



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월06일
(11) 등록번호 10-1260529
(24) 등록일자 2013년04월26일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
D04H 1/728 (2012.01) *D01D 5/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7017269
- (22) 출원일자(국제) 2005년12월27일
심사청구일자 2010년12월27일
- (85) 번역문제출일자 2007년07월26일
- (65) 공개번호 10-2007-0091220
- (43) 공개일자 2007년09월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2005/047395
- (87) 국제공개번호 WO 2006/071976
국제공개일자 2006년07월06일
- (30) 우선권주장
11/023,068 2004년12월27일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
JP03249252 A*
KR1020030077384 A*
US20020089094 A1*
JP2004525272 A
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 컴파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자
브리너, 마이클, 알렌
미국 23112 버지니아주 미들로시안 노스 체이스
로드 5700

알만트로트, 쟝, 유진
미국 23235 버지니아주 리치몬드 첼튼햄 드라이브
7415
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 11 항

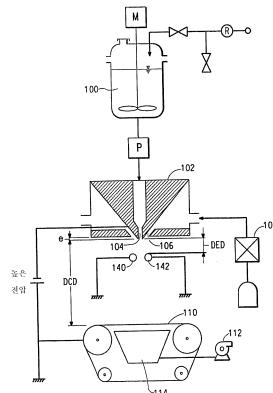
심사관 : 권용경

(54) 발명의 명칭 개선된 전기블로잉 웹 형성 방법

(57) 요 약

섬유상 나노섬유 웹을 형성하기 위한 개선된 전기블로잉 방법이 제공되며, 여기서 중합체 스프링은 전진 가스 스프링의 도움으로 방사구 내의 방사 노즐로부터 분출되고, 전극을 통과하고, 생성된 나노섬유 웹은 수집기 상에서 수집된다. 이 방법은 방사구에 높은 전압을 인가하고, 중합체가 방사 노즐로부터 분출될 때 전기장이 중합체 상에 전하를 부여하기 충분한 강도로 방사구와 전극 사이에 생성되도록 전극을 접지하는 것을 포함한다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

암스트롱, 존, 에드워드

미국 19702 엘라웨어주 뉴어크 마길 코트 13

존슨, 벤자민, 스콧

미국 27803 노스캐롤라이나주 록키 마운트 다우트

리지 로드 5841

특허청구의 범위

청구항 1

방사구 내의 전기적으로 하전된 방사 노즐로부터 전기적으로 하전된 중합체 스트림을 상기 방사 노즐에 인접하여 배치된 가스 노즐로부터 배출된 가스 스트림으로 분출하는 단계, 및 하전된 중합체 스트림으로부터 형성된 나노섬유를 수집기 상에서 섬유상 웹으로서 수집하는 단계를 포함하며,

전기적으로 하전된 중합체 스트림을 상기 방사구와 상기 수집기 사이에 배치되고 -100 V 내지 +100 V의 전압수준을 보유한 전극에 통과시키는 것을 개선점으로 하는, 섬유상 웹을 형성하기 위한 전기블로잉 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 스트림이 중합체 용액의 스트림인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합체 스트림이 용융된 중합체의 스트림인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체 스트림이 전기 전도성인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 수집기가 -100 V 내지 +100 V의 전압수준을 보유한 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 방사구와 전극 사이의 전압 차이가 1 내지 100 kV 범위인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 방사구와 전극 사이의 전압 차이가 2 내지 50 kV 범위인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중합체 스트림이 음으로 하전된 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 중합체 스트림이 양으로 하전된 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 중합체 스트림이 0.1 cc/분 내지 15 cc/분 범위의 홀 당 처리량으로 방사 노즐을 빠져나가는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 전극이 방사 노즐의 출구로부터 0.01 cm 내지 100 cm의 거리에 위치하는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 섬유상 웹을 형성하기 위한 방법에 관한 것이며, 여기서 중합체 스트림은 방사 노즐을 통해 중합체 상에 전하를 부여하기에 충분한 강도의 전기장으로 방사되며, 전진 가스 스트림은 방사 노즐로부터 멀어지도록 중합체를 수송하는 것을 돋는다.

배경기술

- [0002] PCT 공개 번호 WO 03/080905A는 나노섬유 웹의 제조를 위한 장치 및 방법을 개시한다. 이 방법은 압축 기체를 사용하여 노즐을 빠져나갈 때 중합체 용액을 전진 가스 스트림으로 둘러싸면서 중합체 용액을 높은 전압이 인가되는 방사 노즐로 공급하는 단계, 및 얻어진 나노섬유 웹을 접지된 흡입 수집기 상에서 수집하는 단계를 포함한다.
- [0003] PCT 공개 번호 WO 03/080905A에 개시된 방법에는, 특히 이 방법이 상업적 규모로 수행되는 경우 몇 가지 단점들이 있다.
- [0004] 선행 기술의 한 단점은 매우 높은 전압을 사용할 필요성이다. 중합체 상에 전하를 부여하기 위해서는, 충분한 강도의 전기장이 요구된다. 방사 노즐과 수집기 사이에 포함된 거리로 인하여, 전기장을 유지하기 위해 높은 전압이 사용된다. 본 발명의 목적은 사용되는 전압을 낮추는 것이다.
- [0005] 선행 기술의 또 다른 단점은 사용되는 전압에 대한 방사 노즐과 수집기의 거리의 커플링이다. 선행 기술 방법의 작업 동안에, 방사 노즐과 수집기의 거리를 변화시키는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 그 거리를 변화시킴으로써, 방사 노즐과 수집기 사이에 생성된 전기장이 변화한다. 이것은 동일한 전기장을 유지하기 위해서 전압의 변화를 필요로 한다. 따라서, 본 발명의 다른 목적은 전기장으로부터 방사 노즐과 수집기의 거리를 디커플링시키는 것이다.

<발명의 요약>

- [0007] 본 발명의 제1 실시태양은 방사구 내의 방사 노즐로부터 전기적으로 하전된 중합체 스트림을 분출하는 단계, 중합체 스트림을 실질적으로 접지된 전극에 통과시키는 단계 (여기서, 전압은 방사구에 인가되어, 중합체 스트림이 방사 노즐로부터 분출될 때 전기장이 중합체 스트림에 상기 전하를 부여하기에 충분한 강도로 방사구와 전극 사이에 생성됨), 및 하전된 중합체 스트림으로부터 형성된 나노섬유를 수집기 상에서 섬유상 웹으로서 수집하는 단계를 포함하는, 섬유상 웹을 형성하기 위한 전기블로잉 방법에 관한 것이다.

<정의>

- [0009] 본원에서의 용어 "전기블로잉" 및 "전기-블로운 방사"는 전진 가스 스트림을 일반적으로 수집기 쪽으로 보내고, 중합체 스트림이 방사 노즐로부터 가스 스트림 내로 분사되고, 이에 의해 수집기 상에 수집된 섬유상 웹이 형성되는, 섬유상 웹의 형성 방법을 상호교환적으로 의미하며, 여기서 방사 노즐과 전극 사이에 전압 차이가 유지되고, 상기 전압 차이는 중합체 스트림이 방사 노즐로부터 분출할 때 중합체 상에 전하를 부여하기 충분한 강도를 갖는다.
- [0010] 용어 "나노섬유"는 1,000 나노미터 미만의 직경을 갖는 섬유를 의미한다.

발명의 상세한 설명

- [0013] 이제 본 발명의 현재 바람직한 실시태양들에 대하여 상세하게 살펴보고자 하며, 이의 예는 수반되는 도면에 예시되어 있다. 도면 전반에 걸쳐, 동일한 도면 부호는 동일한 부재를 표시하는데 사용된다.
- [0014] 섬유상 웹을 형성하기 위한 전기블로잉 방법 및 장치는 그의 내용이 본원에 참고로 포함되는 2003년 11월 19일자로 출원된 미국 출원 일련 번호 제10/477,882호에 대응하는 PCT 공개 번호 WO 03/080905A (도 1)에 개시된다. 위에서 이미 설명된 바와 같이, 이 방법에는 몇 가지 단점들이 있다.
- [0015] 도 2를 참조하면, 본 발명의 한 실시태양에 따른 본 발명의 방법에서, 중합체 및 용매, 또는 중합체 용융물을 포함하는 중합체 스트림을 저장 탱크로부터, 또는 중합체 용융물의 경우 압출기 (100)으로부터 방사구 (102) 내에 위치하는 방사 노즐 (104) ("다이"로도 지칭됨)로 공급되어, 중합체 스트림이 이를 통해 배출된다. 중합체 스트림은 방사구 (102)로부터 배출될 때 방사구 (102)와 전극들 (140 및 142) 사이에 생성된 전기장을 통과한다. 가스 온도 제어기 (108)에서 임의로 가열 또는 냉각될 수 있는 압축 가스가 방사 노즐 (104)에 인접하게 또는 그 주변에 배치된 가스 노즐 (106)으로부터 분출된다. 일반적으로, 가스는 새롭게 분출된 중합체 스트림을 전진시키며 섬유상 웹의 형성을 돋는 전진 가스 스트림 중에서 중합체 스트림 흐름의 방향으로 보낸다.
- [0016] 이론으로 제한되길 바라지는 않지만, 전진 가스 스트림은 분출된 중합체 스트림으로부터 섬유를 연신하는 초기 단계에서 전진력의 대부분을 제공하고, 중합체 용액의 경우에는 이와 동시에 개별 섬유 표면을 따라 물질 경계층을 벗겨내며, 이에 의해 섬유상 웹의 형성 동안에 가스의 형태로 중합체 용액으로부터 용매의 확산 속도를 크게 증가시키는 것으로 생각된다.

- [0017] 일부 지점에서, 중합체 스트립 주위의 국소 전기장은 전기력이 개별 섬유를 중합체 스트립으로부터 수백 나노미터 이하로 측정되는 직경으로 궁극적으로 연신시키는 우세한 연신력이 되기에 충분한 강도가 된다.
- [0018] "다이 텁"으로도 지칭되는 방사 노즐 (104)의 텁의 각형 구조가 텁을 둘러싸는 3차원 공간에 강한 전기장을 생성시켜 전하를 중합체 스트립에 부여하도록 하는 것으로 생각된다. 다이 텁은 임의의 바람직한 단면 형상의 모세관 형태이거나, 또는 상기 모세관들의 선형 어레이 형태일 수 있다. 다이 텁이 방사 노즐의 선형 모세관 어레이를 포함하는 각형 범인 실시태양에서, 전진 가스 스트립은 방사구 (102)의 각 면 상에서 가스 노즐 (106)로부터 분출된다. 가스 노즐 (106)은 방사구 (102)의 각 면에 있는 선형 모세관 어레이의 길이에 따른 신장된 칼날 및 방사구 (102) 사이에 형성된 슬롯의 형태이다. 별법으로, 다이 텁이 단일 모세관 형태인 실시태양에서, 가스 노즐 (106)은 방사구 (102)를 둘러싸는 원주형 슬롯의 형태일 수 있다. 가스 노즐 (106)은 일반적으로 중합체 스트립 흐름의 방향으로, 방사 노즐 쪽으로 보내진다. 각형 다이 텁, 및 이에 따른 방사 노즐(들)은 방사구 및 가스 노즐의 말단을 지나 거리 "e" 만큼 연장되도록 위치한다 (도 2). 중합체 스트립 상의 전하와 합쳐진 전기장은 섬유 및 그 안에 형성된 피브릴에 작용하는 전개력을 제공하여, 웨이 더 양호하게 분산되도록 하고, 수집기의 수집 표면 상에서 매우 균일한 웨이다운 (laydown)을 제공하는 것으로 생각된다.
- [0019] 유리하게는, 중합체 용액은 전기적으로 전도성이 있다. 본 발명에 사용하기 위한 중합체의 예에는 폴리이미드, 나일론, 폴리아라미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트), 폴리프로필렌, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥시드, PEN (폴리에틸렌 나프탈레이트), PBT (폴리부틸렌 테레프탈레이트), SBR (스티렌 부타디엔 고무), 폴리스티렌, PVC (폴리비닐 클로라이드), 폴리비닐 알콜, PVDF (폴리비닐리덴 플루오라이드), 폴리비닐 부틸렌, 및 이들의 공중합체 또는 유도체 화합물이 포함될 수 있다. 중합체 용액은 중합체를 용해시키기에 적합한 용매를 선택함으로써 제조된다. 중합체 용액은 관련 중합체와 상용성인 임의의 수지, 가소제, 자외선 안정화제, 가교결합제, 경화제, 반응 개시제, 전기 도핑제 등을 비롯한 첨가제와 혼합될 수 있다. 통상적인 전기방사 방법에서 사용하기에 적합한 것으로 알려진 임의의 중합체 용액이 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 스픈 팩에 공급되고 방사구 내의 노즐을 통해 배출되는 중합체 스트립은 중합체 용융물이다. 용융 전기방사 방법에서 사용하기에 적합한 것으로 알려진 임의의 중합체가 중합체 용융물의 형태로 본 방법에서 사용될 수 있다.
- [0021] 본 방법에서 사용하기에 적합한 중합체 용융물 및 중합체-용매 조합물은 본원에 참고로 포함되는 문헌 [Z.M. Huang et al., Composites Science and Technology, volume 63 (2003), pages 2226-2230]에 개시된다.
- [0022] 유리하게는, 중합체 배출 압력은 약 0.01 kg/cm^2 내지 약 200 kg/cm^2 범위, 보다 유리하게는 약 0.1 kg/cm^2 내지 약 20 kg/cm^2 범위이고, 훌 당 중합체 스트립 처리량은 약 0.1 cc/분 내지 약 15 cc/분 범위이다.
- [0023] 가스 노즐 (106)으로부터 분출되는 압축 가스의 속도는 유리하게는 약 10 내지 약 $20,000 \text{ m/분}$, 보다 유리하게는 약 100 내지 약 $3,000 \text{ m/분}$ 이다.
- [0024] 중합체 스트립이 방사 노즐 (104)를 빠져나간 후, 이는 도 2에서 나타낸 것과 같이 전극 (140 및 142)을 통과한다. 이를 전극은 고리-형태 전극으로서 한 단위로 합쳐질 수 있거나, 또는 막대로서 별개로 유지될 수 있다. 고리-형태 전극이 1개 이상의 방사 노즐에 사용될 수 있는 반면, 방사 범 및/또는 모세관 어레이의 전장을 실질적으로 연장시키는 막대 전극은 방사 노즐의 선형 어레이를 포함하는 범에 사용될 수 있다. 방사 노즐과 전극 사이의 거리 (또한 "다이와 전극의 거리" 또는 "DED"로도 지칭됨)는 약 0.01 내지 약 100 cm , 보다 유리하게는 약 0.1 내지 약 25 cm 범위이다. 또한, 전극은 거리 "e" 이내에서 방사 노즐과 방사구 사이에 위치할 수 있으며 (도 2), 여기서 방사 노즐로부터 수집기까지의 거리는 전극으로부터 수집기까지의 거리보다 작다. 그러나, 본 실시태양은 방사 노즐의 뒤에 위치한 전극을 갖는 실시태양보다 덜 효과적인 전기장을 제공한다. 전극에 전압을 인가함으로써, 전극은 접지되거나 또는 실질적으로 접지될 수 있다. "실질적으로 접지된"이란 방사구가 우선적으로 낮은 전압 수준, 즉 약 -100 V 내지 약 $+100 \text{ V}$ 를 보유할 수 있음을 의미한다. 그러나, 방사구가 전극과 방사구 사이에 바람직한 전압 차이를 유지하는 전압을 갖는다면, 전극은 상당한 전압을 가질 수 있다는 점 또한 이해된다. 이러한 전압 차이는 바닥 전위에 대하여 양극성 또는 음극성을 가질 수 있다. 한 실시태양에서, 방사구 및 전극은 동일한 전압을 가질 수 있지만 상이한 극성을 가질 수 있다. 방사구와 전극 사이의 전압 차이는 약 1 내지 약 100 kV 범위, 심지어는 약 2 내지 약 50 kV 범위이며, 심지어는 약 2 내지 약 30 kV 정도로 낮다. 본 발명의 방법은 상기 기재된 것과 같이 방사구와 수집기 사이의 보다 긴 거리에 대한 방사구와 전극 사이의 보다 짧은 거리로 인해 보다 낮은 전압의 사용을 가능하게 한다.

- [0025] 제조되는 섬유상 웹을 수집하기 위한 수집기가 방사구 (102) 아래 일정 거리에 위치한다. 도 2에서, 수집기는 섬유상 웹이 그 위에 수집되는 이동 벨트 (110)를 포함하며, 상기 이동 벨트 상에서 이동하고, 본 방법에 의해 형성된 섬유상 웹이 그 위에 퇴적되는 다공성 섬유상 스크럼을 포함할 수 있다. 유리하게는, 벨트 (110)은 다공성 물질, 예컨대 금속 스크린으로부터 만들어져서, 송풍기 (112)의 유입구로부터 진공 챔버 (114)를 통해 벨트 바로 아래로부터 진공을 인출할 수 있다. 본 발명의 이러한 실시태양에서, 수집 벨트는 접지된다. 수집된 섬유상 나노섬유 웹을 권취 룰 (나타내지 않음)로 보낸다.
- [0026] 방사구와 수집 표면 사이의 거리 ("다이와 수집기의 거리" 또는 "DCD"로도 지칭됨; 도 2에 예시됨)는 약 1 내지 약 200 cm, 보다 유리하게는 약 10 내지 약 50 cm 범위임을 발견하였다.
- [0027] 노즐과 수집 표면 사이의 거리가 방사구와 수집 표면 사이의 거리보다 작도록 방사 노즐의 팁 또는 다이 팁이 방사구로부터 거리 e만큼 돌출되는 경우 (도 2), 보다 균일한 전기장을 얻는다는 것을 추가로 발견하였다. 이론으로 제한되길 바라지는 않지만, 이는 돌출되는 노즐이 공간 내에서 전기장을 집중시키는 예리한 모서리 또는 점을 조성하기 때문인 것으로 생각된다.

실시 예

- [0028] **실시예 1**
- [0029] 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich; 미주리주 세인트 루이스 (St Louis, MO) 소재)에서 시판되는, 점도 평균 분자량 (M_v)이 대략 300,000인 폴리(에틸렌 옥시드) (PEO)를 탈이온수 중에 용해시켜 10 중량% PEO 용액을 만들었다. VWR 사이언티픽 프로덕츠 (VWR Scientific Products; VWR 인터내셔널, 잉크. (VWR International, Inc.; 펜실베니아주 웨스트 체스터 (West Chester, PA) 소재)))에서 시판되는 VWR 디지털 전도도 측정계를 사용하여 용액 전도도는 47 마이크로-지멘스 (Micro-Siemens)/cm인 것으로 측정되었다. 용액을 동심원성 전진 공기 젯 중에서 26 게이지 무딘 주사기 바늘을 포함하는 단일 오리피스 전기블로잉 장치 중에서 방사하였다. 바늘 팁은 스판 팩 몸체의 전도성 면 아래로 2.5 mm 돌출되었다. 높은 전압을 스판 팩 몸체 및 스판 오리피스에 인가하였다. PEO 용액을 높은 전압으로 하전된 고리-형태 전극을 통해 보냈으며, 이를 전류계를 통해 전기적으로 접지하였다. 적합한 공정 조건들이 아래 표 1에 있다.
- [0030] PEO 섬유는 본 방법을 통해 형성되며, 전도성 표면 상에서 수집하고, 주사 전자 현미경 아래에서 관찰한다. 약 100 내지 약 700 나노미터 범위의 섬유 직경을 갖는 나노섬유를 수집한다.
- [0031] **실시예 2**
- [0032] 더 작은 내경의 전극을 갖고, 전극이 다이 팁에 더 가깝게 위치하고, 더 낮은 전압을 방사구에 인가하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 따랐다. 적합한 공정 조건들을 아래 표 1에 열거한다. 약 100 내지 약 700 나노미터 범위의 섬유 직경을 갖는 나노섬유를 수집한다.
- [0033] 실시예 2의 절차는 전극 내경을 감소시키고, DED를 감소시킴으로써, 방사구에 대한 인가된 전압이 감소될 수 있으며, 실시예 1과 유사한 크기의 섬유를 여전히 생성시킬 수 있음을 보여준다.
- [0034] **실시예 3**
- [0035] 방사구에 약간 더 높은 전압을 인가하는 것을 제외하고는 실시예 2의 절차를 반복하였다. 적합한 공정 조건들을 아래 표 1에 열거한다. 약 100 내지 약 700 나노미터 범위의 섬유 직경을 갖는 나노섬유를 수집한다.

표 1

방사 조건	실시예 1	실시예 2	실시예 3
처리량 (mL/분)	0.5	0.5	0.5
용적 기류 (L/분)	24.5	24.5	24.5
공기 흐름 속도 (m/s)	12	12	12
전극 내경 (mm)	28.2	22.9	22.9
다이와 전극의 거리 (mm)	25.4	12.7	12.7
극성	음	음	음
전압 (kV)	30	14	16
다이와 수집기의 거리 (cm)	30	30	30

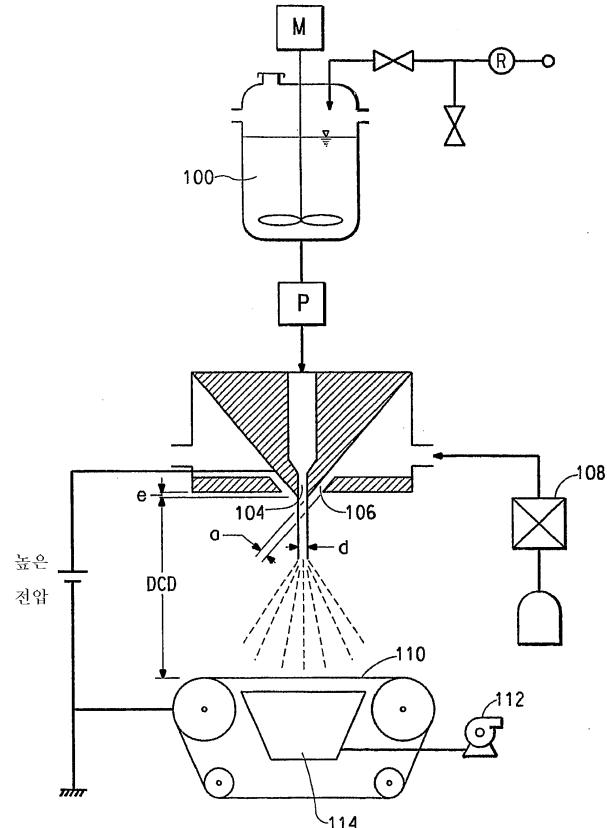
[0037]

비교예

- [0038] 방법은 PCT 공개 번호 WO 03/080905A에 따라 행하였다. 이 방법은 전극이 존재하지 않는 0.1 미터 스판 팩을 포함하였다. -60 kV의 높은 전압을 방사구에 인가하고, 수집기를 접지하였다.
- [0039] 포름산 (케미라 인더스트리얼 케미칼즈 (Kemira Industrial Chemicals; 핀란드 헬싱키 (Helsinki, Finland) 소재)로부터 입수함) 중 나일론 6 (巴斯프 코포레이션 (BASF Corporation; 뉴저지주 마운트 올리브 (Mount Olive, NJ) 소재)으로부터 입수된 유형 BS400N)의 22 중량% 용액을 11개의 노즐을 갖는 100 mm 폭의 방사구를 통해 1.5 cc/홀의 처리 속도로 전기블로잉하였다. 전진 공기 스트림을 공기 노즐을 통해 4 scfm(2 리터/초)의 유속으로 도입하였다. 공기를 약 70°C로 가열하였다. 방사구로부터 수집기의 상부 표면까지의 거리는 대략 300 mm였다. 방법을 약 1분 동안 실시하였다.
- [0040] 수집된 생성물로부터의 19개의 섬유를 섬유 직경에 대하여 측정하였다. 평균 섬유 크기는 390 nm였고, 표준 편차는 85였다.
- [0041] 실시예 1 내지 3은 본 발명에 따라 위치하고 하전된 전극의 사용은 유사한 섬유 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는데 선행 기술의 방법보다 더 작은 전압을 필요로 함을 입증한다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 선행 기술의 전기블로잉 장치의 예시이다.
- [0012] 도 2는 본 발명에 따른 방법 및 장치의 개략도이다.

도면**도면1**

도면2

