



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0126579
(43) 공개일자 2018년11월27일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01D 5/00 (2006.01) B01D 39/16 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01) D01F 6/56 (2006.01)
D01F 6/90 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
D01D 5/003 (2013.01)
B01D 39/1623 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7031659</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2017년04월06일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년10월31일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2017/026396</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/177033
국제공개일자 2017년10월12일</p> <p>(30) 우선권주장
62/318,951 2016년04월06일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
도날드슨 컴파니, 인코포레이티드
미합중국 미네소타 55431 블루밍턴 웨스트 94번가 1400</p> <p>(72) 발명자
세노이, 수레쉬, 락스만
미국, 미네소타 55440-1299, 미네아폴리스, 웨스트 94스 스트리트 1400</p> <p>(74) 대리인
한양특허법인</p> |
|---|--|

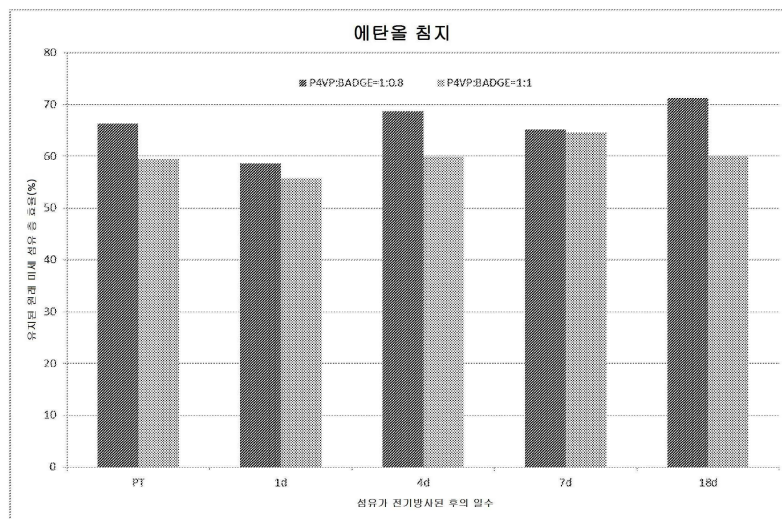
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **실은 가교결합으로부터 제조된 미세 섬유**

(57) 요약

본 개시 내용은 에폭시, 및 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 형성되는 미세 섬유를 제조하는 특유의 방법을 제공한다. 본 개시 내용은 또한 에폭시, 및 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 포함하는 조성물로 미세 섬유를 코팅하는 특유의 방법을 제공한다. 본 개시 내용은, 에폭시, 및 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 섬유 전체가 형성되는 미세 섬유를 추가로 제공한다. 미세 섬유를 포함하는 필터 매체 및 필터 기체가 또한 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

D01F 1/10 (2013.01)

D01F 6/56 (2013.01)

D01F 6/90 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

미세 섬유의 제조 방법으로서,

4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;

4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 제공하는 단계;

적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계; 및

중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하되, 각각의 섬유 전체가 조성물로부터 제조되도록 하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

미세 섬유의 제조 방법으로서,

4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;

용매를 제공하는 단계;

적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계; 및

중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물의 온도를 80℃보다 높게 증가시키지 않고서 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하되, 각각의 섬유 전체가 조성물로부터 제조되도록 하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 실온에서 배합되고, 복수의 섬유는 조성물의 온도를 실온보다 높게 증가시키지 않고서 형성되는 것인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계가 동시에 수행되는 것인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계는

중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 단계;

4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 반응되게 하는 단계; 및

용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계

를 포함하는 것인, 방법.

청구항 6

코팅된 미세 섬유를 제조하는 방법으로서,

4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;

4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 제공하는 단계;

적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;

섬유를 제공하는 단계; 및

중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로 섬유를 코팅하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

코팅된 미세 섬유를 제조하는 방법으로서,

4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;

용매를 제공하는 단계;

적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;

섬유를 제공하는 단계; 및

중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물의 온도 또는 섬유의 온도를 80°C 보다 높게 증가시키지 않고서 조성물로 섬유를 코팅하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 실온에서 배합되고, 섬유는 조성물의 온도 또는 섬유의 온도를 실온보다 높게 증가시키지 않고서 코팅되는 것인, 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로 섬유를 코팅하는 단계가 동시에 수행되는 것인, 방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로 섬유를 코팅하는 단계는

중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 단계;

4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 반응되게 하는 단계; 및

용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계

를 포함하는 것인, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매는 에탄올을 포함하는 것인, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매는 비양성자성 용매를 포함하는 것인, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 성분은 나일론, 폴리아미드 삼원공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 또는 폴리우레탄, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는 것인, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 A/F 에폭시 수지, 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 브롬화 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 수지, 에폭시 페놀 노볼락 수지, 에폭시 크레졸 노볼락 수지, 이작용성 지환족 에폭시 수지, 또는 글리시딜 아민-유형 다작용성 에폭시 수지, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 20 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 것인, 방법.

청구항 17

미세 섬유로서,

섬유 전체가 조성물로 구성되며, 조성물은 중합체 성분과 에폭시의 반응 생성물을 포함하며, 중합체 성분은 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하고, 또한 에폭시는 적어도 이작용성인, 미세 섬유.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 미세 섬유.

청구항 19

제17항 또는 제18항의 복수의 섬유를 포함하는 필터 매체.

청구항 20

제19항에 있어서, 여과 기재를 추가로 포함하며, 복수의 섬유는 기재 상에 배치되어 미세 섬유 층을 형성하는 것인, 필터 매체.

발명의 설명

기술 분야

계속 출원 데이터

[0001]

본 출원은 2016년 4월 6일에 출원된 미국 가출원 일련 번호 62/318,951의 이익을 주장하며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0002]

배경 기술

다양한 기타 다른 물질과 혼합 또는 블렌딩되는 중합체 재료를 고려하는 미세 섬유 기술이 알려져 있다. 이들 미세 섬유 재료 중 다수는 극한 온도 및/또는 습도를 갖는 적용에서 수많은 여과 최종 용도에 적절한 성능을 갖지만, 섬유 가공 및 생성에 있어서의 개선이 여전히 요구된다.

[0003]

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

본 개시 내용은 에폭시 및 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 형성되는 미세 섬유를 제조하는, 또는 상기 조성물로부터 형성되는, 미세 섬유를 위한 코팅을 제조하는 특유의 방법을 제공한다. 에폭시는 적어도 이작용성이다. 중합체 성분은 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함한다. 일부 구현예에서, 조성물은 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 포함한다. 일부 구현예에서, 중합체 성분은 열의 적용 없이 에폭시와 배합된다. 조성

[0004]

물은 용매를 추가로 포함할 수 있으며, 용매의 적어도 일부분이 섬유 형성 또는 코팅 동안 제거될 수 있다.

- [0005] 본 개시 내용은, 에폭시, 및 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 섬유 전체가 형성되는 미세 섬유를 추가로 제공한다.
- [0006] 본 개시 내용은 또한 본 명세서에 기재된 미세 섬유를 포함하는 필터 매체를 제공한다.
- [0007] 본 명세서에서, "미세" 섬유는 평균 섬유 직경이 10 마이크로 미만이다. 통상적으로, 이는 본 개시 내용의 복수의 섬유의 샘플의 평균 섬유 직경이 10 마이크로 미만을 의미한다. 특정 구현예에서, 그러한 섬유는 평균 직경이 최대 5 마이크로, 최대 2 마이크로, 최대 1 마이크로, 최대 0.8 마이크로, 또는 최대 0.5 마이크로이다. 특정 구현예에서, 그러한 섬유는 평균 직경이 적어도 0.05 마이크로, 또는 적어도 0.1 마이크로이다.
- [0008] 본 명세서에서, "실온"은 62°F 내지 78°F, 또는 더 바람직하게는, 65°F 내지 75°F이다. 특정 구현예에서, 실온은 72°F이다.
- [0009] 용어 "포함한다" 및 이의 변형은 이들 용어가 발명의 설명 및 청구범위에 나타나는 경우 제한적 의미를 갖지 않는다. 그러한 용어는 언급된 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 군을 포함하지만, 임의의 기타 다른 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 군을 배제하지 않음을 시사하는 것으로 이해될 것이다. "~로 이루어진"은 어구 "~로 이루어진" 앞에 오는 것은 무엇이든 포함하며 그로 한정됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 이루어진"은 열거된 요소들이 필요하거나 필수적이고, 기타 다른 요소들은 전혀 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다. "~로 본질적으로 이루어진"은 어구 앞에 열거된 임의의 요소들을 포함하며 열거된 요소들에 대해서 본 개시 내용에 명시된 활성 또는 작용을 기여하거나 또는 이를 방해하지 않는 기타 다른 요소들에 제한됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 본질적으로 이루어진"은 열거된 요소가 필요하거나 필수적이지만, 기타 다른 요소가 선택적이고, 그것이 열거된 요소의 활성 또는 작용에 실질적으로 영향을 미치는지 여부에 따라 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다.
- [0010] "바람직한" 및 "바람직하게는"이라는 단어는 특정의 상황 하에서 특정의 이익을 줄 수 있는 본 개시 내용의 구현예를 지칭한다. 그러나, 동일한 또는 기타 다른 상황 하에서 다른 구현예가 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 구현예에 관한 언급은 다른 구현예가 유용하지 않다는 것을 암시하는 것이 아니며, 다른 구현예를 본 개시 내용의 범주로부터 제외시키고자 하는 것은 아니다.
- [0011] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 오직 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 구체적인 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함하고자 하는 것이다. 용어 부정관사 및 정관사는 용어 "적어도 하나"와 상호교환적으로 사용된다.
- [0012] 목록에 뒤따르는 어구인 "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 임의의 하나의 항목 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.
- [0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "또는"이라는 용어는 일반적으로, 명백하게 그 내용이 달리 언급되지 않는 한, "및/또는"을 포함하는 통상적인 의미로 사용된다. 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 모두, 또는 열거된 요소들 중 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.
- [0014] 또한 본 명세서에서, 모든 숫자는 용어 "약"으로, 그리고 바람직하게는 용어 "정확하게"로 수식되는 것으로 가정된다. 측정량과 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "약"은, 그 측정의 목적 및 사용되는 측정 장비의 정확도에 상응하는 수준으로 주의를 기울이고 측정을 실시하는 당업자가 예측하는 바와 같은, 측정량에서의 변동을 지칭한다.
- [0015] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 인용은 종점들과 더불어 그 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다). 본 명세서에서, 숫자 "최대"(예컨대, 최대 50)는 그 숫자(예컨대, 50)를 포함한다.
- [0016] 모든 표제는 독자의 편의를 위한 것이며, 명시되지 않는 한 표제 이후에 나오는 본문의 의미를 제한하기 위해 사용되어서는 안 된다.
- [0017] 본 개시 내용의 상기의 개요는 본 개시 내용의 각각의 개시되는 구현예 또는 모든 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 하기 설명은 예시적인 구현예를 더욱 구체적으로 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예들의 목록을 통해 지침이 제공되며, 이러한 예들은 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 언급된 목록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 개시 내용은 하기 도면과 관련하여 더 완전히 이해될 수 있다.

도 1a 및 도 1b는 실시예 1 에탄올 침지(soak) 후(도 1a) 또는 고온수 침지 후(도 1b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율(fine fiber layer efficiency retained)을 그래프로 나타낸다.

도 2a 및 도 2b는 실시예 2 에탄올 침지 후(도 2a) 또는 고온수 침지 후(도 2b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율을 그래프로 나타낸다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 3 에탄올 침지 후(도 3a) 또는 고온수 침지 후(도 3b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율을 그래프로 나타낸다.

도 4a 및 도 4b는 실시예 4 에탄올 침지 후(도 4a) 또는 고온수 침지 후(도 4b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율을 그래프로 나타낸다.

도 5a 및 도 5b는 실시예 5 에탄올 침지 후(도 5a) 또는 고온수 침지 후(도 5b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율을 그래프로 나타낸다.

도 6a 및 도 6b는 실시예 6 에탄올 침지 후(도 6a) 또는 고온수 침지 후(도 6b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율을 그래프로 나타낸다.

도 7a 및 도 7b는 실시예 7 에탄올 침지 후(도 7a) 또는 고온수 침지 후(도 7b)로부터 수득된 미세 섬유 및 기재의 유지된 미세 섬유 층 효율을 그래프로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 개시 내용은 중합체 성분 및 에폭시로부터 형성되는 미세 섬유 재료를 제조하는 특유의 방법을 제공한다. 중합체 성분은 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함한다. 에폭시는 적어도 이작용성이다. 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성한다. 일부 구현예에서, 복수의 섬유가 조성물로부터 형성될 수 있다. 각각의 섬유 전체는 조성물로부터 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 조성물은 미세 섬유를 코팅하는데 사용될 수 있다.

[0020] 일부 구현예에서, 조성물은 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 포함한다.

[0021] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 배합되고, 조성물의 온도를 30℃보다 높게 증가시키지 않고서 섬유가 조성물로부터 형성되거나 그로 코팅된다.

[0022] 중합체 성분

[0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체 성분"은 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함한다. 중합체 성분은 선택적으로 미세 섬유를 제조하는 데 사용하기에 적합한 기타 다른 섬유-형성 중합체 재료를 포함한다.

[0024] 4-비닐 피리딘-함유 중합체는, 예를 들어 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 명세서에서, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 포함하며, 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 포함한다.

[0025] 자유 라디칼 중합에 의해 중합될 수 있는 임의의 단량체가 4-비닐 피리딘 공중합체에서 4-비닐 피리딘에 대한 공단량체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 및 이들의 조합을 포함한 단량체와의 공중합체일 수 있다. 알킬(메트)아크릴레이트는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트를 포함한다.

[0026] 다양한 4-비닐 피리딘 공중합체는, 스티렌과 4-비닐 피리딘의 공중합체, 알킬(메트)아크릴레이트와 4-비닐 피리딘의 공중합체, 및 아크릴로니트릴과 4-비닐 피리딘의 공중합체를 포함할 수 있다. 알킬(메트)아크릴레이트는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트 등을 포함할 수 있다. 공중합체는 4-비닐 피리딘 단량체를 자유 라디칼 중합에 의해 중합되는 기타 다른 단량체와 반응 혼합물 중에서 배합함으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 공중합체는 4-비닐 피리딘 단량체를 스티렌, α-메틸 스티렌, 스티렌 설폰산, 알킬 메타크릴레이트(예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 등), 알킬 아크릴레이트(예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 등), 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트 등, 또는 이들의 조합(예를 들어, 이들의 혼합물 또는 공중합체)과 반응 혼합물 중에서 배합함으로써 제조될

수 있다. 예를 들어, 폴리(4-비닐 피리딘)을 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 등과 반응 혼합물 중에서 배합함으로써 블록 공중합체가 제조될 수 있다.

[0027] 일부 구현예에서, 중합체 성분은 4-비닐 피리딘-함유 중합체에 더하여, 미세 섬유를 제조하는 데 사용하기에 적합한 기타 다른 섬유-형성 중합체 재료를 함유할 수 있다. 일부 구현예에서, 이들 기타 다른 섬유-형성 중합체 재료는 4-비닐 피리딘-함유 중합체보다 더 낮은 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다. 예에는 나일론, 폴리아미드 삼원 공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리우레탄, 또는 이들의 조합(예를 들어, 이들의 혼합물 또는 공중합체)이 포함된다.

[0028] 용어 "나일론"은 모든 장쇄 합성 폴리아미드에 대한 일반명이다. 통상적으로, 나일론 명명법은 나일론-6,6에서와 같이 일련의 숫자를 포함하는데, 이는 출발 재료가 C_6 디아민 및 C_6 이산임을 나타낸다(첫 번째 숫자는 C_6 디아민임을 나타내고, 두 번째 숫자는 C_6 디카르복실산 화합물임을 나타낸다). 소량의 물의 존재 하에서 ϵ -카프로락탐의 중축합에 의해 또 다른 나일론이 제조될 수 있다. 이 반응은 선형 폴리아미드인 나일론-6(ϵ -아미노카프로산으로도 알려진 사이클릭 락탐으로 제조됨)을 형성한다. 또한, 나일론 공중합체가 또한 고려된다. 예시적인 나일론 재료는 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10뿐만 아니라, 나일론-6, 나일론-6,6 및 나일론-6,10의 삼원공중합체; 또는 이들의 조합(예를 들어, 이들의 혼합물 또는 공중합체)을 포함한다.

[0029] 공중합체는 다양한 디아민 화합물, 다양한 이산 화합물 및 다양한 사이클릭 락탐 구조를 반응 혼합물 중에서 배합하고, 이어서 폴리아미드 구조 내에 랜덤하게 위치한 단량체 재료들을 갖는 나일론을 형성함으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 나일론-6,6-6,10 재료는 헥사메틸렌 디아민 및 C_6 및 C_{10} 이산의 블렌드로부터 제조된 나일론이다. 나일론-6,6-6,10은 ϵ -아미노카프로산, 헥사메틸렌 디아민 및 C_6 및 C_{10} 이산 재료의 블렌드의 공중합에 의해 제조된 나일론이다.

[0030] 통상적으로, 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 중량%(wt-%)로서 기록된다. 통상적으로, 용매에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 또는 적어도 70 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체이다. 통상적으로, 용매에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 최대 10 중량%, 최대 20 중량%, 최대 30 중량%, 최대 40 중량%, 최대 45 중량%, 최대 50 중량%, 최대 55 중량%, 최대 60 중량%, 최대 65 중량%, 최대 70 중량%, 최대 80 중량%, 또는 최대 90 중량%이다. 일부 구현예에서, 용매에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 5 중량% 내지 10 중량% 범위이다. 일부 구현예에서, 용매에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 8 중량%이다.

[0031] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 포함하는 조성물의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 또는 적어도 70 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체이다. 통상적으로, 조성물의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 최대 5 중량%, 최대 10 중량%, 최대 20 중량%, 최대 30 중량%, 최대 40 중량%, 최대 45 중량%, 최대 50 중량%, 최대 55 중량%, 최대 60 중량%, 최대 65 중량%, 최대 70 중량%, 최대 80 중량%, 또는 최대 90 중량%이다.

[0032] 일부 구현예에서, 중합체 성분의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 또는 적어도 70 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체이다. 일부 구현예에서, 중합체 성분의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 최대 40 중량%, 최대 45 중량%, 최대 50 중량%, 최대 55 중량%, 최대 60 중량%, 최대 65 중량%, 최대 70 중량%, 최대 80 중량%, 또는 최대 90 중량%이다. 일부 구현예에서, 중합체 성분의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 30 중량% 내지 50 중량% 범위 또는 40 중량% 내지 50 중량% 범위이다.

[0033] 통상적으로, 중합체 성분 내의 중합체 고형물의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 80 중량%, 또는 적어도 90 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체이다. 통상적으로, 중합체 성분 내의 중합체 고형물의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 최대 40 중량%, 최대 50 중량%, 최대 60 중량%, 최대 70 중량%, 최대 80 중량%, 최대 90 중량%, 또는 최대 100 중량%이다. 통상적으로, 존재하는 경우, 비-4-비닐 피리딘-함유 중합체의 양은 최대 40 중량%, 최

대 50 중량%, 최대 60 중량%, 또는 최대 70 중량%이다.

[0034]

용매

[0035]

특정 구현예에서, 조성물은 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 포함한다. 일부 구현예에서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체, 및 존재하는 경우, 중합체 성분의 기타 다른 중합체는 용매 중에 적어도 부분적으로 용해된다. 일부 구현예에서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체, 및 존재하는 경우, 중합체 성분의 기타 다른 중합체는 용매 중에 분산된다. 일부 구현예에서, 에폭시는 용매 중에 적어도 부분적으로 용해된다.

[0036]

일부 구현예에서, 용매의 특히 바람직한 예는 에탄올이다. 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매의 특히 바람직한 예는 에탄올이다. 사용될 수 있는 기타 다른 양성자성 용매는, 예를 들어 메탄올, 아세트산 등을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 용매는 비양성자성 용매, 예컨대 디메틸포름아미드(DMF), 디옥솔란, 테트라하이드로푸란(THF), 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 디메틸 설펝사이드(DMSO), 아세톤, 또는 이들의 혼합물이다.

[0037]

일부 구현예에서, 용매는 용액상(solution phase)에서 반응을 억제할 수 있다. 용액상에서 반응을 억제할 수 있는 용매는 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성할 수 있다. 용액상에서 반응을 억제할 수 있는 용매는, 예를 들어 비양성자성 용매를 포함한다. 예를 들어, 용매는 디옥솔란일 수 있다. 디옥솔란이 용액상에서 반응을 억제할지라도, 용매가 제거된 후에, 예를 들어 섬유 방사 동안, 반응이 진행될 것이다.

[0038]

예를 들어, 미세 섬유가 전기방사에 의해 형성되는 경우를 포함한 일부 구현예에서는, 중합체 성분이 용매 또는 용매 블렌드 중에 가용성이 되도록 용매 또는 용매 블렌드를 선택하는 것이 바람직할 수 있다.

[0039]

에폭시

[0040]

에폭시는 적어도 이작용성이다. 적합한 에폭시는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르; 비스페놀 A 디글리시딜 에테르; 비스페놀 F 에폭시 수지; 비스페놀 A/F 에폭시 수지; 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지; 브롬화 에폭시 수지(Dow Chemicals사의 상표명 D.E.F.로 입수 가능한 것들을 포함함); 에폭시 노볼락 수지(Dow Chemicals사의 상표명 D.E.N.으로 판매되는 것들을 포함함); 에폭시 페놀 노볼락 수지(Huntsman Chemicals사의 상표명 EPN으로 판매되는 것들을 포함함); 에폭시 크레졸 노볼락 수지(Huntsman Chemicals사의 상표명 ECN으로 판매되는 것들을 포함함); 이작용성 지환족 에폭시 수지(Huntsman Chemicals사의 상표명 ARALDITE CY로 판매되는 것들을 포함함); 글리시딜 아민-유형 다작용성 에폭시 수지(Huntsman Chemicals사의 상표명 ARALDITE MY로 판매되는 것들을 포함함); Momentive Chemicals사의 상표명 EPON, EPI-REZ, EPIKOTE, EPONOL, EPONEX로 판매되는 에폭시 수지; 또는 이들의 조합(예를 들어, 이들의 혼합물 또는 공중합체)을 포함할 수 있다.

[0041]

미세 섬유의 형성 또는 코팅

[0042]

본 개시 내용의 미세 섬유는 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계; 용매를 제공하는 단계; 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계; 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계; 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 특정 구현예에서, 각각의 섬유 전체는 조성물로부터 제조된다.

[0043]

본 개시 내용의 코팅된 미세 섬유는 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계; 용매를 제공하는 단계; 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계; 예비형성된 섬유를 제공하는 단계; 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계; 및 섬유를 조성물로 코팅하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 코팅된 섬유는 임의의 미세 섬유 형성-중합체 재료로 제조될 수 있다. 적합한 예에는 폴리(4-비닐 피리딘), 나일론, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리우레탄, 폴리아미드 삼원 공중합체 651 등, 또는 이들의 조합(예를 들어, 이들의 혼합물 또는 공중합체)이 포함된다. 필요하다면, 중합체들의 다양한 조합이 사용될 수 있다. 상기 섬유는, 예를 들어 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅, 에어로졸 침착 등을 포함한 임의의 적절한 방법에 의해 코팅될 수 있다.

[0044]

특정 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 배합되어 조성물을 형성하고, 조성물의 온도를 증가시키지 않고서 섬유가 조성물로부터 형성되거나 섬유가 그로 코팅된다. 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 배합되어 조성물을 형성하고, 외부 열원으로부터 열을 직접 적용하지 않고서 섬유가 조성물로부터 형성되거나 섬유가 그로 코팅된다. 바람직하게는, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 이들이 배합될 때 실온에 있다. 섬유가 코팅되고 있다면, 섬유는 그것이 조성물로 코팅될 때 실온에 있을 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 섬유가 조성물로부터 형성되거나 그로 코팅될 때 실온에 있다. 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는

배합되어 조성물을 형성하고, 중합체 성분; 용매; 에폭시; 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 포함하는 조성물; 및/또는 섬유의 온도를 실온보다 높게 증가시키지 않고서 섬유가 조성물로부터 형성되거나 섬유가 그로 코팅된다. 일부 구현예에서, 조성물을 형성하는 시점에서의 중합체 성분, 용매, 및/또는 에폭시의 온도는 최대 30℃, 최대 40℃, 최대 50℃, 최대 60℃, 최대 70℃, 또는 최대 80℃이다. 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 생성되는 조성물의 온도를 30℃보다 높게, 40℃보다 높게, 50℃보다 높게, 60℃보다 높게, 70℃보다 높게, 또는 80℃보다 높게 증가시키지 않고서 배합된다. 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 포함하는 조성물의 온도 및/또는 형성 또는 코팅되는 섬유의 온도를 30℃보다 높게, 40℃보다 높게, 50℃보다 높게, 60℃보다 높게, 70℃보다 높게, 또는 80℃보다 높게 증가시키지 않고서 섬유가 조성물로부터 형성되거나 그로 코팅된다.

- [0045] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시가 배합될 때, 중합체 성분 내의 중합체 고형물의 중량 대 에폭시의 중량의 비는 1:0.4 내지 1:1.5(중량:중량)이다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시가 배합될 때, 중합체 성분 내의 중합체 고형물의 중량 대 에폭시의 중량의 비는 1:0.4(중량:중량), 1:0.6(중량:중량), 1:0.8(중량:중량), 1:1(중량:중량), 또는 1:1.5(중량:중량)이다.
- [0046] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시가 배합될 때, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 대 에폭시의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5이다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 대 에폭시의 몰비는 1:0.125, 1:0.18, 1:0.25, 또는 1:0.3이다.
- [0047] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시가 배합될 때, 4-비닐 피리딘의 중량 대 에폭시 중량의 비는 1:0.4 내지 1:1(중량:중량)이다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시가 배합될 때, 4-비닐 피리딘의 중량 대 에폭시 중량의 비는 1:0.4(중량:중량), 1:0.6(중량:중량), 1:0.8(중량:중량) 또는 1:1(중량:중량)이다.
- [0048] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시가 배합될 때, 4-비닐 피리딘 대 에폭시의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5이다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 4-비닐 피리딘 대 에폭시의 몰비는 1:0.125, 1:0.18, 1:0.25, 또는 1:0.3이다.
- [0049] 특정 구현예에서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 성분 내의 반응성 기(예를 들어, N) 대 에폭시 내의 반응성 기(예를 들어, 글리시딜 에테르)의 몰비는 1:0.2 내지 1:3이다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 알콕시-반응성 기 대 알콕시 기의 몰비는 1:0.25, 1:0.36, 1:0.5, 또는 1:0.06이다.
- [0050] 일부 구현예에서, 중합체 성분과 용매는 에폭시와 배합되기 전에 배합된다. 일부 구현예에서, 중합체 성분과 용매는 에폭시와 배합되기 전에 배합되어 용액을 형성할 수 있다.
- [0051] 일부 구현예에서, 중합체 성분과 용매가 혼합된 후, 이어서 가열된다. 용매는 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매일 수 있다. 일부 구현예에서, 혼합물은 용액이 형성될 때까지 가열된다. 일부 구현예에서, 중합체 성분 및 용매는 최대 30℃, 최대 40℃, 최대 50℃, 최대 60℃, 최대 70℃, 최대 80℃, 또는 최대 100℃까지 가열된다.
- [0052] 일부 구현예에서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 용매가 혼합되고, 이어서 가열된다. 용매는 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매일 수 있다. 일부 구현예에서, 혼합물은 용액이 형성될 때까지 가열된다. 일부 구현예에서, 혼합물은 최대 30℃, 최대 40℃, 최대 50℃, 최대 60℃, 최대 70℃, 최대 80℃, 또는 최대 100℃까지 가열된다. 중합체 성분이 미세 섬유를 제조하는 데 사용하기에 적합한 또 다른 섬유-형성 중합체 재료를 포함하는 경우, 이러한 기타 다른 섬유-형성 중합체 재료는 4-비닐 피리딘-함유 중합체 및 용매가 가열된 후에 선택적으로 첨가될 수 있다.
- [0053] 미리 가열되었다면, 중합체 성분 및 용매가 냉각된 후, 중합체 성분 및 용매를 에폭시와 배합한다. 바람직하게는, 중합체 성분 및 용매는 실온까지 냉각된다. 일부 구현예에서, 중합체 성분 및 용매는 최대 30℃, 최대 40℃, 최대 50℃, 최대 60℃, 최대 70℃, 또는 최대 80℃의 온도까지 냉각될 수 있다.
- [0054] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하고 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계는 에폭시, 용매, 및 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 혼합하는 단계; 4-비닐 피리딘-함유 중합체 및 에폭시를 반응시키는 단계; 및 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 및 에폭시를 적어도 1 시간(60 분), 적어도 2 시간(120 분), 적어도 3 시간(180 분), 또는 적어도 4 시간(240 분) 동안 반응시킨 후, 용매의 적어도 일부분을 제거한다. 조성물로부터 제조되어 생성된 섬유는 중합체 성분 및 에폭시를 포함하며, 선택적으로 용매의 적어도 일부분을 포함할 수 있다.

다.

- [0055] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하는 단계는 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 시점의 상온 및/또는 주위 상대 습도를 제어하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 상온은 적어도 60 °F, 적어도 70°F, 적어도 72°F, 또는 적어도 75°F일 수 있다. 일부 구현예에서, 상온은 최대 70°F, 최대 72°F, 최대 75°F, 최대 80°F, 또는 최대 85°F일 수 있다. 일부 구현예에서, 수증기의 부분 압력 대 동일 온도에서의 물의 평형 증기압의 비인 상대 습도는 적어도 8%, 적어도 10%, 적어도 12%, 적어도 15%, 적어도 18%, 또는 적어도 20%일 수 있다. 일부 구현예에서, 상대 습도는 최대 10%, 최대 12%, 최대 15%, 최대 20%, 최대 30%, 최대 40%, 최대 50%, 최대 80%, 또는 최대 90%일 수 있다.
- [0056] 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계가 동시에 수행된다. 일부 구현예에서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로 섬유를 코팅하는 단계가 동시에 수행된다.
- [0057] 일부 구현예에서, 섬유가 형성 또는 코팅된 후에, 섬유는 저장될 수 있다. 일부 구현예에서, 저장 동안의 상온 및/또는 주위 상대 습도는 제어될 수 있다. 일부 구현예에서, 섬유는 상온이, 예를 들어 적어도 60°F, 적어도 70°F, 적어도 72°F, 또는 적어도 75°F 및/또는 최대 70°F, 최대 72°F, 최대 75°F, 최대 80°F, 또는 최대 85°F인 조건에서 저장될 수 있다. 일부 구현예에서, 섬유는 상대 습도가 적어도 8%, 적어도 10%, 적어도 12%, 적어도 15%, 적어도 18%, 또는 적어도 20% 및/또는 최대 10%, 최대 12%, 최대 15%, 최대 20%, 최대 30%, 최대 40%, 최대 50%, 최대 80%, 또는 최대 90%인 조건에서 저장될 수 있다.
- [0058] 일부 구현예에서, 예를 들어, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 시점의 그리고/또는 섬유의 저장 동안의 상온 및/또는 주위 상대 습도가 제어될 수 없을 때, 섬유는 사용 전에 더 오랜 기간 동안 저장될 수 있고/있거나; 중합체 성분의 총 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 중량이 증가될 수 있고/있거나; 에폭시 중량에 대한 4-비닐 피리딘-함유 중합체의 중량이 증가될 수 있다.
- [0059] 특정 구현예에서, 본 개시 내용의 미세 섬유는 에탄올 침지 시험에 따른 유지된 미세 섬유 층 효율이 적어도 20%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 또는 적어도 60%임을 나타낸다.
- [0060] 특정 구현예에서, 본 개시 내용의 미세 섬유는 고온수 침지 시험에 따른 유지된 미세 섬유 층 효율이 적어도 20%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 또는 적어도 60%임을 나타낸다.
- [0061] 본 개시 내용의 미세 섬유는, 예를 들어 정전기 방사, 원심 또는 회전 방사, 습식 방사, 건식 방사, 용융 방사, 압출 방사, 직접 방사, 겔 방사 등을 포함한 다양한 기법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0062] 미세 섬유는, 예를 들어 정전기 또는 용융 방사 형성 동안 지지 층 상에서 수집될 수 있다. 지지 층은 섬유질 재료, 금속 메시 등을 포함한 다양한 다공성 재료 중 임의의 것일 수 있다. 통상적으로, 지지 층에 사용되는 섬유질 재료는 천연 섬유 및/또는 합성 섬유로 제조된다. 특정 구현예에서, 지지 층은 평균 직경이 적어도 5 미크론, 또는 적어도 10 미크론인 섬유를 포함한다. 특정 구현예에서, 지지 층은 평균 직경이 최대 250 미크론인 섬유를 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 지지 층은 적어도 0.005 인치(125 미크론) 두께, 종종 적어도 0.01 인치(250 미크론) 두께이다. 특정 구현예에서, 지지 층은 최대 0.03 인치(750 미크론) 두께이다. 특정 구현예에서, 지지 층은 걸리 강연도(Gurley stiffness)가 100 g 이상이다.
- [0063] 바람직하게는, 미세 섬유 재료의 층은 섬유의 층으로서 투과성 조대(coarse) 섬유질 매체의 층(즉, 지지 층)의 제1 표면 상에 배치된다. 또한, 바람직하게는 투과성 조대 섬유질 재료의 제1 층의 제1 표면 상에 배치된 미세 섬유 재료의 제1 층은 전체 두께가 50 미크론 이하, 더 바람직하게는 30 미크론 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20 미크론 이하, 가장 바람직하게는 10 미크론 이하이다. 통상적으로 그리고 바람직하게는, 미세 섬유 층의 두께는 층을 제조하는 데 사용되는 미세 섬유 평균 직경의 1 배 내지 20 배(종종 1 배 내지 8 배, 더 바람직하게는 5 배 이하) 두께 이내에 있다. 특정 구현예에서, 미세 섬유 층은 두께가 적어도 0.05 μm이다. 일부 구현예에서, 미세 섬유 층은 두께가 200 미크론 미만이다.
- [0064] 본 개시 내용의 미세 섬유는 정전기 방사(즉, 전기방사) 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 미세 섬유를 형성하기에 적합한 전기방사 장치는 미세 섬유 형성 용액이 담긴 저장소, 및 일반적으로 복수의 오프셋 구멍을 포함하는 회전 부분으로 이루어진 방출 디바이스(emitting device)를 포함한다. 그것이 정전기장에서 회전됨에 따라, 방출 디바이스 상의 용액의 소적(droplet)이 정전기장에 의해 수집 매체(collecting media)를 향해 가속된다. 방출기와 대면하지만, 그로부터 이격되어 그리드가 존재하며, 그리드 상에는 수집 매체(즉, 지지 층 또는 기재)가 위치된다. 공기가 그리드를 통해 끌어당겨질 수 있다. 적합한 정전기 전압원에 의해 방출기와 그리드 사

이에 고전압 정전기 퍼텐셜이 유지된다. 지지 층은 방출기와 그리드 사이에 위치되어 섬유를 수집한다.

[0065] 구체적으로는, 그리드와 방출기 사이의 정전기 퍼텐셜이 재료에 전하를 부여하고, 이에 의해 액체가 그로부터 얇은 섬유로서 방출되며, 이것이 그리드를 향해 끌어당겨지며, 여기에 이들이 도달하고 기재 상에 수집된다. 용액 상태의 중합체의 경우에, 기재로의 비행 동안에 용매의 일부분이 섬유로부터 증발된다. 미세 섬유는, 용매가 계속 증발되고 섬유가 냉각됨에 따라, 기재 섬유에 접합된다. 정전기장 강도는 중합체 재료가 방출기로부터 수집 매체로 가속되는 것을 보장하도록 선택되며, 이때 가속은 중합체 재료가 매우 얇은 마이크로섬유 또는 나노 섬유 구조가 되도록 하기에 충분하다. 수집 매체의 전진 속도를 증가 또는 감소시킴으로써, 방출된 섬유를 형성 매체 상에 더 많이 또는 더 적게 침착시킬 수 있으며, 이에 따라 그 위에 침착되는 각각의 층의 두께의 제어를 가능하게 한다.

[0066] 대안적으로, 미세 섬유를 형성하기 위한 전기방사 장치는 수적(pendant drop) 장치, 즉 중합체 용액으로 충전된 시린지일 수 있다. 시린지에 부착된 바늘에 고전압이 인가되고, 중합체 용액이 명시된 펌프 속도로 펌핑된다. 중합체 용액의 액적이 바늘로부터 빠져나옴에 따라, 그것은 정전기장의 영향 하에서 테일러 콘(Taylor cone)을 형성한다. 충분히 높은 전압에서, 신장되는 테일러 콘으로부터 체트가 방출되어, 미세 섬유가 형성되고, 수집기로서 기능하는 회전 맨드릴에 부착된 매체 상에 침착된다. 전기방사 공정은 5% 내지 20% 고형물(중합체 기준) 농도를 갖는 중합체 용액을 통상 사용한다.

[0067] **필터 매체 및 필터 요소**

[0068] 본 개시 내용의 미세 섬유는 필터 구조물, 예컨대 필터 매체로 형성될 수 있다. 그러한 구조물에서, 본 개시 내용의 미세 섬유 재료는 필터 기재(즉, 여과 기재) 상에 배치된다(통상적으로, 이것은 필터 기재 상에 형성되고 이에 접촉된다). 천연 섬유 및 합성 섬유 기체가 필터 기재로서 사용될 수 있다. 예에는 스펠본디드(spunbonded) 또는 멜트-블로운(melt-blown) 지지체 또는 천, 합성 섬유의 직포 및 부직포, 셀룰로스성 재료, 및 유리 섬유가 포함된다. 압출되고 또한 구멍 펀칭된 플라스틱 스크린-유사 재료가 필터 기재의 기타 다른 예이며, 유기 중합체의 한외여과(UF) 및 마이크로-여과(MF) 막도 마찬가지이다. 합성 부직포의 예에는 폴리에스테르 부직포, 나일론 부직포, 폴리올레핀(예를 들어, 폴리프로필렌) 부직포, 또는 이들의 블렌딩된 부직포가 포함된다. 시트-유사 기재(예를 들어, 셀룰로스성 및/또는 합성 부직 웹)는 필터 기재의 통상적인 형태이다. 그러나, 필터 재료의 형상 및 구조는 통상적으로 설계 엔지니어에 의해 선택되고, 특정 여과 응용에 좌우된다.

[0069] 본 개시 내용에 따른 필터 매체 구조물은 제1 표면을 갖는 투과성 조대 섬유질 재료(즉, 매체 또는 기재)의 층을 포함할 수 있다. 미세 섬유 매체의 제1 층은 바람직하게는 투과성 조대 섬유질 매체의 층의 제1 표면 상에 배치된다.

[0070] 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 재료의 층은 평균 직경이 적어도 5 미크론, 더 바람직하게는 적어도 12 미크론, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 14 미크론인 섬유를 포함한다. 바람직하게는, 조대 섬유는 평균 직경이 50 미크론 이하이다.

[0071] 또한, 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 재료는 평량이 260 그램/미터²(g/m²) 이하, 더 바람직하게는 150 g/m² 이하인 매체를 포함한다. 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 재료는 평량이 적어도 0.5 g/m², 더 바람직하게는 적어도 8 g/m²인 매체를 포함한다. 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 매체의 제1 층은 적어도 0.0005 인치(12 미크론) 두께, 더 바람직하게는 적어도 0.001 인치 두께이다. 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 매체의 제1 층은 0.030 인치 두께 이하이다. 통상적으로 그리고 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 매체의 제1 층은 0.001 인치 내지 0.030 인치(25 미크론 내지 800 미크론) 두께이다. 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 매체의 제1 층은 프레이저 투과도(Frazier permeability)(0.5 인치의 물로 설정된 차압)가 적어도 2 미터/분(m/min)이다. 바람직하게는, 투과성 조대 섬유질 매체의 제1 층은 프레이저 투과도(0.5 인치의 물로 설정된 차압)가 900 m/min 이하이다.

[0072] 바람직한 구성에서, 투과성 조대 섬유질 재료의 제1 층은 프레이저 투과도 시험에 의해 구조물의 나머지에서 별도로 평가되는 경우, 적어도 1 m/min, 바람직하게는 적어도 2 m/min의 투과도를 나타내게 될 재료를 포함한다. 바람직한 구성에서, 투과성 조대 섬유질 재료의 제1 층은 프레이저 투과도 시험에 의해 구조물의 나머지와는 별도로 평가되는 경우, 900 m/min 이하, 통상적으로 그리고 바람직하게는 2 m/min 내지 900 m/min의 투과도를 나타내게 될 재료를 포함한다. 본 명세서에서, 효율 또는 저효율 편평 시트(Low Efficiency Flat Sheet, LEFS) 효율에 대해 언급되는 경우, 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에 기재된 바와 같이 20 피트/분

(fpm, 6.1 m/min)으로 0.78 마이크로(μ) 단분산 폴리스티렌 구형 입자를 사용하여 ASTM-1215-89에 따라 측정될 때의 효율을 의미하는 것으로 여겨진다.

- [0073] 이러한 구현예에서는, 여과 기재 상에 복수의 미세 섬유를 형성함으로써 미세 섬유의 층이 제조되고, 그럼으로써 필터 매체를 형성할 수 있다. 이어서, 필터 매체(즉, 미세 섬유 층 + 여과 기재)는, 예를 들어 편평-패널 필터, 카트리지 필터, 또는 기타 다른 여과 구성요소를 포함한 필터 요소(즉, 여과 요소)로 제조될 수 있다. 그러한 필터 요소의 예가 미국 특허 6,746,517; 6,673,136; 6,800,117; 6,875,256; 6,716,274; 및 7,316,723에 기재되어 있다. 그러나, 필터 재료의 형상 및 구조는 통상적으로 설계 엔지니어에 의해 선택되고, 특정 여과 적용에 좌우된다.
- [0074] **섬유를 제조하는 예시적인 방법의 구현예**
- [0075] 1. 미세 섬유의 제조 방법으로서,
- [0076] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0077] 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 제공하는 단계;
- [0078] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계; 및
- [0079] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하되, 각각의 섬유 전체가 조성물로부터 제조되도록 하는 단계
- [0080] 를 포함하는, 방법.
- [0081] 2. 미세 섬유의 제조 방법으로서,
- [0082] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0083] 용매를 제공하는 단계;
- [0084] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계; 및
- [0085] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물의 온도를 80°C보다 높게 증가시키지 않고서 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하되, 각각의 섬유 전체가 조성물로부터 제조되도록 하는 단계
- [0086] 를 포함하는, 방법.
- [0087] 3. 구현예 1 또는 구현예 2에서, 복수의 섬유는 조성물의 온도를 80°C보다 높게 또는 30°C보다 높게 증가시키지 않고서 형성되는, 방법.
- [0088] 4. 구현예 1 내지 구현예 3 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 실온에서 배합되고, 복수의 섬유는 조성물의 온도를 증가시키지 않고서 형성되는, 방법.
- [0089] 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.
- [0090] 6. 구현예 5에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 공중합체는 4-비닐 피리딘과, 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함하는 공단량체의 공중합체를 포함하는, 방법.
- [0091] 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 에폭시는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 A/F 에폭시 수지, 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 브롬화 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 수지, 에폭시 페놀 노볼락 수지, 에폭시 크레졸 노볼락 수지, 이작용성 지환족 에폭시 수지, 또는 글리시딜 아민-유형 다작용성 에폭시 수지, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.
- [0092] 8. 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 나일론, 폴리아미드 삼원공중합체, 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 또는 폴리우레탄, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 방법.
- [0093] 9. 구현예 8에 있어서, 중합체 성분은 나일론을 포함하며, 또한 나일론은 나일론-6; 나일론-6,6; 나일론-6,10; 또는 나일론-6, 나일론-6,6 및 나일론-6,10의 삼원공중합체; 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.
- [0094] 10. 구현예 1 내지 구현예 9 중 어느 하나에 있어서, 용매는 양성자성 용매를 포함하는, 방법.
- [0095] 11. 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 하나에 있어서, 용매는 에탄올을 포함하는, 방법.

- [0096] 12. 구현예 1 내지 구현예 11 중 어느 하나에 있어서, 용매는 비양성자성 용매를 포함하는, 방법.
- [0097] 13. 구현예 12에 있어서, 비양성자성 용매는 디옥솔란, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, DMF, DMSO, 또는 아세톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.
- [0098] 14. 구현예 1 내지 구현예 13 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분 및 용매를 배합하는 단계, 및 중합체 성분 및 용매를 가열하고, 이어서 냉각시킨 후, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0099] 15. 구현예 14에 있어서, 중합체 성분 및 용매는 실온까지 냉각되는, 방법.
- [0100] 16. 구현예 2 내지 구현예 15 중 어느 하나에 있어서, 용매는 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는, 방법.
- [0101] 17. 구현예 1 내지 구현예 16 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계는
- [0102] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 단계;
- [0103] 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시를 반응시키는 단계; 및
- [0104] 용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계
- [0105] 를 포함하는, 방법.
- [0106] 18. 구현예 17에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 1 시간(60 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분을 제거하는, 방법.
- [0107] 19. 구현예 17 또는 구현예 18에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 2 시간(120 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분을 제거하는, 방법.
- [0108] 20. 구현예 17 내지 구현예 19 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 3 시간(180 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분을 제거하는, 방법.
- [0109] 21. 구현예 1 내지 구현예 20 중 어느 하나에 있어서, 용매는 에탄올인, 방법.
- [0110] 22. 구현예 1 내지 구현예 21 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계가 동시에 수행되는, 방법.
- [0111] 23. 구현예 1 내지 구현예 22 중 어느 하나에 있어서, 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계는 섬유를 전기방사하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0112] 24. 구현예 1 내지 구현예 23 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 20 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 방법.
- [0113] 25. 구현예 1 내지 구현예 24 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 30 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 방법.
- [0114] 26. 구현예 1 내지 구현예 25 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 대 에폭시의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5인, 방법.
- [0115] **코팅된 섬유를 제조하는 예시적인 방법의 구현예**
- [0116] 1. 코팅된 미세 섬유를 제조하는 방법으로서,
- [0117] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0118] 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 제공하는 단계;
- [0119] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;
- [0120] 섬유를 제공하는 단계; 및
- [0121] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로 섬유를 코팅하는 단계
- [0122] 를 포함하는, 방법.

- [0123] 2. 코팅된 미세 섬유를 제조하는 방법으로서,
- [0124] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0125] 용매를 제공하는 단계;
- [0126] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;
- [0127] 섬유를 제공하는 단계; 및
- [0128] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물의 온도 또는 섬유의 온도를 80℃보다 높게 증가시키지 않고서 조성물로 섬유를 코팅하는 단계
- [0129] 를 포함하는, 방법.
- [0130] 3. 구현예 1 또는 구현예 2에 있어서, 섬유는 조성물의 온도 또는 섬유의 온도를 80℃보다 높게 또는 30℃보다 높게 증가시키지 않고서 코팅되는, 방법.
- [0131] 4. 구현예 1 내지 구현예 3 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시는 실온에서 배합되고, 섬유는 조성물의 온도 또는 섬유의 온도를 실온보다 높게 증가시키지 않고서 코팅되는, 방법.
- [0132] 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.
- [0133] 6. 구현예 5에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 공중합체는 4-비닐 피리딘과, 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함하는 공단량체의 공중합체를 포함하는, 방법.
- [0134] 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 에폭시는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 A/F 에폭시 수지, 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 브롬화 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 수지, 에폭시 페놀 노볼락 수지, 에폭시 크레졸 노볼락 수지, 이작용성 지환족 에폭시 수지, 또는 글리시딜 아민-유형 다작용성 에폭시 수지, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.
- [0135] 8. 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 나일론, 폴리아미드 삼원공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 또는 폴리우레탄, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 방법.
- [0136] 9. 구현예 8에 있어서, 중합체 성분은 나일론을 포함하며, 또한 나일론은 나일론-6; 나일론-6,6; 나일론-6,10; 또는 나일론-6, 나일론-6,6 및 나일론-6,10의 삼원공중합체; 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.
- [0137] 10. 구현예 1 내지 구현예 9 중 어느 하나에 있어서, 용매는 양성자성 용매를 포함하는, 방법.
- [0138] 11. 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 하나에 있어서, 용매는 에탄올을 포함하는, 방법.
- [0139] 12. 구현예 1 내지 구현예 11 중 어느 하나에 있어서, 용매는 비양성자성 용매를 포함하는, 방법.
- [0140] 13. 구현예 12에 있어서, 비양성자성 용매는 디옥솔란, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, DMF, DMSO, 또는 아세톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.
- [0141] 14. 구현예 1 내지 구현예 13 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분 및 용매를 배합하는 단계, 및 중합체 성분 및 용매를 가열하고, 이어서 냉각시킨 후, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0142] 15. 구현예 14에 있어서, 중합체 성분 및 용매는 실온까지 냉각되는, 방법.
- [0143] 16. 구현예 2 내지 구현예 15 중 어느 하나에 있어서, 용매는 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는, 방법.
- [0144] 17. 구현예 1 내지 구현예 16 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로 섬유를 코팅하는 단계는
- [0145] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 단계;
- [0146] 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시를 반응시키는 단계; 및
- [0147] 용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계
- [0148] 를 포함하는, 방법.

- [0149] 18. 구현예 17에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 1 시간(60 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분을 제거하는, 방법.
- [0150] 19. 구현예 17 또는 구현예 18에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 2 시간(120 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분을 제거하는, 방법.
- [0151] 20. 구현예 17 내지 구현예 19 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 3 시간(180 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분을 제거하는, 방법.
- [0152] 21. 구현예 1 내지 구현예 20 중 어느 하나에 있어서, 용매는 에탄올인, 방법.
- [0153] 22. 구현예 1 내지 구현예 21 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로 섬유를 코팅하는 단계가 동시에 수행되는, 방법.
- [0154] 23. 구현예 1 내지 구현예 22 중 어느 하나에 있어서, 조성물로 섬유를 코팅하는 단계는 딥 코팅, 분무 코팅, 또는 에어로졸 침착을 포함하는, 방법.
- [0155] 24. 구현예 1 내지 구현예 23 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 20 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 방법.
- [0156] 25. 구현예 1 내지 구현예 24 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 30 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 방법.
- [0157] 26. 구현예 1 내지 구현예 25 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 대 에폭시의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5인, 방법.
- [0158] **예시적인 섬유의 구현예**
- [0159] 1. 미세 섬유로서, 섬유 전체가 조성물로 구성되며, 조성물은 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시의 반응 생성물을 포함하며, 에폭시는 적어도 이작용성인, 미세 섬유.
- [0160] 2. 제1항에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 미세 섬유.
- [0161] 3. 제2항에 있어서, 4-비닐 피리딘 공중합체는 4-비닐 피리딘과, 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함하는 공단량체의 공중합체를 포함하는, 미세 섬유.
- [0162] 4. 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 A/F 에폭시 수지, 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 브롬화 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 수지, 에폭시 페놀 노볼락 수지, 에폭시 크레졸 노볼락 수지, 이작용성 지환족 에폭시 수지, 또는 글리시딜 아민-유형 다작용성 에폭시 수지, 또는 이들의 조합을 포함하는, 미세 섬유.
- [0163] 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 조성물은 나일론, 폴리아미드 삼원공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 또는 폴리우레탄, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 미세 섬유.
- [0164] 6. 구현예 5에 있어서, 조성물은 나일론을 포함하며, 또한 나일론은 나일론-6; 나일론-6,6; 나일론-6,10; 또는 나일론-6, 나일론-6,6 및 나일론-6,10의 삼원공중합체; 또는 이들의 조합을 포함하는, 미세 섬유.
- [0165] 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 20 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 미세 섬유.
- [0166] 8. 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 30 중량%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 미세 섬유.
- [0167] 9. 구현예 1 내지 구현예 8 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 대 에폭시의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5인, 미세 섬유.
- [0168] **예시적인 필터 매체 및 필터 요소의 구현예**
- [0169] 1. 본 명세서에 개시된 구현예들 중 어느 하나의 복수의 섬유를 포함하는 필터 매체.
- [0170] 2. 본 명세서에 개시된 구현예들 중 어느 하나의 복수의 섬유를 포함하는 액체 여과 매체.

- [0171] 3. 본 명세서에 개시된 구현예들 중 어느 하나의 복수의 섬유를 포함하는 공기 여과 매체.
- [0172] 4. 구현예 1에 있어서, 여과 기재를 추가로 포함하며, 복수의 섬유는 기재 상에 배치되어 미세 섬유 층을 형성하는, 필터 매체.
- [0173] 5. 구현예 4에서, 미세 섬유 층은 두께가 200 마이크로 이하인, 필터 매체.
- [0174] 6. 구현예 4 또는 구현예 5에서, 여과 기재는 부직포 기재를 포함하는, 필터 매체.
- [0175] 7. 구현예 4 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 미세 섬유 층은 전기방사된 층이고, 여과 기재는 셀룰로스 성 물질, 셀룰로스/합성 블렌드, 또는 합성 부직포를 포함하는, 필터 매체.
- [0176] 8. 구현예 4 내지 구현예 7 중 어느 하나에 있어서, 여과 기재는 폴리에스테르 부직포, 폴리올레핀 부직포, 및 블렌딩된 부직포 중 적어도 하나를 포함하는, 필터 매체.
- [0177] 9. 구현예 4 내지 구현예 8 중 어느 하나에 있어서, 여과 기재는 스펀본드 지지체를 포함하는, 필터 매체.
- [0178] 10. 구현예 4 내지 구현예 9 중 어느 하나의 필터 매체를 포함하는 필터 요소.
- [0179] **예시적인 방법 한정 생성물(Product-by-Process)의 구현예**
- [0180] 1. 하기를 포함하는 방법에 의해 제조되는 미세 섬유:
- [0181] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0182] 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 제공하는 단계;
- [0183] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;
- [0184] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하되, 각각의 섬유 전체가 조성물로부터 제조되도록 하는 단계.
- [0185] 2. 하기를 포함하는 방법에 의해 제조되는 미세 섬유:
- [0186] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0187] 용매를 제공하는 단계;
- [0188] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;
- [0189] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물의 온도를 80°C보다 높게 증가시키지 않고서 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하되, 각각의 섬유 전체가 조성물로부터 제조되도록 하는 단계.
- [0190] 3. 하기를 포함하는 방법에 의해 제조되는 코팅된 미세 섬유:
- [0191] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0192] 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는 용매를 제공하는 단계;
- [0193] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;
- [0194] 섬유를 제공하는 단계;
- [0195] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로 섬유를 코팅하는 단계.
- [0196] 4. 하기를 포함하는 방법에 의해 제조되는 코팅된 미세 섬유:
- [0197] 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는 중합체 성분을 제공하는 단계;
- [0198] 용매를 제공하는 단계;
- [0199] 적어도 이작용성인 에폭시를 제공하는 단계;
- [0200] 섬유를 제공하는 단계; 및
- [0201] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물의 온도 또는 섬유의 온도를 80°C보다 높게 증가시키지 않고서 조성물로 섬유를 코팅하는 단계.

- [0202] 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 용매는 양성자성 용매를 포함하는, 미세 섬유.
- [0203] 6. 구현예 1 내지 구현예 5 중 어느 하나에 있어서, 용매는 에탄올을 포함하는, 미세 섬유.
- [0204] 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 용매는 비양성자성 용매를 포함하는, 미세 섬유.
- [0205] 8. 구현예 7에 있어서, 비양성자성 용매는 디옥솔란, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, DMF, DMSO, 또는 아세톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 미세 섬유.
- [0206] 9. 구현예 1 내지 구현예 8 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체는 폴리(4-비닐 피리딘) 단일중합체, 4-비닐 피리딘 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 미세 섬유.
- [0207] 10. 구현예 9에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 공중합체는 4-비닐 피리딘과, 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함하는 공단량체의 공중합체를 포함하는, 미세 섬유.
- [0208] 11. 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 하나에 있어서, 에폭시는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 A/F 에폭시 수지, 개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 브롬화 에폭시 수지, 에폭시 노블락 수지, 에폭시 페놀 노블락 수지, 에폭시 크레졸 노블락 수지, 이작용성 지환족 에폭시 수지, 또는 글리시딜 아민-유형 다작용성 에폭시 수지, 또는 이들의 조합을 포함하는, 미세 섬유.
- [0209] 12. 구현예 1 내지 구현예 11 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 나일론, 폴리아미드 삼원공중합체, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 알코올(PVA), 또는 폴리우레탄, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 미세 섬유.
- [0210] 13. 구현예 12에 있어서, 중합체 성분은 나일론을 포함하며, 또한 나일론은 나일론-6; 나일론-6,6; 나일론-6,10; 또는 나일론-6, 나일론-6,6 및 나일론-6,10의 삼원공중합체; 또는 이들의 조합을 포함하는, 미세 섬유.
- [0211] 14. 구현예 1 내지 구현예 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 중합체 성분 및 용매를 혼합하는 단계, 및 중합체 성분 및 용매를 가열하고, 이어서 냉각시킨 후, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하는 단계를 추가로 포함하는, 미세 섬유.
- [0212] 15. 구현예 14에 있어서, 중합체 성분 및 용매는 실온까지 냉각되는, 미세 섬유.
- [0213] 16. 구현예 1 내지 구현예 15 중 어느 하나에 있어서, 용매는 4-비닐 피리딘과 복합체를 형성하지 않는, 미세 섬유.
- [0214] 17. 구현예 1 내지 구현예 16 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계 및 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계는
- [0215] 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 혼합하는 단계;
- [0216] 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 반응되게 하는 단계; 및
- [0217] 용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계
- [0218] 를 포함하는, 미세 섬유.
- [0219] 18. 구현예 17에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 1 시간(60 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분이 제거되는, 미세 섬유.
- [0220] 19. 구현예 17 또는 구현예 18에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 2 시간(120 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분이 제거되는, 미세 섬유.
- [0221] 20. 구현예 17 내지 구현예 19 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체와 에폭시가 적어도 3 시간(180 분) 동안 반응되게 한 후, 용매의 적어도 일부분이 제거되는, 미세 섬유.
- [0222] 21. 구현예 1 내지 구현예 20 중 어느 하나에 있어서, 용매는 에탄올인, 미세 섬유.
- [0223] 22. 구현예 1 내지 구현예 21 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분, 용매, 및 에폭시를 배합하여 조성물을 형성하는 단계와 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계가 동시에 수행되는, 미세 섬유.
- [0224] 23. 구현예 1 내지 구현예 22 중 어느 하나에 있어서, 조성물로부터 복수의 섬유를 형성하는 단계는 섬유를 전기방사하는 단계를 포함하는, 미세 섬유.
- [0225] 24. 구현예 1 내지 구현예 23 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 20 중량

%의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 미세 섬유.

[0226] 25. 구현예 1 내지 구현예 24 중 어느 하나에 있어서, 중합체 성분은 중합체 고형물을 기준으로 적어도 30 중량 %의 4-비닐 피리딘-함유 중합체를 포함하는, 미세 섬유.

[0227] 26. 구현예 1 내지 구현예 25 중 어느 하나에 있어서, 4-비닐 피리딘-함유 중합체 대 에폭시의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5인, 미세 섬유.

[0228] **실시예**

[0229] 본 개시 내용의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 다른 조건이나 상세 사항은 본 개시 내용을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0230] **실시예에서 사용된 재료의 표**

명칭(문헌/제조업체에서 바와 같음)	열거된	실시예에 사용된 바와 같은 명칭	입수처
폴리(4-비닐 피리딘)		P4VP	Scientific Polymer사
비스페놀 A 디글리시딜 에테르		BADGE	Sigma Aldrich Chemicals사
SVP651/Isocor 651		폴리아미드 651	Shakespeare Co. /Jarden Applied Materials사

[0231]

[0232] **시험 절차**

[0233] **여과 효율의 측정**

[0234] 필터 매체(기재 + 미세 섬유) 효율을 측정하고, 저효율 편평 시트(LEFS) 효율로 기록한다. LEFS 효율은 ASTM-1215-89에 따라 시험될 때 20 피트/분(ft/min)의 면속도(face velocity)의 0.78 마이크론 라텍스 입자에 대한 제거 효율을 지칭한다.

[0235] **에탄올 침지 시험**

[0236] 기재 상에 배치된 층 형태의 미세 섬유의 샘플에 대해 LEFS 효율을 측정한다. 측정 후, 샘플을 주위 조건 하에서 1 분 동안 에탄올(190 프루프(proof)) 중에 담가둔다. 샘플을 꺼내고, 건조시키고, LEFS 효율을 재측정한다. 샘플을 미국 특허 6,743,273("Fine fiber layer efficiency retained")에 기재된 절차에 따라 결정되는 바와 같이 유지된 미세 섬유 층 효율의 양에 대해 평가한다. 결과는 LEFS 효율 또는 유지된 미세 섬유 층으로서 간단히 기록될 수 있다. 유지된 미세 섬유 층 효율의 양은 미세 섬유의 초기 양의 백분율로 기록되며, "유지된 미세 섬유 층 효율"로 지칭된다. 이 백분율은, 달성된 가교결합의 정도가 미세 섬유 재료를 에탄올에 의한 공격/용해 또는 탈층으로부터 보호하기에 충분하였는지 여부에 대한 우수한 지표를 제공한다.

[0237] **고온수 침지 시험**

[0238] 이 시험은, 샘플을 5 분 동안 고온수(140°F) 중에 담가둔다는 사실을 제외하고는, 상기 기재된 에탄올 침지 시험과 매우 유사하다. 샘플을 꺼내고, 건조시키고, 상기 기재된 바와 같이 그리고 미국 특허 6,743,273("Fine fiber layer efficiency retained")에 기재된 절차에 따라 유지된 미세 섬유 층 효율의 양에 대해 평가한다. 미세 섬유 층 효율의 양은, 달성된 가교결합의 정도가 미세 섬유 재료를 고온수에 의한 공격/용해로부터 보호하기에 충분하였는지 여부에 대한 우수한 지표를 제공한다.

[0239] **제조 방법**

[0240] **실시예 1**

[0241] 폴리(4-비닐 피리딘)(P4VP) 및 에탄올을 함유하는 중합체 혼합물을 열의 적용 없이(즉, 어떠한 열적 입력 없이) 기계적 교반에 의해 8% 고형물 용액을 생성함으로써 제조하였다. P4VP의 완전 용해 후에, 기계적 교반을 유지하면서 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(BADGE)를 첨가하였다. 폴리(4-비닐 피리딘) 대 BADGE의 중량비는 1:0.8(중량:중량) 또는 1:1(중량:중량)이었다. 용액을 4 시간 동안 반응되게 하고, 이어서 수직 전기방사 기법을 사용하여 전기방사하여 여과 기재 상에 미세 섬유의 층을 형성하였다. 이 실시예의 경우, 30 KV 내지 40 KV의 전압을 사용하여, 방출기로부터 4 인치의 거리에서 이동하는 기재 재료 상에 미세 섬유 층을 형성하였다. 기재는, 평균 평량이 83 g/m²이고, 평균 두께가 0.29 mm이고, 평균 프레이저 투과도가 6.7 m/min인 편평 셀룰로스 매체

(EN848, 미국 매사추세츠주 이스트 윌폴 소재의 Hollingsworth & Vose사)였다.

[0242] 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 1 일, 3 일, 7 일, 및 18 일 후에 미세 섬유 적재된 기재로부터 절단된 디스크에 대해 수행하였다. 샘플은 상온 및 주위 습도 조건에서 저장하였다. 반응을 강제로 완료시키기 위하여 후처리(PT)(130℃에서 10 분 동안)를 거친 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 1은 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

[0243] **실시예 2**

[0244] 실시예 1을 다시 반복하였지만, 사용된 P4VP 대 BADGE 비는 1:0.4; 1:0.6; 1:0.8 및 1:1이었으며, 에폭시의 첨가 후 용액 중에서의 반응 시간은 3 시간으로 감소시켰다. 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 상온 및 주위 습도 조건 하에서 0 일(전기방사 직후), 1 일, 3 일, 7 일, 및 22 일 동안 저장된 샘플 디스크에 대해 수행하였다. 130℃에서 10 분 동안 가열함으로써 후처리된(PT) 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 2는 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

[0245] **실시예 3**

[0246] 실시예 1 및 실시예 2에서와 같이, P4VP:BADGE로 혼합물을 제조하였지만, 사용된 P4VP 대 BADGE 비는 1:0.6; 1:0.7; 1:0.8; 1:0.9, 및 1:1이었다. 게다가, P4VP 및 디옥솔란:에탄올 비가 30:70(부피/부피)인 디옥솔란 및 에탄올 용액을 함유하는 추가의 중합체 혼합물을 열의 적용 없이(즉, 어떠한 열적 입력 없이) 기계적 교반에 의해 8% 고형물 용액을 생성함으로써 제조하였다. 용액을 3 시간 동안 반응되게 하고, 이어서 실시예 1에 기재된 바와 같이 전기방사하였다.

[0247] 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 상온 및 주위 습도 조건 하에서 0 일(전기방사 직후), 1 일, 3 일, 11 일, 및 22 일 동안 저장된 샘플 디스크에 대해 수행하였다. 추가적으로, 10 분 동안 130℃까지 후처리된(PT) 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 3은 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

[0248] **실시예 4**

[0249] 폴리(4-비닐 피리딘)(P4VP), 폴리아미드 삼원공중합체 651, 및 에탄올을 함유하는 중합체 용액을 제조하고, 60℃까지 가열하여 8% 고형물 용액을 생성하였다. 사용된 651:P4VP 비는 30:70 및 52:48(중량:중량)이었다. 실온까지 냉각시킨 후, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(BADGE)를 P4VP:BADGE 비가 1:0.8이 되도록 첨가하였다. 용액을 교반하면서 4 시간 동안 반응되게 하고, 이어서 수직 전기방사 기법을 사용하여 전기방사하여 여과 기재 상에 미세 섬유의 층을 형성하였다. 이 실시예의 경우, 40 KV의 전압을 사용하여, 방출기로부터 4 인치의 거리에 있는 기재 재료 상에 미세 섬유 층을 형성하였다. 기재는, 평균 평량이 83 g/m²이고, 평균 두께가 0.29 mm이고, 평균 프레이저 투과도가 6.7 m/min인 편평 셀룰로스 매체(EN848, 미국 매사추세츠주 이스트 윌폴 소재의 Hollingsworth & Vose사)였다.

[0250] 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 0 일, 1 일, 5 일, 13 일, 및 21 일 후에 미세 섬유 적재된 기재로부터 절단된 디스크에 대해 수행하였다. 샘플은 상온 및 주위 습도 조건에서 저장하였다. 10 분 동안 130℃까지 후처리된(PT) 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 4는 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

[0251] **실시예 5**

[0252] 실시예 4를 반복하였지만, 사용된 651:P4VP의 블렌드 비는 30:70; 52:48, 및 70:30이었다. 게다가, BADGE가 첨가되지 않은 폴리아미드 삼원공중합체 651:P4VP=52:48을 포함하는(즉, P4VP:BADGE=1:0) 대조군 용액을 제조하였다.

[0253] 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 상온 및 주위 습도 조건 하에서 0 일, 1 일, 3 일, 7 일, 및 21 일 동안 유지한 디스크에 대해 수행하였다. 10 분 동안 130℃까지 후처리된(PT) 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 5는 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

[0254] **실시예 6**

[0255] 실시예 4를 다시 반복하였지만, 651:P4VP의 블렌드 비=52:48; 60:40; 70:30; 80:20; 90:10 및 100:0(P4VP 무함유)을 사용하였다. 게다가, 단지 나일론 삼원공중합체(폴리아미드 삼원공중합체 651)만을 포함하고 P4VP 및 에

폭시(BADGE)는 포함하지 않는 대조군 용액을 제조하였다.

[0256] 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 상온 및 주위 습도 조건 하에서 0 일, 1 일, 5 일, 및 12 일 동안 유지한 디스크에 대해 수행하였다. 10 분 동안 130°C까지 후처리된(PT) 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 6은 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

[0257] **실시예 7**

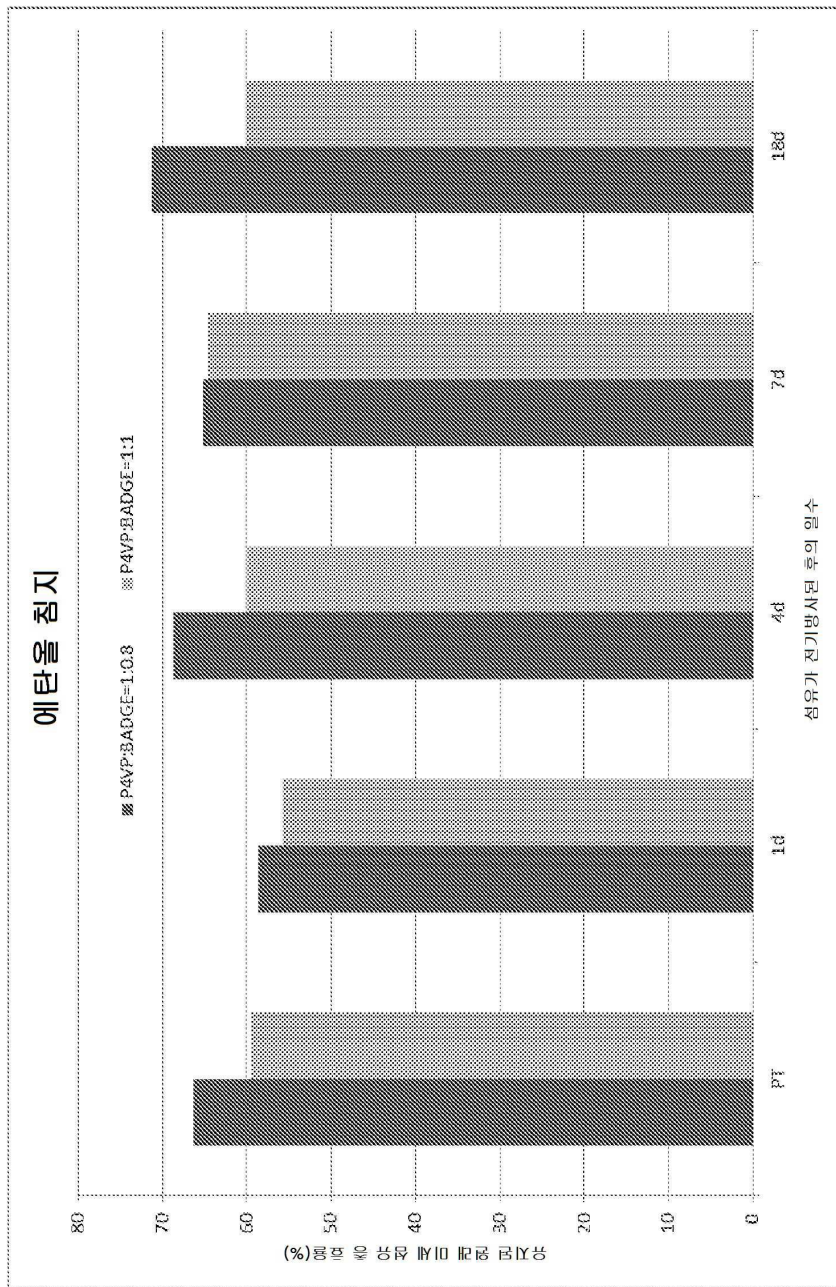
[0258] 폴리(4-비닐 피리딘)(P4VP), 폴리아미드 삼원공중합체 651, 및 에탄올을 함유하는 중합체 용액을 제조하고, 60 °C까지 가열하여 8% 고형물 용액을 생성하였다. 651:P4VP 비는 60:40(중량:중량)이었다. 실온까지 냉각시킨 후, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(BADGE)를 P4VP:BADGE 비가 1:0.8 또는 1:1이 되도록 첨가하였다. 용액을 교반하면서 4 시간 동안 반응되게 하고, 이어서 수직 전기방사 기법을 사용하여 전기방사하여 여과 기재 상에 미세 섬유의 층을 형성하였다. 이 실시예의 경우, 40 KV의 전압을 사용하여, 방출기로부터 4 인치의 거리에 있는 기재 상에 미세 섬유 층을 형성하였다. 기재는, 평균 평량이 83 g/m²이고, 평균 두께가 0.29 mm이고, 평균 프레임 투과도가 6.7 m/min인 편평 셀룰로스 매체(EN848, 미국 매사추세츠주 이스트 윌폴 소재의 Hollingsworth & Vose사)였다.

[0259] 에탄올 침지 시험 및 고온수 침지 시험을 0 일, 1 일, 5 일, 13 일, 및 21 일 후에 미세 섬유 적재된 기재로부터 절단된 디스크에 대해 수행하였다. 샘플은 상온 및 주위 습도 조건에서 저장하거나 온도가 72°F이고 습도가 10% 내지 12%인 컨디셔닝된 방에 저장하였다. 10 분 동안 130°C까지 후처리된(PT) 샘플은 대조군 샘플로서의 역할을 하였다. 도 7은 에탄올 침지 후 및 고온수 침지 후 유지된 미세 섬유 층 효율을 나타낸다.

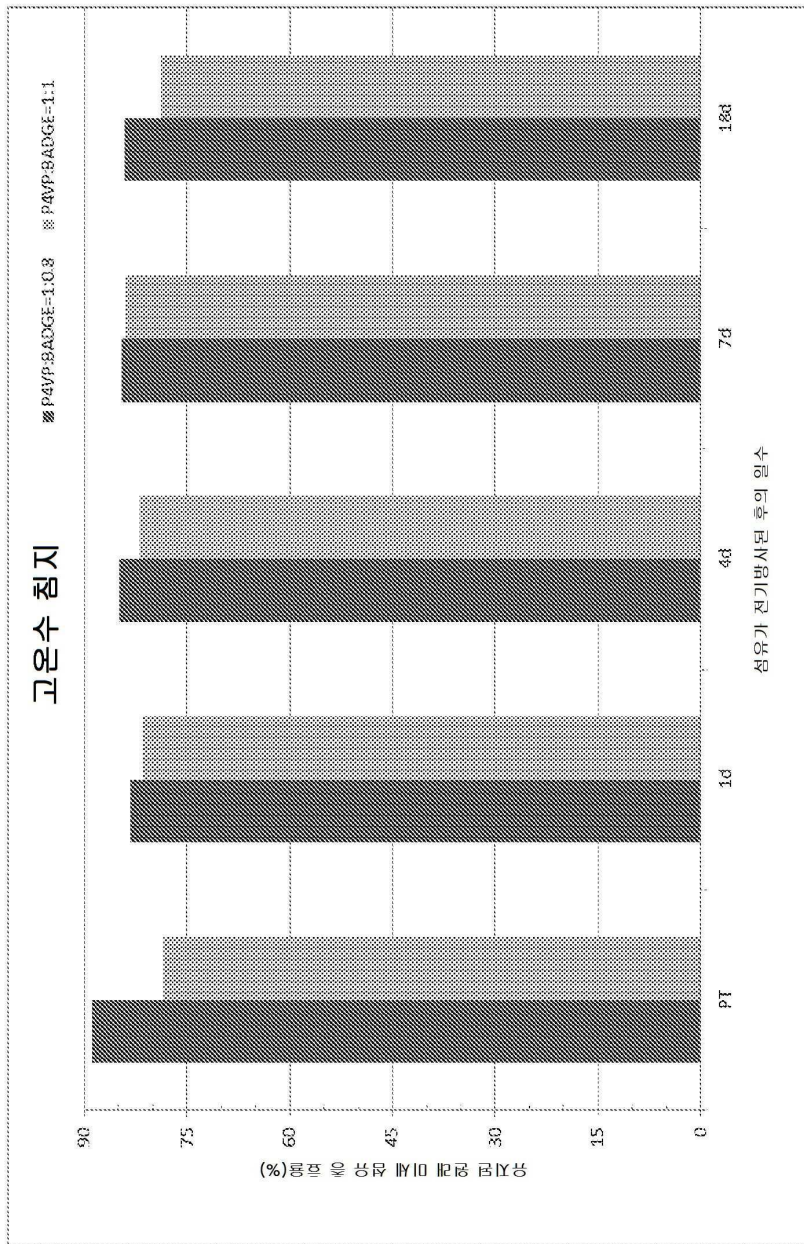
[0260] 본 명세서에 인용된 모든 특허, 특허 출원 및 간행물의 완전한 개시 내용은 참고로 포함된다. 본 출원의 개시 내용과 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 문헌의 개시 내용(들) 사이에 임의의 모순이 존재하는 경우, 본 출원의 개시 내용이 우선할 것이다. 전술한 상세한 설명 및 실시예들은 단지 이해의 명료성을 위해 제시되었다. 이로부터의 어떠한 불필요한 제한도 없음이 이해되어야 한다. 당업자에게 자명한 변화가 청구범위에 의해 규정되는 본 발명 내에 포함될 것이므로, 본 발명은 제시되고 설명된 정확한 세부 사항으로 한정되지 않는다.

도면

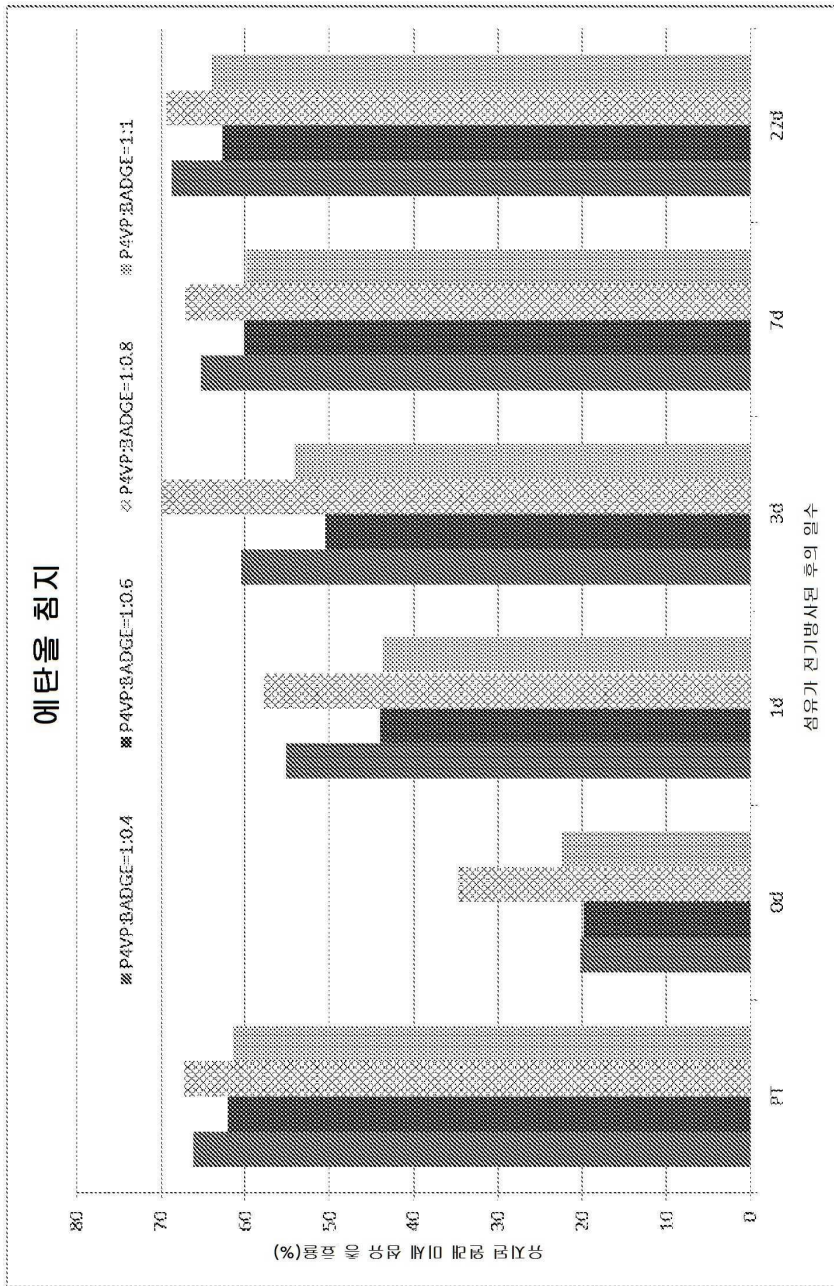
도면1a



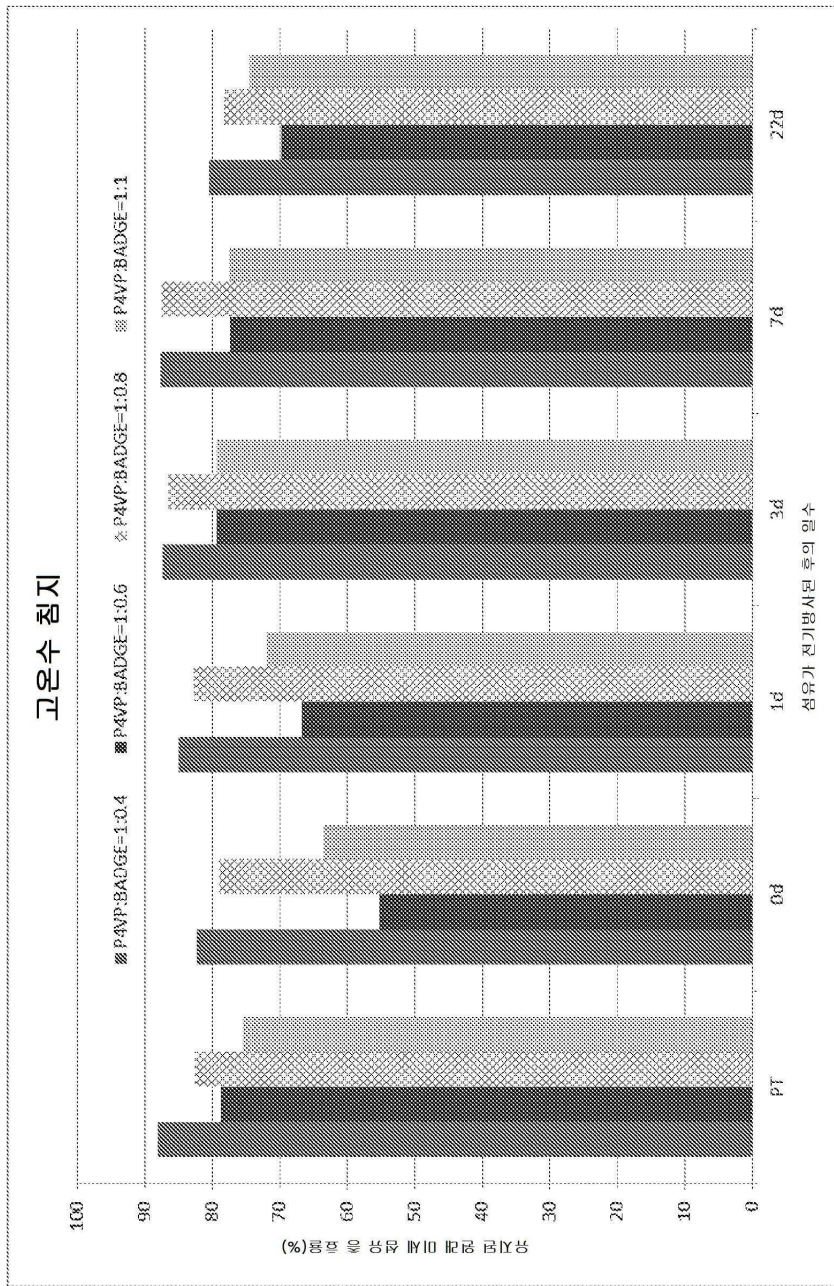
도면1b



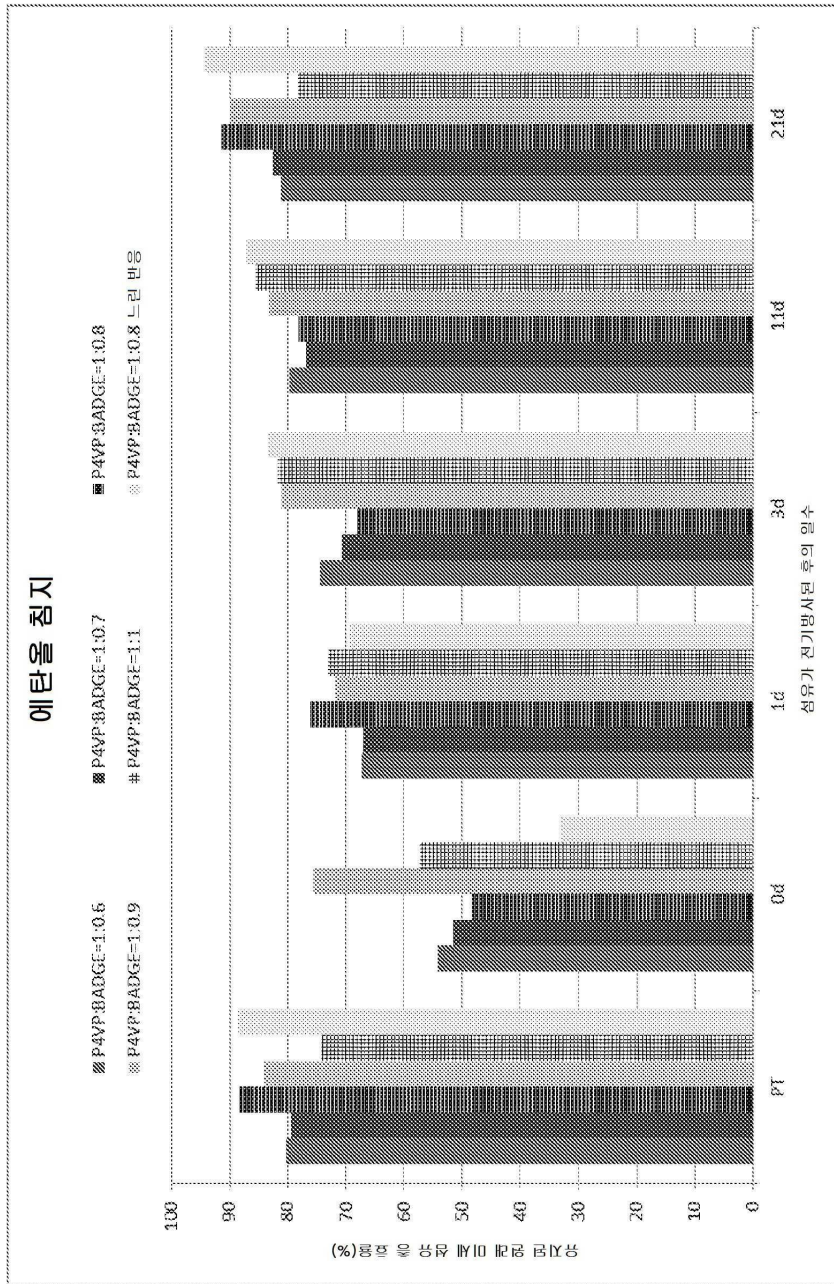
도면2a



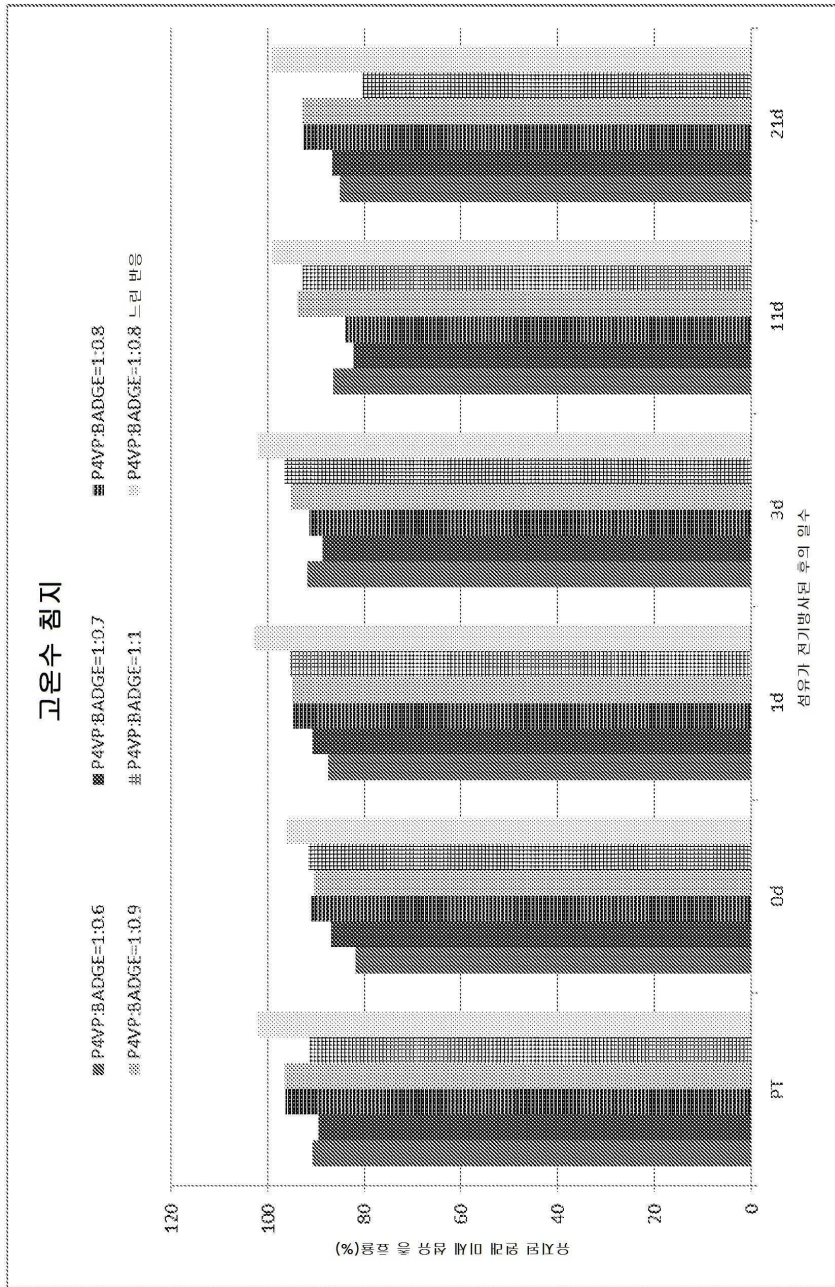
도면2b



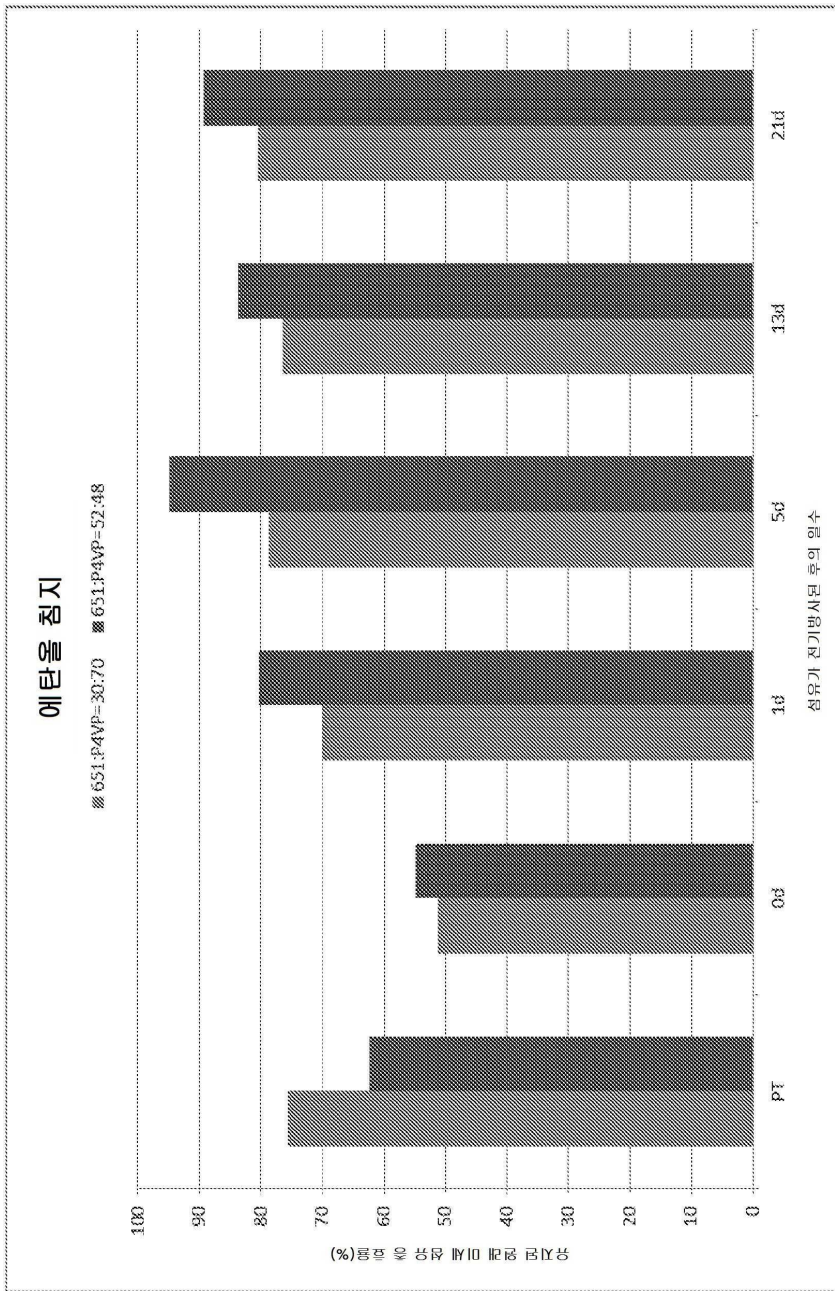
도면3a



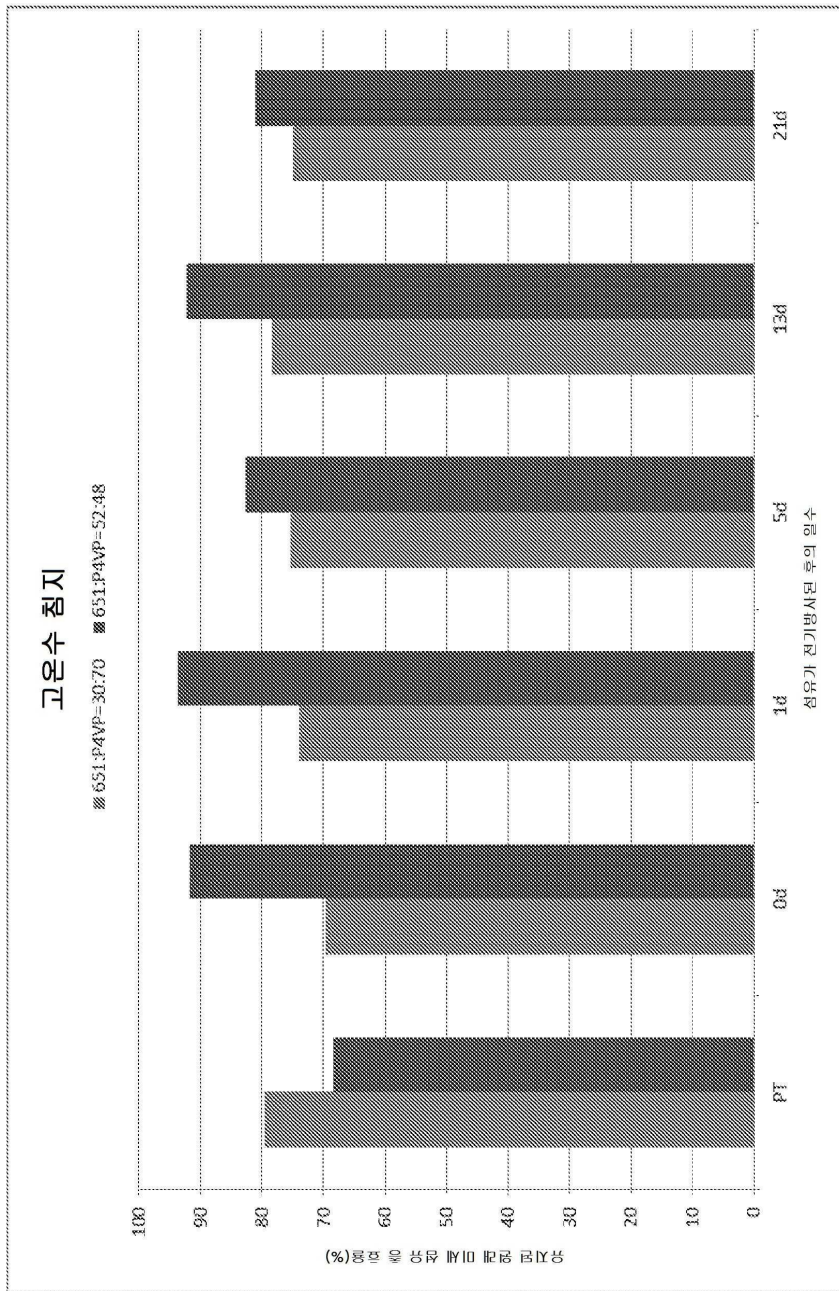
도면3b



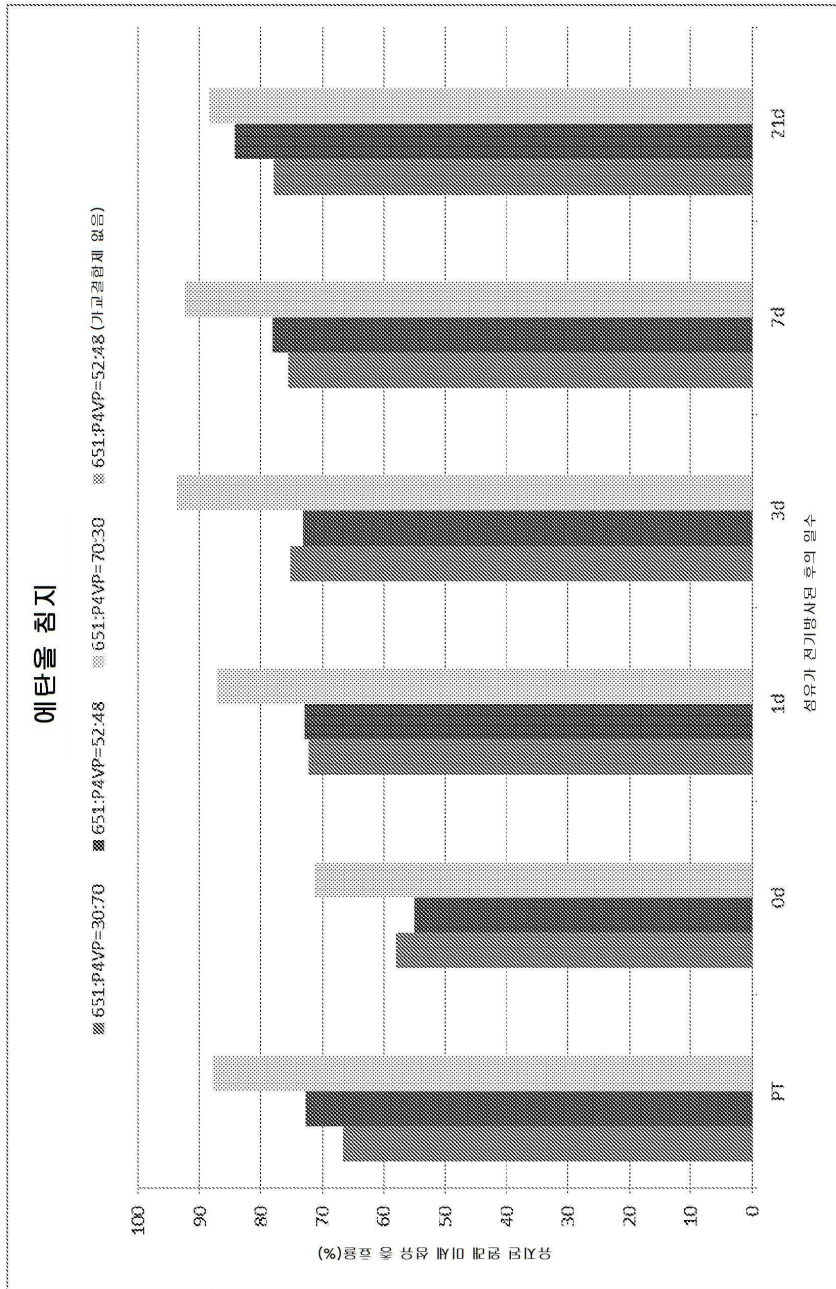
도면4a



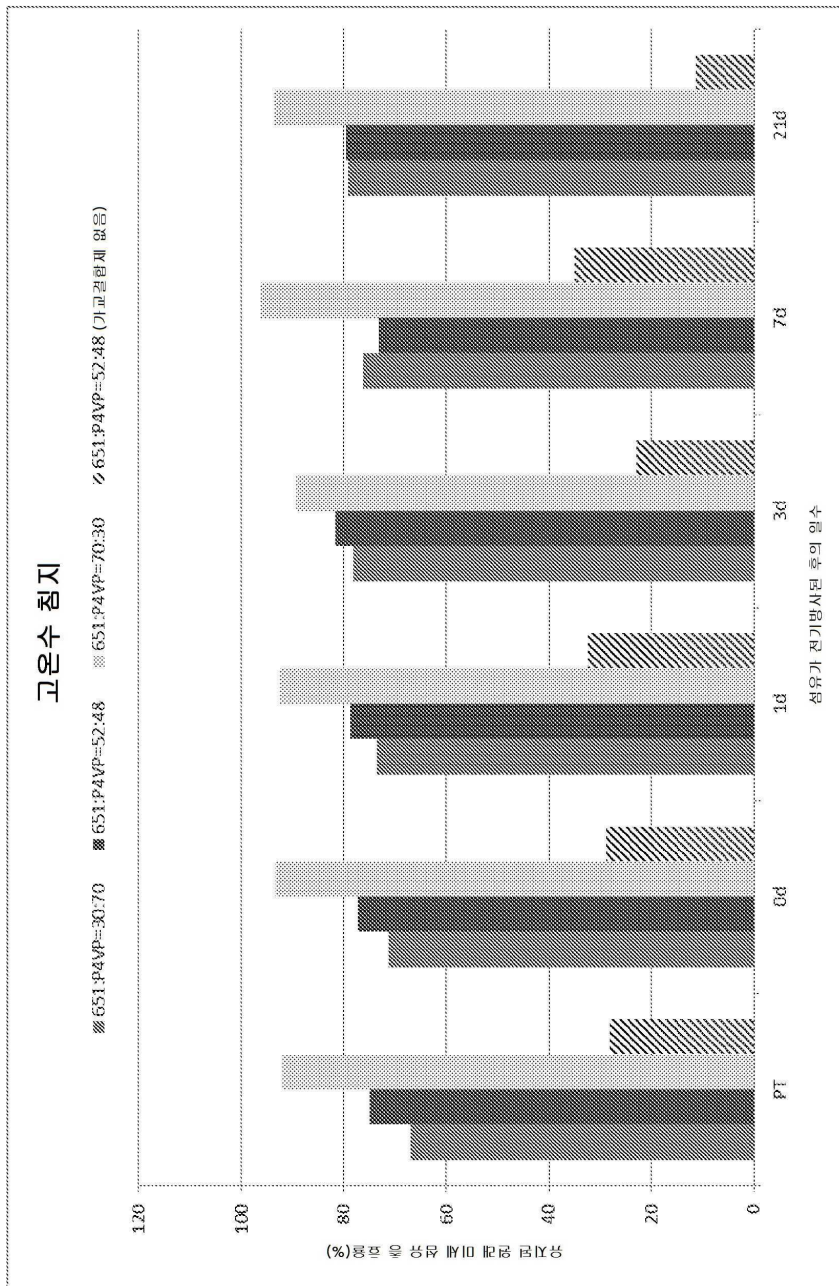
도면4b



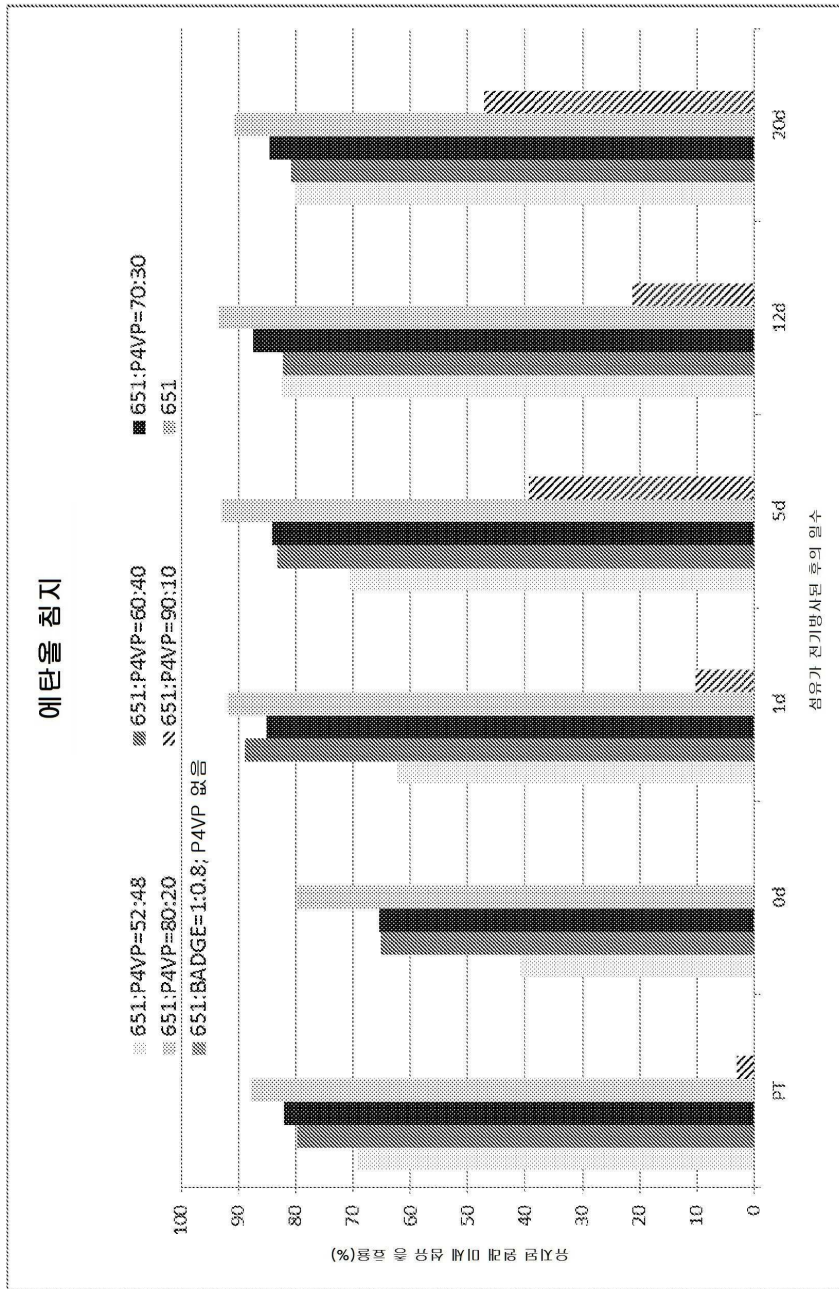
도면5a



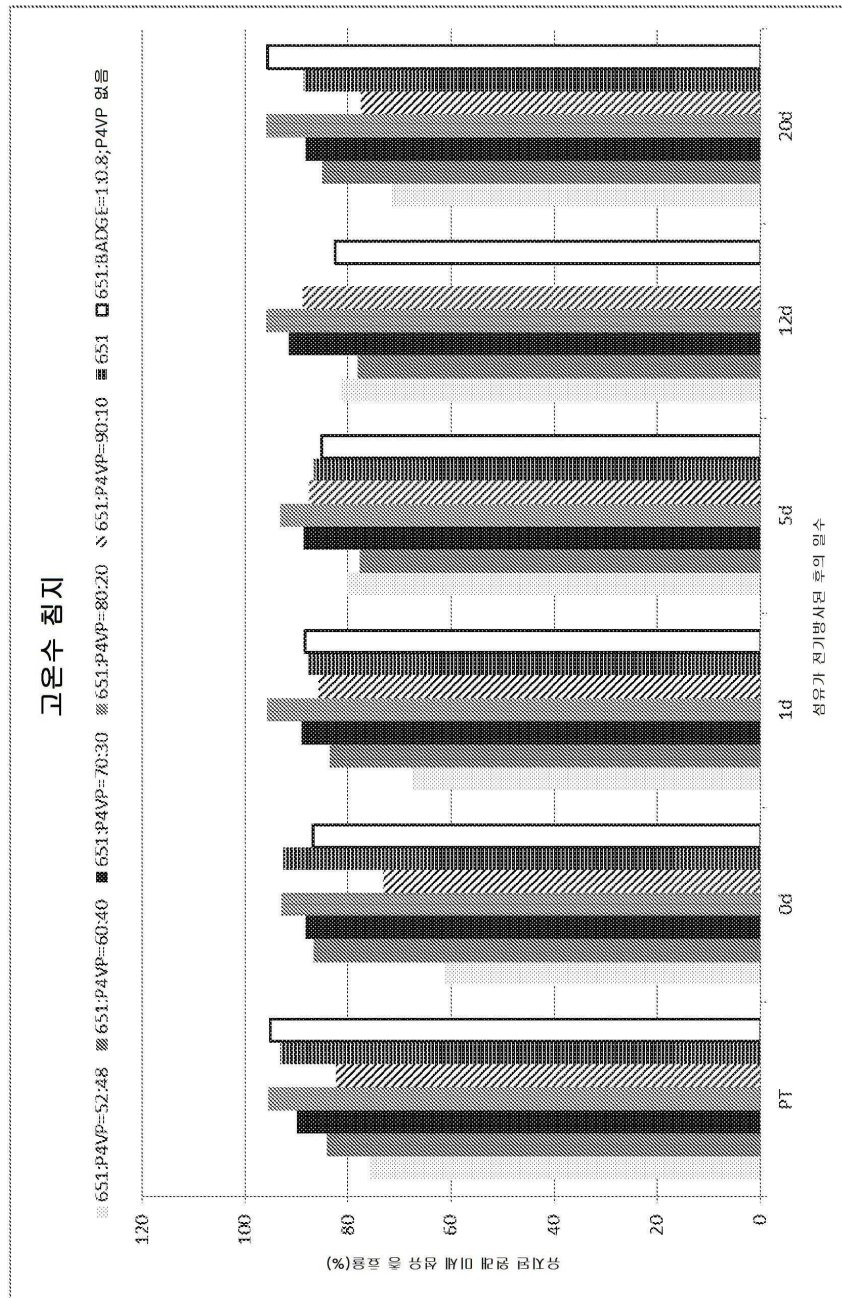
도면5b



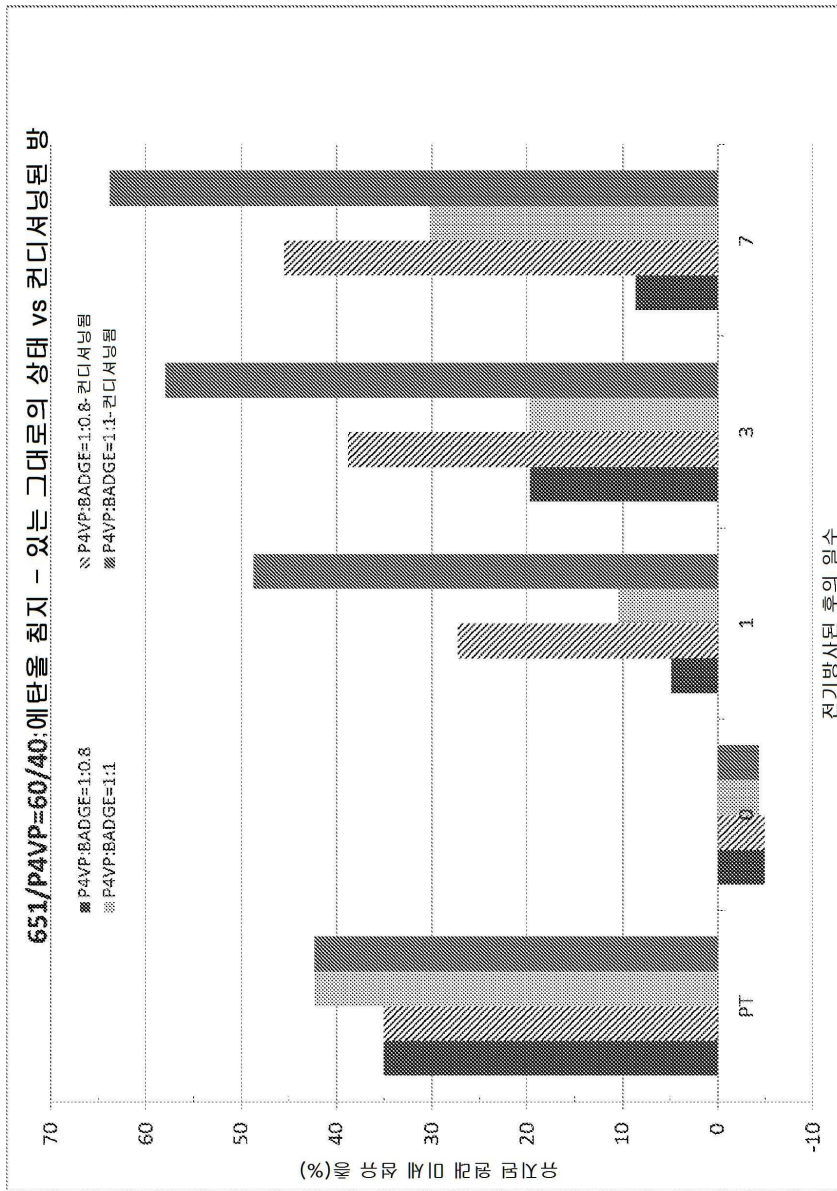
도면6a



도면6b



도면7a



도면 7b

