(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월02일
(11) 등록번호 10-1599112
(24) 등록일자 2016년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/325 (2006.01) *D06M 15/55* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0169193
(22) 출원일자 2013년12월31일
심사청구일자 2013년12월31일
(65) 공개번호 10-2015-0079152
(43) 공개일자 2015년07월08일
(56) 선행기술조사문헌
US20130180917 A1
KR101321493 B1
KR1020090034595 A

(73) 특허권자
도레이케미칼 주식회사
경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
(72) 발명자
김대훈
전남 나주시 금성길 41-6, (성북동)
최원경
울산 울주군 삼남면 향교로 164, 110동 1201호 (울산교동리슈빌아파트)
임수정
경기 용인시 기흥구 흥덕2로65번길 8-4, 301호 (영덕동)
(74) 대리인
특허법인리온

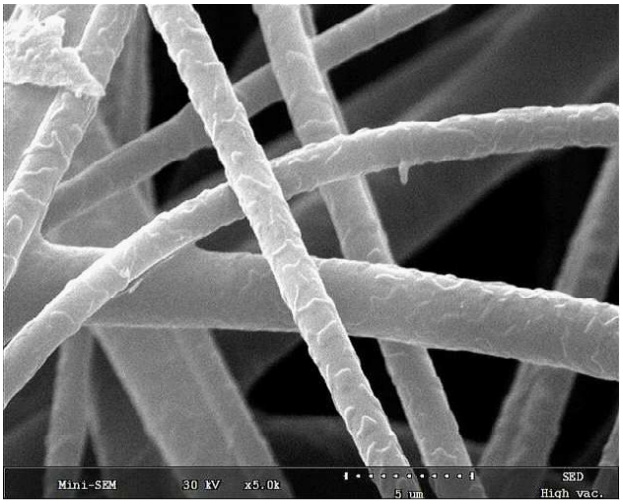
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 **항바이러스 여재용 양전하 코팅제, 항바이러스 여재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 항바이러스 여재용 양전하 코팅제, 이를 이용하여 제조한 항바이러스 여재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 기존의 유리섬유 기반의 항바이러스 여재를 대체하면서도 우수한 수투과량 및 바이러스 제거성능을 갖는 친환경적인 항바이러스 여재를 제공할 수 있는 발명에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유 및 셀룰로오스 섬유 중 선택된 1종 이상을 함유한 부직포; 및

상기 부직포의 내부 및 표면에 양전하 코팅층;이 형성되어 있으며,

상기 양전하 코팅층은 가교제 및 다관능성 아민 화합물을 포함하고,

여재의 표면전하가 10 ~ 50mV인 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 부직포는 섬도가 0.5 ~ 10㎛ 및 공경 1 ~ 30㎛인 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 부직포는 평균두께 0.1 ~ 2㎜ 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가교제는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 F 에폭시 수지, 난연성 에폭시(brominated epoxy) 수지 및 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다관능성 아민 화합물은 폴리에틸렌이민, 디에틸렌트리아민, 피페라진, 디메틸렌피페라진 및 디페닐아민 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 가교제 및 다관능성 아민 화합물을 1 : 0.5 ~ 10 당량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 7

제1항에 있어서, 여재의 표면전하가 10 ~ 50 ㎷ 인 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 평균수투과량이 20 ~ 150 $㎖/cm^2 \cdot min \cdot bar$인 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 9

제8항에 있어서,

바이러스 제거성능이 2 log 이상인 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

양전하 코팅제에 부직포를 침전시켜서 부직포에 양전하 코팅제를 코팅시키는 단계; 및

양전하 코팅제가 코팅된 부직포를 열가교시켜서 양전하 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하며,

상기 열가교는 60℃ ~ 130℃ 하에서, 15초 ~ 8시간 동안 건조 및 가교를 수행하고,

양전하 코팅층이 형성된 여재의 표면전하가 10 ~ 50 mV이며,

상기 양전하 코팅제는 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 에탄올, 이소프로필알콜, 아세톤, 및 메탄올 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 용매; 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 F 에폭시 수지, 난연성 에폭시(brominated epoxy) 수지 및 노볼락형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 가교제; 및 폴리에틸렌이민, 디에틸렌트리아민, 피페라진, 디메틸렌피페라진 및 디페닐아민 중에서 선택된 1종 이상을 함유한 다관능성 아민 화합물;을 포함하며,

상기 가교제 및 상기 다관능성 아민 화합물을 1 : 0.5 ~ 10 당량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 침전은 15℃ ~ 40℃에서 5초 ~ 15시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 코팅시키는 단계의 침전 전의 부직포는 코로나, 플라즈마, 하이드로차징(hydro-charging), 스퍼터, 프라이머, 화염처리 및 산처리 중에서 선택된 1종 이상의 방법으로 부직포의 내부 및 표면을 전처리한 것을 특징으로 하는 항바이러스 여재의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 항바이러스 여재용 양전하 코팅제, 항바이러스 여재 및 이의 제조방법에 관한 것으로써, 보다 상세하

게는 기존의 양전하 필터로 사용해오던 발암 유해성이 있는 유리섬유를 사용하지 않으면서도, 바이러스도 제거 성능이 우수한 가능한 항바이러스 여재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 물 속에는 천연유기물질(Natural Organic Matter; NOM)을 비롯한 수많은 이온성 물질, 화학물질이 존재하며 상수처리 과정에서 제거되지 않고 새로운 오염물질을 발생시키는 원인물질로 작용한다. 또한, 최근에는 염소소독으로 제거되지 않은 병원성 미생물에 대한 존재여부가 논란이 되고 있다. 바이러스(Virus), 크립토스포리디움(Crytosphoridium), 자이알디아(Giardia) 등으로 분류되는 병원성 미생물은 인체 및 동물의 분변을 통해 환경 중으로 배출되어 하수뿐만 아니라 지표수와 지하수에도 존재한다. 바이러스는 0.02 ~ 0.09㎛, 박테리아는 길이0.4 ~ 14㎛, 폭 0.2 ~ 1.2㎛의 크기를 갖으며 크립토스포리디움, 자이알디아 등 원생동물은 바이러스나 박테리아에 비해서는 비교적 큰 편이다. 바이러스의 경우 크기가 매우 작기 때문에 일반 여과에 의해서는 거의 처리되지 않으며 내성이 강한 낭종(Cyst)을 형성하여 물에서 수개월이상 안정적으로 살아있다. 현재 물 속의 미량오염물질을 제거하기 위하여 상수처리과정에서 고도응집처리 또는 활성탄 흡착, 막여과가 제시되고 있는데 최근 막을 사용한 정수처리 공정에 대한 국가단위의 대규모 연구가 진행 중이다.

[0003] 특히, 막 여과에 대해서는 최근에 많은 연구가 이루어져 고도정수처리 과정에서 실용화가 타진되고 있는데 아직까지도 경제적인 비용과 기술적인 문제로 인해 폭넓게 이용되지는 못하고 있다. 역삼투막(RO), 나노여과막(NF), 한외여과막(UF), 정밀여과막(MF)으로 분류되는 막을 비롯한 기존 필터들은 기공(pore)의 사이즈를 이용하여 물리적인 기작에 의거하여 물 중 오염물질을 제거하는 시스템이다.

[0004] 분리막의 오염물질제거에 대한 주된 메커니즘은 체분리(Sieve) 효과, 즉 입자크기에 의한 제거가 적용되어 물속에 부유하고 있는 박테리아, 바이러스, 유기 오염물 등을 제거하여 주는 것이다. 상기 입자크기에 의한 제거 외에도 분리막 표면 전하에 따른 정전기적 흡착에 의해서도 수중의 미생물 등을 걸러주며, 이 방법은 적은 운전압력 대비 높은 투수율 및 높은 입자제거 성능으로 각광 받으면서 연구되고 있다.

[0005] 종래의 수처리용으로 널리 사용되는 마이크로 섬유 필터는 여과 면적이 작고 정전기력이 없기 때문에 효율이 떨어진다는 단점이 있었으며, 멤브레인 필터는 여과 효율은 높으나 압력 손실이 크다는 단점이 있었다. 따라서, 마이크로 섬유 필터와 멤브레인 필터의 단점을 보완하기 위한 마이크로 사이즈의 기공을 가지는 섬유 필터에 정전기력을 부과함으로써 섬유 필터의 여과 효율을 증가시키고, 압력 손실을 감소시키는 연구가 진행되고 있다.

[0006] 예를 들어, 종래기술에는 항바이러스 여재 제조를 위해 유리섬유를 기본 여재로 두고, 유리섬유 제조시에 양전하를 띄는 무기화합물을 첨가하는 방식으로 제조하여 양전하 필터를 제조하고 이를 이용하여 바이러스를 흡착제거 하였다(대한민국 특허공개번호 10-2004-0301723, 미국 등록특허 7,601,262호 등). 그러나 이 기술은 유리섬유를 사용한다는 점에서 발암 등의 유해성 논란으로 수처리 공정의 적합성이 우려되는 문제점과 유리섬유를 사용하여 제조시 첨가되는 화합물에 의해 제품군에서 다양화가 되지 못한다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 마이크로사이즈 및 나노사이즈의 바이러스를 효과적으로 제거할 수 있는 친환경적인 항바이러스 여재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 항바이러스 여재는 부직포 및 상기 부직포의 내부 및 표면에 양전하 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0009] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 부직포는 폴리프로필렌 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유 및 셀룰로오스 섬유 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 부직포는 섬도가 0.5 ~ 10㎛ 및 공경 1 ~ 30㎛인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 부직포는 평균두께 0.1 ~ 2㎜ 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 양전하 코팅층은 가교제 및 다관능성 아민 화합물을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 가교제는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 F 에폭시 수지, 난연성 에폭시(brominated epoxy) 수지 및 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 다관능성 아민 화합물은 폴리에틸렌이민, 디에틸렌트리아민, 피페라진, 디메틸렌피페라진 및 디페닐아민 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재에 있어서, 상기 가교제 및 다관능성 아민 화합물를 1 : 0.5 ~ 10 당량비로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재는 표면전하가 10 ~ 50 mV 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재는 평균수투과량이 20 ~ 150 ㎖/cm^2·min·bar인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예로서, 본 발명의 항바이러스 여재는 바이러스 제거성능이 2 log 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 태양은 항바이러스 여재용 양전하 코팅제에 관한 것으로서, 용매; 가교제; 및 다관능성 아민 화합물;을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 상기 양전하 코팅제에 있어서, 상기 용매는 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 에탄올, 이소프로필알콜, 아세톤, 및 메탄올 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 상기 양전하 코팅제에 있어서, 상기 가교제는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 F 에폭시 수지, 난연성 에폭시(brominated epoxy) 수지 및 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 상기 양전하 코팅제에 있어서, 상기 다관능성 아민 화합물은 폴리에틸렌이민, 디에틸렌트리아민, 피페라진, 디메틸렌피페라진 및 디페닐아민 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 상기 양전하 코팅제에 있어서, 상기 가교제 및 상기 다관능성 아민 화합물을 1 : 0.5 ~ 10 당량비로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 태양은 항바이러스 여재를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 앞서 설명한 다양한 형태의 상기 양전하 코팅제에 부직포를 침전시켜서 부직포에 양전하 코팅제를 코팅시키는 단계; 및 양전하 코팅제가 코팅된 부직포를 열가교시켜서 양전하 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는 공정을 거쳐서 항바이러스 여재를 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 침전은 15℃ ~ 40℃에서 5초 ~ 15시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0026] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 열가교는 60℃ ~ 130℃ 하에서, 15초 ~ 8시간 동안 건조 및 가교를 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예로서, 본 발명의 제조방법에 있어서, 침전 전의 부직포는 코로나, 플라즈마, 하이드로차징(hydro-charging), 스퍼터, 프라이머, 화염처리 및 산처리 중에서 선택된 1종 이상의 방법으로 부직포의 내부 및 표면을 전처리한 후에 양전하 코팅제에 부직포를 침전시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 항바이러스 여재는 우수한 양전하 코팅제로 코팅시켜서 높은 표면전하를 갖는 바, 나노사이즈의 음이온을 갖는 바이러스에 대한 흡착 및 제거능이 우수할 뿐만 아니라, 기존의 항바이러스 여재는 발암 유발 물질인 유리섬유를 사용해 왔으나, 본 발명은 이를 사용하지 않는 바, 친환경적인 항바이러스 여재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 항바이러스 여재용 양전하 코팅제를 코팅시키기 전의 부직포 내부의 섬유에 대한 SEM 측정 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 항바이러스 여재의 부직포 내부의 섬유에 대한 SEM 측정 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0031] 상술한 바와 같이 종래에는 유리섬유를 사용한다는 점에서 발암 등의 유해성 논란이 있으며 수처리 공정에 사용에 적합성이 우려되는 문제점과 유리섬유를 사용하여 제조시 첨가되는 화합물에 의한 제품군이 다양화되지 못하는 문제점이 있었다.

[0032] 이에 본 발명은 유리섬유가 아닌 친환경적인 부직포를 이용한 항바이러스 여재를 연구한 결과, 부직포가 높은 표면전하를 갖으면서도 부직포에 대한 접합성 및 상용성 등이 우수한 양전하 코팅제를 아래와 같이 개발하였다.

[0033] 본 발명은 항바이러스 여재용 양전하 코팅제에 관한 것으로서, 본 발명의 양전하 코팅제는 용매, 가교제 및 다관능성 아민 화합물을 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 에탄올, 이소프로필알콜, 아세톤, 및 메탄올 중에서 선택된 1종 및 2종 이상을, 바람직하게는 디메틸아세트아마이드 및 메탄올 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함할 수 있다.

[0035] 그리고, 본 발명에 있어서, 상기 가교제는 다관능성 아민 화합물 간의 가교제 역할 및 바인더 역할을 할 뿐만 아니라, 부직포와 코팅성분 간에 접착성을 향상시키는 역할을 하는 것으로서, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 F 에폭시 수지, 난연성 에폭시(brominated epoxy) 수지 및 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종을 또는 2종 이상을 혼합사용할 수 있으며, 바람직하게는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 F 에폭시 수지 및 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을, 더욱 바람직하게는 비스페놀 A 에폭시 수지, 수소첨가된 비스페놀 A 에폭시 수지 및 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지 중에서 선택된 1종 또는 2종을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 가교제의 사용량은 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 가교제를 0.5 ~ 8 중량부로, 바람직하게는 0.8 ~ 7 중량부로, 더욱 바람직하게는 1 ~ 6 중량부를 사용할 수 있으며, 이때, 가교제의 사용량이 0.5 중량부 미만이면 다관능성 아민 화합물이 부직포로부터 쉽게 떨어져 나갈수 있고, 아민화합물의 수용량이 작아 바이러스 흡착이 원활하지 않은 문제가 있을 수 있고, 8 중량부를 초과하여 사용하면 양전하 코팅제의 점도가 너무 높아져서 부직포의 내부 즉, 부직포의 섬유를 충분하게 코팅시키지 못하여 여재 공경 크기 감소로 인한 투수량 감소의 문제가 있을 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 다관능성 아민 화합물은 부직포의 내부 및 외부에 양전하를 나타내는 정전기적 성질을 부여하는 역할을 하며, 폴리에틸렌이민, 디에틸렌트리아민, 피페라진, 디메틸렌피페라진 및 디페닐아민 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 디에틸렌트리아민 및 디페닐아민 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 다관능성 아민 화합물의

사용량은 상기 용매 100 중량부에 대하여, 0.3 ~ 15 중량부로, 바람직하게는 0.5 ~ 13 중량부로, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 10 중량부를 사용할 수 있으며, 이때, 다관능성 아민 화합물의 사용량은 0.3 중량부 미만이면 항바이러스 여재의 바이러스 제거능이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 15 중량부를 초과하여 사용하면 양전하 코팅제의 점도가 너무 높아져서 부직포의 내부 즉, 부직포의 섬유를 충분하게 코팅시키지 못하는 문제가 있을 수 있고, 미반응물이 용출되는 문제가 있을 수 있다.

[0037] 본 발명의 항바이러스 여재용 양전하 코팅제는 상기 가교제 및 상기 다관능성 아민 화합물을 1 : 0.5 ~ 10 당량비, 바람직하게는 1 : 0.8 ~ 9 당량비로, 더욱 바람직하게는 1 : 1 ~ 8 당량비로 사용하는 것이 좋은데, 이때, 다관능성 아민 화합물일 가교제 1 중량비에 대하여 0.5 당량비 미만이면 충분한 표면 전하를 여재에 제공할 수 없을 수 있으며, 10 당량비를 초과하여 사용하면 상대적으로 가교제의 사용량이 너무 적어서 미반응물 발생으로 코팅물이 용출되는 문제가 발생할 수 있다.

[0038] 앞서 설명한 본 발명의 상기 양전하 코팅제에 부직포를 코팅시켜서 본 발명의 항바이러스 여재를 제조할 수 있으며, 이를 좀 더 구체적으로 설명하면 아래와 같다.

[0039] 본 발명의 항바이러스 여재는 바이러스를 흡착하여 제거하는 역할을 하며, 바람직하게는 5 ~ 90nm 크기인 바이러스를 흡착 제거할 수 있으며, 휴믹산 등 유기오염원을 흡착 제어하여 바이오 파울링을 제거할 수 있다.

[0040] 앞서 설명한 다양한 형태의 양전하 코팅제에 부직포를 침전시켜서 부직포에 양전하 코팅제를 코팅시키는 단계; 및 양전하 코팅제가 코팅된 부직포를 열가교시켜서 양전하 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는 공정을 거쳐서 본 발명의 항바이러스 여재를 제조할 수 있으며, 이때, 상기 코팅시키는 단계의 침전 전의 부직포는 코로나, 플라즈마, 하이드로차징(hydro-charging), 스퍼터, 프라이머, 화염처리 및 산처리 중에서 선택된 1종 이상의 방법으로 부직포의 내부 및 표면을 전처리한 것일 수 있으며, 바람직하게는 코로나, 플라즈마, 하이드로차징 또는 산처리를 수행하여 전처리한 부직포를 사용함으로써, 양전하 코팅층와 부직포간의 접착력을 증대시킬 수도 있다.

[0041] 본 발명의 제조방법에서 사용하는 상기 양전하 코팅제의 종류, 특징, 성분 등은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0042] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 부직포는 통상적으로 사용하는 것이면 적용가능하며, 바람직하게는 케미컬본딩부직포(Chemical Bonding), 써멀본딩부직포(Thermal Bonding), 에어레이드(Air-laid) 부직포, 습식(Wet-laid) 부직포, 니들펀칭부직포(Needle Punching), 스펀레이스(Spunlace) 부직포, 스판본드(Spun Bond), 멜트블로운(Melt Blown) 및 스티치본드(Stitch Bond) 전기방사(electro spinning) 여재 중에서 선택되는 어느 하나의 형태일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 항바이러스 부직포를 구성하는 섬유는 폴리프로필렌 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유 및 셀룰로오스 섬유 중에서 선택된 1종 이상을, 바람직하게는 폴리프로필렌 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 및 폴리에스테르 섬유 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌 섬유 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함할 수 있다.

[0044] 그리고, 상기 부직포는 평균두께 0.1 ~ 2㎜ 인 것이, 바람직하게는 0.2 ~ 1㎜ 인 것이 좋으며, 이때, 만약 평균두께가 0.1㎜미만이면, 바이러스 흡착 경로가 짧아서 제거효율이 감소한 문제가 있으며, 2㎜를 초과하면, 여과시 차압발생으로 유량이 감소한 문제가 있을 수 있다.

[0045] 그리고, 상기 부직포를 구성하는 섬유의 섬도는 0.5 ~ 10㎛ 및 평균공경 1 ~ 30㎛일 수 있으며, 바람직하게는 섬도 0.5 ~ 8㎛ 및 평균공경 1 ~ 10㎛ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 섬도 0.5 ~ 5㎛ 및 평균공경 1 ~ 8㎛일 수 있다. 이때, 부직포를 구성하는 섬유의 섬도가 0.5㎛ 미만이면, 여과시 차압발생에 따른 유량 감소하는 문제가 있을 수 있고, 10㎛를 초과하면, 다공도가 떨어져 여과효율이 감소하는 문제가 있을 수 있다. 또한, 평균공경이 1㎛ 미만이면, 유량 감소한 문제가 있으며, 30㎛를 초과하면, 바이러스 제거성능이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0046] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 양전하 코팅제를 코팅시키는 단계의 침전은 15℃ ~ 40℃에서 수행하는

것이, 바람직하게는 20℃ ~ 30℃에서 수행하는 것이 좋으며, 이때, 15℃ 미만에서 수행시 에폭시 점착력이 감소되는 문제가 있을 수 있고, 40℃를 초과하는 온도에서 수행시 용매 증기 발생에 의한 유해환경 및 폭발의 문제가 있을 수 있으므로 상기 온도 범위에서 침전을 수행하는 것이 좋다. 그리고, 침전시간은 5초 ~ 15시간 동안, 바람직하게는 20초 ~ 13시간 정도 수행하는 것이 좋다.

[0047] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 열가교는 60℃ ~ 130℃ 하에서, 바람직하게는 70℃ ~ 110℃ 하에서, 더욱 바람직하게는 80℃ ~ 100℃에서 건조 및 가교를 수행하는 것이 좋은데, 이때, 열가교 온도가 60℃ 미만이면 가교제와 아민화합물의 가교반응이 충분히 이루어 지지 않아 물성 및 제조 공정의 효율이 감소되는 문제를 발생할 수 있으며, 130℃를 초과하면 부직포의 열변형을 가져와서 여재의 기공이 좁아져서 수투과량에 악영향을 줄 수 있으므로 상기 온도 범위 내에서 열가교를 수행하는 것이 좋다. 그리고, 열가교 시간은 열가교 온도에 따라 상대적으로 변하는 것으로서, 바람직하게는 15초 ~ 8시간 정도 수행하는 것이, 바람직하게는 30초 ~ 6시간 동안 수행하는 것이 좋다.

[0048] 본 발명의 항바이러스 여재는 부직포의 내부 및 표면에 양전하 코팅층이 코팅되어 있는데, 상기 양전하 코팅층은 평균두께 0.01 ~ 3㎛을 갖도록 형성시키는 것이, 바람직하게는 평균두께 0.05 ~ 1㎛을 갖도록 하는 것이 좋으며, 이때, 코팅층의 평균두께가 0.01㎛ 미만이면 코팅 균일도 감소로 인한 물성편차 문제가 있을 수 있고, 3㎛를 초과하면 코팅층 내구성 감소로 용출문제 가 있을 수 있다.

[0049] 양전하 코팅층을 형성된 본 발명 항바이러스 여재의 표면전하는 10 ~ 50 mV 일 수 있으며, 바람직하게는 15 ~ 50 mV일 수 있다. 이는 부직포의 표면전하가 양전하를 나타냄으로써, 음전하를 갖는 바이러스를 흡착하여 포집할 수 있게 되는데, 만약 부직포의 표면전하가 10mV 미만이면, 바이러스 흡착능이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 50mV를 초과하여도 바이러스 흡착능은 유사하나 공정시 높은 표면전하를 나타내기 위한 반응시간 및 농도 증가에 의한 생산비용 증가한 문제가 있을 수 있다.

[0050] 그리고, 상기 표면전하는 Anton Parr 사의 Surpass 모델을 사용하여 흐름전위를 측정하여 하기 수학식 1에 의해 계산된 방법에 의거하여 측정할 수 있는데, 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] [수학식 1]

[0052] $$\zeta = \frac{dU}{dp} X \frac{\eta}{\varepsilon X \varepsilon 0} XKb \quad \zeta = \frac{dU}{dp} X \frac{\eta}{\varepsilon X \varepsilon 0} XKb$$

[0053] 상기 수학식 1에서, ζ : 제타전위(mV), U : 흐름전위(streaming potential, p : 압력(pressure), η: 전해질 점도, ε : 전해질의 기본유전율, ε_0 : 전해질의 유전체상수, K_b:전해질의전기전도도

[0054] 또한, 본 발명의 항바이러스 여재는 평균수투과량이 20 ~ 150 ㎖/cm^2·min·bar일 수 있으며, 바람직하게는 25 ~ 100 ㎖/cm^2·min·bar 있다.

[0055] 이러한, 높은 표면전하 및 평균수투과량을 갖는 본 발명의 항바이러스 여재는 바이러스 제거성능이 2log 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2.5log 이상, 더욱 바람직하게는 3.5log 이상일 수 있다.

[0056] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0057] **[실시예]**

[0058] **실시예 1 : 항바이러스 여재의 제조**

[0059] 디메틸렌아세트아마이드 용매 100 중량부에 대하여, 노볼락형 에폭시 수지 4.5 중량부 및 폴리에틸렌이민 4.5 중량부를 혼합한 후, 25℃에서 30분간 교반하여 제조한 용액을 메탄올 용액에 20%로 희석하여 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 0.9 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조하였다.

[0060] 다음으로, 평균공경 6㎛, 섬도 3㎛ 및 평균두께 703㎛를 갖는 폴리프로필렌 부직포를 상기 양전하 코팅제에 25℃에서 12시간 침적시킨 후, 이를 꺼내서, 80℃에서 6시간 동안 열 가교를 실시하여 부직포의 내부 및 표면에 평균두께 1㎛의 양전하 코팅층을 형성시켰다.

[0061] 그리고, 양전하 코팅제로 침전, 열가교처리 전의 폴리프로필렌 부직포의 SEM 측정 사진을 도 1에 나타내었고, 열가교 처리 후의 폴리프로필렌 부직포의 SEM 측정 사진을 도 2에 나타내었다. 도 1과 도 2를 비교해보면, 폴리프로필렌 부직포의 내부 섬유에 양전하 코팅층이 잘 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0062] **실시예 2**

[0063] 침전 시간을 30초 동안만 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0064] **실시예 3**

[0065] 열가교 온도 및 시간을 100℃에서 5분간 열 가교를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0066] **실시예 4**

[0067] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 비스페놀 F형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 0.9 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조하였다.

[0068] **실시예 5**

[0069] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 1.8 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조한 후, 이를 이용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0070] **실시예 6**

[0071] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 3.5 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조한 후, 이를 이용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0072] **실시예 7**

[0073] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 0.5 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조한 후, 이를 이용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0074] **실시예 8**

[0075] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 디페닐아민 0.9 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조한 후, 이를 이용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0076] **실시예 9**

[0077] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 평균공경 15㎛, 섬도 7㎛ 및 평균두께 653㎛를 갖는 폴리프로필렌 부직포를 사용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0078] **실시예 10**

[0079] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 코팅 용액을 메탄올 용액에 희석하지 않고, 이를 이용한 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0080] **비교예 1**

[0081] 실시예 1과 동일하게 실시하여 항바이러스 여재를 제조하되, 폴리프로필렌 부직포로서, 평균공경 50㎛, 섬도 15㎛ 및 평균두께 996㎛를 갖는 폴리프로필렌 부직포를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0082] **비교예 2**

[0083] 열가교 온도 및 시간을 50℃에서 6 시간 동안 열가교를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0084] **비교예 3**

[0085] 열가교 온도 및 시간을 145℃에서 2 시간 동안 열가교를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0086] **비교예 4**

[0087] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 0.3 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조한 후, 이를 이용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0088] **비교예 5**

[0089] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전체 용매 100 중량부에 대하여 상기 노볼락형 에폭시 수지 0.9 중량부 및 상기 폴리에틸렌이민 10 중량부를 포함하는 양전하 코팅제를 제조한 후, 이를 이용하여 항바이러스 여재를 제조하였다.

[0090] **실험예 1**

[0091] 상기 실시예 1 ~ 10, 비교예 1 ~ 5에서 제조된 다공성 복합여재의 기본 물성을 파악하기 위해 분리막 기공 평가기(Maker:PMI, model: CFP-1200-AE) 기기를 사용하여 평균공경을 측정하였고, 평막 평가기((주)웅진케미칼 제작)를 이용하여 직경이 90mm인 샘플 홀더를 통해 일정한 압력(1bar)으로 단위면적 및 분당 유량을 측정하였다.

[0092] 또한, 평막 평가기((주)웅진케미칼 제작)-직경이 90mm인 샘플 홀더를 통해 1bar의 정압에서 PFU/㎖(PFU: plaque formingunits)단위로 8×10^{5}/㎖로 희석한 바이러스(MS2 phage) 용액을 투과시켜 미생물 제거성능을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0093]

구분	당량비 (에폭시 : PEI)	부직포 평균 두께(㎛)	여재 평균공경 (㎛)	침전 온도 (℃)	침전 시간	열가교 온도 (℃)	열가교 시간	평균수투과량 ($ml/cm^2 \cdot min \cdot bar$)	표면전하 (mV)	바이러스 제거성능 (log)
실시예 1	1:2	703	6	25	12시간	80	6시간	73	35	4.7
실시예 2	1:2	701	6	25	30초	80	6시간	70	30	3.5
실시예 3	1:2	704	6	25	12시간	100	5 분	68	30	2.6
실시예 4	1:2	702	6	25	12시간	80	6시간	62	28	3.8
실시예 5	1:4	702	6	25	12시간	80	6시간	75	36	4.9
실시예 6	1:8	702	6	25	12시간	80	6시간	74	42	5.1
실시예 7	1:1	699	6	25	12시간	80	6시간	79	23	3.0
실시예 8	1:1	708	6	25	12시간	80	6시간	58	26	3.4
실시예 9	1:2	653	15	25	12시간	100	5 분	69	35	4.4
실시예 10	1:2	695	6	25	12시간	80	6시간	65	33	4.5
비교예 1	1:2	996	50	25	12시간	80	6시간	92	25	1.0
비교예 2	1:2	702	6	25	12시간	50	6시간	53	5	0.6
비교예 3	1:2	730	6	25	12시간	145	2시간	19	37	4.9
비교예 4	1:0.3	704	6	25	12시간	50	6시간	33	7	1.4
비교예 5	1:11	703	6	25	12시간	50	6시간	38	27	1.6

[0094] 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 1 ~ 실시예 10의 항바이러스 여재의 바이러스 제거 성능은 항바이러스 부직포 제조조건에 따라 2.0log 이상, 바람직하게는 2.6 ~ 4.7log로 매우 우수한 것을 확인할 수 있으며, 평균수투과량 또한 우수한 것을 확인할 수 있다.

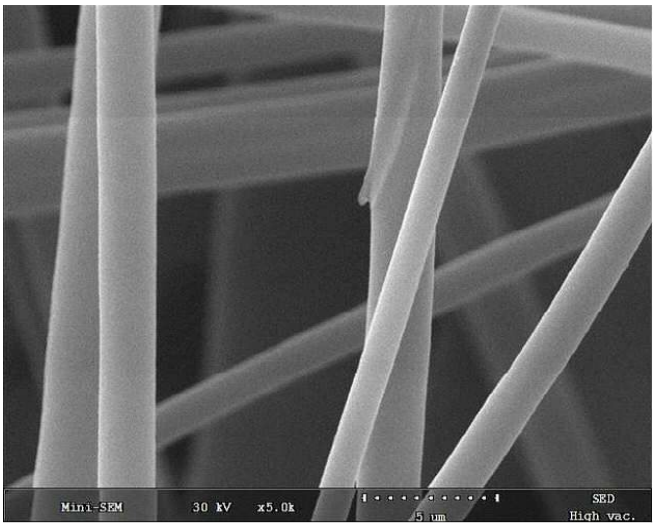
[0095] 그러나, 평균공경이 30㎛ 초과한 부직포를 사용한 비교예 1의 경우, 평균수투과량은 우수하나, 바이러스 제거성능이 미흡한 문제가 있었다. 그리고, 열가교 온도가 60℃ 미만이었던 비교예 2의 경우, 항바이러스 성능이 저조했는데, 이는 양전하 코팅제 성분이 부직포에 잘 가교되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 그리고, 열가교 온도가 130℃를 초과한 비교예 3의 경우, 바이러스 제거성능이 매우 우수했으나, 평균수투과량이 크게 떨어졌는데, 이는 부직포의 공경이 열변형이 일어나서 공경이 작아졌기 때문인 것으로 판단된다.

[0096] 또한, 다관능성 아민 화합물을 가교제 1 당량비에 대하여 0.5 당량비 미만으로 사용한 비교예 4의 경우, 바이러스 제거성능은 크게 감소하여 그 기능을 잃은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 다관능성 아민 화합물을 가교제 1 당량비에 대하여 10 당량비를 초과하여 사용한 비교예 5의 경우, 실시예 6과 비교할 때 더 이상의 바이러스 제거성능 향상이 없었으며, 오히려 평균수투과량이 감소하는 문제를 보였으며, 바이러스 제거성능도 감소했는데, 이는 미반응물이 용출되어 발생한 것으로 판단된다.

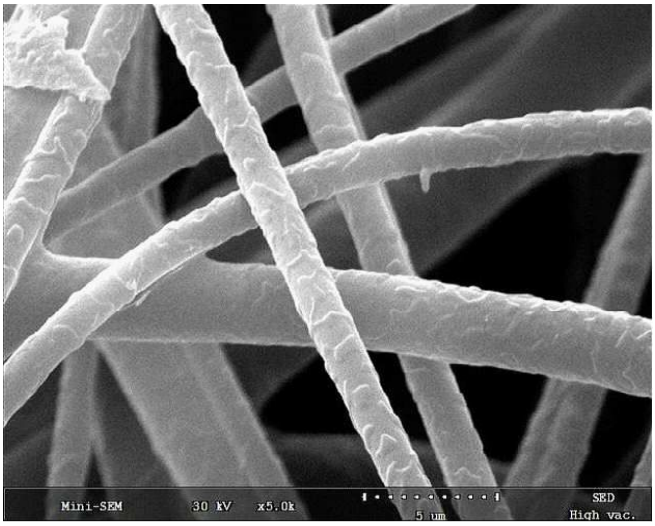
[0097] 상기 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 항바이러스 여재가 우수한 수투과량 및 바이러스 제거성능을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 본 발명의 항바이러스 여재가 기존의 유기섬유 기반의 항바이러스 여재를 대체할 수 있는 친환경적인 항바이러스 여재임을 확인할 수 있었다.

도면

도면1


Mini-SEM
30 kV
x5.0k
5 um
SED
High vac.

도면2


Mini-SEM
30 kV
x5.0k
5 um
SED
High vac.