(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083166
(43) 공개일자 2008년09월16일

(51) Int. Cl.
D21H 13/20 (2006.01) *D21H 13/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7017557
(22) 출원일자 2008년07월18일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년07월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/048255
국제출원일자 2006년12월19일
(87) 국제공개번호 WO 2007/075576
국제공개일자 2007년07월05일
(30) 우선권주장
60/752,996 2005년12월21일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
아마, 아킴
미국 23237 버지니아주 리치몬드 록베리 릿지 코트 5306
물캐히, 케빈, 에이.
미국 23005 버지니아주 애쉬랜드 아파트먼트 3이 차터 크릭드라이브 9416
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

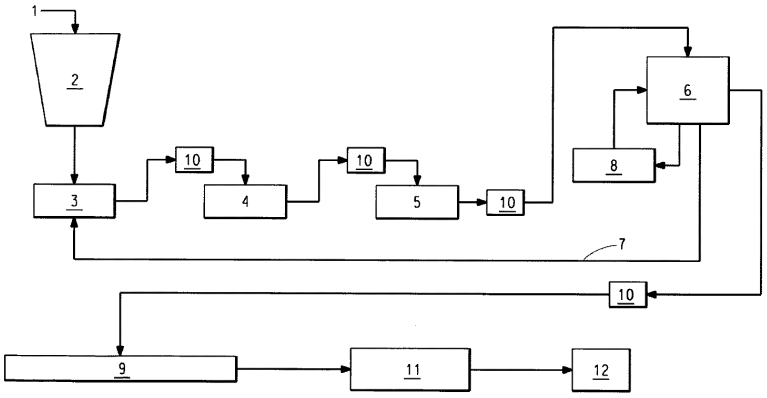
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 폴리피리도비스이미다졸 및 기타 중합체를 포함하는 펄프및 그의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하는 섬유질 펄프에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 펄프의 제조 방법 및 이러한 펄프를 포함하는 물품에 관한 것이다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하고,

각각의 상기 섬유질 구조물은 피브릴 및 스톡을 갖고 최대 치수가 15 ㎜ 이하이며 평균 길이-가중치 평균 길이가 2.0 ㎜ 이하이고,

폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 스톡 및/또는 피브릴이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는, 섬유질 펄프.

청구항 2

제1항에 있어서, 평형 수분 함량이 10 중량%를 초과하는 펄프.

청구항 3

제2항에 있어서, 평형 수분 함량이 20 중량%를 초과하는 펄프.

청구항 4

제1항에 있어서, 캐나다 표준 여수도(CSF)가 100 내지 700 ml인 펄프.

청구항 5

제1항에 있어서, 표면적이 3 내지 12 m^2/g인 펄프.

청구항 6

제1항에 있어서, 길이-가중치 평균 길이가 0.5 내지 2.0 ㎜인 펄프.

청구항 7

제1항에 있어서, 최대 치수가 7 ㎜ 이하인 펄프.

청구항 8

제1항에 있어서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물이 아라미드, 폴리벤즈아졸, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 아크릴, 셀룰로오스 및 그의 유도체, 액정 폴리에스테르, 열경화성 물질, 열가소성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 중합체로부터 유도된 것인 펄프.

청구항 9

제8항에 있어서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물이 펄프 총 량의 50 중량% 미만으로 포함되는 펄프.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리피리도비스이미다졸이 PIPD인 것인 펄프.

청구항 11

제1항에 따른 펄프를 포함하는 물품.

청구항 12

(a) (1) 평균 길이가 10 ㎝ 이하이고 성분들의 총 고형물의 3 내지 40 중량%인 경질 막대형 폴리피리도비스이미다졸 섬유;

(2) 피브릴화될 수 있고 평균 길이가 10 ㎝ 이하이며 성분들의 총 고형물의 60 내지 97 중량%인 다른 중합체로부터 유도된 섬유; 및

(3) 물

을 포함하는 펄프 성분들을 배합하는 단계;

(b) 성분들을 실질적으로 균질한 슬러리로 혼합하는 단계;

(c) 동시에 (1) 펄프 성분 중의 섬유를 스톡 및 피브릴이 있는 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물로 피브릴화 및 절단 및 저작(masticating)하고;

(2) 정련된 슬러리가 실질적으로 균질하도록 모든 고체를 분산시켜

슬러리를 공-정련하는 단계; 및

(d) 정련된 슬러리로부터 물을 제거하여,

평균 최대 치수가 5 ㎜ 이하이고 길이-가중치 평균 길이가 1.3 ㎜ 이하인 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 갖고 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는 피브릴화 펄프를 제조하는 단계

를 포함하는, 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 포함하는 섬유질 펄프의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유의 선밀도가 10 dtex 이하이고, 폴리피리도비스이미다졸 섬유의 선밀도가 2.5 dtex 이하인 것인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 펄프에 동일한 물질의 실질적인 응집체가 없는 것인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유가 아라미드, 폴리벤즈아졸, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 아크릴, 셀룰로오스 및 그의 유도체, 액정 폴리에스테르, 열경화성 물질, 열가소성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 중합체로부터 유도된 섬유인 것인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 정련 단계가, 혼합된 슬러리를 일련의 디스크 정련기에 통과시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 17

(a) (1) 평균 길이가 10 ㎝ 이하이고 성분들의 총 고형물의 3 내지 40 중량%인 경질 막대형 폴리피리도비스이미다졸 섬유; 및

(2) 피브릴화될 수 있고 평균 길이가 10 ㎝ 이하이며 성분들의 총 고형물의 60 내지 97 중량%인 다른 중합체로부터 유도된 섬유

로 이루어진 군 중에서 선택되는 제1 섬유 및 물을 포함하는 성분들을 배합하는 단계;

(b) 배합된 성분들을 실질적으로 균질한 현탁액으로 혼합하는 단계;

(c) 현탁액을 디스크 정련기에서 정련하여 제1 섬유를 평균 길이 10 ㎝ 이하로 절단하고, 섬유의 적어도 일부를 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물로 피브릴화 및 저작하는 단계;

(d) 정련된 현탁액, 평균 길이가 10 ㎝ 이하인 (a) (1 및 2) 군의 제2 섬유, 및 필요한 경우 물을 포함하는 성분들을 배합하여 총 성분 중 물 농도를 95 내지 99 중량%로 증가시키는 단계;

(e) 필요한 경우 성분들을 혼합하여 실질적으로 균질한 현탁액을 형성하는 단계;

(f) 동시에 (1) 펄프 성분 중의 섬유를 피브릴화 및 절단 및 저작하여 스톡 및 피브릴이 있는 불규칙적 형상의

피브릴화 섬유질 구조물로 형성하고;

(2) 정련된 슬러리가 실질적으로 균질하도록 모든 고체를 분산시켜

혼합된 현탁액을 공-정련하는 단계; 및

(g) 정련된 슬러리로부터 물을 제거하여,

평균 최대 치수가 5 ㎜ 이하이고 길이-가중치 평균 길이가 1.3 ㎜ 이하인 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 갖고 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는 피브릴화 펄프를 제조하는 단계

를 포함하는, 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 포함하는 섬유질 펄프의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유가 아라미드, 폴리벤즈아졸, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 아크릴, 셀룰로오스 및 그의 유도체, 액정 폴리에스테르, 열경화성 물질, 열가소성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 중합체로부터 유도된 섬유인 것인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하는 섬유질 펄프에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 펄프의 제조 방법 및 이러한 펄프를 포함하는 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 섬유질 및 비(非)섬유질 보강재는 마찰 제품, 유체 밀봉 제품 및 기타 플라스틱 또는 고무 제품에서 다년간 사용되어 왔다. 전형적으로, 이러한 보강재는 높은 내마모성 및 내열성을 나타내야 한다.

<3> 폴리피리도비스이미다졸 중합체는 경질 막대형 중합체이다. 이 중합체(예컨대, PIPD로 지칭되며 M5® 섬유를 제조하는데 사용되는 중합체로서 공지된 중합체의 조성물)로부터 제조된 섬유는 내절단성 및 내연성 보호 의류 둘 모두에 유용한 것으로 공지되어 있다. 중합체 사슬 사이에 강한 수소 결합을 갖는 경질 막대형 중합체 섬유, 예를 들어 폴리피리도비스이미다졸은 미국 특허 제5,674,969호(시케마(Sikkema) 등)에 기재되어 있다. 폴리피리도비스이미다졸의 예로는, 폴리인산 중에서의 테트라아미노피리딘과 2,5-디히드록시테레프탈산의 축합 중합에 의해 제조될 수 있는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸)이 있다. 시케마의 상기 특허 문헌에는 이들 섬유로부터 펄프가 제조될 수 있다고 개시되어 있다. 또한, 시케마의 상기 특허 문헌에는 1차원 또는 2차원 물체, 예컨대 섬유, 필름, 테이프 등의 제조시, 폴리피리도비스이미다졸은 약 3.5 이상, 바람직하게는 약 5 이상, 보다 특히 약 10 이상의 상대 점도 ("V_{rel}" 또는 "h_{rel}", 25 ℃에서 메탄 술폰산 중의 중합체 농도 0.25 g/dl에서 측정함)에 상응하는 높은 분자량을 갖는 것이 바람직하다고 기술되어 있다. 또한, 시케마의 상기 특허 문헌에는 상대 점도가 약 12를 초과하는 폴리[피리도비스이미다졸-2,6-디일(2,5-디히드록시-p-페닐렌)]을 사용하여 양호한 섬유 방사 결과를 수득하였고 50을 초과하는 상대 점도 (약 15.6 dl/g을 초과하는 고유 점도에 해당함)가 달성될 수 있음이 개시되어 있다.

<4> 1980년 2월 공개된 연구 개시물 74-75에는, 다양한 길이의 피브릴화 케블라(KEVLAR)® 브랜드 파라-아라미드 섬유로부터 제조된 펄프의 제조 및 다양한 응용분야에서 보강재로서 상기 펄프의 용도가 개시되어 있다. 이 공개물은 케블라® 브랜드 파라-아라미드 섬유로부터 제조된 펄프가 단독으로, 또는 예를 들어 노멕스(NOMEX)® 브랜드 메타-아라미드, 목재 펄프, 면 및 기타 천연 셀룰로오스, 레이온, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌, 석면 및 기타 광물질, 유리섬유 및 다른 세라믹, 강철 및 기타 금속, 및 탄소와 같은 다른 물질의 섬유와 함께 시트 제품에 사용될 수 있음이 개시되어 있다. 상기 공개물에는 또한, 석면 부피의 일부를 대체하기 위해서 마찰재에서 케블라® 브랜드 파라-아라미드 섬유로부터의 펄프가 단독으로, 또는 케블라

브랜드 파라-아라미드 단섬유와 함께 사용되고 석면 부피의 나머지는 충전제 또는 다른 섬유로 대체되는 것이 개시되어 있다.

<5> 미국 특허 출원 공개 제2003/0022961호(쿠사카(Kusaka) 등)에는, 마찰 개질제, 결합제 및 (a) 건조 아라미드 펄프와 (b) 습윤 아라미드 펄프, 목재 펄프 또는 아크릴 섬유 펄프의 혼합물로 제조된 섬유질 보강재로부터 제조된 마찰재가 개시되어 있다. 건조 아라미드 펄프는 "건식 피브릴화 방법"으로 수득된 아라미드 펄프로 정의된다. 건식 피브릴화 방법은 아라미드 섬유를 회전 커터와 스크린 사이에서 건식 밀링하여 펄프를 제조한다. 습윤 아라미드 펄프는 "습식 피브릴화 방법"으로 수득된 아라미드 펄프로 정의된다. 습식 피브릴화 방법은 짧은 아라미드 섬유를 두 개의 회전 디스크 사이에서 수중에서 밀링하여 피브릴화 섬유를 형성한 다음 피브릴화 섬유, 즉 펄프를 탈수한다. 쿠사카 등의 상기 특허 문헌에는 추가로, 한정된 비율로 피브릴화된 다수 유형의 유기 섬유를 먼저 혼합한 다음 혼합물을 피브릴화하여 펄프를 제조하는 섬유 혼합-피브릴화 방법이 개시되어 있다.

<6> 제품 내에서 성능이 우수하면서도 비용면에서 유리한 대체 펄프를 제공하는 것이 계속 요구되고 있다. 다수의 개시물에 대체 보강재가 제안되어 있음에도 불구하고, 제안된 제품의 다수는 사용시 적절한 성능을 발휘하지 못하거나 현재 시판 제품에 비해 훨씬 비싸거나 다른 부정적인 속성을 갖는다. 따라서, 다른 시판 보강재보다 적절한 가격에서 높은 내마모성, 강도 및 내열성 면에서 개선된 성질을 나타내는 보강재가 여전히 필요하다.

<7> <발명의 요약>

<8> 본 발명의 일 실시양태는

<9> 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하고,

<10> 각각의 상기 섬유질 구조물은 피브릴 및 스톡(stalk)을 갖고 최대 치수가 15 ㎜ 이하이며 평균 길이-가중치 평균 길이가 2.0 ㎜ 이하이고,

<11> 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 스톡 및/또는 피브릴이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는, 섬유질 펄프에 관한 것이다.

<12> 본 발명의 다른 실시양태는

<13> (a) (1) 평균 길이가 10 ㎝ 이하이며 성분들의 총 고형물의 3 내지 40 중량%인 경질 막대형 폴리피리도비스이미다졸 섬유;

<14> (2) 피브릴화될 수 있고 평균 길이가 10 ㎝ 이하이며 성분들의 총 고형물의 60 내지 97 중량%인 다른 중합체로부터 유도된 섬유; 및

<15> (3) 물

<16> 을 포함하는 펄프 성분들을 배합하는 단계;

<17> (b) 성분들을 실질적으로 균질한 슬러리로 혼합하는 단계;

<18> (c) 동시에 (1) 펄프 성분 중의 섬유를 스톡 및 피브릴이 있는 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물로 피브릴화 및 절단 및 저작(masticating)하고;

<19> (2) 정련된 슬러리가 실질적으로 균질하도록 모든 고체를 분산시켜

<20> 슬러리를 공-정련하는 단계; 및

<21> (d) 정련된 슬러리로부터 물을 제거하여,

<22> 평균 최대 치수가 5 ㎜ 이하이고 길이-가중치 평균 길이가 1.3 ㎜ 이하인 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 갖고 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는 피브릴화 펄프를 제조하는 단계

<23> 를 포함하는, 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 포함하는 섬유질 펄프의 제조 방법이다.

<24> 본 발명의 또다른 실시양태는

<25> (a) (1) 평균 길이가 10 ㎝ 이하이고 성분들의 총 고형물의 3 내지 40 중량%인 경질 막대형 폴리피리도비스이미다졸 섬유; 및

<26> (2) 피브릴화될 수 있고 성분들의 총 고형물의 60 내지 97 중량%인 다른 중합체로부터 유도된 섬유

<27> 로 이루어진 군 중에서 선택되는 제1 섬유 및 물을 포함하는 성분들을 배합하는 단계;

<28> (b) 배합된 성분들을 실질적으로 균질한 현탁액으로 혼합하는 단계;

<29> (c) 현탁액을 디스크 정련기에서 정련하여 제1 섬유를 평균 길이 10 ㎝ 이하로 절단하고, 섬유의 적어도 일부를 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물로 피브릴화 및 저작하는 단계;

<30> (d) 정련된 현탁액, 평균 길이가 10 ㎝ 이하인 (a) (1 및 2) 군의 제2 섬유, 및 필요한 경우 물을 포함하는 성분들을 배합하여 총 성분 중 물 농도를 95 내지 99 중량%로 증가시키는 단계;

<31> (e) 필요한 경우 성분들을 혼합하여 실질적으로 균질한 현탁액을 형성하는 단계;

<32> (f) 동시에 (1) 펄프 성분 중의 섬유를 피브릴화 및 절단 및 저작하여 스톡 및 피브릴이 있는 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물로 형성하고;

<33> (2) 정련된 슬러리가 실질적으로 균질하도록 모든 고체를 분산시켜

<34> 혼합된 현탁액을 공-정련하는 단계; 및

<35> (g) 정련된 슬러리로부터 물을 제거하여,

<36> 평균 최대 치수가 5 ㎜ 이하이고 길이-가중치 평균 길이가 1.3 ㎜ 이하인 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 갖고 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는 피브릴화 펄프를 제조하는 단계

<37> 를 포함하는, 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물을 포함하는 섬유질 펄프의 제조 방법이다.

<38> 본 발명은 추가로 본 발명의 펄프를 포함하는 물품에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

<52> 본 발명은, 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하고, 각각의 섬유질 구조물은 피브릴 및 스톡을 갖고 최대 치수가 15 ㎜ 이하이고 평균 길이-가중치 평균 길이가 2.0 ㎜ 이하이며, 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물의 스톡 및/또는 피브릴이 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있는 섬유질 펄프에 관한 것이다.

<53> 본 발명의 펄프는 물품에서 마찰재 및 유체 밀봉재에서의 보강재, 틱소트로프(thixotrope)와 같은 가공 조제로서의 용도, 및 필터, 종이 및 시트 재료에서 용도를 갖는다. 또한, 본 발명은 폴리피리도비스이미다졸 배합물 펄프의 제조 방법에 관한 것이다.

<54> **I. 본 발명에 따른 방법의 제1 실시양태**

<55> 제1 실시양태에서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하는 섬유질 펄프의 제조 방법은 하기 단계를 포함한다. 먼저, 펄프 성분들을 배합하거나 첨가하거나 서로 접촉시킨다. 두번째로, 배합된 펄프 성분들을 실질적으로 균질한 슬러리로 혼합한다. 세번째로, 슬러리를 동시에 정련하거나 공-정련한다. 네번째로, 정련된 슬러리로부터 물을 제거한다.

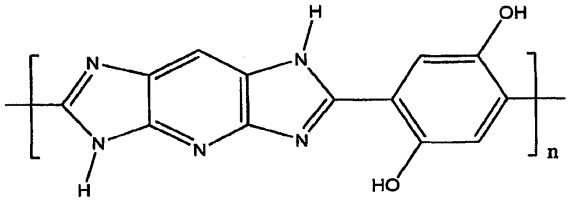
<56> **배합 단계**

<57> 배합 단계에서, 바람직하게는 펄프 성분들을 용기에 함께 첨가한다. 바람직한 실시양태에서, 펄프 성분은 (1) 폴리피리도비스이미다졸 섬유, (2) 1종 이상의 다른 섬유질 구조물, (3) 임의로는 기타 첨가제, 및 (4) 물을 포함한다.

<58> 폴리피리도비스이미다졸 섬유

<59> 본 발명은 폴리피리도비스이미다졸 섬유를 사용한다. 이 섬유는 강도가 높은 경질 막대형 중합체이다. 폴리피

리도비스이미다졸 섬유의 고유 점도는 20 dl/g 이상, 또는 25 dl/g 이상, 또는 28 dl/g 이상이다. 이러한 섬유로는 PIPD 섬유 (M5® 섬유, 및 폴리[2,6-디이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4(2,5-디히드록시)페닐렌으로부터 제조된 섬유로도 공지됨)가 포함된다. PIPD 섬유는 하기 구조를 기초로 한다.



<60>

<61> 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 PBI (폴리벤즈이미다졸) 섬유가 폴리비벤즈이미다졸이고 경질 막대형 중합체가 아니라는 점에서 시판 중인 PBI 섬유와 구별될 수 있다. PBI 섬유는 본 발명에서 사용되는 폴리피리도비스이미다졸 섬유와 비교할 때 섬유 인장 강도가 낮고 인장 모듈러스가 낮다.

<62> PIPD 섬유는 약 310 GPa (2100 그램/데니어)의 평균 모듈러스 및 약 5.8 GPa (39.6 그램/데니어) 이하의 평균 강인성(tenacity)을 가질 수 있다고 보고된 바 있다. 이들 섬유는 문헌 [Brew, *et al.*, *Composites Science and Technology* 1999, 59, 1109; Van der Jagt and Beukers, *Polymer* 1999, 40, 1035; Sikkema, *Polymer* 1998, 39, 5981; Klop and Lammers, *Polymer* 1998, 39, 5987; Hageman, *et al.*, *Polymer* 1999, 40, 1313]에 기재된 바 있다.

<63> 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 성분들의 총 고형물의 3 중량% 이상의 농도로 첨가된다. 몇몇 실시양태에서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 약 50 중량% 이하로 첨가된다. 또다른 실시양태에서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 약 80 중량% 이하의 양으로 첨가된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 성분들의 총 고형물의 25 내지 40 중량%이다. 제조 동안에 폴리피리도비스이미다졸이 다른 섬유질 구조물의 피브릴화를 돕는데 가장 효율적이라고 여겨지는 양으로 폴리피리도비스이미다졸 섬유가 존재한다는 점에서 이 범위가 특히 유용한 것으로 발견되었다.

<64> 몇몇 실시양태에서, 바람직하게는 폴리피리도비스이미다졸 섬유의 선밀도는 10 dtex 이하, 보다 바람직하게는 0.8 내지 2.5 dtex이다. 몇몇 실시양태에서 또한, 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 바람직하게는 이의 종축을 따른 평균 길이가 10 cm 이하, 보다 바람직하게는 0.65 내지 2.5 cm, 가장 바람직하게는 0.65 내지 1.25 cm이다.

<65> 폴리피리도비스이미다졸 중합체

<66> 폴리피리도비스이미다졸 섬유를 제조하는데 사용하기에 적합한 중합체는, 섬유로 형상화되기 위해 섬유-형성 분자량인 것이어야 한다. 중합체로는 단일중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

<67> 경질 막대형 폴리피리도이미다졸 중합체를 제조하는 한 가지 방법은 미국 특허 제5,674,969호(시케마 등)에 자세히 개시되어 있다. 폴리피리도이미다졸 중합체는 건조 성분들의 믹스를 폴리인산 (PPA) 용액과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 건조 성분은 피리도비스이미다졸-형성 단량체 및 금속 분말을 포함할 수 있다. 본 발명의 펄프에 사용되는 경질 막대형 섬유를 제조하는데 사용되는 폴리피리도비스이미다졸 중합체는 25개 이상, 바람직하게는 100개 이상의 반복 단위를 가져야 한다. 중합체 사슬의 반복 단위의 평균 수는 전형적으로 약 25 내지 약 25,000 범위, 보다 전형적으로 약 100 내지 1,000 범위, 보다 더 전형적으로 약 125 내지 500 범위, 더욱더 전형적으로 약 150 내지 300 범위이다.

<68> 본 발명의 대부분의 실시양태에서 유용한 폴리피리도비스이미다졸 섬유의 고유 점도는 20 dl/g 이상이다. 본 발명의 특정 실시양태에서는, 폴리피리도비스이미다졸 섬유의 고유 점도가 25 dl/g 이상인 것이 바람직하고, 다른 실시양태에서는 고유 점도가 28 dl/g 이상인 것이 바람직하다.

<69> 본 발명의 목적을 위해, 폴리피리도이미다졸 중합체의 상대 분자량은 중합체 생성물을 메탄 술폰산과 같은 적합한 용매를 사용하여 중합체 농도 0.05 g/dl로 희석하고, 30 ℃에서 하나 이상의 묽은 용액 점도 값을 측정함으로써 적합하게 결정된다. 본 발명의 폴리피리도이미다졸 중합체의 분자량의 전개는 하나 이상의 묽은 용액 점도 측정에 의해 적합하게 모니터링되고 그것과 상관관계를 갖는다. 따라서, 중합체 분자량을 모니터링하기 위하여, 묽은 용액의 상대 점도 ("V_{rel}" 또는 "η_{rel}" 또는 "n_{rel}") 및 고유 점도 ("V_{inh}" 또는 "η_{inh}" 또는 "n_{inh}") 측정이 전형적으로 사용된다. 묽은 중합체 용액의 상대 및 고유 점도는 하기 수학식에 따라 관련이 있다.

<70> $V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$

<71> 상기 식에서, ln는 자연 대수 함수이고 C는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel}는 중합체 용액 점도 대 중합체 무함유 용매 점도의 무단위 비율이고 따라서 V_{inh}는 역 농도의 단위로, 전형적으로 데시리터/그램 ("dl/g")으로 표현된다. 따라서, 본 발명의 특정 양태에서 메탄 술폰산 중의 중합체 농도 0.05 g/dl 및 30 ℃에서 고유 점도가 약 20 dl/g 이상인 중합체 용액을 제공하는 것을 특징으로 하는 폴리피리도이미다졸 중합체가 제조된다. 본원에 개시된 발명으로부터 생성되는 보다 높은 분자량의 중합체는 점성 중합체 용액을 생성하기 때문에, 메탄 술폰산 중의 중합체의 농도가 약 0.05 g/dl인 것이 적당한 시간 내에 고유 점도를 측정하기에 유용하다.

<72> 본 발명에 유용한 일례의 피리도비스이미다졸-형성 단량체로는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘과, 테레프탈산, 비스-(4-벤조산), 옥시-비스-(4-벤조산), 2,5-디히드록시테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-피리도디카르복시산, 2,6-나프탈렌디카르복시산, 2,6-퀴놀린디카르복시산 또는 이들의 임의의 배합물을 비롯한 다양한 산이 포함된다. 바람직하게는, 피리도비스이미다졸 형성 단량체로는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘 및 2,5-디히드록시테레프탈산이 포함된다. 특정 실시양태에서, 피리도이미다졸-형성 단량체는 포스포릴화된 것이 바람직하다. 바람직하게는, 포스포릴화된 피리도이미다졸-형성 단량체는 폴리인산 및 금속 촉매의 존재 하에 중합된다.

<73> 최종 중합체의 분자량 구성을 돕기 위해 금속 분말이 사용될 수 있다. 금속 분말로는 전형적으로 철 분말, 주석 분말, 바나듐 분말, 크롬 분말 및 이들의 임의의 배합물이 포함된다.

<74> 피리도비스이미다졸-형성 단량체 및 금속 분말을 혼합한 후 혼합물을 폴리인산과 반응시켜 폴리피리도이미다졸 중합체 용액을 형성한다. 목적하는 경우 추가의 폴리인산이 중합체 용액에 첨가될 수 있다. 전형적으로, 중합체 용액은 다이 또는 방사구를 통해 압출 또는 방사되어 필라멘트가 제조 또는 방사된다.

<75> 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물

<76> 폴리피리도비스이미다졸 섬유 이외에, 배합 단계에는 또한, 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물이 포함된다. 섬유질 구조물에는 섬유, 플록, 얀 또는 스테이플 섬유뿐만 아니라 중합체 피브리드와 같은 것들이 포함된다. 중합체 피브리드는 비(非)과립형의 섬유질 또는 필름-유사 입자이다. 몇몇 실시양태에서, 이들의 융점 또는 분해점은 320 ℃를 초과한다. 피브리드는 섬유는 아니지만, 웹으로 연결된 섬유-유사 영역을 갖는다는 점에서 섬유질이다. 피브리드의 평균 길이는 0.2 내지 1 ㎜이고 종횡비는 5:1 내지 10:1이다. 피브리드 웹의 두께 치수는 1 또는 2 마이크로미터 미만이고, 전형적으로 약 수분의 1 마이크로미터이다. 피브리드는, 미국 특허 제3,018,091호에 개시된 유형의 피브리드화 장치를 사용하는 것을 포함하고, 중합체 용액이 단일 단계로 침전 및 전단되는 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 다수의 실시양태에서, 일부 피브리드는 건조되는 경우 이들의 필름-유사 특성을 잃기 때문에, 피브리드는 건조되기 전에 사용되는 경우에만 유용하다.

<77> 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물은 성분들의 총 고형물의 약 20 중량% 이상의 농도로 첨가된다. 몇몇 실시양태에서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물은 약 60 중량% 이하로 첨가된다. 또다른 실시양태에서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물은 약 75 중량% 이하의 양으로 첨가된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물은 성분들의 총 고형물의 60 내지 97 중량%이다.

<78> 바람직하게는, 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 평균 길이는 10 ㎝ 이하, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 ㎝, 가장 바람직하게는 0.6 내지 2 ㎝이다. 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물이 섬유인 경우, 이들 섬유의 선밀도는 10 dtex 이하이다. 펄프 성분들을 함께 배합하기 전에, 임의의 연속 필라멘트 형태의 섬유질 구조물은 보다 짧은 섬유, 예컨대 스테이플 섬유 또는 플록으로 절단될 수 있다.

<79> 기타 섬유질 구조물 중합체

<80> 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물에 사용되는 중합체로는 열가소성 중합체, 열경화성 중합체, 액정 중합체 및 기타 중합체가 포함될 수 있다. 중합체로는 단일중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

<81> 일반적으로, 열경화성 중합체는 점성 액체로 흘러 섬유 및 기타 형상의 구조로 형성될 수 있도록, 단시간 동안 적절한 온도로 가열되는 전구체를 갖는다. 이어서, 액체 중합체는 전형적으로 화학적 가교 반응하여 액체가 고화 또는 "경화"되어 열에 비가역적인 불용해성(infusible) 물질을 형성한다.

<82> 열가소성 중합체는 가열되는 경우 고점성 액체처럼 흐르고, 이들은 냉각에 의해 고화될 수 있으며 재가열시 액체 상태로 돌아온다. 열가소성 섬유를 제조하는데 사용하기에 적합한 중합체는 섬유로 형상화되기 위해 섬유-형성 분자량인 것이어야 한다. 전형적인 열가소성 중합체는 흐르도록 제조되고 후속 가열 및 냉각에 의해 되풀

이해서 가역적으로 고화될 수 있다. 가열된 점성 액체 상태에서, 열가소성 중합체는 섬유 및 기타 형상의 구조물로 형성될 수 있다. 이어서, 액체 중합체를 전형적으로 냉각시켜 섬유 및 형상화된 구조물을 고화시킨다.

<83> 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물에 사용되는 대표적인 중합체로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 고급 사슬 폴리올레핀 및 이들의 혼합물을 포함한 폴리올레핀; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 및 이들의 혼합물을 포함한 폴리에스테르; 아크릴; 나일론을 포함한 폴리아미드; 파라-아라미드 및 메타-아라미드를 포함한 방향족 폴리아미드; 셀룰로오스성 중합체 및 셀룰로오스 유도체 중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함한 플루오로중합체; 폴리벤즈아졸, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 기타 방향족 및 지방족 중합체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

<84> 임의적인 기타 첨가제

<85> 혼합 단계에서 슬러리 중에 현탁되어 있고 상기에 열거된 필수 고체 성분에 대한 정련 단계의 효과를 유의하게 변화시키지 않는 한 기타 첨가제가 임의로 첨가될 수 있다. 적합한 첨가제로는 안료, 염료, 산화방지제, 난연성 화합물, 및 기타 가공 및 분산 조제가 포함된다. 바람직하게는, 펄프 성분에는 석면이 포함되지 않는다. 다시 말하자면, 생성된 펄프는 석면 무함유이거나 석면이 없다.

<86> 물

<87> 물은 총 성분의 95 내지 99 중량%, 바람직하게는 총 성분의 97 내지 99 중량%의 농도로 첨가된다. 추가로, 물은 처음에 첨가될 수 있다. 이어서, 배합된 성분들을 동시에 혼합하면서 물 중 분산을 최적화하는 속도로 다른 성분들이 첨가될 수 있다.

<88> **혼합 단계**

<89> 혼합 단계에서, 성분들은 실질적으로 균질한 슬러리에 혼합된다. "실질적으로 균질한"이란, 무작위 슬러리 샘플이 배합 단계에서의 총 성분 중에서와 ± 10 중량%, 바람직하게는 ± 5 중량%, 가장 바람직하게는 ± 2 중량%로 동일한 중량% 농도의 각 출발 성분을 함유하는 것을 의미한다. 예를 들어, 총 혼합물 중 고형물의 농도가 폴리피리도비스이미다졸 섬유 50 중량% + 다른 중합체로부터 유도된 섬유 50 중량%이면, 혼합 단계에서 실질적으로 균질한 혼합물이란, 무작위 슬러리 샘플이 (1) 50 중량% ± 10 중량%, 바람직하게는 ± 5 중량%, 가장 바람직하게는 ± 2 중량%의 다른 중합체 섬유로부터 유도된 섬유 농도 및 (2) 50 중량% ± 10 중량%, 바람직하게는 ± 5 중량%, 가장 바람직하게는 ± 2 중량%의 폴리피리도비스이미다졸 섬유 농도를 갖는 것을 의미한다. 혼합은 회전 블레이드 또는 그 밖의 임의의 교반기가 있는 임의의 용기에서 수행될 수 있다. 혼합은 성분이 첨가된 후, 또는 성분이 첨가되거나 배합되는 동안 일어날 수 있다.

<90> **정련 단계**

<91> 정련 단계에서 펄프 성분들은 하기와 같이 동시에 공-정련되거나 전환되거나 개질된다. 다른 중합체로부터 유도된 섬유 및 폴리피리도비스이미다졸 섬유는, 스톡 및 피브릴을 갖는 불규칙적 형상의 섬유질 구조물로 피브릴화 및 절단 및 저작된다. 모든 고체는 정련된 슬러리가 실질적으로 균질하도록 분산된다. "실질적으로 균질한"은 상기에 정의된 바와 같다. 바람직하게는, 정련 단계는 혼합된 슬러리를 하나 이상의 디스크 정련기에 통과시키거나 또는 슬러리를 단일 정련기를 통해 다시 재순환시키는 것을 포함한다. "디스크 정련기"라는 용어는 서로에 대해 회전하여 디스크 사이의 전단 작용에 의해 성분들을 정련하는 하나 이상의 디스크 쌍을 함유한 정련기를 의미한다. 하나의 적합한 유형의 디스크 정련기에서, 정련되는 슬러리는 서로에 대해 회전가능한 밀접한 간격의 원형 회전자 및 고정자 디스크 사이에 펌핑된다. 각 디스크는 적어도 부분적으로 방사상 연장된 표면 홈을 갖는, 다른 디스크에 대면하는 표면을 갖는다. 사용될 수 있는 바람직한 디스크 정련기는 미국 특허 제4,472,241호에 개시되어 있다. 바람직한 실시양태에서, 디스크 정련기의 판 간격은 최대 0.18 ㎜로 설정되고, 바람직하게는 간격은 0.13 ㎜ 이하로 설정되며, 실제 최소 설정값은 약 0.05 ㎜이다.

<92> 균질 분산 및 적절한 정련을 위해 필요한 경우, 혼합된 슬러리는 디스크 정련기를 1회를 초과하게 통과하거나 또는 일련의 두개 이상의 디스크 정련기를 통과할 수 있다. 혼합된 슬러리가 하나의 정련기에서만 정련되는 경우, 생성된 슬러리가 부적절하게 정련되고 불균질하게 분산되는 경향이 있다. 분산되어 실질적으로 균질한 분산액을 형성하기 보다는 전체적으로 또는 실질적으로 하나의 고체 성분 또는 다른 성분 또는 두 성분 모두의 집괴(conglomerate) 또는 응집체가 형성될 수 있다. 혼합된 슬러리가 정련기를 1회를 초과하게 통과하거나 또는 하나 초과의 정련기를 통과하는 경우 상기 집괴 또는 응집체는 파괴되어 슬러리 중에 분산될 경향이 더 크다. 임의로는, 정련된 슬러리를 스크린에 통과시켜 장섬유 또는 덩어리를 분리시킬 수 있고, 이는 허용가능한 길이

또는 농도로 절단될 때까지 하나 이상의 정련기로 재순환될 수 있다.

<93> 다중 성분을 함유하는 실질적으로 균질한 슬러리가 상기 공정 단계에서 공-정련되기 때문에, 임의의 한 유형의 펄프 성분 (예를 들어, 폴리피리도비스이미다졸 섬유)이 다른 모든 유형의 펄프 성분 (예를 들어, 다른 중합체로부터 유도된 섬유)의 존재 하에서 펄프로 정련되는 동안 다른 성분들도 정련된다. 이러한 펄프 성분의 공-정련으로, 두 펄프를 단지 함께 혼합하여 생성된 펄프 블렌드보다 우수한 펄프가 형성된다. 두 펄프를 첨가한 다음 이들을 단지 함께 혼합하면, 본 발명에 따라 펄프 성분들을 펄프로 공-정련하여 생성된 실질적으로 균질하고 치밀하게 연결된 펄프의 섬유질 구성성분이 형성되지 않는다.

<94> **제거 단계**

<95> 이후, 정련된 슬러리로부터 물이 제거된다. 물은 탈수 장치, 예를 들어 수평 필터 상에 펄프를 수집함으로써 제거될 수 있고, 목적하는 경우 압력을 적용하거나 펄프 필터 케이크를 압착하여 추가의 물을 제거할 수 있다. 이어서, 탈수된 펄프는 임의로는 목적하는 수분 함량으로 건조되고/되거나 포장되거나 또는 롤에 감길 수 있다. 몇몇 바람직한 실시양태에서는, 생성된 펄프가 스크린 상에 수집되고 롤로 감길 수 있는 정도로 물이 제거된다. 몇몇 실시양태에서는, 존재하는 물이 총 약 60 중량% 이하, 바람직하게는 총 4 내지 60 중량%인 것이 목적하는 물의 양이다. 그러나, 몇몇 실시양태에서는, 펄프가 더 많은 물을 보유할 수 있어, 물의 총량이 총 75 중량% 정도로 더 많이 존재할 것이다.

<96> **도 1 및 2**

<97> 상기 방법은 이제 도 1 및 2를 참고로 기술된다. 상세한 설명 전체에서 유사한 도면 부호는 도면의 모든 도에서 유사한 요소를 나타낸다.

<98> 도 1은 본 발명에 따라 "습윤" 펄프를 제조하는 습식 공정의 하나의 실시양태의 블록 다이아그램을 나타낸다. 펄프 성분 (1)이 용기 (2)에 첨가된다. 용기 (2)에는 세탁기내 믹서와 유사한 내부 믹서가 있다. 믹서는 성분들을 물에 분산시켜 실질적으로 균질한 슬러리를 생성한다. 혼합된 슬러리는 슬러리를 정련하는 제1 정련기 (3)로 옮겨진다. 이어서, 임의로는, 정련된 슬러리는 제2 정련기 (4)에 이어서 임의로는 제3 정련기 (5)로 옮겨질 수 있다. 3개의 정련기를 예시하였지만 목적하는 균질화도 및 정련도에 따라 임의의 수의 정련기가 사용될 수 있다. 일련의 정련기 중 마지막 정련기 이후, 정련된 슬러리는 임의로는 필터 또는 분류기 (6)로 옮겨져, 소정의 메쉬 또는 스크린 크기 이하로 분산된 고체를 함유하는 슬러리는 통과되고 소정의 메쉬 또는 스크린 크기를 초과하는 분산된 고체는 라인 (7)과 같은 하나 이상의 정련기, 또는 재순환된 슬러리의 정련 전용 정련기 (8)로 재순환되며, 이로부터 정련된 슬러리는 다시 필터 또는 분류기 (6)로 보내진다. 적합하게 정련된 슬러리는 필터 또는 분류기 (6)에서 물을 제거하는 수평 물 진공 필터 (9)로 보내진다. 슬러리는 임의의 통상적인 방법 및 장치, 예를 들어 하나 이상의 펌프 (10)에 의해 한 지점에서 다른 지점으로 옮겨질 수 있다. 이어서, 펄프는 목적하는 농도의 물을 함유할 때까지 물을 더 제거하는 건조기 (11)로 수송된다. 이어서 정련된 펄프는 곤포기 (12)에서 포장된다.

<99> 도 2는 본 발명에 따라 "건조" 펄프를 제조하는 건식 공정의 한 실시양태의 블록 다이아그램을 나타낸다. 상기 건식 공정은 수평 물 진공 필터 (9) 이후를 제외하고는 습식 공정과 동일하다. 필터 후, 펄프는 목적하는 물 농도를 가질 때까지 물을 더 제거하는 프레스 (13)를 통과한다. 이어서, 펄프는 플루퍼(fluffer) (14)를 통과하여 펄프를 플루핑한 후 물을 더 제거하기 위해서 건조기 (11)를 통과한다. 이어서, 펄프는 회전자 (15)를 통과하고 곤포기 (12)에서 포장된다.

<100> **II. 본 발명의 방법의 제2 실시양태**

<101> 제2 실시양태에서, 본 발명의 펄프의 제조 방법은 하기 차이점을 제외하고는 상기에 기재된 방법의 제1 실시양태와 동일하다.

<102> 모든 성분들을 함께 배합하기 전에, 폴리피리도비스이미다졸 섬유 또는 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물, 또는 폴리피리도비스이미다졸 섬유 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물 둘 모두를 짧게 할 필요가 있을 수도 있다. 이는 물과 섬유 성분을 배합함으로써 수행된다. 이어서, 물과 섬유를 혼합하여 제1 현탁액을 형성하고 제1 디스크 정련기에 통과시켜 섬유를 짧게 한다. 디스크 정련기는 섬유를 평균 길이 10 cm 이하로 절단한다. 또한, 디스크 정련기는 섬유를 부분적으로 피브릴화시키고 부분적으로 저작할 것이다. 이전에 첨가되지 않았던 다른 섬유 또한 이러한 방식으로 짧게 될 수 있고 제2 가공 현택액이 형성된다. 이어서, 다른 섬유 (또는 물에서 가공되는 경우 제2 현탁액)는 제1 현탁액과 배합된다.

<103> 필요한 경우, 다른 성분이 첨가되기 전 또는 첨가된 후 또는 첨가되는 동안 물이 더 첨가되어 물의 농도가 총 성분의 95 내지 99 중량%로 증가된다. 모든 성분이 배합된 후, 필요한 경우 이들은 혼합되어 실질적으로 균질한 슬러리를 형성할 수 있다.

<104> 이어서, 슬러리 중의 성분들은 함께, 즉 동시에 공-정련된다. 모든 또는 실질적으로 모든 폴리피리도비스이미다졸 섬유 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물이 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물로 전환되도록, 상기 정련 단계는 현탁액 중의 고형물을 피브릴화 및 절단 및 저작하는 것을 포함한다. 또한, 상기 정련 단계는 정련된 슬러리가 실질적으로 균질하도록 모든 고체를 분산시킨다. 이후, 방법의 제1 실시양태에서와 같이 물이 제거된다. 상기 두 방법 모두에 의해 동일하거나 또는 실질적으로 동일한, 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하는 섬유질 펄프가 제조된다.

<105> **본 발명에 따른 펄프**

<106> 본 발명의 방법에 의해 제조된 결과 생성물은 제품에서 보강재로 사용하기 위한 폴리피리도비스이미다졸 피브릴화 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 피브릴화 섬유질 구조물의 배합물을 포함하는 섬유질 펄프이다. 펄프는 (a) 불규칙적 형상의 피브릴화 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물, (b) 다른 중합체로부터 유도된 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물, (c) 임의로는 기타 소량 첨가제, 및 (d) 물을 포함한다.

<107> 물론, 펄프 중 각 성분 구성성분의 농도는 펄프를 제조하는데 사용되는 대응 성분에 대해 앞서 기재된 농도에 상응한다.

<108> 다른 중합체로부터 유도된 불규칙적 형상의 피브릴화 섬유질 구조물 및 폴리피리도비스이미다졸 피브릴화 섬유질 구조물은 스톡 및 피브릴을 갖는다. 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 피브릴 및/또는 스톡은 폴리피리도비스이미다졸 피브릴 및/또는 스톡과 실질적으로 얽혀 있다. 피브릴은 중요하고 펄프 및 최종 제품에서 인접 입자에 부착되어 인접 입자를 고정하는 후크 또는 패스너 또는 텐타클(tentacle)로 작용하여 최종 제품에 완전성을 제공한다.

<109> 바람직하게는, 다른 중합체로부터 유도된 피브릴화 섬유질 구조물 및 폴리피리도비스이미다졸 피브릴화 섬유질 구조물의 평균 최대 치수는 7 ㎜ 이하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 4 ㎜, 가장 바람직하게는 0.1 내지 3 ㎜이다. 바람직하게는, 다른 중합체로부터 유도된 피브릴화 섬유질 구조물 및 폴리피리도비스이미다졸 피브릴화 섬유질 구조물의 길이-가중치 평균 길이는 2.0 ㎜ 이하, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.0 ㎜, 가장 바람직하게는 0.75 내지 1.2 ㎜이다.

<110> 본 발명의 펄프는 바람직하게는 수분 함량이 높다. 몇몇 실시양태에서, 수분 함량은 약 10 중량%를 초과한다. 몇몇 실시양태에서, 수분 함량은 약 20 중량%를 초과한다.

<111> 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물의 배합물을 포함하는 섬유질 펄프에는 동일한 물질의 실질적인 응집물 또는 집괴가 없다. 또한, 펄프는 배수 특성의 척도이며 TAPPI 시험 T 227 om-92에 따라 측정한 캐나다 표준 여수도 (CSF)가 100 내지 700 ml, 바람직하게는 250 내지 450 ml이다.

<112> 펄프의 표면적은 피브릴화 정도의 척도로서 펄프로부터 제조된 제품의 다공도에 영향을 미친다. 몇몇 실시양태에서, 본 발명의 펄프의 표면적은 3 내지 12 m^2/g이다. 몇몇 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 펄프의 표면적은 7 내지 11 m^2/g이다.

<113> 보강재 및 마찰재 및 유체 밀봉재 전체에 실질적으로 균질하게 분산된 피브릴화 섬유질 구조물은 폴리피리도비스이미다졸 중합체의 고온 특성 및 폴리피리도비스이미다졸 섬유의 피브릴화 경향 덕택에 다수의 보강 자리를 제공한다고 여겨진다. 공-정련된 경우, 폴리피리도비스이미다졸 피브릴화 섬유질 구조물 및 다른 중합체로부터 유도된 피브릴화 섬유질 구조물의 블렌딩은 마찰재 및 유체 밀봉재에서 항상 다른 중합체로부터 유도된 섬유질 구조물에 일부 폴리피리도비스이미다졸 섬유질 구조물이 근접하도록 치밀하여, 서비스 응력 및 마모가 항상 공유된다.

<114> 유체 밀봉재

<115> 본 발명은 추가로 유체 밀봉재 및 유체 밀봉재의 제조 방법에 관한 것이다. 유체 밀봉재는 장벽에 또는 장벽으로 사용되어 유체 및/또는 기체의 배출을 방지하고 두 물품이 서로 접합된 곳에서의 불순물의 유입을 방지한다. 유체 밀봉재의 예시적인 용도는 가스켓이다. 유체 밀봉재는 결합제; 임의로는 1종 이상의 충전제; 및 본 발명

의 펄프를 포함하는 섬유질 보강재를 포함한다. 적합한 결합제로는 니트릴 고무, 부타디엔 고무, 네오프렌, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무 및 이들의 혼합물이 포함된다. 결합제는 모든 다른 출발 물질과 함께 첨가될 수 있다. 전형적으로, 결합제는 건조 성분이 함께 혼합되는 가스켓 제조 공정의 제1 단계에서 첨가된다. 기타 성분은 임의로는 비경화 고무 입자 및 고무 용매, 또는 용매 중의 고무의 용액을 포함하여 결합제가 충전제 및 펄프의 표면에 코팅되게 한다. 적합한 충전제로는 황산바륨, 점토, 활석 및 이들의 혼합물이 포함된다.

<116> 유체 밀봉재를 제조하기에 적합한 공정으로는, 예를 들어 비터(beater)-첨가 공정 또는 가스켓이 물질의 슬러리로부터 제조되는 습식 공정, 또는 캘린더링이라 불리는 공정 또는 성분들이 엘라스토머 또는 고무 용액 중에서 배합되는 건식 공정이 있다.

<117> 마찰재

<118> 본 발명의 펄프는 마찰재에서 보강재로 사용될 수 있다. "마찰재"란 마찰 특성, 예를 들어 운동 에너지를 정지 또는 전달하는 마찰 계수, 고온에서의 안정성, 내마모성, 소음 및 진동 감쇠 성질 등을 위해 사용되는 물질을 의미한다. 마찰재의 예시적인 용도로는 브레이크 패드, 브레이크 블록, 건조 클러치 페이싱, 클러치 면 세그먼트, 브레이크 패드 배킹/절연 층, 자동차 트랜스미션지, 습식 브레이크 및 기타 산업적 마찰 종이가 포함된다.

<119> 상기 새로운 용도의 관점에서, 본 발명은 추가로 마찰재 및 마찰재의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 마찰재는 마찰 개질제; 임의로는 1종 이상의 충전제; 결합제; 및 본 발명의 섬유질 펄프를 포함하는 섬유질 보강재를 포함한다. 적합한 마찰 개질제로는 금속 분말, 예를 들어 철, 구리 및 아연; 연마제, 예를 들어 마그네슘 및 알루미늄의 산화물; 윤활제, 예를 들어 합성 및 천연 흑연, 및 몰리브데늄 및 지르코늄의 황화물; 및 유기 마찰 개질제, 예를 들어 합성 고무 및 캐슈 넛 쉘 수지 입자가 있다. 적합한 결합제로는 열경화성 수지, 예를 들어 페놀 수지 (즉, 직선형 (100%) 페놀 수지 및 고무 또는 에폭시로 개질된 다양한 페놀 수지), 멜라민 수지, 에폭시 수지 및 폴리이미드 수지 및 이의 혼합물이 있다. 적합한 충전제로는 중정석, 백악, 석회석, 점토, 활석, 기타 다양한 마그네슘-알루미늄-실리케이트 분말, 규회석, 아타풀가이트 및 이의 혼합물이 포함된다.

<120> 마찰재를 제조하는 실제 단계는 목적하는 마찰재의 유형에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 성형된 마찰 부품을 제조하는 방법은 일반적으로, 목적하는 성분들을 금형에서 배합하고, 부품을 경화시키고, 목적하는 경우 부품을 형상화, 열 처리 및 분쇄하는 것을 포함한다. 자동차 트랜스미션지 및 마찰 종이는 일반적으로 목적하는 성분들을 슬러리 중에서 배합하고 통상적인 제지 공정을 사용하여 제지기에서 종이를 제조함으로써 제조될 수 있다.

<121> 틱소트로프와 같은 가공 조제 또는 필터 재료로서의 용도를 비롯한 다수의 기타 펄프 응용분야가 가능하다. 또는 필터 재료로서 사용되는 경우 전형적으로, 본 발명의 펄프를 결합제와 배합하고, 성형된 형상의 시트 또는 종이 제품을 통상적인 방법으로 제조한다.

<122> **시험 방법**

<123> 하기 시험 방법을 하기 실시예에 사용하였다.

<124> 캐나다 표준 여수도 (CSF)를 광학 현미경과 함께 TAPPI 방법 T 227에 기재된 바와 같이 측정하였다. CSF는 묽은 펄프 현탁액의 배수 속도를 측정한다. 이는 피브릴화 정도를 평가하기에 유용한 시험이다.

<125> 섬유 품질 분석기 (오피테스트 이큅먼트사(OpTest Equipment Inc., 캐나다 K6A 3S3 온타리오 허키스버리 900 투퍼 스트리트 소재)에 의해 판매됨)를 사용하여 TAPPI 시험 방법 T 271에 따라 길이-가중치 평균 길이를 비롯한 평균 섬유 길이를 측정하였다. 상기 시험의 수행으로부터 얻어진 데이터는 특정 조건 하에서 수성 슬러리로부터 배수된 물의 밀리미터를 나타내는 캐나다 표준 여수도 수치로 표현된다. 수치가 크면 여수도 및 물의 배수 경향이 높음을 의미한다. 작은 수치는 분산액이 느리게 배수되는 경향을 나타낸다. 더 많은 수의 피브릴은 형성 종이 매트를 통해 물이 배수되는 속도를 감소시키므로, 여수도와 펄프의 피브릴화 정도는 반비례한다.

<126> 온도: 모든 온도는 섭씨 온도 (℃)로 측정하였다.

<127> 데니어는 ASTM D 1577에 따라 측정하였고, 섬유 9000 미터에 대한 중량(그램)으로 나타낸 섬유의 선밀도이다. 데니어는 텍스테크노 (Textechno, 독일 뮌헨 소재)의 진동계(Vibroscope) 상에서 측정하였다. 데니어의 10/9 배는 덱시텍스 (dtex)와 동일하다.

실 시 예

<128> 본 발명을 하기 특정 실시예로 예시한다. 달리 언급하지 않는 한 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한다. 본 발명의 방법 또는 방법들에 따라 제조된 실시예는 숫자로 나타낸다.

<129> 실시예 1

<130> 본 발명의 본 실시예에서, PIPD 중합체로부터 제조되고 마젤란 시스템즈 인터내셔날(Magellan Systems International, 미국 버지니아주 리치몬드 소재)에 의해 상표 M5®로 판매되는 폴리피리도비스이미다졸 스테이플 섬유의 공급원료로부터 본 발명의 펄프를 제조하였다. 스테이플은 절단 길이가 50 mm 미만이고 필라멘트 선밀도가 약 2 dpf (필라멘트 당 2.2 dtex)이었다. 절단 길이가 6.4 mm인, 시판 중인 케블라® 브랜드 플록인 스타일(Style) 1F178 형태의 파라-아라미드 섬유를 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. de Pont de Nemours and Company, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터 얻었다.

<131> PIPD 스테이플 및 물을 함께 판 간격이 0.13 mm로 설정된 스프라우트-발드론(Sprout-Waldron) 30.5 cm 단일 디스크 정련기로 직접 공급하고 예비-펄프화하여 13 mm 범위의 허용가능한 가공 길이에 도달시켰다.

<132> 그런 다음, 예비-펄프화된 PIPD 섬유 및 절단된 파라-아라미드 섬유와 물을 파라-아라미드 섬유 75 중량% 및 PIPD 스테이플 30 중량%의 고형물 농도로 강하게 교반되는 혼합 탱크 내에서 배합하고 혼합하여 총 성분 농도가 약 2 내지 3 중량%인 펌핑가능한 균질한 슬러리를 형성하였다. 이어서, 슬러리를 스프라우트-발드론 12" 단일 디스크 정련기를 통해 재순환 및 공-정련하였다.

<133> 정련기는 파라-아라미드 섬유 및 PIPD 스테이플 둘 모두를 스톡 및 피브릴을 갖는 불규칙적 형상의 섬유질 구조물로 동시에 피브릴화 및 절단 및 저작하고, 정련된 슬러리가 (이전에 정의된 바와 같이) 실질적으로 균질하도록 모든 고체를 분산시켰다.

<134> 이후, 상기 정련된 슬러리를 필터 백을 사용하여 여과하고, 가압을 통해 탈수하고, 큰 지퍼락(ZIPLOC)® 유형의 저장 백에 넣었다. 섬유질 구조물의 평균 최대 치수는 5 mm 이하이고 길이-가중치 평균은 1.3 mm 이하였다.

<135> 실시예 2

<136> 혼합물이, 12.7 mm의 길이로 절단된 1.5 dpf (필라멘트 당 1.7 dtex) 노멕스(Nomex) 섬유 (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터 얻음) 50 중량%, 및 실시예 1의 PIPD 섬유 공급원료 50 중량%로 이루어져 있는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 또다른 본 발명의 펄프를 제조하였다. 섬유질 구조물의 평균 최대 치수는 5 mm 이하이고 길이-가중치 평균은 1.3 mm 이하였다.

<137> 실시예 3

<138> 혼합물이, 절단 길이가 12.7 mm인 1.7 dtex (필라멘트 당) PBO 섬유 (토요보 캄파니사(일본 오사카 키타쿠 2-2-8 도지마-하마 소재)의 자일론부에 의해 판매됨) 60 중량%, 및 실시예 1의 PIPD 섬유 공급원료 60 중량%로 이루어져 있는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 또다른 본 발명의 펄프를 제조하였다. 섬유질 구조물의 평균 최대 치수는 5 mm 이하이고 길이-가중치 평균은 1.3 mm 이하였다.

<139> 실시예 4

<140> 혼합물이, 미국 특허 제3,756,908호에 기재된 바와 같이 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미드)로부터 제조되고 CSF 값이 약 488 ml이고 길이-가중치 평균 길이가 0.77 mm인 메타-아라미드 피브리드 50 중량%, 및 실시예 1의 PIPD 섬유 공급원료 50 중량%로 이루어져 있는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 또다른 본 발명의 펄프를 제조하였다. 섬유질 구조물의 평균 최대 치수는 5 mm 이하이고 길이-가중치 평균은 1.3 mm 이하였다.

<141> 실시예 5

<142> 본 발명의 펄프가 혼입된 디스크 브레이크 패드를 하기 방식으로 제조하였다. 캐슈 넛 쉘 수지 7 중량%, 무기 충전제 17 중량%, 흑연, 코크스 및 윤활제 21 중량%, 무기 연마제 18 중량% 및 연질 금속 16 중량%의 혼합물을 포함하는 석면 무함유 베이스 화합물 분말 약 20 kg을 50-리터 리틀포드(Littleford) 믹서 내에서 10 내지 20분 동안 함께 혼합하였다. 믹서에는 "별 및 막대" 형상의 블레이드가 있는 두개의 고속 초퍼(chopper) 및 더 느리게 회전하는 플로(plough)가 있었다.

<143> 이어서, 잘 블렌딩된 베이스 화합물 분말 5 킬로그램을, 화합물 분말과 펄프의 합계 중량을 기준으로 3.8 중량%의 양으로 본 발명의 펄프와 배합하였다. 그런 다음, 추가 5 내지 10분 동안 혼합하여 펄프를 베이스 화합물

분말에 분산시켰다. 일단 혼합되면 생성된 브레이크 패드 조성물은, 섬유가 베이스 화합물 분말에 잘 분산되어 있고 베이스 화합물 분말로 완전히 코팅되어 있으며 펄프의 뭉침 또는 어떠한 구성성분의 분할도 실질적으로 발견할 수 없는 정상적인 시각적 외관을 가졌다.

<144> 이후, 브레이크 패드 조성물을, 전방 디스크 브레이크 패드를 위한 단일-공동 강철 금형에 붓고 약 5/8 인치 (16 ㎜)의 표준 두께로 저온 압축한 후 금형으로부터 제거하여 약 200 그램의 중량을 갖는 예비-성형된 브레이크 패드를 형성하였다. 12개의 복제 예비-성형품을 제조하였다. 이어서, 예비-성형품을 2개의 다중-공동 금형에 넣어 시판 프레스에 넣고, 페놀성 반응 기체가 방출되도록 주기적으로 압력을 해제하면서 약 15분 동안 300 °F (149℃)에서 프레스-경화 (페놀성 결합제 가교 및 반응)시킨 후 오븐에서 가볍게 속박하여 4시간 동안 340°F (171℃)에서 경화시켜 페놀성 결합제 가교를 완결시켰다. 이어서 경화된 성형 패드를 약 1/2 인치 (13 ㎜)의 목적하는 두께로 연마하였다.

<145> 실시예 6

<146> 본 실시예는 본 발명의 펄프가 밀봉 응용분야용 비터-부가 가스켓 중에 혼입될 수 있는 방법을 예시한다. 물, 고무, 라텍스, 충전제, 화학 물질, 및 본 발명의 펄프를 목적하는 양으로 배합하여 슬러리를 형성하였다. 순환 와이어 시브(sieve)(예를 들어 제지기 스크린 또는 와이어) 상에서, 슬러리의 물을 대부분 배수시키고, 가열 터널에서 건조시키고, 가열된 캘린더 롤 상에서 가황시켜 최대 두께가 약 2.0 ㎜인 물질을 형성하였다. 이 물질을 유압 프레스 또는 2롤 캘린더에서 압축하여 밀도를 증가시키고 밀봉성을 개선시켰다.

<147> 이러한 비터-부가 가스켓 물질은 일반적으로 등가의 압축-섬유 물질 만큼 양호한 밀봉성을 갖지 않고 온화한-압력 고온 응용분야에 가장 적합하다. 비터-부가 가스켓은 보조 엔진 가스켓, 또는 추가 가공 후, 실린더 헤드 가스켓 제조에 응용될 수 있다. 상기 목적을 위해서, 스파이킹된 금속 시트의 양쪽 측면에 반제품을 적층하고 스파이크에 의해 물리적으로 적소에 고정시켰다.

<148> 실시예 7

<149> 본 실시예는 본 발명의 펄프가 캘린더링 공정에 의해 제조된 가스켓 중에 혼입될 수 있는 방법을 예시한다. 물을 제외하고는 실시예 6과 동일한 성분을 함께 철저히 혼합한 후 적절한 용매를 사용하여 제조된 고무 용액과 블렌딩하였다.

<150> 혼합 후, 일반적으로 화합물을 롤 캘린더로 배치식으로 수송하였다. 캘린더는 냉각되는 소형 롤 및 가열되는 대형 롤로 구성되어 있었다. 화합물을 공급하고 두개의 롤의 회전 운동에 의해서 캘린더 닙에 들어갔다. 화합물은 압력에 따라서, 일반적으로 약 0.02 ㎜ 두께의 층으로 고온의 하부 롤 주변에 부착되고 이를 감싸서 구성 화합물 층으로부터 제조된 가스켓 물질을 형성하였다. 그런 도중, 용매가 증발되고 엘라스토머의 가황이 시작되었다.

<151> 목적하는 가스켓 물질 두께에 도달하면, 롤을 정지시키고 가스켓 물질을 고온 롤로부터 절단하고 목적하는 크기로 절단하고/절단하거나 펀칭하였다. 추가 가압 또는 가열은 필요하지 않았고, 물질은 가스켓으로서 사용할 수 있었다. 상기 방식으로 두께가 약 7 ㎜ 이하인 가스켓이 제조될 수 있었다. 그러나, 상기 방식으로 제조된 대부분의 가스켓은 통상 두께가 약 3 ㎜ 이하로서 훨씬 더 얇았다.

<152> 실시예 8

<153> 본 실시예는 본 발명의 펄프가 자동 트랜스미션지 응용분야에 혼입될 수 있는 방법을 예시한다. 바람직한 양의 본 발명의 펄프, 점토, 라텍스, 마찰 개질제, 예컨대 실리카 및 탄소, 및 규조토를 함유하는 슬러리를 사용하여 제지기 상에서 종이를 형성하였다. 종이에서 링을 찍어내고, 이 물체를 결합제 수지, 예컨대 페놀 수지의 용액 중에 침액시켰다. 가열하여 잔여 용매를 제거하고 수지를 경화시킬 때, 자동 트랜스미션에 사용되는 금속 판에 상기 링이 점착되었다.

도면의 간단한 설명

<39> 본 발명은 하기에 기재된 첨부 도면과 관련된 본 발명의 상세한 설명으로부터 더 완전하게 이해될 수 있다.

<40> 도 1은 본 발명에 따라 "습윤" 펄프를 제조하기 위한 습식 공정을 수행하는 장치의 블록 다이아그램이다.

<41> 도 2는 본 발명에 따라 "건조" 펄프를 제조하기 위한 건식 공정을 수행하는 장치의 블록 다이아그램이다.

<42> 용어 정의

<43> 본 발명을 기술하기 전에, 특정 용어를 달리 표시하지 않으면 본 개시내용 전체에서 동일한 의미를 가질 하기 용어 정의로 정의하는 것이 유용하다.

<44> "섬유"는, 길이 대 길이에 대해 수직인 단면적을 가로지르는 폭의 비율이 큰 비교적 가요성인 물질의 단위를 의미한다. 본원에서, 용어 "섬유"는 "필라멘트" 또는 "실(end)"이라는 용어와 상호교환적으로 사용된다. 본원에 기재된 필라멘트의 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 전형적으로는 원형 또는 콩 형상이다. 보빈 상에 패키지로 방사된 섬유를 연속 섬유 또는 연속 필라멘트 또는 연속 필라멘트 얀이라 지칭한다. 섬유는 스테이플 섬유라 불리는 짧은 길이로 절단될 수 있다. 섬유는 심지어는 플록이라 불리는 더 짧은 길이로 절단될 수 있다. 얀, 멀티필라멘트 얀 또는 토우는 다수의 섬유를 포함한다. 얀은 얽히고/얽히거나 꼬일 수 있다.

<45> "피브릴"은 수분의 1 마이크로미터 내지 수 마이크로미터의 작은 직경을 갖고 약 10 내지 100 마이크로미터의 길이를 갖는 작은 섬유를 의미한다. 피브릴은 일반적으로 4 내지 50 마이크로미터의 직경을 갖는 더 큰 섬유의 주요 부분(trunk)으로부터 연장된다. 피브릴은 후크 또는 패스너로 작용하여 인접 물질을 걸어 포착한다. 몇몇 섬유는 피브릴화되지만, 몇몇 섬유는 피브릴화되지 않거나 또는 효과적으로 피브릴화되지 않고 이 경우 상기 정의에서 이러한 섬유는 피브릴화되지 않은 것이다.

<46> "피브릴화 섬유질 구조물"은, 일반적으로 원주형이고 직경이 약 10 내지 50 마이크로미터인 스톡, 및 이로부터 연장되고, 스톡에 부착된 직경이 단지 수분의 1 마이크로미터 또는 수 마이크로미터이고 길이가 약 10 내지 100 마이크로미터인 모발-유사 성분인 피브릴을 갖는 물질의 입자를 의미한다.

<47> "플록"은 스테이플 섬유보다 더 짧은 길이의 섬유를 의미한다. 플록의 길이는 약 0.5 내지 약 15 ㎜이고 직경은 4 내지 50 마이크로미터이며, 바람직하게는 길이는 1 내지 12 ㎜이고 직경은 8 내지 40 마이크로미터이다. 약 1 ㎜ 미만인 플록은 그것이 사용될 물질의 강도를 유의하게 증진시키지 않는다. 약 15 ㎜를 초과하는 플록 또는 섬유는 종종 제 기능을 발휘하지 못하는데, 그 이유는 개별 섬유가 얽힐 수 있고 물질 또는 슬러리 전체에 적절하고 균질하게 분산될 수 없기 때문이다. 아라미드 플록은 예를 들어 미국 특허 제3,063,966호, 제3,133,138호, 제3,767,756호 및 제3,869,430호에 기재된 방법에 의해 제조된 것과 같이 유의한 또는 임의의 피브릴화 없이 아라미드 섬유를 짧은 길이로 절단하여 제조된다.

<48> "길이-가중치 평균" 길이는 하기 수학식으로부터 계산된 길이를 의미한다.

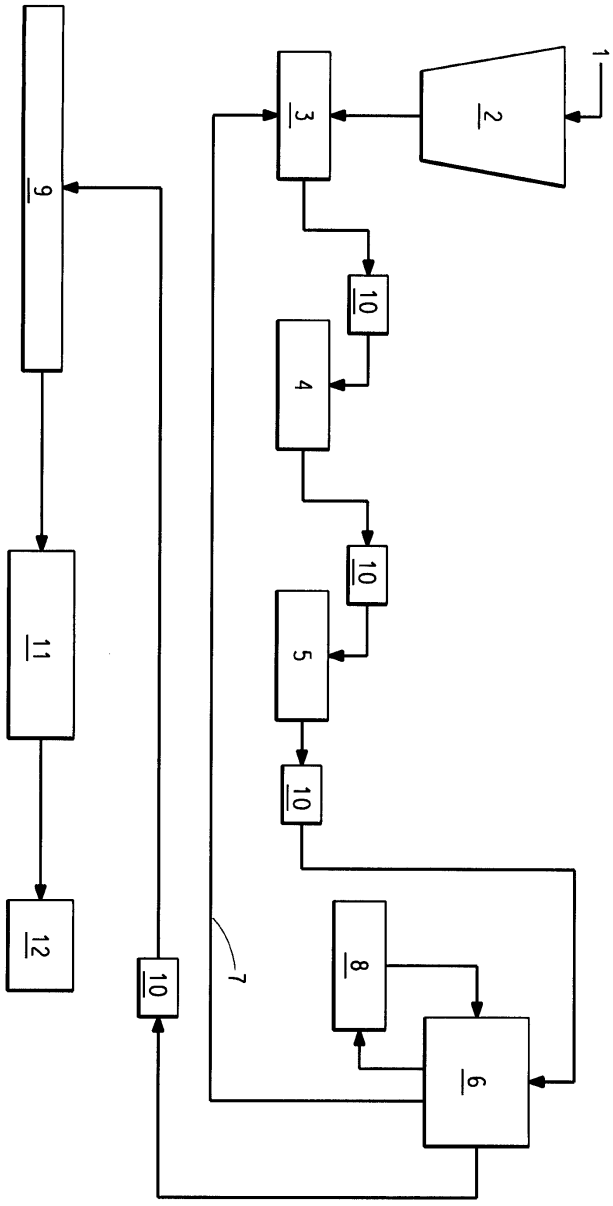
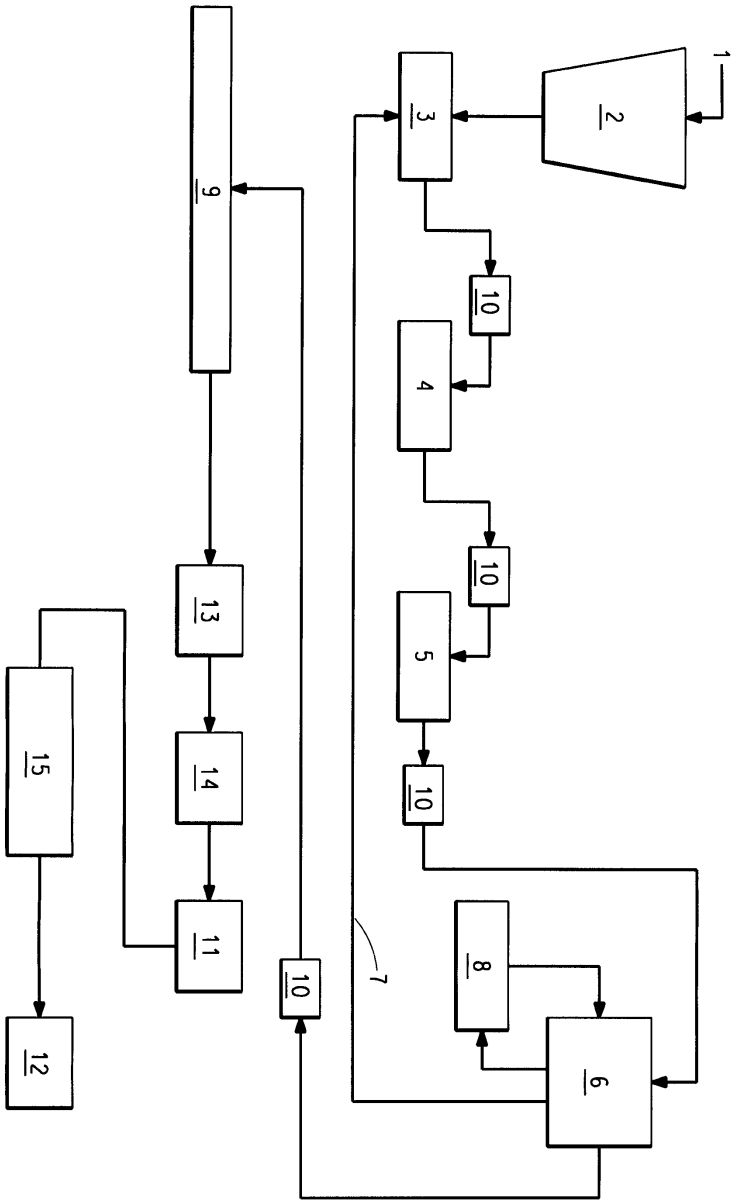
<49> 길이-가중치 평균 길이 = $\Sigma[(\text{각 개별 펄프 길이})^2] / \Sigma[\text{각 개별 펄프 길이}]$

<50> 물체의 "최대 치수"는 물체에서 서로 가장 원거리 지점간 직선 거리를 의미한다.

<51> "스테이플 섬유"는 필라멘트를 15 ㎝ 이하, 바람직하게는 3 내지 15 ㎝, 가장 바람직하게는 3 내지 8 ㎝의 길이로 절단하여 제조될 수 있다. 스테이플 섬유는 직선형 (즉, 비(非)권축됨)이거나 또는 권축되어 임의의 크림프(또는 반복 굴곡) 빈도로 이의 길이를 따라 톱니 형상의 크림프를 가질 수 있다. 섬유는 비(非)코팅 또는 코팅, 또는 달리 예비처리된 (예를 들어, 예비-연신 또는 열-처리된) 형태로 존재할 수 있다.

도면

도면1



도면2