

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 8월 2일 (02.08.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/139899 A1

(51) 국제특허분류:

G01N 21/78 (2006.01) D04H 13/00 (2006.01)
D04H 1/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001187

(22) 국제출원일: 2018년 1월 26일 (26.01.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0012667 2017년 1월 26일 (26.01.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 10014 경기도 김포시 통진읍 김포대로1950번길 91, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 윤영우 (YOON, Young Woo); 28657 충청북도 청주시 서원구 모충로121번길 37 (모충동), Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이룸리온 (ERUUM & LEEON INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06575 서울시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

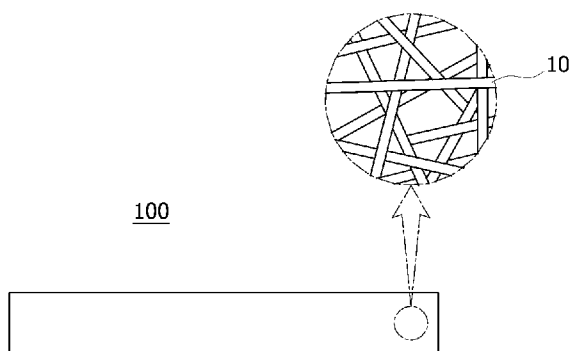
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: FIBER WEB FOR GAS SENSOR, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND GAS SENSOR COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 가스센서용 섬유웹, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가스센서



(57) Abstract: A fiber web for a gas sensor is provided. A fiber web for a gas sensor according to an embodiment of the present invention consists of nanofibers including a fiber forming component and a sensing component that reacts with a target substance in a gas to be detected. The fiber web for a gas sensor, according to the present invention, can identify the presence or absence of a target substance contained in a gas to be detected, quantitatively detect the concentration of the target substance, and increase contact and reaction areas for the target substance contained in the gas to be detected, thereby exhibiting improved sensitivity. Further, since the fiber web for a gas sensor easily detects a target substance in a gas to be detected at low cost, the fiber web for a gas sensor can be widely applied to detection of various VOC substances at home, diagnosis and identification of asthma and esophagitis patients, and detection of harmful substances in other industrial safety fields.

(57) 요약서: 가스센서용 섬유웹이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 가스센서용 섬유웹은 섬유형성성분과 피검가스 내 타겟물질과 반응하는 감지성분을 포함하는 나노섬유를 구비하여 구현된다. 이에 의하면, 가스센서용 섬유웹은 피검가스 내 포함된 타겟물질의 유무를 식별하고, 타겟물질의 농도를 정량적으로 검출할 수 있으며, 피검가스 내 포함된 타겟물질에 대한 접촉 및 반응면적을 높여 향상된 감도를 발현한다. 또한, 낮은 비용으로 피검가스 내 타겟물질의 검출을 간편하게 함으로써, 가정에서의 각종 VOC 물질 검출, 천식, 식도염 환자 등의 진단, 식별이나 기타 산업안전 분야에서 유해물질 검출에 널리 응용될 수 있다.



WO 2018/139899 A1

명세서

발명의 명칭: 가스센서용 섬유웹, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가스센서

기술분야

- [1] 본 발명은 섬유웹에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 피검가스 내 포함된 타겟물질의 유무를 식별하고, 타겟물질의 농도를 정량적으로 검출할 수 있는 동시에 방사성 및 기계적 강도가 우수한 가스센서용 섬유웹, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가스센서에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 피검가스 내 포함된 타겟물질을 감지할 수 있는 물질을 구비한 통상의 가스센서의 경우 상기 감지물질을 파우더 형태로 코팅하거나 박막 또는 후막으로 형성시켜 감지층을 형성시킨다. 감지물질을 파우더 형태나 박막/후막의 형태로 형성시킬 경우 피검가스내 포함된 1ppm 이하 저농도의 타겟물질에 대한 반응성이 낮아서 고감도의 감지성능을 요구하는 산업분야에 사용이 제한적이고, 이로 인하여 고농도의 타겟물질이 포함된 피검가스나 비교적 낮은 수준의 타겟물질에 대한 감도를 요구하는 용도에 사용되는 것이 일반적이다.
- [3] 한편, 저농도의 타겟물질을 감지하기 위해서는 반도체 산화물 센서, 전기화학식 센서를 사용해야 하나 이는 센서의 수명 및 가격적인 측면에 있어 산업 전반적인 분야에 적용하기에 어려움이 따른다.
- [4] 이에 따라서 종래의 고감도 가스센서들에 비해 피검가스 내 타겟물질의 측정이 간편하고, 상대적으로 저렴한 비용으로 피검가스내 포함된 저농도의 타겟물질을 고감도로 감지할 수 있는 가스센서에 대한 개발이 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 본 발명은 피검가스 내 포함된 타겟물질의 유무를 식별하고, 타겟물질의 농도를 정량적으로 검출할 수 있는 가스센서용 섬유웹의 제조방법과 이로 구현된 가스센서용 섬유웹을 제공하는데 목적이 있다.
- [6] 또한, 본 발명은 피검가스 내 포함된 타겟물질에 대한 접촉 및 반응면적을 높여 감도를 향상시킨 가스센서용 섬유웹의 제조방법과 이로 구현된 가스센서용 섬유웹을 제공하는데 다른 목적이 있다.
- [7] 나아가, 본 발명은 타겟물질을 검출하기 위한 성분을 구비함에도 우수한 방사성을 가져서 구현된 섬유웹 내 나노섬유의 직경이 균일하고, 뭉쳐짐이 발생하지 않거나 최소화되며, 캘린더링 공정 없이도 취급성이 용이하고, 기계적 강도가 우수하고, 가해지는 외력에 따른 타겟물질의 검출성능의 변화가 최소화

또는 방지될 수 있는 가스센서용 섬유웹의 제조방법과 이로 구현된 가스센서용 섬유웹을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

- [8] 더불어, 본 발명은 위와 같은 본 발명에 따른 가스센서용 섬유웹을 통하여 낮은 비용으로 피검가스 내 타겟물질의 검출을 간편하게 함으로써, 가정에서의 각종 VOC 물질 검출, 천식환자 등의 진단이나 기타 산업안전 분야에서 유해가스 검출 등에 응용될 수 있는 가스센서를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [9] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 (1) 섬유형성성분 및 분산된 감지성분을 포함하는 방사용액을 제조하는 단계, 및 (2) 상기 방사용액을 방사하여 형성된 나노섬유를 포함하는 섬유웹을 제조하는 단계를 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법을 제공한다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 방사용액은 감지성분을 포함하는 분산액과, 섬유형성성분 또는 섬유형성성분을 포함하는 용액을 혼합하여 제조될 수 있다.
- [11] 또한, 상기 분산액은 분산매에 감지성분을 혼합 후 열을 가해 용융된 감지성분이 분산매에 분산된 것일 수 있다.
- [12] 또한, 상기 방사용액은 분산매에 감지성분을 혼합 후 열을 가해 용융된 감지성분이 분산매에 분산된 형태의 분산액에 섬유형성성분 또는 섬유형성성분을 포함하는 용액을 혼합한 뒤, 원심분리를 통해 수득된 상등액일 수 있다.
- [13] 또한, 상기 감지성분은 아세트산납, 로다민(Rhodamine), 브로모크레졸 그린(bromocresol green), 메틸옐로우(methyl yellow), 퍼팔드(purpald), 테트라메틸벤지딘(tetramethylbenzidine), 하이드록실아민 설페이트(hydroxylamine sulfate) 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [14] 또한, 상기 섬유형성성분은 폴리우레탄(polyurethane), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리락트산(polylactic acid), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리염화비닐(polyvinylchloride), 폴리카보네이트, 폴리이더이미드(polyetherimide), 폴리이더술폰(polyestersulphone), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazol), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 불소계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [15] 또한, 상기 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 감지성분을 10 ~ 20 중량부로

포함할 수 있다.

[16] 또한, 상기 방사용액은 이온성 액체를 포함할 수 있다.

[17] 또한, 상기 이온성 액체는 섬유행성성분 100 중량부에 대하여 1 ~ 4 중량부로 포함될 수 있다.

[18] 또한, 섬유행성성분은 불소계 화합물 및 폴리비닐피롤리돈을 포함할 수 있다.

[19] 또한, 상기 폴리비닐피롤리돈은 불소계 화합물 100 중량부에 대하여 10 ~ 30 중량부로 포함될 수 있다.

[20]

[21] 또한, 본 발명은 섬유부와, 피검가스 내 타겟물질과 반응하도록 상기 섬유부의 내부를 포함하여 표면에 노출되도록 구비된 감지성분을 포함하는 나노섬유;를 포함하는 가스센서용 섬유웹을 제공한다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노섬유 표면은 섬유부 100 중량부에 대해 감지성분이 5 ~ 20 중량부로 노출될 수 있다.

[23] 또한, 상기 나노섬유의 직경은 150nm ~ 1 μ m이며, 상기 섬유웹의 두께는 1 ~ 20 μ m이고, 상기 섬유웹의 평량은 3 ~ 30g/cm²일 수 있다.

[24] 또한, 상기 타겟물질이 황화수소이며, 상기 감지성분은 아세트산납 및 이의 수화물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[25] 또한, 상기 나노섬유는 이온성 액체 포함할 수 있다.

[26] 또한, 상기 나노섬유는 나노섬유 평균직경에 대해 1.5배 이상의 직경을 갖는 부분을 포함하지 않을 수 있다.

[27] 또한, 상기 나노섬유는 외부로 노출된 섬유부 부분을 포함할 수 있다.

[28]

[29] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 가스센서용 섬유웹;을 포함하는 가스센서를 제공한다.

발명의 효과

[30] 본 발명에 의한 가스센서용 섬유웹은 피검가스 내 포함된 타겟물질의 유무를 식별하고, 타겟물질의 농도를 정량적으로 검출할 수 있으며, 피검가스 내 포함된 타겟물질에 대한 접촉 및 반응면적을 높여 향상된 감도를 발현한다. 또한, 제조방법 상 대규모 전기방사장치를 통해 대량으로 방사되어도 우수한 방사성을 가져서 구현된 섬유웹 내 나노섬유의 직경이 균일하고, 뭉쳐짐이 발생하지 않거나 최소화되며, 구현된 섬유 자체의 기계적 강도가 뛰어나므로 따라서 섬유웹의 기계적 강도 역시 우수하고, 가해지는 외력에 따른 타겟물질의 검출성능의 변화가 최소화 또는 방지될 수 있다. 나아가, 낮은 비용으로 피검가스 내 타겟물질의 검출을 간편하게 함으로써, 가정에서의 각종 VOC 물질 검출, 천식환자 등의 진단이나 기타 산업안전 분야에서 유해가스 검출 등에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 가스센서용 섬유웹의 단면도,
 [32] 도 2는 도 1의 섬유웹을 형성하는 감지성분을 포함하는 나노섬유의 모식도,
 [33] 도 3a 및 도 3는 본 발명의 일 실시예에 의해 구현된 가스센서용 섬유웹의 SEM 사진으로서, 도 3a는 감지성분으로 불밀링된 아세트산납을 포함하고, 섬유형성성분으로 PVDF와 PAN을 2.3:1로 포함하는 섬유웹에 대한 x300배율의 사진이고, 도 3b는 감지성분으로 불밀링된 아세트산납을 포함하고, 섬유형성성분으로 PMMA만 포함하는 섬유웹에 대한 x5k 배율의 사진,
 [34] 도 4a 및 도 4b는 실시예 1의 섬유웹에 대해 피검가스의 상대습도만 달리하여 25°C에서 처리했을 때 황화수소 검출사진이며, 도 4a는 피검가스의 상대습도가 약 23%인 경우, 도 4b는 피검가스의 상대습도가 약 66%인 경우에서의 사진,
 [35] 도 5a 및 도 5b는 실시예 4의 섬유웹에 대해 피검가스의 상대습도만 달리하여 25°C에서 처리했을 때 황화수소 검출사진이며, 도 5a는 피검가스의 상대습도가 약 8.5%인 경우, 도 5b는 피검가스의 상대습도가 약 66%인 경우에서의 사진,
 [36] 도 6a 및 도 6b는 실시예 10의 섬유웹에 대해 피검가스의 상대습도만 달리하여 25°C에서 처리했을 때 황화수소 검출사진이며, 도 6a는 피검가스의 상대습도가 약 66%인 경우, 도 6b는 피검가스의 상대습도가 약 83%인 경우에서의 사진,
 [37] 도 7a 및 도 7b는 실시예 1의 섬유웹에 대한 물성평가 결과이며, 도 7a는 x20k배율의 SEM 사진을 나타내고, 도 7b는 SEM 사진 상 네모 박스 내에 있는 나노섬유에 대한 EDS 측정 결과,
 [38] 도 8는 실시예 2에 따른 섬유웹의 SEM 사진,
 [39] 도 9a 및 도 9b는 실시예 3에 따른 섬유웹의 배율을 각각 x300, x3k로 달리한 SEM 사진,
 [40] 도 10은 피검가스에 대한 검출능력을 평가하기 위한 제작 지그의 사진, 그리고
 [41] 도 11a 및 도 11b는 실시예 10에 따른 섬유웹의 배율을 각각 x20k, x100k로 달리한 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 부가한다.
- [43]
- [44] 도 1에 도시된 본 발명에 따른 가스센서용 섬유웹(100)에 대해 구체적으로 설명하기에 앞서서, 이의 제조방법에 대해 먼저 설명하며, 후술하는 제조방법을 통해 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [45] 본 발명에 따른 가스센서용 섬유웹(100)은 (1) 섬유형성성분 및 분산된

감지성분을 포함하는 방사용액을 제조하는 단계 및 (2) 상기 방사용액을 방사하여 형성된 나노섬유를 포함하는 섬유웹을 제조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

- [46] 상기 (1) 단계는 방사용액을 제조하는 단계로써, 감지성분 및 섬유형성성분을 포함하되, 구비되는 섬유형성성분의 종류, 감지성분의 종류를 고려하여 적절히 선택된 용매를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 감지성분은 방사용액에 분산된 상태로 준비되는데, 이를 통해 최종 구현된 나노섬유의 섬유부 외부면에 노출된 감지성분의 함량을 현저히 증가시킬 수 있는 이점이 있다. 만일 감지성분이 용해된 상태로 구비될 경우 나노섬유의 외부표면에 노출되는 감지성분의 함량이 감소하고, 반대로 섬유부의 내부에 배치되는 감지성분의 함량은 증가하여 피검가스 내 타겟물질에 대한 민감도의 현저한 저하, 검출시간의 연장될 수 있다.
- [47] 한편, 방사용액에 분산된 감지성분은 분말형태인 감지성분을 용매, 섬유형성성과 혼합, 교반하여 방사용액 내 분산된 상태를 구현하거나, 분말형태인 감지성분을 분산매에 혼합한 분산액을 섬유형성성분, 추가적인 용매를 더해 교반하여 방사용액 내 분산된 상태를 구현할 수 있다. 이 경우 바람직하게는 분산성을 향상시키며, 섬유부 외부면의 소정의 면적당 노출되는 감지성분의 양을 증가시키기 위해 볼밀링 등을 통해 감지성분의 입자크기를 더욱 감소시켜 방사용액에 투입시킬 수 있다. 그러나 이와 같은 방법으로도 방사용액 내에서 감지성분 간의 응집이 쉽고, 이들의 침강으로 인해 구현된 나노섬유에 나노섬유 직경보다 현저히 큰, 감지성분이 응집되어 형성된 비드(도 3a 참조)가 포함될 수 있어서 나노섬유의 기계적 강도 저하, 피검가스 내 타겟물질에 대한 빠른 응답특성, 민감도를 달성하지 못할 수 있다. 또는 섬유부의 외부면에 과도하게 감지성분이 피복(도 3b 참조)될 수 있어서 섬유웹을 형성하기 용이하지 않고, 취급성이 저하될 우려가 있다.
- [48] 이에 보다 바람직하게는 상기 감지성분은 분산매에 감지성분을 혼합 후 열을 가해 감지성분을 용융시킨 상태의 분산액을 제조하고, 이를 섬유형성성분(또는 섬유형성성분 용액)과 혼합, 교반을 통해 방사용액 상에서 감지성분이 분산된 상태로 존재할 수 있도록 구현될 수 있다. 이때, 가해지는 열은 감지성분의 용점보다는 높게 가해지되, 방사용액의 점도를 고려하여 용매의 끓는점보다 낮게 가해지는 것이 바람직하다.
- [49] 다만, 감지성분을 용융시켜 분산된 상태로 방사용액을 제조한 경우에도 감지성분의 용융온도를 계속 유지시키지 않는 이상 감지성분의 고상화된 입상으로의 정상변화를 피하기 어려울 수 있고, 이 경우 고상인 입상 간의 응집으로 더 큰 입상이 생성될 우려가 있어서 입상의 감지성분을 방사용액 내 분산시켜 방사할 때 발생하는 상술한 문제점이 동일하게 발생할 우려가 있다. 또한, 분산액과, 섬유형성성분 또는 섬유형성성분의 용액이 혼합될 때 혼합용액의 급격한 점도상승이 유발될 수 있는데, 상기 점도상승은 방사를 진행

시 방사 노즐의 고화를 일으켜 제조된 나노섬유가 비드 상을 포함하거나 및 방사시 섬유상이 아닌, 액적으로 토출될 수 있다. 즉, 비드 상을 포함하게 되는 경우 기계적 강도의 저하를 초래할 수 있고, 액적으로 토출된 경우 상기 액적이 이미 토출된 다른 섬유와 접하게 되었을 때, 그 부분을 녹임에 따라서 구현된 부분이 기공이 없는 막과 같은 형태를 띠게 되고, 이로 인해 피검가스의 유입을 막을 수 있는 우려가 있다. 결국, 방사성 저하로 인해 구현된 섬유웹 대한 섬유직경의 불균일, 섬유 녹음현상 등의 품질 및 생산성 저하의 우려가 있다.

- [50] 이에 보다 더 바람직하게는 상기 방사용액은, 분산매에 감지성분을 혼합 후 열을 가해 용융된 감지성분이 분산매에 분산된 형태의 분산액에 섬유형성성분 또는 섬유형성성분을 포함하는 용액을 혼합한 뒤, 원심분리를 통해 수득된 상등액일 수 있다. 이때, 침전물은 침강된 감지성분, 섬유형성성분의 슬러리일 수 있는데, 이와 같은 침전물을 방사용액으로 사용하지 않음에 따라서 적정 점도를 유지할 수 있고, 방사용액의 온도가 감지성분의 용융점 보다 낮아져 감지성분의 결정화가 발생하는 경우에도 생성된 입상의 입경이 원심분리를 수행하지 않은 경우에 대비하여 극미한 수준임에 따라서 입상의 감지성분을 방사용액 내 분산시켜 방사할 때 발생하는 상술한 문제점이 발생하지 않거나 최소화될 수 있다. 또한, 이를 통해 감지성분이 단순히 입상으로 구현된 섬유부의 표면에 날개로 박혀있거나 또는 덩어리져 비드 형태로 포함되는 것이 아니라 도 2와 같이 소정의 면적을 형성하여 노출될 수 있어서 보다 고감도의 가스센서를 구현할 수 있는 이점이 있다. 또한, 감지성분이 나노섬유 외부면에만 코팅되어 피복되거나 입상으로 박혀 있는 형태가 아님에 따라서 내구성에 있어서 보다 유리할 수 있다.

- [51] 한편, 도 2에서는 감지성분(12)과 섬유부(11)의 단차가 없는 것으로 도시되었으나, 감지성분(12)이 섬유부(11)와 단차가 형성되도록 형성될 수 있음을 밝혀둔다.

[52]

- [53] 구체적으로 방사용액의 점도 조절의 용이성 향상을 위하여 방사용액은 섬유형성성분과 용매가 혼합된 섬유형성성분 용액과, 감지성분과 분산매가 혼합된 분산액을 각각 제조한 후 혼합되는 방식으로 제조될 수 있다. 이때, 상기 용액과 분산액을 혼합한 뒤 일예로 50 ~ 80°C의 온도로 1 ~ 4시간 교반시킬 수 있다. 이후 교반된 혼합액을 통상의 원심분리기를 이용하여 회전속도 1000 ~ 4000rpm으로 1 ~ 5 분 동안 원심분리시켜 수득된 상등액을 침전물로부터 분리하여 방사용액으로 사용할 수 있다. 이때, 상기 원심분리의 속도와 시간에 따라서 방사용액에 포함된 감지성분의 함량, 감지성분의 입경제어가 가능하며, 목적에 따라 적절히 변경될 수 있다.

- [54] 한편, 상기 방사용액은 점도가 25°C에서 60 ~ 200cps인 것이 바람직하며, 이를 통해 우수한 방사성, 대량생산을 용이하게 하고, 구현된 제품의 품질을 담보하기에 유리할 수 있다. 만일 점도가 60 ~ 200cps를 초과할 경우 방사성의

현저한 저하를 초래하며, 이에 따라 제조된 섬유웹의 생산성, 품질의 저하를 초래할 우려가 있고, 60cps 미만일 경우 역시 방사성 저하, 섬유상의 감지물질 함유량의 저하에 의한 감도저하 우려가 우려가 있다.

- [55] 또한, 상기 감지성분은 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 10 ~ 20 중량부로 방사용액에 구비될 수 있다. 만일 섬유형성성분에 대비해서 감지성분이 10 중량부 미만으로 구비되는 경우 방사된 나노섬유 외부면에 노출된 감지성분의 양이 적고, 감지성분이 소정의 면을 형성하여 나노섬유 외부면에 노출되기 어려워짐에 따라서 고감도의 가스센서 구현이 어려울 수 있다. 또한, 만일 감지성분이 20 중량부 초과하여 구비되는 경우 방사성 저하, 방사된 나노섬유의 기계적 강도가 저하될 수 있다.

[56]

- [57] 이하, 방사용액에 포함될 수 있는 각 성분에 대해 설명한다.

- [58] 상기 섬유형성성분은 후술하는 섬유부(11)를 구현하며, 나노섬유(10)를 형성하는 주제이다. 통상적으로 섬유상으로 형성될 수 있는 공지된 고분자화합물의 경우 제한 없이 사용될 수 있다. 일례로, 상기 섬유형성성분은 폴리우레탄(polyurethane), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리락트산(polylactic acid), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리염화비닐(polyvinylchloride), 폴리카보네이트, PC(polycarbonate), 폴리이더이미드(polyetherimide), 폴리이더술포(polyestersulphone), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazol), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 불소계화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 불소계화합물은 폴리에테트라플루오로에틸렌(PTFE)계, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체(PFA)계, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP)계, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체(EPE)계, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE)계, 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE)계, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ECTFE)계 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)계로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 섬유형성성분은 가스센서용 섬유웹(100)이 보다 향상된 내열성, 내화학적 및 기계적 강도의 발현하고, 취급성이 용이하여 추가적인 캘린더링 공정의 회피를 위하여 불소계 화합물일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 PVDF일 수 있다. 취급성 측면에 대해 구체적으로 설명하면, 나노섬유의 섬유형성성분으로 많이

사용하는 PMMA, PAN 등과 같은 성분들은 방사 후 취급성이 용이하지 않아서 캘린더링 공정을 수행하는 것이 보통이며, 상기 캘린더링 공정은 70°C 이상의 온도에서 수행되는 것이 일반적이다. 그러나 만일 상기 감지성분의 용점이 캘린더링 공정의 수행온도와 유사할 경우 캘린더링 공정에 가해지는 열은 상기 감지성분의 변형을 유발, 타겟물질의 민감도를 현저히 감소시킬 수 있다. 반대로 이를 방지하고자 캘린더링 온도를 낮출 경우 캘린더링 효과가 거의 발생하지 않아서 취급성의 향상을 기대하기 어려운 문제가 있다. 이에 섬유형성성분을 불소계 화합물, 보다 바람직하게는 PVDF를 사용할 경우 별도의 캘린더링 공정 없이도 취급성이 매우 우수하고, 캘린더링 공정을 통한 감지성분의 변형을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[59] 다만, 섬유형성성분이 불소계 화합물인 경우 소수성의 특성이 강해 피검가스 내 습도가 높은 경우 피검가스 내 타겟물질과 감지성분 간의 반응을 저해하여 타겟 물질에 대한 민감도가 현저히 감소 및/또는 반응시간이 현저히 연장될 우려가 있다. 구체적으로 도 4a와 도 4b에서 확인할 수 있듯이, 타겟물질로 3ppm의 황화수소 가스가 포함되되 상대습도만 달리한 피검가스를 500sccm으로 PVDF로 구현된 가스센서용 시편에 1분간 가했을 때, 상대습도가 약 23%인 피검가스에 대해서는 시편에 황화수소 물질에 대한 반응이 일어났음을 육안상 확인할 수 있으나(도 4a 참조), 상대습도가 약 66%인 피검가스의 경우 시편에 반응이 거의 일어나지 않음을 확인할 수 있다(도 4b 참조).

[60] 따라서, 가스센서용 섬유웹이 사용되는 환경이 다습할 경우 불소계 화합물만으로 섬유형성성분이 이루어진 섬유웹은 타겟물질에 대한 민감도가 저하될 우려가 있다. 이에 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 섬유형성성분은 불소계화합물 이외에 친수성의 섬유형성성분을 더 포함할 수 있다. 다만, 이 경우에도 섬유부의 외부면에 친수성의 섬유형성성분이 노출되도록 구현되어야 다습한 환경에서의 타겟물질에 대한 민감도를 저하시키지 않을 수 있는데 이러한 점을 고려했을 때 상기 친수성의 섬유형성성분은 폴리비닐피롤리돈(PVP)일 수 있다. 불소계 화합물, 구체적으로 PVDF와 친수성 섬유형성성분 중에서도 PVP가 블렌딩된 후 구현된 나노섬유는 표면쪽으로 PVP의 함량분포가 높고, 내부쪽으로 PVDF 함량분포가 높은, PVDF 코어와 PVP 쉘 구조의 코어셸 타입의 섬유부가 구현되기 용이하여 다습한 환경에서의 민감도 저하를 방지하거나 최소화하기에 유리하다. 또한, 방사성에 있어서도 더 유리하다. 구체적으로 도 5a(피검가스 상대습도 약 8.5%), 도 5b(피검가스 상대습도 약 66%)에서 확인할 수 있듯이, PVDF와 PVP를 섬유형성성분으로 구현된 가스센서용 섬유웹의 경우 피검가스의 습도에 관계 없이 모두 타겟물질을 검출한 것을 확인할 수 있다. 보다 더 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈이 상기 불소계 화합물 100 중량부에 대하여 10 ~ 20 중량부로 포함될 수 있고, 이를 통해 폴리비닐피롤리돈이 섬유부 외표면에 노출됨에 따라서 발생할 수 있는 수분 노출 시 섬유부 수축, 표면용해 현상을 방지할 수

있다. 만일 폴리비닐피롤리돈이 불소계 화합물에 대비하여 10 중량부 미만으로 포함되는 경우 다습한 환경에서의 민감도 저하 방지 효과가 미미할 수 있고, 20 중량부를 초과하여 포함될 경우 구현된 섬유웹이 다습한 환경에 노출될 때 수축되어 형상의 변형을 초래할 수 있고, 섬유부 표면 용해현상으로 감지성분의 탈리, 끈적끈적한 터치감 발현 등의 우려가 있다. 보다 더욱 바람직하게는 상기 폴리비닐피롤리돈과 혼합되는 상기 불소계 화합물은 폴리비닐리덴플로오라이드일 수 있고, 이를 통해 본 발명의 목적을 달성하는데 있어서 더욱 상승된 효과를 발현할 수 있다.

- [61] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 다습한 환경에서의 타겟물질에 대한 민감도 저하를 방지하기 위하여 불소계 화합물 이외에 이온성 액체를 방사용액에 더 구비시켜 다습한 환경에서의 민감도 저하를 방지할 수 있다. 구체적으로 도 5a, 및 도 5b에서 확인할 수 있듯이, 불소계 화합물인 PVDF를 섬유형성성분으로 사용했음에도 불구하고 이온성 액체를 구비함에 따라서 상대습도가 약 66%(도 6a), 약 83%(도 6b)인 피검가스에 대해서도 타겟물질이 감지되었고, 이온성 액체를 구비하지 않은 PVDF 재질의 섬유웹에 대한 상대습도 약 66%에서의 실험결과인 도 4b와 대비했을 때 이온성 액체의 구비로 감지성능의 저하가 없음을 확인할 수 있다. 상기 이온성 액체는 공지된 이온성 액체의 경우 제한 없이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 염화트리헥실테트라데실포스포늄(Trihexyltetradecylphosphonium chloride)일 수 있다. 또한, 바람직하게는 상기 이온성 액체는 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 1 ~ 4 중량부로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 중량부로 포함될 수 있는데, 만일 1 중량부 미만으로 구비될 경우 다습한 환경에서의 민감도 저하 방지 효과가 미미할 수 있고, 4 중량부를 초과하여 구비될 경우 이온성 액체를 통한 효과의 향상이 미미하고, 방사성 저하, 구현된 제품의 품질저하 우려가 있을 수 있다.

[62]

- [63] 다음으로, 감지성분은 피검가스 내 타겟물질과 반응하여 타겟물질의 유무를 식별할 수 있도록 하는 물질로써, 이와 같은 기능을 수행할 수 있는 공지된 물질의 경우 제한 없이 사용될 수 있다. 일례로써, 상기 감지성분은 아세트산납, 로다민(Rhodamine), 브로모크레졸 그린(bromocresol green), 메틸옐로우(methyl yellow), 퍼팔드(purpald), 테트라메틸벤지딘(tetramethylbenzidine), 하이드록실아민 설페이트(hydroxylamine sulfate) 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

- [64] 타겟물질의 종류와 이를 검출할 수 있는 감지성분의 종류에 따라서 타겟물질을 식별할 수 있는 방법은 달라질 수 있다. 일례로, 타겟물질의 식별은 타겟물질과 감지성분의 반응에 따른 감지물질의 색변환 방법일 수 있으며, 타겟물질의 양에 따라서 변환되는 색의 명도 및/또는 채도의 증가로써 타겟물질의 양을 정량적으로 측정할 수 있다. 이러한 색변환 방법을 통한 일례로써, 피검가스는

피검자의 날숨일 수 있고, 타겟물질은 상기 날숨에 포함된 황화수소일 수 있으며, 이때, 상기 황화수소를 검출하기 위하여 상기 감지성분은 아세트산납 및/또는 이의 수화물일 수 있다. 상기 황화수소와 아세트산납의 반응에 따라 섬유웹의 색상은 황갈색이나 검은색으로 변하고, 이를 통해 피검자를 천식환자로 판별할 수 있고, 변화하는 색의 명도/채도의 정도에 따라서 천식의 진행 정도를 가늠할 수도 있다. 더불어, 일례로서 예시한 황화수소의 검출을 위한 감지성분으로써, 아세트산납 및/또는 이의 수화물은 상술한 본 발명에 따른 (1) 단계의 적용에 있어서 매우 유리할 수 있다.

[65] 상기 감지성분은 용점이 상술한 섬유형성성분의 용점보다 낮을 수 있다. 이는 상술한 것과 같이 방사용액을 준비할 때 상기 감지성분을 용융된 상태로 섬유형성성분(또는 이의 용액)에 혼합하게 되는데, 만일 섬유형성성분의 용점이 감지성분의 용점보다 낮을 경우 섬유형성성분의 재료적 변형을 유발할 수 있는 우려가 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[66] 상기 감지성분은 방사용액 내 분산된 상태에서 입경이 100 ~ 400nm일 수 있으며, 이를 통해 나노섬유 외표면에 비드상의 감지성분이 구현되지 않을 수 있고, 도 2와 같이 나노섬유 외표면에 감지성분이 노출될 수 있어서 본 발명의 목적을 달성하는데 보다 유리할 수 있다.

[67]

[68] 다음으로, 방사용액에 더 포함될 수 있는 상기 용매는 선택된 섬유형성성분의 종류에 따라서 결정될 수 있으며, 일례로 물, 디메틸아세트아마이드(DMAC) 등의 유기용매일 수 있다. 다만, 선택된 용매는 감지성분이 분산상을 유지할 수 있도록 감지성분에 대해 빈용매이거나, 용해도가 매우 낮은 것일 수 있다. 상기 용매의 함량은 섬유형성성분의 함량, 방사용액의 점도를 고려하여 적절히 변경될 수 있고, 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다.

[69] 또한, 상술한 감지성분이 분산액 상태로 준비되어 섬유형성성분과 혼합되는 경우 상기 분산액을 형성하는 분산매는 섬유형성성분에 대해서는 양용매, 감지성분에 대해서는 빈용매인 경우 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 용매와 동일한 종류가 분산매로 사용될 수 있으나 다른 종류가 사용되어도 무방하다. 상기 분산매의 함량 역시 감지성분의 함량, 방사용액의 점도를 고려하여 적절히 변경될 수 있고, 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다.

[70]

[71] 다음으로, 본 발명에 따른 (2) 단계로써, 상술한 방사용액을 방사하여 형성된 나노섬유를 포함하는 섬유웹을 제조하는 단계를 수행한다.

[72] 상기 방사용액을 방사시키는 방법은 목적하는 나노섬유의 직경, 섬유형성성분의 종류를 고려하여 적절히 선택될 수 있으며, 일례로, 전기방사이거나 압력을 이용해 방사구를 통해 방사용액이 압출되는 방식일 수 있다. 또한, 섬유형성성분의 종류, 방사용액에 구비된 용매의 종류 등을 고려하여 건식방사 또는 습식방사를 적절히 선택할 수 있으며, 본 발명은 이에

대해 특별히 한정하지 않는다.

- [73] 방사되어 컬렉터 상에 수집된 나노섬유들을 섬유웹으로 제조하기 위하여 열 및/또는 압력을 더 처리할 수 있으며, 일례로 캘린더링 공정을 수행할 수 있고, 구체적인 공정조건은 구현하고자 하는 가스센서용 섬유웹의 두께, 평량 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있음에 따라서 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다. 다만, 상술한 것과 같이 캘린더링을 수행하는 통상의 온도보다 감지성분의 용점이 낮은 경우 캘린더링으로 인해 감지성분의 변형을 초래해 타겟물질에 대한 민감도 저하 우려가 있으므로 캘린더링을 수행하지 않거나, 감지성분의 용점 이하로 캘린더링을 수행함이 바람직하다.
- [74] 상술한, 본 발명의 일실시예에 의한 제조방법은 감지성분과 섬유형성성분을 함께 방사함에 있어서, 감지성분을 용해시키지 않고 방사용액에 포함시킨 뒤 방사하여 제조되는 섬유웹의 구현에 있어서 방사성, 구현된 섬유웹의 검출물질에 대한 민감도, 응답속도, 기계적 강도 및 검출물질의 검출능력의 내구성에서 매우 우수할 수 있다.
- [75]
- [76] 상술한 제조방법을 통해 구현된 가스센서용 섬유웹(100)은 도 1 및 도 2에 도시된 것과 같이, 나노섬유(10)를 구비하여 형성되며, 상기 나노섬유(10)는 섬유부(11)와 피검가스 내 타겟물질과 반응하는 감지성분(12)을 포함한다.
- [77] 상기 섬유웹(100)은 나노섬유(10)를 포함하여 형성된 3차원 네트워크 구조일 수 있으며, 이를 통해 피검가스가 통과할 수 있는 유로의 확보와 비표면적의 증가에 따른 피검가스와 접촉할 수 있는 면적 향상의 이점이 있다. 이와 같은 섬유웹(100)의 이점은 피검가스 내 타겟물질이 낮은 농도로 구비되는 경우에도 감지성분(12)과 접촉할 수 있는 확률과 반응성을 증가시켜 고감도의 가스센서 구현을 가능하게 할 수 있다.
- [78] 상기 가스센서용 섬유웹(100)은 다수의 기공을 구비할 수 있고, 기공율은 30 ~ 80%일 수 있다. 또한, 상기 가스센서용 섬유웹(100)의 두께는 1 ~ 20 μm 이며, 평량은 3 ~ 30g/m²일 수 있다. 만일 가스센서용 섬유웹의 두께가 30 μm 를 초과하는 경우 피검가스가 섬유웹을 통과하기 어려워질 수 있어서 고감도의 가스센서 구현이 어려울 수 있다. 또한, 만일 가스센서용 섬유웹의 두께가 1 μm 미만일 경우 기계적 강도 저하되고, 핸들링이 어려워지며, 제조가 용이하지 않을 수 있고, 타겟물질의 고감도 검출이 어려워질 수 있으며, 섬유표면의 발색에 필요한 충분한 비표면적을 제공하지 못해 색 발현에 저하가 있을 수 있다. 한편, 적절한 두께를 만족하기 위하여 상기 가스센서용 섬유웹(100)은 단일의 가스센서용 섬유웹이거나 단일의 가스센서용 섬유웹이 복수로 적층되어 형성될 수 있다. 상기 가스센서용 섬유웹이 복수로 적층되는 경우 각각의 가스센서용 섬유웹을 접착시키기 위한 핫멜트 파우더와 같은 별도의 접착성분이 더 구비될 수 있다.
- [79] 또한, 상기 가스센서용 섬유웹(100)의 평량이 만일 3g/m² 미만인 경우 가스센서용 섬유웹의 기계적 강도가 저하되며, 핸들링이 어려워지고, 제조가

용이하지 않고, 섬유표면의 발색에 필요한 충분한 비표면적을 제공하지 못해 색 발현에 저하가 있을 수 있다. 또한, $30\text{g}/\text{m}^2$ 를 초과할 경우 피검가스가 섬유웹을 통과하기 어려워질 수 있어서 고감도의 가스센서 구현이 어려울 수 있다.

[80]

[81] 또한, 상술한 가스센서용 섬유웹(100)을 형성하는 나노섬유(10)는 직경이 $150\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 $100 \sim 300\text{nm}$ 일 수 있다. 직경이 150nm 미만일 경우 취급성이 저하되며, 제조가 용이하지 않을 수 있고, 직경이 $1\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 비표면적의 감소에 의한 타겟 가스에 대한 감도의 저하 우려가 있다.

[82]

또한, 상기 가스센서용 섬유웹(100)은 방사시 방사용액이 섬유상으로 토출되지 않고, 액적으로 토출됨에 따라 발생하는 드랍(drop)현상, 즉 액적이 나노섬유를 용해시켜 기공을 폐쇄하고, 3차원 네트워크 구조가 아닌 막이나 필름처럼 형성되는 현상이 발생하지 않기 때문에, 기공이 폐쇄되거나 막이 형성된 부분이 실질적으로 발생하지 않을 수 있다.

[83]

[84] 상기 감지성분(12)은 도 2에 도시된 것과 같이 상기 나노섬유(10)의 외부면 노출되도록 구비되는데, 일부는 섬유부(11)의 내부에 위치할 수 있다. 이때, 상기 나노섬유(10) 표면에는 섬유부(11) 100 중량부에 대해 감지성분(12)이 5 ~ 20 중량부가 되도록 노출될 수 있고, 이를 통해 보다 향상된 타겟물질에 대한 민감도, 응답속도를 구현함과 동시에 기계적 강도도 담보할 수 있다. 나노섬유(10) 표면에 노출된 감지성분(12)의 함량은 EDS를 통해 측정된 함량일 수 있다. 만일 나노섬유 표면에 노출된 감지성분 함량이 5 중량부 미만일 경우 목적하는 수준의 타겟물질에 대한 감도, 응답속도를 달성할 수 없을 수 있고, 20 중량부를 초과할 경우 감지성분이 비드 형태로 표면에 위치하는 등 기계적 강도의 저하 우려가 있다.

[85]

또한, 상기 감지성분(12)은 응집된 상태로 나노섬유에 구비되지 않을 수 있고, 이에 따라서 상기 나노섬유(10)는 나노섬유(10) 평균직경에 대해 1.5배 이상의 직경을 갖는 부분을 포함하지 않을 수 있다. 만일 나노섬유(10) 평균직경에 대해 1.5배 이상의 직경을 갖는 부분을 포함할 경우, 상기 부분은 응집된 감지성분에 기인한 것일 수 있고, 방사시 제사성 저하, 구현된 나노섬유의 기계적 강도 저하 우려가 있다. 이때, 나노섬유 평균직경에 대해 1.5배 이상의 직경을 갖는 부분을 포함하는지 여부는 구현된 섬유웹에 대해 $\times 20\text{k}$ 배율로 서로 다른 3지점의 SEM 사진을 촬영한 후 해당 SEM 사진 내에서 해당 조건의 만족여부를 판별한다.

[86]

또한, 상기 나노섬유는 외부로 노출된 섬유부 부분을 포함할 수 있다. 즉, 나노섬유 평균직경에 대해 1.5배 이상의 직경을 갖는 부분을 포함하는지 않는 경우에도 감지성분에 의해 섬유부의 외부면이 모두 피복된 것과 같이 나노섬유가 구현될 경우 감지성분의 탈리가 가속화되어 검출능력의 내구성이 저하되고, 섬유웹의 취급성이 현저히 저하될 우려가 있으며, 이를 해결하기 위해

캘린더링 공정을 수행 시 감지성분의 변형 및 이로 인한 검출능력 저하를 초래할 우려가 있다.

[87] 또한, 구현된 가스센서용 섬유웹(100)이 이온성 액체를 포함한 방사용액을 통해 제조될 경우 제조된 가스센서용 섬유웹(100)은 이온성 액체를 포함할 수 있고, 그 함량 및 이에 따른 효과는 상술한 제조방법에서의 설명과 같다.

[88] 또한, 구현된 가스센서용 섬유웹(100)이 섬유형성성분으로 폴리비닐리덴플루오라이드와 폴리비닐피롤리돈을 포함할 경우 제조된 가스센서용 섬유웹(100)에서의 이들의 함량은 방사용액 내 이들의 함량비와 같을 수 있고, 그 함량 및 이에 따른 효과는 상술한 제조방법에서의 설명과 같다.

[89]

[90] 상술한 가스센서용 섬유웹(100)은 기타부재를 더 포함하여 가스센서로 구현될 수 있다. 상기 기타부재는 섬유웹(100)의 기계적 강도를 보강시킬 수 있으면서 피검가스의 섬유웹(100)으로의 이동을 저해하지 않을 수 있는 공경구조를 갖는 부직포일 수 있다. 또는 상기 기타부재는 섬유웹(100)을 피착면에 부착시키기 위한 접착부재일 수 있다. 또는 상기 기타부재는 섬유웹(100)의 외면을 보호하기 위한 하우징일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니며 가스센서에 구비될 수 있는 공지된 구성들일 수 있고, 본 발명은 이에 대해 특별히 한정하지 않는다.

[91]

발명의 실시를 위한 형태

[92] 하기의 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.

[93]

[94] <실시예1>

[95] 먼저, 용매로써 디메틸아세트아마이드(DMAC) 180g, 섬유 형성성분으로써 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema사, Kynar761) 32g을 80°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 섬유형성성분 용액을 제조했다.

[96] 다음으로 감지성분을 포함하는 분산액을 제조하기 위하여 분산매로 디메틸아세트아마이드(DMAC) 60g 준비 후 Lead acetate trihydrate(Sigma aldrich 사, 중량평균분자량 379.33)을 96g 혼합하고, 80°C의 온도로 1시간 마그네틱바를 사용하여 분산매 내에서 lead acetate trihydrate가 용융되어 분산된 분산액을 제조했다. 이후, 상기 섬유형성성분 용액과 상기 분산액을 혼합 후 60°C의 온도로 2시간 마그네틱바를 사용하여 섬유형성성분 용액과 상기 분산액을 혼합시켰다.

[97] 준비된 혼합액을 5분동안 3000rpm으로 원심분리 처리하여, 침전된 감지성분과 섬유형성성분의 슬러리는 제거하고, 원심분리 튜브의 상등액만을 취하여 방사용액으로 준비하였다. 상기 방사용액에는 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 감지성분이 18중량부 포함되었고, 감지성분의 평균입경은

190nm이었으며, 점도가 25°C에서 140cps 이었다. 이후 상기 방사용액을 시간당 100g/m²의 섬유웹을 구현할 수 있는 대규모 전기방사장치의 용액탱크에 투입하고, 15 μ l/min/hole의 속도로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 28°C, 습도는 40%를 유지하고, 콜렉터와 방사노즐팁 간 거리를 18cm하고, 콜렉터 상부에 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 40kV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.03MPa의 에어압력을 부여하여 하기 표 1과 같은 PVDF 재질의 가스센서용 섬유웹을 제조하였다. 제조된 섬유웹은 평량이 30g/m²이고, 나노섬유의 평균직경은 200nm, 기공도는 60%이며, 감지성분은 나노섬유 표면에 섬유부 100 중량부에 대해 감지성분이 약 16.8 중량부 포함되어 있었고, 나노섬유 중 직경이 평균직경의 1.5배 이상인 부분은 없었다.

[98]

[99] <실시예 2>

[100] 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하되, 혼합액에 대해 원심분리하지 않은 상태로 방사용액으로 사용하여 하기 표 1과 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[101] 제조된 섬유웹은 평량이 30g/m²이고, 나노섬유의 평균직경은 250nm, 기공도는 65%이었고, 나노섬유 중 직경이 평균직경의 1.5배 이상인 부분을 포함하고 있었다.

[102]

[103] <실시예 3>

[104] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 분산액을 제조하는 것 대신에 lead acetate trihydrate를 건식 불밀링 수행한 후, 제조된 섬유형성성분 용액에 실시예1의 방사용액과 동일함량이 되도록 분쇄된 lead acetate trihydrate를 혼합하였고, 이후 2시간 동안 25°C에서 마그네틱바를 이용해 혼합하여 방사용액을 제조했으며, 이를 이용해 하기 표 1과 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[105] 제조된 섬유웹은 평량이 20g/m²이고, 나노섬유의 평균직경은 400nm, 기공도는 43%이었고, 나노섬유 중 직경이 평균직경의 1.5배 이상인 부분을 포함하고 있었다.

[106]

[107] <비교예>

[108] 실시예1의 섬유형성성분 용액을 방사용액으로 하여 동일조건으로 방사시켜 평량이 28g/m²이고, 나노섬유의 평균직경은 186nm, 기공도는 64%인 PVDF 섬유웹을 제조하였다. 이후, 하기와 같이 준비된 코팅용액에 상기 섬유웹을 함침시킨 뒤 60°C온도에서 15분간 건조시켜 감지성분이 코팅된 하기 표 1과 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[109] *코팅용액

- [110] 이소프로필알코올 200ml, 불밍을 통해 분쇄된 lead acetate trihydrate 20g을 혼합한 후 25°C에서 10분간 교반하여 코팅용액을 제조하였다.
- [111]
- [112] <실험예 1>
- [113] 실시예 1 내지 3에 따른 가스센서용 섬유웹에 대해 SEM 사진을 촬영하여 실시예 1에 대해서는 도 7a, 도 7b, 실시예 2에 대해서는 도 8, 실시예 3에 대해서는 도 9a 및 9b에 각각 나타내었다.
- [114]
- [115] 구체적으로 도 7a 및 7b를 통해 확인할 수 있듯이 실시예 1에 따른 섬유웹의 경우 나노섬유 표면에 감지성분이 노출되도록 구현되었지만, 감지성분이 응집체를 형성하여 비드 형태로 포함되지 않은 것을 확인할 수 있다. 또한, 구현된 나노섬유의 직경이 매우 균일하고, 기공을 막은 부분이 발견되지 않음에 따라서 방사성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1에 따른 섬유웹은 섬유형성성분이 아닌 감지성분을 포함하여, 실험실 수준이 아닌 대규모 전기방사장치를 통해 대량으로 방사되어 구현된 것임에도 매우 균일한 직경의 나노섬유로 형성된 것을 통해 뛰어난 방사성이 있음을 알 수 있다.
- [116] 또한, 도 8을 통해 확인할 수 있듯이, 실시예 2에 따른 섬유웹은 일부 나노섬유에 감지성분이 비드를 형성하여 표면에 노출된 것을 확인할 수 있고, 실시예 1에 대비해서는 방사성이 다소 저하되었음을 확인할 수 있다.
- [117] 다만, 도 9a 및 9b를 통해 확인할 수 있듯이, 실시예 3에 따른 섬유웹은 불밀링을 수행했어도 구현된 섬유웹에 기공이 막힌 부분을 포함하고, 많은 비드가 관찰됨에 따라서 방사성이 실시예 1과 2에 대비하여 매우 저하됨을 확인할 수 있다. 또한, 위의 결과를 통해 실시예 3의 섬유웹 보다 실시예 2의 섬유웹이 기계적 강도가 우수하고, 실시예 2보다 실시예 1의 섬유웹의 기계적 강도가 더 우수할 것을 예상할 수 있다.
- [118]
- [119] <실험예 2>
- [120] 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 가스센서용 섬유웹을 각각 도 10에 따른 제작 지그(아모그린텍社)를 이용해 황화수소를 소정의 농도로 포함한 피검가스를 소정의 유량으로 상기 가스센서용 섬유웹에 가해 황화수소가스에 대한 검출능력을 평가하였다. 이때, 사용된 시편은 가로, 세로 길이가 각각 20mm×20mm인 것을 사용하였다.
- [121] 평가방법은 구체적으로 황화수소 농도 1ppm, 상대습도 23%인 피검가스를 유량 500sccm으로 25°C에서 각각의 시편에 가할 때 시편의 색상이 검은색이나 황갈색으로 변하는 시간을 초단위로 측정했고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [122] 한편, 기계적 강도 및 이에 따른 황화수소가스의 검출성능 변화를 알아보기 위하여, 각 시편의 양쪽 모서리를 잡고 3초간 비벼 시편에 마찰자극을 준 뒤 위와

동일한 평가방법으로 피검가스를 가해 시편의 색상이 변하는 시간을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[123] [표1]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예
마찰전 색상변화소요 시간(초)	42	47	53	60
마찰후 색상변화소요 시간(초)	55	64	79	89

[124] 구체적으로 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이,

[125] 코팅을 통해 감지성분을 구비한 비교예의 경우 실시예에 대비하여 피검가스에 접촉 시 색상변화에 소요되는 시간이 현저히 큰 것을 확인할 수 있고, 특히, 마찰 후에 색상변화에 소요되는 시간이 큰 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 코팅된 감지성분이 마찰로 인해 쉽게 탈리됨에 따른 결과로 예상된다.

[126] 또한, 실시예 중에서도 볼밀링 통해 감지성분을 분쇄한 후 방사용액에 혼합하여 방사한 실시예 3이 실시예1, 실시예2 보다 색상변화 소요시간, 마찰 후 색상변화 소요시간의 연장이 크다는 것을 확인할 수 있다.

[127]

[128] <실시예 4>

[129] 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하되, 방사용액에 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 이온성 액체인 Trihexyltetradecylphosphonium chloride를 2.8중량부로 포함시킨 방사용액을 사용하여 하기 표 2와 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[130]

[131] <실시예 5 ~ 9>

[132] 실시예 4와 동일하게 실시하여 제조하되, 방사용액에 구비되는 이온성 액체의 함량을 하기 표 2와 같이 달리하여 하기 표 2와 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[133]

[134] <실험예 3>

[135] 실시예1, 실시예 4 내지 9에 따른 가스섬유웹에 대해 하기의 물성을 평가했다.

[136]

[137] 1. 습도별 황화수소가스 검출능력

[138] 도 10에 따른 제작 지그(아모그린텍社)를 이용해 황화수소의 농도, 상대습도를 달리한 피검가스를 소정의 유량으로 시편에 가해 황화수소가스에 대한

검출능력을 평가하였다. 이때, 사용된 시편은 가로, 세로 길이가 각각 20mm×20mm인 것을 사용하였다.

[139]

[140] 먼저, 황화수소 농도 3ppm인 피검가스를 유량 500sccm으로 25°C에서 실시예1에 따른 섬유웹에 1분간 가하되, 피검가스의 상대습도가 약 23%인 피검가스를 가한 결과를 도 4a, 피검가스의 상대습도가 약 66%인 피검가스를 가한 결과를 도 4b에 나타내었다.

[141] 그 결과 피검가스 내 상대습도에 따라서 검출능력이 달라지는 것을 확인할 수 있고, PVDF 재질일 경우 다습한 환경(도 4b)보다 건조한 환경(도 4a)에서의 황화수소 검출에 유리한 것을 알 수 있다.

[142]

[143] 다음으로, 실시예4의 섬유웹에 대해 황화수소 농도 3ppm인 피검가스를 유량 500sccm으로 25°C에서 1분간 가하되, 상대습도가 약 8.5%인 경우의 결과를 도 5a, 상대습도가 약 66%인 경우에서의 결과를 도 5b에 나타내었다.

[144] 그 결과, 피검가스내 상대습도가 낮거나 높은 경우 모두에서 황화수소가 검출된 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 이온성 액체를 포함한 경우 소수성 재질의 섬유형성성분을 사용한 경우에도 다습한 환경에서 우수한 타겟물질에 대한 검출능력이 발현되는 것을 확인할 수 있다.

[145]

[146] 다음으로, 이온성 액체의 함량을 달리하여 구현된 시편에 대하여, 피검가스의 상대습도에 따른 황화수소 검출속도를 평가했고, 구체적으로 도 10에 따른 제작 지그(아모그린텍社)를 이용해 황화수소의 농도 1ppm, 상대습도 약 66%인 피검가스를 피검가스를 유량 500sccm으로 25°C에서 각각의 시편에 가할 때 시편의 색상이 검은색이나 황갈색으로 변하는 시간을 초단위로 측정했고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[147]

[148] 2. 방사성 평가

[149] 실시예1, 실시예 4 내지 9의 시편에 대해 SEM 사진을 x20k 배율로 촬영한 후 사진상에서 나노섬유가 균일한지, 액적으로 방사됨에 따라서 기공이 폐쇄된 부분이 있는지 관찰했고, 기공이 폐쇄된 부분 있거나, 사진 내 비드의 개수 5개 이상인 경우 x, 기공이 폐쇄된 부분이 없고, 비드의 개수가 2~5개 미만일 경우 ○, 비드의 개수가 2개 미만일 경우 ◎로 평가했다.

[150] 등이 발견되어 직경이 균일하지 않은 경우나, 기공폐쇄가 있는 경우 x, 이와 같은 현상이 없는 경우 ○로 평가했다.

[151]

[152] [표2]

	실시예1	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
이온성 액체 함량(중량부)	0	2.8	0.8	1.1	2.0	3.9	4.2
색상변화소 요시간(초)	88	35	58	45	42	40	41
방사성	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	×

[153]

[154] 상기 표 2를 통해 확인할 수 있듯이, 이온성 액체를 포함하지 않은 실시예1보다 이온성 액체를 포함하는 실시예 4 내지 9가 다습한 조건의 피검가스가 유입되었을 때, 타겟물질의 검출에 더 유리함을 확인할 수 있다.

[155]

[156] <실시예 10>

[157] 실시예1과 동일하게 실시하여 제조하되, 방사용액에 PVDF 100 중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈(시그마 알드리치 /Polyvinylpyrrolidone/ mw 360,000)를 15 중량부로 포함시킨 방사용액을 사용하여 하기 표 3과 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[158]

[159] <실시예 11 ~ 14>

[160] 실시예 10과 동일하게 실시하여 제조하되, 방사용액에 구비되는 PVP의 함량을 하기 표 2와 같이 달리하여 하기 표 3과 같은 가스센서용 섬유웹을 제조하였다.

[161]

[162] <실험예 3>

[163] 실시예 10 내지 14에 따른 가스섬유웹에 대해 하기의 물성을 평가했다.

[164]

[165] 1. 습도별 황화수소가스 검출능력

[166] 도 10에 따른 제작 지그(아모그린텍社)를 이용해 황화수소의 농도, 상대습도를 달리한 피검가스를 소정의 유량으로 시편에 가해 황화수소가스에 대한 검출능력을 평가하였다. 이때, 사용된 시편은 가로, 세로 길이가 각각 20mm×20mm인 것을 사용하였다.

[167]

[168] 먼저, 황화수소 농도 3ppm인 피검가스를 유량 500sccm으로 실시예10에 따른 섬유웹에 25℃에서 1분간 가하되, 피검가스의 상대습도가 약 66%인 피검가스를 가한 결과를 도 6a, 피검가스의 상대습도가 약 83%인 피검가스를 가한 결과를 도 6b에 나타내었다.

[169] 그 결과 피검가스 내 상대습도가 66% 이상으로 매우 다습한 환경에서도 피검가스내 황화수소를 우수한 감도로 검출하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[170]

[171] 다음으로, PVP 함량을 달리하여 구현된 시편에 대하여, 피검가스의 상대습도에 따른 황화수소 검출속도를 평가했고, 구체적으로 도 10에 따른 제작 지그(아모그린텍社)를 이용해 황화수소의 농도 1ppm, 상대습도 약 66%인 피검가스를 유량 500sccm으로 25°C에서 각각의 시편에 가할 때 시편의 색상이 검은색이나 황갈색으로 변하는 시간을 초단위로 측정했고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[172]

[173] 2. 방사성 평가

[174] 실시예 1, 실시예 4 내지 9의 시편에 대해 SEM 사진을 x20k 배율로 촬영한 후 사진상에서 나노섬유가 균일한지, 액적으로 방사됨에 따라서 기공이 폐쇄된 부분이 있는지 관찰했고, 기공이 폐쇄된 부분 있거나, 사진 내 비드의 개수 5개 이상인 경우 x, 기공이 폐쇄된 부분이 없고, 비드의 개수가 2~5개 미만일 경우 ○, 비드의 개수가 2개 미만일 경우 ◎로 평가했다.

[175] 등이 발견되어 직경이 균일하지 않은 경우나, 기공폐쇄가 있는 경우 x, 이와 같은 현상이 없는 경우 ○로 평가했다.

[176]

[177] 3. 표면 끈적임 평가

[178] 습도별 황화수소가스의 검출능력 평가 후 시편을 손으로 만져봐서 끈적임이 발생했는지 여부를 평가했고, 끈적임이 없는 경우 x, 있는 경우 ○로 평가했다.

[179]

[180] 4. SEM 사진 촬영

[181] 실시예 10에 따른 가스섬유웹에 대해 배율을 각각 x20k, x100k로 하여 SEM 사진을 촬영한 결과를 도 11a, 도 11b에 나타내었다.

[182] 구체적으로 도 11a, 도 11b에서 확인할 수 있듯이, 제조된 섬유웹을 형성하는 나노섬유의 직경이 매우 균일하고, 기공이 폐쇄된 부분 없이 우수한 방사성으로 제조된 것을 확인할 수 있다.

[183]

[184] [표3]

	실시예1	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14
PVP함량(중량부)	0	15	8.5	11.0	19.5	22.0
색상변화소요시간(초)	88	32	47	35	43	50
방사성	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
표면 끈적임	×	×	×	×	×	○

[185]

[186] 상기 표 3을 통해 확인할 수 있듯이, 섬유허성성분으로 폴리비닐피롤리돈을 포함하지 않은 실시예1보다 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 실시예 11 내지 14가 다습한 조건의 피검가스가 유입되었을 때, 타겟물질의 검출에 더 유리함을 확인할 수 있다. 한편, 폴리비닐피롤리돈 함량이 증가했음에도 실시예13과 실시예14에서 색상변화소요시간이 증가한 것은 습도의 증가에 따른 폴리비닐피롤리돈 성분의 용해가 발생하여 감지성분의 탈리 등의 현상이 발생함에 기인한 것으로 예상된다.

[187]

[188] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

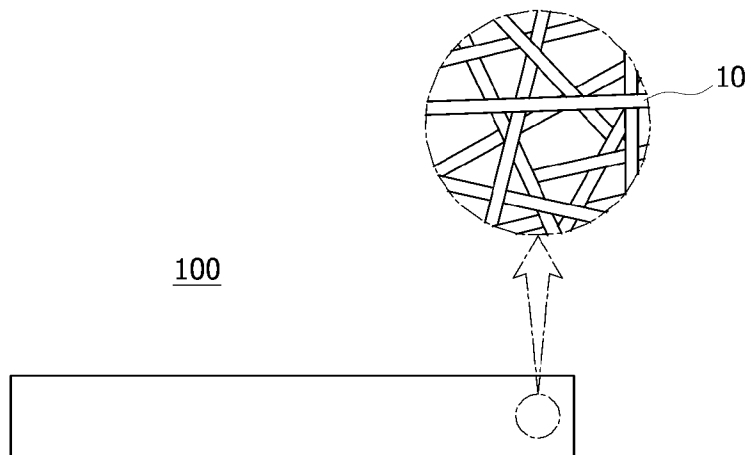
청구범위

- [청구항 1] (1) 섬유형성성분 및 분산된 감지성분을 포함하는 방사용액을 제조하는 단계; 및
(2) 상기 방사용액을 방사하여 형성된 나노섬유를 포함하는 섬유웹을 제조하는 단계;를 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 방사용액은 감지성분을 포함하는 분산액과, 섬유형성성분 또는 섬유형성성분을 포함하는 용액을 혼합하여 제조되며, 상기 분산액은 분산매에 감지성분을 혼합 후 열을 가해 용융된 감지성분이 분산매에 분산된 것인 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 감지성분은 아세트산납, 로다민(Rhodamine), 브로모크레졸 그린(bromocresol green), 메틸옐로우(methyl yellow), 퍼팔드(purpald), 테트라메틸벤지딘(tetramethylbenzidine), 하이드록실아민 설페이트(hydroxylamine sulfate) 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 섬유형성성분은 폴리우레탄(polyurethane), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리락트산(polylactic acid), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리염화비닐(polyvinylchloride), 폴리카보네이트, 폴리이더이미드(polyetherimide), 폴리이더술폰(polyestersulphone), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazol), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 불소계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 감지성분을 10 ~ 20 중량부로 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 방사용액은 분산매에 감지성분을 혼합 후 열을 가해 용융된 감지성분이 분산매에 분산된 형태의 분산액에 섬유형성성분 또는 섬유형성성분을 포함하는 용액을 혼합한 뒤, 원심분리를 통해 수득된 상등액인 가스센서용 섬유웹 제조방법.

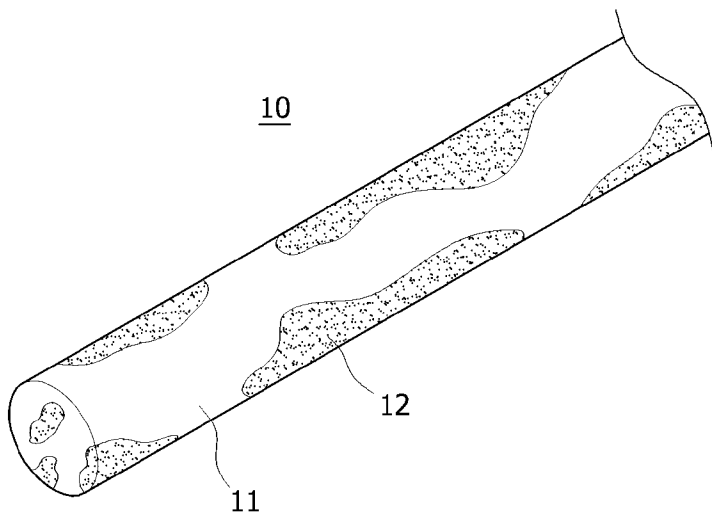
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 방사용액은 이온성 액체를 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 이온성 액체는 섬유형성성분 100 중량부에 대하여 1 ~ 4 중량부로 포함되는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
섬유형성성분은 불소계 화합물 및 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 폴리비닐피롤리돈은 불소계 화합물 100 중량부에 대하여 10 ~ 30 중량부로 포함되는 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 가스센서용 섬유웹은 피검가스 내 황화수소를 검출하기 위한 용도인 가스센서용 섬유웹 제조방법.
- [청구항 12] 섬유부와, 피검가스 내 타겟물질과 반응하도록 상기 섬유부의 내부를 포함하여 표면에 노출되도록 구비된 감지성분을 포함하는 나노섬유;를 포함하는 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 나노섬유 표면은 섬유부 100 중량부에 대해 감지성분이 5 ~ 20 중량부로 노출된 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 나노섬유의 직경은 150nm ~ 1 μ m이며, 상기 섬유웹의 두께는 1 ~ 20 μ m이고, 상기 섬유웹의 평량은 3 ~ 30g/cm²인 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 타겟물질은 황화수소이며, 감지성분은 아세트산납 및 이의 수화물 중 어느 하나 이상을 포함하는 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 16] 제12항에 있어서,
상기 나노섬유는 이온성 액체 포함하는 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 17] 제12항에 있어서,
상기 섬유부는 불소계 화합물 및 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 18] 제12항에 있어서,
상기 나노섬유는 나노섬유 평균직경에 대해 1.5배 이상의 직경을 갖는 부분을 포함하지 않는 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 19] 제12항에 있어서,
상기 나노섬유는 외부로 노출된 섬유부 부분을 포함하는 가스센서용 섬유웹.
- [청구항 20] 제12항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 가스센서용 섬유웹;을 포함하는

가스센서.

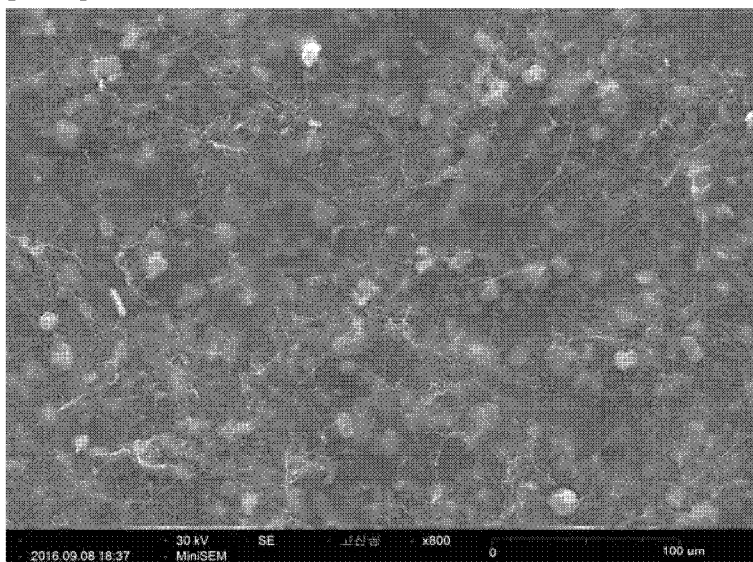
[도1]



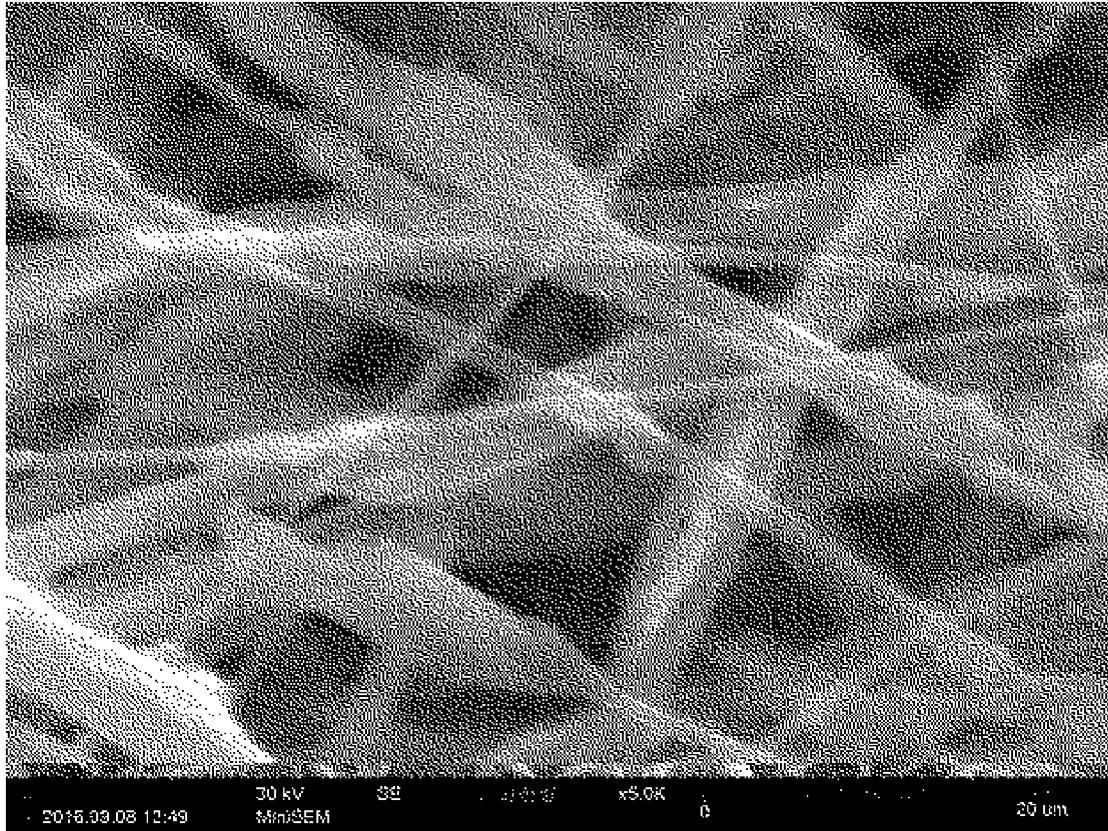
[도2]



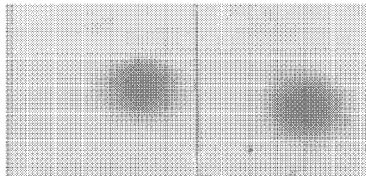
[도3a]



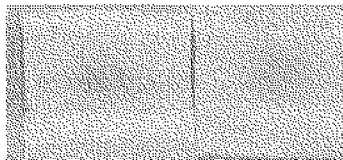
[도3b]



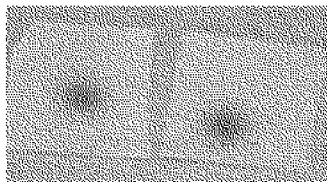
[도4a]



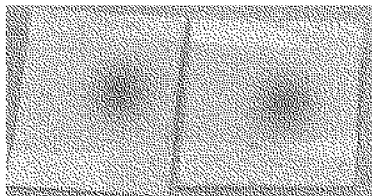
[도4b]



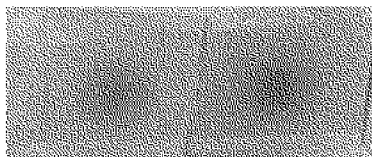
[도5a]



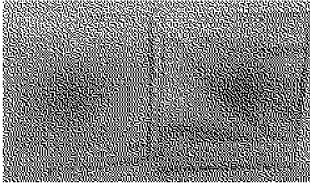
[도5b]



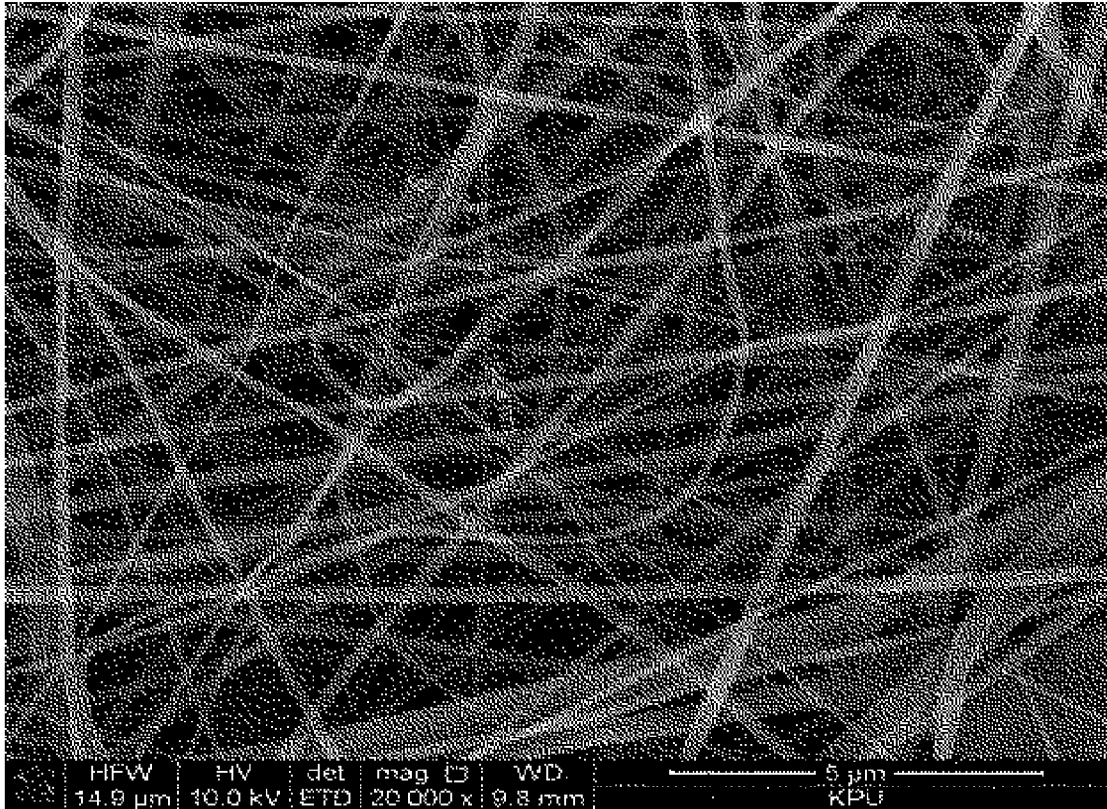
[도6a]



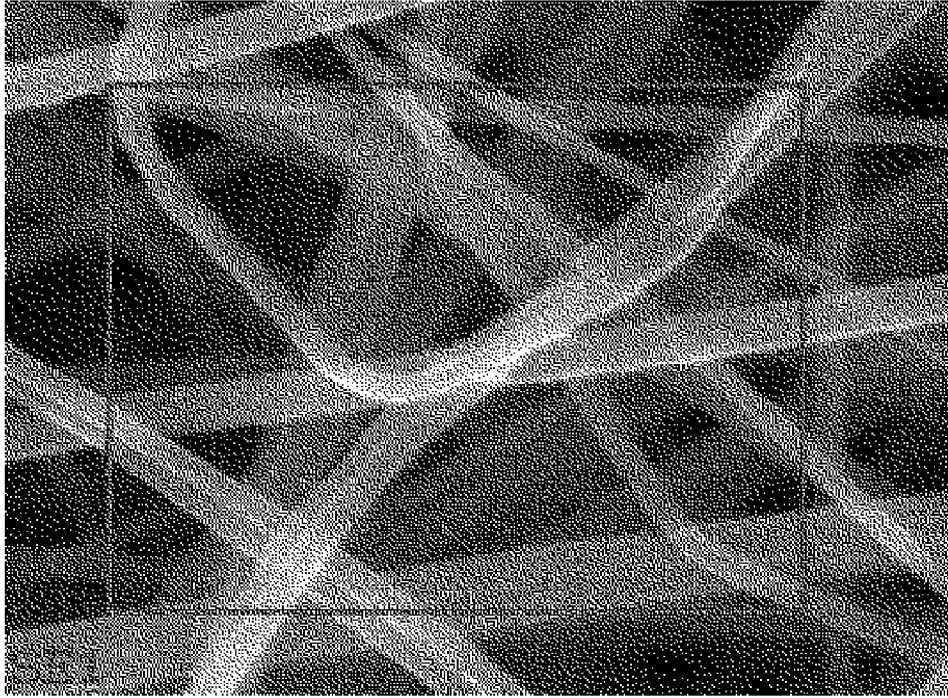
[도6b]



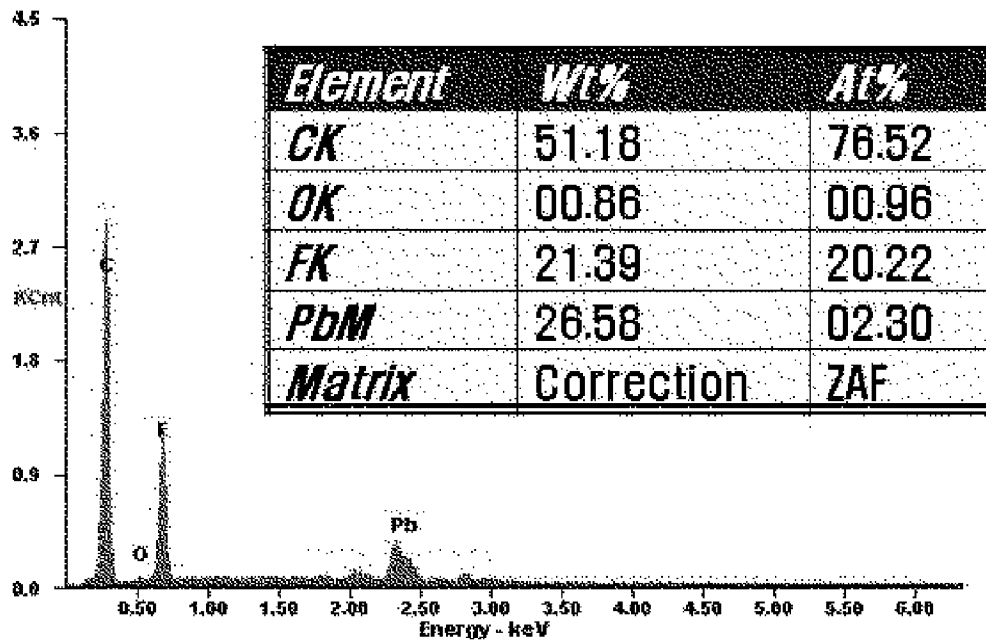
[도7a]



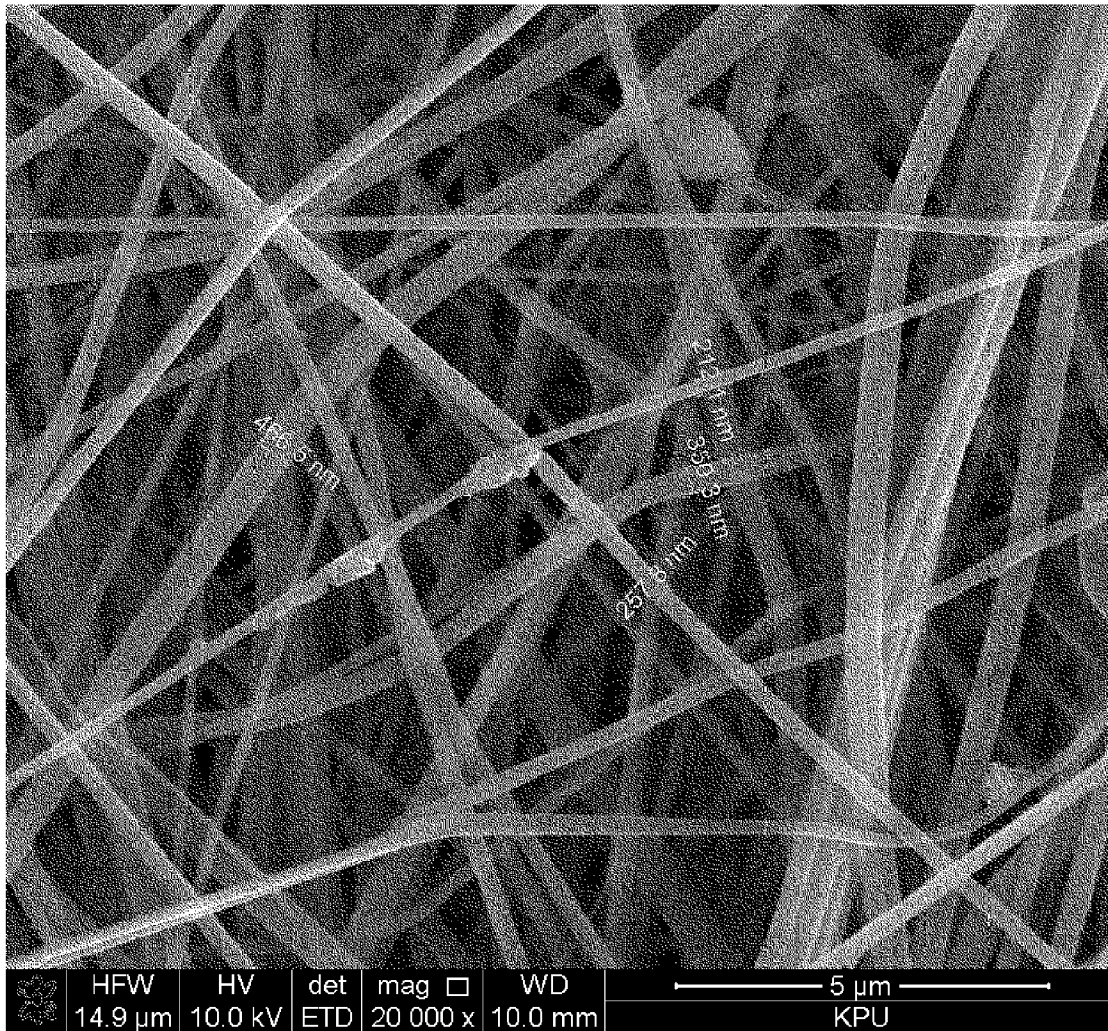
[도7b]



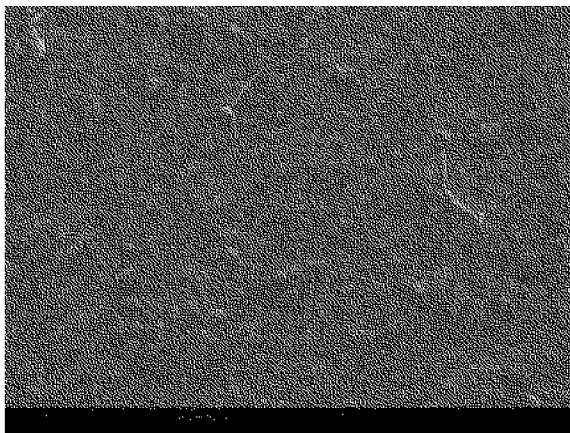
c:\edx32\genesis\gerunaps.spc 13-Sep-2016 18:49:59
LSecs : 18



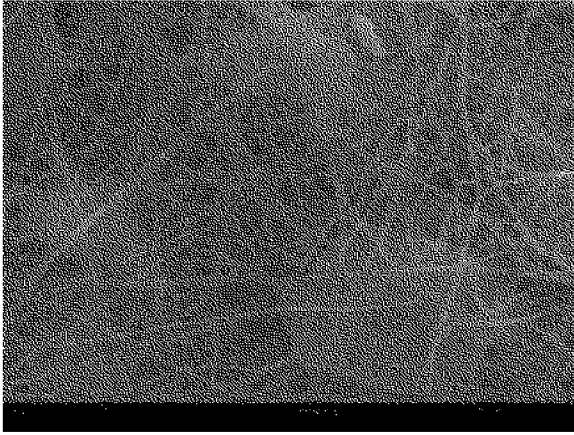
[도8]



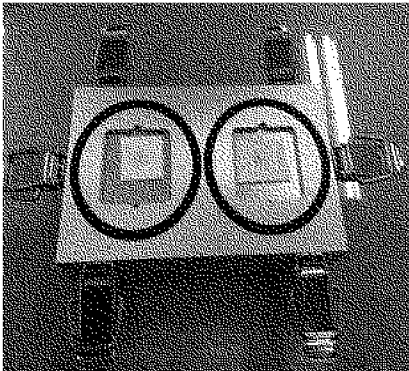
[도9a]



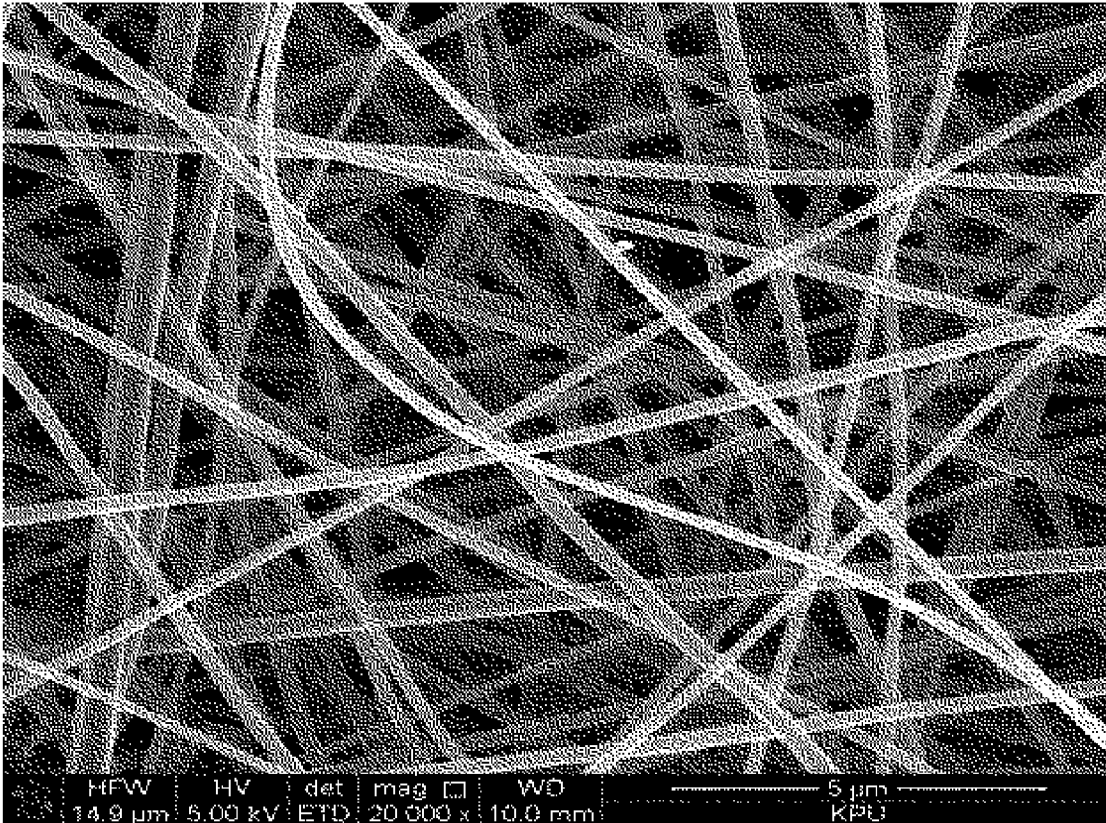
[도9b]



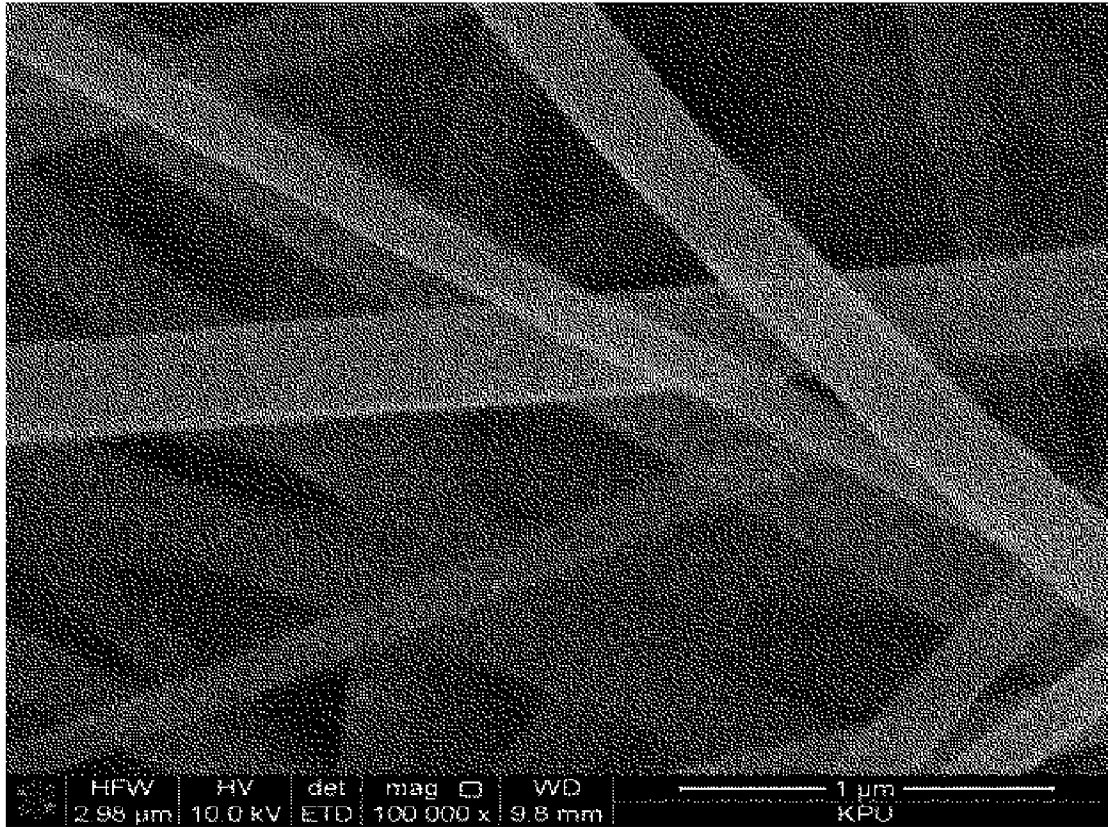
[도10]



[도11a]



[도11b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/78(2006.01)i, D04H 1/42(2006.01)i, D04H 13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 21/78; G01N 31/22; D01D 5/00; D01F 1/10; G01N 21/64; G01N 33/48; B32B 5/16; G01N 21/00; D04H 1/42; D04H 13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nanofiber, electrospinning, gas sensor, detection element, discoloration, color change, lead acetate, hydrogen sulfide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1203761 B1 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 21 November 2012 See paragraphs [0017]-[0025], [0034]-[0038], [0053]-[0059] and figures 3, 5.	1,2,4-6,12-14,18-20
Y		3,7-11,15-17
Y	US 5529841 A (NEIHOF, Rex A.) 25 June 1996 See column 3, lines 25-31 and figure 3.	3,11,15
Y	KR 10-2007-0083673 A (STERIS INC.) 24 August 2007 See paragraphs [0005], [0006], [0035] and figure 1.	7,8,16
Y	KR 10-0990482 B1 (AMOMEDI CO., LTD.) 29 October 2010 See claims 1, 2.	9,10,17
A	WO 2014-145745 A1 (LANNUTTI et al.) 18 September 2014 See claims 1-13 and figures 1A-1D.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 JUNE 2018 (04.06.2018)

Date of mailing of the international search report

04 JUNE 2018 (04.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/001187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1203761 B1	21/11/2012	NONE	
US 5529841 A	25/06/1996	US 5858307 A	12/01/1999
KR 10-2007-0083673 A	24/08/2007	AU 2005-333237 A1	28/12/2006
		AU 2005-333237 B2	11/02/2010
		AU 2010-200078 A1	28/01/2010
		CA 2582979 A1	28/12/2006
		CA 2582979 C	13/04/2010
		CN 101233223 A	30/07/2008
		EP 1799805 A2	27/06/2007
		JP 2008-517175 A	22/05/2008
		MX 2007004433 A	25/04/2007
		TW 200615382 A	16/05/2006
		TW 1294463 B	11/03/2008
		US 2006-0083657 A1	20/04/2006
		US 2009-0220378 A1	03/09/2009
		US 7569359 B2	04/08/2009
		WO 2006-137848 A2	28/12/2006
		WO 2006-137848 A3	02/08/2007
KR 10-0990482 B1	29/10/2010	KR 10-2009-0085864 A	10/08/2009
WO 2014-145745 A1	18/09/2014	US 2016-0041135 A1	11/02/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 21/78(2006.01)i, D04H 1/42(2006.01)i, D04H 13/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 21/78; G01N 31/22; D01D 5/00; D01F 1/10; G01N 21/64; G01N 33/48; B32B 5/16; G01N 21/00; D04H 1/42; D04H 13/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노섬유, 전기방사, 가스센서, 감지성분, 변색, 색변화, 아세트산납, 황화수소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1203761 B1 (경북대학교 산학협력단) 2012.11.21 단락 [0017]-[0025], [0034]-[0038], [0053]-[0059] 및 도면 3, 5 참조.	1, 2, 4-6, 12-14, 18-20
Y		3, 7-11, 15-17
Y	US 5529841 A (NEIHOF, REX A.) 1996.06.25 컬럼 3, 라인 25-31 및 도면 3 참조.	3, 11, 15
Y	KR 10-2007-0083673 A (스테리스 인코퍼레이티드) 2007.08.24 단락 [0005], [0006], [0035] 및 도면 1 참조.	7, 8, 16
Y	KR 10-0990482 B1 (주식회사 아모메디) 2010.10.29 청구항 1, 2 참조.	9, 10, 17
A	WO 2014-145745 A1 (LANNUTTI et al.) 2014.09.18 청구항 1-13 및 도면 1A-1D 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 06월 04일 (04.06.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 06월 04일 (04.06.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1203761 B1	2012/11/21	없음	
US 5529841 A	1996/06/25	US 5858307 A	1999/01/12
KR 10-2007-0083673 A	2007/08/24	AU 2005-333237 A1	2006/12/28
		AU 2005-333237 B2	2010/02/11
		AU 2010-200078 A1	2010/01/28
		CA 2582979 A1	2006/12/28
		CA 2582979 C	2010/04/13
		CN 101233223 A	2008/07/30
		EP 1799805 A2	2007/06/27
		JP 2008-517175 A	2008/05/22
		MX 2007004433 A	2007/04/25
		TW 200615382 A	2006/05/16
		TW I294463 B	2008/03/11
		US 2006-0083657 A1	2006/04/20
		US 2009-0220378 A1	2009/09/03
		US 7569359 B2	2009/08/04
		WO 2006-137848 A2	2006/12/28
		WO 2006-137848 A3	2007/08/02
KR 10-0990482 B1	2010/10/29	KR 10-2009-0085864 A	2009/08/10
WO 2014-145745 A1	2014/09/18	US 2016-0041135 A1	2016/02/11