



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월26일

(11) 등록번호 10-1495541

(24) 등록일자 2015년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A41D 31/02 (2006.01) D04H 13/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7020912

(22) 출원일자(국제) 2008년03월07일

심사청구일자 2013년03월06일

(85) 번역문제출일자 2009년10월07일

(65) 공개번호 10-2009-0130027

(43) 공개일자 2009년12월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/003076

(87) 국제공개번호 WO 2008/112158

국제공개일자 2008년09월18일

(30) 우선권주장

60/905,667 2007년03월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003180173 A

JP2006500247 A

KR1020050057330 A

KR1020090075870 A

전체 청구항 수 : 총 21 항

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시  
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

마린, 로버트, 앤서니

미국 23114 베지니아주 미들로디언 럿지무어 플레  
이스 519

콘레이, 질, 에이.

미국 23112 베지니아주 미들로디언 노우드 폰드  
플레이스 7325

윌슨, 프레드릭, 테런스

미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 스톤하우스 레인  
41

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

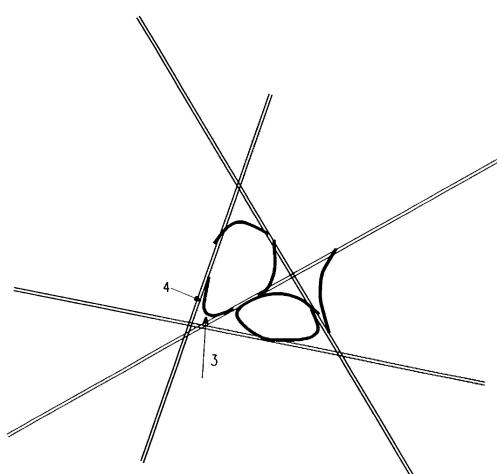
심사관 : 이해인

(54) 발명의 명칭 나노섬유로 제조된 소수성 처리된 부직물을 포함하는 내수성 및 수증기 투과성 의복

### (57) 요 약

내수성을 유지하면서 높은 MVTR의 영역을 갖는 내수성 의복이 개시된다. 의복은 나노섬유 층의 하나의 주 표면에 인접한 천 층을 갖는다. 나노섬유의 표면은 물 및/또는 기타 용매에 용해가능한 플루오로카본 중합체 부분 및 수지 결합체 또는 증량제를 포함하는 코팅에 의해 코팅된다. 코팅된 나노섬유 층은 145° 초과의 접촉각을 갖는다. 의복은 선택적으로 나노섬유 층의 다른 주 표면에 인접한 제2 천 층을 포함한다. 의복은 약 0.5 m<sup>2</sup>/분/m<sup>2</sup> 내지 약 8 m<sup>2</sup>/분/m<sup>2</sup>의 프레지어 공기 투과도, 약 500 g/m<sup>2</sup>/일 초과의 MVTR, 및 약 50 cmwc 이상의 정수도를 갖는 영역을 갖는다.

### 대 표 도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

착용자를 물로부터 보호하면서 수증기를 통과시키는 능력을 갖는, 복합 천을 포함하는 방수 통기성 의복으로서, 상기 복합 천은,

천 층; 및

50 nm 내지 1000 nm의 수평균 직경을 갖는 중합체 나노섬유들의 적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 1 g/m<sup>2</sup> 내지 100 g/m<sup>2</sup>의 평량을 갖는 다공성의 코팅된 나노섬유 층

을 포함하며,

나노섬유의 표면 상의 코팅은 플루오로카본 중합체 및 수지 결합제 또는 증량제(extender)를 포함하고,

코팅된 나노섬유 층은 0.5 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup> 내지 8 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup>의 프래지어 공기 투과도(Frazier air permeability), 500 g/m<sup>2</sup>/일 초과의 MVTR, 및 50 cmwc 이상의 정수두(hydrostatic head)를 갖는 의복.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 수지 결합제 또는 증량제는 차단된 아이소시아네이트, 멜라민 포름알데히드 수지, 페놀 포름알데히드 수지, 우레아 포름알데히드 수지, 파라핀 왁스 및 멜라민 수지의 에멀젼, 아크릴 단량체 및 중합체, 실리콘 수지, 파라핀 왁스 및 지르코늄계 염의 에멀젼, 및 파라핀 왁스 및 알루미늄계 염의 에멀젼으로 이루어진 군으로부터 선택되는 의복.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 코팅된 나노섬유 층의 표면 상의 물의 액적의 접촉각은 145° 초과인 의복.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 코팅된 나노섬유 층의 표면 상의 물의 액적의 접촉각은 147° 초과인 의복.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 코팅된 나노섬유 층과 천 층은 그들의 표면의 일부에 걸쳐 서로 접합되는 의복.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 용매계 접착제가 층들을 접합하는 데 사용되는 의복.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 나노섬유 층은 천 층의 표면 상으로 직접 용매 방사되며, 전기 방사 공정으로부터의 잔류 용매가 층들을 접합하는 데 사용되는 의복.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 나노섬유 층은 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리알킬렌 설파이드, 폴리아릴렌 옥사이드, 폴리설론, 개질된 폴리설론 중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체의 나노섬유를 포함하는 의복.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 나노섬유 층은 폴리(비닐클로라이드), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 및 이들의 공중합체, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리비닐 알코올 - 가교결합 및 비-가교결합 형태 - 로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체의 나노섬유를 포함하는 의복.

### 청구항 10

제8항에 있어서, 중합체는 나일론-6, 나일론-6,6, 및 나일론 6,6-6,10으로 이루어진 군으로부터 선택되는 의복.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 천 층은 나일론, 면, 모, 실크, 폴리에스테르, 폴리아크릴, 폴리올레핀, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료로부터 직조되는 의복.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 천 층은 8 gpd 미만의 강도(tenacity)를 갖는 섬유로부터 직조되는 의복.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 천 층은 아라미드 섬유, 옥사졸 섬유, 폴리올레핀 섬유, 탄소 섬유, 티타늄 섬유 및 강철 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 고강도 섬유로부터 직조되는 의복.

### 청구항 14

제1항에 있어서, 코팅은 나노섬유 층의 기공 내에서 나노섬유들의 교차점에 오목한 메니스커스(meniscus)를 형성하는 의복.

### 청구항 15

50 센티미터 를 초과의 정수압 저항성(hydrostatic resistance), 500 g/m<sup>2</sup>/일 이상의 MVTR, 및 0.5 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup> 내지 8 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup>의 공기 투과도를 갖는 천을 포함하는 발수성 의복을 제조하기 위한 방법으로서,

- 50 nm 내지 1000 nm의 수평균 직경 및 1 g/m<sup>2</sup> 내지 100 g/m<sup>2</sup>의 평량을 갖는 중합체 나노섬유들의 층을 제공하는 단계;
- 나노섬유 층을 플루오로카본 중합체 및 수지 결합제 또는 증량제를 포함하는 액체와 접촉시킴으로써 나노섬유 층을 발수 처리하는 단계; 및
- 처리된 나노섬유 층을 천 층과 접합시키는 단계

를 포함하는 방법.

### 청구항 16

제15항에 있어서, 플루오로카본 중합체 대 수지 결합제 또는 증량제의 중량비는 2:1 내지 4:1인 방법.

### 청구항 17

제15항에 있어서, 발수 처리는 딥/스퀴즈(dip/squeeze), 분무 적용, 그라비어 롤(gravure roll) 적용, 스펀지(sponge) 적용, 및 키스 롤(kiss roll) 적용으로부터 선택되는 수단에 의해 수행되는 방법.

### 청구항 18

제15항에 있어서, 나노섬유 층을 발수 처리하기 전에 나노섬유 층을 캘린더링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 19

제18항에 있어서, 나노섬유 층을 발수 처리한 후에 그리고 나노섬유 층을 천 층과 접합시키기 전에 나노섬유 층을 캘린더링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 20

제18항에 있어서, 나노섬유 층을 발수 처리한 후에 나노섬유 층과 천 층을 함께 캘린더링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 21

제15항에 있어서, 수지 결합제 또는 증량제는 차단된 아이소시아네이트, 멜라민 포름알데히드 수지, 폐놀 포름

알데히드 수지, 우레아 포름알데히드 수지, 파라핀 왁스 및 멜라민 수지의 에멀션, 아크릴 단량체 및 중합체, 실리콘 수지, 파라핀 왁스 및 지르코늄계 염의 에멀션, 및 파라핀 왁스 및 알루미늄계 염의 에멀션으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 제어된 수증기 및 물 관리 능력을 갖는 의복에 관한 것이다. 청구되고 개시된 본 발명은 특히 발수성 겉옷에 적용된다.

### 배경기술

[0002] 비 및 기타 습운 상황에서 착용하기 위한 보호용 의복은 의복 내로의 물의 누입을 방지하고(즉, "방수성") 땀이 착용자로부터 대기로 증발되게(즉, "통기성") 함으로써 착용자를 건조한 상태로 유지하여야 한다.

[0003] 실리콘, 플루오로카본 및 기타 발수 가공제(water repellent)로 처리된 천은 대개 땀의 증발을 허용하지만 단지 한계적으로 방수성이어서, 이들은 물이 매우 낮은 압력 하에서 누입되게 하고 대개 마찰되거나 기계적으로 휘어질 때 자발적으로 누입되게 한다. 비옷(rain garment)은 내리는 그리고 바람에 날리는 비의 충돌 압력 및 의복의 접힘부와 주름에서 발생되는 압력을 견뎌야 한다.

[0004] 의복은 쾌적해지도록 수증기 투과성 또는 통기성이어야 한다는 것이 널리 인식된다. 의복의 쾌적성의 수준에 기여하는 2가지 인자는 내의가 습윤해지지 않도록 하고 따라서 자연 증발에 의한 냉각 효과가 달성될 수 있도록, 내측으로부터 외측으로 투과되는 땀의 양뿐만 아니라 의복을 통과하거나 통과하지 못하는 공기의 양을 포함한다. 그러나, 미공성 필름을 사용하는 통기성 천 용품에서의 최근의 발전조차도 수증기 투과(moisture vapor transmission) 및 공기 투과도(air permeability)를 회생하여 액체 침투를 제한하는 경향이 있다.

[0005] 땀의 증발을 허용하는 통기성 재료는 비에 함빡 젖기 쉬우며, 따라서 이들은 진정한 방수성이 아니다. 방수포(oilskin), 폴리우레탄 코팅 천, 폴리비닐 클로라이드 필름 및 기타 재료가 방수성이기는 하지만 땀을 만족스럽게 증발시키지 못한다.

[0006] 현재 이용가능한 많은 방수성 구조체는 소수성 코팅의 사용을 이용하는 다층 천 구조체를 포함한다. 이러한 천 구조체는 직조 천 층, 나노웨브 유형의 미공성 층, 및 기타 직조 또는 편직 층으로 제조될 수 있다. 미공성 층은 목표하는 응용에 필요한 적절한 공기 투과도 및 수증기 투과율(moisture vapor transmission rate, MVTR)을 제공하는 구조를 갖는 기능성 층이다. 그러한 구조체의 예로는 미국 특허 제5,217,782호, 제4,535,008호, 제4,560,611호, 및 제5,204,156호를 참조한다.

[0007] 의복은 환경의 위험으로부터 보호를 제공한다. 의복이 부여하는 보호의 정도는 의복의 차단 특성의 유효성에 의존한다. 미공성 필름은 극히 높은 정수두(hydrostatic head) 액체 차단 특성을 달성하도록 차단 재료에 사용되었지만, 통기성을 회생하였으며, 따라서 이들의 공기 투과도가 허용할 수 없을 정도로 낮아져서 그러한 필름을 포함하는 천을 착용자에게는 불편하게 하였다.

[0008] 본 발명은 높은 내수성(liquid water resistance) 및 높은 증기 투과율의 개선된 조합을 제공하는 의복용의 층상(layered) 재료에 관한 것이다.

### 발명의 개요

[0010] 일 실시 형태에서, 본 발명은 착용자를 물로부터 보호하면서 수증기를 통과시키는 능력을 갖는, 복합 천을 포함하는 방수 통기성 의복에 관한 것으로서, 이 복합 천은 천 층; 및 약 50 nm 내지 약 1000 nm의 수평균 직경을 갖는 중합체 나노섬유들의 적어도 하나의 다공성 층을 포함하는 다공성의 코팅된 나노섬유 층을 포함하며, 코팅된 나노섬유 층은 약 1 g/m<sup>2</sup> 내지 약 100 g/m<sup>2</sup>의 평량 및 145° 초과의 코팅된 나노섬유 층의 표면 상의 물의 액적의 접촉각을 갖고, 나노섬유의 표면 상의 코팅은 플루오로카본 중합체 부분 및 수지 결합제 또는 증량제(extender)를 포함하며, 코팅된 나노섬유 층은 약 0.5 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup> 내지 약 8 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup>의 프래지어 공기 투과도(Frazier air permeability), 약 500 g/m<sup>2</sup>/일 초과의 MVTR, 및 약 50 cmwc 이상의 정수두(hydrostatic head)를 갖는다.

[0011] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 50 센티미터 물 초과의 정수압 저항성(hydrostatic resistance), 500 g/m<sup>2</sup>/일 이상의 MVTR, 및 약 0.5 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup> 내지 약 8 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup>의 공기 투과도를 갖는 천을 포함하는 방수성 의복을 제조

하기 위한 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 약 50 nm 내지 약 1000 nm의 수평균 직경 및 약 1 g/m<sup>2</sup> 내지 약 100 g/m<sup>2</sup>의 평량을 갖는 중합체 나노섬유들의 층을 제공하는 단계; 나노섬유 층을 플루오로카본 중합체 부분 및 수지 결합제 또는 증량제를 포함하는 액체와 접촉시킴으로써 나노섬유 층을 발수 처리하는 단계; 및 처리된 나노섬유 층을 천 층과 접합시키는 단계를 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

[0013] "나노섬유 층", "나노섬유 웨브 층", "나노섬유 웨브" 및 "나노웨브"라는 용어들은 본 명세서에서 교환가능하게 사용되어 나노섬유를 포함하는 부직물을 지칭한다.

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "나노섬유"라는 용어는 약 1000 nm 미만, 심지어 약 800 nm 미만, 심지어 약 50 nm 내지 500 nm, 심지어 약 100 내지 400 nm의 수평균 직경을 갖는 섬유를 지칭한다. 비원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "직경"이라는 용어는 최대 단면 치수를 지칭한다.

[0015] "부직물"이라는 용어는 다수의 무작위로 분포된 섬유들을 포함하는 웨브를 의미한다. 섬유들은 일반적으로 서로 접합되거나 접합되지 않을 수 있다. 섬유는 스테이플(staple) 섬유 또는 연속 섬유일 수 있다. 섬유는 단일 재료, 또는 상이한 섬유들의 조합으로서 또는 각각 상이한 재료들로 구성된 유사한 섬유들의 조합으로서 다수의 재료를 포함할 수 있다.

[0016] "멜트블로운 섬유"(meltblown fiber)는, 예를 들어 모두 본 명세서에 참고로 포함된 번틴(Buntin) 등에게 허여된 미국 특허 제3,849,241호, 라우(Lau)에게 허여된 제4,526,733호, 및 닷지 2세(Dodge, II) 등에게 허여된 제5,160,746호에 개시되어 있는 것과 같이, 용융된 열가소성 재료를 수렴하는, 통상 고온 및 고속의 기체 내로, 복수의 미세한, 통상 원형인 다이(die) 모세관을 통해 용융된 실 또는 필라멘트로서 압출함으로써 형성되는 섬유이다. 멜트블로운 섬유는 연속이거나 불연속일 수 있다.

[0017] "캘린더링"(calendering)은 2개의 룰들 사이의 낌(nip)을 통해 웨브를 통과시키는 공정이다. 룰들은 서로 접촉 할 수 있거나, 룰 표면들 사이에 고정 또는 가변 간극이 존재할 수 있다. 유리하게는, 낌은 소프트 룰과 하드 룰 사이에 형성된다. "소프트 룰"은 2개의 룰을 함께 캘린더로 유지하기 위해 가해진 압력 하에서 변형되는 룰이다. "하드 룰"은 공정 또는 제품에 상당한 영향을 미치는 변형이 공정의 압력 하에서 발생하지 않는 표면을 갖는 룰이다. "비페터닝"(unpatterned) 룰은 그를 제조하기 위해 사용되는 공정의 능력 내에서 매끄러운 표면을 가진 룰이다. 접 접합 룰과 달리, 웨브가 낌을 통과함에 따라 의도적으로 웨브 상에 패턴을 생성하는 점 또는 패턴이 존재하지 않는다.

[0018] "의복"이라는 것은 사용자의 신체의 일정 영역을 기후 또는 신체 외측 환경의 기타 인자로부터 가리거나 보호하기 위해 사용자에 의해 착용되는 임의의 물품을 의미한다. 예를 들면, 코트, 재킷, 바지, 모자, 장갑, 신발, 양말, 및 셔츠 모두가 이러한 정의 하에서의 의복으로 고려된다.

[0019] 층의 위치를 설명하기 위해 사용될 때 "외부"라는 용어는 착용자로부터 멀리 향하는 의복의 면을 지칭한다. "내부"라는 용어는 의복의 사용자를 향하는 면을 지칭한다.

[0020] 일 실시 형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 "정수두", "수두"(hydrohead) 및 "내수성"으로 교환가능하게 지칭되는 물 침투에 대한 높은 저항성과 높은 MVTR을 동시에 유지하는 능력을 갖는 방수성 의복에 관한 것이다. 의복은 약 1 g/m<sup>2</sup> 내지 약 100 g/m<sup>2</sup>의 평량을 갖는 중합체 나노섬유들의 적어도 하나의 다공성 층인 나노섬유 층을 포함한다. 중합체 나노섬유는 물 및/또는 기타 용매에 용해가능한 플루오로카본 중합체 부분 및 수지 결합제 또는 증량제를 포함하는 발수 처리에 의해 코팅된다.

[0021] 발수 처리는 중합체 나노섬유의 표면 상에 코팅을 형성한다(본 명세서에서 "처리된 나노섬유" 및 "코팅된 나노섬유"로서 교환가능하게 지칭됨). 코팅은 나노섬유들의 교차점에서 오목한 메니스커스(meniscus)를 형성하여, 메니스커스가 나노섬유 층의 기공 내에 형성되게 된다. "오목한 메니스커스"라는 것은 기공을 2차원으로 볼 때, 2개의 교차하는 나노섬유들 사이의 대체로 U자형인 경계선에 의해 경계지워지는 코팅이 형성되었음을 의미 한다. 단순함을 위해, 본 명세서에서 메니스커스는 2차원적인 용어로 논의된다. 도 1에 도시된 바와 같이, U자의 중앙 기부 부분(3)은 코팅된 나노섬유의 직경에 도달할 때까지 나노섬유에 접근적으로 접근하는 U자의 다리부들(4)과 나노섬유들의 교차점을 연결하거나 이들에 걸쳐 있다. 동등한 코팅되지 않은 나노섬유 층과 비교 할 때, 나노섬유 층의 기공 내에 형성되는 메니스커스의 존재는 더욱 등근 기공을 형성한다. 더욱 등근 기공의 존재는 나노섬유 층의 더 높은 수준의 정수두 및 발수성을 형성한다. 코팅된 나노섬유 층의 발수성은 145° 초과, 심지어 147° 초과, 그리고 심지어 149°를 초과하는, 나노섬유 층의 표면 상의 물의 액적의 큰 접촉각에 의

해 나타내어진다.

[0022] 본 발명은 코팅된 나노섬유 층과 대면하는 관계로 인접한 제1 천 층, 및 선택적으로 나노섬유 층과 대면하는 관계로 인접하고 제1 천 층에 대해 나노섬유 층의 반대편 면 상에 있는 제2 천 층의 복합체를 포함하는 의복을 추가로 포함한다.

[0023] 본 발명의 의복은 또한 약 0.5 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup> 내지 약 8 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup>의 프래지어 공기 투과도, 약 500 g/m<sup>2</sup>/일 초과의 ASTM E-96B 방법에 따른 MVTR, 및 약 50 센티미터 수주(water column) (cmwc) 이상의 정수두를 갖는다.

[0024] 부직 웨브는 유리하게는 전기 방사(electrospinning), 예컨대 둘 모두 일반적으로 용액 방사 공정인 전통적인 전기 방사 또는 일렉트로블로잉(electroblowing)에 의해, 그리고 소정 환경에서는 멜트블로잉(meltblowing) 또는 다른 적합한 공정에 의해 생성되는 나노섬유를 주로 또는 나노섬유만을 포함한다. 전통적인 전기 방사는, 나노섬유 및 부직 매트(nonwoven mat)를 생성하기 위해 고전압이 용액 내의 중합체에 인가되는, 전체적으로 본 명세서에 포함된 미국 특허 제4,127,706호에 예시된 기술이다. 부직 웨브는 또한 멜트블로운 섬유를 포함할 수 있다.

[0025] 나노웨브를 생성하는 "일렉트로블로잉" 공정이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 국제 출원 공개 WO 03/080905호에 개시되어 있다. 중합체 및 용매를 포함하는 중합체 용액의 스트림이 저장 탱크로부터, 고전압이 인가되고 중합체 용액이 배출되는 방사구(spinneret) 내의 일련의 방사 노즐로 공급된다. 한편, 선택적으로 가열되는 압축 공기가 방사 노즐의 측면 또는 주연부에 배치된 공기 노즐로부터 방출된다. 공기는, 새로 방출된 중합체 용액을 둘러싸서 전진시키고 전공 캠버 위의 접지된 다공성 수집 벨트 상에 수집되는 섬유질 웨브의 형성을 돋는 송풍 기체 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 비교적 단기간에 가능하게 한다.

[0026] 천 층이 나노섬유 웨브를 형성하기 위한 공정에서 수집 기재로서 사용될 수 있는데, 즉 천 층을 나노섬유 웨브 수집기 상에 배열하여 방사된 나노섬유 웨브가 기재 상에 수집 및 조합될 수 있다. 생성되는 조합된 웨브/천 층은 본 발명의 의복에 사용될 수 있다.

[0027] 본 발명의 나노웨브를 형성하는 데 사용될 수 있는 중합체 재료는 특정하게 제한되지 않으며, 부가 중합체 및 축합 중합체 재료 둘 모두, 예컨대 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 셀룰로오스 에테르 및 에스테르, 폴리알킬렌 설파이드, 폴리아릴렌 옥사이드, 폴리설폰, 개질된 폴리설폰 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 포함 부류에 속하는 바람직한 재료는 가교결합 및 비-가교결합 형태의 다양한 가수분해도(87% 내지 99.5%)의 폴리비닐알코올, 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 그리고 폴리(비닐클로라이드), 폴리메틸메타크릴레이트(및 다른 아크릴 수지), 폴리스티렌, 및 (ABA형 블록 공중합체를 포함하는) 이들의 공중합체를 포함한다. 바람직한 부가 중합체는 유리질인 경향이 있다( $T_g$ 가 실온보다 높음). 이는 폴리비닐클로라이드 및 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 중합체 조성물 또는 얼로이(alloy) 또는 저결정성 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리비닐알코올 재료의 경우에 해당한다. 폴리아미드 축합 중합체의 하나의 바람직한 부류는 나일론 재료, 예컨대 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론 6,6-6,10 등이다. 본 발명의 중합체 나노웨브가 멜트블로잉에 의해 형성될 때, 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리아미드, 예컨대 상기 열거된 나일론 중합체를 포함하여, 나노섬유로 멜트블로잉될 수 있는 임의의 열가소성 중합체가 사용될 수 있다.

[0028] 나노섬유 층 상의 코팅은 플루오로카본 중합체 부분 및 수지 결합제 또는 증량제 - 이는 물 및/또는 기타 용매, 예컨대 아세트산 에스테르, 캐톤, 다이올 및 글리콜에테르에 용해가능함 - 를 포함하는 조(bath) 내에서 나노섬유 층을 처리함으로써 형성된다. 이러한 수지 및 증량제는 차단된 아이소시아네이트, 멜라민 포름알데히드 수지, 폐놀 포름알데히드 수지, 우레아 포름알데히드 수지, 파라핀 왁스 및 멜라민 수지의 에멀젼, 실리콘 수지, 메틸 메타크릴레이트 및 N-메틸올 아크릴아미드를 포함하는 아크릴 단량체 및 중합체, 파라핀 왁스 및 지르코늄 계 염의 에멀젼, 및 파라핀 왁스 및 알루미늄 계 염의 에멀젼을 포함한다. 수지 결합제 및 증량제는 가교결합성 또는 자가-가교결합성일 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 멜라민 포름알데히드 수지가 수조에 포함되며, 플루오로카본 중합체 부분 대 멜라민 포름알데히드 수지의 중량비는 약 2:1 내지 약 4:1, 심지어 약 3:1이다. 플루오로카본 중합체 부분은 미국 멜라웨어주 월밍톤 소재의 이.아이. 듀퐁 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours & Co.)(듀퐁(DuPont))로부터 입수가능한 조닐(Zonyl)(등록상표) 계열의 계면활성제 중 하나일 수 있다. 적합한 멜라민 포름알데히드 수지의 예는 미국 로드아일랜드주 크랜스톤 소재의 베르센, 인크.(Bercen, Inc.)로부터 입수가능한 베르세트(Berset)(등록상표) 2003이다. 코팅 물질이 극히 얇은 층으로 적용될 때, 아

래에 놓인 웨브의 공기 투과도 특성에의 변화는 있다 해도 거의 야기되지 않는다. 나노웨브는 코팅 물질을 포함하는 분산물 중에 침지되고, 그 후 건조될 수 있다. 나노웨브는 또한 딥/스퀴즈(dip/squeeze), 분무 적용, 그라비어 롤(gravure roll) 적용, 스펀지(sponge) 적용, 키스 롤(kiss roll) 적용 등과 같은 임의의 종래의 밸수 처리 수단에 의해 처리될 수 있다. 바람직하게는, 나노섬유 상의 생성된 코팅은 2000 ppm 이상의 불소를 포함한다. 코팅은 나노웨브가 소수성 및/또는 혼유성이 되게 한다.

[0029] 본 발명의 방사된 상태(as-spun)의 나노섬유 층은 본 발명의 천에 원하는 물리적 특성을 부여하기 위해 캘린더링될 수 있다. 나노섬유 층은 전술한 밸수 처리("소수성 코팅 처리"로도 지칭됨) 전에 또는 그에 후속하여 캘린더링될 수 있다. 대안적으로, 코팅된 나노섬유 층이 천 층과 함께, 이 2개의 층을 함께 열에 의해 접합시키도록 캘린더링될 수 있다. 나노웨브는, 하나의 롤이 비페터닝 소프트 롤이고 하나의 롤이 비페터닝 하드 롤인 2개의 비페터닝 롤들 사이의 캘린더 닦으로 공급될 수 있으며, 하드 롤의 온도는 본 명세서에서 중합체가 유리질로부터 고무질 상태로의 전이를 겪는 온도로서 정의되는  $T_g$ 와 본 명세서에서 중합체의 용융 개시 온도로서 정의되는  $T_{melt}$  사이의 온도로 유지되어, 나노웨브의 나노섬유는 캘린더 닦을 통과할 때 가소화된 상태에 있다. 롤의 조성 및 경도는 천의 원하는 최종 용도의 특성을 생성하도록 변경될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 하나의 롤은 스테인레스강과 같은 초경 금속(hard metal)이고, 다른 하나의 롤은 연질 금속(soft-metal) 또는 중합체 코팅된 롤 또는 로크웰(Rockwell) B 70 미만의 경도를 갖는 복합 롤이다. 2개의 롤들 사이의 닦 내에서의 웨브의 체류 시간은 바람직하게는 약 1 m/분 내지 약 50 m/분의 웨브의 라인 속도에 의해 제어되며, 2개의 롤들 사이의 풋프린트(footprint)는 웨브가 두 롤 모두와 동시에 접촉하여 이동하는 MD 거리이다. 풋프린트는 2개의 롤들 사이의 닦에서 가해지며 일반적으로 롤의 선형 CD 치수당 힘으로 측정되는 압력에 의해 제어되고, 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 30 mm이다.

[0030] 또한, 나노웨브는, 선택적으로 나노섬유 중합체의 가장 낮은  $T_{melt}$ 과  $T_g$  사이인 온도로 가열되는 동안, 신장될 수 있다. 신장은 웨브가 캘린더 롤로 공급되기 전 및/또는 후에 그리고 기계방향 또는 폭방향 중 어느 하나 또는 둘 모두로 발생할 수 있다.

[0031] 매우 다양한 천연 및 합성 천이 알려져 있으며, 예를 들어 의복, 예컨대 운동복, 거친 겉옷(rugged outerwear) 및 실외복(outdoor gear), 보호용 의류 등(예를 들어, 장갑, 앞치마, 가죽 바지(chaps), 바지, 부츠, 게이터(gator), 셔츠, 재킷, 코트, 양말, 신발, 내의, 조끼, 방수복(wader), 모자, 긴 장갑(gauntlet), 침낭, 텐트 등)을 구성하기 위해 본 발명에서 천 층 또는 층들로서 사용될 수 있다. 전형적으로, 거친 겉옷으로서 사용하기 위해 설계된 의복은 상대적으로 낮은 강도(strength 또는 tenacity)를 갖는 천연 및/또는 합성 섬유(예를 들어, 나일론, 면, 모, 실크, 폴리에스테르, 폴리아크릴, 폴리올레핀 등)로부터 제조된 상대적으로 느슨하게 직조된 천으로 구성되었다. 각각의 섬유는 인장 강도가 데니어(denier)당 약 8 그램(gram)(gpd) 미만, 더 전형적으로 약 5 gpd 미만, 그리고 몇몇 경우에서는 약 3 gpd 미만일 수 있다. 그러한 재료는, 예를 들어 염색성, 통기성, 경량성, 쾌적성, 그리고 몇몇 경우에서는 내마모성과 같은 다양한 이로운 특성을 가질 수 있다. 대안적으로, 강도가 데니어당 약 8 그램(gpd) 초과, 더 전형적으로 약 10 gpd 초과인 고강도 섬유가 이용될 수 있다. 그러한 섬유는 아라미드 섬유, 옥사졸 섬유, 폴리올레핀 섬유, 탄소 섬유, 티타늄 섬유 및 강철 섬유를 포함한다.

[0032] 다양한 직조 구조 및 다양한 직조 밀도가 본 발명의 구성요소로서 몇몇 대안적인 직조 천을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 직조 구조, 예컨대 평직(plain woven) 구조, (이중 또는 다중 경사 및/또는 위사를 갖는) 강화 평직 구조, 능직(twill woven) 구조, (이중 또는 다중 경사 및/또는 위사를 갖는) 강화 능직 구조, 수자직(satin woven) 구조, (이중 또는 다중 경사 및/또는 위사를 갖는) 강화 수자직 구조, 편직, 펠트(felt), 플리스(fleece) 및 니들펀칭된 구조가 사용될 수 있다. 신축성 직조 구조체, 립스톱(ripstop), 도비(dobby) 직물, 및 자카드(jacquard) 직물이 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다.

[0033] 나노웨브는 그 표면의 일정 부분에 걸쳐 천 층에 접합되며, 예를 들어 접착제에 의해, 열에 의해, 초음파장을 사용하여 또는 용매 접합에 의한 것과 같이 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해 천 층에 접합될 수 있다. 일 실시 형태에서, 나노웨브는 폴리우레탄과 같은 중합체 접착제의 용액을 사용하고 용매를 증발되게 함으로써 접착제에 의해 접합된다. 추가의 실시 형태에서, 나노웨브가 천 층 상으로 직접 용액 방사될 때, 용매 접합을 달성하도록 잔류하는 전기 방사 용매가 사용된다.

### 실시 예

[0034] 정수두 또는 "수두"(ISO 811)는 물 침투를 방지하기 위한 천의 능력의 편리한 측정치이다. 이는 물이 강체로

천을 통과하게 하는 데 필요한, 센티미터 수주(cmwc) 단위의 압력으로서 제공된다. 수두는 기공 크기에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 더 작은 기공 크기는 더 높은 수두를 생성하고, 더 큰 기공 크기는 더 낮은 수두를 생성한다. 하기의 측정에서 분당 60 cmwc의 경사율(ramp rate)을 사용하였다.

[0035] 프래지어 공기 투과도는 ASTM D737에 따라 측정하였다. 이러한 측정에서, 124.5 N/m<sup>2</sup> (0.5 인치 수주)의 압력 차가 적절하게 클램프된 천 샘플에 가해지며, 그 결과로서 공기 유량이 m<sup>3</sup>/분/m<sup>2</sup>의 단위로 측정 및 보고된다.

[0036] 수증기 투과율("MVTR")은 ASTM E96 B에 따라 측정하였으며, g/m<sup>2</sup>/일 단위로 보고된다.

[0037] 접촉각은 어드밴스트 서피스 테크놀로지즈 프로덕츠(Advanced Surface Technologies Products)(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재)에 의해 제조되는 비디오 접촉각 장비(video contact angle equipment) VCA2500xe를 사용하여 샘플의 표면 상의 휴지 상태의 물 소적에 대해 측정하였다.

[0038] 달리 명시되지 않는 한, 불소계 계면활성제(fluorosurfactant) 처리는 나노웨브의 양면이 그 내부에 완전하게 잡기는 400 g 수조 내에서, 습윤제로서 0.6 중량% 헥산올을 포함하는 딥 앤드 스퀴즈(dip and squeeze) 방법에 의해 행하였다. 그 후, 나노웨브를 3분 동안 140°C의 오븐 내에서 건조시켰다.

#### 비교예 1

[0040] 평량이 13 gsm(제곱미터당 그램)인 나일론 6,6으로부터 제조된 나노섬유 층을 수조 내에서 4.6 중량% 고형물(입수한 상태)의 텔로머 플루오로카본 중합체 부분(조널(등록상표) 7040, 미국 멜라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰)으로 처리하였다. 조널(등록상표)(이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 구매가능함)은 구조체의 양 면이 수조 내에 완전하게 잡기는 딥 앤드 스퀴즈 방법을 사용하여 적용하였다. 밸수 처리 액체의 웨트 퍼업(wet pick-up)은 나노섬유 층의 중량을 기준으로 104 중량%였다. 생성된 나노섬유 층 상의 코팅은 불소 함량이 3010 ppm이었다. 그 후, 나노섬유 층을 3분의 체류 시간으로 140°C의 온도에서 전기 가열식 오븐 내에 배치하였다.

[0041] 그 후, 처리된 나노섬유 층을 시험 클램프 내에서, 에지에서 각 면 상에 2개의 가스켓을 가진 메시(mesh) 지지 스크린 아래에 배치하였다. 이 스크린은 정수압을 가하는 동안 나노웨브가 불룩해지는 것을 방지하기 위해 사용하였다. 나노섬유 층의 수두, 프래지어 공기 투과도 및 MVTR을 측정하였으며, 측정치가 표 1에 주어져 있다.

[0042] 물의 액적을 주사기로부터 나노섬유 층의 2개의 샘플 상으로 분배하였고, 각각의 샘플에 대해 3회의 접촉각 측정을 수행하였다. 측정치가 표 1에 주어져 있다.

#### 실시예 1

[0044] 멜라민 포름알데히드 수지(미국 로드아일랜드주 크랜斯顿 소재의 베르센, 인크.로부터 입수가능한 베르세트(등록상표) 2003)를 조에 첨가한 것을 제외하고는, 전술한 바와 동일한 방식으로 나노섬유 층을 생성하여 조널(등록상표) 7040으로 처리하였다. 조널(등록상표)7040 대 멜라민 포름알데히드 수지의 비는 대략 3:1이었다.

[0045] 처리된 나노섬유 층을 시험 클램프 내에 배치하여, 비교예 1에서와 같이 특성을 측정하였다. 나노섬유 층의 수두, 프래지어 공기 투과도 및 MVTR을 측정하였으며, 측정치가 표 1에 주어져 있다.

[0046] 비교예 1에서와 같이, 나노섬유 층의 2개의 샘플을 제조하였고, 각각의 샘플에 대해 3회의 접촉각 측정을 수행하였다. 측정치가 표 1에 주어져 있다.

#### **표 1**

실시예	평량(g/m <sup>2</sup> )	MVTR(g/m <sup>2</sup> /일)	프래지어 공기 투과도(m <sup>3</sup> /분/m <sup>2</sup> )	HH(cmwc)	3회 접촉각 측정의 평균(도)	접촉각의 표준편차(도)
비교예 1(샘플 1)	13	2077	9.13	185	142	3.0
비교예 1(샘플 2)					138	0.6
실시예 1(샘플 1)	13	2104	7.56	260	147	1.1
실시예 1(샘플 2)					149	0.8

[0047] [0048] 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 처리 조 내에 멜라민 포름알데히드 수지를 포함시키는 것은 MVTR에 불리하게 영향을 미치지 않으면서 나노섬유 층의 수두 및 밸수성을 상당히 증가시킨다.

### 도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 본 발명의 의복에 유용한 코팅된 나노섬유 웨브 층을 도시하는 도면.

### 도면

#### 도면1

