



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

(11) 공개번호 10-2007-0113232  
 (43) 공개일자 2007년11월28일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>D01F 6/76</i> (2006.01) <i>D01D 5/088</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7021440</p> <p>(22) 출원일자 2007년09월18일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2007년09월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/002338<br/>             국제출원일자 2006년03월14일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/097281<br/>             국제공개일자 2006년09월21일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             05005914.6 2005년03월18일<br/>             유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>디올렌 인두스트리알 피베르스 베.파우.</b><br/>             네덜란드 엔엘-6827 아파우 아른헴 베스테르부르<br/>             트세디크 73</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>크린스 바스티안</b><br/>             네덜란드 엔엘-6951 엠제이 디렌 블리어호프 36<br/> <b>페이엔 헨리퀴스 휘베르투스 빌헬무스</b><br/>             네덜란드 엔엘-6881 이씨 벨프 호헤베흐 14<br/> <i>(뒷면에 계속)</i></p> <p>(74) 대리인<br/> <b>장훈</b></p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 22 항

**(54) 폴리페닐렌 설파이드 필라멘트 사의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사 및 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 용도에 관한 것이다. 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법은, 폴리 방사구금을 떠난 지 0.1 내지 0.3초만에, 방사된 사의 필라멘트들이 활성 냉각 스테이지에서 처리됨을 특징으로 한다. 필라멘트 선밀도가 5 내지 30dtex이고 전체 선밀도가 500 내지 2500dtex이며 파단 인성이 50 내지 80cN/tex인 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사에 있어서, 파단 인성이 60 내지 80cN/tex의 범위인 사는 파단 신도가 8 내지 16%이고, 파단 인성이 50 내지 60cN/tex의 범위인 사는 파단 신도가 16 내지 30%이다.

(72) 발명자

**히제펠트 페터**

독일 63739 아샤펜부르크 람프레히트슈트라쎄 37

**비트 크리스티안**

독일 63939 뵘르트/마인 지틀룽슈트라쎄 3데

**엘베르트 루돌프**

독일 63920 그로쓰호이바흐 프랑켄링 37

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리페닐렌 설파이드 용융물을 방사장치에 공급하는 단계, 용융물을 다수의 방사구금 구멍을 갖는 방사구금을 통해 압출시켜 다수의 필라멘트로 이루어진 필라멘트 번들을 형성하는 단계, 필라멘트 번들을 냉각 영역에서 냉각시키는 단계 및 필라멘트들을 고화시킨 후 권사하는 단계를 포함하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법에 있어서,

방사구금을 떠난 지 0.1 내지 0.3초만에, 방사된 사의 필라멘트들이 활성 냉각 스테이지에서 처리됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 방사구금을 떠난 후 활성 냉각되기 전에 0.1 내지 0.3초의 시간 동안, 필라멘트의 온도가  $T_{\text{방사}} - 150^{\circ}\text{C}$  이상임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 방사구금과 활성 냉각 영역의 도입부 사이에서, 필라멘트가, 0.1 내지 0.3초 동안, 천공되거나 다공성인 튜브 속으로 통과하거나 천공되거나 다공성인 패널들 사이로 통과함을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 4

제2항에 있어서, 방사구금과 활성 냉각 영역의 도입부 사이에서, 필라멘트가, 온도가  $T_{\text{방사}} - 50^{\circ}\text{C}$  내지  $T_{\text{방사}} + 10^{\circ}\text{C}$  인 가열된 튜브 속으로 0.1 내지 0.3초 동안 통과함을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 방사구금과 활성 냉각 영역의 도입부 사이에서, 필라멘트가, 0.1 내지 0.3초 동안, 온도가  $T_{\text{방사}} - 50^{\circ}\text{C}$  내지  $T_{\text{방사}} + 10^{\circ}\text{C}$  인 가열된 튜브에 이어서 천공되거나 다공성인 튜브 또는 패널들을 통과함을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 활성 냉각 영역에서 가스상 냉각 매체가 필라멘트 번들 속으로 취입됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 활성 냉각 영역에서, 필라멘트가, 실온에서 액체인 성분들로 전적으로 또는 부분적으로 이루어진 유체에 의해 냉각됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 연신이 냉각 후 제1 연신 단계와 제2 연신 단계에서 수행되고, 이때 사 장력, 사 온도 또는 이들 둘 다가 제2 단계에서 증가함을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 사 장력이 다수의 연신 고데트에 의해 제2 단계에서 출발 값으로부터 최종 값으로 증가되며, 이로써 출발 값으로부터 최종 값까지 도달하는 데 산정되는 2개를 초과하는 연속적인 연신 고데트가 사용됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서, 3개 내지 30개의 연속적인 연신 롤이 사용됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 연신 후 사의 권사가 1,000 내지 4,000m/min 범위의 속도에서 수행됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 폴리페닐렌 설파이드가 선형 폴리페닐렌 설파이드임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 14**

필라멘트 선밀도가 5 내지 30dtex이고 전체 선밀도가 500 내지 2500dtex이며 파단 인성이 50 내지 80cN/tex인 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사에 있어서, 파단 인성이 60 내지 80cN/tex의 범위인 사는 파단 신도가 8 내지 16%이고, 파단 인성이 50 내지 60cN/tex의 범위인 사는 파단 신도가 16 내지 30%임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 폴리페닐렌 설파이드가, 가교결합되지 않은 선형 폴리페닐렌 설파이드 중합체 물질 90% 이상으로 이루어짐을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 16**

제14항 또는 제15항에 있어서, 방사 길이 10,000m에 대해, 멀티필라멘트 사의 플러프 지수(fluff index)가 2500 미만임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 17**

제14항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 방사 길이 10,000m에 대해, 멀티필라멘트 사의 플러프 지수가 1000 미만임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 18**

제14항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 방사 길이 10,000m에 대해, 멀티필라멘트 사의 플러프 지수가 500 미만임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 19**

제14항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 있어서, 멀티필라멘트 사의 필라멘트 선밀도가 5 내지 20dtex임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 20**

제14항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, 멀티필라멘트 사의 파단 인성이 50 내지 60cN/tex임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사.

**청구항 21**

지지 직물을 제조하기 위한, 특히 여과재(filter medium)에 사용하기 위한 지지 직물을 제조하기 위한, 항공기 내부 피팅(fitting)을 위한 또는 호스 보강재를 위한, 제13항에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의

용도.

**청구항 22**

지지 직물을 제조하기 위한, 특히 여과재에 사용하기 위한 지지 직물을 제조하기 위한, 항공기 내부 피팅을 위한 또는 호스 보강재를 위한, 제14항 내지 제20항 중의 어느 한 항에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 용도.

**명세서**

- <1> 본 발명은 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사 및 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 용도에 관한 것이다.
- <2> 본원 명세서에서 사용하는 용어 "필라멘트"는 실제적으로 무한 길이의 섬유를 의미한다. 그러므로, 다수의 필라멘트로 이루어진 사를 필라멘트 사라고 한다.
- <3> 폴리페닐렌 설파이드 필라멘트는 모노필라멘트 사, 멀티필라멘트 사 또는 스테이플 섬유로서 입수할 수 있다. 폴리페닐렌 설파이드 필라멘트는 용융 방사 공정에 의해 제조된다. 이들은 심각한 손상 또는 분해를 나타내지 않으면서 190℃의 온도에서 사용될 수 있다. PPS 필라멘트는 난연성 및 자가소화성이고 용점이 약 285℃이다.
- <4> 본 발명에 따르는 방법은 폴리페닐렌 설파이드 용융물을 방사 장치에 공급하는 단계, 용융물을 다수의 방사구금 구멍을 갖는 방사구금을 통해 압출시켜 다수의 필라멘트를 갖는 필라멘트 번들을 형성하는 단계, 필라멘트 번들을 냉각 영역에서 냉각시키는 단계 및 필라멘트를 고화시킨 후 권사하는 단계를 포함한다.
- <5> 폴리페닐렌 설파이드의 냉각 거동은 확실히 복잡하며, 일련의 파라미터들에 의존한다. 당해 냉각 공정은 또한 필라멘트의 결정화 거동의 차이를 유도한다. 따라서, 냉각이 필라멘트 중의 중합체의 결정화에 커다란 영향을 미치며, 이는 필라멘트의 후속 사용시, 예를 들면, 연신시 두드러진다.
- <6> DE 40 06 397은 폴리페닐렌 설파이드로 제조된 모노필라멘트 및 멀티필라멘트 뿐만 아니라 스테이플 섬유의 제조방법에 관한 것이다. 당해 방법은 용융 방사방법이다. 방사구금 아래에, 온도가 50 내지 150℃인 공기 또는 불활성 가스를 필라멘트에 대해 취입시킨 다음, 여러 스테이지를 거쳐 총 연신비 3.7 내지 11.2로 되도록 연신시킨다. 당해 방법은 인성이 76cN/tex이고 파단 신도가 16%인 멀티필라멘트 사를 제공할 수 있다.
- <7> 일본 공개특허공보 제3-168750호는 폴리페닐렌 설파이드 섬유를 용융 방사공정으로 제조하는 방법을 기술한다. 폴리페닐렌 설파이드는 용융된 다음, 방사구금을 통해 방사되며, 방사된 사의 온도가 45℃ 이상인 냉기류를 취입시킴으로써 냉각시킨다. 이어서, 당해 사의 가열 영역을 통과함으로써 열연신된다.
- <8> 일본 공개특허공보 제9-78693호는 전기절연용 폴리페닐렌 설파이드 섬유, 이의 제조방법 및 전기절연재를 기술한다. 용융 방사되고 연신된 섬유의 인성은 44cN/tex이고, 파단 신도는 약 20%이다. 폴리페닐렌 설파이드를 방사구금에 의해 방사시키고, 방사된 트레드를 온도가 280 내지 350℃인 5 내지 30cm 길이의 가열 튜브에 의해 둘러싸인 고온 대기에 통과시킨 후, 100℃ 이하, 바람직하게는 20 내지 80℃에서 공기에 의해 균일 냉각시킴으로써 고화시킨다. 미연신사는 열연신 공정으로 연속적으로 공급하고, 통상 2개 이상의 복수의 스테이지로 권취 없이 연신시킨다. 연신 비는 3.0 내지 5.5이어야 한다.
- <9> 일본 공개특허공보 제2-219475호는 폴리페닐렌 설파이드 섬유 및 이의 제조방법을 기술한다. 연속 필라멘트로 이루어진 폴리페닐렌 설파이드 섬유는 인성이 44cN/tex 이상이고, 파단 신도가 20% 이상이다. 당해 방법에서, 폴리페닐렌 설파이드 섬유 중합체의 펠렛을 310 내지 340℃의 온도에서 용융시키고 필터 및 직경이 0.1 내지 0.5mm인 방사구금 구멍을 통해 연속적으로 통과시켜 방사된 트레드 스트랜드를 형성시키고, 이를 단일 튜브 또는 가열 튜브(당해 단일 튜브 또는 가열 튜브는, 방사구금 구멍이 형성되고 150 내지 350℃의 주변 온도로 제어된 방사구금 바로 아래의 5 내지 30cm의 거리에 배치된다)에 의해 밀폐된 고온 대기를 통과시킨 다음, 100℃ 이하에서 온기류 또는 냉기류에 의해 냉각시킨다.
- <10> 본 발명의 목적은, 파단 인성 및 파단 신도에 관한 바람직한 특성을 갖는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사를 수득하기 위해 냉각이 추가로 개선되는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사를 제조하는 또 다른 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 파단 인성 및 파단 신도에 관한 바람직한 특성을 갖는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사를 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명의 목적은, 폴리페닐렌 설파이드 용융물을 방사장치에 공급하는 단계, 용융물을 다수의 방사구금 구멍을

갖는 방사구금을 통해 압출시켜 다수의 필라멘트로 이루어진 필라멘트 번들을 형성하는 단계, 필라멘트 번들을 냉각 영역에서 냉각시키는 단계 및 필라멘트들을 고화시킨 후 권사하는 단계를 포함하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법에 있어서, 방사구금을 떠난 지 0.1 내지 0.3초만에, 방사된 사의 필라멘트들이 활성 냉각 스테이지에서 처리됨을 특징으로 하는, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법에 의해 달성된다. 본 발명의 방법의 바람직한 양태에서, 방사구금을 떠난 후 활성 냉각되기 전, 필라멘트의 온도가  $T_{\text{방사}}-150^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게는  $T_{\text{방사}}-50^{\circ}\text{C}$  이상이다. 필라멘트의 최대 온도가  $T_{\text{방사}}$ 이다.  $T_{\text{방사}}$ 는 폴리페닐렌 설파이드 용융물에 대한 방사 온도( $^{\circ}\text{C}$ )를 의미한다. 방사구금을 떠난 후, 방사된 사는 0.1 내지 0.3초 동안 활성 냉각 스테이지로 처리되지 않는다.

- <12> 본 발명에 따르는 방법에서 원료로서 사용되는 폴리페닐렌 설파이드 중합체 칩의 점도는,  $310^{\circ}\text{C}$ 의 온도와 전단율  $1200\text{s}^{-1}$ 에서 ISO/FDIS 11443(12/2004)에 따라 측정시, 150 내지 300Pas의 범위이다.
- <13> 본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 중합체는 필수적으로 선형 구조를 가진다. 즉, 사용되는 삼관능성 단량체의 농도는 0.1% 미만이다. 물론, 당해 중합체는 가교결합되지 않은 중합체이며, 그렇지 않은 경우 용융 방사공정에서 사용될 수 없다. 당해 중합체는 가교결합되지 않은 선형 폴리페닐렌 설파이드 90중량% 이상으로 이루어진다.
- <14> 본 발명에 따르는 방법에서, 방사된 사가 활성 냉각 처리되지 않는 스테이지의 길이는 사의 속도 및 사가 활성 냉각처리되지 않는 시간에 의해 결정된다. 사의 속도는 당해 방법에서 제1 고데트의 권사 속도로서 산정된다. 제1 고데트의 권사 속도, 즉 사가 방사구금으로부터 인취되는 속도는 바람직하게는 200 내지 1,000m/min의 범위이다. 따라서, 예를 들면, 제1 고데트의 권사 속도가 300m/min이고 활성 냉각되기 전의 시간이 약 0.15초인 경우, 방사된 사가 활성 냉각 처리되지 않는 스테이지의 길이는 약 75cm이다.
- <15> 본 발명의 방법의 바람직한 양태에서, 사를 인취하는 것은 250 내지 500m/min의 속도에서 수행된다
- <16> 원칙적으로, 멀티필라멘트 사를 구성하는 개별 트레드 또는 필라멘트의 수에는 아무런 제약이 없다. 멀티필라멘트는 일반적으로 10 내지 500개의 필라멘트를 포함하며, 종종 50 내지 300개의 필라멘트를 포함한다. 당해 멀티필라멘트는 통상 본 발명의 방법에서 일명 필라멘트 번들로 수집되어 이러한 형태로 권사된다. 연속 사를 포함하는 필라멘트의 선밀도, 즉 필라멘트 선밀도는 또한 광범위한 한계 내에서 가변적일 수 있다. 그러나, 통상, 약 1 내지 약 30dtex, 바람직하게는 5 내지 30dtex, 보다 바람직하게는 5 내지 20dtex, 가장 바람직하게는 5 내지 10dtex 범위의 필라멘트 선밀도가 사용된다. 필라멘트 선밀도는 인취완료된 상태일 수 있는 최종 사에 대한 것이다.
- <17> 방사구금과 제1 활성 냉각 영역의 도입부 사이에서, 필라멘트 번들은 천공되거나 다공성인 튜브 속으로 0.1 내지 0.3초 동안 통과할 수 있다. 천공되거나 다공성인 튜브 속을 통과하면서, 당해 사의 온도는  $T_{\text{방사}}-150^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게는  $T_{\text{방사}}-50^{\circ}\text{C}$  이상이다. 이러한 천공되거나 다공성인 튜브는 또한 자체 흡입 튜브라는 용어로 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다. 이들은 가스상 매체를 필라멘트 번들을 통해 빨아들여 교락을 대체로 피할 수 있도록 할 수 있다. 또한, 필라멘트 번들은 천공되거나 다공성인 패널들 사이로 유도될 수도 있다. 당해 필라멘트 번들은 천공되거나 다공성인 튜브 속으로 또는 패널들 사이로 유도되어 가스상 매체가 자체 흡입에 의해 필라멘트에 도달하도록 한다. 따라서, 필라멘트 번들은 이의 주변으로 가스상 냉각 매체, 예를 들면, 주변 공기를 빨아들여 가스상 매체가 필라멘트 번들이 이동하는 방향에 대체로 평행하게 이동하도록 한다.
- <18> 또 다른 바람직한 양태에서, 방사구금과 제1 활성 냉각 영역의 도입부 사이에, 필라멘트가 온도가  $T_{\text{방사}}-50^{\circ}\text{C}$  내지  $T_{\text{방사}} + 10^{\circ}\text{C}$ 인, 일명 가열된 튜브가 배치된다. 기술된 바와 같이, 사는 가열된 튜브 속으로 0.1 내지 0.3초 동안 통과한다. 필라멘트의 유형에 따라, 당해 분야의 숙련가들에게 공지된 당해 부재의 길이가 이를 통해 공급되는 사의 속도에 의해 결정된다. 그러나, 당해 부재의 길이는 40cm 이상이다.
- <19> 본 발명에 따르는 방법의 보다 바람직한 양태에서, 방사구금과 제1 활성 냉각 영역의 도입부 사이에, 온도가  $T_{\text{방사}}-50^{\circ}\text{C}$  내지  $T_{\text{방사}} + 10^{\circ}\text{C}$ 인 가열된 튜브에 이어서 천공되거나 다공성인 튜브 또는 천공되거나 다공성인 패널들이 배치된다. 당해 사는 가열된 튜브와 천공되거나 다공성인 튜브 또는 패널들의 조합물을 0.1 내지 0.3초 동안 통과한다.
- <20> 본 발명에 따르는 방법의 활성 냉각 영역의 한 양태에서, 가스상 냉각 매체는 필라멘트 번들로 취입된다. 가스

상 냉각 매체는 한쪽으로부터 또는 원주상으로 필라멘트에 도달하도록 하는 방향으로 유동한다. 따라서, 당해 필라멘트 번들은 가스상 냉각 매체가 필라멘트 번들을 가로질러 유동하도록 하는 방식으로 냉각 영역 중의 가스상 냉각 매체로 취급된다. 당해 가스상 냉각 매체는 또한 필라멘트에 평행한 냉각 매체의 하향 유동이 이루어지도록 냉각 영역의 상부로 취급될 수 있다. 가스상 냉각 매체의 온도는 바람직하게는 20 내지 100℃이다. 냉각 매체는 바람직하게는 공기이다.

- <21> 천공된 튜브, 온도가  $T_{\text{방사}} - 50^{\circ}\text{C}$  내지  $T_{\text{방사}} + 10^{\circ}\text{C}$ 인 가열된 튜브 또는 가열된 튜브와 천공된 튜브의 조합물을 0.1 내지 0.3초 동안 통과한 후, 당해 필라멘트는 활성 냉각 영역의 또 다른 양태에서 실온에서 액체인 성분들로 전적으로 또는 부분적으로 이루어진 유체에 의해 냉각되는 것이 바람직하다.
- <22> 냉각 영역 냉각용 유체는 물, 수증기, 알콜 또는 이들 성분들과 가스상 매체(예: 공기 또는 질소)와의 혼합물과 같이 실온에서 액체인 성분들로 전적으로 또는 부분적으로 이루어진다. 당해 냉각 영역은 본 발명의 방법에서 다양한 양태로 설치될 수 있다. 바람직한 양태에서, 연속 사는 냉각 영역 속으로 공급되는 동안, 본질적으로, 물로 부분적으로 또는 전적으로 이루어진 유체에 의해 냉각된다.
- <23> 본 발명의 방법의 단순하고 유리한 양태에서, 연속 사는 냉각 영역을 통해 공급되는 동안, 본질적으로, 수욕에 의해 냉각된다. 필라멘트들 사이의 접촉을 피하기 위해, 수온이 너무 높아지지 않도록 주의가 기울여야 한다.
- <24> 그러나, 가장 바람직한 양태는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사가, 냉각 영역을 통과할 때, 본질적으로, 작은 물방울로 이루어진 스프레이 연무에 의해 냉각되는 것이다. 당해 양태는 작은 물방울, 바람직하게는 평균 직경이 150 $\mu\text{m}$ 를 초과하지 않는 작은 물방울이, 수욕을 통과하는 경우에 가능한 열 분산에 비해 훨씬 다량의 열을 분산시킨다는 사실을 이용한다. 이는 추가적인 물방울의 증발열 때문이며, 이러한 필요한 열 에너지는 사로부터 충당된다. 물방울은 노즐을 통해 연속 사와 접촉하는 것이 유리하다. 이 경우, 냉각 영역은, 예를 들면, 하부 말단에 부착된 노즐을 갖는 연무 챔버의 형태를 취하며, 이는, 스프레이 연무가 사 이동 방향과 반대방향으로, 예를 들면, 45° 각도에서 사 표면으로 향하도록 한다.
- <25> 다수의 구멍을 갖는 방사구금을 통해 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트의 필라멘트를 방사시키고, 사 필라멘트를 200 내지 1000m/min 범위의 속도로 인취한 다음, 사 필라멘트를  $T_{\text{방사}} - 150^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게는  $T_{\text{방사}} - 50^{\circ}\text{C}$  이상의 온도로 0.1 내지 0.3초 동안 처리하고, 사의 필라멘트를 냉각시킨 후, 당해 필라멘트를 연신 공정을 준비하면서 자체 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 공기, 예를 들면, 주변 온도의 압출 공기를 취입기에 의해 공급함으로써 건조시킬 수 있다. 자체 공지된 형태의 사 필라멘트의 연신은 냉각 후 수행될 수 있다. 3 내지 6의 연신 비가 단일 스테이지 또는 다중 스테이지 연신에서 달성될 수 있다.
- <26> 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태에서, 연신은 냉각 후 제1 연신 단계와 제2 연신 단계에서 수행되고, 이때 제1 연신 단계에서는 사 장력 및/또는 사 온도가 일정하고, 제2 연신 단계에서는 사 장력이 증가된다. 제1 연신 단계 및 제2 연신 단계에서의 연신은 바람직하게는 주변 공기에 의해 둘러싸인 고데트 상에서 수행되는 것이 바람직하다. 사 장력 및/또는 온도는 제2 단계에서 증가한다. 제1 연신 단계에서, 스팀 노즐이 존재하는 것이 바람직하다. 제1 연신 단계에서 사 장력 및/또는 온도가 일정하고, 제2 연신 단계에서 사 장력 및/또는 온도가 증가하는 제1 연신 단계 및 제2 연신 단계에서의 사 필라멘트 연신의 이점이 다른 용융 방사 공정에도 적용될 수 있는 것으로 믿어진다.
- <27> 본 발명의 방법의 보다 바람직한 양태에서, 제1 연신 단계와 제2 연신 단계는, 제2 연신 단계에서의 사 장력이 다수의 연신 고데트에 의해 연속적인 연신 고데트의 속도를 증가시킴으로써 출발 값으로부터 최종 값으로 증가되도록 수행된다. 사 장력이 출발 값으로부터 최종 값까지 도달하는 데 산정되는 2개 이상의 연속적인 연신 고데트, 특히 바람직하게는 3개 이상의 연신 고데트, 예를 들면, 5개 이상의 연신 고데트가 사용된다. 총 30개 이하의 연신 고데트가 당해 방법에서 사용될 수 있다.
- <28> 놀랍게도, 이러한 양태에서 필라멘트의 플러프 지수(fluff index)가 현저하게 감소될 수 있음이 밝혀졌다.
- <29> 본 발명에 따르는 방법에서, 제2 연신 단계에서의 온도는 연속적인 연신 고데트를 출발 값으로부터 최종 값으로 증가시키는 연속적으로 더 높은 온도로 가열시킴으로써 출발 값으로부터 최종 값으로 증가시킬 수 있으며, 온도의 출발 값으로부터 최종 값까지 도달하는 데 산정되는 2개 이상의 연속적인 연신 고데트가 사용되는 지의 여부는 플러프 지수를 상기한 바와 같이 낮추는 데 있어 중요하지 않다.
- <30> 가장 바람직한 양태에서, 제2 연신 단계에서의 연신은, 다수의 연신 고데트에 의해 연속적인 연신 고데트의 속도를 증가시킴으로써 연신 장력을 출발 값으로부터 최종 값으로 증가시키고, 연속적인 연신 고데트를 출발 값으로

로부터 최종 값으로 증가시키는 연속적으로 더 높은 온도로 가열시킴으로써 온도를 출발 값으로부터 최종 값으로 증가시키는 방식으로 수행된다.

- <31> 연신은 임의로 하나 이상의 이완 고데트상에서 이완 단계에 의해 수행될 수 있다.
- <32> 제1 연신 단계 및 제2 연신 단계에서의 연신 후 사의 권사가 1,000 내지 4,000m/min 범위의 속도에서 수행된다.
- <33> 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 방법에 의해 취득될 수 있는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사에 관한 것이다. 당해 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사는 파단 인성이 50cN/tex 이상, 바람직하게는 55cN/tex이다. 또 다른 바람직한 양태에서, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 인성은 60cN/tex 이상이다. 보다 바람직한 양태에서, PPS 필라멘트 사의 파단 인성은 65cN/tex 이상이다. 가장 바람직한 양태에서, PPS 필라멘트 사의 파단 인성은 약 70cN/tex 이상이다. 본 발명에 따르는 방법에 의해 취득될 수 있는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 인성은 80cN/tex를 초과해서는 안된다.
- <34> 본 발명에 따르는 방법에 의해 취득될 수 있는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 신도는, 파단 인성이 60 내지 80cN/tex의 범위인 사에 대해 8 내지 16%, 바람직하게는 10.5 내지 12.5%이다. 본 발명에 따르는 방법에 의해 취득될 수 있는 파단 인성이 5 내지 60cN/tex의 범위인 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 경우, 파단 신도는 16 내지 30%의 범위가 바람직하다.
- <35> 본 발명은 추가로 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사에 관한 것이다. 연속사를 포함하는 필라멘트의 선밀도, 즉 필라멘트 선밀도는 광범위한 한계 내에서 가변적일 수 있다. 그러나, 일반적으로, 필라멘트 선밀도는 약 5 내지 30dtex, 바람직하게는 5 내지 20dtex, 가장 바람직하게는 5 내지 10dtex가 사용된다.
- <36> 본 발명에 따르는 멀티필라멘트 사에 사용되는 폴리페닐렌 설파이드 중합체는 필수적으로 선형 구조를 갖는다. 즉, 사용된 삼관능성 단량체의 농도가 0.1% 미만이다. 물론, 당해 중합체는 가교결합되지 않은 중합체인데, 그렇지 않은 경우 당해 중합체는 용융되어 용융 방식 공정에서 사용될 수 없다. 당해 중합체는, 가교결합되지 않은 선형 폴리페닐렌 설파이드로 90% 이상 이루어진다. 바람직한 폴리페닐렌 설파이드(PPS)는 통상 페닐렌 설파이드 단위를 50몰% 이상, 특히 70몰% 이상 함유하며, 예를 들면, 포트론(Fortron)<sup>®</sup>이라는 상표명으로 공지되어 있다.
- <37> 당해 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 인성이 50cN/tex 이상, 바람직하게는 55cN/tex이다. 또 다른 바람직한 양태에서, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 인성은 60cN/tex 이상이다. 보다 바람직한 양태에서, PPS 필라멘트 사의 파단 인성은 65cN/tex 이상이다. 가장 바람직한 양태에서, PPS 필라멘트 사의 파단 인성은 70cN/tex 이상이다. 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 인성은 통상 80cN/tex를 초과하지 않는다.
- <38> 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 필라멘트 선밀도가 5 내지 30dtex이고 전체 선밀도가 500 내지 2500dtex이며 파단 인성이 50 내지 80cN/tex이고, 파단 인성이 60 내지 80cN/tex의 범위인 사에 대해 파단 신도가 8 내지 16%이고, 파단 인성이 50 내지 60cN/tex의 범위인 사에 대해 파단 신도가 16 내지 30%이다.
- <39> 파단 인성이 60 내지 80cN/tex의 범위인 사에 대해 파단 신도가 8 내지 16%이고 파단 인성이 50 내지 60cN/tex의 범위인 사에 대해 파단 신도가 16 내지 30%로서 높은 파단 신도로 인해, 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사는 에너지 흡수 용량이 높으며, 이는 필라멘트 선밀도 5 내지 30dtex와 조합하여 전체 선밀도 500 내지 2500dtex가 이러한 특성 조합이 중요한 적용 분야에서 후술하는 바와 같이 사용되는 매력적인 가능성을 열어 놓는다.
- <40> 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 또 다른 바람직한 양태에서, 당해 사의 방사 길이 10,000m에 대해, 멀티필라멘트 사의 플러프 지수가 2500 미만, 바람직하게는 1000 미만, 보다 바람직하게는 500 미만이다.
- <41> 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 또 다른 바람직한 양태에서, 사의 필라멘트는 선밀도가 5 내지 20dtex이다.
- <42> 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 파단 인성은 50 내지 60cN/tex의 범위가 바람직하다.
- <43> 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 제조방법에 의해 취득될 수 있다.
- <44> 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사에서 또는 본 발명에 따르는 방법으로부터 생성된 본 발

명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사에서 유리한 특성 조합은, 높은 수치의 필라멘트 선밀도, 전체 선밀도, 과단 인성 및 과단 신도가 높은 열안정성 및 약품 안정성과 커플링되는 것이 중요한 용도에서, 예를 들면, 니들본디드 직물, 지지 직물을 제조하기 위한, 특히 여과재(filter medium)에 사용하기 위한 지지 직물을 제조하기 위한, 항공기 내부 피팅(fitting)을 위한 또는 호스 보강재를 위한 용도에서 매력적인 멀티필라멘트를 이용한다.

<45> 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득할 수 있는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사 또는 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사가 필터 매체 또는 니들본디드 직물에 사용되는 경우, 900 내지 1400dtex 범위의 선밀도가 바람직하다. 보다 바람직한 양태에서, 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사의 선밀도는 1000 내지 1200dtex이다.

<46> 본 발명의 목적에 맞도록, 필라멘트 선밀도, 과단 인성 및 과단 신도는 ASTM D805에 따라 측정한다. 이들 파라미터는 5회 이상 개별 측정된 평균치로서 결정되어야 한다. 플러프 지수는 엔카 테크니카(Enka Tecnica)로부터의 FRAYTEC5로 측정한다.

<47> 본 발명은 다음 비제한적 실시예에서 보다 상세하게 기술한다.

<48> 실시예 1

<49> 선형 폴리페닐렌 설파이드[포트론<sup>®</sup> 0320C0]를 용융시키고 구멍이 200개인 방사구금에 공급한다. 구멍들은 환형이고 직경이 300 $\mu$ m이다. 방사된 멀티필라멘트를 300m/min의 속도로 인취하고, 약 12cm 길이의 가열된 튜브(당해 가열된 튜브의 온도는 300 내지 320 $^{\circ}$ C이다)를 통과시킨 다음, 약 100cm 길이의 천공된 튜브를 통과시키고, 활성 냉각 영역을 통과시켜, 당해 활성 냉각 영역에서 필라멘트들을 작은 물방울로 이루어진 스프레이 연무에 의해 냉각시키고, 제1 연신 단계 및 제2 연신 단계로 연신한 후, 사 장력을 이완 단계에서 0.7% 이완시킨 다음, 당해 멀티필라멘트를 1350m/min의 속도로 권사시킨다.

<50> 제1 연신 단계에서, 연신은 4.02의 연신 비로 수행된다. 연신 고데트 1 내지 4를 이러한 목적으로 사용하며, 고데트 1의 온도는 70 $^{\circ}$ C이고, 고데트 2 및 고데트 3은 가열되지 않으며, 고데트 4의 온도는 125 $^{\circ}$ C이다.

<51> 제2 연신 단계에서, 연신은 1.12의 연신 비로 수행되어, 총 연신 비는 4.50에 달한다. 연신 고데트 5 내지 20을 이러한 목적으로 사용하며, 이들의 온도는 표 1에 제시하였다. 표 1은, 제2 연신 영역에서, 필라멘트의 장력이 고데트 5의 초기 값으로부터 고데트 10의 최종 값에 도달할 때까지 6개의 연속적인 고데트에 의해 증가함을 보여준다.

**표 1**

연신 고데트 (n)	속도 [m/min]	온도 [ $^{\circ}$ C]
5	1205	125
6	1234	125
7	1263	170
8	1292	200
9	1321	240
10-13	1350	240
14-20	1350	240

<52>

<53> 실시예 2

<54> 실시예 2는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행되지만, 제2 연신 영역에서, 사 장력과 온도가 표 2에 제시한 바와 같이 증가하는 점이 상이하다. 표 2는, 제2 연신 영역에서, 사 장력이 고데트 6의 초기 값으로부터 고데트 7의

최종 값에 도달할 때까지 2개의 연속적인 고데트에 의해 증가함을 보여준다.

표 2

연신 고데트 (n)	속도 [m/min]	온도 [°C]
5	1205	125
6	1205	125
7	1350	170
8	1350	200
9	1350	240
10-13	1350	240
14-20	1350	240

<55>

<56> 실시예 3

<57> 실시예 3는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행되지만, 제2 연신 영역에서, 사 장력과 온도가 표 3에 제시한 바와 같이 증가하는 점이 상이하다. 표 3은, 제2 연신 영역에서, 사 장력이 고데트 6의 초기 값으로부터 고데트 7의 최종 값에 도달할 때까지 2개의 연속적인 고데트에 의해 증가함을 보여준다.

표 3

연신 고데트 (n)	속도 [m/min]	온도 [°C]
5	1205	125
6	1205	125
7	1350	240
8	1350	240
9	1350	240
10-13	1350	240
14-20	1350	240

<58>

<59> 실시예 4

<60> 실시예 4는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행되지만, 제2 연신 영역에서, 사 장력과 온도가 표 4에 제시한 바와 같이 증가하는 점이 상이하다. 표 4는, 제2 연신 영역에서, 사 장력이 고데트 5의 초기 값으로부터 고데트 10의 최종 값에 도달할 때까지 6개의 연속적인 고데트에 의해 증가함을 보여준다.

표 4

연신 고데트 (n)	속도 [m/min]	온도 [°C]
5	1205	125
6	1234	125
7	1263	240
8	1292	240
9	1321	240
10-13	1350	240
14-20	1350	240

<61>

<62>

표 5는 실시예 1 내지 4로부터 생성된 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트의 특성을 나타낸다. 표 5는, 실시예 1 내지 4에서 본 발명에 따르는 방법의 양태들이, 필라멘트 선밀도가 5 내지 30dtex이고, 전체 선밀도가 500 내지 2500dtex이며, 파단 인성이 50 내지 80cN/tex이고, 파단 인성이 50 내지 60cN/tex인 사에 대해 파단 신도가 16 내지 30%인 본 발명에 따르는 폴리페닐렌 설파이드 멀티필라멘트 사를 생성시켰음을 보여준다. 실시예 1 및 4를 실시예 2 및 3과 비교하면, 사 장력이 제2 연신 영역에서 고데트 5에서의 초기 값으로부터 고데트 10에서의 최종 값에 도달할 때까지 6개의 연속적인 고데트에 의해 증가되는 경우가, 사 장력이 제2 연신 영역에서 고데트 6에서의 초기 값으로부터 고데트 7에서의 최종 값에 도달할 때까지 2개의 연속적인 고데트에 의해 증가하는 경우에 비해 플러프 지수가 상당히 낮음을 나타낸다.

표 5

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
필라멘트 선밀도 [dtex]	5,39	5,24	5,32	5,32
전체 선밀도 [dtex]	1077	1047	1063	1063
파단 인성 [cN/tex]	57,7	54,5	57,1	57,2
파단 신도 [%]	17,5	18,0	17,9	17,3
열풍 수축률 [%]	12,3	11,1	11,1	12,2
45N 하중에 대한 신도[%]	11,9	13,5	12,6	11,8
0.5 내지 2% 신도에서의 모듈러스 [cN/tex]	447	412	433	461
플러프 지수[10000 m <sup>-1</sup> ]	409	2000	1818	291

<63>