



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월12일
(11) 등록번호 10-1327612
(24) 등록일자 2013년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 6/74 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7024785

(22) 출원일자(국제) 2006년03월27일

심사청구일자 2011년03월25일

(85) 번역문제출일자 2007년10월26일

(65) 공개번호 10-2008-0034832

(43) 공개일자 2008년04월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/011672

(87) 국제공개번호 WO 2006/105311

국제공개일자 2006년10월05일

(30) 우선권주장

60/665,699 2005년03월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO1994012702 A1

US5525638 A

WO2004024797 A1

전체 청구항 수 : 총 10 항

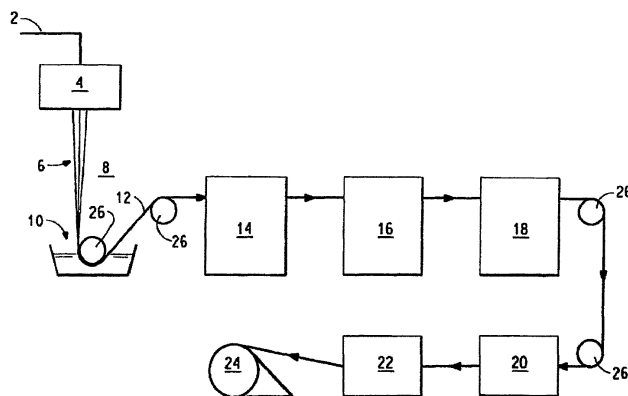
심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 방사된 멀티필라멘트사 중의 폴리인산의 무-융합 가수분해

(57) 요약

본 발명은 방사된 멀티필라멘트사 중의 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 건조되지 않은 방사된 멀티필라멘트사 중의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하고;
- b) 실을 적어도 150℃의 온도를 갖는 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하고, 여기에서 필라멘트가 융합되지 않은 채로 유지되며,
- c) 이어서, 고온 표면과 접촉한 실로부터 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것을 포함하는, 건조되지 않은 방사된 멀티필라멘트사 중의 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- d) 상기 단계 c)로부터 제공되는 실을 건조하는 단계를 더욱 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 실을 적어도 150℃의 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하기에 앞서서, 건조되지 않은 실 중의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하는 것이 건조를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 건조를 120℃ 미만의 온도에서 가열된 물 위에서 수행하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 고온 표면이 가열된 물을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 실로부터 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것이 염기로의 세척을 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 염기로의 세척 전 및 후에, 실을 물로 세척하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 멀티필라멘트사가 폴리아렌아졸 중합체의 필라멘트를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 폴리아렌아졸이 폴리피리다졸인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 폴리아렌아졸이 폴리벤즈아졸인 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 특허출원은 미국 출원번호 60/665,699호 (2005년 3월 28일 출원) (그의 전체 내용이 여기에서 참고문헌으로 포함된다)을 우선권 주장한다.

기술분야

[0003] 본 발명은 일반적으로 중합체 섬유 및 이러한 섬유의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 중합체를 포함하는 필라멘트 및 방사된 실로부터 특히 폴리인산을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 도프 필라멘트를 제조하거나 방사하기 위해 다이 또는 방사구를 통해 용매 중의 중합체의 용액 ("중합체 도프"라 불림)을 압출 또는 방사시킴으로써 중합체 도프로부터 많은 섬유가 제조된다. 이어서 섬유 또는 실을 제형하기 위하여 용매를 제거한다. 특정한 섬유의 제조에서, 사용된 용매는 용매 산, 예컨대 폴리인산(PPA)이다. 많은 전형적인 용매와 달리, 부분적으로 중합체의 성질에 기인하여 PPA 제거가 일반적으로 더욱 어렵다. 중합체 내의 헤테로원자의 혼입은 섬유 또는 실로부터 폴리인산의 제거를 억제하는 작용을 할 수도 있다. 중합체 물질로부터 중합체 PPA 용매를 제거하기 위한 기존의 방법은, 실질적인 양의 PPA가 제거되어야 한다면, 전형적으로 더욱 긴 세척 시간 또는 높은 침출 온도를 필요로 한다.

[0005] 예를 들어, 미국 특허 5,393,478호 (Sen 등)는 적어도 약 60℃의 온도에서 침출 액과 접촉시킴으로써 폴리벤즈아졸 도프 필라멘트로부터 폴리인산을 침출시키기 위한 방법을 개시하고 있다.

[0006] 미국 특허 5,525,638호 (Sen 등)는, 전형적으로 대략 실온에서 여러 회 세척을 사용하고, 주장에 따르면 얻어지는 중합체 섬유의 물리적 성질을 개선하기 위해 방사된 섬유로부터 인 농도를 서서히 감소시킴으로써, 폴리벤즈아졸 도프 필라멘트로부터 폴리인산을 세척하기 위한 방법을 개시한다.

[0007] 폴리인산으로부터 방사된 섬유의 물리적 성질 및/또는 폴리인산으로부터 방사된 섬유로부터 인의 제거에 추가의 개선이 요구된다. 본 발명의 상기 및 기타 목적은 본 명세서 및 청구의 범위로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0008] 본 발명은, 부분적으로, 건조되지 않은 방사된 멀티필라멘트사(never-dried spun multifilament yarn) 중의 필

라멘트로부터 표면 액체를 제거하고; 실을 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하는 것을 포함하며, 여기에서 필라멘트가 실질적으로 융합되지 않은 채로 유지되는, 건조되지 않은 방사된 멀티필라멘트사 중의 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명은 또한, 부분적으로, 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 용액으로부터 필라멘트의 다발을 응고 배쓰로 방사하고; 멀티필라멘트사의 형태로 배쓰로부터 필라멘트 다발을 제거하고; 실 중의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하고; 실을 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하고; 실로부터 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것을 포함하고, 여기에서 필라멘트는 실질적으로 융합되지 않은 채로 유지되는, 멀티필라멘트사로부터 잔류 폴리인산을 제거하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 또한, 부분적으로, 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하고, 필라멘트를 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하는 것을 포함하는, 폴리아렌아졸 및 폴리인산을 포함하는 건조되지 않은 필라멘트 중의 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다.

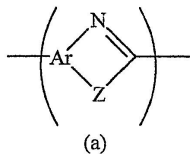
[0011] 본 발명은 또한, 부분적으로, 성형품으로부터 표면 액체를 제거하고; 성형품을 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하는 것을 포함하는, 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 성형품에서 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0020] 상기 및 개시내용 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 달리 나타내지 않는 한 하기 용어들은 하기 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 본 발명의 필라멘트는 폴리아렌아졸 중합체로부터 만들어질 수 있다. 여기에서 정의된 바와 같이, "폴리아렌아졸"이란,

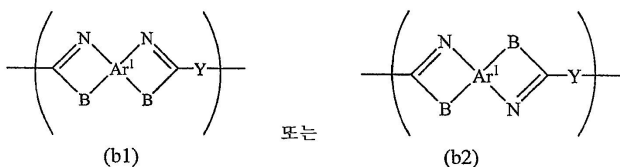
[0022] 반복 단위 구조 (a)의, 인접한 방향족 기(Ar)와 융합된 하나의 헤테로방향족 고리:



[0023]

[0024] (상기 식에서, N은 질소 원자이고 Z는 황, 산소 또는 NR기이고, R은 N에 부착된 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬 또는 아릴이다); 또는

[0025] 반복 단위 구조 (b1 또는 b2)의 어느 하나의, 공통된 방향족 기(Ar¹)에 각각 융합된 2개의 헤테로 방향족 고리:



[0026]

[0027] (상기 식에서, N은 질소 원자이고 B는 산소, 황 또는 NR기이고, R은 N에 부착된 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬 또는 아릴이다)

[0028] 를 가진 중합체를 가리킨다. 구조 (a), (b1) 및 (b2)로 표시되는 반복 단위 구조의 수는 중요하지 않다. 바람직하게는, 각각의 중합체 사슬은 10 내지 25,000개 반복 단위를 갖는다. 폴리아렌아졸 중합체는 폴리벤즈아졸 중합체 또는 폴리피리다졸 중합체 또는 양쪽 모두를 포함한다. 특정한 구현양태에서, 폴리벤즈아졸 중합체는 폴리벤즈이미다졸 또는 폴리벤조비스이미다졸 중합체를 포함한다. 특정한 다른 구현양태에서, 폴리피리다졸 중합체는 폴리피리도비스이미다졸 또는 폴리피리도이미다졸 중합체를 포함한다. 특정한 바람직한 구현양태에서, 중합체는 폴리벤조비스이미다졸 또는 폴리피리도비스이미다졸 유형이다.

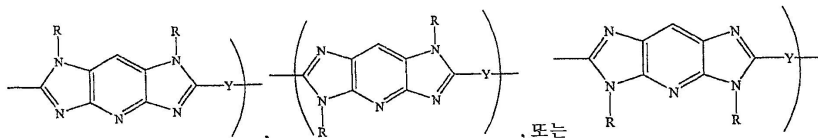
[0029] 구조 (b1) 및 (b2)에서, Y는 방향족, 헤테로방향족, 지방족 기이거나 또는 존재하지 않고; 바람직하게는 방향족 기; 더욱 바람직하게는 탄소 원자의 6-원 방향족 기이다. 더욱 더 바람직하게는, 탄소 원자의 6-원 방향족 기(Y)는 2개의 치환된 히드록실 기를 가진 파라-배향 결합을 갖고; 더욱 바람직하게는 2,5-디히드록시-파라-페닐

렌이다.

[0030] 구조 (a), (b1) 또는 (b2)에서, Ar 및 Ar¹은 각각 임의의 방향족 또는 헤테로방향족 기를 나타낸다. 방향족 또는 헤테로방향족 기는 융합 또는 비-융합 다중고리 계열 수 있지만, 바람직하게는 하나의 6-원 고리이다. 더욱 바람직하게는, Ar 또는 Ar¹기는 헤테로방향족이고, 여기에서 질소 원자가 고리 계의 탄소 원자의 하나를 대체하거나, 또는 Ar 또는 Ar¹이 단지 탄소 고리 원자 만을 함유할 수도 있다. 더욱 더 바람직하게는, Ar 또는 Ar¹기가 헤테로방향족이다.

[0031] 여기에 정의된 바와 같이, "폴리벤즈아졸"은 반복 구조 (a), (b1) 또는 (b2)을 가지며 Ar 또는 Ar¹기가 탄소 원자의 하나의 6-원 방향족 고리인 폴리아렌아졸 중합체를 가리킨다. 바람직하게는, 폴리벤즈아졸은 구조 (b1) 또는 (b2)의 경질 막대 폴리벤즈아졸 부류; 더욱 바람직하게는 6-원 탄소고리 방향족 고리 Ar¹을 가진 구조 (b1) 또는 (b2)의 경질 막대 폴리벤즈아졸을 포함한다. 이러한 바람직한 폴리벤즈아졸은 이에 한정되지 않지만 폴리벤즈이미다졸 (B=NR), 폴리벤즈티아졸(B=S), 폴리벤즈옥사졸 (B=O) 및 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함한다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈이미다졸일 때, 바람직하게는 이것은 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스이미다졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)이다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈티아졸일 때, 바람직하게는 이것은 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스티아졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)이다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈옥사졸일 때, 바람직하게는 이것은 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸-2,6-디일-1,4-페닐렌)이다.

[0032] 여기에 정의된 바와 같이, "폴리피리다졸"이란 반복 단위 (a), (b1) 또는 (b2)을 가지며 Ar 또는 Ar¹기가 5개 탄소 원자 및 1개 질소 원자의 하나의 6-원 방향족 고리인 폴리아렌아졸 중합체를 가리킨다. 바람직하게는, 이러한 폴리피리다졸은 구조 (b1) 또는 (b2)를 가진 경질 막대 폴리피리다졸의 부류, 더욱 바람직하게는 6-원 헤테로고리 방향족 고리 Ar¹을 가진 구조 (b1) 또는 (b2)의 경질 막대 폴리피리다졸을 포함한다. 이러한 더욱 바람직한 폴리피리다졸은, 이에 한정되지 않지만 폴리피리도비스이미다졸 (B=NR), 폴리피리도비스티아졸 (B=S), 폴리피리도비스옥사졸 (B=O), 및 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함한다. 더욱 바람직한 폴리피리다졸은 하기 구조의 폴리피리도비스이미다졸 (B=NR)이다.



[0033]

[0034] 상기 식에서, N은 질소 원자이고, R은 N에 부착된 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬 또는 아릴이고, 바람직하게는 R은 H이고, Y는 앞서 정의된 바와 같다. 반복 구조 또는 구조로 표시되는 단위의 수는 중요하지 않다. 바람직하게는, 각각의 중합체 사슬은 10 내지 25,000개 반복 단위를 갖는다.

[0035] 본 발명의 필라멘트는 폴리벤즈아졸(PBZ) 또는 폴리피리다졸 중합체로부터 제조된다. 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "필라멘트" 또는 "섬유"는 길이 대 폭 (길이에 수직인 단면을 가로지르는 폭)의 비율이 높은 비교적 유연하며 거시적으로 균질한 물체를 가리킨다. 필라멘트 단면은 어떠한 형태일 수도 있지만, 전형적으로 원형이다.

[0036] 여기에서 정의된 바와 같이, "실 (사)"은 꼬임 또는 얹힘 정도를 갖거나 갖지 않은 채로 함께 놓이거나, 다발짓거나 또는 조립된 다수의 필라멘트를 가리키고, 이것은 예를 들어 제직, 편직, 주름(plaiting) 또는 꼬임 (braiding)에서 사용될 수 있으며, 섬유는 상기 정의된 바와 같다.

[0037] 본 발명의 목적을 위하여, "직물"이란 제직, 편직 또는 부직 구조물을 가리킨다. 여기에서 "제직"이란 평직, 크로우풋(crowfoot) 직, 바스켓 직, 새틴 직, 트월 직 등과 같은 임의의 직물 조직을 의미한다. "편직"이란 하나 이상의 실, 섬유 또는 멀티필라멘트를 서로 고리로 매거나 또는 서로 맞물리게 함으로써 생성된 구조를 의미한다. "부직"이란 단일방향 섬유, 펠트 등을 포함하여 섬유의 망상을 의미한다.

[0038] 여기에서 정의된 바와 같이, "응고 배쓰"란 도프 필라멘트를 응고시키기 위해 제공된 매질을 가리킨다. 배쓰는 액체, 전형적으로 알콜, 물, 수성 산 또는 기타 수성 액체 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 배쓰는 물 또는 수성 인산이지만, 액체는 PPA의 가수분해에 도움이 될 수 있는 물 또는 기타 잔기를 제공하는 어떠한 것일 수도 있다.

- [0039] 일부 구현양태에서, 더욱 바람직한 경질 막대 폴리피리다졸은, 이에 한정되지 않지만 폴리피리도비스이미다졸 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 미국 특허 5,674,969호 (Sikkema 등, 1997년 10월 7일)에 기재된 것을 포함한다. 일례의 폴리피리도비스이미다졸은 단독중합체 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-다이미다조[4,5-b:4',5'-e]피리디닐렌)이다.
- [0040] 본 발명에서 사용된 폴리아렌아졸 중합체는 경질 막대 구조, 반-경질 막대 구조 또는 가요성 코일 구조; 바람직하게는 경질 막대 구조와 관련된 성질을 가질 수 있다. 이러한 부류의 경질 막대 중합체가 구조 (b1) 또는 (b2)를 가질 때, 이것은 바람직하게는 방향족 기 Ar^1 에 용합된 2개의 아졸 기를 갖는다.
- [0041] 본 발명에서 유용한 적절한 폴리아렌아졸은 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 다른 중합체 물질을 25 중량 % 정도까지 폴리아렌아졸과 배합할 수 있다. 또한, 주된 폴리아렌아졸의 단량체를 대신하여 25% 또는 그 이상의 다른 폴리아렌아졸 단량체 또는 기타 단량체를 가진 공중합체가 사용될 수도 있다. 적절한 폴리아렌아졸 단독중합체 및 공중합체가 공지된 절차, 예를 들어 미국 특허 4,533,693호 (Wolfe 등, 1985년 8월 6일), 4,703,103호 (Wolfe 등, 1987년 10월 27일), 5,089,591호 (Gregory 등, 1992년 2월 18일), 4,772,678호 (Sybert 등, 1988년 9월 20일), 4,847,350호 (Harris 등, 1992년 8월 11일), 5,276,128호 (Rosenberg 등, 1994년 1월 4일) 및 미국 특허 5,674,969호 (Sikkema 등, 1997년 10월 7일)에 기재된 절차에 의해 만들어질 수 있다. 첨가제, 예를 들어 산화방지제, 윤활제, 자외선 차단제, 착색제 등을 원하는 양으로 폴리아렌아졸에 혼입할 수 있다.
- [0042] 본 발명은 일반적으로 폴리아렌아졸 필라멘트, 더욱 특별하게는 폴리벤즈아졸(PBZ) 필라멘트 또는 폴리피리다졸 필라멘트, 및 이러한 필라멘트의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 필라멘트를 포함하는 실, 직물 및 물품, 및 이러한 실, 직물 및 물품의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0043] 어느 요소 또는 어느 식에서 한 번 이상 변수가 존재할 때, 각 경우에서 그의 정의는 모든 다른 경우에서의 정의와 무관하다. 치환기 및/또는 변수의 조합은, 이러한 조합이 안정한 화합물을 생성할 때에만 허용가능하다.
- [0044] 따라서, 특정한 구현양태에서, 본 발명은 건조되지 않은 방사된 멀티필라멘트사중의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하고; 실을 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하는 것을 포함하며, 여기에서 필라멘트가 실질적으로 용합되지 않은 채로 유지되는, 건조되지 않은 방사된 멀티필라멘트사 중의 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다. 건조되지 않은 실의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하는 것은 다수의 방식으로, 예를 들어 통기 건조, 물 분무, 진공 건조, 및 표면 액체의 제거를 돕기 위해 열을 사용하는 방법으로 달성될 수 있다. 일부 구현양태에서, 필라멘트를 건조하여 표면 액체를 제거한다. 전형적으로, 약 140°C 미만의 온도에서 표면 액체를 제거하기 위한 건조를 수행한다. 일부 바람직한 구현양태에서, 가열된 물 위에서, 전형적으로 약 120°C 미만의 온도에서 건조를 수행한다. 특정한 구현양태에서, 실의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하기 전에 수성 유체로 실을 행구는 것이 유리할 수도 있다. 폴리인산을 가수분해하기 위해 실과 접촉시키는데 사용되는 고온 표면은 중요하지 않다. 일부 구현양태에서, 가열된 물이 고온 표면을 제공할 수 있다. 전형적으로, 폴리인산을 가수분해하기 위해 사용되는 고온 표면은 적어도 약 150°C, 바람직하게는 적어도 약 180°C의 표면 온도를 갖는다. 일부 구현양태에서, 방법은 가수분해된 폴리인산을 실로부터 제거하는 단계를 더 포함한다. 다른 구현양태에서, 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것이 유리한 경우, 실로부터 가수분해된 폴리인산의 제거는 실을 염기로 세척하는 것을 포함할 수도 있고; 더욱 바람직하게는 염기로 세척하기 전 및 후에 실을 물로 세척할 수도 있다. 전형적으로, 선택된 염기는 중합체와 인산 간의 결합 또는 연결을 깨기에 충분히 강하도록 선택되어야 하고, 전형적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 중탄산나트륨 또는 이들의 조합, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정한 구현양태에서, 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것은 실을 염기로 세척하고 이어서 산, 전형적으로 휘발성 산으로 세척하는 것을 포함한다. 휘발성 산의 적절한 비-제한적인 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 피발산 또는 이들의 조합; 바람직하게는 아세트산, 프로피온산 또는 이들의 조합을 포함한다. 또 다른 구현양태에서, 멀티필라멘트사는 폴리아렌아졸의 필라멘트를 포함하고; 더욱 바람직하게는 폴리아렌아졸은 폴리피리다졸이다. 특정한 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리피리도비스이미다졸이고; 더욱 바람직하게는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-다이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리디닐렌)이다. 또 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리벤즈아졸이고, 더욱 바람직하게는 폴리벤조비스옥사졸이다. 특정한 구현양태에서, 고온 표면과 실을 접촉시키는 동안에 실질적으로 모든 폴리인산이 가수분해된다.
- [0045] 본 발명은 또한, 부분적으로, 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 용액으로부터 필라멘트의 다발을 응고 배쓰로 방사하고; 멀티필라멘트사의 형태로 배쓰로부터 필라멘트 다발을 제거하고; 실 중의 필라멘트로부터

표면 액체를 제거하고; 실을 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하고; 실로부터 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것을 포함하고, 여기에서 필라멘트가 실질적으로 융합되지 않은 채로 유지되는, 멀티필라멘트사로부터 잔류 폴리인산을 제거하기 위한 방법에 관한 것이다. 멀티필라멘트사의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하는 것은 다수의 방식, 예를 들어 통풍 건조, 물 분무, 진공 건조 및 표면 액체의 제거에서 도움이 되는 열을 사용하는 방법에 의해 달성될 수 있다. 일부 구현양태에서, 필라멘트를 건조하여 표면 액체를 제거한다. 전형적으로, 약 140℃ 미만의 온도에서 표면 액체를 제거하기 위한 건조를 수행한다. 일부 바람직한 구현양태에서, 가열된 물 위에서 전형적으로 약 120℃ 미만의 온도에서 건조를 수행한다. 특정한 구현양태에서, 실의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하기 전에 수성 유체로 실을 행구는 것이 유리할 수도 있다. 폴리인산을 가수분해하기 위해 접촉시키는 실에서 사용되는 고온 표면은 중요하지 않다. 일부 구현양태에서, 가열된 물이 고온 표면을 제공할 수 있다. 전형적으로, 폴리인산을 가수분해하기 위해 사용된 고온 표면은 적어도 약 150℃, 바람직하게는 적어도 약 180℃의 표면 온도를 갖는다. 일부 구현양태에서, 방법은 가수분해된 폴리인산을 실로부터 제거하는 단계를 더 포함한다. 다른 구현양태에서, 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것이 유리한 경우, 실로부터 가수분해된 폴리인산의 제거는 실을 염기로 세척하는 것을 포함할 수도 있고; 더욱 바람직하게는, 염기로 세척하기 전 및 후에 실을 물로 세척할 수도 있다. 전형적으로, 선택된 염기는 중합체와 인산 간의 결합 또는 연결을 깨기에 충분히 강하도록 선택되어야 하고, 전형적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 중탄산나트륨 또는 이들의 조합, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정한 구현양태에서, 가수분해된 폴리인산을 제거하는 것은 실을 염기로 세척하고 이어서 산, 전형적으로 휘발성 산으로 세척하는 것을 포함한다. 휘발성 산의 적절한 비-제한적인 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 피발산 또는 이들의 조합; 바람직하게는 아세트산, 프로피온산 또는 이들의 조합을 포함한다. 또 다른 구현양태에서, 멀티필라멘트사는 폴리아렌아졸의 필라멘트를 포함하고; 더욱 바람직하게는 폴리아렌아졸은 폴리피리다졸이다. 특정한 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리피리도비스이미다졸이고; 더욱 바람직하게는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-다이미다조[4,5-b:4'5'-e]피리디닐렌)이다. 또 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리벤즈아졸이고, 더욱 바람직하게는 폴리벤조비스옥사졸이다. 특정한 구현양태에서, 고온 표면과 실을 접촉시키는 동안에 실질적으로 모든 폴리인산이 가수분해된다.

[0046]

본 발명은 또한, 부분적으로, 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하고, 필라멘트를 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하는 것을 포함하는, 폴리아렌아졸 및 폴리인산을 포함하는 건조되지 않은 필라멘트에서 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다. 전형적으로, 물 또는 PPA의 가수분해에서 도움이 될 수 있는 다른 잔기를 제공하는 액체의 존재하에서 이것을 수행한다. 건조되지 않은 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하는 것은 예를 들어 통풍 건조, 물 분무, 진공 건조 및 표면 액체의 제거에서 도움이 되는 열을 사용하는 방법에 의해 달성될 수 있다. 일부 구현양태에서, 필라멘트를 건조하여 표면 액체를 제거한다. 일부 바람직한 구현양태에서, 가수분해를 위해 요구되는 고온 표면 접촉을 가열된 물 위에서 수행한다. 전형적으로, 약 140℃ 미만의 온도에서 표면 액체를 제거하기 위한 건조를 수행한다. 일부 바람직한 구현양태에서, 가열된 물 위에서 전형적으로 약 120℃ 미만의 온도에서 건조를 수행한다. 특정한 구현양태에서, 실의 필라멘트로부터 표면 액체를 제거하기 전에 수성 유체로 실을 행구는 것이 유리할 수도 있다. 폴리인산을 가수분해하기 위해 접촉시키는 실에서 사용되는 고온 표면은 중요하지 않다. 일부 구현양태에서, 가열된 물이 고온 표면을 제공할 수 있다. 전형적으로, 폴리인산을 가수분해하기 위해 사용된 고온 표면은 적어도 약 150℃, 바람직하게는 적어도 약 180℃의 표면 온도를 갖는다. 일부 구현양태에서, 방법은 가수분해된 폴리인산을 실로부터 제거하는 단계를 더 포함한다. 또 다른 구현양태에서, 필라멘트는 폴리아렌아졸을 포함하고; 더욱 바람직하게는 폴리아렌아졸은 폴리피리다졸이다. 특정한 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리피리도비스이미다졸, 더욱 바람직하게는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-다이미다조[4,5-b:4',5'-e]피리디닐렌)이다. 또 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리벤즈아졸이고, 더욱 바람직하게는 폴리벤조비스옥사졸이다. 특정한 구현양태에서, 고온 표면과 실의 접촉 동안에 실질적으로 모든 폴리인산을 가수분해한다. 다른 구현양태에서, 필라멘트는 전형적으로 필라멘트로부터 가수분해된 폴리인산을 제거한 후에 필라멘트 중량을 기준으로 하여 2 중량% 미만의 인을 포함한다. 또 다른 구현양태에서, 표면 액체를 예를 들어 증발, 건조, 취입(blowing), 흡수, 문지름(scraping), 흡상(wicking), 탈거(stripping), 적하(dripping) 또는 이들의 조합에 의해 제거할 수도 있다.

[0047]

본 발명은 또한, 부분적으로, 성형품으로부터 표면 액체를 제거하고; 성형품을 고온 표면과 접촉시켜 폴리인산을 가수분해하는 것을 포함하는, 폴리아렌아졸 중합체 및 폴리인산을 포함하는 성형품에서 폴리인산을 가수분해하기 위한 방법에 관한 것이다. 전형적으로, 물 또는 PPA의 가수분해에서 도움이 될 수 있는 다른 잔기를 제공하는 액체의 존재하에서 이것을 수행한다. 성형품으로부터 표면 액체를 제거하는 것은 예를 들어 통풍 건조, 물 분무, 진공 건조 및 표면 액체의 제거에서 도움이 되는 열을 사용하는 방법에 의해 달성될 수 있다. 일부

구현양태에서, 성형품을 건조하여 표면 액체를 제거한다. 전형적으로, 약 140℃ 미만의 온도에서, 더욱 전형적으로 약 120℃ 미만의 온도에서 표면 액체를 제거하기 위한 건조를 수행한다. 특정한 구현양태에서, 성형품과 관련된 표면 액체를 제거하기 전에 수성 유체로 성형품을 행구는 것이 유리할 수도 있다. 폴리인산을 가수분해하기 위해 성형품 접촉에서 사용되는 고온 표면은 중요하지 않다. 전형적으로, 폴리인산을 가수분해하기 위해 사용된 고온 표면은 적어도 약 150℃, 바람직하게는 적어도 약 180℃의 표면 온도를 갖는다. 일부 구현양태에서, 방법은 가수분해된 폴리인산을 성형품으로부터 제거하는 단계를 더 포함한다. 또 다른 구현양태에서, 성형품은 폴리아렌아졸을 포함하고; 더욱 바람직하게는 폴리아렌아졸은 폴리피리다졸이다. 특정한 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리피리도비스이미다졸, 더욱 바람직하게는 폴리(1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌-2,6-디이미다조[4,5-b:4',5'-e]피리디닐렌)이다. 또 다른 구현양태에서, 폴리아렌아졸은 폴리벤즈아졸이고, 더욱 바람직하게는 폴리벤조비스옥사졸이다. 특정한 구현양태에서, 고온 표면과 성형품의 접촉 동안에 실질적으로 모든 폴리인산을 가수분해한다. 다른 구현양태에서, 성형품은 전형적으로 성형품으로부터 가수분해된 폴리인산을 제거한 후에 성형품 중량을 기준으로 하여 2 중량% 미만의 인을 포함한다. 또 다른 구현양태에서, 표면 액체를 예를 들어 증발, 건조, 취입, 흡수, 문지름, 흡상, 탈거, 적하 또는 이들의 조합에 의해 제거할 수도 있다.

[0048] 약 120℃ 이하로부터 적어도 약 170℃까지 계단식 또는 경사식 방식으로 증가되는 온도에서 혼합하면서, 적절한 폴리아렌아졸 단량체들을 비-산화 및 탈수 산의 용액 중에서 비-산화 대기 하에 반응시킨다. 폴리아렌아졸 중합체는 경질 막대, 반-경질 막대 또는 가요성 코일일 수 있다. 이것은 바람직하게는 농도전이형(lyotropic) 액정 중합체이고, 이것은 농도가 임계 농도를 초과할 때 용액 중에서 액정 도메인을 형성한다. 30℃에서 메탄술폰산 중에서 경질 폴리아렌아졸 중합체의 고유 점도는 바람직하게는 적어도 약 10 dl/g, 더욱 바람직하게는 적어도 약 15 dl/g, 가장 바람직하게는 적어도 약 20 dl/g이다.

[0049] 본 발명의 특정한 구현양태를 도 1을 참조하여 언급한다. 일부 구현양태에서, 중합체를 도프 용액(2)을 제공하는 산 용매 중에서 형성한다. 다른 구현양태에서, 중합체를 형성 후에 산 용매에 용해시킨다. 모두 본 발명의 범위 내이다. 바람직하게는, 중합체를 산 용매에서 형성하고 본 발명에서 사용하기 위해 제공한다. 중합체 및 폴리인산을 포함하는 도프 용액(2)은 전형적으로 압출 및 응고 후에 허용가능한 필라멘트(6)를 형성하기 위해 충분히 높은 농도의 중합체를 함유한다. 중합체가 농도전이형 액정일 때, 도프(2)에서 중합체의 농도는 바람직하게는 액정 도프를 제공하기에 충분히 높다. 중합체의 농도는 바람직하게는 적어도 약 7 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 약 14 중량%이다. 최대 농도는 전형적으로 실제 요인, 예컨대 중합체 용해도 및 도프 점도에 의해 주로 선택된다. 중합체의 농도는 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 이하이다.

[0050] 중합체 도프 용액(2)은 보통 혼입되어지는 산화방지제, 윤활제, 자외선 차단제, 착색제 등과 같은 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0051] 중합체 도프 용액(2)은 전형적으로 다이 또는 방사구(4)를 통해 압출되거나 방사되어 도프 필라멘트를 제조하거나 방사한다. 방사구(4)는 바람직하게는 다수의 구멍을 함유한다. 방사구에서 구멍의 수 및 그의 배열은 본 발명에 중요하지 않지만, 경제적 이유에서 구멍의 수를 최대화하는 것이 바람직하다. 방사구(4)는 100 또는 1000개 이상 만큼 많은 구멍을 함유할 수 있고, 이들은 원, 격자 또는 임의의 다른 바람직한 배열로 배열될 수도 있다. 방사구(4)는 도프 용액(2)에 의해 분해되지 않는 재료로부터 만들어질 수 있다.

[0052] 임의의 수의 공정을 사용하여 용액으로부터 섬유를 방사할 수 있지만, 습식 방사 및 "에어-갭(air-gap)" 방사가 가장 잘 알려져 있다. 방사 공정을 위한 방사구 및 배쓰(bath)의 일반적인 배열이 당 기술분야에 잘 알려져 있으며, 미국 특허 3,227,793, 3,414,645, 3,767,756 및 5,667,743호의 도면들은 고 강도 중합체를 위한 방사 공정을 도시하고 있다. "에어-갭" 방사에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 먼저 기체, 예컨대 공기로 압출시킨다. "에어-갭 방사" (때때로, "드라이 제트(dry-jet)" 습식 방사로 알려짐)를 사용하는 공정을 나타내는데 도움이 되는 도 1을 사용하여, 방사구(4)를 나오는 도프 용액(2)을 매우 짧은 지속 기간 동안 방사구(4)와 응고 배쓰(10) 사이에 있는 갭(8) (전형적으로, 공기를 함유할 필요는 없지만 "에어 갭"이라고 불림)에 도입시킨다. 갭(8)은 응고를 유도하지 않거나 도프와 역으로 반응하지 않는 유체, 예컨대 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이산화탄소를 함유할 수도 있다. 신장시키거나 신장시키지 않으면서, 압출된 도프(6)를 에어 갭(8)을 가로질러 연신시키고, 즉시 액체 응고 배쓰 내로 도입한다. 대안적으로, 섬유를 "습식-방사"시킬 수도 있다. 습식 방사에서, 방사구는 전형적으로 응고 배쓰의 액체 내에 섬유를 직접적으로 압출시키고, 보통 방사구를 응고 배쓰에 침지시키거나 그의 표면 아래에 위치시킨다. 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 섬유를 제공하기 위하여 어느 하나의 방사 공정을 사용할 수도 있다. 본 발명의 일부 구현양태에서, 에어-갭 방사가 바람직하다.

- [0053] 물 또는 물과 인산의 혼합물을 함유하는 응고 배쓰(10)에서 압출된 도프(6)를 "응고"시키고, 이것은 이후의 공정 동안에 압출된 도프(6)의 실질적인 신장을 막기 위하여 충분한 폴리인산을 제거한다. 다수의 섬유가 동시에 압출된다면, 응고 단계 전, 동안 또는 후에 이들을 멀티필라멘트사로 합할 수도 있다. 여기에서 사용된 용어 "응고"는 압출된 도프(6)가 유동 액체이고 고체 상으로 변화함을 반드시 암시하는 것은 아니다. 압출된 도프(6)는 응고 배쓰(10)에 들어가기 전에 본질적으로 비-유동성이 되기에 충분히 낮은 온도에 있을 수 있다. 그러나, 응고 배쓰(10)는 필라멘트의 응고, 다시 말해서 중합체가 도프 용액(2)으로부터 실질적으로 고체 중합체 필라멘트(12)로 전환되는 것을 보장하거나 완결한다. 응고 단계 동안에 제거된 용매, 다시 말해서 폴리인산의 양은 응고 배쓰에서 도프 필라멘트의 체류 시간, 배쓰(10)의 온도, 및 그 안의 용매의 농도에 의존될 것이다.
- [0054] 특정한 작동 원리에 의해 구속되기를 원하지 않지만, 본 발명은 부분적으로, 잔류 인 수준이 낮다면 장 기간 섬유 성질이 더욱 잘 보존된다는 연구결과를 근거로 하는 것으로 생각된다. 부분적으로, 이것은 실질적으로 가수분해된 폴리인산이 섬유로부터 효과적으로 제거되어 낮은 잔류 인을 달성할 수 있다는 믿음에서, 섬유로부터 제거하기 전에 PPA를 가수분해함으로써 달성되어진다. 전형적으로, 섬유가 실질적으로 가수분해되지 않고 유지되는 조건 하에서 PPA를 실질적으로 가수분해한다. 본 발명을 준비할 때 본 발명을 실행하는 많은 방식이 당업자에게 인지될 수 있긴 하지만, 세척 및/또는 중화 단계에 앞서서 필라멘트 또는 실을 가열함으로써 PPA를 편리하게 가수분해할 수 있다. 한가지 가수분해 방식은 단 기간동안 응고된 섬유의 대류 가열을 포함한다. 대류 가열에 대한 대안으로서, 습윤된 응고상태의 필라멘트 또는 실을 끓는 물 또는 수성 산 용액에서 가열함으로써 가수분해를 실행할 수도 있다. 열 처리는 생성물 섬유의 인장 강도를 적절히 유지하면서 PPA 가수분해를 제공한다. 열 처리 단계는 별개의 캐비닛(14)에서 일어날 수도 있거나, 또는 처음의 공정 순서에 이어서 기존의 세척 캐비닛(14)에서 한 번 이상 연속 세척 단계를 행할 수 있다.
- [0055] 일부 구현양태에서, (a) 도프 필라멘트를 배쓰 또는 캐비닛(14)에서 용액과 접촉시켜 PPA를 가수분해하고, 이어서 (b) 배쓰 또는 캐비닛(16)에서 필라멘트를, 필라멘트 내의 충분한 양의 인산, 폴리인산 또는 이들의 조합을 중화하기에 충분한 조건 하에서 물 및 효과적인 양의 염기를 함유하는 중화 용액과 접촉시킴으로써 가수분해 및 제거가 제공된다.
- [0056] 응고된 필라멘트와 결합된 폴리인산(PPA)을 실질적으로 가수분해하기 위한 처리 후에, 필라멘트 또는 실(12)로부터 잔류 산 용매 및/또는 가수분해된 PPA의 대부분을 제거하기 위하여, 한번 이상의 세척 단계에서 세척함으로써 필라멘트 또는 실(12)로부터 가수분해된 PPA를 제거할 수도 있다. 필라멘트 또는 실(12)을 염기로 처리하거나, 또는 필라멘트 또는 실을 염기로 처리하기 전에 물로 세척하고/하거나 처리한 후에 물로 세척하는 다중 세척에 의해 필라멘트 또는 실(12)의 세척을 수행할 수도 있다. 필라멘트 또는 실을 산과 연속적으로 처리하여 중합체 내의 양이온 수준을 감소시킬 수 있다. 일련의 배쓰를 통해 및/또는 하나 이상의 세척 캐비닛을 통해 필라멘트를 주행시킴으로써 이러한 세척 순서를 연속 방법으로 수행할 수도 있다. 도 1은 하나의 세척 배쓰 또는 캐비닛(14)을 나타낸다. 세척 캐비닛은 전형적으로 캐비닛을 나오기 전에 그것을 가로질러 여러 번 필라멘트가 이동하는 하나 이상의 물을 함유하는 밀폐 캐비닛을 포함한다. 필라멘트 또는 실(12)이 물 주위를 이동할 때, 이것에 세척 유체를 분무한다. 세척 유체를 연속적으로 캐비닛의 바닥에 모으고 그로부터 배수시킨다.
- [0057] 세척 유체(들)의 온도는 세척 공정을 조절하는 확산 속도에 영향을 미치고, 이것은 온도 선택을 실제 중요한 사항으로 만든다. 원하는 체류 시간에 의존하여 바람직하게는 20 내지 90℃의 온도가 사용된다. 세척 유체를 증기 형태(스팀)로 적용할 수도 있지만, 액체 형태로 더욱 편리하게 사용한다. 바람직하게는, 다수의 세척 배쓰 또는 캐비닛이 사용된다. 어느 하나의 세척 배쓰 또는 캐비닛(14)에서 필라멘트 또는 실(12)의 체류 시간은 필라멘트 또는 실(12)에서 잔류 인의 바람직한 농도에 의존하지만, 바람직하게는 체류 시간은 약 1초 내지 약 2분 미만의 범위이다. 연속 공정에서, 바람직한 다수의 세척 배쓰(들) 및/또는 캐비닛(들)에서 전체 세척 공정의 지속 기간은 바람직하게는 약 10분 이하, 더욱 바람직하게는 약 5초 초과 내지 약 160초 이하이다.
- [0058] 일부 구현양태에서, 가수분해된 PPA의 제거를 위해 바람직한 염기는 NaOH; KOH; Na₂CO₃; NaHCO₃; K₂CO₃; KHCO₃; 암모니아 또는 트리알킬아민, 바람직하게는 트리부틸아민; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 하나의 구현양태에서, 염기는 수용성이다. 전형적인 염기는 NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃ 및 KHCO₃ 또는 그의 혼합물, 더욱 전형적으로 NaOH를 포함한다.
- [0059] 섬유를 염기로 처리한 후에, 공정은 임의로 필라멘트를 물 또는 산 또는 양쪽 모두를 함유하는 세척 용액과 접촉시켜, 모든 또는 실질적으로 모든 과량의 염기 또는 중합체 섬유와 달리 결합되거나 회합된 염기 양이온을 제거하는 단계를 포함할 수도 있다. 세척 용액을 세척 배쓰 또는 캐비닛(18)에서 적용할 수 있다.

[0060] 세척 후에, 물 및 기타 액체를 제거하기 위해 섬유 또는 실(12)을 건조기(20)에서 건조시킬 수도 있다. 건조기에서의 온도는 전형적으로 80℃ 내지 130℃이다. 건조기 체류 시간은 전형적으로 저온에서 5초 내지 아마도 5분 정도이다. 건조기에 질소 또는 다른 비-반응성 대기를 제공할 수 있다. 이어서, 섬유를 예를 들어 열 고정 장치(22)에서 임의로 더욱 가공할 수 있다. 필라멘트에서 분자의 강인성을 증가시키고/시키거나 기계적 변형을 완화시키기 위하여 질소 퍼어진된 관 노(22)에서 추가의 가공을 수행할 수도 있다. 마지막으로, 필라멘트 또는 실(12)을 권취 장치(24)에서 패키지로 감는다. 공정 전반에 필라멘트 또는 실을 운반하기 위하여 롤, 핀, 가이드 및/또는 모터화 장치(26)를 적절히 배치한다.

[0061] 여기에 기재된 성형품은 압출 또는 취입 형태 또는 필름, 성형품 등을 포함한다. (1) 편평한 표면 위에 도프를 주조하거나, (2) 압출기를 통해 도프를 압출하여 필름을 형성하거나, 또는 (3) 압출된 취입 필름을 형성하기 위해 도프 필름을 압출하고 취입하는 것과 같은 공지된 기술에 의해 필름을 만들 수 있다. 도프 필름 압출을 위해 전형적인 기술은, 섬유를 위해 사용되는 것과 유사한 방법을 포함하고, 여기에서 용액이 방사구 또는 다이를 통해 에어 갭 또는 유체 층으로 통과하고 이어서 응고 배스로 통과한다. 도프 필름의 압출 및 배향을 설명하는 세부사항은 Pierini 등 (미국 특허 5,367,042); Chenevey (4,898,924); Harvey 등 (4,939,235); 및 Harvey 등 (4,963,428)에서 찾아볼 수 있다. 전형적으로, 제조된 도프 필름은 바람직하게는 약 250 mils (6.35mm) 이하의 두께이고, 더욱 바람직하게는 기껏해야 약 100 mils (2.54mm) 두께이다.

[0062] 바람직하게는, 가수분해된 PPA의 제거 후에 건조된 필라멘트의 인 함량은 약 5,000 중량ppm (0.5 중량%) 미만, 더욱 바람직하게는 약 4,000 중량ppm (0.4 중량%) 미만, 가장 바람직하게는 약 2,000 중량ppm (0.2 중량%) 미만이다.

[0063] 본 발명은 부분적으로 본 발명의 다수의 필라멘트를 포함하는 실, 본 발명의 필라멘트 또는 실을 포함하는 직물, 및 본 발명의 직물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

실시예

[0064] 실험적 시험 방법

[0065] 하기 기재된 시험 방법을 하기 실시예에서 사용하였다:

[0066] 온도: 모든 온도는 섭씨(℃)로 측정된다.

[0067] 테니어는 ASTM D 1577에 따라 측정되고, 9000미터의 섬유의 그램 중량으로 표현된 섬유의 선형 밀도이다.

[0068] 강인성(tenacity)은 ASTM D 885에 따라 측정되고, 테니어 당 그램으로 표현되는 섬유의 최대 또는 파단 응력이다.

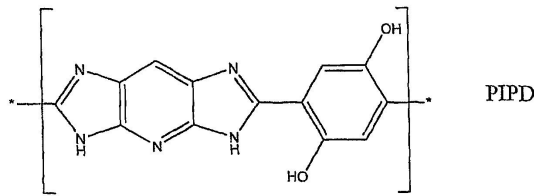
[0069] 원소 분석: 다음과 같은 유도 결합 플라즈마(ICP) 방법에 따라서 알칼리성 양이온(M) 및 인(P)의 원소 분석을 결정하였다. 정확히 측정된 샘플 (1 내지 2 그램)을 CEM 스타 6 마이크로파 시스템의 석영 용기 내에 넣었다. 농축된 황산(5 ml)을 첨가하고 소용돌이를 내며 휘저어 습윤시켰다. 응축기를 용기에 연결하고 적절한 탄화 방법을 사용하여 샘플을 소화시켰다. 이 방법은 샘플을 260℃ 이하의 다양한 온도로 가열하여 유기 물질을 탄화하는 것을 포함한다. 다양한 소화 단계에서 장치에 의해 질산의 분취량을 자동적으로 첨가한다. 투명한 액체 최종 소화물을 실온으로 냉각하고 탈이온수로 50 ml로 희석하였다. 제조업자가 추천한 조건 및 설치를 사용하여, 용액을 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 최적 유도 결합된 플라즈마 장치에서 분석하였다. 샘플 당 여러 상이한 파장에서 전체 26개의 상이한 요소를 분석하였다. 소듐 및 인과 같은 특정한 요소를 위하여 1/10 희석이 요구될 수도 있다. 검정 표준은 1 내지 10ppm이다.

[0070] 공정 예

[0071] 본 발명의 다양한 구현양태를 예증하기 위해 하기 실시예의 다수가 주어지며 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다. 모든 중합체 고체 농도, 단량체를 기준으로 한 중량%, 및 중합체 용액 % P₂O₅ 농도를 TAP와 DHTA 간의 1:1 몰 착물로서 TD-착물을 기준으로 표현한다. TD-착물은 일수화물인 것으로 생각된다.

[0072] 하기 예에서, 폴리인산 중에 18 중량% PIPD로 구성된 중합체 용액으로부터 폴리([디히드록시]파라-페닐렌 피리도비스이미다졸)필라멘트 (또한 "PIPD"라 일컬어짐, 그의 토오토머 형태 중의 하나로 하기 표시)를 방사하였다. 용액을 방사구로부터 압출하고, 에어 갭을 가로질러 연신시키고 물에서 응고시켰다. 이어서, 실을 추가의 단계 없이 얼레 위에 습윤 상태로 감았다. 실이 6시간 내에 가공되지 않는다면, 얼레에 감긴 습윤된 실을 추가의 가

공 시까지 냉동시켰다.



[0073]

[0074]

하기 실시예의 일부는 새로 방사된 섬유로부터 잔류 (폴리)인산을 가수분해하거나 제거하는데 어려움을 나타낸다. 하기 실시예에서, 폴리인산 (82.1 중량% P_2O_5)중에 18 중량% PIPD를 함유하는 중합체 용액으로부터 PIPD 필라멘트를 방사하였다. 약 250개 구멍을 가진 방사구로부터 용액을 압출하고, 에어 잭을 가로질러 연신시키고 물에서 응고시켰다.

[0075]

실시예 1

[0076]

실 중의 잔류 폴리인산을 가수분해하기 위한 시도에서, 상기 기재된 것과 같은 습윤 방사된 실 (도 2)의 길이를 약 180℃의 표면 온도에서 작동하는 열판 위에 놓았다. 이러한 샘플을 30초 간 접촉시킨 채로 유지시켰다. 물이 증발되는 동안에, 접촉시킨 처음 10초 내에 손상이 발생하였다. 실의 필라멘트가 함께 융합되고 이것은 실을 사용될 수 없게 만든다. 약 220℃, 240℃ 및 260℃의 열판 온도를 사용하여 습윤된 실의 추가의 샘플을 사용하여 3회 더 실험을 반복하였으며 유사한 결과가 얻어졌다. 도 3은 약 180℃에서 가열된 실의 디지털 사진의 카피이고, 필라멘트에 대한 손상을 나타낸다.

[0077]

상기 기재된 것과 같은 습윤된 방사된 실의 추가의 길이를 실온에서 공기 중에 방치하여, 실질적인 양의 표면 액체를 제거한 다음, 열판 위에 놓아두어 앞에서와 동일한 방식으로 동일한 온도 (180, 220, 240 및 260℃)에서 잔류 폴리인산을 가수분해하였다. 이러한 방식으로 처리된 실의 각각의 필라멘트의 일부는 서로 약간 부착되지만 쉽게 분리되었다. 실질적인 손상 없이 필라멘트는 그들의 필라멘트 특징을 유지하였다. 도 4는 약 180℃에서 가열된 실의 디지털 사진의 카피이고, 실질적으로 필라멘트에 대한 손상을 나타내지 않았다.

[0078]

실시예 2, 3, 4 및 5에서, 상기 기재된 습윤된 실을 도 5에 나타낸 것과 같은 장치에서 가공하였다. 습윤된 실을 열레(1)로부터 풀고, 공급 롤(2) 위에 감았다. 공급 롤은 가공 전체에 걸쳐 실 위의 장력을 유지하는데 도움이 되었다. 이어서, 실을 12 인치의 중심선 간격을 가진 6" 직경의 전기-가열 롤(3)의 세트에 제공하고, 이곳에서 전진 나선형의 감싸는 방식으로 실을 롤 위에 감싸고 열레(4) 위에 감았다. 실시예 2, 3, 4 및 5에서, 첫 번째 단계를 위해 공급 롤 위에 유지하면서 실에 물 분무(5)를 제공하고; 실시예 4 및 5는 두 번째 단계를 위하여 물 분무(5) 및/또는 (7)을 갖지 않았다. 하나의 예에서, 전기 가열된 롤에 앞서서 물 분무를 실에 더 제공하였다. 또한, 특정한 다른 예에서, 가열된 롤 위에 유지하면서 실에 스팀(6)을 제공하였다.

[0079]

하기 실시예의 일부에서, 전기 가열된 고온 롤(3)을 더욱 낮은 온도 (<150℃)에서 작동시키고; 일부 예에서 이것을 더욱 높은 온도 (>150℃)에서 작동시키고; 다른 예에서, 낮은 온도에서 실로부터 표면 액체를 제거하기 위해 물을 사용한 다음 폴리인산을 가수분해하기 위해 높은 온도에서 실을 더욱 가공하였다. 이러한 낮은 온도 및 높은 온도 가공은 다음과 같이 장치를 통해 실을 2번 주회시킴으로써 달성되었다: 습윤된 실을 열레(1)로부터 풀고, 낮은 온도로 가열된 롤(3)을 사용하여 표면 액체를 제거하고, 처리된 실을 열레(4) 위에 감았다. 제거된 표면 액체와 함께 실을 함유하는 열레를 풀고 (1), 더욱 높은 온도에서 작동하는 가열된 롤(3)을 가진 장치를 통해 실을 2회 주회시켰다.

[0080]

실시예 2

[0081]

이 실시예는, 도프 용매 폴리인산의 전형적인 수준을 함유하는 습윤된 실을, 고온 롤과 접촉하기 전에 건조 단계를 갖지 않는 통상적인 방식으로 고온 롤에서 처리할 때 일어나는, 필라멘트의 바람직하지 못한 융합을 예증한다. 83 중량% P_2O_5 폴리인산 대 82.1 중량% P_2O_5 를 사용하여 표 1에서 공급 사 번호 A3를 방사하는 것 이외에는, 3개의 상이한 습윤된 방사상태의 공급 사를 앞서 기재된 바와 같이 방사하였다. 습윤된 실을 180 내지 260℃의 측정된 표면 온도에서 작동하는 한 쌍의 가열된 롤(3) 위에서 61미터/분 (200ft/분)으로 처리하고, 열레 위에 감았다. 가열된 롤 위에서 처리된 실은 매우 딱딱한 것으로 관찰되었으며 각각의 필라멘트의 융합 수준은 허용가능하지 않았다. 또한, 인산 및 중합체를 포함하는 바람직하지 못한 섬유 잔류물이 고온 롤에 융합되는 것으로 관찰되었다. 추가의 가공 세부사항 및 결과를 표 1에 나타낸다. 항목 A(h), A(j), A(k) & A(l)은 첨가된 추가의 물 분무(7)를 가졌다. 실온으로 유지된 5개의 연속 배스에서 각각 5분 동안 열레를 침지시킴으

로써 열레 위의 실을 세척하고 중화시켰다. 배쓰는 순서대로 물; 물 중의 2% 수산화나트륨; 물; 물 중의 2% 아세트산; 및 물이었다. 이어서, 열레 위의 실을 통풍-건조시키고 실의 샘플을 취하였다. 실에서 잔류하는 인 함량은 상당히 가변적인 것으로 밝혀졌으며, 약 0.77 중량% 내지 약 6.41 중량% 인의 범위였다. 또한, 공급사의 하나의 샘플을 세척하고 가열된 물 위에서 가공하지 않으면서 앞에서와 같이 중화시켰으며, 이 샘플의 잔류 인 함량은 3.5 중량% 인이었다.

표 1

샘플	공급사	물 온도 (°C)	장력	감싼 횟수	실 테니어	인 (중량%)
A(a)	A1	180	200	35	560	6.41
A(b)	A1	180	250	17	493	2.54
A(c)	A2	202	250	17	503	3.42
A(d)	A2	201	250	34	465	1.77
A(e)	A2	221	250	17	458	0.77
A(f)	A3	221	250	17	423	3.00
A(g)	A3	220	250	35	466	4.26
A(h)	A3	220	250	35	461	2.97
A(i)	A3	220	250	5	458	4.37
A(j)	A3	220	250	5	442	2.82
A(k)	A3	239	300	5	458	3.12
A(l)	A3	260	300	5	435	2.15
A(m)	A2	--	--	--	357	3.50

실시예 3

가열된 물(3) 온도를 감소시켜서 실시예 2의 방법을 반복하였다. 열-처리된 실에서 인의 퍼센트를 결정하기 위하여, 실로부터 실타래 샘플을 수득하고, 5개 연속 배쓰에서 각각 20초 동안 실타래 샘플을 침지시킴으로써 세척하고 중화시켰다. 첫번째 배쓰는 끓는 물을 함유하였다. 4개의 하기 배쓰 (물 중의 2% 수산화나트륨; 물; 물 중의 2% 아세트산; 및 물)를 60°C에서 유지하였다. 앞서 기재된 바와 같이 인 함량에 대해 샘플을 평가하였다.

감소된 고온 물 온도가 사용될 때 얻어지는 실에서 잔류 인 함량 및 필라멘트 융합 수준이 다소 감소되었다. 가공된 실은 0.81 내지 1.96의 잔류 인 함량을 가졌다. 가열된 물 가공이 없는 것 이외에는 유사한 방식으로 공급사의 하나의 잔류 인 함량을 결정하였으며; 이 샘플의 잔류 인 함량은 1.73 중량% 인이었다. 추가의 가공 세부사항 및 결과를 표 2에 나타낸다. 항목 B(c)는 가열된 물 이전에 추가의 물 분무(7)를 가졌다.

표 2

샘플	공급사	물 온도 (°C)	장력 (g)	감싼 횟수	인 (중량%)
B(a)	B1	135	75	33	1.44
B(b)	B1	135	75	33	1.65
B(c)	B1	135	75	33	1.94
B(d)	B1	162	75	33	0.96
B(e)	B2	162	75	33	0.81
B(f)	B2	162	100	33	1.1
B(g)	B2	162	400	33	0.99
B(h)	B2	162	100	35	1.05
B(i)	B1	--	--	--	1.73

실시예 4

이 실시예는, 표면 유체의 대부분을 제거하는 첫 번째 단계 및 실에 남아있는 폴리인산을 저 분자량 인산 또는 올리고머로 빨리 가수분해하는 두 번째 단계를 사용하는, 2-단계 가수분해 공정을 예증한다.

2개의 상이한 습윤된 방사상태의 공급 사 (표 3, 2-1 및 2-2)를, 실질적인 양의 표면 액체를 제거하기 위해 가동되는 공급 물 분무(5)와 함께 105°C의 온도에서 작동하는 가열된 물(3) 위에서 61미터/분 (200ft/분)으로 처리하고, 얻어지는 실을 열레 위에서 수집하였다. 가동을 멈춘 공급 물 분무(5) 및 193 내지 197°C의 온도에서 작동하는 가열된 물(3) (두 번째 단계 높은 온도 물)을 사용하여 이러한 열레로부터의 실(2-2)을 두 번째로 가공하고; 2회 가공한 실들을 열레 위에 수집하였다. 추가의 가공 세부사항을 표 3에 나타낸다. 항목 2(d) &

2(e)는 추가의 스팀 대기(6)를 가졌다. 다른 방사상태의 공급 사(표 3, 2-3)를 실온에서 약 2시간 이상 동안 공기 중에서 열레 위에 정치시켜 실질적인 양의 표면 액체를 제거한 다음, 작동을 멈춘 공급 물 분무(5)와 함께 두 번째 단계 높은 온도 물 위에서 직접 가공하였다 (항목 2(h) & 2(i)). 항목 2(h)는 추가의 스팀 대기(6)를 가졌다.

[0090] 공급 사, 105℃ 처리된 실 및 2회 가공한 실의 샘플을 세척하고 중화시켰다. 신타래 샘플을 각각의 실로부터 수득하고, 신타래 샘플을 5개의 연속 배스에서 각각 20초 동안 침지시킴으로써 세척하고 중화시켰다. 배스는 순서대로 끓는 물; 물 중의 2% 수산화나트륨; 물; 물 중의 2% 아세트산; 및 물이었다. 끓는 물을 함유하는 첫 번째 배스에 이어서, 60℃로 유지되는 4개의 다른 배스, 즉 순서대로 물 중의 2% 수산화나트륨; 물; 물 중의 2% 아세트산; 및 물이 사용되었다. 실 필라멘트는 세척 단계 동안에 쉽게 분리되는 것으로 관찰되었고, 실은 실질적으로 필라멘트의 융합을 나타내지 않았다.

[0091] 잔류 인 함량에 대하여 세척되고 중화된 실을 시험하였다. 105℃ 처리된 실 및 2회-가공된 실은 각각 약 1.7 중량% 및 0.3 중량%의 잔류 인 함량을 가졌다. 실을 공기 중에서 약 2시간 이상 동안 실온에서 방치한 다음, 높은 온도 물에서 처리한 경우, 약 0.3 중량%의 잔류 인 함량을 가졌다. 또한, 표면 액체를 제거하지 않거나 가열된 물 위에서 가공하지 않으면서 앞에서와 같이 공급 사의 샘플을 세척하고 중화하였으며, 이 샘플의 잔류 인 함량은 약 2.2 중량% 인이었다.

표 3

샘플	공급사	첫번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	두 번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	인 (중량%)
2(a)	2-1	105	30	--	--	1.74
2(b)	2-1	105	30	--	--	1.76
2(c)	2-2	105	30	193	30	0.27
2(d)	2-2	105	30	190	30	0.28
2(e)	2-2	105	30	195	30	0.27
2(f)	2-2	--	--	--	--	2.10
2(g)	2-1	--	--	--	--	2.28
2(h)	2-3	통기 건조	--	200	30	0.23
2(i)	2-3	통기 건조	--	193	30	0.26

[0092]

[0093] 실시예 5

[0094] 약간 상이한 온도 및 가열된 물의 더욱 적은 감싼 횟수를 사용하여 실시예 4의 방법을 반복하였다. 얻어진 실은 개개 필라멘트의 융합을 실질적으로 나타내지 않았으며, 2회 가공된 실의 전부는 0.5 중량% 미만의 잔류 인 함량을 가졌다. 추가의 가공 세부사항 및 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

샘플	공급사	첫번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	두 번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	인 (중량%)
3(a)	3-1	110	4	--	--	2.16
3(b)	3-1	110	4	205	4	0.48
3(c)	3-1	110	4	200	8	0.14
3(d)	3-1	110	4	200	12	0.48
3(e)	3-1	110	4	200	20	0.32

[0095]

[0096] 열레로부터가 아니라, 방사 응고 배쓰로부터 직접적으로 실시예 6 내지 9에서의 실을 수득하였다. 실을 10 인치의 중심선 간격을 가진 7.5" 직경, 전기-가열 물의 세트에서 가공하였으며, 이 곳에서 실을 전진 나선형의 감싸는 방식으로 물 주위에 감쌌다.

[0097] 이 실시예에서, 실시예 3에 앞서 기재된 바와 같이 신타래 샘플을 수득하고, 처리하고, 분석하였다.

[0098] 실시예 6

[0099] 이 실시예는 방사상태의 섬유를 응고 배쓰로부터 직접적으로 수득한 2-단계 가수분해 방법을 예증하며, 이 실시예는 저온-유형 가열 표면을 사용하여 표면 액체를 제거하는 동안에 필라멘트의 융합을 피하기 위하여 방사상태의 실에서 필라멘트 위의 표면 산을 조절하는 것의 바람직함을 예증하는데 도움이 된다. 앞에서와 같이, 다량의 표면 유체를 제거하기 위해 첫 번째 단계가 사용되고, 실에 남아있는 폴리인산을 빨리 가수분해하기 위하여

두 번째 단계가 사용된다.

[0100] 응고로부터 직접적으로 수득되는 2개의 습윤 공급 사를, 실 위에 있는 실질적인 양의 표면 액체를 제거하기 위하여 한 쌍의 가열된 롤 위에서 57 미터/분 (187 ft/분)으로 개별적으로 가공하였다. 실로부터 실질적인 표면 액체 제거에 앞서서 필라멘트의 표면으로부터 산성 유체를 먼저 행구고 탈거하기 위한 장치에 물 분무 및 탈거 핀을 추가하였다. 이러한 배열을 도 2에 나타낸다. 2개 세트의 팬 분무 노즐(10)을 2개 세트의 탈거 핀(11)과 교대로 놓았다. 응고로부터 직접적으로 수득된 공급 사에 행구 분무 만을 적용하고; 두 번째 단계에서 실 위에 어떠한 분무도 사용하지 않았다. 도 6에서, ①은 첫 번째 단계 및 두 번째 단계를 위해 응고로부터 직접적으로 수득된 실을 나타내고, 이것은 단계 1로부터의 실에 대한 열레 폴립 스탠드를 나타낸다.

[0101] 단계 1에서 습윤된 공급 사를 처리하기 위한 롤 표면 온도는 110℃이었다. 이어서, 단계 1의 사를 열레 위에 감았다. 열레로부터의 실을 200℃의 온도에서 작동하는 가열된 롤 위에서 57 미터/분 (187 ft/분)으로 두 번째 단계 가공하고, 2회-가공된 실 (단계 1 및 2)을 열레 위에 수집하였다. 추가의 작동 세부사항을 표 5에 나타낸다. 단계 1 실 및 2회 가공된 실의 샘플 (단계 1 및 2)을 세척하고 중화하였다.

[0102] 잔류 인 함량에 대하여 세척되고 중화된 실을 시험하였다. 단계 1 실 및 2회-가공된 실은 각각 약 2.45 내지 2.48 중량% 및 0.25 내지 0.76 중량%의 잔류 인 함량을 가졌다. 2회 가공된 실은 필라멘트에 대한 융합 또는 손상을 본질적으로 갖지 않았다.

표 5

샘플	공급사	첫번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	두 번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	인 (중량%)
4(a)	4-1	110	6	--	--	2.48
4(b)	4-1	110	6	200	6	0.25
4(c)	4-1	110	6	200	12	0.45
4(d)	4-2	110	6	--	--	2.45
4(e)	4-2	110	6	200	6	0.76

[0103]

실시예 7

[0104]

[0105] 가열된 롤에 미치는 체류 시간의 효과를 더욱 잘 결정하기 위하여, 물 분무 및 탈거 핀과 함께, 방사로부터 직접적으로 수득된 2개의 공급 사에 대해 실시예 6의 방법을 반복하였다. 추가의 가공 세부사항을 표 6에 나타낸다.

[0106] 잔류 인 함량에 대하여 세척되고 중화된 실을 시험하였다. 최종의 2회 가공된 실은 매우 낮은 잔류 인 함량을 갖고, 필라멘트에 대해 융합 또는 손상을 본질적으로 갖지 않았다.

표 6

샘플	공급사	첫번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	두 번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	인 (중량%)
5(a)	5-1	108	6	--	--	2.81
5(b)	5-1	108	6	192	4	0.75
5(c)	5-1	108	6	192	6	0.58
5(d)	5-1	108	6	192	12	0.39
5(e)	5-2	106	6	--	--	2.46
5(f)	5-2	106	6	192	4	0.72
5(g)	5-2	106	6	192	6	0.56
5(h)	5-2	106	6	192	12	0.32

[0107]

실시예 8

[0108]

[0109] 방사로부터 직접적으로 수득된 2개의 공급 사에 대하여 실시예 6의 방법을 반복하였다. 그러나, 이 실시예에서, 이전의 실시예에서 사용된 물 응고 배쓰와 대조적으로, 물 중의 20% 인산인 응고 배쓰 내로 실을 방사하였다. 이 방법은 물 분무를 3 개의 실은 물 세척 트레이(15) 및 추가의 통합 탈거 핀(11)으로 대체함으로써 변형되었다 (도 7).

[0110] 각각의 공급 사 (6-1 및 6-2)에 대하여, 예비-건조 직전에 탈거 핀으로부터 액체 샘플을 취했고, 액체 샘플은 각각 2.35 중량% 및 1.07 중량%의 인산 함량을 갖는 것으로 밝혀졌다. 추가의 가공 세부사항을 표 7에 나타

낸다.

[0111] 세척되고 중화된 실을 잔류 인 함량에 대하여 시험하였다. 최종 2회-가공된 실은 매우 낮은 잔류 인 함량을 갖고, 필라멘트에 대해 융합 또는 손상을 본질적으로 갖지 않았다.

표 7

샘플	공급사	첫번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	두 번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	인 (중량%)
6(a)	6-1	108	6	--	--	2.39
6(b)	6-1	108	6	200	4	0.57
6(c)	6-1	108	6	200	6	0.46
6(d)	6-1	108	6	200	11	0.39
6(e)	6-2	108	6	--	--	2.19
6(f)	6-2	108	6	200	4	0.69
6(g)	6-2	108	6	200	6	0.43
6(h)	6-2	108	6	200	12	0.30

[0112]

[0113] 실시예 9

[0114] 응고로부터 직접적으로 수득된 2개의 공급 사에 대해 하기 예외 사항과 함께 실시예 6의 방법을 반복하였다. 물 분무 및 탈거 핀 없이 이 방법을 수행하였다. 또한, 공급 사의 단계 1 가공을 위한 물 표면 온도는 110 또는 130°C이었다. 추가의 작동 세부사항을 표 8에 나타낸다. 단계 1 가공된 실 및 2회-가공된 실의 샘플을 세척하고 중화시켰다.

[0115] 이어서, 잔류 인 함량에 대해 세척 및 중화된 실을 시험하였다. 단계 1 실은 약 1.74 내지 1.84 중량%의 잔류 인 함량을 갖고, 2회 가공된 실은 약 0.69 내지 1.41 중량%의 잔류 인 함량을 가졌다. 2회 가공된 필라멘트는 필라멘트의 손상 및 일부 융합을 갖는 것으로 관찰되었다.

표 8

샘플	공급사	첫번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	두 번째 단계 온도 (°C)	감싼 횟수	인 (중량%)
C(a)	C-1	130	10	--	--	1.84
C(b)	C-1	130	10	--	--	1.74
C(c)	C-2	110	10	--	--	1.77
C(d)	C-2	110	10	200	7	1.26
C(e)	C-2	110	10	200	10	1.41
C(f)	C-2	110	10	200	10	1.40
C(g)	C-2	110	10	200	15	1.14
C(h)	C-1	130	10	200	7	0.89
C(i)	C-1	130	10	200	15	0.71
C(j)	C-1	130	10	200	15	0.69

[0116]

[0117] 본 서류에서 인용되거나 기재된 각각의 특허, 특허 출원 및 공보의 개시내용은 그 전체내용이 참고문헌으로 여기에서 포함된 것이다.

[0118] 당업자라면, 본 발명의 바람직한 구현양태에 다수의 변화 및 변형을 행할 수 있고 본 발명의 의도에서 벗어나지 않으면서 이러한 변화 및 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 첨부된 청구의 범위는 본 발명의 진정한 의도 및 범위에 속하는 모든 균등한 변형을 포함하는 것으로 해석된다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본 발명은 하기 기재된 첨부된 도면과 관련하여 하기 상세한 설명으로부터 더욱 충분히 이해될 수 있다.

[0013] 도 1은 폴리아렌아졸 섬유 제조 방법의 개략도이다.

[0014] 도 2는 습윤 방사된 실의 길이 방향 디지털 사진 카피이다.

[0015] 도 3은 표면 액체를 제거하지 않은 채로 열판 위에서 180°C로 가열된 실의 필라멘트에 대한 손상을 나타내는 디지털 사진 카피이다.

[0016] 도 4는 필라멘트에 대해 실질적으로 손상을 나타내지 않는, 먼저 통기-건조하여 표면 액체를 제거하고 이어서

180℃로 가열시킨 실의 디지털 사진의 카피이다.

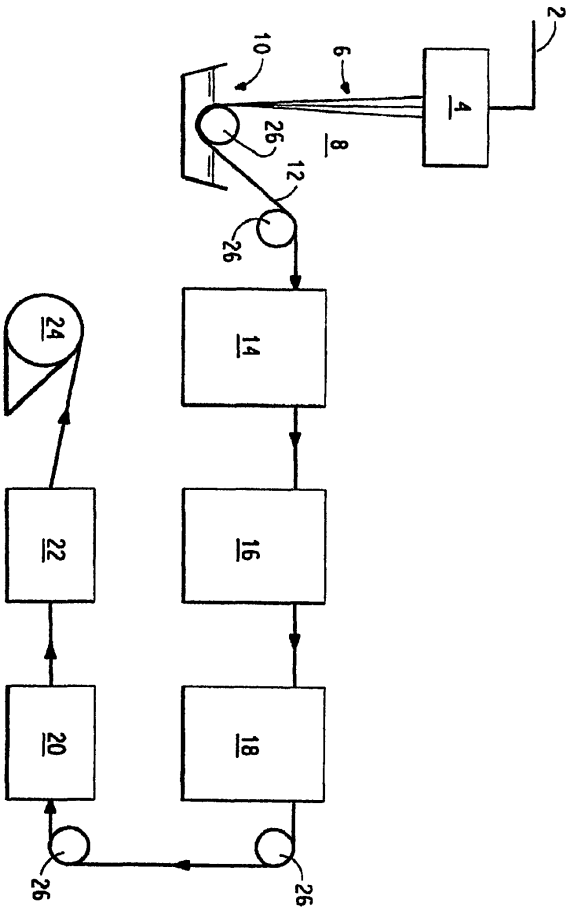
도 5는 습윤 가공 장치의 개략도이다.

도 6은 물 첨가 분무 및 탈거(stripping) 핀을 가진 습윤 가공 장치의 개략도이다.

도 7은 추가의 세척 트레이 및 탈거 핀을 가진 습윤 가공 장치의 개략도이다.

도면

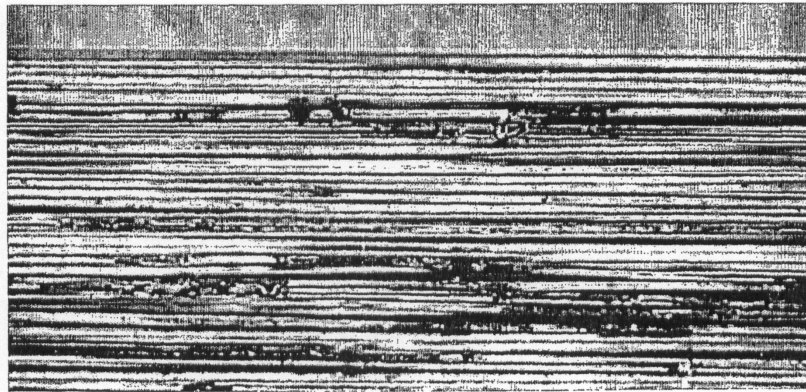
도면1



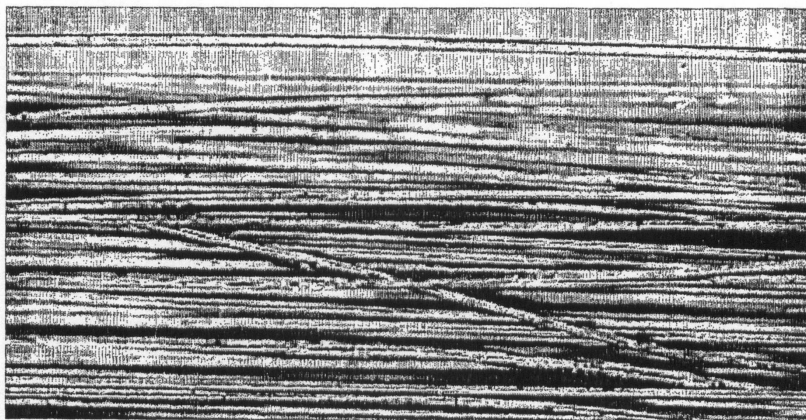
도면2



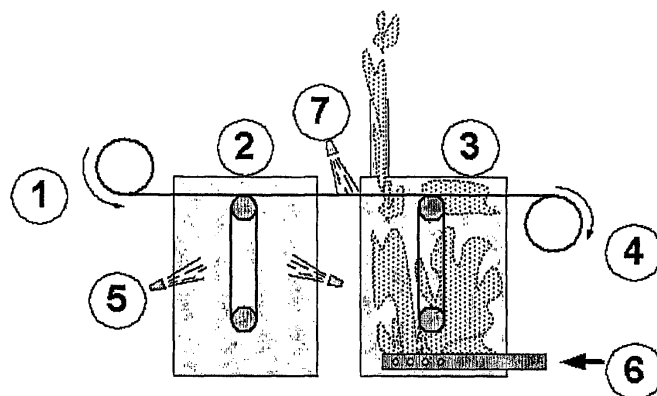
도면3



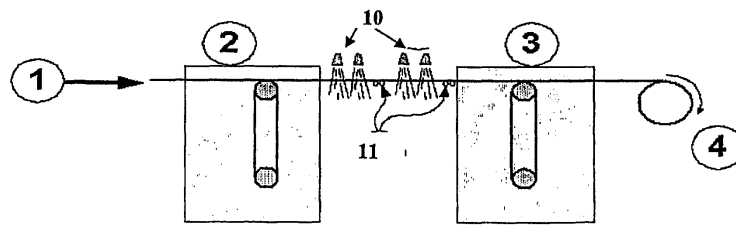
도면4



도면5



도면6



도면7

