



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0080995  
(43) 공개일자 2009년07월27일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>D01F 6/80</i> (2006.01) <i>D02G 3/04</i> (2006.01)<br/> <i>D06M 15/285</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7010328<br/>                 (22) 출원일자 2007년11월19일<br/>                 심사청구일자 없음<br/>                 (85) 번역문제출일자 2009년05월20일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/009901<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2008/061668<br/>                 국제공개일자 2008년05월29일<br/>                 (30) 우선권주장<br/>                 06024104.9 2006년11월21일<br/>                 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>데이진 아라미드 비.브이.</b><br/>                 네덜란드왕국 6827 에이브이 아르헬 웨스테르보르<br/>                 트세디즈크 73</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>부르스틀 하네케</b><br/>                 네덜란드 엔엘-6824 엔엔 아르헬 니콜라스 베이츠<br/>                 스트라트 1에이<br/> <b>보스 요하네스</b><br/>                 네덜란드 엔엘-7323 엘비 아펠도른 아우바테스트<br/>                 라트 22<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>장훈</b></p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

**(54) 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법으로서, 상기 안이 DAPBI, 방향족 파라-디아민 및 방향족 파라-이산(para-diacid)을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득된 공중합체로 제조되고, 제1 단계에서 상기 안을 200 내지 360℃의 온도에서 0.2cN/dtex 이상의 장력하에 가열한 다음, 제2 단계에서 상기 안을 370 내지 500℃에서 1cN/dtex 미만의 장력하에 가열함을 특징으로 하여, 2개 이상의 공정 단계에서 안을 가열하는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 황산 방사 원액으로부터 방사되고 강성이 2500mN/tex 이상인 멀티필라멘트 아라미드 안에 관한 것이다.

(72) 발명자

**스하프 아드리안 안톤**

네덜란드 엔엘-6862 지더블류 오스터베이크 율리아  
나백 17

**빌베르스 데니스**

일본 야마구치 켄 이와쿠니 740-0022 야마노우치  
샤타쿠 에이 106 야마테초 3-1-38

**뷔스헤르 레오나르뒤스 안토니우스 고드프리트**

네덜란드 엔엘-6921 에이지 다위벤 비.브이.디.티.  
메들레르스트라트 48

**스호트만 안토니우스 헨리퀴스 마리아**

네덜란드 엔엘-6852 피에이 후아위선 라위테난트스  
타라트 20

**스틀체 쿠르트 라이너 한스-하인리히**

독일 42799 라이히링겐 아스테른백 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

고강성 아라미드 안을 수득하는 방법으로서,

상기 안이 DAPBI, 방향족 파라-디아민 및 방향족 파라-이산(para-diacid)을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득된 공중합체로 제조되고,

제1 단계에서 상기 안을 200 내지 360℃의 온도에서 0.2cN/dtex 이상의 장력하에 가열한 다음, 제2 단계에서 상기 안을 370 내지 500℃에서 1cN/dtex 미만의 장력하에 가열함을 특징으로 하여, 2개 이상의 공정 단계에서 안을 가열하는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 두 공정 단계 사이에서 안을 권취(winding)하거나 해권(unwinding)하지 않고, 제1 공정 단계 후 상기 안을 제2 공정 단계를 수행하기 위한 가열 장치로 바로 보내는, 고강성 아라미드안을 수득하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 안이 방사된 안(as-spun yarn)인, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 안이 황산 방사 원액으로부터 방사된, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 공정 단계가 240 내지 330℃에서 1cN/dtex 이상, 바람직하게는 3cN/dtex 이상의 장력하에 수행되는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 공정 단계가 400 내지 470℃에서 0.5cN/dtex 미만의 장력하에 수행되는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 두 공정 단계의 가열 체류 시간이 10초 이상인, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 공중합체가 적어도 DAPBI, TDC 및/또는 C1-TDC, 및 PPD 및/또는 C1-PPD를 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득되는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 공중합체가 단량체들 중의 12.5mole% 이상, 바람직하게는 17mole% 이상이 DAPBI인 단량체들의 혼합물로부터 수득되는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법.

### 청구항 10

안이 DAPBI, 방향족 파라-디아민 및 방향족 파라-이산을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득된 공중합체로 제조되고, 여기서 상기 단량체들 중의 12.5mole% 이상이 DAPBI이고, 20mole% 미만인 C1-PPD이며, 상기 안의 함량이 0.1중량% 이상인, 강성이 2500mN/tex 이상인 멀티필라멘트 아라미드 안.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 방향족 파라-디아민이 오직 PPD뿐인, 멀티필라멘트 아라미드 안.

**명세서**

- <1> 본 발명은 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법에 관한 것으로, 여기서 안(yarn)은 DAPBI, 방향족 파라-디 아민 및 방향족 파라-이산(para-diacid)을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득된 공중합체이고, 안은 2단계 이상의 공정 단계에서 가열한다.
- <2> DAPBI(5-(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸) 및 PPD(파라-페닐렌 디아민)을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득된 방사된 공중합체의 안을 가열 오븐에서 열 처리하는 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 통상적으로, 방사된 안(as-spun yarn)은 온도가 약 450℃인 오븐을 통과하도록 유도된다. 오븐에서 안의 체류 시간은 안 속도에 의해 제어되고, 일반적으로 0.2 내지 1cN/tex의 제어되는 장력에서 20초 내지 5분으로 설정된다. 단일 가열 단계를 사용하는 이러한 방법은, 예를 들면, 중국 특허 제1473969호에 공지되어 있다. 방사된 DAPBI-PPD 공중합체 안을 2개의 개별적인 공정 단계에서 열 처리하는 방법이 당해 분야에 공지되어 있다. 러시아 특허 제2017866호에는 2단계 열 처리법이 기재되어 있다. 이들 중합체들은 120중량% 이하로의 인출(draw-out) 단계를 거친 후, 세척 및 건조 단계를 거친 다음, 320 내지 350℃에서 열 처리되며, 추가로 360 내지 420℃에서 1 내지 3중량%로 인발(drawing)된다. 제1 열 처리 단계는 보빈 위의 안에 대해 수행되는데 상기 보빈을 오븐 속에 30분 동안 넣어둠으로써 수행한다. 당해 방법에서는, 안 장력이 제어될 수 없고, 보빈 위의 안의 상이한 층들의 가열 처리 시간들은 안의 층들을 통과하는 열 전달 시간으로 인해 상이할 것이다. 열적 인발은 문헌[참조: Sugak et al., Fibre Chemistry. Vol. 31, No. 1, 1999]에 기재되어 있다. 가열은 가열 구간에서 수행되고, 또한 샘플을 스펀에 권취(winding)할 때 섬유를 가열한다. 그러나, 권사(reeling-up) 공정 동안 안의 가열은 안의 특성에 불리하게 기여하는 제어되지 않는 공정을 야기할 것이다. 러시아 특허 제2045586호에는 필라멘트를 권사하고, 세척하고, 건조시키고, 이를 350 내지 370℃에서 가열한 다음, 390 내지 400℃에서 열간 인발하는 유사한 공정이 기재되어 있다. 그러나, 오직 최적량의 DAPBI 및 Cl-PPD(2-클로로-p-페닐렌디아민)로만 고강성 안을 제조할 수 있었다. 따라서, 실시예 20은 DAPBI 7.5mole% 및 Cl-PPD 25mole%를 사용한 고강성 안을 제공한다. 러시아 특허 제2045586호에는 또한 DAPBI 함량의 임의의 증가 및/또는 Cl-PPD 함량의 임의의 감소가 강성의 감소를 야기한다고 기재되어 있다. 또한 Cl-PPD(20mole% 이상)의 존재하에 2500mN/tex 이상의 강성이 수득될 수 있을 뿐임이 밝혀졌다. Cl-PPD 및 이의 확실히 보다 높은 양을 사용하는 것은 염소의 존재로 인해 덜 바람직하며, 그 이유는 열이 사용되는 경우 안의 특성에 불리한 영향을 미칠 수 있기 때문임이 강조된다. 또한, 보빈에 대한 제어되지 않는 제1 열 처리는 높은 양의 DAPBI 또는 낮은 양의 Cl-PPD를 함유하는 안의 최종 특성에 불리하게 기여할 것이다.
- <3> 따라서, 본 발명의 목적은 공지된 2단계 가열 공정의 단점을 갖지 않는 한편, 비교적 보다 높은 양의 DAPBI 및/또는 낮은 양의 Cl-PPD를 함유하는 안의 특성이 통상적인 1단계 방법에 의해 수득된 것 보다 매우 양호하게 되는 방법을 제공하는 것이다.
- <4> 이러한 목적으로 인해, 본 발명은 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법으로서, 상기 안이 DAPBI, 방향족 파라-디아민 및 방향족 파라-이산(para-diacid)을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 수득된 공중합체이고, 제1 단계에서 상기 안을 200 내지 360℃의 온도에서 0.2cN/dtex 이상의 장력하에 가열한 다음, 제2 단계에서 상기 안을 370 내지 500℃에서 1cN/dtex 미만의 장력하에 가열함을 특징으로 하여, 2개 이상의 공정 단계에서 러닝(running) 안을 가열하는, 고강성 아라미드 안을 수득하는 방법에 관한 것이다.
- <5> 이러한 신규한 방법은 2개의 가열 구역들에서, 예를 들면, 2세트의 가열 장치들에서의, 예를 들면, 오븐들에서의, 또는 온도 구배를 갖는 하나의 오븐에서의 2개의 상이한 가열 단계들로 구성된다. 제1 단계에서, 공정을 방해하지 않는 한 최대로 높은 장력하에 안을 예비 인발한다. 당해 단계에서 온도는 바람직하게는 240 내지 330℃로 유지된다. 바람직하게는 제1 단계 직후 바람직하게는 400 내지 470℃에서 낮은 장력하에 제2 인발 단계가 뒤따른다. 이들 두 단계 사이에는 바람직하게는 안을 권취(winding)하거나 해권(unwinding)하는 것을 수행하지 않는다. 바람직하게는 상기 두 단계 모두에서 산소 수준은 0.5중량% 미만, 바람직하게는 약 0.25중량%로 유지된다. 최적의 안 특성을 위하여, 상기 두 단계 사이에 추가의 공정 단계를 수행하지 않는 것이 중요하다. 따라서, 최적의 결과를 위하여 안의 권취 및 해권을 상기 두 공정 단계 사이에서 수행하지 않는 것이 중요하다. 안은 일반적으로 두 가열 구역 모두에서 5초 이상, 바람직하게는 10초 이상, 가장 바람직하게는 20초 이상의 열 체류 시간을 야기하는 속도로 가열 구역을 통과하도록 유도된다. 가열 장치(예를 들면, 오븐) 내에서 안 장력은 오븐 내에서의 인발 비율에 의해 제어된다. 제2 단계에서 장력은 안의 수송을 방해하지 않는 한 낮게 유지된다. 실제로, 장력은 일반적으로 약 130dtex의 번들에 대해 약 15cN이다. 가장 우수한 결과를 얻기

위하여, 즉 가장 높은 강성을 얻기 위하여, 공정 단계들을 장력이 가능한 일정하게 유지되는 조건하에 수행한다. 이는, 예를 들면, 가능한 작은 안 속도 변동을 유지함으로써 획득할 수 있다.

- <6>  $n_{rel}$ (상대 점도)가 3.5 이상인 공중합체를 사용하는 것이 또한 유리하다. 상대 점도는 공지된 방법, 예를 들면, 유럽 특허 제1689805호에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- <7> 본 발명의 안을 제조하는데 사용되는 단량체들은 5-(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸을 의미하는 DAPBI를 포함한다. 본 발명을 통해 사용되는 용어 "방향족 파라-이산"은 방향족 파라-이산 또는 이의 유도체를 의미한다. 일반적으로 이러한 산은 중합 반응에서 단량체로서 사용되지 않지만 이의 에스테르 또는 할라이드, 보다 특히 산 클로라이드는 사용된다. 본 발명을 통해 사용되는 용어 "방향족 파라-디아민"은 방향족 파라-디아민 또는 이의 유도체를 의미한다. 이의 예는 PPD, C1-PPD, Me-PPD, MeO-PPD 등이다. 가장 바람직하게는 PPD 및/또는 C1-PPD가 사용된다. DAPBI도 방향족 디아민이지만, 당해 화합물은 "방향족 파라-디아민"의 정의에 포함되지 않는다.
- <8> DAPBI-PPD 공중합체는 방향족 디아민 단량체 5-(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸 및 방향족 파라-디아민 단량체 p-페닐렌 디아민(PPD), 및 방향족 파라-이산 유도체 테레프탈로일 디클로라이드(TDC)를 공중합시켜 획득한다. 필요하지는 않지만, 상기 파라-방향족 단량체들의 일부 또는 전부를 다른 파라-방향족 단량체로 교체할 수 있고, 예를 들면, PPD의 일부 또는 전부를 PPD 동족체, 예를 들면, 2-클로로-p-페닐렌디아민(C1-PPD)으로 교체할 수 있고, TDC를 부분적으로 또는 전체적으로 C1-TDC(2-클로로테레프탈로일 디클로라이드)로 교체할 수 있다.
- <9> 본 발명의 방법에 사용하기에 특히 유용한 안은 방사된 안(as-spun yarn)이다. 방사된 안은 방사는 되었으나 200°C 이상에서의 가열 처리는 되지 않은 안이다. 황산 방사 원액(spin dope)으로부터 획득된 안(또는 방사된 안)에 대하여 특히 우수한 결과가 획득된다. 황산 방사 원액으로부터 획득된 안은 황 함량이 0.1중량% 이상이다. 이러한 방사 원액을 사용하는 경우는 NMP- 또는 DMAc-함유 방사 원액이 사용되는 경우 보다 매우 높은 방사 속도를 획득할 수 있기 때문에 황산 방사 원액을 사용하는 것이 유리하다. 또한, 안으로부터의 염화수소의 방출을 방지하기 위해 안 중의 염화수소의 함량은 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 0.5중량% 보다 낮은 염화수소 함량이 바람직하다. 전적으로 또는 실질적으로 염화수소를 함유하지 않는 안이 가장 바람직하다.
- <10> 본 발명의 방법의 바람직한 양태에 따라, 제1 공정 단계는 240 내지 330°C에서 1cN/dtex 이상, 바람직하게는 3cN/dtex 이상의 장력하에 수행된다. 원칙적으로, 가장 우수한 결과를 획득하기 위하여, 제1 열 처리 동안 장력을 높게 유지한다. 가능한 가장 높은 장력은 적용된 온도에서의 파단 장력의 약 95중량%이다. 더 높은 장력에서 안은 파단된다. 어떠한 파단도 방지하지 위하여, 적용된 온도에서의 파단 장력의 90중량%를 훨씬 초과하는 장력을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는 사용되는 체류 시간은 대부분 20초 이상이다.
- <11> 본 발명의 방법의 바람직한 양태에 따라, 제2 공정 단계는 400 내지 470°C에서 0.2cN/dtex 미만의 장력하에 수행된다. 이러한 장력은 일반적으로 가능한 한 낮게 유지된다. 특정한 기기, 예를 들면, 컨베이어 벨트를 사용하여, 0cN/tex의 낮은 장력(즉, 전혀 장력이 없음)이 달성될 수 있다. 체류 시간은 가장 바람직하게는 20초 이상이다.
- <12> 공중합체가 단량체들 중의 12.5mole% 이상, 바람직하게는 17mole% 이상이 DAPBI인 단량체들의 혼합물로부터 제조되는 경우에 통상적인 1단계 방법과 비교하여 가장 높은 강성 증가가 획득된다. 상기 공중합체는 공지된 방법, 예를 들면, 미국 특허 제4,018,735호 또는 국제 공개공보 제WO 2005/054337호에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다.
- <13> 본 발명에 따른 방법은 보다 더 개선된 강성을 갖는 아라미드 안을 생성시킨다. 본 발명의 방법이 통상적으로 제조된 안 보다 약 200mN/tex 더 높은 강성을 갖는 안을 생성시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 또한, 안이 DAPBI, 방향족 파라-디아민 및 방향족 파라-이산을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 획득된 공중합체이고, 단량체들 중의 12.5mole% 이상이 DAPBI이고, 20mole% 미만이 C1-PPD이며, 안의 황 함량이 0.1중량% 이상이고, 강성이 2500mN/tex 이상인 멀티필라멘트 아라미드 안을 제공하는 것이다. 바람직하게는, 상기 단량체들의 혼합물은 단량체들 중의 17mole% 이상이 DAPBI인 단량체들을 포함한다. 황산 방사 원액으로부터 방사된 이러한 고강성 멀티필라멘트 안은 지금까지 공지되지 않았다. 또 다른 바람직한 양태에서, 단량체들의 혼합물은 방향족 파라-디아민으로서 PPD만을 함유한다. 본 발명에 따른 대안적인 양태에서, 멀티필라멘트 아라미드 안은 2500mN/tex 이상의 강성을 갖고, 여기서 안은 DAPBI, 방향족 파라-이산, 및 오직 PPD뿐인 방향족 파라-디아민을 포함하는 단량체들의 혼합물로부터 획득된 공중합체로 제조되고, 단량체들 중의 12.5mole% 이상은 DAPBI이고,

얀의 황 함량은 0.1중량% 이상이다.

<14> 바람직하게는 이러한 멀티필라멘트 아라미드 얀은 강성이 2750mN/tex 이상, 보다 바람직하게는 2850mN/tex 이상이다. 멀티필라멘트 얀은 2개 이상의 필라멘트를 갖는다. 가장 바람직한 멀티필라멘트 얀은 25개 이상의 필라멘트를 갖는다. 본 발명 이전에 미국 특허 제4,018,735호에는 모노필라멘트 얀이 10mole% DAPBI(실시예 14)인 경우 강성 30gpd(약 2650mN/tex)를, 25mole% DAPBI(실시예 7)인 경우 강성 30.5 gpd(약 2690mN/tex)를 갖는 것으로 기재되어 있다. 그러나, 미국 특허 제4,018,735호에서 강성이 필라멘트에 대해 측정된 것이지 얀에 대해 측정된 것은 아니라는 것을 명심하여야 한다. 따라서 이들 값들은 현재 본원 명세서에서 청구된 값들과 직접적으로 비교할 수 없다. 표준 교본[참조: Kevlar Aramid Fiber, H. H. Yang(John Wiley & Sons, 1993, pages 34-35)]에 따르면, 얀의 강성은 일반적으로 단일 필라멘트의 강성의 80 내지 85중량%이다. 얀의 특성을 필라멘트 특성과 비교할 때 이러한 요소를 명심하여야 한다. 따라서 미국 특허 제4,018,735호의 필라멘트 값은 현재 본원 명세서에서 청구된 얀 강성의 관점에서 고작해야 각각 약 2250 및 2290mN/tex이다.

<15> 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 추가로 설명된다.

<16> 총론

<17> 강성은 ASTM D 885에 기재된 방법에 따라 측정하였다.

<18> Na, S, Cl 및 Ca 함량은 하기와 같이 XRF에 의해 측정한다.

<19> 샘플 전처리

<20> 샘플을 텅스텐 카바이드 그라인딩 용기가 있는 Herzog HMS 100 그라인딩 밀에서 미세한 분말로 되도록 분쇄하였다. 분쇄된 아라미드 분말을 Fontijne TP 400 플레이트 프레스로 175kN의 압력하에 2분 동안 20mm 직경의 정제로 되도록 압축하였다.

<21> XRF 측정

<22> 당해 측정을 PW2400 필립스(Philips) X선 형광 분광기 및 알루미늄 샘플 홀더로 20mm 정제에 대하여 수행하였다.

<23> 하기 기계 셋팅을 사용하였다:

<24> X선 튜브: 크롬 아노드

<25> 검출기: Ca, Cl, Na, S에 대한 유동식 계수기

<26> 필터: 없음.

<27> 콜리메이터 마스크(Collimator mask): 16mm

<28> 매질: 진공

<29> 기계 셋팅은 다음과 같다:

라인	kV	mA	2θ 각 (°)	백그라운드 음셋 (°)	T <sub>p</sub> (s)	T <sub>b</sub> (s)	결정	콜리메이터 μm	PHD- 세팅 UL/LL wt%
Ca-Kα	60	50	113.200	+/- 2.00	50	10	LiF200	150	80/20
Cl-Kα	60	50	92.810	+/- 2.00	50	10	Ge 111	550	70/30
Na-Kα	50	60	28.180	+/- 2.00	50	10	PX1	700	80/20
P-Kα	60	50	140.994	+/- 1.60	50	10	Ge 111	550	80/20
S-Kα	60	50	110.680	+/- 2.00	50	10	Ge 111	550	80/20

<30>

<31> 정량화의 원리는 기지의 농도들에 대한 Na-, S-, Cl- 및 Ca-Kα-형광 강도의 선형 관계에 기초하여 검량 라인을 제공하고 이러한 검량 라인은 미지의 농도를 측정하는데 사용한다.

<32> 실시예 1(비교예; 1단계 공정)

<33> 국제 공개공보 제WO 2006/045517호에 기재된 바와 같이 PPD 25mole% 및 DABPI 25mole%(및 TDC 50mole%)의 혼합

물로부터 수득된  $n_{rel}$  6.0의 중합체를 황산 99.8중량%에 용해시켰다. 이축 압출기에서 구역 온도(zone temperatures)는 90 내지 75°C였다. 용액 중에서 중합체의 농도는 20중량%이고, 75 $\mu$ m의 방사구 50개를 통해 용액을 방사하였다. 방사구금 어셈블리를 125°C로 유지하였다. 유동액을 에어젯에서 인발하고, 2°C의 물 속에서 응고시켰다. 세정 후, 수중 0.5중량% NaOH를 중화 유체로서 사용하고, 제2 세정 단계에서 중화 유체를 세정하여 제거했다. 안을 160°C에서 건조시키고, 147m/min으로 권사하여 방사된 안을 수득하였다. 당해 안은 선형 밀도가 148dtex이고, 강성이 1305mN/tex이며, 모듈러스가 65GPa이다. 당해 안을 400 내지 475°C 범위의 온도에서 질소하에 오븐에서 인발하였다. 오븐에서 체류 시간은 모든 경우에 28초였다. 당해 인발 동안에 1.01 내지 1.03의 인발 비율의 결과로서 0.17cN/dtex 내지 2.53cN/dtex 범위의 다양한 장력을 적용하였다. 특성 및 필수적인 기계 셋팅을 표 1에 제공한다.

표 1

오븐에서의 장력 cN/dtex	T 오븐 °C	선형 밀도 dtex	강성 mN/tex	파단 신도 wt%	모듈러스 Gpa	인성 J/g
Untreated yarn		148	1305	4.2	65	31
0.17	400	130	2065	2.80	122	31
1.40	400	130	1959	2.43	131	25
2.83	400	127	1759	2.07	135	20
0.19	425	130	2338	3.09	123	37
1.27	425	129	2108	2.56	131	28
2.53	425	128	1664	1.95	135	17
0.21	450	132	2468	3.16	124	40
1.16	450	131	2212	2.61	134	30
2.38	450	130	1687	1.93	136	17
0.27	475	131	2438	3.10	126	39
1.20	475	131	2030	2.44	131	26
2.26	475	129	1472	1.68	135	13

<34>

가장 높은 강성은 450°C에서 적용된 가장 낮은 장력을 사용하여 달성된다.

<35>

실시예 2

<36>

방사된 안을 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 안에 2단계 열 처리 과정을 수행하고, 여기서 제1 단계를 제2 단계(450°C)보다 낮고 실시예 1보다 낮은 온도(300 내지 360°C)에서 수행하고, 안에 적용된 장력은 제2 단계에서보다 제1 단계에서 더 높았다. 두 단계 사이에서 안을 권사하지 않고, 장력/속도 제어로서 기능하는 고데(godet)로 이동시켰다. 제2 단계에서 안 장력은 0.25 내지 0.29cN/dtex였다. 두 가열 구역 모두에서 체류 시간은 28초였다. 안 특성 및 필수적인 기계 셋팅을 표 2에 제공한다.

<37>

표 2

장력 오븐 1 cN/dtex	장력 오븐 2 cN/dtex	오븐 1 (°C)	오븐 2 (°C)	선형 밀도 dtex	강성 [mN/tex]	파단 신도 [ wt%]	모듈러스 [GPa]	인성 [J/g]
as-spun yarn				153	1356	4.3	68	33
0.33	0.27	300	450	131	2603	3.3	124	43
1.63	0.26	300	450	131	2698	3.3	127	44
3.68	0.28	300	450	130	2770	3.3	129	46
0.24	0.29	330	450	130	2652	3.3	125	45
1.52	0.26	330	450	131	2698	3.3	128	45
3.40	0.25	330	450	131	2663	3.2	128	44
0.22	0.25	360	450	132	2601	3.4	122	45
1.44	0.26	360	450	132	2696	3.4	125	46
3.15	0.25	360	450	133	2656	3.3	126	44

<38>

<39>

실시예 3

<40>

방사된 얇을 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 방사구금 어셈블리의 온도는 91°C이고, 중화 유체는 0.8중량%의 NaOH 농도를 가지며, 권취 속도는 140m/min였다. 방사된 얇은 선형 밀도가 147dtex이고, 강성은 1451mN/tex이며, 모듈러스는 62GPa이고, 인성은 35J/g이다. 얇은 2-단계 가열 처리 과정을 수행하고, 여기서 제1 단계는 제2 단계(450°C)보다 낮은 온도(260 내지 300°C)에서 수행하였다. 제1 단계의 온도는 또한 실시예 2의 제1 단계의 온도보다 더 낮았다. 얇은 적용된 장력은 제2 단계에서보다 제1 단계에서 더 높았다. 두 단계 사이에서 얇은 권사하지 않고, 장력/속도 제어로서 기능하는 고대로 이동시켰다. 제2 단계에서 얇은 장력은 0.1cN/dtex였다. 두 가열 구역 모두에서 체류 시간은 28초였다. 얇은 특성 및 필수적인 기계 셋팅을 표 3에 제공한다.

표 3

장력 오븐 1 cN/dtex	장력 오븐 2 cN/dtex	오븐 1 (°C)	오븐 2 (°C)	선형 밀도 dtex	강성 [mN/tex]	파단 신도 [ wt%]	모듈러스 [GPa]	인성 [J/g]
0.52	0.1			134	2730	3.67	114.8	50.0
1.93	0.1	260	450	135	2720	3.64	116.6	49.8
4.22	0.1			132	2790	3.62	118	50.5
0.46	0.1			133	2640	3.59	114.3	47.7
1.83	0.1	280	450	134	2710	3.58	117.4	49
4.03	0.1			134	2740	3.61	118.5	49.6
0.36	0.1			136	2660	3.61	116.5	48.6
1.79	0.1	300	450	136	2600	3.6	113.8	48
3.99	0.1			137	2780	3.63	118.4	50.3

<41>

<42>

실시예 4

<43>

방사된 얇을 실시예 3에 따라 제조하지만, 두 가열 구역 모두에서 체류 시간을 56초로 증가시켰다. 얇은 특성 및 가장 필수적인 기계 셋팅을 표 4에 제공한다.



표 4

장력 오븐 1 cN/dtex	장력 오븐 2 cN/dtex	오븐 1 (°C)	오븐 2 (°C)	선형 밀도 dtex	강성 [mN/tex]	파단 신도 [wt%]	모듈러스 [GPa]	인성 [J/g]
0.42	0.1			135	2590	3.69	110.9	47.7
1.81	0.1	300	450	133	2720	3.66	114.9	49.6
4.06	0.1			132	2900	3.80	116.4	54.5

<44>

<45>

실시예 5

<46>

방사된 안을 권취 속도가 160m/min인 것을 제외하고 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조하였다. 당해 방사된 안의 특성은 선형 밀도 133dtex, 강성 1579mN/tex, 모듈러스 72Gpa 및 인성 37J/g이다. 당해 방사된 안은 S 함량이 1.84중량%이고, Cl 함량이 154ppm이며, Na 함량이 0.06중량%이고, Ca 함량은 22ppm이다. 당해 방사된 안을 실시예 4에 따라 열 처리하였다. 제1 오븐에서 장력은 4.47cN/dtex였고, 제2 오븐에서 장력은 0.13cN/dtex였다. 이로써 선형 밀도가 114dtex이고, 강성이 2998mN/tex이며, 모듈러스가 127GPa이고, 인성이 51.5J/g인 안을 수득하였다. 당해 열 처리된 안은 S 함량이 1.88중량%이고, Cl 함량이 100ppm이며, Na 함량이 0.07중량%이고, Ca 함량이 37ppm이다.

<47>

실시예 6

<48>

국제 공개공보 제WO 2006/045517호에 기재된 바와 같이 PPD 40mole% 및 DABPI 10mole%(및 TDC 50mole%)의 혼합물로부터 수득된  $n_{rel}$  6.7의 중합체를 황산 99.8중량%에 용해시켰다. 이축 압출기에서 구역 온도는 85°C였다. 용액 중의 중합체 농도는 19중량%이고, 70 $\mu$ m의 방사구 100개를 통해 용액을 방사하였다. 방사구금 어셈블리를 90°C로 유지하였다. 유동액을 에어젯에서 인발하고, 2°C의 물 속에서 응고시켰다. 세정 후, 수중 0.8중량% NaOH를 중화 유체로서 사용하고, 제2 세정 단계에서 중화 유체를 세정하여 제거했다. 안을 160°C에서 건조시키고, 160m/min으로 권사하여 방사된 안을 수득하고, 실시예 3과 같이 열 처리하였다. 가장 필수적인 기계 셋팅 및 안 특성을 표 5에 제공한다.

표 5

장력 오븐 1 cN/dtex	오븐 1 °C	장력 오븐 2 cN/dtex	오븐 2 °C	선형 밀도 dtex	파단 강성 [mN/tex]	파단 신도 [wt%]	모듈러스 [GPa]	파괴 인성 [J/g]
방사된(as-spun) 안의 물성				220	1915	4.6	75	45
1.79	300	0.12	450	199	2310	2.47	137.3	28.6
3.69	300	0.11	450	195	2400	2.51	139.3	30.1
5.48	300	0.15	450	196	2360	2.46	139	28.8

<49>

<50>

실시예 7

<51>

실시예 6에 따라 PPD 45mole% 및 DABPI 5mole%(및 TDC 50mole%)의 혼합물로부터 수득된  $n_{rel}$  5.7의 중합체로부터 방사하여, 선형 밀도가 213dtex이고 강성이 2140mN/tex이며 모듈러스가 80GPa인 안을 제조하였다. 가장 중요한 기계 셋팅 및 안 특성을 표 6에 제공한다.

표 6

장력 오븐 1 cN/dtex	오븐 1 °C	장력 오븐 2 cN/dtex	오븐 2 °C	선형 밀도 dtex	파단 강성 [mN/tex]	파단 신도 [wt%]	모듈러스 [GPa]	파괴 인성 [J/g]
1.84	300	0.12	450	196	1990	2.19	129.8	21.8
2.64	300	0.12	450	194	2000	2.17	131.6	22
3.84	300	0.11	450	195	1950	2.11	132.0	20.4
5.18	300	0.10	450	193	2120	2.22	135	23.2

<52>

<53> 실시예 8

<54> 국제 공개공보 제WO 2006/045517호에 기재된 바와 같이 PPD 35mole% 및 DABPI 15mole%(및 TDC 50mole%)의 혼합물로부터 수득된  $n_{rel}$  6.4의 중합체를 황산 99.8중량%에 용해시켰다. 이축 압출기에서 구역 온도는 85℃였다. 용액 중의 중합체 농도는 20중량%이고, 75 $\mu$ m의 방사구 106개를 통해 용액을 방사하였다. 방사구금 어셈블리를 85℃로 유지하였다. 유동액을 에어젯에서 인발하고, 2.5℃의 물 속에서 응고시켰다. 세정 후, 수중 0.8중량% NaOH를 중화 유체로서 사용하고, 제2 세정 단계에서 중화 유체를 세정하여 제거했다. 안을 160℃에서 건조시키고, 160m/min으로 권사하여 방사된 안을 수득하고, 실시예 3과 같이 열 처리하였다. 열 처리 전에 방사된 안을 24시간 동안 50℃에서 예비 건조시켰다. 가장 필수적인 기계 셋팅 및 안 특성을 표 7에 제공한다.

표 7

장력 오븐 1 cN/dtex	오븐 1 °C	장력 오븐 2 cN/dtex	오븐 2 °C	선형 밀도 dtex	파단 강성 [mN/tex]	파단 신도 [ wt%]	모듈러스 [GPa]	파괴 인성 [J/g]
방사된 (as-spun) 안의 물성				190	1606	4.35	67.7	37.5
0.92	300	0.088	450	169	2590	3.01	131.1	39.1
1.79	300	0.082	450	170	2640	3.03	131	39.8
2.74	300	0.065	450	170	2720	3.04	134	41.2

<55>