(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월11일
(11) 등록번호 10-1519169
(24) 등록일자 2015년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01D 5/18 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
D01D 5/098 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
(21) 출원번호 10-2009-7022684
(22) 출원일자(국제) 2008년03월27일
심사청구일자 2013년03월26일
(85) 번역문제출일자 2009년10월29일
(65) 공개번호 10-2009-0127371
(43) 공개일자 2009년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/004081
(87) 국제공개번호 WO 2008/121338
국제공개일자 2008년10월09일
(30) 우선권주장
60/921,135 2007년03월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6524514 B1
US3231639 A

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
후앙, 타오
미국 19335 펜실베니아주 다우닝타운 윌리엄스버그 불러바드 894
마살, 래리, 알.
미국 23838 버지니아주 체스터필드 로렐 코브 레인 11318
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 27 항 심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **용융 방사에 의한 나노섬유의 제조**

(57) 요 약

본 발명은 고속 회전식 분배 디스크를 이용하여 방사 용융물로부터 나노섬유를 형성하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 섬유는 선택적 장벽 최종 용도를 위해 균일한 웨브로 수집될 수 있다. 1,000 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경을 갖는 섬유가 생성될 수 있다.

(72) 발명자

아르만트라우트, 잭, 유진

미국 23235 버지니아주 리치몬드 첼텐햄 드라이브 7415

옘브릭, 스콧

미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 노스 클리브랜드 애비뉴 409

던, 윌리엄, 에이치.

미국 19804 델라웨어주 윌밍톤 펜윅 애비뉴 216

오'코너, 제임스, 엠.

미국 19703 델라웨어주 클레이몬트 웨스트 쉘리 드라이브 191

뮐러, 팀

미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 로퍼 레인 706

어브고스티, 마리오스

미국 19348 펜실베니아주 케네트 스퀘어 락포드 크로씽 레인 4

웨첼, 마크, 데이비드

미국 19711 델라웨어주 뉴와크 블루 폭스 코트 6

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노섬유 형성 방법으로서,

전방 표면 섬유 배출 에지를 구비하는 가열된 회전식 분배 디스크의 내부 방사 표면에 적어도 하나의 열가소성 중합체의 방사 용융물을 공급하는 단계;

방사 용융물을 상기 내부 방사 표면을 따라 방출하여 방사 용융물을 얇은 필름으로 분배시키고, 얇은 필름을 전방 표면 섬유 배출 에지를 향해 유동시키는 단계; 및

상기 얇은 필름을 전방 표면 섬유 배출 에지로부터 배출하며, 이 지점에서 얇은 필름이 용융물 리가멘트(melt ligament)로 분할되고, 상기 용융물 리가멘트를 원심력에 의해 신장시켜 1,000 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경을 갖는 중합체 나노섬유를 생성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리스티렌계 중합체, 바이오폴리에스테르, 서모트로픽 액정 중합체, 셀룰로오스 에스테르, 열가소성 셀룰로오스, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 아세탈, 아크릴, 염소화 폴리에테르, 플루오로중합체, 비닐 중합체, 생분해성 중합체, 바이오계 중합체, 2성분 엔지니어링(bicomponent engineering) 중합체, 매립형 나노복합물(embedded nanocomposite) 함유 중합체, 천연 중합체, 및 이들의 공중합체 및 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 방사 용융물은 1,000 cP 내지 100,000 cP의 점도를 갖는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 방사 용융물은 0.1 g/min 내지 500 g/min의 처리율(throughput rate)로 공급되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 회전식 분배 디스크의 회전 속도는 1,000 rpm 내지 100,000 rpm인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 회전식 분배 디스크는 적외선 가열, 유도 가열 또는 복사 가열로부터 선택되는 간접 가열에 의해 가열되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 전방 표면 섬유 배출 에지로부터 배출되는 얇은 필름은 고온 송풍 기체 스트림 내로 그리고 회전식 분배 디스크로부터 멀리 지향되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 송풍 기체는 중합체의 융점 이상의 온도를 갖는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 500 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경을 갖는 나노섬유를 형성하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 중합체의 융점 미만의 온도를 갖는 냉각 기체로 나노섬유를 냉각시키는 단계를 추가로 포함하

는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 섬유를 수집기 상으로 수집하여 섬유질 웨브를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 수집기는 섬유가 수집기 상으로 당겨지도록 하여 섬유질 웨브를 형성하도록 하는 진공 장치를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 회전식 분배 디스크와 수집기 사이에서 전압 전위가 유지되는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 전압 전위는 1 kV 내지 150 kV인 방법.

청구항 15

중합체 나노섬유를 제조하기 위한 용융 방사 장치로서,

입구 부분과 출구 부분, 및 상기 출구 부분에서의 적어도 하나의 용융된 중합체 출구 노즐을 구비하며, 상기 용융 방사 장치의 중심 축 상에 위치되는 용융된 중합체 공급 튜브;

내부 방사 표면 및 전방 표면 섬유 배출 에지를 구비하는 회전식 분배 디스크를 포함하며, 여기서 상기 내부 방사 표면의 입구 부분은 상기 용융된 중합체 공급 튜브의 출구 부분을 둘러싸며, 방사 용융물은 상기 공급 튜브의 출구 부분으로부터 상기 회전식 분배 디스크의 내부 방사 표면의 입구 부분으로 유동하는 것인, 방사구(spinneret); 및

상기 회전식 분배 디스크로 지향되는 간접 가열 공급원

을 포함하는 용융 방사 장치.

청구항 16

제15항에 있어서, 송풍 기체 노즐이 주연부 상에 배치된 환형 고온 송풍 기체 링을 추가로 포함하며, 상기 송풍 기체 링은 상기 용융된 중합체 공급 튜브에 대해 환형으로 배치되고, 상기 송풍 기체 노즐은 고온 송풍 기체를 상기 전방 표면 섬유 배출 에지 위로 지향시키도록 위치되는 용융 방사 장치.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 전방 표면 섬유 배출 에지의 하류에 다공성 수집 표면을 추가로 포함하는 용융 방사 장치.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 회전식 분배 디스크는 오목한 내부 방사 표면을 구비하는 용융 방사 장치.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 회전식 분배 디스크는 평탄한 내부 방사 표면을 구비하는 용융 방사 장치.

청구항 20

제15항에 있어서, 회전식 분배 디스크의 직경은 10 ㎜ 내지 200 ㎜인 용융 방사 장치.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 전방 표면 섬유 배출 에지와 상기 내부 방사 표면 사이의 각도는 0도 초과 내지 90도인 용융 방사 장치.

청구항 22

제15항에 있어서, 전방 표면 섬유 배출 에지는 치형화되는(serrated) 용융 방사 장치.

청구항 23

500 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경을 갖는, 폴리올레핀을 포함하는 나노섬유의 집합.

청구항 24

제23항에 있어서, 400 ㎚ 이하의 중앙값 섬유 직경을 갖는 나노섬유의 집합.

청구항 25

제24항에 있어서, 400 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경 및 400 ㎚ 미만의 중앙값 섬유 직경을 갖는 나노섬유의 집합.

청구항 26

제23항에 있어서, 부직 웨브의 형태인 나노섬유의 집합.

청구항 27

제23항에 있어서, 폴리올레핀은 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌인 나노섬유의 집합.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 섬유 및 섬유질 웨브를 형성하기 위한 용융 방사(melt spinning) 공정에 관한 것이다. 특히, 극미세 섬유(very fine fiber)는 선택적 장벽 최종 용도, 예컨대 공기 및 액체 여과, 난연 처리, 생의학, 배터리 및 커패시터 격리판(separator), 생물연료 멤브레인(biofuel membrane), 화장용 안면 마스크(cosmetic facial mask)의 분야, 생의학적 응용, 예컨대 지혈, 창상 드레싱 및 치유(wound dressing and healing), 혈관 이식(vascular graft), 조직 스캐폴드(tissue scaffold), 합성 세포외 기질(extra cellular matrix, ECM), 및 감지 응용, 전자/광학 텍스타일(textile), EMI 차폐, 및 항생화학 보호 코팅(antichembio protective coating)에 유용한 섬유질 웨브로 제조 및 수집될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 금속, 금속 합금 및 세라믹 분말을 제조하기 위한 원심 분무(centrifugal atomization) 공정이 당업계에 공지되어 있다. 미국 특허 제3,097,085호 및 제2,587,710호에 개시된 바와 같이, 중합체 섬유, 탄소 피치(carbon pitch) 섬유 및 유리 섬유를 제조하기 위한 원심 방사(centrifugal spinning) 공정이 당업계에 공지되어 있다. 이러한 공정에서, 회전식 디스크 또는 분배 디스크에 의해 공급되는 원심력은 재료가 분무되게 하거나 섬유를 형성하게 하기에 충분한 전단력(shear)을 생성한다. 그러나, 원심 방사는 단지 마이크로미터 크기보다 큰 직경을 갖는 섬유의 제조에 성공적으로 사용되어 왔다.

[0003] 극미세 섬유 및 극미세 섬유로부터 제조된 섬유질 웨브에 대한 필요성이 증가하고 있다. 이들 유형의 웨브는 선택적 장벽 최종 용도에 유용하다. 현재의 극미세 섬유는 용융 방사된(melt spun) "해도형"(islands in the sea) 단면 섬유, 스플릿 필름(split film), 멸멸 멜트블로운(meltblown) 공정, 및 전기 방사(electrospinning)로 제조된다. 그러나, 이들 공정은 일반적으로 그들의 매우 낮은 처리량으로 인해 비-상업적 양의 나노섬유를 제조하는 것으로 제한된다.

[0004] 나노 또는 서브-마이크로미터 직경의 섬유를 용융 방사에 의해 성공적으로 제조하기 위해, 중합체의 인발은 방사구(spinneret)에서 용융물 제트(melt jet)에 작용하는 기계적 또는 정전기적 힘의 결과로서 발생하여야 한다. 그러나, 나노미터 수준으로의 직경의 감소를 일으키는 데 필요한 힘을 발생시키는 것은 매우 어렵다. 용융-전기 방사는 1970년대 후반 이래로 몇몇 대학에서 수행되어 왔지만, 특히 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP)으로부터 나노섬유를 제조함에 있어서 성공 사례가 보고된 바는 없었다.

[0005] 전기 방사 및 일렉트로블로잉(electroblowing)은 정전기력 및/또는 전단력의 작용을 통해 중합체 용액으로부터 서브-마이크로미터 규모의 직경을 갖는 섬유를 형성하기 위한 공정이다. 부직 매트(non-woven mat)로서 수집된 섬유는 높은 표면적 대 질량 비와 같은 몇몇 유용한 특성을 가지며, 따라서 여과, 생의학적 응용(예를 들어, 창상 드레싱, 혈관 이식, 조직 스캐폴드), 및 감지 응용에서 상당한 잠재력을 갖는다.

[0006] 그러나, 대부분의 나노섬유 구조체는 용매 기반 방사 공정에 의해 제조된다. 방사될 많은 중합체를 용해시키기 위해 용매로서 사용되는 화학물질은 산업계에서 상용적이지 않은 잔류물을 남길 수 있다. 더 청결한 처리, 환경적 안전성, 및 생산성을 위해, 용융 방사에 의한 섬유 제조에 대한 지속적인 요구가 있다.

[0007] 중합체 용융물로부터 직접 나노섬유를 방사하는 것은 용액 기반 방사에 비해 몇 가지 이점, 즉 용매 및 그에 수반되는 재생에 대한 요구의 제거, 더 높은 처리량, 및 낮은 용매 용해성을 갖는 중합체의 방사를 제공할 것이다. 마찬가지로, 블렌드 및 복합물과 같은 다중 성분 시스템은 더욱 용이하게 용융 방사될 것인데, 왜냐하면 많은 경우에 이러한 블렌드에 대한 공통 용매가 없기 때문이다. 최종적으로, 생산성은 10 내지 500배로 증가할 것이며, 비용은 용매 회수의 제거로 인해 현저하게 감소할 것이다.

[0008] 나노섬유 및 균일한 섬유질 웨브를 용융 방사하기 위한 높은 처리량의 비용 효율적이고 에너지 효율적인 공정이 필요하다.

[0009] 발명의 개요

[0010] 일 실시 형태에서, 본 발명은, 전방 표면 섬유 배출 에지를 갖는 가열된 회전식 분배 디스크의 내부 방사 표면에 적어도 하나의 열가소성 중합체의 방사 용융물을 공급하는 단계, 방사 용융물을 얇은 필름으로 그리고 전방 표면 섬유 배출 에지를 향해 분배시키기 위해 방사 용융물을 상기 내부 방사 표면을 따라 방출하는 단계, 및 약 1,000 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경을 갖는 중합체 나노섬유를 생성하기 위해 분리된 용융된 중합체 섬유질 스트림들을 전방 표면 배출 에지로부터 배출하여 섬유질 스트림들을 가늘게 하는 단계를 포함하는 나노섬유 형성 방법에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 제2 실시 형태는 중합체 나노섬유를 제조하기 위한 용융 방사 장치이며, 상기 용융 방사 장치는 입구

부분과 출구 부분 및 그의 출구 부분에서의 적어도 하나의 용융된 중합체 출구 노즐을 구비하고 상기 용융 방사 장치를 통해 축방향으로 위치되는 용융된 중합체 공급 튜브, 상기 용융된 중합체 공급 튜브의 상기 출구 부분을 둘러싸고 상기 출구 부분과 유체 연통하는 내부 방사 표면 입구 부분을 구비하는 회전가능한 용융된 중합체 분배 디스크를 포함하는 방사구, 및 상기 회전가능한 용융된 중합체 분배 디스크로 지향되는 간접 가열 공급원을 포함한다.

[0012] 본 발명의 다른 실시 형태는 약 500 ㎚ 미만의 평균 섬유 직경을 갖는, 폴리올레핀을 포함하는 나노섬유의 집합이다.

발명의 상세한 설명

[0026] 종래의 원심 섬유 방사 공정에는, 2가지 유형이 방사구가 있다. 모세관 기반 방사는 측면 노즐 구멍을 갖는 로터를 사용한다. 미국 특허 제4,937,020호에 개시된 바와 같이, 중합체 용융물은 측면 노즐 구멍을 통해 외부로 밀려나고, 큰 직경의 섬유가 원심 신장(centrifugal stretching)에 의해 형성된다. 모세관 기반의 종래의 원심 방사는 본 발명의 경우와 관련되지 않는다. 다른 하나는 미국 특허 제2,433,000호에 개시된 바와 같이, 로터로서 원추형 디스크를 사용하는 필름 스플리팅(film splitting) 기반 방사이다. 중합체 용융물 또는 용액은 원추형 디스크 표면 상으로 직접 또는 분배 디스크의 바닥에서 노즐 구멍을 통해 방출된다. 필름 스플리팅 기반의 종래의 원심 방사가 본 발명과 더 밀접하게 관련된다.

[0027] 필름 스플리팅 기반의 종래의 원심 방사의 경우에, 큰 직경의 섬유는 약 0.08 ㎜ (3 밀(mil)) 내지 0.10 ㎜ (4 밀)의 두께를 갖는 개별 두께의 용융 필름 또는 불균일한 두께의 용융 필름의 스플리팅으로부터 형성된다. 이러한 종래의 원심 섬유 방사 공정을 사용하는 어떠한 나노섬유의 형성도 보고된 바는 없었다.

[0028] 이와 달리, 본 발명에 따르면, 나노섬유는 낮은 마이크로미터 범위의 전형적인 필름 두께를 갖는, 분배 디스크의 내부 표면 상의 완전하게 펼쳐진 얇은 용융 필름으로부터 벨 컵(bell cup)과 같은 회전식 분배 디스크의 전방 배출 에지에서 필름 스플리팅에 의해 형성된다.

[0029] 종래의 원심 방사에서 필름 스플리팅의 경우에, 중합체 점도는 본 발명의 경우에서보다 상대적으로 더 높다. 점도가 높을수록, 형성되는 섬유는 더 커진다. 본 발명에서, 중합체가 충분히 낮은 용융 점도를 갖는 경우, 방사 용융물은 어떠한 유동학적 변형도 없이 나노섬유로 방사될 수 있다. 대안적으로, 매우 높은 점도의 용융물의 방사를 돕기 위해, 방사 중합체를 가소화, 가수분해, 또는 달리 크래킹시켜(cracked) 점도를 낮출 수 있다. 일반적으로, 약 1,000 cP 내지 약 100,000 cP의 점도, 심지어 약 1,000 cP 내지 약 50,000 cP의 점도를 갖는 방사 용융물이 유용하다.

[0030] 본 발명의 대안적인 일 실시 형태에서, 회전식 분배 디스크의 하류에 추가의 고정식 또는 "전단" 디스크가 배치되고, 중합체 용융물은 회전식 분배 디스크와 전단 디스크 사이의 간극을 통해 방출되며, 중합체 용융물에 가해지는 전단력은 전단 박화(shear thinning)를 일으킨다. 전단 디스크는 또한 용융물 분배 디스크로서 작용하여, 회전식 중합체 분배 디스크의 내부 표면 상에 더 균일하고 완전하게 펼쳐진 얇은 용융 필름을 형성하는 것을 돕는다.

[0031] 본 발명에 따르면, 방사 용융물은 적어도 하나의 중합체를 포함한다. 임의의 용융 방사가능한 섬유 형성 중합체가 사용될 수 있다. 적합한 중합체는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 중합체 및 공중합체, 폴리프로필렌 중합체 및 공중합체; 폴리에스테르 및 코-폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 바이오폴리에스테르, 서모트로픽 액정 중합체 및 PET 코폴리에스테르; 폴리아미드(나일론); 폴리아라미드; 폴리카르보네이트; 아크릴 및 메타크릴, 예컨대 폴리(메트)아크릴레이트; 폴리스티렌계 중합체 및 공중합체; 셀룰로오스 에스테르; 열가소성 셀룰로오스; 셀룰로오스 화합물; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지; 아세탈; 염소화 폴리에테르; 플루오로중합체, 예컨대 폴리클로로트라이플루오로에틸렌(CTFE), 플루오르화-에틸렌-프로필렌(FEP); 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF); 비닐; 생분해성 중합체, 바이오계 중합체, 2중-복합(bi-composite) 엔지니어링 중합체 및 블렌드; 매립형 나노복합물(embedded nanocomposite); 천연 중합체; 및 이들의 조합을 포함하는 열가소성 재료를 포함한다.

[0032] 일 실시 형태는 본 발명에 따른 나노섬유 용융 방사 및 웨브 수집 유닛에 관한 것이다. 회전식 방사구는 방사 용융물로부터 섬유를 형성하기에 적합한 회전식 분배 디스크를 포함한다. 분배 디스크는 오목하거나 평탄한 개방된 내부 방사 표면을 가질 수 있으며, 구동 샤프트에 의해 고속 모터에 연결된다. "오목한"이란 것은, 디스크의 내부 표면이 반구형과 같이 단면이 곡선형일 수 있거나, 타원, 쌍곡선, 포물선의 단면을 가질 수 있거나, 또는 절두원추형일 수 있는 등을 의미한다. 용융 방사 유닛은 선택적으로 중합체 분배 디스크의 내부 표면에

실질적으로 평행하게 장착된 고정식 전단 디스크를 포함할 수 있다. 방사 용융물은 분배 디스크의 내부 표면을 따라, 그리고 선택적으로는 전단 디스크가 존재하는 경우 분배 디스크의 배출 에지의 전방 표면을 향해 전단된 방사 중합체 용융물을 분배하는 것을 돕도록 분배 디스크의 내부 표면과 전단 디스크 사이의 간극을 통해 방출된다. 분배 디스크 및 전단 디스크는 적외선 공급원, 유도 가열 장치 또는 다른 그러한 복사 가열 공급원과 같은 간접적인 비-접촉식 가열 장치에 의해, 중합체의 융점 또는 그 이상의 온도로 가열된다. 방사 용융물은 전단 디스크가 존재하는 경우 전단 디스크를 통과하여 분배 디스크를 향해 축방향으로 연장하는 공급 튜브의 입구 부분으로부터 펌핑되어, 공급 튜브의 출구 부분에서 공급 튜브를 빠져나간다. 용융물의 처리율은 약 0.1 cc/min 내지 약 200 cc/min, 심지어 약 0.1 cc/min 내지 약 500 cc/min일 수 있다.

[0033] 방사 용융물이 분배 디스크의 내부 표면과 고정식 전단 디스크 사이의 간극으로 진입함에 따라, 방사 용융물은 분배 디스크의 내부 표면과 접촉하도록 지향되며, 중합체 용융물은 완전하게 펼쳐져서 분배 디스크의 내부 표면을 습윤시키고, 낮은 마이크로미터-두께의 얇은 필름이 형성되어 분배 디스크의 전방 표면 배출 에지에 도달할 때까지 분배 디스크의 내부 표면을 따라 유동한다. 분배 디스크의 회전 속도는 약 1,000 rpm 내지 약 100,000 rpm, 심지어 약 5,000 rpm 내지 약 100,000 rpm, 또는 심지어 약 10,000 rpm 내지 약 50,000 rpm으로 제어된다. 회전식 분배 디스크의 전방 표면 섬유 배출 에지에서, 얇은 필름은 용융물 리가멘트(melt ligament)로 분할되며, 용융물 리가멘트는 원심력에 의해 추가로 신장되어, 리가멘트 신장으로부터 섬유가 제조된다.

[0034] 고온 기체 노즐이 그의 주연부 상에 배치된 하나 이상의 고온 기체(예를 들어, 공기 또는 N_2) 링이 회전식 분배 디스크 및/또는 용융된 중합체 공급 튜브에 대해 환형으로 위치될 수 있으며, 노즐은 용융된 중합체 리가멘트를 향해 고온 기체 유동을 지향시키고, 필름 스플리팅 및 리가멘트 신장 영역의 온도를 중합체의 융점보다 높게 유지시키며, 리가멘트를 용융 상태로 유지시켜서 나노섬유로의 추가적인 신장을 가능하게 하도록 위치된다. 고온 기체 유동은 또한 섬유를 웨브 수집기를 향해 안내하도록 작용할 수 있다.

[0035] 선택적으로, 하나 이상의 냉각 기체(예를 들어, 공기 또는 N_2) 노즐, 또는 냉각 기체 노즐이 그의 주연부 상에 배치된 냉각 기체 링이 있을 수 있으며, 이들은 가열 기체 링(들)에 대해 환형으로 위치될 수 있어서, 나노섬유가 웨브 수집기에 도달하기 전에 나노섬유를 신속하게 켄칭(quench) 및 고화시키도록 냉각 기체 유동을 섬유 형성 영역으로 지향시킨다. 냉각 기체 유동은 또한 나노섬유 스트림을 웨브 수집기를 향해 안내한다.

[0036] 웨브 수집은 섬유가 수집기 상으로 당겨지도록 수집기를 통해 진공을 인가함으로써 향상될 수 있다. 웨브 수집 링은, 냉각되고 전기적으로 접지되며 송풍기에 연결되어 진공 수집기 링을 형성하는 스크린 링이다. 웨브 수집기는 냉각수 또는 드라이아이스를 유동시킴으로써 냉각될 수 있다. 튜브형 웨브 수집 스크린이 웨브 수집 링 내측에 위치되며, 균일한 나노섬유질 웨브를 형성하기 위해 웨브 수집 링을 따라 수직으로 이동된다. 부직 웨브 또는 다른 그러한 섬유질 스크림이 튜브형 웨브 수집 스크린 상에 위치될 수 있으며, 그 상에 나노섬유가 침착될 수 있다.

[0037] 선택적으로, 정전하 전압 전위(electrostatic charge voltage potential)가 분배 디스크와 수집기 사이의 방사 공간에 인가 및 유지되어 섬유질 웨브 배치(laydown)의 균일성을 개선시킬 수 있다. 정전하는 당업계에 공지된 임의의 고전압 대전 장치에 의해 인가될 수 있다. 대전 장치로부터의 전기 도선은 회전식 방사구와 수집기에 부착될 수 있으며, 또는 전극이 방사 공간 내에 배치되는 경우에는 방사구와 전극에, 또는 전극과 수집기에 부착될 수 있다. 방사 유닛에 인가된 전압 전위는 약 1 kV 내지 약 150 kV의 범위일 수 있다.

[0038] 회전식 분배 디스크 주위의 설계된 온도 분포는 종래의 원심 방사와 구별되는 본 발명의 공정의 중요한 특징이다.

[0039] 삭제

[0040] 또 다른 실시 형태는 용융된 중합체 분배 디스크의 일례에 관한 것이다. 분배 디스크의 기하학적 형상, 특히 분배 디스크의 직경과 각도는 섬유의 형성 및 섬유 크기에 영향을 미칠 수 있다. 본 분배 디스크의 직경은 약 10 ㎜ 내지 200 ㎜이며, 전방 표면 배출 에지의 각도는 디스크가 평탄할 때 0도, 또는 0도 초과 내지 약 90도이고, 분배 디스크의 에지는 선택적으로 분배 디스크의 내부 표면 상에 완전하게 펼쳐진 얇은 필름을 형성하기 위해 치형화된다. 분배 디스크 에지 상의 치형부는 또한 상대적으로 좁은 섬유 직경 분배로 더욱 균일한 나노섬유를 형성하는 것을 돕는다.

[0041] 본 공정은 평균 섬유 직경이 약 1,000 ㎚ 미만, 심지어 약 100 ㎚ 내지 약 500 ㎚인 극미세 섬유, 바람직하게는

연속 섬유를 제조할 수 있다. 섬유는 섬유질 웨브 또는 스크림 상으로 수집될 수 있다. 수집기는 수집기와 회전식 방사구 또는 방사구의 하류에 배치되는 전극 사이에 전기장을 생성하기 위해 전도성일 수 있다. 수집기는 또한 진공 장치의 사용을 허용하여 고온 및/또는 냉각 기체가 섬유로부터 멀리 당겨지게 하고 섬유가 수집기에 고정되는 것을 도움으로써 섬유질 웨브를 제조할 수 있도록 다공성일 수 있다. 스크림 재료가 수집기 상에 위치되어 섬유를 스크림 상에 직접 수집하고 그럼으로써 복합 재료를 제조할 수 있다. 예를 들어, 부직 웨브 또는 다른 다공성 스크림 재료, 예를 들어 스펀본드(spunbond) 웨브, 멜트블로운(melt blown) 웨브, 카디드(carded) 웨브 등이 수집기 상에 배치되어 섬유가 부직 웨브 또는 스크림 상에 침착될 수 있다. 이러한 방식으로, 복합 천이 제조될 수 있다.

[0042] 놀랍게도, 본 발명의 공정 및 장치는 폴리올레핀 나노섬유, 특히 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 나노섬유를 성공적으로 용융 방사하는 것으로 증명되었다. 상기 폴리올레핀 나노섬유의 섬유 크기(직경) 분포는 당업계에서 지금까지 알려진 폴리올레핀 섬유보다 현저하게 더 낮은 것으로 여겨진다. 예를 들어, 미국 특허 제4,397,020호는 0.1 마이크로미터만큼 낮은 직경을 갖는 서브-마이크로미터 폴리올레핀 섬유의 제조를 제안하면서 1.1 마이크로미터의 직경을 갖는 PP 섬유만을 예시하는 반경방향 방사 공정을 개시한다. 이와 달리, 본 발명에 따르면, 약 500 ㎚ 미만, 심지어 약 400 ㎚ 이하의 평균 섬유 직경을 갖는 폴리올레핀 나노섬유의 집합이 얻어졌으며, 섬유 직경 분포의 중앙값은 약 400 ㎚ 이하, 심지어 360 ㎚ 미만일 수 있다.

[0043] 하기의 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, 이들 낮은 중앙값의 섬유 직경은 대부분의 경우에서 수집된 폴리올레핀 나노섬유의 대부분이 평균(수 평균) 섬유 직경 미만인 것을 증명한다.

[0044] 시험 방법

[0045] 상기 설명 및 하기의 비-제한적인 실시예에서, 보고된 다양한 특징 및 특성을 결정하기 위해 하기의 시험 방법을 이용하였다.

[0046] 섬유 직경은 하기와 같이 측정하였다. 각각의 나노섬유 층 샘플에서 5,000x 배율의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지 10개를 취하였다. 200 초과, 또는 심지어 300 초과의 명확하게 구별가능한 나노섬유의 직경을 SEM 이미지로부터 측정하여 기록하였다. 결함(즉, 나노섬유의 덩어리(lump), 중합체 소적(drop), 나노섬유의 교차(intersection))은 포함되지 않았다. 각각의 샘플에 대한 평균 섬유 직경은 나노미터(㎚) 단위로 계산하여 보고하였다.

실 시 예

[0047] 이하에서 본 발명은 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명될 것이다.

[0048] 실시예 1

[0049] 본 발명의 일 실시 형태에서 설명한 장치를 사용하여, 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 초-고 용융 유량(ultra-high melt flow rate) 폴리프로필렌 단일중합체(바셀 유에스에이 인크.(Basell USA Inc.)로부터의 메토센(Metocene) MF650Y, ASTM D792를 사용하여 측정된 23℃에서의 밀도가 0.91 g/cc이고, ASTM D1238을 사용하여 측정된 MFR = 1800 gram/10 min임)로부터 연속 섬유를 제조하였다. 메토센 MF650Y PP의 전형적인 전단 점도는 204℃ (400°F)에서 10,000/sec의 전단율(shear rate)에서 4.89181 Pa-sec이다. 메토센 MF650Y PP의 융점은 Tm > 160℃이다.

[0050] 중합체 용융물을 공급 튜브를 통해 회전식 방사구로 전달하기 위해 기어 펌프를 구비한 프리즘(PRISM) 압출기를 사용하였다. 압력은 0.42 ㎫ (61psi)로 일정하게 설정하였다. 기어 펌프 속도는 일정한 설정값 5로 설정하였고, 이는 약 0.8 cc/min의 용융물 이송률을 생성하였다. 고온 송풍 공기는 0.21 ㎫ (30 psi)로 일정하게 설정하였다. 회전식 중합체 용융물 분배 디스크는 치형화된 배출 에지 없이 그리고 전단 디스크 없이 30도의 오목각(concave angle)을 가졌다. 분배 디스크의 회전 속도는 11,000 rpm으로 일정하게 설정하였다. 용융물 공급 튜브로부터의 방사 용융물의 온도는 251℃로 설정하였고, 분배 디스크의 온도는 260℃로 설정하였으며, 송풍 공기의 온도는 220℃로 설정하였다. 이러한 시험 동안, 전기장은 사용하지 않았다.

[0051] 스테인레스강 시트 금속에 의해 분배 디스크로부터 38.1 ㎝ (15 인치) 떨어진 위치에 유지시킨 리메이(Reemay) 부직 수집 스크린 상에 나노섬유를 수집하였다. 섬유 크기는 주사 전자 현미경법(SEM)을 사용하여 이미지로부터 측정하였으며, 366개 섬유에 대한 측정으로부터 99 ㎚ 내지 1188 ㎚의 범위 내에 있고 약 평균 = 430 ㎚ 및 중앙값 = 381 ㎚의 평균 섬유 직경을 갖는 것으로 측정되었다.

[0052] 실시예 2

[0053] 실시예 2는 분배 디스크의 회전 속도를 13,630 rpm으로 일정하게 설정한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 제조하였다. 섬유의 직경은 실시예 1보다 작아졌다. 섬유 크기는 SEM을 사용하여 이미지로부터 측정하였으며, 422개 섬유에 대한 측정으로부터 40 nm 내지 1096 nm의 범위 내에 있고 약 평균 = 363 nm 및 중앙값 = 323 nm의 평균 섬유 직경을 갖는 것으로 측정되었다.

[0054] 실시예 3

[0055] 상이한 PP 단일중합체(바셀 유에스에이 인크.로부터의 메토센 MF650X, 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 초-고 용융 유량 수지, ASTM D792를 사용하여 측정된 23℃에서의 밀도가 0.91 g/cc이고, ASTM D1238을 사용하여 측정된 MFR = 1200 gram/10 min임)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 연속 섬유를 제조하였다. 메토센 MF650X PP의 전형적인 전단 점도는 204℃ (400°F)에서 10,000/sec의 전단율에서 5.76843 Pa-sec이다. 메토센 MF650X PP의 융점은 Tm > 160℃이다.

[0056] 분배 디스크는 치형화된 배출 에지 없이 그리고 고정식 전단 디스크의 존재 하에서 15도의 오목각을 가졌다. 분배 디스크의 회전 속도는 11,000 rpm으로 일정하게 설정하였다. 용융물 공급 튜브로부터의 방사 용융물의 온도는 251℃로 설정하였고, 분배 디스크의 온도는 270℃로 설정하였으며, 송풍 공기의 온도는 220℃로 설정하였다. 이러한 시험 동안, 전기장은 사용하지 않았다.

[0057] 스테인레스강 시트 금속에 의해 회전식 방사 디스크로부터 38.1 cm (15 인치) 떨어진 위치에 유지시킨 리메이 부직 수집 스크린 상에 섬유를 수집하였다. 섬유 크기는 주사 전자 현미경법(SEM)을 사용하여 이미지로부터 측정하였으며, 727개 섬유에 대한 측정으로부터 63 nm 내지 1400 nm의 범위 내에 있고 약 평균 = 378 nm 및 중앙값 = 313 nm의 평균 섬유 직경을 갖는 것으로 측정되었다.

[0058] 실시예 4

[0059] 상이한 PP 단일중합체(바셀 유에스에이 인크.로부터의 메토센 MF650W, 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 고 용융 유량 수지, ASTM D792를 사용하여 측정된 23℃에서의 밀도가 0.91 g/cc이고, ASTM D1238을 사용하여 측정된 MFR = 500 gram/10 min임)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 연속 섬유를 제조하였다. 메토센 MF650W PP의 전형적인 전단 점도는 204℃ (400°F)에서 10,000/sec의 전단율에서 9.45317 Pa-sec이다. 메토센 MF650W PP의 융점은 Tm > 160℃이다.

[0060] 분배 디스크는 치형화된 배출 에지 없이 그리고 전단 디스크 없이 30도의 오목각을 가졌다. 분배 디스크의 회전 속도는 11,000 rpm으로 일정하게 설정하였다. 용융물 공급 튜브로부터의 방사 용융물의 온도는 251℃로 설정하였고, 분배 디스크의 온도는 260℃로 설정하였으며, 송풍 공기의 온도는 220℃로 설정하였다. 이러한 시험 동안, 전기장은 사용하지 않았다.

[0061] 스테인레스강 시트 금속에 의해 분배 디스크로부터 38.1 cm (15 인치) 떨어진 위치에 유지시킨 리메이 부직 수집 스크린 상에 섬유를 수집하였다. 섬유 크기는 주사 전자 현미경법(SEM)을 사용하여 이미지로부터 측정하였으며, 209개 섬유에 대한 측정으로부터 60 nm 내지 1650 nm의 범위 내에 있고 약 평균 = 480 nm 및 중앙값 = 400 nm의 평균 섬유 직경을 갖는 것으로 측정되었다.

[0062] 실시예 5

[0063] 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 고 용융 지수(high melt index) 수지인, 폴리에틸렌(LLDPE) 사출 성형 수지(캐나다 소재의 노바 케미칼즈(NOVA Chemicals)로부터의 서패스(SURPASS)(등록상표) IFs932-R)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 연속 섬유를 제조하였다. 이러한 중합체의 특성은 ASTM D792를 사용하여 측정된 23℃에서의 밀도가 0.932 g/cc이고, ASTM D1238을 사용하여 측정된 MI = 150 gram/10 min였다.

[0064] 용융물을 공급 튜브를 통해 분배 디스크로 전달하기 위해 기어 펌프를 구비한 프리즘 압출기를 사용한다. 압력은 0.42 MPa (61 psi)로 일정하게 설정하였다. 기어 펌프 속도는 일정값 10으로 설정하였고, 이는 약 1.6 cc/min의 용융물 이송률을 생성하였다. 고온 송풍 공기는 0.21 MPa (30 psi)로 일정하게 설정하였다. 회전식 방사 디스크는 치형화된 배출 에지를 갖고서 그리고 고정식 전단 디스크의 존재 하에서 30도의 오목각을 가졌다. 분배 디스크의 회전 속도는 13,630 rpm으로 일정하게 설정하였다. 용융물 공급 튜브로부터의 방사 용융물의 온도는 250℃로 설정하였고, 회전식 방사 디스크의 온도는 220℃로 설정하였으며, 송풍 공기의 온도는 160℃로 설정하였다. 이러한 시험 동안, 전기장은 사용하지 않았다.

[0065] 스테인레스강 시트 금속에 의해 분배 디스크로부터 38.1 ㎝ (15 인치) 떨어진 위치에 유지시킨 리메이 부직 수집 스크린 상에 섬유를 수집하였다. 섬유 크기는 주사 전자 현미경법(SEM)을 사용하여 이미지로부터 측정하였으며, 653개 섬유에 대한 측정으로부터 53 ㎚ 내지 1732 ㎚의 범위 내에 있고 약 평균 = 409 ㎚ 및 중앙값 = 357 ㎚의 평균 섬유 직경을 갖는 것으로 측정되었다.

도면의 간단한 설명

삭제