서의 샘플 길이이다.

"풋프린트(footprint)"는 웨브가 2개의 캘린더 롤들 사이를 통과함에 따라 압축된 웨브의 면적이다. 풋프린트는 웨브가 웨브의 횡방향을 따르는 임의의 지점에서 기계 방향으로 압축된 길이에 의해 측정될 수 있다.

"용융 구역"은, 전체 웨브를 횡단하든 그렇지 않든, 육안으로 또는 현미경 사진에서 보이는 그리고 서로 용융되어 개개의 형상이 사라진 섬유들을 포함하는 웨브의 구역을 의미한다. 예를 들어 2개의 스테인리스 스틸의 하드 롤들 사이에서 캘린더링된 나노웨브의 현미경 사진은 섬유들이 서로 용융되어 접합부를 형성하고 섬유들이 그들의 섬유질 특성을 상실한 점들을 보여준다. 도 2는 섬유가 본질적으로 서로 융합된 용융 영역을 볼 수 있는 그러한 현미경 사진의 예를 도시한다.

"접착식 접합(adhesively bonded)"은 재료가 열의 작용 또는 용매의 제거시 선택된 영역에서 섬유들을 서로 접합하는 웨브 내로 도입되는 것을 의미한다.

"이산 불연속 접합 영역"은 분리된 섬유가 몇몇 지점에서 서로에 접합된 웨브의 평면 내의 구역을 의미하는 것으로서, 상기 구역은 웨브의 임의의 하나의 에지로부터 다른 에지까지 연장하는 하나의 연속 구역을 형성하지 않는다.

"이산 불연속 비접합 영역"은 분리된 섬유가 어느 지점에서도 서로에 접합되지 않은 웨브의 평면 내의 구역을 의미하는 것으로서, 상기 구역은 웨브의 임의의 하나의 에지로부터 다른 에지까지 연장하는 하나의 연속 구역을 형성하지 않는다.

본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "나노섬유"는 약 1000 nm 미만, 심지어 약 800 nm, 심지어 약 50 nm 내지 500 nm, 그리고 심지어 약 100 nm 내지 400 nm의 수 평균 직경 또는 횡단면을 갖는 섬유를 말한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 직경은 비원형 형상의 가장 큰 횡단면을 포함한다.

제1 실시 형태에서, 본 발명은 중합체 나노섬유를 포함하는 부직포 웨브로서, 상기 웨브는 약 0.8 미만, 심지어 약 0.3 미만, 심지어 약 0.2 미만 그리고 심지어 약 0.1 미만의 푸아송 비를 갖는다.

다른 실시 형태에서, 본 발명은 이산 불연속 접합 또는 비접합 영역을 선택적으로 갖고 용융 구역을 포함하는 웨브의 평면에서 약 15% 미만의 면적을 가지며 접착식으로 접합되지 않는 부직포 웨브에 관한 것이다. 추가 실시 형태에서 부직포 웨브는 웨브의 평면에서 면적이 약 10% 미만, 심지어 약 5% 미만 또는 심지어 약 1% 미만인 용융 구역을 포함한다.

본 발명의 개선된 나노웨브는 네킹에 저항하여, 100 g/cm²의 장력이 기계 방향으로 가해질 때, 개선된 나노웨브는 약 10% 미만, 심지어 약 5% 미만, 심지어 약 2% 미만, 또는 심지어 약 1% 미만의 네킹을 나타낸다.

본 발명의 부직포 웨브는 약 10% 내지 약 80%, 심지어 약 20% 내지 약 60%, 그리고 심지어 약 20% 내지 약 40%의 고형성을 가질 수 있고, 웨브의 평량은 적어도 약 1 gsm, 심지어 적어도 약 2 gsm, 심지어 적어도 약 5 gsm, 그리고 심지어 적어도 약 20 gsm일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 부직포 웨브는 약 50 gsm 미만의 평량을 갖는다.

본 발명의 부직포 웨브는 약 1 마이크로미터의 최소 두께를 갖고, 최대 두께를 갖지 않는다. 대안적인 실시 형태에서, 두께는 최대 약 800 마이크로미터 또는 심지어 약 400 마이크로미터일 수 있다.

본 발명의 추가 실시 형태에서, 부직포 웨브는 적어도 약 4.1 MPa(600 psi), 심지어 적어도 약 6.9 MPa(1000 psi), 그리고 심지어 적어도 약 13.8 MPa(2000 psi)의 기계 방향 파괴 인장 응력, 또는 적어도 약 69 MPa(10,000 psi), 심지어 적어도 약 138 MPa(20,000 psi), 그리고 심지어 적어도 약 276 MPa(40,000 psi)의 기계 방향 인장 계수, 또는 이들 둘 모두를 갖는 임의의 전술된 웨브일 수 있다.

또 다른 실시 형태에서, 부직포 웨브는 약 17,513 N/m(100 lbf/inch) 초과의 표면 안정 지수 또는 약 0.9 미만의 표면 마찰 계수, 또는 이들 둘 모두를 갖는 임의의 전술된 웨브일 수 있다.

본 발명의 개선된 나노웨브는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 15 마이크로미터 범위의, 심지어 약 0.5 마이크로미

터 내지 약 2.5 마이크로미터의 기포점(Bubble Point; BP)으로서 측정된 최대 기공 크기와, 약 0.01 마이크로미터 내지 약 5 마이크로미터, 심지어 약 0.2 마이크로미터 내지 약 3 마이크로미터 또는 심지어 약 0.2 마이크로미터 내지 1.5 마이크로미터의 평균 유공 크기(mean flow pore sizes; MFP)를 나타낼 수 있다. 본 발명의 개선된 나노웨브의 기공 크기 분포의 표시는 약 1.1 내지 약 6의 범위, 심지어 약 1.1 내지 약 4일 수 있는 BP/MFP의 비에 의해 측정될 수 있다.

[0049] 방사된 상태 그대로의 부직포 웨브는 종래의 일렉트로스피닝 또는 일렉트로블로잉과 같은 일렉트로스피닝에 의해 그리고 일정한 환경에서는 멜트블로잉 공정에 의해 생산된 나노섬유를 주로 또는 나노섬유만을 포함한다. 종래의 일렉트로스피닝은, 나노섬유 및 부직포 매트를 생성하기 위해 고전압이 용액 내의 중합체에 가해지는, 본 명세서에 전체적으로 포함되는 미국 특허 제4,127,706호에 예시된 기술이다. 그러나, 일렉트로스피닝 공정의 전체 처리량은 너무 낮아 더 무거운 평량 웨브를 형성함에 있어서 상업적으로 실용적이지 않다.

[0050] "일렉트로블로잉" 공정이 본 명세서에 참고로 전체적으로 포함되는 국제 특허 공개 WO03/080905호에 개시된다. 중합체 및 용매를 포함하는 중합체 용액의 스트림이 저장 탱크로부터, 고전압이 인가되고 중합체 용액이 방출되는 방사구(spinneret) 내의 일련의 방사 노즐로 공급된다. 한편, 선택적으로 가열된 압축 공기가 방사 노즐의 측면 또는 주연부에 배치된 공기 노즐로부터 방출된다. 공기는, 새로 방출된 중합체 용액을 둘러싸서 전진시키고 진공 챔버 위의 그라운드된 다공성 수집 벨트 상에 수집되는 섬유질 웨브의 형성을 돋는 블로잉 가스 스트림(blowing gas stream)으로서 대체로 하향으로 지향된다. 일렉트로블로잉 공정은 약 1 gsm을 초과하는, 심지어 약 40 gsm 이상만큼 높은 평량의 나노웨브의 상업적 크기 및 수량의 형성을 상대적으로 짧은 시간에 가능하게 한다.

[0051] 기재 또는 스크립이 콜렉터 상에 배열되어 방사된 나노섬유 웨브를 기재 상에 수집 및 결합할 수 있어, 결합된 섬유 웨브가 고성능 필터, 와이퍼 등으로서 사용된다. 기재의 예는 멜트블로운 부직포 천, 바늘로 편성된 또는 스펜레이싱된 부직포 천과 같은 다양한 부직포 천, 직포 천, 편물 천, 종이 등을 포함할 수 있고, 나노섬유 층이 기재 상에 추가될 수 있는 한 제한없이 사용될 수 있다.

[0052] 다음의 일렉트로블로잉 공정 조건이 본 발명의 웨브를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0053] 방사구에 인가된 전압은 바람직하게는 약 1 내지 300 kV 그리고 보다 바람직하게는 약 10 내지 100 kV의 범위 내에 있다. 중합체 용액은 약 0.01 내지 200 kg/cm³ 그리고 바람직하게는 약 0.1 내지 20 kg/cm³ 범위의 압력으로 방출될 수 있다. 이는 중합체 용액이 대량 생산을 위한 적절한 방식으로 대량으로 방출되게 한다. 본 발명의 방법은 구멍당 약 0.1 내지 5 cc/분의 방출 속도로 중합체 용액을 방출할 수 있다.

[0054] 공기 노즐을 통해 주입된 압축 공기는 약 10 내지 10,000 m/분 그리고 바람직하게는 약 100 내지 3,000 m/분의 유량을 갖는다. 공기 온도는 바람직하게 약 300°C 그리고 보다 바람직하게는 약 100°C의 범위 내에 있다. 다이 대 수집기의 거리(die to collector distance; DCD), 즉 방사 노즐의 하부 단부와 흡입 수집기 사이의 거리는 바람직하게 약 1 내지 200 cm 그리고 보다 바람직하게는 10 내지 50 cm이다.

[0055] 본 발명의 나노웨브를 형성하는 데에 사용될 수 있는 중합체 재료는 특별히 제한되지 않고, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 셀룰로오스 에테르 및 에스테르, 폴리알킬렌 설파이드, 폴리아릴렌 옥사이드, 폴리술폰, 변형 폴리술폰 중합체 및 그의 혼합물과 같은 첨가 중합체와 축합 중합체 재료 둘 모두를 포함한다. 이들 포괄 부류에 속하는 바람직한 재료는 가교결합 및 비가교결합된 형태의 다양한 정도의 가수분해(87% 내지 99.5%)된 폴리비닐알코올, 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플로라이드), 그리고 폴리(비닐클로라이드), 폴리메틸메타크릴레이트 (및 다른 아크릴 수지), 폴리스티렌 및 (ABA 타입의 블록 공중합체를 비롯한) 그의 공중합체를 포함한다. 바람직한 첨가 중합체는 유리질인 경향이 있다(실온보다 높은 T_g). 이는 폴리비닐클로라이드 및 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스틸렌 중합체 조성물 또는 합금 또는 저결정성 폴리비닐리텐 플로라이드 및 폴리비닐알코올 재료에도 해당된다. 폴리아미드 축합 중합체의 하나의 바람직한 부류는 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론 6,6-6,10 등과 같은 나일론 재료이다. 본 발명의 중합체 나노웨브가 멜트블로잉에 의해 형성될 때, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌과 같은 폴리올레핀, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 같은 폴리에스테르 및 전술된 나일론 중합체와 같은 폴리아미드를 비롯한, 나노섬유로 멜트블로잉될 수 있는 임의의 열가소성 중합체가 사용될 수 있다.

[0056] 섬유 중합체의 T_g를 감소시키기 위해, 본 기술 분야에서 알려진 가소제를 전술된 다양한 중합체에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 가소제는 나노웨브가 채용될 특정 최종 용도뿐만 아니라 일렉트로스피닝 또는 일렉트로블로잉될 중합체에 좌우될 것이다. 예를 들어, 나일론 중합체는 물 또는 심지어 일렉트로스피닝 또는 일렉트

로블로잉 공정으로부터 잔류 용매로 가소화될 수 있다. 중합체 T_g 를 낮추는 데에 유용할 수 있는 본 기술 분야에서 알려진 다른 가소제로는 지방족 글리콜과, 방향족 셀론아미드와, 다이부틸 프탈레이트, 다이헥실 프탈레이트, 다이사이클로헥실 프탈레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이아이소데실 프탈레이트, 다이운데실 프탈레이트, 다이도데칸일 프탈레이트 및 다이페닐 프탈레이트 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는 프탈레이트 에스테르를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에 참조로 포함된 문헌[Handbook of Plasticizers, edited by George Wypych, 2004 Chemtec Publishing]은 본 발명에 사용될 수 있는 다른 중합체/가소제 조합을 개시한다.

[0057] 본 발명의 방사된 상태 그대로의 나노웨브는 물리적 특성의 원하는 개선을 부여하기 위해 캘린더링될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 방사된 상태 그대로의 나노웨브는 하나의 롤은 비페터닝된 소프트 롤이고 하나의 롤은 비페터닝된 하드 롤인 2개의 비페터닝된 롤들 사이의 넓 내로 공급되고, 하드 롤의 온도는 본 명세서에서 중합체가 유리질로부터 고무질 상태로 전이되는 온도로서 정의되는 T_g 와 본 명세서에서 중합체의 용융 개시 온도로서 정의되는 $T_{m\text{m}}$ 사이의 온도로 유지되어, 나노웨브의 나노섬유는 캘린더 넓을 통과할 때 가소화된 상태에 있다. 롤의 조성 및 경도는 원하는 최종 용도 특성을 가져오도록 변화될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 하나의 롤은 스테인리스 스틸과 같은 초경금속(hard metal)이고, 나머지는 연금속 또는 중합체가 코팅된 롤이나 로크웰 B 70 미만의 경도를 갖는 복합 롤이다. 2개의 롤들 사이의 넓 내에서의 웨브의 체류 시간은 웨브의 선속도에 의해, 바람직하게 약 1 m/min 내지 약 50 m/min으로 제어되고, 2개의 롤들 사이의 풋프린트(footprint)는 웨브가 양 롤과 동시에 접촉하여 이동하는 기계 방향 거리이다. 풋프린트는 2개의 롤들 사이의 넓에서 가해진 압력에 의해 제어되고 일반적으로 롤의 선형 횡방향 치수 당 힘으로 측정되며, 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 30 mm이다.

[0058] 더욱이, 부직포 웨브는, 선택적으로 나노섬유 중합체의 가장 낮은 $T_{m\text{m}}$ 과 T_g 사이인 온도로 가열되는 동안, 신장될 수 있다. 신장은 웨브가 캘린더 롤에 공급되기 전 그리고/또는 후 언제든, 그리고 기계 방향과 횡방향 둘 모두 또는 어느 한 방향으로 발생될 수 있다.

시험 방법

[0059] 표면 안정 지수(Surface Stability Index; SSI)는 웨브의 표면에서의 섬유가 끌어 당겨질 때 파괴되지 않는 경향의 척도이다. 웨브의 표면 안정 지수를 이하의 기술에 의해 측정하였다. 자성 바아를 신장계(MTS 퀘스트(MTS QUEST™) 5) 상의 하부 장착 지점 내로 배치시켰다. 대략 10.2 cm (4") × 15.2 cm (6")의 강판을 자석의 최상부 상에 배치시켰다. 폭이 약 6.4 cm (2.5")이고 길이가 약 7.6 cm (3")인 한 조각의 양면 테이프를 강판 상에 견고하게 부착하였다. 적어도 5 cm (2") × 5 cm (2")의 시험될 한 조각의 재료를 서서히 그러나 평탄하게 양면 테이프 위에 놓았다. 시험 중인 재료의 표면을 분열시키지 않도록 주의하며, 주름 및 접힘을 피하였다.

[0060] 시험 프로브는 단부 직경이 1.6 cm (5/8") (면적 = 8.0 cm² (1.23 in²))인 강철 실린더였다. 이 프로브의 단부를 동일한 양면 테이프의 조각으로 덮고, 테이프를 프로브에 맞도록 절단하였다. 프로브를 신장계 크로스헤드 상의 50 N 하중 셀 내로 장착하였다. 프로브가 샘플의 표면 위 500 μm -1000 μm 에 놓이도록 크로스헤드를 낮추었다. 이 시작점을 제로 신장으로 정하였다.

[0061] 프로브를 0.127 cm/min (0.050 in/min)의 연속 속도로 (샘플을 향해) 하방으로 이동하게 하였다. 샘플과 프로브 사이에 2.2 N (0.5 lbs)의 수직력이 설정될 때까지 프로브를 계속하여 하강시켰다. 프로브는 이 위치에서 10초 동안 유지되었다. 그 다음에 프로브 방향을 역전시키고 0.025 cm/min (0.010 in/min)의 연속 속도로 샘플로부터 멀어지도록 이동시켰다. 이러한 이동을 크로스헤드가 시작점에 도달할 때까지 계속하였다.

[0062] 시험의 언로딩 부분에 대한 하중 = 0인 축 부근에서 하중 대 신장 그래프의 기울기를 데이터로부터 추출하였다. 기울기 계산을 위한 시작점을 가능한 한 하중 = 0인 축에 가깝게 정하였으며, 양의 하중값을 갖는 지점이 바람직하다. 종점을, 시작점으로부터 (신장이) 10 μm 초과 지점에서, 언로딩 커브의 선형 부분을 따라 선택하였다. 시험 소프트웨어는 가장 최소제곱법의 선형 추세선(least squares linear trendline)을 시작점과 종점 사이의 데이터에 자동적으로 맞추고, 추세선의 기울기를 1b/in(N/m)으로 기록하였다. 기울기의 절대값을 SSI로 기록하였다.

[0063] 주어진 샘플의 각 측면에 대해 2번의 측정이 실시되었지만, 시편을 재사용하지 않았다(즉, 시험은 파괴 시험이었다). (샘플 플레이트와 프로브 상의) 두 조각의 테이프를 각각의 측정 후에 교체하였다. 4개의 시편 값을 평균하여 샘플에 대한 단일 표면 안정값을 얻었다.

[0065]

평균 유공 크기 및 기포점은, 모세관 유체 기공측정기(capillary flow porosimeter)(미국 뉴욕주 이타카 소재의 포리스 머티리얼즈, 인크.(Porous Materials, Inc.; PMI)의 모델 번호 CFP-34RTF8A-3-6-L4)를 사용하여 ASTM 규정 F 316의 자동 기포점 방법(automated bubble point method)을 사용함으로써 0.05 μm 내지 300 μm 의 기공 크기 직경을 갖는 멤브레인의 기공 크기 특징을 근사적으로 측정하는 ASTM 규정 E 1294-89 "자동 액체 기공측정 기기를 사용하는 멤브레인 필터의 기공 크기 특징에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter)에 따라 측정하였다. 개별 샘플(8, 20 또는 30 mm 직경)을 저 표면 장력 유체(16 다인(dyne)/cm의 표면 장력을 갖는 1, 1, 2, 3, 3, 3-헥사플루오로프로펜 또는 "갈위크(Galwick)")로 습윤시켰다. 각각의 샘플을 홀더 내에 배치시키고, 공기의 차압을 인가하여 샘플로부터 유체를 제거하였다. 습윤 유동(wet flow)이 건조 유동(dry flow)(습윤 용매가 없는 유동)의 절반과 동일해지는 차압은 제공된 소프트웨어를 사용하여 평균 유공 크기를 계산하는 데 사용된다. 기포점은 가장 큰 기공 크기를 말한다.

[0066]

평량(BW)은 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D-3776에 따라 측정하여 $\text{g}/\text{m}^2(\text{gsm})$ 단위로 기록하였다.

[0067]

고형성은 단위가 g/m^2 인 샘플의 평량을 단위가 g/cm^2 인 중합체 밀도로 나누고 단위가 마이크로미터인 샘플 두께로 나누고 100을 곱함으로써 계산하였다. 즉, 고형성 = 평량/(밀도 \times 두께) \times 100%. % 다공성 = 100% - %고형성.

[0068]

섬유 직경은 다음과 같이 측정하였다. 각각의 미세 섬유 층 샘플에 대한 10매의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지를 5,000x 배율로 촬영하였다. 이 사진으로부터 11개의 명확하게 구별가능한 미세 섬유의 직경을 측정하여 기록하였다. 결합(즉, 미세 섬유들의 덩어리, 중합체 드롭(polymer drop), 미세 섬유들의 교차)은 포함시키지 않았다. 각각의 샘플에 대한 평균 섬유 직경을 계산하였다.

[0069]

본 명세서에 참고로 포함되는 ASTM D-645 (또는 ISO 534)에 의해 50 kPa의 인가된 하중과 200 mm^2 의 앤빌 표면적 하에서 두께를 측정하였다. 두께는 밀(mil)로 기록되고 마이크로미터로 변환된다. 유기 전해질에서의 이온 저항은 이온의 유동에 대한 격리판의 저항의 척도이고, 아래와 같이 측정되었다. 샘플을 (직경이 1.5 cm인) 작은 조각으로 절단하고 메탄을 전해질 내의 LiCl 2 M 용액에 침지시켰다. 솔라트론(Solartron) 1252 주파수 반응 분석기 및 제트플롯(Zplot) 소프트웨어와 함께 솔라트론 1287 전자화학 인터페이스를 사용하여 격리판 저항을 측정하였다. 시험 셀은 습윤 격리판과 접촉하는 0.3165 제곱 센티미터의 전극 면적을 가졌다. 10 mV의 AC 진폭과 10 Hz 내지 500,000 Hz의 주파수 범위에서 측정을 수행했다. 나이키스트 플롯(Nyquist plot)에서의 고주파수 인터셉트가 격리판 저항(음)이다. 단위가 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 인 이온 저항을 측정하기 위해 격리판 저항(음)을 전극 면적(0.3165 제곱 센티미터)과 곱하였다.

[0070]

맥멀린수(MacMullin Number; N_m)는 무차원 수이고, 격리판의 이온 저항의 척도이며, 전해질로 충전된 격리판 샘플의 저항력 대 전해질 단독의 등가 체적의 저항력의 비율로 정의된다. 맥멀린수는 아래와 같이 표현된다.

[0071]

$$N_m = (R_{\text{격리판}} \times A_{\text{전극}}) / (p_{\text{전해질}} \times t_{\text{격리판}}),$$

[0072]

여기서 $R_{\text{격리판}}$ 은 단위가 옴인 격리판의 저항이고, $A_{\text{전극}}$ 은 단위가 cm^2 인 전극의 면적이며, $p_{\text{전해질}}$ 은 단위가 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 인 전해질의 저항력이고, $t_{\text{격리판}}$ 은 단위가 cm 인 격리판의 두께이다. 25°C에서의 메탄을 전해질 내의 LiCl의 2 M 용액의 저항력은 50.5 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 이다.

[0073]

인장 계수를 5 cm/분 (2 인치/분)의 일정한 신장 속도로 신장계(MTS 퀘스트™ 5) 상에서 측정하였다. 샘플을 하중 방향으로 더 긴 2.5 cm (1 인치) \times 20.3 cm (8 인치)의 크기로 절단하였다. 샘플의 게이지 길이는 15.2 cm (6인치)였고, 샘플의 시작 폭은 2.5 cm (1 인치)였다. (탄성 계수, 영률로도 알려진) 인장 계수는 응력(s) 대 변형률(e)의 그래프에서 변형률이 낮은 부분에 접하는 선의 기울기로서 정의된다. 샘플을 기계 방향과 횡방향 둘 모두에서 시험하였다.

[0074]

인장 강도를 5 cm/분 (2 인치/분)의 일정한 신장 속도로 신장계(MTS 퀘스트™ 5) 상에서 측정하였다. 샘플을 하중 방향으로 더 긴 2.5 cm (1 인치) \times 20.3 cm (8 인치)의 크기로 절단하였다. 샘플의 게이지 길이는 15.2 cm (6인치)였고, 샘플의 시작 폭은 2.5 cm (1 인치)였다. 인장 강도는 단면적($A = 폭 \times 두께$)으로 나누어진 시험 단편에 의해 지지된 최대 하중으로 정의된다. 샘플을 기계 방향과 횡방향 둘 모두에서 시험하였다.

[0075]

네킹은 인장 하중이 기계 방향으로 가해질 때 샘플의 폭이 (횡방향으로) 얼마나 감소하는지를 나타낸다. 이는 신장계(MTS 퀘스트™ 5) 상에서 행해지는 비표준 시험이다. 샘플 신장을 0.5 mm 간격으로 충분하였고, 하중과 폭 데이터를 각 증분마다 기록하였다. 시험 샘플 상의 가장 좁은 지점에서 항상 폭을 측정하였다. 샘플의 계

이지 길이는 15.2 cm (6인치)였고, 샘플의 시작 폭은 5 cm (2 인치)였다. (측정 폭 \div 초기 폭 \times 100%로 정의되는) 폐센트 폭을 (하중 \div 초기 폭으로 정의되는) 선 장력에 대하여 플로팅하였다. 인터셉트 = 100%로 3차 다항식을 이 데이터에 맞추었고, 네킹값을 100 g/cm에서 이 다항식의 값으로 기록하였다. 동일한 측정 절차가 푸아송 비를 측정하기 위해 사용되었다.

[0076] 테스팅 머신스 인코포레이티드(Testing Machines Incorporated)(미국 뉴욕주 아미티빌 소재) 마찰 계수 시험기 모델 번호 32-25를 사용하여 TAPPI 방법 T 503에 따라 정지 마찰 계수를 측정하였다. 샘플을 경사진 평면 상에 장착하였고, 정합 샘플이 16.1 cm² (2.5 제곱인치) 금속 슬레드(sled)의 바닥에 장착되었다. 금속 슬레드에는 경사진 평면의 좌측 단부에서 회로 내로 장착된 전도성 플랩이 부착되었다. 평면의 우측 단부에는 초당 1.5 +/- 0.5도의 속도로 수평에 대한 평면의 상승각을 증가시키는 전기 모터가 있었다. 금속 슬레드가 먼저 이동했을 때, 평면의 좌측 단부의 스위치를 차단하여, 전기 모터를 정지시켰다. 평면이 놓인 각도를 기록하였다. 정지 마찰 계수는 이 각도의 탄젠트 값이다.

실시예

[0078] 실시예는 약 215°C의 T_{m} 의 폴리아미드(나일론-6,6)로부터 방사되었다. 실시예 1 내지 3에서, 약 717 마이크로미터의 수 평균 섬유 직경과 약 18 gsm의 목표 평량을 갖는 방사된 상태 그대로의 나노섬유 시트를 풀립부로부터 2개의 롤 캘린더 넓으로 나노섬유 시트를 운반함으로써 캘린더링하였다. 넓 내로 들어갈 때 평평하고 주름 없는 시트를 유지하기 위해 넓 이전에 시트를 펴는 장치를 사용하였다. 하드 롤은 24.79 cm (9.76 인치) 직경의 강철 롤이었고, 소프트 롤은 약 85의 쇼어 D 경도와 약 26.67 cm (10.5 인치)의 직경을 갖는 표면이 나일론인 롤이었다.

[0079] 도 3a는 본 발명의 방법에 의해 얻어진 전형적인 웨브의 실시예의 현미경 사진을 보여주는 데, 여기에서 개별 섬유는, 평평하면서(도 3b), 비-섬유질 덩어리로 서로 용융되지 않고, 섬유질 성질을 유지한다.

비교예 1

[0081] 비교예 1은 캘린더링되지 않은 나노웨브였다(도 1). 비교예 1은 약 7 마이크로미터의 최대 기공 크기와 약 3 마이크로미터의 평균 유공 크기를 가졌다.

실시예 1

[0083] 시트의 권취 속도는 3.05 m/분(10 ft/분)이었고, 하드 롤의 온도는 80°C였다. 넓 내에서의 압력을 12.64 mm의 넓 풋프린트를 통해 기록하였다. 시트를 넓의 출구에서 62.5 g/cm의 장력으로 캘린더링 후에 신장시켰다. 처리된 나노웨브는 약 2.6 마이크로미터의 최대 기공 크기와 약 1.0 마이크로미터의 평균 유공 크기를 가졌다.

실시예 2

[0085] 시트의 권취 속도는 3.05 m/분(10 ft/분)이었고, 하드 롤의 온도는 50°C였다. 넓 내에서의 압력을 12.64 mm의 넓 풋프린트를 통해 기록하였다. 시트를 넓의 출구에서 62.5 g/cm의 장력으로 캘린더링 후에 신장시켰다. 처리된 나노웨브는 약 2.7 마이크로미터의 최대 기공 크기와 약 1.1 마이크로미터의 평균 유공 크기를 가졌다.

실시예 3

[0087] 나노웨브를 실시예 2에 따라 제조하고 캘린더링하였지만, 넓의 출구에서 198 g/cm의 장력으로 신장시켰다. 처리된 나노웨브는 약 2.3 마이크로미터의 최대 기공 크기와 약 0.9 마이크로미터의 평균 유공 크기를 가졌다.

비교예 2

[0089] 0.85 μ m의 평균 섬유 직경을 갖는 17 gsm 멜트블로운 웨브를 1200 g/10 분의 용융률 유속(Melt Flow Rate; MFR)을 갖는 (미국 멜라웨어주 월밍턴 소재의 바셀(Base11)사의) 폴리프로필렌 X11292-36-6으로 제조하였다.

비교예 3

[0091] 0.94 μ m의 평균 섬유 직경을 갖는 17 gsm 멜트블로운 웨브를 (미국 멜라웨어주 월밍턴 소재의 바셀사의) 폴리프로필렌 PF017(2000 MFR, 과산화물로 코팅됨)로 제조하였다.

결과

[0093] 표 1은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1로부터 얻어진 결과를 보여준다. 표 1의 데이터는 본 발명의 캘린더링 공정을 거친 나노웨브가 비교예 1의 방사된 상태 그대로의 나노웨브와 비교할 때 푸아송 비 및 네킹에 대한 저항

이 상당히 개선되었음을 나타낸다.

표 1

샘플	BW (gsm)	인장 강도 (MPa)	계수 (MPa)	100 g/cm에서 의 네킹 (%)	PR	고형성 (%)
비교예 1	15.81	3.5	32.5	12.35	0.99	17.3
실시예 1	17.05	9.3	155.5	1.05	0.19	34.74
실시예 2	17.21	8.0	205.1	1.65	0.29	34.13
실시예 3	15.08	8.9	151.3	0.65	0.14	31.65

[0094]

표면 안정성이 대조로서 비교예 1을 사용하여 실시예 2 및 4로부터의 샘플에서 전술된 바와 같이 측정되었다. 비교예 2 및 3을 또한 시험하였다. 표 2는 본 발명의 방법에 의해 표면 안정성에서 얻어진 개선을 보여준다.

표 2

샘플	표면 안정성 (N/m)
비교예 1	2140
실시예 1	84629
실시예 3	82267
비교예 2	10021
비교예 3	1993

[0096]

표 3에는 본 발명의 제품의 개선된 마찰 계수가 제시되어 있다.

표 3

샘플	마찰 계수
비교예 1	1.042
실시예 1	0.881
실시예 2	0.580
실시예 3	0.636

[0098]

표 4에는 본 발명의 제품의 이온 저항이 제시되어 있다. 비교예 1과 비교할 때 실시예 1 및 2에 의해 보여진 바와 같이 본 발명의 방법에 의해 저항이 증가되지 않거나, 또는 단지 미미하게 증가된 사실은 중요하다. 실시예 3 및 비교예 1에 의해 보여진 바와 같이 캘린더링 전 또는 후에 웨브를 신장시킴으로써 이온 저항이 상당하게 변화될 수 있다는 사실 또한 중요하다. 본 발명의 웨브는 더 강하고, 더 나은 표면 안정성을 가지며, 비교예 1과 비교하여 실시예 3에 의해 보여진 바와 같이 여전히 더 낮은 이온 저항을 갖는다.

표 4

샘플	이온 저항 (Ohm.cm ²)
비교예 1	0.855
실시예 1	0.857
실시예 2	1.175
실시예 3	0.774

[0100]

도면의 간단한 설명

[0024]

도 1은 본 명세서에 비교예 1로서 기술된, 일렉트로블로잉 공정으로부터 얻어진 방사된 상태 그대로의 나노웨브의 현미경 사진.

[0025]

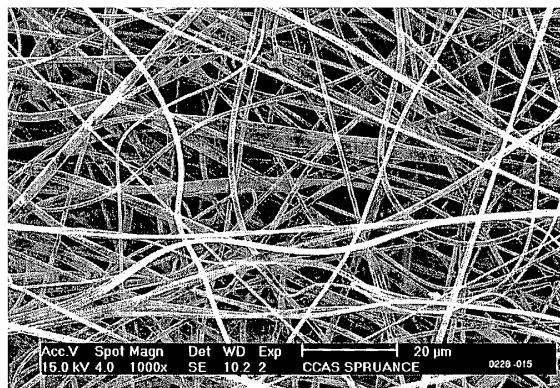
도 2는 나노웨브 내의 용융 구역을 보여주는, 2개의 하드 룰 사이에서 캘린더링된 나노웨브의 현미경 사진.

[0026]

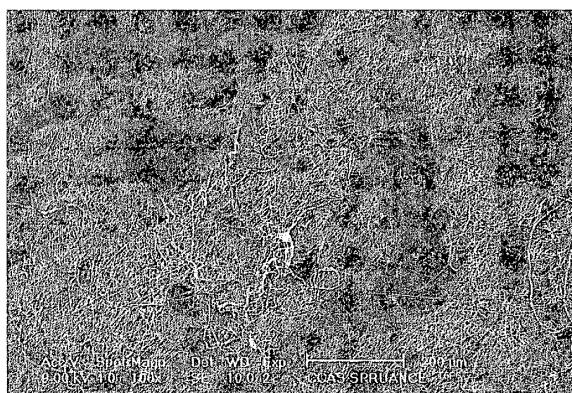
도 3a 및 도 3b는 본 발명의 방법으로 캘린더링된 나노웨브의 현미경 사진.

도면

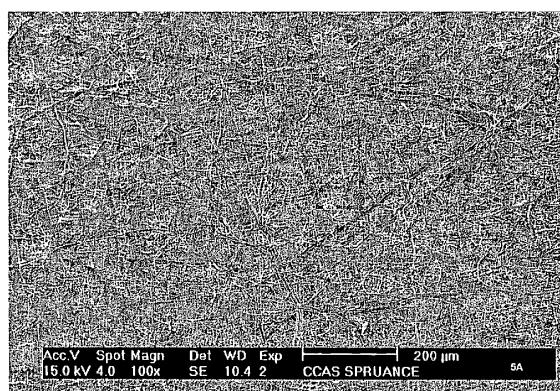
도면1



도면2



도면3A



도면3B

