



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월20일

(11) 등록번호 10-1538189

(24) 등록일자 2015년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21H 13/10 (2006.01) *D21F 9/00* (2006.01)

D21H 13/20 (2006.01) *D21H 15/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7016245

(22) 출원일자(국제) 2008년12월20일

심사청구일자 2013년12월19일

(85) 번역문제출일자 2010년07월20일

(65) 공개번호 10-2010-0099736

(43) 공개일자 2010년09월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/087870

(87) 국제공개번호 WO 2009/086225

국제공개일자 2009년07월09일

(30) 우선권주장

12/004,720 2007년12월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성06191154 A

JP2007216512 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

레빗, 마이크헤일, 알.

미국 23059 버지니아주 글렌 알렌 도린 힐 코트
5120

가바라, 블로텍

미국 23238-4804 버지니아주 리치몬드 세다르블러
프 드라이브 1512

헨드렌, 게리, 리

미국 23238 버지니아주 리치몬드 웨디 브랜치 코
트 12302

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 신동환

(54) 발명의 명칭 다이아미노 다이페닐 셀론으로부터 유도되는 피브리드를 포함하는 종이

(57) 요약

본 발명은 4,4'다이아미노다이페닐 셀론, 3,3'다이아미노다이페닐 셀론 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 피브리드(fibrid)로 제조된 종이에 관한 것이다. 그러한 종이는 높은 열 안정성을 가지며, 단지 아라미드 피브리드만으로 제조된 종이보다 더 용이하게 잉크를 받아들인다.

명세서

청구범위

청구항 1

a) 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민 단량체로부터 유도되는 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 평균 최대 치수가 0.1 내지 1 mm이고, 최대 치수 대 최소 치수의 비가 5:1 내지 10:1이고, 두께가 2 마이크로미터 이하인, 비과립상(non-granular), 섬유상(fibrous) 또는 필름-유사 중합체 피브리드(fibril);

b) 파라-아라미드, 메타-아라미드, 카본(carbon), 유리, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르-케톤-케톤, 폴리에테르-에테르-케톤, 폴리옥사다리아졸, 폴리벤즈아졸, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되고, 길이가 2.0 내지 25 mm인, 적어도 하나의 고성능 플록(floc); 및

c) 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 비스코스(viscose) 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 플록을 포함하며;

종이 조성물 중 피브리드 대 플록의 중량비가 95:5 내지 10:90인, 고 인쇄성 및 열안정성 종이.

청구항 2

제1항에 있어서,

d) 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도되는 중합체 또는 공중합체를 포함하는 적어도 하나의 플록을 추가로 포함하는 종이.

청구항 3

제1항에 있어서, 메타-아라미드 섬유는 폴리 (메타페닐렌 아이소프탈아미드) 섬유인 종이.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2 비과립상, 섬유상 또는 필름-유사 중합체 결합체를 추가로 포함하는 종이.

청구항 5

제4항에 있어서, 중합체 결합체는 메타-아라미드 피브리드, 파라-아라미드 피브리드, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 종이.

청구항 6

제5항에 있어서, 메타-아라미드는 폴리 (메타페닐렌 아이소프탈아미드)인 종이.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트인 종이.

청구항 8

제1항에 있어서, 지방족 폴리아미드는 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 11 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 종이.

청구항 9

제1항의 종이를 포함하는, 내열성 태그(tag), 내열성 라벨(label) 및 보안 용지(security paper)로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

청구항 10

제1항의 종이를 감싼 와이어.

청구항 11

제1항의 종이를 포함하는 라미네이트 구조체.

청구항 12

제1항의 종이를 포함하는 허니콤 구조체.

청구항 13

제1항의 종이를 포함하는 전기 소자.

청구항 14

제1항의 종이로 감싼 도체.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 피브리드(fibrid)로 제조된 종이에 관한 것이다. 그러한 종이는 높은 열 안정성을 가지며, 단지 아라미드 피브리드만으로 제조된 종이보다 더 용이하게 잉크를 받아들인다.

배경 기술

[0002]

개선된 강도 및/또는 열 안정성을 가진 종이를 제공하기 위해서, 고성능 재료로 제조된 종이가 개발되어 왔다. 예를 들어, 아라미드 종이는 방향족 폴리아미드로 구성된 합성 종이다. 상기 종이는 내열성 및 내연성, 전기 절연 특성, 인성 및 가요성으로 인해 전기 절연 재료 및 항공기용 허니콤(aircraft honeycomb)을 위한 기재(base)로서 사용되어 왔다. 이들 재료 중, 듀폰(DuPont, 미국)의 노멕스(Nomex)(등록상표)는 물에서 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) 플록(floc) 및 피브리드를 혼합하고, 이어서 혼합된 슬러리를 제지 공정에 처하여 성형 종이(formed paper)를 제조한 후, 성형 종이를 고온 캘린더링함으로써 제조된다. 이 종이는 탁월한 전기 절연 특성을, 그리고 이와 함께 강도 및 인성을 갖는 것으로 알려져 있으며, 이는 심지어 고온에서도 높게 유지된다.

[0003]

일반적으로, 그러한 아라미드 종이는 착색 및 인쇄하기가 어려운데, 일부 응용의 경우 바코드 및 다른 표지(indicia)를 인쇄하기 위한 보다 우수한 표면을 제공하기 위해서 아라미드 종이가 코팅된다. 이는 종이 제조 후의 추가 단계를 필요로 하며, 그 결과 추가 제조 단계에 의해 폐기물이 발생된다. 따라서, 개선된 특성을 가진 고성능 종이, 특히, 알려진 아라미드 종지와 같은 고성능 종이보다 더 용이하게 잉크 또는 색상을 받아들이는 종이에 대한 지속적인 필요성이 있다.

발명의 내용

[0004]

본 발명은 고 인쇄성 및 열안정성 종이에 관한 것이며, 상기 종이는 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 평균 최대 치수가 0.1 내지 1 mm이고, 최대 치수 대 최소 치수의 비가 5:1 내지 10:1이고, 두께가 2 마이크로미터 이하인 비과립상, 섬유상 또는 필름-유사 중합체 피브리드; 파라-아라미드, 메타-아라미드, 카본(carbon), 유리, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르-케톤-케톤, 폴리에테르-에테르-케톤, 폴리옥사디아아졸, 폴리벤즈아졸, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되고, 길이가 2 내지 25 mm인, 적어도 하나의 고성능 플록(floc); 및 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 비스코스 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 플록을 포함한다. 다양한 실시 형태에서, 본 발명은 또한 이러한 고 인쇄성 및 열안정성 종이를 포함하는 내열성 태그 및 라벨, 감싼 와이어 및 도체, 라미네이트 구조체, 허니콤 구조체 및

전기 소자에 관한 것이다. (본 명세서에 채용되는 바와 같이, "필름-유사"는 필름을 의미한다.)

[0005] 본 발명은 또한 열안정성 종이를 제조하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은

[0006] a) 플록 및 피브리드의 총 중량을 기준으로, 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민 단량체로부터 유도되는 중합체 또는 공중합체를 포함하는 10 내지 95 중량부의 중합체 피브리드와 90 내지 5 중량부의 플록의 수성 분산액을 형성하는 단계 - 여기서, 상기 플록은 i) 파라-아라미드, 메타-아라미드, 카본, 유리, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르-케톤-케톤, 폴리에테르-에테르-케톤, 폴리옥사디아졸 폴리벤즈아졸, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고성능 플록, 및 ii) 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 비스코스 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 플록의 혼합물임 - 와;

[0007] b) 분산액을 블렌딩하여 슬러리를 형성하는 단계와;

[0008] c) 슬러리로부터 수성 액체를 배출하여 습윤 종이 조성물을 산출하는 단계와;

[0009] d) 습윤 종이 조성물을 건조시켜 성형 종이를 제조하는 단계를 포함한다.

[0010] 원한다면, 본 방법은 성형 종이를 열 및 압력 하에 압밀(consolidate)하여 캘린더링 종이(calendered paper)를 제조하는 추가의 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 종이의 열 안정성을 희생시키지 않고도 개선된 인쇄성을 제공하기 위하여 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 피브리드의 종이에서의 용도에 관한 것이다. 그러한 중합체는 종이의 인쇄성을 증진시키는 데 도움이 되는 $[SO_2]$ 결합을 갖는다.

[0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "피브리드"는 작은 필름상(filmy) 또는 불규칙한 섬유상 입자의 매우 미분된 중합체 생성물을 의미한다. 본질적으로 두 가지 유형의 피브리드, 즉 "필름상" 피브리드 및 "섬유상"(fibrous shape) 또는 "섬유질"(stringy) 피브리드가 있다. 필름상 피브리드는 본질적으로 길이 및 폭이 100 내지 1000 마이크로미터 정도이고 두께가 0.1 내지 1 마이크로미터인 2차원 입자이다. 섬유상 또는 섬유질 피브리드는 보통 길이가 최대 2 내지 3 mm이고 폭이 10 내지 50 마이크로미터이고 두께가 0.1 내지 1 마이크로미터이다. 피브리드는 중합체 용액을 그 용액의 용매와 불혼화성인 액체의 응고욕(coagulating bath) 내로 스트리밍(stream)함으로써 제조된다. 중합체 용액의 스트림은 중합체가 응고됨에 따라 격렬한 전단력 및 난류에 처해진다. 피브리드의 주요 형상은 중합체의 유형 및 피브리드의 응고 중 특정 가공 조건에 의해 결정된다.

[0013] 바람직하게는, 피브리드는 용점 또는 분해점(decomposition point)이 $320^{\circ}C$ 를 초과한다. 피브리드는 섬유는 아니지만, 그것이 웹(web)에 의해 연결된 섬유-유사 영역을 가진다는 점에서 섬유상이다. 일 실시 형태에서, 피브리드는 종횡비가 5:1 내지 10:1이다. 다른 실시 형태에서, 피브리드는 결코-건조되지 않은 상태에서 습윤 상태로 사용되며 종이의 다른 구성요소들 또는 성분들 주위에 물리적으로 얹힌 결합체로서 침착될 수 있다. 피브리드는 미국 특허 제3,018,091호에 개시된 유형의 피브리드화 장치(fibridating apparatus)를 사용하는 것 - 여기서, 중합체 용액이 단일 단계로 침전되고 전단됨 - 을 비롯한 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 피브리드는 또한 미국 특허 제2,988,782호 및 제2,999,788호에 개시된 방법을 통해 제조될 수 있다.

[0014] 피브리드는 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 그러한 중합체 및 공중합체는 일반적으로 하기 구조를 갖는다:

[0015] $NH_2-Ar_1-SO_2-Ar_2-NH_2$

[0016] (여기서, Ar_1 및 Ar_2 는 임의의 비치환되거나 치환된 탄소 원자의 6원 방향족 기이고 Ar_1 및 Ar_2 는 동일하거나 상이할 수 있음). 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar_1 및 Ar_2 는 동일하다. 훨씬 더 바람직하게는, 탄소 원자의 6원 방향족 기는 SO_2 기에 대해 메타- 또는 파라-배향된 결합을 갖는다. 이러한 일반 구조를 갖는 이러한 단량체 또는 다중 단량체들은 상용성 용매 중에서 산 단량체와 반응하여 중합체를 생성한다. 유용한 산 단량체는 일반적으로 하기 구조를 갖는다:

[0017] $Cl-CO-Ar_3-CO-Cl$

- [0018] (여기서, Ar3은 임의의 비치환되거나 치환된 방향족 고리 구조이고 Ar1 및/또는 Ar2와 동일하거나 상이할 수 있음). 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar3은 탄소 원자의 6원 방향족 기이다. 훨씬 더 바람직하게는, 탄소 원자의 6원 방향족 기는 메타- 또는 파라-배향된 결합을 갖는다. 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar1 및 Ar2는 동일하며 Ar3은 Ar1 및 Ar2 둘 모두와 상이하다. 예를 들어, Ar1 및 Ar2 둘 모두가 메타-배향된 결합을 갖는 벤젠 고리일 수 있으며, Ar3은 파라-배향된 결합을 갖는 벤젠 고리일 수 있다. 유용한 단량체의 예에는 테레프탈로일 클로라이드, 아이소프탈로일 클로라이드 등이 포함된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 산은 테레프탈로일 클로라이드이거나, 또는 아이소프탈로일 클로라이드와의 그의 혼합물이고, 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜이다. 일부 다른 바람직한 실시 형태에서, 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜과 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜의 3:1 중량비의 혼합물이며, 이는 두 가지 설펜 단량체를 모두 갖는 공중합체로부터 제조되는 피브리드를 생성한다.
- [0019] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 피브리드는 공중합체를 포함하며, 공중합체는 설펜 아민 단량체로부터 유도되는 반복 단위, 및 파라페닐렌 다이아민 및/또는 메타페닐렌 다이아민으로부터 유도되는 아민 단량체로부터 유도되는 반복 단위 둘 모두를 갖는다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 설펜 아미드 반복 단위는 다른 아미드 반복 단위에 대해 3:1의 중량비로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 아민 단량체의 적어도 80 몰%가 설펜 아민 단량체 또는 설펜 아민 단량체들의 혼합물이다. 편의를 위해, 본 명세서에서는 약어 "PSA"를 사용하여, 앞서 기술된 바와 같은 설펜 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체로 제조된 섬유들의 전체 부류를 모두 나타낼 것이다.
- [0020] 일 실시 형태에서, 설펜 단량체로부터 유도된 중합체 및 공중합체는 바람직하게는 N-메틸 피롤리돈, 다이메틸 아세트아미드 또는 그 혼합물과 같은 다이알킬 아미드 용매 중에서 하나 이상의 유형의 다이아민 단량체와 하나 이상의 유형의 클로라이드 단량체의 중축합을 통해 제조될 수 있다. 이러한 유형의 중합의 일부 실시 형태에서는, 염화리튬 또는 염화칼슘과 같은 무기 염이 또한 존재한다. 원한다면, 물과 같은 비-용매를 사용한 침전에 의해 단리되고, 중화되고, 세척되고, 건조될 수 있다. 중합체는 또한 중합체 분말을 직접 생성하는 계면 중합을 통해 제조될 수 있으며, 중합체 분말은 이어서 섬유 제조를 위한 용매 중에 용해될 수 있다.
- [0021] 설펜 아민 단량체를 포함하는 PSA 섬유 또는 공중합체를 제조하는 특정 방법이 왕(Wang) 등의 중국 특허 공개 제1389604A호에 개시되어 있다. 이 참고문헌은 50 내지 95 중량%의 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜과 5 내지 50 중량%의 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜의 혼합물을 다이메틸아세트아미드 중에서 등몰량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 형성되는 공중합체 용액을 방사하여 제조되는 폴리설펜아미드 섬유(PSA)로 알려진 섬유를 개시하고 있다. 첸(Chen) 등의 중국 특허 공개 제1631941A호는 10:90 내지 90:10의 질량비의 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜과 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜의 혼합물을 다이메틸아세트아미드 중에서 등몰량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 형성되는 PSA 공중합체 방사 용액을 제조하는 방법을 또한 개시하고 있다. 공중합체를 제조하는 또 다른 방법이 소콜로브(Sokolov) 등의 미국 특허 제4,169,932호에 개시되어 있다. 이 참고문헌은 중축합 속도를 증가시키기 위하여 3차 아민을 사용하는 폴리(파라페닐렌) 테레프탈아미드 (PPD-T) 공중합체의 제조를 개시하고 있다. 이 특허는 또한 PPD-T 공중합체가 5 내지 50 몰%의 파라페닐렌 다이아민(PPD)을 다른 방향족 다이아민, 예를 들어, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜으로 대체함으로써 제조될 수 있음을 개시하고 있다.
- [0022] 일 실시 형태에서, PSA 피브리드의 일부분은 다른 제2 비과립상, 섬유상 또는 필름-유사 중합체 결합체로 대체될 수 있다. 그러한 결합체는 다른 중합체 또는 공중합체로부터 제조된 피브리드를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 중합체 결합체는 메타-아라미드 피브리드, 파라-아라미드 피브리드 및 그 혼합물의 군으로부터 선택된다. 바람직한 메타-아라미드 피브리드는 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) 피브리드이다.
- [0023] 일 실시 형태에서, 우수한 결과를 갖고서 최대 약 80 중량%의 PSA 피브리드가 MPD-I 피브리드로 대체될 수 있는 것으로 여겨진다. 그러나, 바람직한 실시 형태에서는, 20 내지 50 중량%의 PSA 피브리드가 MPD-I 피브리드로 대체된다. PSA 피브리드에 의해 제공되는 추가 폴리설펜 기로 인한 종이의 개선된 염색성 및 인쇄성이 종이 중 단지 20 중량%만의 PSA 피브리드에 의해서도 유지되는 것으로 여겨진다.
- [0024] 원한다면, 종이 중 피브리드는 카본 블랙, 흑연, 및 광물성 분말을 비롯한 다양한 충전체들로 충전될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 충전된 피브리드는 PSA 피브리드이다. 카본 블랙 또는 흑연으로 피브리드를 충전하는 방법이, 예를 들어 베어(Bair)의 미국 특허 제5,482,773호에 개시되어 있다.
- [0025] PSA 피브리드는 적어도 두 가지의 상이한 플록들과 조합된다. 제1 플록은 파라-아라미드, 메타-아라미드, 카본, 유리, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르-케톤-케톤, 폴리에테르-에테르-케톤, 폴리옥사다리아졸, 폴리벤즈아졸, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고성능 플록이다. 제2 플록은

폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 비스코스 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 플록이다.

[0026] "플록"은 길이가 2 내지 25 밀리미터, 바람직하게는 3 내지 7 밀리미터이고, 직경이 3 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 5 내지 14 마이크로미터인 섬유를 의미한다. 플록 길이가 3 밀리미터 미만이면 종이 강도가 심각하게 저하되고, 플록 길이가 25 밀리미터 초과이면 전형적인 웨트-레이드(wet-laid) 방법에 의해 균일한 종이 웹을 형성하기가 어렵다. 플록 직경이 5 마이크로미터 미만이면 적절한 균일성 및 재생성(reproducibility)을 갖고서 상업적으로 제조하기가 어려우며, 플록 직경이 20 마이크로미터 초과이면 경 평량 내지 중간 평량의 균일한 종이를 형성하기가 어렵다. 플록은 일반적으로 연속 스핀 필라멘트를 특정 길이의 조각으로 절단함으로써 제조된다.

[0027] 제1 고성능 플록은 파라-아라미드, 메타-아라미드, 카본, 유리, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르-케톤-케톤, 폴리에테르-에테르-케톤, 폴리옥사다이하졸 폴리벤즈아졸, 및 그 혼합물의 플록을 포함한다.

[0028] 아라미드는 아미드 (-CONH-) 결합들 중 적어도 85%가 2개의 방향족 고리에 직접 부착되는 폴리아미드를 의미한다. 파라-아라미드는 중합체 사슬 중에 파라 형태 또는 파라-배향된 결합을 포함하는 그러한 폴리아미드이며, 메타-아라미드는 중합체 사슬 중에 메타 형태 또는 메타-배향된 결합을 포함하는 그러한 폴리아미드이다. 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있으며, 사실상, 최대 10 중량%만큼의 다른 중합체 재료가 아라미드와 함께 블렌딩될 수 있거나, 또는 아라미드의 다이아민 대신에 10%만큼의 다른 다이아민 또는 아라미드의 이산 클로라이드 대신에 10%만큼의 다른 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 파라-아라미드는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)이다. 유용한 파라-아라미드 섬유의 제조 방법은 일반적으로, 예를 들어 미국 특허 제3,869,430호; 제3,869,429호 및 제3,767,756호에 개시되어 있다. 그러한 방향족 폴리아미드 유기 섬유의 다양한 형태가 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company) 및 일본 소재의 테ijin, 리미티드(Teijin, Ltd)에 의해 각각 케블라(Kevlar)(등록상표) 및 트와론(Twaron)(등록상표)의 상표명으로 판매된다. 또한, 코폴리(p-페닐렌/3,4'-다이페닐 에테르 테레프탈아미드)를 기재로 하는 섬유가 본 명세서에 사용되는 파라-아라미드 섬유로서 정의된다. 이들 섬유의 하나의 구매가능한 버전은 테ijin, 리미티드로부터 또한 입수가 가능한 테크노라(Tecnora)(등록상표) 섬유로서 알려져 있다.

[0029] 일부 실시 형태에서, 바람직한 메타-아라미드는 폴리(메타-페닐렌 아이소프탈아미드)(MPD-I) 및 그 공중합체이다. 그러한 메타-아라미드 플록 중 하나는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 노멕스(등록상표) 아라미드 섬유이지만, 메타-아라미드 섬유는 일본 도쿄 소재의 테ijin 리미티드로부터 입수가 가능한 코넥스(Conex)(등록상표); 일본 오사카 소재의 유니티카, 리미티드(Unitika, Ltd.)로부터 입수가 가능한 아피에일(Apyeil)(등록상표); 중국 산둥성 소재의 얀타이 스팅텍스 컴퍼니 리미티드(Yantai Spandex Co. Ltd)로부터 입수가 가능한 뉴 스타(New Star)(등록상표) 메타-아라미드; 및 중국 구양동 진후이 소재의 구양동 차밍 케미칼 컴퍼니 리미티드(Guangdong Charming Chemical Co. Ltd.)로부터 입수가 가능한 친푸넥스(Chinfunex)(등록상표) 아라미드 1313의 상표명으로 다양한 스타일로 입수가 가능하다. 메타-아라미드 섬유는 본질적으로 난연성이며, 다수의 공정을 사용하는 건식 또는 습식 방사에 의해 방사될 수 있지만; 그러나, 미국 특허 제3,063,966호; 제3,227,793호; 제3,287,324호; 제3,414,645호; 및 제5,667,743호는 아라미드 섬유를 제조하는 데 사용될 수 있는 유용한 방법을 예시한다.

[0030] 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있으며, 사실상, 최대 10 중량%만큼의 다른 중합체 재료가 아라미드와 함께 블렌딩될 수 있거나, 또는 아라미드의 다이아민 대신에 10%만큼의 다른 다이아민 또는 아라미드의 이산 클로라이드 대신에 10%만큼의 다른 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0031] 구매가능한 탄소 섬유에는 토호 테낙스 아메리카, 인크(Toho Tenax America, Inc)로부터 입수가 가능한 테낙스(Tenax) 섬유가 포함되며, 구매가능한 유리 섬유에는 존스 맨빌 컴퍼니(Johns Manville Co.)에 의해 판매되는 봉규산 유리 미세섬유 타입 253이 포함된다. 유용한 구매가능한 액정 폴리에스테르 섬유에는 스위코필 에이징 텍스타일 서비스(Swicofil AG Textile Services)로부터 입수가 가능한 벡트란(Vectran)(등록상표) HS 섬유가 포함된다. 폴리페닐렌 설파이드 섬유는 양호한 내열성, 내화학성, 및 내가수분해성을 갖는다. 이들 섬유의 구성요소 단위의 적어도 90%는 -(C6 H4 -S)-의 페닐렌 설파이드 구조 단위를 갖는 중합체 또는 공중합체의 것이다. 폴리페닐렌 설파이드 섬유는 아메리칸 파이버즈 앤드 패브릭스(American Fibers and Fabrics)에 의해 상표명 라이톤(Ryton)(등록상표)으로, 토레이 인더스트리즈 인크.(Toray Industries Inc.)에 의해 토레이 PPS(등록상표)로, 쿠레하 케미칼 인더스트리 컴퍼니(Kureha Chemical Industry Co.)에 의해 포트론(Fortron)(등록상표)으로, 그리고 토요보 컴퍼니(Toyobo Co.)에 의해 프로콘(Procon)(등록상표)으로 시판된다. 폴리에테르-케톤-케톤

및 폴리에테르-에테르-케톤 섬유에는 자이엑스 리미티드(Zyex Ltd.)(영국)로부터 입수가능한 자이엑스(등록상표) PEEK 및 자이엑스(등록상표) PEK 섬유가 포함된다. 폴리오キサ다리아졸 섬유는 또한 우수한 내열성을 가지며, 예를 들어, 바크(Bach)의 미국 특허 제4,202,962호 및 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 12, p. 322-339 (John Wiley & Sons, New York, 1988)]에 개시되어 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리오キサ다리아졸 섬유는 폴리아릴렌-1,3,4-옥사다리아졸 중합체, 폴리아릴렌-1,2,4-옥사다리아졸 중합체, 또는 그 혼합물을 포함한다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 폴리오キサ다리아졸 섬유는 폴리파라페닐렌-1,3,4-옥사다리아졸 중합체를 포함한다. 적합한 폴리오キサ다리아졸 섬유가 다양한 상표명, 예를 들어, 옥살론(Oxalon)(등록상표), 아르셀론(Arselon)(등록상표), 아르셀론-C(등록상표) 및 아르셀론-S(등록상표) 섬유로 상업적으로 알려져 있다. 유용한 구매가능한 폴리벤즈아졸 섬유에는 일본 소재의 토요보로부터 입수가능한, 자일론(Zylon)(등록상표) PBO-AS (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸) 섬유, 자일론(등록상표) PBO-HM (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유가 포함된다.

[0032]

일부 바람직한 실시 형태에서, 고성능 플록은 높은 모듈러스(modulus)를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 고 모듈러스 섬유는 인장 탄성률 또는 영률이 53000 N-m/g (600 그램/데니어, 550 g/dtex) 이상인 것들이다. 이러한 플록의 높은 모듈러스는 강성(stiffness)을 제공하며 또한 종이에 개선했던 치수 안정성을 제공할 수 있으며, 이는 종이에 최종적으로 적용될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 섬유의 영률은 79400 N-m/g (900 그램/데니어, 820 g/dtex) 이상이다. 바람직한 실시 형태에서, 섬유 강인도(tenacity)는 적어도 1850 N-m/g (21 그램/데니어, 19 g/dtex)이며 그 신율은 적어도 2%이어서 종이의 최종 응용에 고수준의 기계적 특성을 제공한다.

[0033]

바람직한 실시 형태에서, 고 모듈러스 플록은 내열성 섬유이다. "내열성 섬유"는 그 섬유가 바람직하게는 20℃/min의 속도로 공기 중에서 500℃로 가열될 때 그 섬유 중량의 90%를 유지함을 의미한다. 그러한 섬유는 통상 난연성인데, 이는 그 섬유 또는 그 섬유로부터 제조된 천(fabric)이 그 섬유 또는 천이 공기 중에서 화염을 지속시키지 않도록 하는 한계 산소 지수(Limiting Oxygen Index, LOI)를 갖는 것을 의미하며, 바람직한 LOI 범위는 약 26 이상이다. 바람직한 내열성 섬유는 파라-아라미드 섬유, 특히 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 섬유이다.

[0034]

제2 플록은 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 비스코스 및 그 혼합물의 플록을 포함한다.

[0035]

일부 실시 형태에서, 바람직한 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN) 중합체이다. 이들 중합체는 다이에틸렌 글리콜, 사이클로헥산다이메탄올, 폴리(에틸렌 글리콜), 글루타르산, 아젤라산, 세바식산, 아이소프탈산 등을 비롯한 다양한 공단량체를 포함할 수 있다. 이들 공단량체에 더하여, 트라이메식산, 파이로멜리트산, 트라이메틸올프로판 및 트라이메틸올로에탄, 및 펜타에리트리톨과 같은 분지제(branching agent)가 사용될 수 있다. PET는 테레프탈산 또는 그의 저급 알킬 에스테르 (예를 들어, 다이메틸 테레프탈레이트) 및 에틸렌 글리콜 또는 이들의 블렌드 또는 혼합물로부터 공지된 중합 기술에 의해 얻어질 수 있다. PEN은 공지된 중합 기술에 의해 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 및 에틸렌 글리콜로부터 얻어질 수 있다.

[0036]

본 발명에 유용한 지방족 폴리아미드 결합체는 나일론 중합체 또는 공중합체를 포함하는 임의의 유형의 섬유를 포함한다. 나일론은 중합체 사슬의 구성 부분(integral part)으로서 반복 아미드기(-NH-CO-)를 갖는 장쇄 합성 폴리아미드이며, 나일론의 2가지 통상의 예로는 폴리헥사메틸렌다이아민 아디프아미드인 나일론 66 및 폴리카프로락탐인 나일론 6이다. 다른 나일론은 11-아미노-운데칸산으로부터 제조된 나일론 11과, 헥사메틸렌다이아민 및 세바식산의 축합 생성물로부터 제조된 나일론 610을 포함할 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 지방족 폴리아미드는 나일론 610, 나일론 6, 나일론 66 또는 그 혼합물이다. 비스코스 섬유는 또한 레이온 섬유로 알려져 있으며 널리 구매가능하며, 그러한 섬유 중 하나는 코톨즈(Courtaulds)로부터 입수가능한 피브로(Fibro)(등록상표) 섬유이다.

[0037]

일 실시 형태에서, 피브리드는 세 가지의 상이한 플록과 조합된다. 이 실시 형태에서, 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 제3 플록 중 적어도 하나가 사용된다.

[0038]

피브리드 및 플록은 조합되어 열안정성 종이를 형성한다. 본 명세서에 이용되는 바와 같이, 용어 종이는 그의 통상적인 의미로 이용되며, 그것은 종래의 제지 공정 및 설비 및 공정을 이용하여 제조될 수 있다. 섬유상 재료, 즉 피브리드 및 플록은 함께 슬러리화되어 믹스(mix)를 형성할 수 있으며, 이 믹스는 예컨대 포어드리니어 제지기계(Fourdrinier machine) 상에서 또는 성형(forming) 스크린이 들어 있는 핸드시트 금형 상에서 수작업으

로 종이로 전환된다. 섬유를 종이로 성형하는 방법에 대해서는 그로스(Gross)의 미국 특허 제3,756,908호 및 헤슬러(Hesler) 등의 미국 특허 제5,026,456호를 참조할 수 있다. 원한다면, 일단 종이가 성형되고 나면 종이는 2개의 가열된 캘린더링 롤들 사이에서 캘린더링되는데, 여기서 롤로부터의 고온 및 고압이 종이의 결합 강도를 증가시킨다. 캘린더링은 또한 인쇄하기에 매끄러운 표면을 가진 종이를 제공한다. 동일하거나 상이한 조성을 가진 수 개의 플라이(ply)가 성형 및/또는 캘린더링 동안 최종 종이 구조체 내로 함께 조합될 수 있다. 일 실시 형태에서, 종이는 종이 조성물 내의 피브리드 대 플록의 중량비가 95:5 내지 10:90이다. 바람직한 일 실시 형태에서, 종이는 종이 조성물 내의 피브리드 대 플록의 중량비가 60:40 내지 10:90이다.

[0039] 일 실시 형태에서, 성형 종이는 밀도가 약 0.1 내지 0.5 g/cm³이다. 일부 실시 형태에서, 성형 종이의 두께는 약 0.00508 내지 0.0381 cm (0.002 내지 0.015 인치)의 범위이다. 캘린더링 종이의 두께는 최종 용도 또는 원하는 특성에 따르며, 일부 실시 형태에서는 전형적으로 25 내지 130 마이크로미터 (0.001 내지 0.005 밀(mil))의 두께이다. 일부 실시 형태에서, 종이의 평량은 15 내지 200 g/m² (0.5 내지 6 온스/제곱야드)이다.

[0040] 분말 또는 섬유상 형태 내의 추가의 성분들, 예를 들어 종이 전도성 및 다른 특성의 조절을 위한 충전제, 안료, 산화방지제 등은 본 발명의 종이 조성물에 첨가될 수 있다. 원한다면, 승온에서의 산화적 분해에 대한 저항성을 제공하기 위해서 억제제가 종이에 첨가될 수 있다. 바람직한 억제제는 비스무트의 산화물, 수산화물 및 질산염이다. 특히 효과적인 억제제는 비스무트의 수산화물 및 질산염이다. 이러한 충전제를 종이 내로 혼입하는 한 가지 바람직한 방법은 먼저 피브리드 형성 동안 충전제를 피브리드 내로 혼입하는 것이다. 추가의 성분들을 종이 내로 혼입하는 다른 방법은 종이 성형 동안 그러한 성분들을 슬러리에 첨가하는 것, 성형된 종이의 표면에 이들 성분들을 분무하는 것 및 기타 종래의 기술을 포함한다.

[0041] PSA 피브리드가 종이 내에 결합제로서 혼입될 때, PSA 피브리드 내의 설폰 기는, 예를 들어 결합제로서 단지 MPD-I 피브리드만을 갖는 종이에 비하여, 종이의 표면 상에 인쇄용 잉크를 받아들이기 위한 개선된 부위를 제공한다.

[0042] 일 실시 형태에서, 열안정성 종이는

[0043] a) 플록 및 피브리드의 총 중량을 기준으로, 4,4'-다이아미노다이페닐 설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐 설폰, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민 단량체로부터 유도되는 중합체 또는 공중합체를 포함하는 10 내지 95 중량부의 중합체 피브리드와 90 내지 5 중량부의 플록의 수성 분산액을 형성하는 단계 - 여기서, 상기 플록은 i) 파라-아라미드, 메타-아라미드, 카본, 유리, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르-케톤-케톤, 폴리에테르-에테르-케톤, 폴리옥사다이하졸 폴리벤즈아졸, 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고성능 플록, 및 ii) 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 비스코스 및 그 혼합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 플록의 혼합물임 - 와;

[0044] b) 분산액을 블렌딩하여 슬러리를 형성하는 단계와;

[0045] c) 슬러리로부터 수성 액체를 배출하여 습윤 종이 조성물을 산출하는 단계와;

[0046] d) 습윤 종이 조성물을 건조시켜 성형 종이를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0047] 다른 실시 형태에서, 플록 혼합물은 4,4'-다이아미노다이페닐 설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐 설폰, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 적어도 하나의 플록을 추가로 포함한다.

[0048] 종이는 실험실용 스크린부터 상업적 크기의 제지 기계, 예를 들어 포어드리니어 또는 경사진 와이어 머신 (inclined wire machine)까지 임의의 규모의 장비 상에서 성형될 수 있다. 일반적 방법은 수성 액체 중에 피브리드 및 플록, 및 선택적으로 추가의 성분들, 예를 들어 충전제의 분산액을 제조하는 단계, 이 분산액으로부터 액체를 배출시켜 습윤 조성물을 생성하는 단계, 및 습윤 종이 조성물을 건조시키는 단계를 포함한다.

[0049] 분산액은 플록을 수성 액체 중에 분산시키고 이어서 피브리드를 첨가함으로써 또는 피브리드를 액체 중에 분산시키고 이어서 섬유를 첨가시킴으로써 제조될 수 있다. 분산액은 또한 플록-함유 분산액을 섬유-함유 분산액과 조합함으로써 제조될 수 있다. 분산액 중의 플록의 농도는 분산액의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 1.0 중량%의 범위일 수 있다. 분산액 중의 피브리드의 농도는 고형물의 총 중량을 기준으로 최대 20 중량%일 수 있다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 수성 분산액 중의 PSA 피브리드의 일부분이 다른 제2 비과립상, 섬유상 또는 필름-유사 중합체 결합체로 대체될 수 있다. 그러한 결합체는 다른 중합체 또는 공중합체로부터 제조된 피브리드를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 중합체 결합체는 메타-아라미드 피브리드, 파라-아라미드 피브리드 및 그 혼합물

의 균으로부터 선택된다. 바람직한 메타-아라미드 피브리드는 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) 피브리드이다.

[0051] 바람직한 일 실시 형태에서, 착색 종이를 제조하기 위해 염료 또는 안료가 수성 분산액에 포함된다. 종이의 최종 응용에 적합하고 종이 내의 선평 기에 적절히 결합되는 임의의 염료 또는 안료가 사용될 수 있다. 바람직한 일 실시 형태에서, 염료 또는 안료는 최종 종이에 원하는 착색을 가져오는 양으로 첨가된다. 바람직한 염료 및 안료는 캘린더링 공정, 즉 250 ℃C 이상의 온도를 견딜 수 있으며; 일부 특히 바람직한 실시 형태에서 염료 및 안료는 310 ℃C 이상의 온도를 견딜 수 있다.

[0052] 분산액의 수성 액체는 일반적으로 물이지만, 다양한 다른 물질, 예를 들어 pH-조절 물질, 성형 보조제, 계면활성제, 소포제 등을 포함할 수 있다. 보통 스크린이나 다른 친공된 지지체 상으로 분산액을 안내하고, 분산된 고형물을 보유하고, 이어서 액체를 통과시킴으로써 수성 액체를 분산액으로부터 배출시켜, 습윤 종이 조성물을 생성한다. 습윤 조성물은 일단 지지체 상에 형성되면 보통 진공 또는 다른 가압 힘으로 추가로 탈수되고, 남아 있는 액체를 증발시킴으로써 추가로 건조된다.

[0053] 보다 높은 밀도 및 강도가 요구될 경우 수행될 수 있는 다음 단계는 금속-금속, 금속-복합재, 또는 복합재-복합재 롤의 넘에서 종이의 하나 이상의 층을 캘린더링하는 것이다. 대안적으로, 종이의 하나 이상의 층은 특정 조성물 및 최종 응용에 대하여 최적인 압력, 온도 및 시간에서 플래튼 프레스(platen press)에서 압축될 수 있다. 또한, 치밀화(densification) 없이 또는 치밀화에 추가하여, 강화 또는 몇몇 다른 특성 개질이 요구될 경우, 캘린더링 또는 압축 전에, 후에 또는 그 대신에, 독립된 단계로서 열처리를 수행할 수 있다.

[0054] 종이는 내열 태그, 라벨, 및 보안 용지를 위한 인쇄성 재료로 유용하다. 이 종이는 또한 인쇄 배선 기판과 같은 재료에서 구성요소로서 또는 유전 특성이 유용한 경우, 예를 들어 모터, 변압기 및 다른 전력 장비에서 사용되는 전기 절연 재료에서 구성요소로서 사용될 수 있다. 이들 응용에서, 종이는 원한다면 합침 수지를 사용하거나 사용하지 않고서 단독으로 또는 라미네이트 구조로 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 종이는 와이어 및 도체용 전기 절연 래핑(wrapping)으로서 사용된다. 와이어 또는 도체는 와이어 또는 도체의 나선 중첩 래핑(spiral overlapping wrapping)과 같이 완전히 감싸질 수 있거나 또는 정사각형 도체의 경우에서와 같이 도체의 단지 일부 또는 하나 이상의 변(side)만을 감쌀 수 있다. 감싸는 양은 응용에 따라 좌우되며, 원한다면 종이의 다층이 래핑에 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 종이는 또한 코어 구조체 또는 허니콤과 같은 구조 재료에서의 구성요소로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 종이의 하나 이상의 층이 허니콤 구조체의 셀을 형성하기 위한 1차 재료로서 사용될 수 있다. 대안적으로, 종이의 하나 이상의 층이 허니콤 셀 또는 다른 코어 재료를 가리거나 또는 향하게 하기 위한 시트에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이들 종이 및/또는 구조체는 수지, 예를 들어 페놀성 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 또는 다른 수지로 함침된다. 그러나, 일부 경우에, 종이는 어떠한 수지 함침 없이도 유용할 수 있다.

[0055] 시험 방법

[0056] 두께 및 평량 (그래머지(Grammage))을 각각에 대응하여 ASTM D 374 및 ASTM D 646에 따라 본 발명의 종이에 대하여 측정하였다. 두께 측정에서는, 시편 상의 압력을 약 172 kPa로 하여 방법 E를 이용하였다.

[0057] 종이의 밀도 (겉보기 밀도)를 ASTM D 202에 따라 측정하였다.

[0058] 인장 강도 및 신율을 ASTM D 828에 따라 폭이 2.54 cm이고 게이지 길이가 18 cm인 시험 시편을 사용하여 인스트론(Instron)-타입 시험 기계 상에서 본 발명의 종이에 대하여 측정하였다.

[0059] 실시예 1

[0060] 4, 4'다이아미노다이페닐 설편과 3, 3'다이아미노다이페닐 설편의 공중합체로부터의 피브리드를 하기와 같이 제조한다. DMAC 중 4,4'다이아미노다이페닐 설편과 3,3'다이아미노다이페닐 설편의 공중합체의 10% 용액을 와링(Waring) 블렌더를 사용하여 고 전단 응력에서 수욕 중에 침전시킨다. 이어서, 침전물을 물로 세척하고, 물을 사용하여 동일한 블렌더 내에 10분 동안 분산시켜 피브리드를 형성한다. 피브리드는 여수도(freeness)가 약 450 mL 쇼퍼-리글러(Shopper-Riegler)이다.

[0061] 2.0 그램 (건조 중량)의 고형물을 함유하는 이들 피브리드의 수 슬러리(water slurry)를 2 그램의 플록 - 여기서, 상기 플록의 90 중량%는 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) 플록이고, 상기 플록의 10 중량%는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)임 - 과 함께 약 1600 g의 물을 갖는 실험실용 혼합기 (브리티시(British) 펄프 평가 장치) 내에 두고 3분 동안 교반하여, 피브리드와 플록의 50/50 중량%의 혼합물을 형성한다. 폴리(메타페닐렌

아이소프탈아미드) 플록은 선밀도(linear density)가 220 g/m (0.22 tex, 2.0 데니어)이며 길이가 0.64 cm이다. PET도 동일한 절단 길이를 갖는다.

[0062] 이어서, 이 분산액을 8 리터의 물과 함께, 약 21 x 21 cm 핸드시트 금형 내로 붓고, 웨트-레이드 시트를 형성한다. 시트를 두 장의 압지(blotting paper) 사이에 두고 롤링 핀을 사용하여 핸드 카우칭(hand couch)하고, 190℃에서 핸드시트 건조기 내에서 건조시켜 성형 종이를 제조한다. 건조 후, 성형 종이를 300℃의 온도 및 약 3000 N/cm의 선형 압력으로 금속-금속 nip에서 캘린더링한다. 최종 캘린더링된 종이는 평량이 83.4 g/m²이고, 두께가 0.094 mm이고, 밀도가 0.89 g/cm³이고, 인장 강도가 26.0 N/cm이고, 신율이 3.22%이다. 이 종이를 사전 코팅 없이 인쇄하여 인쇄 라벨 또는 태그를 제공한다.

[0063] 실시예 2

[0064] 실시예 1을 반복하여, 먼저 성형되고 이어서 캘린더링된 종이를 제조하지만, 피브리드와 플록의 50/50 슬러리 블렌드는 1.7 g (건조 중량)의 피브리드와 1.7 g의 플록의 혼합물을 함유하며, 상기 플록의 90 중량%는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 플록이고, 10 중량%는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플록이다. 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 플록은 선밀도가 170 g/m (0.17 tex, 1.5 데니어)이고, 밀도가 0.64 cm이었다. PET도 동일한 절단 길이를 갖는다. 최종 캘린더링된 종이는 평량이 71.9 g/m²이고, 두께가 0.079 mm이고, 밀도가 0.91 g/cm³이고, 인장 강도가 23.3 N/cm이고, 신율이 1.90%이다. 이 종이를 사전 코팅 없이 인쇄하여 인쇄 라벨 또는 태그를 제공한다.

[0065] 실시예 3

[0066] 실시예 1의 공정을 반복하여, 먼저 성형되고 이어서 캘린더링된 종이를 제조하는데, 여기서 미국 노쓰 캐롤라이나주 샬롯 소재의 바스프 와이언도트 코퍼레이션(BASF Wyandotte Corp.)으로부터 입수가 가능한 바사크릴(Basacryl) 레드 GL 염료 2 g을 1600 g의 수 슬러리에 첨가한다. 피브리드는 레드 염료를 받아들이고 착색 종이가 제조된다.

[0067] 실시예 4

[0068] 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) MPD-I 플록의 10 중량%를 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜 및 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜 아민 단량체 (약 70:30 비) PSA로부터 유도된 공중합체로부터 제조된 플록으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하여 먼저 성형되고 이어서 캘린더링된 종이를 제조한다. PSA 플록은 MPD-I 플록과 동일한 절단 길이를 갖는다. 최종 플록 혼합물은 80%의 MPD-I 플록, 10%의 PET 플록 및 10%의 PSA 플록의 구성을 갖는다. 최종 캘린더링된 종이를 사전 코팅 없이 인쇄하여 인쇄 라벨 또는 태그를 제공한다.

[0069] 실시예 5

[0070] 수성 분산액 중 PSA 피브리드의 20 중량%를 MPD-I 피브리드로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하여 먼저 성형되고 이어서 캘린더링된 종이를 제조한다. 최종 캘린더링된 종이를 사전 코팅 없이 인쇄하여 인쇄 라벨 또는 태그를 제공한다.