



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0132553
 (43) 공개일자 2013년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 39/16 (2006.01) *B01D 39/08* (2006.01)
B01D 46/54 (2006.01) *B01D 69/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7019085
 (22) 출원일자(국제) 2011년12월20일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년07월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/066330
 (87) 국제공개번호 WO 2012/088205
 국제공개일자 2012년06월28일
 (30) 우선권주장
 61/424,792 2010년12월20일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
 (72) 발명자
벨루, 요제쉬위 케이.
 미국 23112 버지니아주 미도티안 토마호크 리지
 플레이스 2119
기벤스, 스티븐 알.
 미국 23236 버지니아주 리치몬드 이글 런 레인
 2707
구커트, 조셉 로버트
 미국 23836 버지니아주 체스터 나이팅게일 드라이
 브 12500
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **고 다공도 및 고 평량의 필터 매체**

(57) 요약

방향족 중합체 섬유들로 제조된 부직 나노웹브를 포함하며, 나노웹브는 다공도가 85% 이상이고, 평량이 제곱미터 당 5 그램 이상이며, 평균 기공 크기가 0.1 내지 10 μm이고, 균일성 지수가 1.5 내지 2.5인 필터 매체가 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

나노웹브(nanoweb)를 포함하고,

나노웹브는 60% 초과와 방향족성(aromaticity)을 갖는 방향족 중합체를 포함하는 섬유들을 포함하며, 나노웹브는 다공도(porosity)가 85% 이상이고 평균 유동 기공 크기(mean flow pore size)가 10 μm 이하인, 필터 매체.

청구항 2

나노웹브를 포함하고,

나노웹브는 60% 초과와 방향족성을 갖는 하나 이상의 방향족 중합체로 본질적으로 이루어진 섬유들을 포함하며, 나노웹브는 다공도가 85% 이상이고 평균 유동 기공 크기가 10 μm 이하인, 필터 매체.

청구항 3

제2항에 있어서, 나노웹브는 평량이 제곱미터당 0.5 그램 초과인, 필터 매체.

청구항 4

제2항에 있어서 나노웹브는 평량이 제곱미터당 2,1 그램 초과인, 필터 매체.

청구항 5

제2항에 있어서, 나노웹브는 평량이 제곱미터당 5 그램 이상인, 필터 매체.

a. 제곱미터당 5 그램,

청구항 6

제2항에 있어서, 방향족성이 80% 초과인, 필터 매체.

청구항 7

제2항에 있어서, 균일성 지수(uniformity index)가 1.5 내지 2.5인, 필터 매체.

청구항 8

제2항에 있어서, 방향족 중합체는 폴리에테르 설폰, 폴리설폰, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 필터 매체.

청구항 9

제2항에 있어서, 섬유들은 연속적인, 필터 매체.

청구항 10

제2항에 있어서, 나노웹브는 균일성 지수가 1.5 내지 2.2인, 필터 매체.

청구항 11

제2항에 있어서, 나노웹브는 다공도가 85% 내지 95%인, 필터 매체.

청구항 12

제1항에 있어서, 나노웹브는 다공도가 88% 내지 95%인, 필터 매체.

청구항 13

제11항에 있어서, 나노웹브는 평량이 제곱미터당 5 내지 100 그램인, 필터 매체.

청구항 14

제11항에 있어서, 나노웹은 평량이 제곱미터당 10 내지 100 그램인, 필터 매체.

청구항 15

제11항에 있어서, 나노웹은 평량이 제곱미터당 20 내지 100 그램인, 매체.

청구항 16

제1항의 필터 매체를 포함하는 액체 여과 필터 조립체.

청구항 17

제약 화합물을 정제하기 위한 제16항의 필터 조립체의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 나노섬유(nanofiber) 층들을 포함하는 여과 매체에 관한 것이다. 여과 매체는 특히 액체로부터 오염물을 여과하기에 적합하다.

배경기술

[0002] 액체 응용에서의 주요 여과 모드는 심층 여과 메커니즘(depth filtration mechanism)에 의한 것이다. 액체 응용에서, 특히 제조 동안에 제약 또는 기능성 화합물을 정제할 때, 미세-여과에 대한 필요성은 보다 작은 기공 구조물의 사용을 필요로 하였다. 심층 여과 동안에, 입자들이 수 개의 웹 층들 내에 로딩(loading)되고, 웹 브를 가로지른 압력차를 증가시킨다. 압력차가 너무 높을 때, 유체의 유동이 멈추고, 웹은 그의 최대 수명(용량)에 도달한다. 미세-여과를 위한 막(membrane) 또는 캘린더링된 멜트블로운 부직포(calendered meltblown nonwoven)의 사용은 웹 브를 가로지른 고유의 압력차를 더욱 증가시키고, 이에 의해 웹 브의 최대 수명을 더욱 감소시킨다. 나노섬유의 사용으로 인한 고 효율을 유지하면서, 보다 높은 평량에서의 증가된 다공도는, 웹 브가 그의 최대 압력차에 도달하기 전에 웹 브 내에 입자들을 로딩하기 위한 추가적인 체적을 제공한다.

[0003] 나노섬유로 구성된, 특히 폴리에테르 셀론과 같은 유용한 중합체로 구성된 고 다공도 매체의 제조는 그러한 매체의 제조에 이용가능한 공정에 있어서의 제한으로 인해 지금까지 가능하지 않았다. 따라서, 이제껏 이용가능하였던 것보다 더 큰 다공성의 보다 높은 평량의 필터 매체에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은, 액체 여과 응용에 특히 유용한 필터 매체로서, 나노웹(nanoweb)을 포함하고, 나노웹은 60% 초과 방향족성(aromaticity)을 갖는 하나 이상의 방향족 중합체로 제조된 섬유들을 포함하며, 나노웹은 다공도(porosity)가 85% 이상이고 평균 유동 기공 크기(mean flow pore size)가 10 μm 이하인, 필터 매체에 관한 것이다.

[0005] 다른 실시 형태에서, 본 발명은, 나노웹을 포함하고, 나노웹은 60% 초과 방향족성을 갖는 하나 이상의 방향족 중합체로 본질적으로 이루어지는 섬유들을 포함하며, 나노웹은 다공도가 85% 이상이고 평균 유동 기공 크기가 10 μm 이하인, 필터 매체에 관한 것이다.

[0006] 방향족 중합체는 바람직하게는 폴리에테르 셀론, 폴리셀론, 폴리이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0007] 또한, 전술된 특성의 필터 매체를 함유하는 필터가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 출원인은 모든 언급된 참고문헌의 전체 내용을 본 개시 내용에 구체적으로 포함시킨다. 추가로, 양, 농도, 또는 기타 값이나 파라미터가 더 높은 바람직한 값과 더 낮은 바람직한 값의 목록 또는 범위, 바람직한 범위로 서 주어질 때, 이는 범위가 따로 개시되는 것과는 상관없이, 임의의 더 높은 범위 한계나 바람직한 값 및 임의

의 더 낮은 범위 한계나 바람직한 값 중 임의의 쌍(pair)으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해된다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주가 범위를 한정할 때 언급되는 구체적인 값에 제한되는 것으로는 의도되지 않는다.

[0009] 본 발명은, 액체로부터 오염제 또는 오염물을 제거하기 위한, 적어도 하나의 나노섬유 층을 포함하는 여과 매체, 여과 매체를 형성하는 공정, 및 액체로부터 미립자를 제거하는 공정에 관한 것이다. 나노섬유 층은 부직 웹 또는 나노웹의 형태이며, 여기서 "부직"이라는 용어는 다수의 무작위로 배향된 섬유들을 포함하는 웹을 의미한다. "무작위로 배향된"은, 예를 들어 직조 또는 결정질 구조에 존재하는 것과 같은 웹의 방향에 대한 규칙적이거나 반복적인 구조가 육안으로는 나타나 보이지 않는 것을 의미한다. 섬유들은 서로 접합될 수 있거나, 접합되지 않고 엮혀서 웹에 강도 및 완전성(integrity)을 부여할 수 있다. 섬유는 스테이플 섬유 또는 연속적인 섬유일 수 있으며, 단일 재료를 포함하거나, 상이한 섬유들의 조합으로서 또는 각각 상이한 재료들로 구성되는 유사한 섬유들의 조합으로 다수의 재료들을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명에 적용되는 바와 같은 "나노웹"이라는 용어는 주로 나노섬유들로 구성된 부직 웹을 말한다. "주로"는 웹 내의 섬유들의 50% 초과가 나노섬유임을 의미하고, 여기서 "나노섬유"라는 용어는 수 평균 직경(number average diameter)이 1000 nm 미만, 심지어 800 nm 미만, 심지어 약 50 nm 내지 500 nm, 그리고 심지어 약 100 내지 400 nm인 섬유를 말한다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다. 또한, 본 발명의 나노웹은 70% 초과, 또는 90%를 가질 수 있거나, 심지어 나노섬유 100%를 함유할 수 있다.

[0011] "필터 매체" 또는 "필터 매체들"이라는 용어는 미립자-운반 유체가 통과하는 재료 또는 재료의 집단으로서, 재료 내에 또는 재료 상에 미립자 물질의 수반하는 적어도 일시적인 침착이 있는 재료 또는 재료의 집단을 말한다.

[0012] 매체의 다공도는 $100 \times (1.0 - \text{고형도(solidity)})$ 와 동일하고, 매체 구조 내 자유 체적의 백분율로서 표현되는데, 여기서 고형도는 매체 구조 내에서의 고체 재료의 분율로서 표현된다.

[0013] "유속(flux)" 및 "유량(flow rate)"이라는 용어는 다량의 유체가 소정 면적의 여과 매체를 통과하는 속도를 나타내기 위해 상호 교환적으로 사용된다.

[0014] "평균 유동 기공 크기"는 ASTM 지정 E 1294-89, "자동화된 액체 다공도 측정기를 사용한 막 필터의 기공 크기 특성에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter)"에 따라 측정된다. 상이한 크기(8, 20 또는 30 mm 직경)의 개별 샘플들이 저 표면장력 유체(표면장력이 16 dyne/cm인 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜, 또는 "갈릭(Galwick)"으로 습윤되어 홀더에 배치되며, 공기의 차동 압력이 가해져 유체가 샘플로부터 제거된다. 습윤 유동이 건조 유동(습윤 용매가 없는 유동)의 절반과 같아지는 차동 압력을 사용하여, 제공된 소프트웨어를 이용하여 평균 유동 기공 크기를 계산한다.

[0015] 모세관 유동 다공도 측정기(미국 뉴욕주 이타카 소재의 포러스 머티어리얼즈, 인크.(Porous Materials, Inc.(PMI)의 모델 번호 CFP-34RTF8A-3-6-L4)를 사용하여 ASTM 지정 F 316으로부터 자동화된 기포점(bubble point) 방법을 사용함으로써, 기공 크기 직경이 0.05 μm 내지 300 μm 인 막의 기공 크기 특성을 대략적으로 측정하는 ASTM 지정 E 1294-89, "자동화된 액체 다공도 측정기를 사용한 막 필터의 기공 크기 특성에 대한 표준 시험 방법"에 따라 측정된다. 상이한 크기(8, 20 또는 30 mm 직경)의 개별 샘플들이 저 표면장력 유체(표면장력이 16 dyne/cm인 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜, 또는 "갈릭")로 습윤된다. 각각의 샘플을 홀더에 두었으며, 공기의 차동 압력을 가하여 샘플로부터 유체를 제거하였다. 최소 기공 크기는 압축 압력이 샘플 시트에 가해진 후에 개방되는 최종 기공이며, 판매자로부터 공급되는 소프트웨어를 사용하여 계산된다.

[0016] "기포점"은 샘플 내 최대 기공 크기의 척도이며, ASTM 지정 F316, "기포점 및 평균 유동 기공 시험에 의한 막 필터의 기공 크기 특성에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test)"에 따라 측정된다. 개별 샘플들(8, 20 또는 30 mm 직경)은 전술된 바와 같이 저 표면장력 유체로 습윤되었다. 샘플을 홀더에 둔 후에, 차동 압력(공기)이 가해지고, 유체가 샘플로부터 제거된다. 기포점은 압축 공기압이 샘플 시트에 인가된 후의 첫 번째 개방 기공이며, 판매자가 공급하는 소프트웨어를 사용하여 계산된다.

[0017] 본 발명의 여과 매체는 전형적으로 평균 유동 기공 크기가 약 0.1 μm 내지 약 10.0 μm 이다. 여과 매체는 전형

적으로 기포점이 약 0.8 μm 내지 20.0 μm 이다. 기공 크기에 대한 균일성 지수(uniformity index, UI)는 최소 기공 크기와 기포점 직경에서의 차이 대 평균 유동 기공과 기포점에서의 차이의 비로서 정의된다. 이 비가 2의 값에 근접할수록, 기공 분포는 가우스 분포(Gaussian distribution)가 된다. 균일성 지수가 2보다 훨씬 더 크다면, 부직 구조는 직경이 평균 유동 기공보다 훨씬 더 큰 기공들에 의해 지배된다. 균일성 지수(UI)가 2보다 훨씬 작다면, 상기 구조는 평균 유동 기공 직경보다 작은 기공 직경을 갖는 기공들에 의해 더욱 지배된다. 분포의 말단에 상당수의 큰 기공들이 여전히 존재할 것이다.

[0018] 본 발명의 매체에 대한 균일성 지수는 1.5 내지 2.5의 범위 내, 바람직하게는 1.5 내지 2.2의 범위 내에 있다.

[0019] 1.5 미만의 UI를 갖는 여과 매체는 여과 매체가 평균 유동 기공 직경보다 훨씬 더 큰 기공 직경을 갖는 것을 말한다. 예를 들어, UI가 1.1이고, 평균 유동 기공 직경이 2 μm 이며, 최소 기공 직경이 0.2인 여과 매체는 기포점이 21 μm 일 것이다. 필터 매체가 2 μm 인 것으로 평가되지만, 21 μm 으로 평가되는 필터 매체로서만 기능할 어느 정도의 가능성을 갖는다. 2.0 μm 의 UI, 2 μm 의 평균 유동 기공 직경, 및 0.2 μm 의 최소 기공 직경을 갖는 여과 매체에 대해, 기포점 직경은 3.9 μm 일 것이다. 3.8 μm 의 기포점을 갖는 매체의 여과 성능은 20 μm 의 기포점을 갖는 것보다 더 높다.

[0020] 또한, 여과 매체는 다공도가 적어도 약 85 체적%, 심지어 약 85 체적% 내지 약 95 체적%, 그리고 심지어 약 88 체적% 내지 약 95 체적%이다. 여과 매체는 매체를 통한 유량이 약 69 kPa(10 psi)의 차동 압력에서 약 0.055 L/min/cm² 초과와 물이다. 여과 매체는 두께가 약 10 m 내지 약 600 m, 심지어 약 30 m 내지 약 130 m 이다. 여과 매체는 평량이 약 2 g/m² 내지 약 100 g/m², 심지어 약 15 g/m² 내지 약 90 g/m²이다.

[0021] 여과 매체는 나노섬유로만 이루어질 수 있거나, 구조적 지지를 위한 다공성 기재(스크림(scrim)이라고도 함)와 나노섬유 층의 조합일 수 있다.

[0022] 본 발명에 채용된 나노섬유는 하나 이상의 방향족 중합체를 포함하고, 대안적으로는 하나 이상의 방향족 중합체로 본질적으로 이루어지며, 대안적으로는 하나 이상의 방향족 중합체만으로 이루어진다. "방향족 중합체"는 골격에 적어도 하나의 4-, 5- 또는 6-원 고리 구조, 바람직하게는 2개 이상의 고리들을 포함하는 중합체를 의미한다. 본 발명에 채용된 나노섬유는 더 바람직하게는 폴리에테르 설펜(PES), 폴리설펜, 폴리이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 중합체를 포함하고, 대안적으로는 본질적으로 이러한 중합체로 이루어지며, 대안적으로는 이러한 중합체만으로 이루어진다. 이들 중합체는 방향족성이 60% 초과, 바람직하게는 80% 초과 최대 100%(완전 방향족)인 방향족 골격을 갖는 대체로 강성인 중합체이다. 방향족성은 중합체 사슬 및 이로부터 형성된 나노섬유에 강성을 부여한다. 이는 적어도 부분적으로, 본 발명의 부직 웹이 원하는 범위의 다공도를 가지게 할 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 "본질적으로 이루어진"은 나노섬유들의 대부분이 전체적으로 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합으로 만들어지거나, 섬유들 자체가 중량 기준으로 대부분이 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합인 블렌딩된 중합체를 포함할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 본 발명에 채용된 나노섬유는 80 중량% 초과와 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합, 90 중량% 초과와 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합, 95 중량% 초과와 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합, 99 중량% 초과와 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합, 99.9 중량% 초과와 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합, 또는 100 중량%의 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합으로부터 제조될 수 있다. 나노섬유는 100%의 이들 중합체 중 하나 또는 이들 중합체의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0023] 본 명세서에 사용된 중합체의 가장 바람직한 형태는 완전 방향족인 PES w이다. 완전 방향족 PES는 에테르 및 설펜 결합들의 80% 초과가 벤젠 고리 또는 유사한 고리 형상의 성분 또는 5원 고리와 같은 2개의 방향족기들에 직접 부착되는 것으로서 정의된다. 방향족 PES는 에테르 및 설펜 결합들의 80% 초과가 벤젠 고리 또는 유사한 고리 형상의 성분 또는 5원 고리와 같은 2개의 방향족기들에 직접 부착되는 것으로서 정의된다. 방향족 또는 가장 바람직하게는 완전 방향족 골격을 갖는 중합체는, 방향족 또는 가장 바람직하게는 완전 방향족 중합체의 고리 구조가, 중합체가 취할 수 있는 배좌(conformation)의 수를 제한한다는 점에서 물리적 특성에 있어서 더 강성이다. 이들 제한된 배좌 상태는 방향족 중합체의 골격에서의 고리 구조의 단단함의 직접적인 결과이다. 강성은 퍼센트 파단연신율(percent elongation at break)이 20% 미만, 가장 바람직하게는 15% 미만인 것으로 정의될 수 있다. 유사하게, 완전 방향족 폴리이미드(PI)는 이미드 결합들의 적어도 80%가 2개의 방향족 고리들에 직접 부착되는 폴리이미드로서 정의된다. 방향족 폴리이미드는 이미드 결합들의 적어도 60%가 2개의 방향족 고리들에 직접 부착되는 폴리이미드로서 정의된다. 일렉트로블로잉(electroblowing) 공정으로 PES 및 PI와 같은 방향족 또는 더 바람직하게는 완전 방향족 중합체를 처리하는 것은 이들 중합체의 배좌 상태의 결여로 인해 1.5 내지 2.5의 고유 UI를 초래한다.

- [0024] 여과 매체의 나노섬유 층(들)의 제조 공정은 본 명세서에 참고로 포함된 국제 출원 공개 W02003/080905호(미국 특허 출원 제10/822,325호)에 개시되어 있다. 일렉트로블로잉 방법은, 용매 중의 중합체 용액을 혼합 챔버로부터 방사 빔(spinning beam)을 통해, 고전압이 인가된 방사 노즐로 공급하면서, 중합체 용액이 노즐을 빠져 나갈 때 압축 가스를 블로잉 가스 스트림 내의 중합체 용액을 향해 지향시키는 단계를 포함한다. 나노섬유들이 진공 챔버 및 송풍기에 의해 생성된 진공 하에 집진된 수집기 상에서 웨브로서 형성 및 수집된다.
- [0025] 본 발명의 일 실시 형태에서, 여과 매체는 공정을 통해, 방사 빔과 수집기 사이에 위치되는 이동형 수집 장치의 단일 패스(pass)에 의해 만들어지는 단일 나노섬유 층을 포함한다. 동일한 이동형 수집 장치 위에서 동시에 진행되는 하나 이상의 방사 빔에 의해 섬유상 웨브가 형성될 수 있음이 인식될 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 실시 형태에서, 단일 나노섬유 층은 이동형 수집 장치의 단일 패스에서 단일 방사 빔으로부터 나노섬유들을 침착시킴으로써 만들어지며, 나노섬유 층은 건조 기준으로, 즉 잔류 용매가 증발했거나 제거된 후에 측정된 바와 같이, 0.5 g/m² 초과, 또는 대안적으로 2.1 g/m² 초과, 또는 대안적으로 5 g/m² 초과, 또는 약 5 g/m² 내지 약 100 g/m², 심지어 약 10 g/m² 내지 약 90 g/m² 및 심지어 약 20 g/m² 내지 약 70 g/m²의 평량을 갖는다.
- [0027] 이동형 수집 장치는 바람직하게는 방사 빔과 수집기 사이의 정전기장(electrostatic field) 내에 위치되는 이동형 수집 벨트이다. 수집된 후에, 단일 나노섬유 층은 방사 빔의 하류측의 권취 롤로 향하게 되어 권취 롤 상에 권취된다.
- [0028] 본 발명의 일 실시 형태에서, 다양한 다공성 기재들 중 임의의 기재가 이동형 수집 벨트 상에 배열되어 기재 상에 방사된 나노섬유 웨브를 수집하고 조합하여서, 나노섬유 층과 다공성 기재의 결과적인 복합물이 본 발명의 여과 매체로서 사용되게 할 수 있다. 다공성 기재의 예에는 스펀본디드 부직포, 멜트블로운 부직포, 니들 펀칭된 부직포, 스펀레이스드 부직포, 웨트 레이드 부직포, 수지-접합된 부직포, 직조 천, 편직 천, 개구형성된 필름, 종이, 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0029] 수집된 나노섬유 층(들)은 유리하게는 접합된다. 접합은 가열된 매끄러운 닙 롤(nip roll)들 사이에서의 열 캘린더링, 초음파 접합, 및 통과 가스 접합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 공지의 방법들에 의해 수행될 수 있다. 접합은 매체가 취급, 유용한 필터로의 형성, 및 필터에서의 사용과 관련된 힘을 견딜 수 있도록 매체의 강도 및 압축 저항을 증가시키고, 사용된 접합 방법에 따라 두께, 밀도, 및 기공의 크기와 형상과 같은 물리적 특성을 조정한다. 예를 들어, 열 캘린더링은 매체의 두께를 감소시키고 밀도 및 고형도를 증가시키며, 기공의 크기를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 이는 이어서 주어진 가해지는 차동 압력에서 매체를 통한 유량을 감소시킨다. 일반적으로, 초음파 접합은 열 캘린더링보다 매체의 보다 작은 영역을 접합시키며, 따라서 두께, 밀도 및 기공 크기에 대해 더 적은 효과를 미친다. 통과 가스 접합은 일반적으로 두께, 밀도 및 기공 크기에 대해 최소한의 효과를 미치며, 따라서 이러한 접합 방법은 높은 유량을 유지하는 것이 가장 중요한 응용에서 바람직할 수 있다.
- [0030] 열 캘린더링이 사용될 때, 나노섬유들이 용융되어 그들의 구조를 개별 섬유들로서 더 이상 유지하지 못할 정도로 재료를 과도하게 접합시키지 않도록 주의를 기울여야 한다. 극단적으로, 과도한 접합은 나노섬유를 완전히 용융시켜 필름이 형성되게 할 것이다. 사용되는 닙 롤들 중 하나 또는 둘 모두는 대략 주위 온도, 예를 들어 약 25° 내지 약 300°C, 심지어 약 50°C 내지 약 200°C의 온도로 가열된다. 나노섬유 층(들)은 약 0 kg/cm (0 lb/in) 내지 약 178 kg/cm (1000 lb/in), 심지어 약 8.9 kg/cm (50 lb/in) 내지 약 98 kg/cm (550 lb/in)의 압력으로 닙 롤들 사이에서 압축된다. 나노섬유 층(들)은 유리하게는 적어도 약 3 m/분(10 ft/분), 심지어 적어도 약 9 m/분(30 ft/분)의 선속도로 압축된다. 캘린더링 조건, 예를 들어 롤 온도, 닙 압력 및 선속도는 원하는 고형도를 달성하기 위해 조정될 수 있다. 일반적으로, 더 높은 온도, 압력, 및/또는 상승된 온도 및/또는 압력 하에서의 체류 시간의 적용은 증가된 고형도를 초래한다. 일부 경우에, 약 65°C 이하의 온도, 약 17.8 kg/cm(100 lb/in) 미만의 닙 압력, 약 9 m/분(30 ft/분) 초과와 선속도, 또는 상기 조건들의 조합에서, 수집된 나노섬유 층(들)을 가볍게 캘린더링하여, 필터 매체가 약 85 체적% 내지 약 95 체적%의 다공도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0031] 시험 방법
- [0032] 평량은 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D-3776에 따라 측정하여 g/m² 단위로 기록하였다.
- [0033] 고형도는 g/m² 단위의 샘플의 평량을, g/m³ 단위의 중합체 밀도로 그리고 마이크로미터 단위의 샘플 두께로 나

높으로써 계산하였는데, 즉 $\text{고형도} = \text{평균} / (\text{밀도} \times \text{두께})$.

- [0034] 섬유 직경은 하기와 같이 측정하였다. 각각의 나노섬유 층 샘플에 대해 10개의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 5,000의 배율로 촬영하였다. 열 한 개(11개)의 분명하게 식별가능한 나노섬유의 직경을 각각의 SEM 이미지로부터 측정하여 기록하였다. 결합(즉, 나노섬유의 덩어리(lump), 중합체 소적(drop), 나노섬유의 교차(intersection))은 포함되지 않았다. 각각의 샘플의 평균 섬유 직경을 계산하였다.
- [0035] 두께를 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D1777-64에 의해 결정하였고, 마이크로미터 단위로 보고하였다.
- [0036] 최소 기공 크기를 ASTM 지정 E 1294-89, "자동화된 액체 다공도 측정기를 사용한 막 필터의 기공 크기 특성에 대한 표준 시험 방법"에 따라 측정하였다. 상이한 크기(8, 20 또는 30 mm 직경)의 개별 샘플들을 저 표면장력 유체(표면장력이 16 dyne/cm인 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜, 또는 "갈릭")로 습윤시켰다. 각각의 샘플을 홀더에 두었으며, 공기의 차동 압력을 가하여 샘플로부터 유체를 제거하였다. 최소 기공 크기는 압축 압력이 샘플 시트에 가해진 후에 개방되는 최종 기공이며, 판매자로부터 공급되는 소프트웨어를 사용하여 계산된다.
- [0037] 평균 유동 기공 크기를 ASTM 지정 E 1294-89, "자동화된 액체 다공도 측정기를 사용한 막 필터의 기공 크기 특성에 대한 표준 시험 방법"에 따라 측정하였다. 상이한 크기(8, 20 또는 30 mm 직경)의 개별 샘플들을 전술된 바와 같은 저 표면장력 유체로 습윤시켰고, 홀더에 두었으며, 공기의 차동 압력을 가하여 샘플로부터 유체를 제거하였다. 습윤 유동이 건조 유동(습윤 용매가 없는 유동)의 절반과 같아지는 차동 압력을 사용하여, 제공된 소프트웨어를 이용하여 평균 유동 기공 크기를 계산한다.
- [0038] 기포점을 ASTM 지정 F316, "기포점 및 평균 유동 기공 시험에 의한 막 필터의 기공 크기 특성에 대한 표준 시험 방법"에 따라 측정하였다. 개별 샘플들(8, 20 또는 30 mm 직경)은 전술된 바와 같이 저 표면장력 유체로 습윤되었다. 샘플을 홀더에 둔 후에, 차동 압력(공기)을 가하고, 샘플로부터 유체를 제거하였다. 기포점은 압축 공기압이 샘플 시트에 인가된 후의 첫 번째 개방 기공이었으며, 판매자가 공급하는 소프트웨어를 사용하여 이를 계산한다.
- [0039] 유량("유속"이라고도 함)은 유체가 주어진 면적의 샘플을 통과하는 속도이며, 직경이 8 mm인 필터 매체 샘플을 통해 탈이온수를 통과시킴으로써 이를 측정하였다. 수압(수두 압력) 또는 공압(물 위에서의 공기압)을 사용하여 샘플들을 통해 물을 가압하였다. 시험은 자기 부표(magnetic float)를 포함하는 유체 충전된 컬럼을 사용하고, 컬럼에 부착된 센서가 자기 부표의 위치를 판독하고, 디지털 정보를 컴퓨터에 제공한다. 유량을 PMI에 의해 공급되는 데이터 분석 소프트웨어를 사용하여 계산한다.
- [0040] 실시에
- [0041] 이하에서, 본 발명은 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명될 것이다. 국제 출원 공개 WO 2003/080905호에 개시된 바와 같은 발명의 나노섬유 웹를 형성하기 위한 일렉트로-블로운 방사 또는 일렉트로블로잉 공정 및 장치를 사용하여 이하의 실시예들에서 실시된 것과 같은 본 발명의 나노섬유 층 및 웹를 제조하였다.
- [0042] 폴리에테르 설펀(PES)의 나노섬유 층들을 국제 출원 공개 WO 03/080905호에 개시된 바와 같은 일렉트로블로잉에 의해 방사하였다. PES(대한민국 안양시 소재의 하unte크(주)(HaEuntech Co, Ltd.)로부터 입수가 가능함, BASF의 제품)를, N, N 다이메틸아세트아미드(DMAC)(대한민국 경기도 소재의 삼전순약공업(주)(Samchun Pure Chemical Ind. Co Ltd)으로부터 입수가 가능함) 및 N, N 다이메틸 포름아미드(DMF)(대한민국 안양시 소재의 하unte크(주)(HaEuntech Co, Ltd.)로부터 입수가 가능함, 삼성정밀화학(주)(Samsung Fine Chemical Co)의 제품)의 20/80 용매 중 25 중량% 용액을 사용하여, 방사하였다. 중합체 및 용액을 용액 혼합 탱크 내로 공급하였으며, 저장조로 전달하였다. 이어서, 용액을 계량 펌프를 통해 일렉트로-블로잉 방사 팩(electro-blowing spin pack)으로 공급하였다. 방사 팩은 일련의 방사 노즐들 및 가스 분사 노즐들을 갖는다. 방사구(spinneret)를 전기적으로 절연시키고 고전압을 인가한다.
- [0043] 24°C 내지 80°C의 온도에서의 압축 공기를 가스 분사 노즐을 통해 분사하였다. 섬유들이 대기압, 50 내지 72%의 상대 습도 및 13°C 내지 24°C의 온도에서 방사 노즐들로부터 공기 중으로 빠져나갔다. 섬유들을 이동형 다공성 벨트 상에 내려놓았다. 다공성 벨트 아래의 진공 챔버가 섬유들을 내려놓는 것에 도움을 주었다. 앞서 설명된 기술에 의해 측정된 바와 같이, 샘플들에 대한 수 평균 섬유 직경은 약 800 nm였다. 공정 조건들을 변경함으로써, PES의 다양한 예들을 제조하였다.
- [0044] 방사된 그대로의 폴리아믹산(PAA) 나노섬유 웹를 30 내지 240초 동안 450°C 내지 600°C의 온도에서 열적으로 열처리함으로써 폴리이미드의 나노섬유들을 제조하였다. 국제 출원 공개 WO 2003/080905호에 개시된 바와 같은

일렉트로블로운 및 DMA 용액 중 PMDA/ODA의 용액으로부터 폴리아믹 나노섬유 웹을 제조하였다.

표 1

연속 일렉트로-블로운 샘플들의 특성

샘플	평량 gsm	평균 유동 기공 (μm)	균일성 지수	다공도 %	방향축성 %
PI-1	14.2	4.6	1.9	85.38	>80
PES-2	12.0	4.9	1.8	86.36	>80
PES-3	22.3	4.4	1.7	87.80	> 80
PES-4	37.4	3.9	1.6	89.04	> 80
PES-5	33.5	4.3	1.8	90.17	> 80

[0045]

[0046]

비교예의 경우, 1200 g/10 분의 용융 유량의 폴리프로필렌을 미국 특허 제6,114,017호에 개시된 바와 같은 모듈식 다이(modular die)를 사용하여 멜트블로운시켰다. 이들 샘플을 제조하도록 제어된 공정 조건은 감쇠 공기 유량, 공기 온도, 중합체 유량과 온도, 다이 본체 온도, 다이-수집기간 거리이다. 이들 파라미터와 함께, 비교예들의 평량을 수집 속도 및 중합체 처리율을 변경시킴으로써 변화시켰다. 다이-수집기간 거리는 0.1 m 내지 0.5 m의 범위인 반면, 수집기 속도는 0.2 내지 3 m/min이었다. 압출 시의 다이 온도를 210°C와 280°C 사이에서 변화시켰다. 이들 샘플의 평균 섬유 직경은 500 nm 미만이었다. 표 2는 제조된 웹들의 특성을 나타낸다.

표 2

비교하는 멜트 블로운 샘플들의 특성

샘플	평량 gsm	평균 유동 기공 (μm)	균일성 지수	다공도 %	방향축성 %
1	15.82	7.2	1.1	90.41%	0
2	21.08	5.7	1.2	88.90%	0
3	125.80	4.7	1.3	84.63%	0
4	60.60	5.8	1.2	87.06%	0
5	46.41	6.6	1.3	85.77%	0
6	39.00	7.6	1.2	86.82%	0

[0047]

[0048]

멜트블로운 섬유는 고 다공도를 갖지만, 본 발명의 웹의 범위 미만의 저 균일성 지수를 갖는다.

[0049]

이 데이터는 본 발명의 웹가 고 다공도를 유지하면서도 비교예들의 평균 유동 기공 크기보다 더 작은 평균 유동 기공 크기를 갖는다는 것을 보여준다.