



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월17일
(11) 등록번호 10-1930102
(24) 등록일자 2018년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D02G 3/02 (2006.01) D01D 5/06 (2006.01)
D01F 6/74 (2006.01) D01F 6/82 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7021212
(22) 출원일자(국제) 2013년01월13일
심사청구일자 2017년01월12일
(85) 번역문제출일자 2013년08월12일
(65) 공개번호 10-2014-0004168
(43) 공개일자 2014년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/021267
(87) 국제공개번호 WO 2012/097266
국제공개일자 2012년07월19일
(30) 우선권주장
61/432,346 2011년01월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090080995 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
노프, 위렌, 프란시스
미국 23220 버지니아주 리치몬드 사우쓰 파인 스트리트 327
뉴턴, 크리스토퍼 윌리엄
미국 23221 버지니아주 리치몬드 엘우드 애비뉴 3713
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

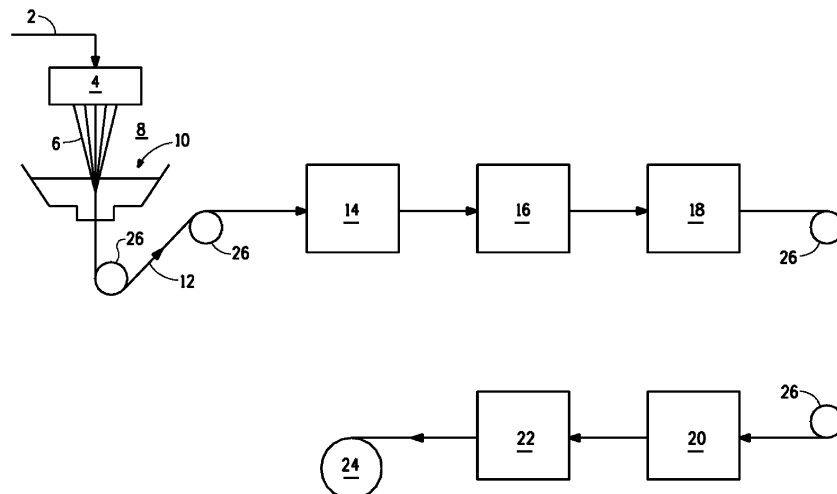
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 공중합체 섬유 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합으로부터 유도되는 공중합체를 포함하는 섬유로서, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 몰 대 파라-페닐렌디아민의 몰의 비가 30/70 내지 85/15이고, 황 함량이 0.1% 초과이고, 섬유의 가수분해 강도 유지율이 60%초과인 것에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합으로부터 유도되는 공중합체를 포함하는 얇(yarn)으로서,

5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 몰 대 파라-페닐렌디아민의 몰의 비가 30/70 내지 85/15이고,

황 함량이 0.1중량% 초과 1.0중량% 이하이고,

가수분해 강도 유지율(hydrolytic strength retention)이 60% 초과인 얇.

청구항 2

제1항에 있어서, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 몰 대 파라-페닐렌디아민의 몰의 비는 45/55 내지 85/15인 얇.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 필라멘트의 가수분해 강도 유지율은 70% 초과인 얇.

청구항 4

제3항에 있어서, 필라멘트의 가수분해 강도 유지율은 80% 초과인 얇.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 이미다졸 질소의 20% 이상이 유리 염기 상태인 얇.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

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

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 장기간 가수분해 안정성을 갖는 이미다졸 작용성을 갖는 상당량의 단량체를 함유하는 공중합체로 구성된 섬유 및 yarn, 및 그러한 섬유 및 yarn의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수십년에 걸친 중합체 화학 및 기술의 진보는 고성능 중합체 섬유의 개발을 가능하게 하였다. 예를 들어, 경질 로드(rigid-rod) 및 반경질 로드(semi-rigid-rod) 중합체의 액정 중합체 용액은, 액정 중합체 용액을 도프 필라멘트(dope filament)로 방사하고, 도프 필라멘트로부터 용매를 제거하고, 섬유를 세척 및 건조하고; 요구되는 경우, 건조된 섬유를 추가로 열처리함으로써, 고강도 섬유로 형성될 수 있다. 고성능 중합체 섬유의 일례는 파라-아라미드 섬유, 예를 들어, 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) ("PPD-T" 또는 "PPTA")이다.

[0003] 섬유 강도는 전형적으로 조성, 분자량, 분자간 상호작용, 골격, 잔류 용매 또는 물, 거대분자 배향, 및 공정 이력을 포함하는 하나 이상의 중합체 파라미터와 관련된다. 예를 들어, 섬유 강도는 전형적으로 중합체 길이(즉, 분자량), 중합체 배향, 및 강한 끌어당기는 분자간 상호작용의 존재에 따라 증가한다. 섬유가 방사될 수 있는 중합체 용액("도프")을 형성하기 위해서는 고분자량 경질-로드 중합체가 유용하기 때문에, 분자량의 증가는 전형적으로 증가된 섬유 강도를 야기한다.

[0004] 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 파라-페닐렌다이아민 및 테레프탈로일 다이클로라이드로부터 유도되는 섬유가 본 기술 분야에 공지되어 있다. 염산이 중합 반응의 부산물로서 생성된다. 그러한 공중합체로부터 제조되는 섬유의 대부분은 일반적으로 추가 처리 없이 중합 용액으로부터 직접 방사되어 왔다. 그러한 공중합체는, 예를 들어, 상표명 아르모스(Armos)(등록상표) 및 루사르(Rusar)(등록상표)로 러시아에서 제조되는 고강도 섬유의 기초가 된다. 예를 들어, 러시아 특허 출원 제2,045,586호를 참조한다. 그러나, 공중합체를 중합

용매로부터 분리하고, 이어서 다른 용매, 전형적으로 황산에 재용해하여 섬유를 방사할 수 있다.

[0005] 종래에는, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 파라-페닐렌디아민 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합체로부터 유도되는 섬유가, 황산 용액으로부터 방사되는 경우, 효과적으로 중화하기 극도로 어려우며; 이러한 섬유는 다른 아라미드 단일중합체보다 훨씬 더 높은 정도로 그러한 황산을 유지한다는 것이 인식되지 못했다. 아라미드 단일중합체 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)의 황산 용액으로부터 제조되는 섬유는, 그러한 단일중합체가 황산에의 연결을 위한 뚜렷한 부위를 갖지 않기 때문에, 신속하고 용이하게 중화/세척될 수 있음을 교시하는 다수의 기술이 있다. 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 파라-페닐렌디아민 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합체는, 이미다졸 작용성 때문에, 황산을 중합체 사슬에 실제로 결합시키는 것으로 여겨지는 다수의 부위를 갖는다. 그러므로, 전형적인 단일중합체 섬유 처리를 위해 사용되는 종래의 중화/세척 기술은 이러한 공중합체 섬유를 위해서는 적합하지 않다.

[0006] 장기간 가수분해 안정성을 갖는 섬유 및/또는 안을 제공하기 위해서, 공중합체 섬유를 충분히 세척 및 중화하여 본질적으로 모든 황산을 제거해야만 하는 것으로 또한 여겨진다. 그러므로, 이러한 공중합체 섬유를 세척 및 중화하는 새로운 방법이 필요하다.

[0007] 중합 용액으로부터 직접 공중합체 섬유를 제조하는 공지의 방법은, 탄도학적 최종 용도 및 기타 아라미드 최종 용도에 사용하기 위한 우수한 제품을 제조하지만, 매우 고가여서 투자 경제성이 매우 불량하다. 따라서, 본 기술 분야에 공지된 방법과 비교하여 경제성이 개선될 뿐만 아니라, 탁월한 장기간 물리적 특성을 갖는 공중합체 섬유를 제공하는, 황산과 같은 일반적인 용매에 공중합체가 용액화되는 제조 방법이 본 기술 분야에서 필요하다.

발명의 내용

[0008] 일부 실시 형태에서, 본 발명은, 파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합체로부터 유도되는 공중합체를 포함하는 안으로서, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 물 대 파라-페닐렌디아민의 물의 비가 30/70 내지 85/15이고, 황 함량이 0.1% 초과이고, 가수분해 강도 유지율(hydrolytic strength retention)이 60%초과인 안에 관한 것이다. 소정 실시 형태에서, 안의 가수분해 강도 유지율은 70% 초과 또는 80% 초과이다. 일부 안에서, 공중합체 중 이미다졸 질소의 95% 이상이 중화된다. 일부 실시 형태에서, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 물 대 파라-페닐렌디아민의 물의 비는 45/55 내지 85/15이다.

[0009] 본 발명은 또한, 파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합체로부터 유도되는 안의 제조 방법으로서, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 물 대 파라-페닐렌디아민의 물의 비가 30/70 내지 85/15이고, 안은 황 함량이 0.1% 초과이고, 상기 방법은

[0010] a) 무기 산 용매로부터 안을 방사하고 수집하여 안을 형성하는 단계, 및

[0011] b) 안을 염기성 수용액으로 60초 이상 동안 세척하는 단계를 포함하며,

[0012] 안의 가수분해 강도 유지율이 60%, 70% 또는 80% 초과인 방법에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, (b) 테레프탈로일 다이클로라이드에 대한 (a) 파라-페닐렌디아민 및 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 물 비는 0.9 내지 1.1이다. 소정 실시 형태에서, 이미다졸 고리의 20% 이상이 유리 염기 상태이다. 일부 실시 형태에서, 이미다졸 고리의 50% 이상이 유리 염기 상태이다. 일부 실시 형태에서, 이미다졸 고리의 75% 이상이 유리 염기 상태이다. 일부 실시 형태에서, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸의 물 대 파라-페닐렌디아민의 물의 비는 45/55 내지 85/15이다.

[0013] '유리 염기'는 이미다졸 고리 상의 질소가 완전히 양성자화되지 않으며, 즉, 이미다졸 고리가 염 형태로 존재하지 않음을 의미한다.

[0014] 한 가지 바람직한 무기 산 용매는 황산이다. 일부 실시 형태에서, 황산은 96%, 98% 또는 100% 이상이다.

[0015] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 c) 안을 380℃ 이상의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함한다.

[0016] 일부 방법에서, 안을 염기성 수용액과 접촉시키기 전 및 후에 안을 물로 세척한다. 일부 실시 형태에서, 염기성 수용액은 수산화나트륨을 포함한다. 일부 예에서 중화 용액은 리터당 0.01 내지 1.25 몰의 염기, 바람직하게는 리터당 0.01 내지 0.5 몰의 염기를 함유하는 수용액이다.

[0017] 본 발명의 다른 태양은, 황 함량이 0.1% 초과인, 파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미

다졸, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합으로부터 유도되는 공중합체를 포함하는 필라멘트로부터 얇을 제조하는 방법으로서,

- [0018] a) 산-적재(acid-laden) 얇을 방사하고 수집하는 단계, 및
- [0019] b) 개별 단계에서, 산-적재 얇을 염기성 용액으로 우선 세척하여 중화된 얇을 형성한 다음, 얇을 열처리하는 단계를 포함하며,
- [0020] 얇의 가수분해 강도 유지율이 60%초과인 방법에 관한 것이다.
- [0021] 소정 방법에서, 단계 b)에서 얇은 60초 초과 기간 동안 염기성 수용액으로 세척된다. 일부 방법은 c) 얇을 380℃ 이상의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0022] 일부 방법에서, 염기성 용액은 수산화나트륨을 포함한다.
- [0023] 단계 b)에서 얇은 수산화나트륨 용액으로 세척되기 전에 선택적으로 수성 매질로 우선 세척될 수 있다.
- [0024] 소정 방법에서, 세척(들) 및 열처리는 연속 공정이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 전술한 개요뿐만 아니라 하기의 상세한 설명은 첨부 도면과 관련하여 읽을 때 더욱 이해된다. 본 발명을 예시하는 목적을 위해, 본 발명의 예시적인 실시 형태가 도면에 도시되어 있지만, 본 발명은 개시된 구체적인 방법, 조성물 및 장치로 제한되지 않는다.

<도 1>

도 1은 섬유 제조 방법의 개략도.

<도 2>

도 2는 섬유의 가수분해 조건 하에서의 강도 유지율(%) 대 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비 $([Na]+2[Ca]+[K]-[Cl])/[S]$ 의 플롯.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 본 명세서의 일부를 형성하는 첨부 도면 및 실시예와 관련하여 취해진 하기의 상세한 설명을 참조함으로써 보다 용이하게 이해될 수 있다. 본 발명은 본 명세서에 기술되고/되거나 도시된 특정 장치, 방법, 조건 또는 파라미터에 한정되지 않으며, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예로서 특정 실시 형태를 설명하기 위한 것이고 청구된 발명을 한정하고자 하는 것은 아님을 이해하여야 한다.

[0027] 또한, 첨부된 특허청구범위를 포함하는 명세서에서 사용될 때, 문맥에서 명백히 달리 기술되지 않는다면, 단수 형은 복수형을 포함하며 특정 수치 값에 대한 언급은 적어도 그 특정 값을 포함한다. 값의 범위가 표현될 때, 다른 실시 형태는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 이와 유사하게, 앞에 "약"을 사용하여 값을 근사치로 표현할 때, 특정 값이 다른 실시 형태를 형성한다는 것이 이해될 것이다. 모든 범위는 포괄적이며 조합가능하다. 임의의 성분 또는 임의의 화학식에서 임의의 변수가 1회를 초과하여 나타나는 경우, 각각 나타날 때 그의 정의는 모든 다른 경우의 그의 정의와 독립적이다. 치환체 및/또는 변수의 조합이 안정한 화합물을 야기하기만 한다면, 그러한 조합이 허용된다.

[0028] 본 발명은 NMP/CaCl₂ 또는 DMAC/CaCl₂ 중에서 높은 고형분 (7% 이상)으로 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 파라-페닐렌디아민 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 중합을 수행하고, 공중합체 크럼(crumb)을 단리하고, 단리된 공중합체 크럼을 진한 황산에 용해하여 액정 용액을 형성하고, 용액을 섬유로 방사하는 방법에 관한 것이다. "고형분"은 용액의 총 질량, 즉, 공중합체 + 용매의 질량에 대한 공중합체의 질량의 비를 의미한다.

[0029] 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 파라-페닐렌디아민 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합 반응은 본 기술 분야에 공지된 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 국제특허 출원 제2005/054337호 및 미국 특허 출원 제2010/0029159호를 참조한다. 전형적으로, 산 클로라이드 및 방향족 다이아민을, N, N-다이메틸포름아미드, N, N-다이메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 다이메틸이미다졸리딘 등과 같은 아미드 극성 용매 중에서 반응시킨다. N-메틸-2-피롤리돈이 일부 실시 형태에서 바람직하다.

- [0030] 일부 실시 형태에서는, 아미드 극성 용매에서의 생성된 코폴리아미드의 용해도를 향상시키기 위해, 중합 전 또는 중에, 염화리튬 또는 염화칼슘 등과 같은 무기염의 가용화제가 적합한 양으로 첨가된다. 전형적으로, 아미드 극성 용매에 대하여 3 내지 10 중량%가 첨가된다. 원하는 정도의 중합이 얻어진 후에, 공중합체는 중화되지 않은 크림의 형태로 존재한다. "크림"은, 공중합체가, 전단 시에 식별가능한 개별 덩어리로 쉽게 분리되는, 부서지기 쉬운(friable) 재료 또는 젤의 형태임을 의미한다. 중화되지 않은 크림은 공중합체, 중합 용매, 가용화제, 및 축합 반응으로부터의 부산물인 물 및 산, 전형적으로 염산(HCl)을 포함한다.
- [0031] 중합 반응을 완료한 후에, 이어서, 중화되지 않은 크림을, 일반적으로 수성 형태인, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 산화칼슘, 수산화암모늄 등과 같은 염기성 무기 화합물일 수 있으며 HCl 부산물의 중화 반응을 수행하도록 첨가되는 염기와 접촉시킨다. 요구되는 경우, 염기성 화합물은 유기 염기, 예를 들어, 다이에틸 아민 또는 트라이부틸 아민 또는 기타 아민일 수 있다. 일반적으로, 중화되지 않은 공중합체 크림을 세척에 의해 수성 염기와 접촉시키는데 이는 산성 부산물을 염(수산화나트륨이 염기이고 HCl이 산성 부산물인 경우에 일반적으로 염화나트륨 염)으로 변환시키고 중합 용매의 일부를 또한 제거한다. 요구되는 경우, 중화되지 않은 공중합체 크림을, 염기성 무기 화합물과 접촉시키기 전에, 선택적으로 먼저 1회 이상 물로 세척하여 여분의 중합 용매를 제거할 수 있다. 일단 공중합체 내의 산성 부산물이 중화되면, 필요한 경우, 추가의 물 세척을 이용하여 염 및 중합 용매를 제거하고 크림의 pH를 감소시킬 수 있다.
- [0032] 본 발명은 또한, 파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 및 테레프탈로일 다이클로라이드의 공중합으로부터 유도되는 공중합체 크림을 황산에 용해시켜 방사 용액을 형성하는 단계를 포함하며; 공중합체 크림은 상기 방사 용액을 형성하기 전에 중화되고; 상기 공중합체는 고유 점도가 3 dL/g 이상이며 적정가능한 산이 0.4 mol/Kg 미만인, 아라미드 안을 형성하는 방법에 관한 것이다. 한 가지 바람직한 실시 형태에서, 공중합체 크림은 수성 염기로 세척함으로써 중화된다. 테레프탈로일 다이클로라이드는 테레프탈로일 클로라이드로서 또한 알려져 있다.
- [0033] 공중합체는 바람직하게는 용액 방사를 사용하여 섬유로 방사된다. 일반적으로, 이는 중화된 공중합체 크림을 적합한 용액에 용액화하여 방사 용액(방사 도프로서 또한 알려져 있음)을 형성하는 단계를 포함하며, 바람직한 용매는 황산이다. 본 발명자들은 본 명세서에 기재된 바와 같이 중화된 공중합체 크림의 사용이, 용액화 공정에서 그러한 중화된 크림을 황산과 배합할 때, 방사 도프에서의 거품 형성을 극적으로 감소시킨다는 것을 알아내었다. 공중합체 크림이 중화되지 않는 경우에는, 공중합체 중의 염산 부산물이 황산과 접촉 시에 휘발하여 방사 도프에서 거품을 형성할 것이다. 방사 도프의 용액 점도는 비교적 높기 때문에, 용액화 동안 형성된 임의의 그러한 거품은 방사 도프에 머무르는 경향이 있으며 필라멘트로 방사된다. 중화된 공중합체 크림은, 황산 중에 용액화될 때, 본질적으로 거품이 없으며 따라서 더욱 균일한 방사 용액을 제공하고, 이는 더욱 균일하게 탁월한 공중합체 필름 및 섬유를 제공하는 것으로 여겨진다.
- [0034] 본 명세서에 기재된 공중합체를 함유하는 방사 도프는 많은 공정을 사용하여 도프 필라멘트로 방사될 수 있으나; 습식 방사 및 "에어-갭" 방사(air-gap spinning)가 가장 잘 알려져 있다. 이러한 방사 공정을 위한 방사구 및 조(bath)의 일반적인 배열은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 미국 특허 제3,227,793호, 제3,414,645호, 제3,767,756호, 및 제5,667,743호의 도면은 고강도 중합체를 위한 그러한 방사 공정을 예시한다. "에어-갭" 방사에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 먼저 공기와 같은 가스 내로 압출하며, 바람직한 필라멘트 형성 방법이다.
- [0035] 중화된 공중합체 크림을 사용하여 방사 도프를 생성하는 것에 더하여, 최상의 섬유 특성을 위해서, 산 용매로부터 섬유를 방사하는 제조 방법은, 도프 필라멘트로부터 산 용매를 추출하는 단계뿐만 아니라 섬유 내의 공중합체와 연합되거나 그에 결합된 임의의 잔류 산을 추가로 제거 및/또는 중화하는 단계를 추가적으로 포함하여야 하는 것으로 여겨진다. 이를 행하는 데 실패하면 섬유 내의 공중합체가 분해될 가능성이 커지고, 후속적으로 시간 경과에 따라 섬유의 기계적 특성이 감소될 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0036] 공중합체 안을 제조하는 한 가지 방법이 도 1에 나타나있다. 공중합체 및 황산을 포함하는 도프 용액(2)은 전형적으로 중합체가 압출 및 응결 후에 허용가능한 필라멘트(6)를 형성하기에 충분히 높은 농도로 중합체를 함유한다. 중합체가 리오토프릭(lyotropic) 액정인 경우, 도프(2) 중 중합체의 농도는 바람직하게는 액정 도프를 제공하기에 충분히 높다. 중합체의 농도는 바람직하게는 약 7 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 및 가장 바람직하게는 약 14 중량% 이상이다.
- [0037] 중합체 도프 용액(2)은, 일반적으로 포함되는, 산화방지제, 윤활제, 자외선 스크리닝제, 착색제 등과 같은 첨가

제를 함유할 수 있다.

- [0038] 중합체 도프 용액(2)은 전형적으로 다이 또는 방사구(4)를 통해 압출 또는 방사되어 도프 필라멘트(6)를 제조 또는 형성한다. 방사구(4)는 바람직하게는 복수의 구멍을 포함한다. 방사구 내의 구멍의 개수 및 그 배열은 중요하지 않으나, 경제적 이유로 구멍의 개수를 최대화하는 것이 바람직하다. 방사구(4)는 100개 또는 1000개 만큼 많은 또는 그보다 더 많은 구멍을 포함할 수 있으며, 구멍들은 원형, 격자형, 또는 임의의 다른 요구되는 배열로 배열될 수 있다. 방사구(4)는 도프 용액(2)에 의해 심하게 분해되지 않는 임의의 재료로 구성될 수 있다.
- [0039] 도 1의 방사 공정은 "에어-젯" 방사(때때로 "드라이-젯(dry-jet)" 습식 방사로서 또한 알려짐)를 이용한다. 도프 용액(2)은 방사구(4)를 빠져나와서, 매우 짧은 지속 시간 동안, 방사구(4)와 응결조(10) 사이의 갭(8; 전형적으로 "에어 갭"으로 불리지만, 공기를 함유할 필요는 없음)으로 들어간다. 갭(8)은, 응결을 유도하거나 도프와 불리하게 반응하지 않는 임의의 유체, 예를 들어 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이산화탄소를 수용할 수 있다. 도프 필라멘트(6)는 에어 갭(8)을 가로질러 진행하고, 액체 응결조로 즉시 도입된다. 대안적으로, 섬유는 "습식-방사"(wet-spun)될 수 있다 (도시하지 않음). 습식 방사에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 응결조의 액체 내로 직접 압출하며, 보통 방사구는 응결조의 표면 밑에 위치하거나 담겨져있다. 어느 방사 공정이든 본 발명의 방법에 사용하기 위한 섬유를 제공하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 일부 실시 형태에서는, 에어-젯 방사가 바람직하다.
- [0040] 필라멘트(6)는 물 또는 물과 황산의 혼합물을 수용하는 응결조(10)에서 "응결된다". 다수의 필라멘트가 동시에 압출되는 경우, 이들은 응결 단계 전, 중, 또는 후에 멀티필라멘트 양으로 조합될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "응결"은 도프 필라멘트(6)가 유동하는 액체이며 고체 상으로 변화한다는 것을 반드시 의미하는 것은 아니다. 도프 필라멘트(6)는 응결조(10)로 들어가기 전에 충분히 낮은 온도여서 본질적으로 유동하지 않을 수 있다. 그러나, 응결조(10)는 필라멘트의 응결, 즉, 도프 용액(2)으로부터 사실상 고체인 중합체 필라멘트(12)로의 중합체의 변환을 보장하거나 완료시킨다. 응결 단계 동안 제거되는 용매, 즉, 황산의 양은 응결조에서의 필라멘트(6)의 체류 시간, 조(10)의 온도, 및 그 안의 용매의 농도에 따라 좌우될 것이다. 예를 들어, 약 23℃의 온도에서, 약 1초의 체류 시간으로, 18 중량%의 공중합체/황산 용액을 사용하면, 필라멘트(6)에 존재하는 용매의 약 30%가 제거될 것이다.
- [0041] 응결조 후에, 섬유를 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛(14)과 접촉시킬 수 있다. 세척은 섬유를 조에 침지함으로써 또는 섬유에 수용액을 분무함으로써 달성될 수 있다. 세척 캐비닛은 하나 이상의 물들을 포함하는 밀폐 캐비닛 - 양이 상기 캐비닛을 빠져나가기 전에 상기 물들 주위로 다수회 통과하고 상기 물들을 가로질러 통과함 - 을 전형적으로 포함한다. 양(12)이 물을 지나갈 때, 양에 세척액이 분무된다. 세척액은 캐비닛 하부에 연속적으로 수집되고 그로부터 배출된다.
- [0042] 세척액(들)의 온도는 바람직하게는 30℃ 초과이다. 세척액은 또한 증기 형태(스팀)로 적용될 수 있지만, 더 편리하게는 액체 형태로 사용된다. 바람직하게는, 다수의 세척조 또는 세척 캐비닛이 사용된다. 임의의 하나의 세척조 또는 세척 캐비닛(14)에서의 양(12)의 체류 시간은 양(12) 내의 잔류 황의 요구되는 농도에 따라 좌우될 것이다. 연속 공정에서, 바람직한 다수의 세척 조(들) 및/또는 세척 캐비닛(들)에서의 전체 세척 공정의 지속 시간은 바람직하게는 약 10분 이하, 더욱 바람직하게는 약 5초 초과이다. 일부 실시 형태에서, 전체 세척 공정의 지속 시간은 20초 이상이고; 일부 실시 형태에서, 전체 세척은 400초 이하에 달성된다. 배치식 공정에서, 전체 세척 공정의 지속 시간은 수시간 정도일 수 있으며, 12 내지 24시간 또는 그 이상 만큼일 수 있다.
- [0043] 양 내의 황산의 중화는 조 또는 캐비닛(16)에서 일어날 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중화조 또는 중화 캐비닛은 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛의 다음에 올 수 있다. 세척은 섬유를 조에 침지함으로써 또는 섬유에 수용액을 분무함으로써 달성될 수 있다. 중화는 하나의 조 또는 캐비닛에서 또는 다수의 조 또는 캐비닛에서 일어날 수 있다. 일부 실시 형태에서, 황산 불순물의 중화를 위해 바람직한 염기에는 NaOH; KOH; Na₂CO₃; NaHCO₃; NH₄OH; Ca(OH)₂; K₂CO₃; KHCO₃; 또는 트라이알킬아민, 바람직하게는 트라이부틸아민; 기타 아민; 또는 그 혼합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 염기는 수용성이다. 일부 바람직한 예에서 중화 용액은 리터당 0.01 내지 1.25 몰의 염기, 바람직하게는 리터당 0.01 내지 0.5 몰의 염기를 함유하는 수용액이다. 양이온의 양은 또한 염기에 대한 노출 시간 및 온도와 세척 방법에 따라 좌우된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 염기는 NaOH 또는 Ca(OH)₂이다.
- [0044] 섬유를 염기로 처리한 후에, 본 방법은 물 또는 산을 함유하는 세척 용액과 양을 접촉시켜 모든 또는 사실상 모

든 여분의 염기를 제거하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다. 이러한 세척 용액은 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛(18)에서 적용될 수 있다.

[0045] 세척 및 중화 후에, 섬유 또는 얇은(12)을 건조기(20)에서 건조하여 물 및 기타 액체를 제거할 수 있다. 하나 이상의 건조기가 사용될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 건조기는 가열된 공기를 사용하여 섬유를 건조하는 오븐일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가열된 물을 사용하여 섬유를 가열할 수 있다. 섬유는, 섬유의 수분 함량이 섬유의 20 중량% 이하가 될 때까지, 건조기에서 약 20℃ 이상이지만 약 100℃ 미만인 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서 섬유는 85℃ 이하로 가열된다. 일부 실시 형태에서 섬유는, 섬유의 수분 함량이 섬유의 14 중량% 이하가 될 때까지 그러한 조건 하에서 가열된다. 본 발명자들은 저온 건조가 섬유 강도를 개선하기에 바람직한 수단임을 발견하였다. 구체적으로, 본 발명자들은, 비건조 얇이 겪는 첫 번째 건조 단계 (즉, 가열된 물, 오븐 내에서와 같은 가열된 분위기 등)가, 상업적 규모에서 고강도 섬유를 건조하는 데 사용되는 연속 공정에서는 보통 사용되지 않는 온건한 온도에서 수행될 때 최상의 강도 특성이 달성된다는 것을 알아내었다. 공중합체 섬유는 PPD-T 단일중합체보다 물에 대해 더 큰 친화성을 가지며; 이러한 친화성은 건조 동안 중합체 밖으로의 물의 확산 속도를 늦추고, 그 결과로, 큰 열적 구동력을 생성하고 건조 시간을 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 전형적인 높은 건조 온도에 비건조 얇이 직접 노출되는 경우, 섬유에 대한 회복할 수 없는 손상이 일어나서 더 낮은 섬유 강도를 야기하는 것으로 여겨진다. 일부 실시 형태에서, 섬유는 약 30℃ 이상으로 가열되며; 일부 실시 형태에서 섬유는 약 40℃ 이상으로 가열된다.

[0046] 건조기 체류 시간은 10분 미만이며 바람직하게는 180초 미만이다. 건조기에는 질소 또는 기타 비반응성 분위기가 제공될 수 있다. 건조 단계는 전형적으로 대기압에서 수행된다. 그러나, 요구되는 경우, 이 단계는 감압하에 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 얇은 0.1 gpd 이상의 장력, 바람직하게는, 2 gpd 이상의 장력 하에 건조된다.

[0047] 건조 단계 후에, 섬유는 바람직하게는, 예를 들어, 가열 설정 장치(22)에서, 350℃ 이상의 온도로 추가로 가열된다. 하나 이상의 장치가 이용될 수 있다. 예를 들어, 필라멘트에서의 분자들의 기계적 변형을 완화시키고/시키거나 강도를 증가시키기 위해, 질소 퍼징된 관형로(tube furnace; 22)에서 그러한 처리가 행해질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유 또는 얇은 400℃ 이상의 온도로 가열된다. 일 실시 형태에서, 얇은 가열 장치를 통해 얇을 전진시키기에만 충분한 장력을 사용하여 1 gpd 이하의 장력 하에서 추가로 가열된다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 가열은 다단계 공정이다. 예를 들어, 제1 단계에서 섬유 또는 얇을 0.2 cN/dtex 이상의 장력에서 200 내지 360℃의 온도로 가열한 다음, 섬유 또는 얇을 1 cN/dtex 미만의 장력에서 370 내지 500℃의 온도로 가열하는 제2 가열 단계가 이어진다.

[0049] 마지막으로, 얇(12)을 권취 장치(24) 상에 패키지로 권취한다. 물, 편, 가이드, 및/또는 전동 장치(26)가 공정을 통해 얇을 수송하기에 적합하게 배치된다. 그러한 장치들은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며 임의의 적합한 장치가 이용될 수 있다.

[0050] 중합체의 분자량은 전형적으로 하나 이상의 묽은 용액 점도 측정에 의해 모니터링되며 그와 관련된다. 따라서, 상대 점도 (" V_{rel} " 또는 " η_{rel} " 또는 " n_{rel} ") 및 고유 점도 (" V_{inh} " 또는 " η_{inh} " 또는 " n_{inh} ")의 묽은 용액 측정이 전형적으로 중합체 분자량을 모니터링하는 데 사용된다. 묽은 중합체 용액의 상대 및 고유 점도는 하기 식에 따라 연관된다.

[0051]
$$V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C,$$

[0052] 여기서, \ln 은 자연 로그 함수이고, C는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel} 은 무단위 비이고, 따라서 V_{inh} 는 농도의 역, 전형적으로 데시리터/그램 (" dL/g ")의 단위로 표시된다.

[0053] 본 발명은 또한, 일부분은, 본 발명의 필라멘트 또는 얇을 포함하는 천, 및 본 발명의 천을 포함하는 물품에 관한 것이다. 본 발명의 목적을 위해, "천"은 임의의 직조(woven), 편직(knitted), 또는 부직(non-woven) 구조물을 의미한다. "직조"는 평직, 크로우풋직(crowfoot weave), 바스켓직(basket weave), 수자직, 능직 등과 같은 임의의 천 짜기(fabric weave)를 의미한다. "편직"은 하나 이상의 경사, 섬유, 또는 멀티필라멘트 얇을 인터루핑(interlooping) 또는 인터메싱(intermeshing)함으로써 생성되는 구조물을 의미한다. "부직"은 단방향 섬유 (매트릭스 수지 내에 함유되는 경우), 펠트 등을 포함하는 섬유들의 네트워크를 의미한다.

[0054] "섬유"는 길이 대 그 길이에 수직한 단면적을 가로지른 폭의 비(ratio)가 큰, 상대적으로 가요성인 물질 단위를 의미한다. 본 명세서에서, "섬유"라는 용어는 "필라멘트"라는 용어와 상호교환가능하게 사용된다. 본 명세서

에 기재된 필라멘트의 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 전형적으로 원형 또는 콩(bean) 형상이다. 패키지로 보빈(bobbin) 상에 방사된 섬유는 연속 섬유로 지칭된다. 섬유는 스테이플(staple) 섬유로 불리는 짧은 길이로 절단될 수 있다. 섬유는 플록(floc)으로 불리는 훨씬 더 짧은 길이로 절단될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "안"은, 멀티필라멘트 안으로서 또한 알려져 있는, 필라멘트의 번들(bundle); 또는 복수의 섬유를 포함하는 토우(tow); 또는 스핀 스테이플 안을 포함한다. 안은 서로 얽히게 되고(intertwined)/되거나 꼬일 수 있다.

[0055] 시험 방법

[0056] 강도 유지율에 의한 측정으로서의 가속화된 가수분해 안정성(Accelerated Hydrolytic Stability as Measure by Strength Retention)을 하기 방법론에 따라 수행할 수 있다. 평가할 샘플의 25 미터 타래(skein) 2개를 제조한다. 하나의 타래를 오토클레이브 내에 걸고 150℃에서 24시간 동안 포화 수증기로 처리한다. 이어서, 둘 모두의 타래를 최소 24시간 동안 23.0℃ (75°F) 및 55% 상대 습도에서 컨디셔닝한다. 각각의 타래로부터의 시편을 수동 연사기(hand twister)에서 33.7의 꼬임 계수(꼬임 계수 = 회전/미터 x 제곱근(데시텍스) /100)로 연사하고 ASTM D885에 기재된 방법에 따라 파단 강도를 측정한다. 수증기 처리된 안의 강도를 미처리 안의 강도로 나누고 100을 곱하여, 퍼센트 강도 유지율을 계산한다.

[0057] 안 강도는 ASTM D885에 따라 결정하며, 기가-파스칼 (GPa)과 같이, 단위 단면적당 힘으로, 또는 데니어당 그램 또는 dtex당 그램과 같이, 길이당 단위 질량당 힘으로 표시되는, 섬유의 최대 또는 파단 응력이다.

[0058] 고유 점도는, 0.5 g/dL의 중합체 농도 (C) 및 25℃의 온도에서, 96 중량%의 농도를 갖는 진한 황산에 중합체가 용해된 용액을 사용하여 결정한다. 이어서, 고유 점도를 $\ln(t_{poly}/t_{solv})/C$ 로 계산하는데, 여기서, t_{poly} 는 중합체 용액의 낙하 시간이고 t_{solv} 는 순수 용매의 낙하 시간이다.

[0059] 섬유의 수분 함량은 섬유 샘플을 우선 칭량하고, 샘플을 300℃에서 20분 동안 오븐에 넣어 두고, 이어서 샘플을 즉시 재칭량하여 얻었다. 이어서, 초기 샘플 중량으로부터 건조된 샘플 중량을 빼고 이를 건조된 샘플 중량으로 나누고 100을 곱하여 수분 함량을 계산한다.

[0060] 황, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 및 염소의 XRF 분석은 하기와 같이 결정한다.

[0061] 샘플 제조 - 아라미드 재료를 SPEX X-프레스(Press)에 의해 10 T의 압력에서 1분 동안 13 mm 직경 태블릿으로 프레스하였다.

[0062] XRF 측정 - 이러한 측정은 파날리티칼 액시오스 어드밴스드(Panalytical Axios Advanced) X-선 형광 분광계 및 13 mm 태블릿을 위한 스테인리스 강 샘플 홀더를 사용하여 수행하였다.

[0063] 하기 장비 셋팅을 적용하였다:

[0064] X-선 관: 로듐

[0065] 검출기: Ca, K, Cl, Na, S를 위한 플로우 계수기

[0066] 필터: 없음

[0067] 시준기 마스크(Collimator Mask): 10 mm

[0068] 매체: 진공

[0069] 장비 셋팅은 하기와 같았다:

라인	전압 (kV)	전류 (mA)	2 θ 각 (°)	백그라운드 오프셋 (°)	T _p (s)	T _b (s)	결정	시준기 (μm)	PHD (LL/UL)
Ca-K α	30	133	113.1612	-1.500	50	20	LiF 200	300	31/62
K-K α	25	160	136.7514	-1.7102	50	20	LiF 200	300	34/57
Cl-K α	25	160	92.9500	+/-1.500	50	10	Ge111	300	25/75
S-K α	25	160	110.7828	-1.4124	50	20	Ge111	300	34/58
Na-K α	25	160	28.2010	+/-1.500	50	10	PX1	300	25/75

[0070]

[0071] 정량화(quantification)의 원리는 기지의 농도와 Na-, S-, Cl-, K- 및 Ca-K α -형광 강도의 선형 관계에 기초하여 보정선(calibration line)을 제공하는 것이며, 상기 보정선은 미지의 농도를 결정하는 데 사용된다.

[0072] 적정을 통해 안 중의 산 농도를 하기와 같이 결정한다. 약 10 그램의 안의 샘플을 칭량한다. 250 mL의 증류수 및 안을 스테인리스 강 비이커에 첨가한다. 150 mL의 1 노르말 NaOH 용액을 비이커에 첨가한다 (첨가된 NaOH 용액 (mL) ≡ A) (NaOH 용액의 노르말 농도 ≡ B). 비이커를 덮고 후드 안의 핫 플레이트 위에 놓고 15분 동안 끓게 둔다. 이어서, 액체 및 안을 실온으로 냉각되게 둔다. 액체로부터 안을 꺼내고, 빈 중량이 측정된 알루미늄 접시에 놓고, 즉시 안 샘플 및 알루미늄 접시를 함께 칭량한다 (젖은 안 + 팬 중량 (g) ≡ C) (팬 중량 (g) ≡ D). 이어서, 비이커에 남아있는 액체의 중량을 칭량한다 (액체 중량 ≡ E). 이어서, 젖은 안 샘플을 진공 오븐에서 하룻밤 건조하고, 이어서, 건조된 안을 팬과 함께 칭량한다 (건조 안 + 팬 중량 ≡ F)

[0073] 이어서, 비이커에 남아있는 액체 10 그램을 교반 막대가 담긴 플라스크에 넣고 교반한다. 이어서, 3 방울의 브롬티몰 블루 지시약을 플라스크에 첨가한다. 이어서, 샘플을 0.05 노르말 HCl로 적정한다. 지시약 색상이 청색으로부터 녹색/황색으로 변할 때까지 HCl을 샘플에 천천히 첨가한다 (0.05 N HCl 적정체의 양 ≡ G) (HCl 용액의 노르말 농도 ≡ H). 이어서, 하기 방정식으로부터 안 중의 산(퍼센트)을 계산한다:

$$\text{안 중의 산(\%)} = \left[\frac{A \times B}{1000} - \frac{G \times H}{1000} \times \frac{(E + C - F)}{10} \right] / 2 \times 98 / (F - D) \times 100$$

[0074]

[0075] 실시예

[0076] 다수의 하기 실시예는 본 발명의 다양한 실시 형태를 예시하기 위해 제공하며 어떤 식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 표시되지 않는다면 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0077] 일반

[0078] 단량체 파라-페닐렌디아민 (PPD), 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸 (DAPBI), 및 테레프탈로일 클로라이드 (TCL)를 공중합하여 공중합체를 제조한다. DAPBI/PPD/TLC 공중합체는 70/30 DAPBI/PPD 몰 비를 가지며, 이를 20% 고형물로 황산에 용해시키고, 파라-아라미드 단일중합체를 위해 사용되는 것과 유사한 드라이제트 습식 방사 공정을 사용하여 방사한다. 미국 특허 제3,767,756호를 참조한다. 안은 9개의 필라멘트로 이루어지며, 각각의 필라멘트는 공칭 선밀도가 약 3 데니어이고, 필라멘트 공중합체의 고유 점도는 약 4.25 dL/g이다. 적정에 의해 측정할 때, 미세척 안의 황산 함량은 약 50%이다. 이어서, 추가의 시험을 위해 다수의 50 미터 샘플을 개별 튜브 상에 권취한다.

[0079] 실시예 1

[0080] 튜브 상의 미세척 안 시편 1개를 12시간 동안 약 20℃에서, 연속적으로 보충되는 흘러넘치는 탈이온수조에 넣는다. 이어서, 튜브 상의 안 시편을 물 중 2.0 중량% 수산화나트륨 1 리터 (리터당 0.5 몰의 NaOH)와 1시간 동안 접촉시킨다. 이어서, 안 시편을 1시간 동안 약 20℃에서, 연속적으로 보충되는 흘러넘치는 탈이온수조에 넣는다. 이어서, 안으로부터 여분의 액체를 제거하고 안을 튜브 오븐 내에서 160℃에서 건조한다. 이어서, 안을 제1 오븐에서 300℃ 및 4.5 cN/dtex에서 질소 하에 열처리하고, 이어서, 제2 오븐에서 450℃ 및 0.15 cN/dtex에서 열처리한다. 양이온의 대략적인 양 및 그의 계산된 농도에 대한 데이터가 표 1에 있다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 약 1이고, 예상 가수분해 강도 유지율은 약 70%이다. 표에서, 중량%, ppm(part-per-million), 및 몰/kg은 안 중의 원소에 대한 것이다.

[0081] 비교예 A 및 비교예 B

[0082] 비교예 A를 위해, 다른, 튜브 상의 미세척 안 시편에 대해 실시예 1을 반복하나, 물 중 2.0 중량% 수산화나트륨 용액을 물 중 0.8 중량% 수산화나트륨 용액 (리터당 0.2 몰의 NaOH)으로 대체한다. 염기 농도의 이러한 감소는 안에 더 적은 중화력을 제공한다. 양이온의 대략적인 양 및 그의 계산된 농도에 대한 데이터가 표 1에 있다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 약 0.1이고, 예상 가수분해 강도 유지율은 단지 약 40%이다.

[0083] 비교예 B를 위해, 비교예 A를 반복하나, 물 중 0.8 중량% 수산화나트륨 용액으로 세척한 후에, 두 번째 물 세척을 1시간의 세척으로부터 8시간의 세척으로 증가시킨다. 양이온의 대략적인 양 및 그의 계산된 농도에 대한 데이터가 표 1에 있다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 비교예 A보다 작고 (약 0.1 미만), 예상 가수분해 강도 유지율은 단지 약 30%이다. 0.8 중량% 수산화나트륨 용액은 충분한 중화력을 제공하지 못하고, 처리 후의 추가적인 세척은 단순히 수산화나트륨을 제거하는 것으로 여겨지며, 이는 공중합체의 중화의 느린 동력학을 나타낸다.

표 1

	예		
	1	A	B
S (중량%)	1	1.8	1.8
Na (중량%)	0.7	0.2	0.1
Ca (ppm)	35	35	35
K (ppm)	20	20	10
Cl (ppm)	100	100	100
S (볼/kg)	0.3	0.6	0.6
Na (볼/kg)	0.3	0.1	0.04
Ca (볼/kg)	미량	미량	미량
K (볼/kg)	미량	미량	미량
Cl (볼/kg)	미량	미량	미량
[Na]+2[Ca]+[K]-[Cl]/[S]	~1.0	~0.1	< 0.1
예상 가수분해			
강도 유지율 (%)	70	40	30

[0084]

[0085] 실시예 2

[0086] 실시예 1을 반복하나, 초기 물 세척을 12시간으로부터 8시간으로 감소시킨다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 약 0.5이고, 예상 가수분해 강도 유지율은 실시예 1보다 작은 약 55%이며, 이는 첫 번째 물 세척의 영향을 반영한다.

[0087] 실시예 3

[0088] 실시예 1을 반복하나, 초기 물 세척을 12시간으로부터 16시간으로 증가시킨다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 약 2이고, 예상 가수분해 강도 유지율은 실시예 1보다 큰 약 80%이며, 이는 첫 번째 물 세척의 영향을 반영한다. 실시예 4

[0089] 실시예 1을 반복하나, 초기 물 세척을 12시간으로부터 48시간으로 증가시키고, 실시예 1에서 얇을 물 중 2.0 중량% 수산화나트륨과 1시간 동안 접촉시키는 것과는 대조적으로, 얇을 물 중 1.0 중량% 수산화나트륨과 2시간 동안 접촉시킨다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 약 2이고, 예상 가수분해 강도 유지율은 실시예 1보다 큰 약 80%이며, 이는 최종 결과에 대한 시간 및 농도의 영향을 또한 반영한다. 표 1 및 표 2로부터의 결과가 도 2에 그래프로 나타나있다.

표 2

	실시예		
	2	3	4
S (중량%)	1.8	0.5	0.2
Na (중량%)	0.7	0.7	0.28
Ca (ppm)	35	35	35
K (ppm)	20	20	15
Cl (ppm)	100	100	100
S (몰/kg)	0.6	0.2	0.1
Na (몰/kg)	0.3	0.3	0.1
Ca (몰/kg)	미량	미량	미량
K (몰/kg)	미량	미량	미량
Cl (몰/kg)	미량	미량	미량
[Na]+2[Ca]+[K]-[Cl]/[S]	0.5	1.9	1.9
예상 가수분해			
강도 유지율(%)	55	80	80

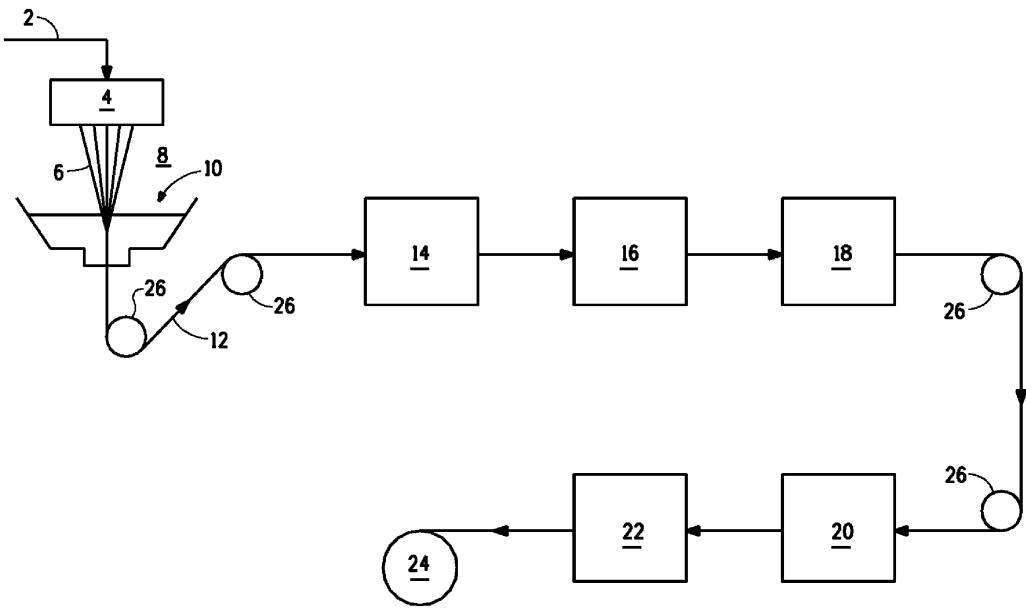
[0090]

[0091] 실시예 5

[0092] 연속 공정으로, 상기한 바와 같이 양을 제조하나, 각각의 양은 270개의 필라멘트를 가지며, 각각의 필라멘트는 선밀도가 3 데니어이다. 응결된 양을 10개의 순차적 세척 모듈에서 연속적으로 세척하는 데, 각각의 모듈은 모듈당 20개의 나선형으로 전진하는 랩(wrap)과 함께 2개 물의 세트를 갖는다. 모듈 8을 제외한 모듈 전부가 양을 약 60℃에서 물로 세척한다. 모듈 8은 양을 물 중 2.0 중량% NaOH로 세척한다. 각각의 세척 모듈에서의 체류 시간은 약 35초이며, 총 세척 시간은 약 350초이다. 이어서, 핀 탈수기(pin dewaterer)를 사용하여 양으로부터 여분의 액체를 제거하고, 양을 오븐 내에서 160℃에서 건조기 롤 상에서 건조한다. 이어서, 양을 제1 오븐에서 300℃ 및 4.5 cN/dtex에서 질소 하에 열처리하고, 이어서, 제2 오븐에서 450℃ 및 0.15 cN/dtex에서 열처리한다. 황 함량에 대한 유효 중합체 양이온 몰 비는 약 1이고 예상 가수분해 강도 유지율은 약 70%이다.

도면

도면1



도면2

