



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월19일
 (11) 등록번호 10-0912583
 (24) 등록일자 2009년08월10일

(51) Int. Cl.

C09K 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7018178
 (22) 출원일자 2006년01월10일
 심사청구일자 2007년08월07일
 (85) 번역문제출일자 2007년08월07일
 (65) 공개번호 10-2007-0099014
 (43) 공개일자 2007년10월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/000809
 (87) 국제공개번호 WO 2006/076355
 국제공개일자 2006년07월20일
 (30) 우선권주장
 11/032,328 2005년01월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR100350364 B1*

US04518737 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

프란시스, 아놀드

미국 23059 버지니아주 글렌 알렌 리브룩 웨이
 5908

암마, 아힘

미국 23237 버지니아주 리치몬드 락베리 릿지 코
 트 5306

핸슨, 스티븐, 워.

미국 26105 웨스트 버지니아주 비엔나 그린몬트
 헬스 드라이브 1207

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 신영신

(54) 미세섬유와 미세분말을 함유하는 슬러리, 및 그의 사용 및 제조 방법

(57) 요약

미세섬유 및 미세분말을 함유하는 슬러리, 및 상기 슬러리의 제조 방법이 제공된다. 미세섬유 및 미세분말을 함유하는 슬러리는 미세분말 만을 함유하는 슬러리에 비해 더 안정하며 가공하기에 더 용이하고, 미세분말이 슬러리로부터 분리되거나 응집되는 경향이 더 작다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 액체 매질, 하나 이상의 유기 미세섬유 및 하나 이상의 미세분말을 포함하는, 미세섬유 및 미세분말 슬러리.

청구항 2

제 1항에 있어서, 하나 이상의 미세섬유를 0.01 내지 15wt% 포함하는 슬러리.

청구항 3

제 1항에 있어서, 슬러리 총 중량을 기준으로 하나 이상의 미세분말을 0.5 내지 50wt% 포함하는 슬러리.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 액체 매질이 수성 용매, 비수성 용매, 단량체, 물, 수지, 폴리머, 폴리머 전구체, 캐리어, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 슬러리.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서, 유기 미세섬유가 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알콜, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리텐 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리플루오로카본, 폐놀류, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌트리아졸, 폴리페닐렌 살파이드, 폴리옥사디아졸, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드, 셀룰로스, 면, 실크, 울, 및 그의 혼합물에서 선택되는 폴리머 물질을 포함하는 것인 슬러리.

청구항 8

제 1항에 있어서, 유기 미세섬유가 폴리(*p*-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리(*m*-페닐렌 이소프탈아미드), 및 그의 혼합물에서 선택되는 방향족 폴리아미드 폴리머를 포함하는 것인 슬러리.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 하나 이상의 미세분말이 유기 물질, 무기 물질, 미분쇄된 광물질, 및 그의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 것인 슬러리.

청구항 12

제 11항에 있어서, 유기 물질이 PTFE, PTFE 단일중합체, PTFE 공중합체, 개질 PTFE, 및 그의 혼합물에서 선택되는 것인 슬러리.

청구항 13

제 11항에 있어서, 무기 물질이 침전 실리카, 품드 실리카, 알루미늄 실리케이트, 칼슘 설페이트, 제2철 또는

제1철 설폐이트, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 및 산화아연에서 선택되는 것인 슬러리.

청구항 14

제 11항에 있어서, 미분쇄된 광물질이 클레이, 활석, 탄산칼슘 및 운모에서 선택되는 것인 슬러리.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 1항에 있어서, 미세섬유가 0.01 내지 100미크론의 부피 평균 길이를 가지는 것인 슬러리.

청구항 17

제 1항에 있어서, 미세섬유가 10:1 내지 1000:1의 종횡비를 가지는 것인 슬러리.

청구항 18

제 1항에 있어서, 미세분말이 0.01 내지 100미크론의 평균 직경을 가지는 것인 슬러리.

청구항 19

제 1항의 미세섬유 및 미세분말 슬러리로부터 제조되는 물질.

청구항 20

제 19항에 있어서, 재료, 수지, 열경화성 물질, 열가소성 물질, 및 엘라스토머에서 선택되는 것인 물질.

청구항 21

제 19항의 물질로부터 제조되는 생산품.

청구항 22

제 21항에 있어서, 화장품, 손톱 광택제, 페인트 코팅 조성물, 섬유, 필름, 모노필라멘트, 성형품에서 선택되는 것인 생산품.

청구항 23

하나 이상의 섬유를 포함하는 출발 물질을 하나 이상의 액체 매질과 사전혼합하여 사전혼합물을 형성하고;

사전혼합물에 하나 이상의 미세분말을 첨가하고;

사전혼합물 및 미세분말을 고형 성분과 함께 휘저어 미세섬유 및 미세분말을 함유하는 슬러리를 제조하고;

고형 성분을 제거하는 것을 포함하는,

하나 이상의 미세섬유, 하나 이상의 미세분말 및 액체 매질을 포함하는 슬러리의 제조 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서, 출발 물질이 하나 이상의 유기 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

유기 미세섬유 슬러리와 하나 이상의 미세분말을 혼합하여 하나 이상의 유기 미세섬유 및 하나 이상의 미세분말을 함유하는 슬러리를 제조하는 것을 포함하는, 하나 이상의 유기 미세섬유, 하나 이상의 미세분말 및 하나 이상의 액체 매질을 포함하는 슬러리의 제조 방법.

청구항 37

제 36항에 있어서, 상기 미세섬유 슬러리 및 상기 하나 이상의 미세분말을 또다른 액체 매질과 혼합하는 방법.

청구항 38

제 36항에 있어서, 슬러리 및 하나 이상의 미세분말을 고형 성분과 함께 휘젓는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

제 36항에 있어서, 하나 이상의 유기 미세섬유가 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드), 또는 그의 혼합물에서 선택되는 방향족 폴리아미드 폴리머를 포함하는 것인 방법.

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

제 36항에 있어서, 하나 이상의 미세분말이 유기 물질, 무기 물질, 미분쇄된 광물질, 및 그의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 것인 방법.

청구항 45

제 44항에 있어서, 유기 물질이 PTFE, PTFE 단일중합체, PTFE 공중합체, 개질 PTFE, 및 그의 혼합물에서 선택되는 것인 방법.

청구항 46

제 44항에 있어서, 무기 물질이 침전 실리카, 품드 실리카, 알루미늄 실리케이트, 칼슘 설페이트, 제2철 또는 제1철 설페이트, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 및 산화아연에서 선택되는 것인 방법.

청구항 47

제 44항에 있어서, 미분쇄된 광물질이 클레이, 활석, 탄산 칼슘 및 운모에서 선택되는 것인 방법.

청구항 48

제 23항 또는 제 36항에 있어서, 액체 매질이 수성 용매, 비수성 용매, 단량체, 물, 수지, 폴리머, 폴리머 전구체, 캐리어, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

미세섬유 슬러리를 하나 이상의 제2 액체 매질과 사전혼합하여 사전혼합물을 형성하고, 사전혼합물에 하나 이상의 미세분말을 첨가하는 것을 포함하는, 하나 이상의 미세섬유, 하나 이상의 미세분말 및 제1 액체 매질을 포함하는 슬러리의 제조 방법.

청구항 52

제 51항에 있어서, 제1 액체 매질 및 제2 액체 매질 중 하나 이상이 2종 이상의 액체의 배합물인 방법.

청구항 53

제 51항에 있어서, 제1 액체 매질과 제2 액체 매질이 동일하지 않은 방법.

청구항 54

제 51항에 있어서, 사전혼합물과 하나 이상의 미세분말을 고형 성분과 함께 휘저어 하나 이상의 미세섬유 및 하나 이상의 미세분말을 함유하는 슬러리를 제조하고, 고형 성분을 제거하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 55

제 23항, 제 36항 및 제 51항 중 어느 한 방법에 의해 제조되는 슬러리.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 하나 이상의 액체 매질, 하나 이상의 미세섬유(microfiber) 및 하나 이상의 미세분말(micropowder)을 함유하는 슬러리(slurry), 및 상기 슬러리의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 매우 다양한 최종 생성물을 생산하기 위하여, 예컨대, 폴리머, 물, 폴리머 전구체 등과 같은 매우 다양한 물질에 섬유성 또는 입자성 첨가제들이 도입될 수 있다.

<3> 예컨대 폴루오로폴리머 미세분말과 같은 입자성 첨가제는, 예를 들어 여과 및 탈수 공정에 사용되는 텍스타일 제품; 카펫 재료; 스포츠웨어 및 외투용 직물; 열기 풍선; 자동차 및 비행기 시트; 및 우산과 같은 공업용 텍스타일을 생산하기 위하여 사용되는 열가소성 폴리머에 첨가될 수 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)와 같은 폴루오로폴리머 미세분말을 이와 같은 폴리머에 도입함으로써, 예컨대 텍스타일의 세척이 용이해지고, 섬유의 인장 강도가 향상되는 등의 소정 장점을 가지는 텍스타일을 생산할 수 있게 된다.

<4> 예를 들어, 섬유는 첨단 공학 복합재료(advanced engineering composite)를 포함한 복합재료를 생산하는 데에 사용되는 열가소성 폴리머에 첨가될 수 있다. 섬유의 보강 효과는 열가소성 폴리머의 특성을 현저하게 변형시킬 수 있다. 수지의 열가소성 폴리에스테르 매트릭스에 도입된 케블라(Kevlar[®]) 섬유 또는 탄소 섬유 중 어느 것과 같은 폴리아미드 섬유를 함유하는 첨단 공학 복합재료는, 예컨대 스포츠 용품과 같은 제품에 널리 사용된다.

<5> 또한, 섬유는 손톱 광택제 또는 페인트 코팅 조성물에 도입될 수 있으며, 미세분말은 다양한 화장품 생산물에 도입될 수 있다.

<6> 미국 특허 5,370,866호는, 광택제 용매 시스템 내에 필름-형성 물질, 수지, 가소제, 및 0.01 내지 0.5wt%의 아라미드 섬유(폴리[파라페닐렌 테레프탈아미드])를 함유하는 무색 또는 유색의 손톱 광택제에 관한 것이다.

<7> 미국 특허 5,416,156호는, 피브릴화(fibrillated) 폴리머 매트릭스, 하나 이상의 안료, 하나 이상의 바인더, 및 하나 이상의 용매를 조합하여 포함하는 표면 코팅 조성물, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<8> 미국 특허 4,938,952호는, 피브릴화 폴리머의 매트릭스 내에 유지되는 안료로서의 화장품 성분을 포함하는 화장품 생산물에 대한 것이다.

<9> <발명의 개요>

<10> 본 발명의 일 측면은 하나 이상의 액체 매질, 하나 이상의 미세섬유, 및 하나 이상의 미세분말을 포함하는 슬러리이다.

<11> 본 발명의 다른 측면은 하나 이상의 미세섬유, 하나 이상의 미세분말, 및 하나 이상의 액체 매질을 포함하는 슬러리의 제조 방법이다.

<12> 하기 상세한 설명 및 첨부된 청구항들을 보게 되면, 상기를 포함하여 본 발명의 다른 측면들이 당업자에게 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

<15> 하기의 상세한 설명을 숙독한다면 통상의 당업자에게 있어 본 발명의 특징 및 장점들이 쉽게 이해될 것이다. 여기에서 별도 구현예의 맥락으로 기술된 본 발명의 소정 특징들이 조합되어 하나의 구현예화될 수도 있다는 것이 인식되어야 할 것이다. 반대로, 하나의 구현예 맥락으로 기술된 본 발명의 여러 가지 특징들이 조합되어 그의 준-조합을 형성할 수 있다.

<16> 또한, 여기에서 특별히 다르게 언급하지 않는 한, 단수형으로 된 언급들에는 복수형도 포함된다 (예를 들어, 관사 "a" 및 "an"은 하나, 또는 하나 이상을 의미할 수 있다). 또한, 여기에서 특별히 다르게 언급하지 않는 한, 여기에 다양하게 언급되어 사용된 숫자 범위의 모든 최소 및 최대 값은 "약"이라는 단어가 선행하는 근사치이므로, 언급된 범위 내의 값들과 실질적으로 동일한 결과를 달성하기 위하여 언급된 범위의 위 및 아래로의 약간의 변이가 사용될 수 있음도 이해되어야 한다. 더욱이, 각각의 다양하게 언급된 범위는 연속적인 것이어서 각 범위의 언급된 최소 및 최대 값 사이의 모든 값을 포함하는 것을 의미하는 것이다.

<17> 또한, 양, 농도, 또는 바람직한 상위 값과 바람직한 하위 값의 목록으로 주어진 다른 값이나 매개변수는, 그 범위가 개별적으로 개시되었건 그렇지 않건 간에, 바람직한 상위 값과 바람직한 하위 값의 어떤 쌍이 형성하는 모

는 범위를 구체적으로 포괄하는 것으로 이해되어야 한다.

<18> 여기에서 언급된 모든 특허, 특히 출원 및 공개는 여기에 그 전체가 참조로서 개재되는 것이다.

<19> 본 발명은 하나 이상의 액체 매질과, 슬러리 총 중량 기준으로 하나 이상의 미세섬유 약 0.01 내지 약 15wt% 및 하나 이상의 미세분말 약 0.5 내지 약 50wt%를 포함하는 슬러리를 제공한다. 하나 이상의 미세분말 및 하나 이상의 미세섬유를 함유하는 슬러리는 미세분말 만을 함유하는 슬러리에 비해 슬러리로부터 미세분말이 분리되는 것으로부터 더 안정하다. 또한, 이와 같은 슬러리는 미세분말 만을 함유하는 슬러리에 비해 미세분말의 응집을 효과적으로 감소시키는 것이 발견되었다. 결과적으로, 본 슬러리는 분산된 입자가 잘 분리되고 바람직하게는 재응집되지 않도록 하는, 향상된 미세분말 입자 분산성을 제공한다.

<20> 본 발명은 하나 이상의 액체 매질, 하나 이상의 미세섬유, 및 하나 이상의 미세분말을 함유하는 슬러리의 제조 방법도 제공한다. 본 방법은 액체 매질에 분산된 입자가 잘 분리되고 바람직하게는 재응집되지 않도록 하는, 액체 매질 내 미세섬유와 미세분말의 향상된 분산성을 제공한다.

<21> 미세섬유와 미세분말의 향상된 분산성은 서로 다른 모양 입자의 물리적 상호작용에 부분적으로 기인하는 것으로 믿어지나, 본 발명이 어떤 특정 이론에 얹매이도록 하고자 하는 의도는 아니다.

<22> 여기에 사용된 "슬러리"라는 용어는 액체 매질, 미세섬유, 미세분말 및 임의적인 첨가제 및/또는 공정 조제를 함유하는 조성물을 말한다.

<23> 여기에 사용된 "미세섬유"라는 용어는 그 종횡비(aspect ratio)로 인하여 일반적으로 섬유로서 기재될 수 있는 "가공된 섬유"를 말한다. 여기에 기재된 슬러리에 함유된 바람직한 미세섬유는, 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1000:1, 더 바람직하게는 약 10:1 내지 약 500:1, 더욱 바람직하게는 약 25:1 내지 약 300:1 범위의 종횡비를 가진다. 미세섬유는 바람직하게는 약 0.01 내지 약 100미크론, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 100미크론, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 50미크론, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 25미크론의 부피 평균 길이(volume average length)를 가진다. 미세섬유는 바람직하게는 약 1nm 내지 약 12미크론, 더 바람직하게는 약 5나노미터 내지 1미크론, 가장 바람직하게는 약 5나노미터 내지 약 100나노미터의 직경을 가진다. 일반적으로, 미세섬유는 약 25 내지 약 500m²/g 범위의 평균 표면적을 가진다. 그러나, 이와 같은 치수들은 근사치일 뿐이다. 더욱이, "직경"이라는 용어의 사용은 미세섬유가 원통형의 형태이거나 그 단면이 원형이거나 할 필요가 있다는 것을 의미하고자 하는 것은 아니다. 따라서, 여기에 사용된 종횡비는 미세섬유의 길이(가장 큰 치수)와 가장 작은 치수 사이의 비를 말하는 것이다.

<24> 미세섬유는 "나노섬유"라고 일컬어지기도 하는데, 이는 적어도 하나의 차원에서 섬유 물질의 크기가 나노미터급이라는 것을 의미한다. 미세섬유는, 특히 슬러리 또는 분산액의 형태일 경우 "미세펄프" 또는 "나노펄프"라고 불리울 수도 있다. 여기에 사용된 "미세섬유"라는 용어는 섬유가 슬러리에 함유되어 있건 아니건 간에 가공된 섬유를 말한다.

<25> 여기에 사용된 "미세분말"이라는 용어는 미세하게 분쇄되었으며 쉽게 분산되는 분말 또는 입자를 말하는 것으로서, 그 평균 직경은 바람직하게는 약 0.01 내지 약 100미크론, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 50미크론, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 25미크론 범위이다. 일반적으로 미세분말은 유기 또는 무기 물질을 포함한다.

<26> 미세섬유는 섬유 출발 물질로부터 생산되며, 유기 및/또는 무기 미세섬유가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 섬유 출발 물질에는 유기 및/또는 무기 섬유가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<27> 여기에서 사용된 "섬유"라는 용어는 펄프, 단섬유 또는 섬유소(fibrils)를 말한다. 예컨대 미세섬유를 제조함에 있어 출발 물질로서 특히 유용한 아라미드 펄프와 같은 펄프는 아라미드 섬유를 정련하여 아라미드 섬유 물질의 짧은 단편들을 피브릴화함으로써 제조될 수 있다. 이러한 펄프는 4.2 내지 15m²/g 범위의 표면적, 및 0.6 내지 1.1밀리미터(mm) 범위의 카자아니 중량 평균 길이(Kajaani weight average length)를 가지는 것으로 보고되어 있다. 또한 이와 같은 펄프는 미세펄프에 비해 높은 부피 평균 길이를 가진다. 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰(DuPont) 사로부터 구입가능한 머지(Merge) 1F543 아라미드 펄프는 0.6 내지 0.8mm 범위의 카자아니 중량 평균 길이를 가지며, 펄프를 측정하기 위하여 레이저 회절이 사용될 경우 0.5 내지 0.6mm의 부피 평균 길이를 가진다. 중합 용액으로부터 직접 아라미드 펄프를 제조하는 다른 방법이 미국 특허 5,028,372호에 기재되어 있다.

<28> 단섬유(때때로 플록(floc)으로 칭하여 짐)는 연속 필라멘트를 짧은 길이로 절단함으로써 상당한 피브릴화 없이

제조할 수 있다. 일반적으로 단섬유는 그 길이가 약 0.25mm 내지 12mm 범위이다. 예를 들어, 미국 특허 5,474,842호에 기재된 보강 섬유가 적합한 단섬유이다.

<29> 섬유소는 5:1 내지 10:1 범위의 길이-대-너비 종횡비를 가지며 0.2 내지 1mm 범위의 평균 최대 길이를 가지는 비과립 필름-형 입자이다. 두께 치수는 수분의 1 미크론 정도이다. 아라미드 섬유소는 당업계에 잘 알려져 있으며, 미국 특허 5,209,877호; 5,026,456호; 3,018,091호; 및 2,999,788호에 기재된 공정에 따라 제조될 수 있다. 상기 공정들은 일반적으로 용매 내 유기 폴리머 용액을, 폴리머에 대해 비용매성이나 용매와 섞일 수 있는 다른 액체에 첨가하고, 강하게 교반하여 섬유소가 응고되도록 하는 것을 포함한다. 응고된 섬유소는 정련, 분리, 및 건조되어 넓은 표면적을 가지는 섬유소 덩어리를 이루며, 이후 덩어리는 개설되어(opened) 입자성 섬유소 생성물을 생성한다.

<30> 유기 미세섬유는 유기 섬유에 함유되는 어떤 유기 물질(들)도 함유할 수 있다. 유기 물질에는 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알콜, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리플루오로카본, 폐놀류, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌트리아졸, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리옥사디아졸, 폴리아미드, 및/또는 방향족 폴리아미드와 같은 합성 폴리머; 셀룰로즈, 면, 실크, 및/또는 울 섬유와 같은 천연 섬유; 및 그의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<31> 시중에서 구입하여 사용할 수 있는 유기 섬유에는 도요보(Toyobo) 사(일본)로부터 구입가능한 질론(ZYLON[®]) PBO-AS(폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유, 질론[®] PBO-HM(폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유, 및 DSM 사(네델란드)로부터 구입가능한 디니마(DYNEEMA[®]) SK60 및 SK71 초고강도 폴리에틸렌 섬유; 모두 미국 코네티컷주 소재의 엔지니어링 파이버스 텍크놀러지(Engineering Fibers Technology) 사로부터 구입가능한 셀라니스(Celanese) 벡트란(VECTRAN[®]) HS 펄프 및 EFT1063-178; 미국 플로리다주 페이스 소재의 스테링 파이버스(Sterling Fibers, Inc.) 사로부터 구입가능한 CFF 피브릴화 아크릴 섬유(Fibrillated Acrylic Fiber); 및 일본 사까이시 소재의 다이셀 케미컬 인더스트리즈(Daicel Chemical Industries, Ltd.) 사로부터 구입가능한 티아라 아라미드(Tiara Aramid) KY-400S 펄프가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<32> 일부 적용시, 유기 섬유는 아라미드 섬유로도 알려져 있는 방향족 폴리아미드 폴리머, 특히 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 및/또는 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드)로 제조되는 것이 바람직하다. 여기에서 사용된 "아라미드"는 그 85% 이상이 2개의 방향족 고리에 직접 결합되어 있는 아미드(-CONH-) 결합을 가지는 폴리아미드이다.

<33> 미세섬유를 제조하기 위하여 사용되는 유기 섬유는 공지의 첨가제를 함유할 수도 있다. 예를 들어, 아라미드 섬유는 아라미드와 배합된 하나 이상의 다른 폴리머 물질을 가질 수 있다. 구체적으로, 아라미드 섬유는 약 10 중량%까지의 다른 폴리머 물질을 함유할 수 있다. 필요에 따라, 아라미드 공중합체는 아라미드의 디아민을 치환한 하나 이상의 다른 디아민을 10% 만큼 가지거나, 아라미드의 이산 클로라이드를 치환한 다른 이산 클로라이드를 10% 만큼 가질 수 있다. 이러한 유기 섬유들은 미국 특허 3,869,430호, 3,869,429호, 3,767,756호, 및 2,999,788호에 기재되어 있다.

<34> 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 방향족 폴리아미드 유기 섬유는, 케블라[®]; 케블라[®] 아라미드 펄프(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 며지 1F543로 구입가능); 1.5밀리미터(mm) 케블라[®] 아라미드 플록(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 며지 1F561로 구입가능); 및 노멕스(NOMEX[®]) 아라미드 섬유소(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 며지 F25W로 구입가능)로 시중에서 구입가능하다.

<35> 무기 섬유에는 알루미나로 제조된 섬유; 유리 섬유; 탄소 섬유; 탄소 나노튜브; 실리카 카바이드 섬유; 예컨대 규화석(CaSiO_3)으로 제조된 광물질 섬유; 및 예컨대 실리콘 카바이드, 보론, 및 보론 카바이드와 같은 물질의 단일 결정인 위스커(wisker)가 포함되며, 문헌 [Plastics Additives, 3rd, Gachter and Muller, Hanser Publishers, New York, 1990]에 더욱 상세하게 기재되어 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<36> 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 미세분말에는 유기 물질, 무기 물질, 미분쇄된 광물질, 및 그의 조합이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<37> 유기 물질에는, 예를 들어 테트라플루오로에틸렌(TFE) 폴리머로 알려진 폴리머 군과 같은 유기 폴리머가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. TFE 폴리머 군에는 PTFE 단일중합체 및 PTFE 공중합체가 포함되며, 여기서 단

일중합체와 공중합체는 각각 개별적으로 수지를 비용용-구성가능(non-melt-fabricable)하게 하는 하나 이상의 공중합성 개질 단량체를 낮은 농도로 함유하나(개질 PTFE), 이에 제한되는 것은 아니다.

- <38> 개질 단량체는 예컨대 헥사플루오로프로필렌(HFP), 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르(PPVE), 퍼플루오로부틸 에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 또는 폴리머 분자에 측쇄 기를 도입시키는 다른 단량체일 수 있다. 폴리머 내의 이와 같은 공중합된 개질체의 농도는 일반적으로 1몰% 미만이다. 본 발명에 사용될 수 있는 PTFE 및 개질 PTFE 수지에는 혼탁 중합으로부터 유래된 것들은 물론, 유화 중합으로부터 유래된 것들이 포함된다.
- <39> 미분쇄된 광물질은 예컨대 클레이, 활석, 탄산칼슘 또는 운모일 수 있다.
- <40> 무기 물질은 예컨대 침전 및 품드 실리카, 알루미늄 실리케이트, 칼슘 설페이트, 제2철 또는 제1철 설페이트, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 및 산화아연일 수 있다.
- <41> 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 미세분말은 분말화된 유기 폴리머, 미분쇄된 광물질, 및 미세하게 분쇄된 분말이거나 또는 마쇄 장치에 의해 미세하게 분쇄된 분말로 감소된 무기 물질에 기초한다. 사용가능한 다양한 마쇄 장치에는 햄머 밀(hammer mill) 및/또는 그라인더(grinder)가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 적합한 마쇄장치는 통상의 당업자에게 잘 알려져 있다.
- <42> 바람직하게는, 미세분말은 플루오로폴리머이다. 더욱 바람직하게는, 미세분말은 TFE 폴리머이다. 가장 바람직하게는, 미세분말은 미국 텔라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 구입가능하며 약 0.2미크론의 평균 입자 직경을 가지는 조널(Zonyl®) MP1600과 같은 PTFE 분말이다.
- <43> 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리는 1) 아직 미세섬유로 감소되지 않은 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질, 또는 2) 이미 미세섬유로 감소된 유기 및/또는 무기 섬유를 함유하는 미세섬유 함유 슬러리를 제공함으로써 제조될 수 있다. 미세섬유는 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질로부터 제조될 수 있다. 미세섬유는 여기에 개시되는 액체 매질 내에서 제조되고, 액체로부터 분리된 다음 필요에 따라 사용된다.
- <44> 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질이 제공되는 경우, 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질의 양은 미세섬유와 미세분말 모두를 함유하는 최종 슬러리의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 50wt%, 더욱 바람직하게는 약 0.10 내지 약 25wt%, 가장 바람직하게는 약 1 내지 약 10wt% 범위이다. 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질은 통상적인 혼합 및 펌핑 장치를 사용하여 미세분말 및 액체 매질과 조합될 수 있다.
- <45> 미세섬유 슬러리가 제공되는 경우, 미세섬유 슬러리는 슬러리 총 중량 기준 약 0.01wt% 이상의 미세섬유를 함유하는 것이 바람직하다. 그러나, 미세섬유 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 25 또는 50wt%까지의 미세섬유를 함유할 수 있는데, 여기서 슬러리 내 미세섬유 양의 실제 상위 한계는 취급 및 장치 요건에 따라 결정된다. 더욱 바람직하게는, 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 0.1wt% 이상의 미세섬유를 함유한다. 바람직하게는, 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 15wt% 이하, 더 바람직하게는 약 10wt% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5wt% 이하의 미세섬유를 함유한다. 일부 바람직한 구현예에서, 슬러리는 슬러리 총 중량 기준 약 0.01 내지 약 50wt%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 15wt%, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10wt%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5wt%, 더 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2.5wt%, 가장 바람직하게는 약 0.2 내지 약 1wt%의 미세섬유를 함유한다. 슬러리는 통상적인 혼합 및 펌핑 장치를 사용하여 미세분말 및 액체 매질과 조합될 수 있다.
- <46> 미세섬유 함유 슬러리는 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리와 동일한 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질로부터 제조될 수 있다. 섬유 출발 물질은 교반 탱크 믹서에서 출발 물질과 액체 매질을 사전혼합하여 액체 매질에 출발 물질을 분산시킴으로써 미세섬유로 가공될 수 있다. 이후, 사전혼합물을 휘저음 장치에서 고형 성분과 함께 휘저어짐으로써 출발 물질의 크기가 감소되고/되거나 물질의 형태가 변형된다. 바람직하게는, 출발 물질의 미세섬유로의 가공은 미세섬유가 액체 매질 내에 실질적으로 균일하게 분산되는 것으로 귀결될 것이다.
- <47> 임의로, 교반 탱크 믹서를 사용하여 출발 물질과 액체 매질을 사전혼합하여 사전혼합물을 형성시킨 후에, 출발 물질의 미세섬유로의 감소에 더 도움이 될 수 있는 고형 성분을 함유하는 휘저음 장치의 챔버에 사전혼합물을 첨가할 수 있다. 임의적인 사전혼합물을 제조하기 위해서는 어떤 교반 탱크 믹서도 사용될 수 있다. 바람직하게는, 휘저음장치(agitator)를 충분한 속도로 회전시켜 소용돌이를 일으킨다. 캐울레스(Cowles) 유형의 휘저음 장치가 특히 효과적이다. 사전혼합물 및 고형 성분은 이후 효과적인 시간량 동안 휘저어짐으로써 원하는 크기의 미세섬유를 함유하는 미세섬유 슬러리를 생성한다. 원하는 미세섬유 크기를 가지는 슬러리가 얻어진 후, 고형 성분은 제거될 수 있다.

- <48> 일반적으로, 고형 성분이 먼저 휘저음 장치의 휘저음 챔버에 투입되고 사전혼합물은 그 다음으로 거기에 투입된다. 그러나, 첨가 순서가 결정적인 것은 아니다. 예를 들어, 액체 매질과 고형 성분이 조합되어 휘저음 장치에 첨가된 후 출발 물질이 거기에 첨가될 수 있거나, 출발 물질과 고형 성분이 조합되어 휘저음 장치에 첨가된 후 액체 매질이 거기에 첨가될 수 있다. 마찬가지로, 고형 성분 액체 매질 및 출발 물질이 조합된 다음 휘저음 장치에 첨가될 수 있다.
- <49> 휘젓는 동안, 출발 물질은 되풀이하여 임의의 고형 성분과 접촉하게 되며, 임의의 고형 성분에 의해 마쇄된다. 통상의 당업자라면, 본 발명의 방법에 따라 사용될 수 있는, 예컨대 마멸기(attritor) 또는 매체 밀(media mill)과 같은 휘저음 장치의 유형에 친숙할 것이다.
- <50> 휘저음 장치는 회분식 또는 연속식으로 작동할 수 있다. 회분식 마멸기는 잘 알려져 있다. 적합한 마멸기에는 미국 오하이오주 아크론 소재의 유니온 프로세스(Union Process, Inc.) 사로부터 공급되는 모델 번호 01, 1-S, 10-S, 15-S, 30-S, 100-S 및 200-S가 포함된다. 이와 같은 장치의 다른 공급자로는 미국 뉴저지주 클리프톤 소재의 글렌 밀즈(Glen Mills Inc.) 사가 있다. 적합한 매체 밀에는 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀즈(Premier Mills) 사에서 공급하는 슈퍼밀(Supermill) HM 및 EHP 모델이 포함된다.
- <51> 마멸기가 사용되는 경우, 고형 성분의 휘젓음은 일반적으로 교반 팔(arm)의 선단 속도 및 제공된 교반 팔의 수에 의해 조절된다. 전형적인 마멸기는 4 내지 12개의 팔을 가지며, 교반 팔의 선단 속도는 일반적으로 약 150fpm 내지 약 1200fpm(약 45미터/분 내지 약 366미터/분) 범위이다. 바람직한 마멸기는 6개의 팔을 가지며, 약 200fpm 내지 약 1000fpm(약 61미터/분 내지 약 305미터/분), 더 바람직하게는 약 300fpm 내지 약 500fpm(약 91미터/분 내지 약 152미터/분) 범위의 선단 속도로 작동하는 것이다.
- <52> 매체 밀이 사용되는 경우, 고형 성분의 휘젓기는 일반적으로 교반 팔 또는 디스크의 선단 속도 및 제공된 교반 팔/디스크의 수에 의해 조절된다. 전형적인 매체 밀은 4 내지 10개의 팔/디스크를 가지며, 교반 팔/디스크의 선단 속도는 일반적으로 약 1500fpm 내지 약 3500fpm(약 457미터/분 내지 약 1067미터/분), 바람직하게는 약 2000fpm 내지 약 3000fpm(약 610미터/분 내지 약 914미터/분) 범위이다.
- <53> 휘저음 챔버에 사용되는 고형 성분의 양은 "부하(load)"로 불리우며, 휘저음 챔버의 실제 부피가 아닌 총괄 부피(bulk volume)로 측정된다. 고형 성분은 본질적으로 공극(air pocket)을 가지기 때문에, 예를 들어 100% 부하는 챔버 부피의 약 60% 만을 차지할 것이다. 매체 밀 또는 마멸기의 휘저음 챔버에 가해지는 부하는 완전 부하 기준으로 약 40% 내지 약 90%, 바람직하게는 약 75% 내지 약 90%의 범위이다. 볼 밀의 부하는 완전 부하 기준으로 약 30% 내지 약 60%의 범위이다. 실제적으로, 부하 퍼센트는 먼저 고형 성분으로 휘저음 챔버를 채워 완전 부하의 중량을 확인한 다음, 원하는 부하의 중량을 완전 부하에 대한 백분율로 계산함으로써 결정된다.
- <54> 바람직하게는, 미세섬유 슬러리의 액체 매질에는 수성 및 비수성의 용매, 단량체, 물, 수지, 폴리머, 캐리어, 폴리머 전구체, 및 그의 배합물 및 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 액체가 포함된다. 근본적으로, 온도 상승 시 액체로 전환될 수 있는 고형물질을 포함하여, 액체 형태이거나 액체로 전환될 수 있는 모든 물질이 액체 매질로 사용될 수 있다. 통상의 당업자라면 액체 매질로 사용될 수 있는 물질들에 친숙할 것이다. 폴리에스테르에 도입하기에 적합한 미세섬유 슬러리의 제조를 위한 적합한 폴리머 전구체 및 공정은 표제 [Polymer Precursor Dispersion Containing a Micropulp and Method of Making the Dispersion]의 공동-소유 미국 특허 출원 10/428,294호에 기재되어 있으며, 이는 이미 여기에 참조로서 인용되었다. 바람직한 폴리머 전구체는 에틸렌 글리콜이다. 유사하게, 미세섬유 슬러리의 제조를 위해 미세섬유 및/또는 미세분말의 제조에 사용되는 섬유가 그에 분산될 수 있는 액체 매질은, 수성 및 비수성의 용매; 단량체; 물; 수지; 폴리머; 캐리어; 폴리머 전구체; 및 그의 배합물 및 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- <55> 액체 매질의 양은 일반적으로 슬러리의 양과 제조되는 슬러리 중 미세섬유의 중량 퍼센트에 달려 있다. 다시 말하면, 필요한 미세섬유 슬러리의 양과 제조될 미세섬유 슬러리 중 원하는 미세섬유 중량 퍼센트로써, 미세섬유 슬러리를 제조함에 있어 얼마나 많은 액체 매질이 사용될 필요가 있는지가 결정된다. 통상의 당업자라면 원하는 미세섬유 중량 퍼센트를 가지는 미세섬유 슬러리의 원하는 양을 제조하기 위하여 필요한 액체 매질의 양을 결정할 수 있을 것이다.
- <56> 임의적인 고형 성분은 구체(spheroidal)의 형태를 가지는 것이 바람직하다. 그러나, 고형 성분의 형태는 중요하지 않고, 예컨대 구체; 선형(diagonal); 불규칙 형태의 입자; 및 그의 조합이 포함된다. 고형 성분의 최대 평균 크기는 사용되는 휘저음 장치의 유형에 달려 있다. 그러나, 일반적으로 고형 성분의 최대 평균 크기는 직경 약 0.01mm 내지 약 127mm의 범위이다.

- <57> 예를 들어, 마멸기가 사용되는 경우, 고형 성분의 크기는 일반적으로 직경 약 0.6mm 내지 약 25.4mm에서 변화한다. 매체 밀이 사용되는 경우, 직경은 일반적으로 약 0.1 내지 3.0mm, 바람직하게는 0.2 내지 2.0mm에서 변화한다. 볼 밀이 사용되는 경우, 직경은 일반적으로 약 3.2mm 내지 76.2mm, 바람직하게는 3.2mm 내지 9.5mm에서 변화한다.
- <58> 일반적으로 고형 성분은 액체 매질과 화학적으로 융화성이어야 하며, 전형적으로는 유리, 알루미나, 산화지르코늄, 지르코늄 실리케이트, 세륨-안정화 산화지르코늄, 이트륨-안정화 산화지르코늄, 용융(fused) 지르코니아 실리카, 강철, 스테인레스강, 모래, 텅스텐 카바이드, 실리콘 나트라이드, 실리콘 카바이드, 마노, 멀라이트(mullite), 플린트(flint), 유리화(vitrified) 실리카, 보레인 니트레이트, 세라믹, 크롬강, 탄소강, 주조 스테인레스강, 플라스틱 수지, 및 그의 조합으로부터 선택되는 물질로 제조된다. 고형 성분을 제조하기에 적합한 플라스틱 수지에는 폴리스티렌; 폴리카보네이트; 및 폴리아미드가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 고형 성분을 위해 적합한 유리에는 무연 소다 석회, 보로실리케이트, 및 블랙 유리가 포함된다. 지르코늄 실리케이트는 용융되거나 소결될 수 있다.
- <59> 가장 유용한 고형 성분은 탄소강, 스테인레스강, 텅스텐 카바이드, 또는 세라믹으로 제조된 볼이다. 필요에 따라, 동일하거나 서로 다른 크기이고, 동일하거나 서로 다른 물질로 제조된 볼의 혼합물이 사용될 수 있다. 볼 직경은 약 0.1mm 내지 76.2mm, 바람직하게는 약 0.4mm 내지 9.5mm, 더욱 바람직하게는 약 0.7mm 내지 3.18mm의 범위일 수 있다. 고형 성분은 예컨대 미국 뉴저지주 클리프톤 소재의 글렌 밀즈(Glenn Mills, Inc.) 사; 미국 뉴저지주 페어필드 소재의 폭스 인더스트리즈(Fox Industries, Inc.) 사; 및 미국 오하이오주 아크론 소재의 유니온 프로세스 사를 포함한 다양한 출처로부터 쉽게 구할 수 있다.
- <60> 슬러리를 생산함에 있어, 미세분말은 건조 분말로서, 또는 미세분말 함유 슬러리로서 첨가될 수 있다.
- <61> 건조 분말로서의 미세분말은 섬유가 미세섬유로 감소되기 전에 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질과 조합되거나, 또는 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질로부터 이미 제조된 미세섬유 슬러리와 조합될 수 있다. 다음에, 건조 분말 및 액체 매질은 통상적인 혼합 및 펌핑 장치를 통하여 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질, 또는 이미 제조된 미세섬유 함유 슬러리와 조합될 수 있다.
- <62> 미세분말 슬러리가 사용되는 경우, 슬러리는 슬러리 총 중량 기준 약 0.5wt% 이상의 미세분말을 함유하는 것이 바람직하다. 그러나, 미세분말 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 50wt%까지의 미세분말을 함유할 수 있는데, 여기서 미세분말 양의 실제 상위 한계는 슬러리 점도 및 물질 취급 가능성에 따라 결정된다. 더 바람직하게는, 슬러리는 슬러리 총 중량 기준 약 1wt% 이상, 더욱 바람직하게는 약 2wt% 이상의 미세분말을 함유한다. 또한, 바람직하게는, 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 25wt% 이하, 더 바람직하게는 약 20wt% 이하, 더욱 바람직하게는 약 10wt% 이하의 미세분말을 함유한다. 일부 바람직한 구현예에서, 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 0.5wt% 내지 약 50wt%, 바람직하게는 약 1wt% 내지 약 25wt%, 더 바람직하게는 약 1wt% 내지 약 20wt%, 가장 바람직하게는 약 1 내지 약 10wt%의 미세분말을 함유한다. 미세분말 슬러리는 섬유가 미세섬유로 감소되기 전에 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들)과 조합되거나, 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들)로부터 이미 제조된 미세섬유 슬러리와 조합될 수 있다. 미세분말 슬러리, 액체 매질, 및 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질 또는 이미 제조된 미세섬유 함유 슬러리는 통상적인 혼합 및 펌핑 장치에 의해 조합될 수 있다.
- <63> 미세분말 슬러리는 일반적으로 미세섬유 함유 슬러리 제조에 대해 상기 기재한 것과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 다시 말하면, 일반적으로 미세분말을 액체 매질 및 임의적인 고형 성분과 접촉시킨 다음, 미세분말, 액체 매질 및 임의적인 고형 성분을 볼 밀과 같은 밀에서 휘저음으로써 미세분말을 액체 매질에 실질적으로 균일하게 분산시킨다. 그러나, 통상의 당업자라면, 미세분말 슬러리를 제조하기 위한 다른 적당한 공정에 친숙할 것이다. 예를 들어, 미세분말 및 액체 매질이 먼저 조합되어 사전혼합물을 형성할 수 있다. 이후, 사전혼합물은 고형 성분과 조합된 다음 휘저음 장치에서 휘저어질 수 있다 (휘저음 장치가 마멸기일 경우). 다르게는, 이후 사전혼합물을 이미 고형 성분을 함유하는 휘저음 장치에 투입할 수 있다 (매체 밀을 사용하는 경우). 휘저음 장치의 특성에 관계 없이, 원하는 크기 및 균일한 분산도의 미세분말을 함유하는 미세분말 슬러리를 생성하기에 효과적인 시간량 동안 휘저은 후, 고형 성분은 제거된다.
- <64> 미세섬유 슬러리 제조에 사용되는 방법과 마찬가지로, 미세분말, 고형 성분, 및 액체 매질이 조합되는 순서는 중요하지는 않다. 또한, 미세섬유 슬러리 제조에 사용되는 것과 동일한 교반 탱크 먹서, 고형 성분, 액체 매질, 및 휘저음 장치가 미세분말 슬러리 제조에 사용될 수 있다. 미세섬유 슬러리에 첨가되는 액체 매질의 양을 결정하기 위해 사용되는 것과 동일한 방법이 미세분말 슬러리에 첨가될 액체 매질의 양을 결정하는 데에 사

용될 수 있다.

- <65> 미세분말과 미세섬유 모두를 함유하는 슬러리는 슬러리 총 중량 기준 약 0.01wt% 이상의 미세섬유 및 약 0.5wt% 이상의 미세분말을 함유하는 것이 바람직하다. 그러나, 이 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 15wt%까지의 미세섬유 및 약 50wt%까지의 미세분말을 함유할 수 있는데, 여기서 슬러리 내 미세섬유 및 미세분말 양의 실제 상위 한계는 점도 및 물질 취급에 따라 결정된다. 더 바람직하게는, 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 0.2wt% 이상의 미세섬유 및 약 2wt% 이상의 미세분말을 함유한다. 바람직하게는, 슬러리는 슬러리 총 중량 기준 약 15wt% 이하의 미세섬유 및 약 30wt% 이하의 미세분말; 더 바람직하게는 약 10wt% 이하의 미세섬유 및 약 25wt% 이하의 미세분말; 더욱 바람직하게는 약 5wt% 이하의 미세섬유 및 20wt% 이하의 미세분말을 함유한다.
- <66> 일부 바람직한 구현예에서, 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리는 슬러리 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 15wt%의 미세섬유 및 약 0.5 내지 약 50wt%의 미세분말; 바람직하게는 약 0.2 내지 약 15wt%의 미세섬유 및 약 1 내지 약 30wt%의 미세분말; 더 바람직하게는 약 0.2 내지 약 10wt%의 미세섬유 및 약 2 내지 약 25wt%의 미세분말; 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5wt%의 미세섬유 및 약 2 내지 약 20wt%의 미세분말; 가장 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2.5wt%의 미세섬유 및 약 5 내지 약 20wt%의 미세분말을 함유한다.
- <67> 미세분말 및 미세섬유 모두를 함유하는 슬러리는 일반적으로 미세섬유 함유 슬러리 또는 미세분말 함유 슬러리 제조에 대해 상기 기재한 것과 동일한 방법에 의해 제조된다. 그러나, 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들) 대신 미세섬유 함유 슬러리가 사용되는 경우, 적절한 미세분말 및 미세섬유 함유 슬러리는, 교반 탱크 믹서에서 미세섬유 함유 슬러리, 액체 매질, 및 미세분말을 단순히 사전혼합함으로써 제조될 수 있다.
- <68> 상기 사전혼합물은 미세분말 및 미세섬유 함유 슬러리를 제조하기 위하여 고형 성분과 함께 더 휘저을 필요가 없다. 그러나, 교반 탱크 믹서 내에서 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들) 대신 미세섬유 슬러리를 액체 매질 및 미세분말과 조합함으로써 제조된 사전혼합물은, 고형 성분을 임의로 함유하는 휘저음 장치의 휘저음 챔버로 운반된 후, 미세섬유 함유 슬러리 또는 미세분말 함유 슬러리 제조에 대해 상기 기재한 것과 동일한 방법에 따라 더 가공될 수 있다. 바람직하게는, 미세분말이 첨가된 후 휘저음이 시작된다.
- <69> 미세섬유 함유 슬러리 대신 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들)이 사용되는 경우, 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들)은 먼저 교반 탱크 믹서에서 액체 매질과 사전혼합된 후, 휘저음 장치의 휘저음 챔버로 운반된다. 미세분말은 교반 탱크 믹서 내에서 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들) 및 액체 매질과 임의로 사전혼합될 수 있다. 바람직하게는, 미세분말은 휘저음 및 크기 감소가 시작되기 전에 첨가된다. 바람직하게는, 휘저음 챔버는 고형 성분을 포함한다.
- <70> 미세섬유 슬러리 또는 미세분말 슬러리 제조에 사용되는 방법과 같이, 동일한 교반 탱크 믹서, 고형 성분, 액체 매질, 및 휘저음 장치가 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리를 제조하는 데에 사용될 수 있다. 또한, 미세섬유 또는 미세분말 함유 슬러리에 첨가되는 액체 매질의 양을 결정하기 위해 사용되는 것과 동일한 방법이 미세분말 및 미세섬유 함유 슬러리에 첨가될 액체 매질의 양을 결정하는 데에 사용될 수 있다.
- <71> 고형 성분이 사용되는 경우, 미세분말과 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들) 또는 미세섬유 함유 슬러리의 미세섬유는 휘젓는 동안 임의의 고형 성분과 반복적으로 접촉하게 될 것이며, 임의의 고형 성분에 의해 마쇄될 것이다. 다양한 휘저음 장치가 사용될 수 있을지라도, 매체 밀(준-연속 공정의 경우) 또는 마멸기(회분식 공정의 경우)가 바람직하다. 휘저음 장치는 회분식 또는 연속식으로 작동될 수 있다.
- <72> 본 발명의 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리의 제조에 마멸기가 사용되는 경우, 고형 성분은 바람직하게는 마멸기의 휘저음 챔버에 투입된다. 다음에, 교반 탱크 믹서에서의 임의의 성분의 사전혼합없이, 섬유, 미세분말, 및 액체 매질이 마멸기의 휘저음 챔버에 직접 투입될 수 있다. 그러나, 마멸기의 휘저음 챔버에 첨가되기에 앞서 교반 탱크 믹서에서 임의의 성분이 사전혼합될 수 있다. 고형 성분은 예컨대 마멸기의 하나 이상의 교반 팔에 의해 휘저음 상태로 유지된다.
- <73> 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리의 제조에 매체 밀이 사용되는 경우, 섬유 또는 미세섬유, 미세분말, 및 액체 매질은 교반 탱크 믹서에서 사전혼합된 후 매체 밀의 휘저음 챔버로 펌핑되는 것이 바람직하다. 사전혼합물을 휘저음 챔버로 펌핑하기에 앞서, 휘저음 챔버에 고형 성분이 첨가된다. 이후 사전혼합물 및 고형 성분은 밀의 하나 이상의 교반 팔/디스크에 의해 휘저어진다. 고형 성분은 예컨대 밀의 하나 이상의 교반 팔에 의해 휘저음 상태로 유지된다.
- <74> 비록 약간의 표면적 및 피브릴화 증가가 있기는 하나, 오로지 섬유의 길이만을 크게 증가시키는 경향이 있는 통상의 마쇄 및 절단(chopping) 공정과 달리, 본 발명 공정의 섬유 또는 미세섬유 크기 감소는 유기 및/또는 무기

섬유/미세섬유의 더 작은 직경을 가지는 섬유로의 종적인 분리와 섬유 길이 감소 양자의 결과물이다. 평균적으로, 유기 및/또는 무기 섬유 출발 물질(들)로부터 한자리, 두자리 또는 그 이상 금 크기의 섬유 길이 및/또는 직경 감소가 달성될 수 있다.

- <75> 실질적으로 균일하게 분산된 원하는 크기/길이의 미세분말 및 미세섬유를 함유하는 슬러리를 제조하는 데에 효과적인 시간량 동안 휘저음 단계는 계속된다. 밀을 사용하는 경우, 미세섬유 및 하나 이상의 미세분말을 함유하는 액체 매질을 휘저음 장치에 반복하여 통과시킴으로써, 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리를 점증적으로 제조하는 것이 바람직할 수 있다. 밀을 사용할 경우, 특정 성분이 실제로 밀 내에 있는 시간이 생산물의 크기를 결정하게 된다.
- <76> 임의적인 고형 성분이 사용되면, 미세섬유의 표면은 완전히 젖게 되어 슬러리 내에 균일하게 분포/분산되고 응집 또는 엉김이 최소화된다. 마찬가지로, 하나 이상의 미세분말이 슬러리 내에 균일하게 분포/분산되어 응집 또는 엉김이 최소화된다.
- <77> 수직 매체 밀이 사용되는 경우, 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리가 생산되는 속도는, 수직 매체 밀 챔버의 저부 및 상부 근처에 전형적으로 연결된 외부 통로를 통하여 휘저음 단계 동안 고형 성분을 순환시킴으로써 가속될 수 있다. 고형 성분이 휘저어지는 속도는 출발 물질의 물리적 및 화학적 구성, 고형 성분의 크기 및 유형, 적절한 슬러리 제조에 필요한 시간 길이, 및 미세섬유의 원하는 크기에 달려 있다.
- <78> 만족스러운 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리를 얻고 나면, 통상 고형 성분은 슬러리로부터 제거된다. 일반적으로 고형 성분은 휘저음 챔버에 남게 된다. 그러나, 일부 통상적인 분리 공정에는 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리는 통과해 나가는 반면 고형 성분이 통과해 나가는 것은 방지하기에 충분히 작은 구멍을 가지는 메쉬 스크린이 포함된다. 고형 성분을 제거한 후에는 미세섬유 및 미세분말 슬러리를 직접 사용할 수 있다. 일반적으로, 슬러리는 육안으로 관찰될 수 있는 그릿(grit) 또는 시드(seed)를 무시할 만한 양만 함유할 것이다.
- <79> 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리는 염료, 안료, 산화방지제, 가소제, UV 흡수제, 안정화제, 유동변형 조절제, 유동화제(flow agent), 금속 박편, 강화제(toughening agent), 충전재, 및 카본 블랙을 포함하는 통상적인 것들을 함유할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 물론, 통상적인 첨가제의 유형 및 양은 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리의 의도하는 용도 및 그로부터 생산될 최종 생산물의 원하는 특성에 달려 있을 것이다. 이러한 통상적인 첨가제 하나 이상이 사전혼합 단계 동안, 또는 휘젓기 단계의 전, 동안, 또는 말기에 첨가될 수 있다는 것을 이해할 것이다.
- <80> 미세분말 및 미세섬유 함유 슬러리는 화장품, 손톱 광택제, 페인트 코팅 조성물, 섬유, 필름, 모노필라멘트, 성형품을 포함한 다양한 생산물을 제조하기 위하여 사용될 수 있으며, 열경화성 물질, 열가소성 물질, 및 엘라스토머를 포함한 수지 및 폴리머 물질을 포함하여 다양한 물질에 사용될 수 있다.

실시예

- <81> 하기 실시예로서 본 발명을 더 설명한다. 본 실시예들은 단지 예시적으로 주어진 것이라는 것이 이해되어야 한다. 당업자라면, 상기한 설명 및 본 실시예들로부터 본 발명의 핵심적인 특징들을 확인할 수 있을 것이며, 그 기술사상 및 영역을 벗어남이 없이 본 발명을 다양한 용도 및 조건으로 다양하게 변화 및 변형시킬 수 있을 것이다. 결과적으로, 본 발명은 하기 제시하는 예시적 실시예들에 제한되지 않으며, 하기에 포함된 청구항들에 의해 규정된다.
- <82> 비교실시예 1
- <83> 에틸렌 글리콜 및 3% 텤플론(Teflon[®]) PTFE 미세분말(조널[®] 1600N MP, 미국 켈라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사 판매)을 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 탱크 카울레스 블레이드 믹서(tank Cowles blade mixer)에 첨가하여 사전혼합함으로써 미세분말을 함유하는 사전혼합물 슬러리를 제조하였다. 카울레스 블레이드 믹서에는 약 100 내지 약 1000rpm 범위의 속도로 작동하는 고속 휘저음장치가 구비되어 있었다. 중량 %는 슬러리의 총 중량 기준이다. 통상의 당업자라면 원하는 미세분말 중량 퍼센트를 얻기 위하여 첨가해야 할 미세분말의 양을 결정하는 방법을 알고 있을 것이다.
- <84> 사전혼합물은 휘젓지 않을 경우, 매우 덩어리져 있으며 전혀 균일하지 않고 에틸렌 글리콜로부터 분리되는 것으로 관찰되었다. PTFE 미세분말은 용기의 바닥으로 빠르게 침강하는 것으로 관찰되었다.
- <85> 이후 사전혼합물은 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 프리미어 SML 매체 밀(1.5L 슈

퍼밀)에 첨가되었다. 그러나, 사전혼합물 첨가에 앞서, 사전혼합물에 함유된 PTFE 미세분말의 입자 크기를 측정하기 위하여 사전혼합물의 샘플이 수집되었다. 또한, 사전혼합물이 첨가되기 전에, 밀 메이츠(Mill Mates)라는 상표명으로 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사로부터 공급되는 1.0mm의 고형 세라믹 구형 매체 1035ml가 매체 밀에 첨가되었다. 사전혼합물에 함유된 미세분말 입자의 크기를 분석하기 위하여, 미국 캘리포니아주 폴리톤 소재의 벡크만 코울터(Beckman Coulter, Inc.) 사로부터 공급되는 벡크만 코울터(Beckman Coulter) LS200 입자 크기 분석기가 사용되었다.

<86> 주어진 밀 구성, 즉 밀 유형, 매체 유형, 공정 속도 등에서의 미세분말의 입자 크기는 매체 밀의 밀링(milling) 챔버에서의 사전혼합물의 체류 시간에 의해 조절되었다. 체류 시간은 빈 밀의 부피, 총 액체 회분(batch) 크기, 및 총 작동 시간의 합수이다.

<87> 8시간 동안 재순환시키면서 8500g의 개시 회분 크기로 작동시켰다. 8시간 후, 생성되는 슬러리에 함유된 미세분말 입자의 크기를 분석하기 위하여 두번째 샘플을 수집하였다. 생성되는 슬러리의 PTFE 미세분말이 용기의 바닥으로 침강하는 것이 다시 관찰되었다.

<88> 텤플론® 미세분말 슬러리 샘플에 함유된 미세분말 입자의 평균 입자 크기를 표 A에 제시하였다. 텤플론® 미세분말 슬러리 샘플에 함유된 미세분말 입자의 입자 크기 분포를 묘사한 그래프를 도 1에 나타내었다.

실시예 1

<90> 에틸렌 글리콜, 미국 텔라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사에서 판매하는 1.5% 케블라® 펄프 1F543 및 1.5% 텤플론® PTFE 미세분말(조닐® 1600N MP, 미국 텔라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사 판매)을 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 탱크 카울레스 블레이드 믹서로 사전혼합함으로써 미세분말 및 섬유를 함유하는 사전혼합물 슬러리를 제조하였다. 카울레스 블레이드 믹서에는 약 100 내지 약 1000rpm 범위의 속도로 작동하는 고속 휘저음장치가 구비되어 있었다. 중량%는 슬러리의 총 중량 기준이다.

<91> 이후 사전혼합물은 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 프리미어 SML 매체 밀(1.5L 슈퍼밀)에 첨가되었다. 매체 밀은 5개의 플라스틱 디스크 구성 및 1.38리터의 작동 용량을 가지고 있었다. 사전혼합물이 첨가되기 전에, 밀 메이츠라는 상표명으로 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사로부터 공급되는 1.0mm의 고형 세라믹 구형 매체 1035ml를 밀에 첨가하여 밀이 75%의 구형 매체 부하를 가지도록 하였다.

<92> 주어진 밀 구성, 즉 밀 유형, 매체 유형, 공정 속도 등에서의 미세분말의 입자 크기는 매체 밀의 밀링 챔버에서의 사전혼합물의 체류 시간에 의해 조절되었다. 체류 시간은 빈 밀의 부피, 총 액체 회분 크기, 및 총 작동 시간의 합수이다.

<93> 사전혼합물을 매체 밀에 첨가한 후, 사전혼합물과 고형 매체를 8시간 동안 휘저었다. 생성된 슬러리는 비교실 시예 1의 미세분말 슬러리에 비해 안정되고 훨씬 더 점성이 높은 것으로 나타났다. 눈에 보이는 분리 또는 침강은 없었다.

<94> 생성된 슬러리에 함유된 미세분말 입자의 크기를 측정하기 위하여, 미국 캘리포니아주 폴리톤 소재의 벡크만 코울터사로부터 공급되는 벡크만 코울터 LS200 입자 크기 분석기가 사용되었다. 텤플론® 미세분말 및 케블라® 미세섬유 함유 슬러리에 함유된 미세분말 입자의 평균 입자 크기를 표 A에 제시하였다. 텤플론® 미세분말 및 케블라® 미세섬유 함유 슬러리에 함유된 미세분말 입자의 입자 크기 분포를 묘사한 그래프를 도 1에 나타내었다.

<95> 입자 크기 분석기가 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리에 존재하는 케블라® 미세섬유와 텤플론® 미세분말 입자를 구분하지 못한다는 것에 유의하는 것이 의미가 있다. 결과적으로, 최대 및 최소 미세분말 입자가 정확하게 식별될 수는 없었지만, 70미크론 크기의 입자가 실제로 케블라® 미세섬유일 수도 있지만, 최대 입자가 약 70미크론 및 심지어는 70미크론보다 더 작은 입자 크기로 명백하게 감소되었다는 것이다. 슬러리 내의 최대 텤플론® 미세분말 입자의 실제 크기는 확인될 수 없다 할지라도, 미세분말 입자의 크기는 70미크론 이하이었으며, 이것은 오직 텤플론® 미세분말 만을 함유하며 케블라® 섬유/미세섬유는 함유하지 않는 비교실시예 1의 사전혼합물 및 슬러리에 비해 현저하게 작다는 것이다.

<96>

표 A			
실시예	혼합물	평균 입자 크기 (미크론)	최대 입자 크기 (미크론)
비교실시예 1	테플론® (마쇄 전)	43	>600
	테플론® (8시간 마쇄)	17	194
실시예 1	테플론®/케블라® (8시간 마쇄)	10	70

<97>

테플론® 미세분말 함유 슬러리 사전혼합물은 43미크론의 평균 미세분말 입자 크기를 가졌으며, 최대로 측정된 입자는 >600미크론이었다. 사전혼합물이 8시간 동안 마쇄된 후에는, 미세분말 입자의 평균 입자 크기가 17미크론으로 감소되었으며, 최대로 측정된 입자 크기는 194미크론이었다.

<98>

테플론® 미세분말 및 케블라® 미세섬유 함유 슬러리 사전혼합물에 8시간 마쇄를 적용한 후, 슬러리는 10미크론의 평균 입자 크기를 가졌으며 최대로 측정된 입자는 70미크론의 크기를 가졌다.

<99>

비교실시예 1과 실시예 1의 슬러리 제조에 사용된 조널® 1600N 미세분말은 처음에는 12미크론의 평균 미세분말 입자 크기를 가지고 있었다. 표 A의 데이터는 비교실시예 1 슬러리에 함유된 미세분말이 마쇄되기 전에는 분명히 에틸렌 글리콜과 사전혼합되면서 상당량의 응집이 일어난 상태였다는 것을 나타낸다. 표 A의 데이터는 비교실시예 1 슬러리 사전혼합물에 함유된 응집된 미세분말이 슬러리 사전혼합물을 8시간 동안 마쇄에 적용함으로써 감소되었다는 것도 나타내고 있다. 그러나, 비교실시예 1의 최종 미세분말 슬러리는 여전히 17미크론의 평균 입자 크기를 가지는 입자들과 194미크론이나 되는 응집체를 함유하고 있었다. 더욱이, 비교실시예 1 슬러리에 함유된 미세분말은 에틸렌 글리콜로부터 쉽게 분리되어 용기 바닥으로 침강하는 것으로 관찰되었다.

<100>

또한, 표 A의 데이터는 실시예 1의 미세분말 및 미세섬유 함유 슬러리에서 생산된 에틸렌 글리콜 내 공동-마쇄 미세분말 및 섬유가 비교실시예 1 슬러리의 17미크론 및 47미크론의 평균 입자 크기에 비해 현저하게 작은 10미크론의 평균 입자 크기를 가진다는 것을 보여주고 있다.

<101>

또한, 표 A의 데이터는, 비교실시예 1 슬러리의 최대 측정 입자가 >600미크론 및 194미크론이었던 반해, 실시예 1 슬러리의 최대로 측정된 입자는 70미크론이었다는 것을 나타내고 있다. 중언하면, 실시예 1의 최대 입자 측정치 70미크론은 비교실시예 1의 최대 입자 측정치인 >600미크론 및 194미크론에 비해 훨씬 작다. 더욱이, 비교실시예 1의 슬러리와는 반대로, 실시예 1 슬러리는 눈에 띄는 입자 분리 없이 안정한 것이 관찰되었다.

<102>

입자 크기 분석기가 미세섬유와 미세분말 입자를 구분할 수는 없다 할지라도, 70미크론 크기의 입자가 실제로 케블라® 미세섬유일 수도 있지만, 최대 입자는 분명히 70미크론 및 심지어는 70미크론보다 더 작은 입자 크기로 감소되었다. 부언하면, 실시예 1의 미세섬유 및 미세분말 함유 슬러리에 대하여 최대 테플론® 미세분말 입자의 실제 크기를 확인할 수는 없지만, 그 미세분말 입자의 크기는 70미크론 이하임이 틀림없으며, 이는 테플론® 미세분말 만을 함유하고 케블라® 섬유/미세섬유는 함유하지 않는 비교실시예 1 슬러리의 미세분말 입자에 비해 현저하게 작다는 것이다.

<103>

비교실시예 1과 실시예 1의 슬러리가 동일한 공정 조건 및 방법 하에서, 그리고 동일한 장치 등을 이용하여 제조되었기 때문에, 케블라® 섬유가 실시예 1 슬러리의 미세분말 입자 크기를 더 크게 하는 것은 물론 분산된 미세분말 입자의 안정성 향상 및 분리성 감소에 기여한 것으로 여겨진다.

<104>

실시예 2

<105>

1wt% 케블라® 펠프(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 판매되는 머지 1F543), 20wt% 이산화티타늄(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 판매되는 Ti-Pure R-706), 및 79wt% 탈이온수를 미국 웜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 카울레스 블레이드 막서로 사전혼합함으로써 미세섬유 및 미세분말 슬러리를 제조하였다. 카울레스 블레이드 막서에는 약 100 내지 약 1000rpm 범위의 속도로 작동하는 고속 휘저음 장치가 구비되어 있었다. 중량%는 슬러리의 총 중량 기준이다. 통상의 당업자라면 원하는 미세섬유, 미세분말, 및 탈이온수 중량 퍼센트를 얻기 위하여 첨가해야 할 섬유, 미세분말 및 탈이온수의 양을 결정하는 방법을 알고 있을 것이다.

<106> 사전혼합물을 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 프리미어 SML 매체 밀(1.5L 슈퍼밀)에 첨가하였다. 사전혼합물을 첨가하기 전에, 밀을 0.7-1.2mm의 Ce-안정화 지르코니아 매체로 75vol% 충전하였다. 밀의 선단 속도는 분당 731.5미터(2400fpm)로 맞추어졌다. 사전혼합물은 296g/분의 처리량으로 720분 동안 재순환되면서 처리되었다. 처리 동안 7개의 슬러리 1L 샘플이 개별적인 샘플 병에 수집되었으며, 슬러리에 함유된 입자의 침강 거동을 연구하기 위하여 평평한 표면에 두었다. 10개월 후, 샘플 병 바닥으로부터 침강된 고형물의 상부 면까지의 거리를 샘플 병 바닥으로부터 액체 오목면(meniscus)까지의 거리로 나눈 비로써 침강을 정량하였다. 침강 결과를 표 B에 요약하였다.

비교실험 2

<108> 20wt% 이산화티타늄 미세분말(미국 텔라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 판매되는 Ti-Pure R-706) 및 80wt% 탈이온수를 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 카울레스 블레이드 믹서로 사전혼합함으로써 이산화티타늄 사전혼합물 슬러리를 제조하였다. 카울레스 블레이드 믹서에는 약 100 내지 약 1000rpm 범위의 속도로 작동하는 고속 휘저음장치가 구비되어 있었다. 중량%는 슬러리의 총 중량 기준이다. 통상의 당업자라면 원하는 미세분말 및 탈이온수 중량 퍼센트를 얻기 위하여 첨가해야 할 미세분말 및 탈이온수의 양을 결정하는 방법을 알고 있을 것이다.

<109> 사전혼합물을 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀사에서 공급되는 프리미어 SML 매체 밀(1.5L 슈퍼밀)에 첨가하였다. 사전혼합물을 첨가하기 전에, 밀에 0.7-1.2mm의 Ce-안정화 지르코니아 매체를 75vol%로 충전하였다. 밀의 선단 속도는 분당 731.5미터(2400fpm)로 맞추어졌다. 사전혼합물은 296g/분의 처리량으로 720분 동안 재순환되면서 처리되었다. 처리 동안 슬러리의 1L 샘플 7개가 개별적인 샘플 병에 수집되었으며, 슬러리에 함유된 입자의 침강 거동을 연구하기 위하여 평평한 표면에 두었다. 8개월 후, 샘플 병 바닥으로부터 침강된 고형물의 상부 면까지의 거리를 샘플 병 바닥으로부터 액체 오목면까지의 거리로 나눈 비로써 침강을 정량하였다. 침강 결과를 표 B에 요약하였다.

표 B

실험 예	샘플 No.	액체 충전 높이 (cm)	고형물 충전 높이 (cm)	고형물 높이 대 액체 높이 비	분쇄 시간 (분)
실시예 2	1	16.5	9	0.5	15
	2	16.5	9	0.5	45
	3	16.0	9	0.6	90
	4	16.0	10.8	0.7	180
	5	16.0	13	0.8	360
	6	14.0	12.5	0.9	540
	7	14.2	13.7	1.0	720
비교 실시예 2	1	16.5	6	0.4	15
	2	16.8	6.5	0.4	45
	3	14.5	5.6	0.4	90
	4	16.5	7	0.4	180
	5	15.3	7.8	0.5	360
	6	14.9	7.4	0.5	540
	7	16.8	8.6	0.5	720

<112> 표 B에 나타난 바와 같이, 실시예 2 샘플 병의 고형물 높이는 분쇄 시간이 증가하면서 증가하였다. 즉, 분쇄 시간이 증가하면서 실시예 2의 고형물 높이 대 액체 높이 비가 0.5로부터 1.0으로 증가하였다. 그러나, 비교실시예 2 샘플의 고형물 높이 대 액체 높이 비는 분쇄 시간이 증가하여도 증가하지 않았다. 분쇄하는 시간의 증가에 따른 실시예 2 비의 증가는 케블라® 미세섬유가 이산화티타늄을 물에 분산시키는 데에 사용될 수 있다는 것을 나타낸다.

<113> 미국 텔라웨어주 뉴 캐슬 소재의 TA 인스트루멘츠(TA Instruments) 사로부터 공급되는 TA 인스트루멘츠 AR2000N 회전식 유변률성측정기(rotational rheometer)를 사용하여, 실시예 2의 샘플 2개와 비교실시예 2의 샘플 2개를 조사하였다. 결과를 도 2에 요약하였다.

<114>

실시예 3

<115>

분쇄된 케블라[®](폴리(p-페닐렌테레프탈아미드))(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 구입가능) 미세섬유 및 조닐 MP-1600(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰사로부터 구입가능한 미분쇄된 PTFE 미세분말)을 함유하는 폴리머의 회분 수개를 제조하기 위하여, 휘저음장치, 진공 분사기 및 오토클레이브의 클레이브 부분 위에 위치한 단량체 중류 중류기가 구비된 공칭 40001b 수직 오토클레이브가 사용되었다.

<116>

단량체 중류 중류기에 대략 1500리터(대략 38001b)의 디메틸 테레프탈레이트(DMT) 및 대략 650리터의 에틸렌 글리콜이 충전되었다. 또한, 대략 4201bs의 1% 케블라[®] 슬러리(에틸렌 글리콜 내 1% 섬유) 및 대략 14001bs의 14% 조닐[®] MP-1600 슬러리(에틸렌 글리콜 내 14% PTFE 미세분말)가 중류기에 첨가되었다. 마지막으로, 에틸렌 글리콜 내 용액으로서의 아세트산 망간을 에스테르 교환 촉매로서 첨가하고, 에틸렌 글리콜 내 용액으로서의 안티모니 트리옥사이드를 축중합 촉매로서 첨가하였다. 중류기 내의 모든 성분을 휘저어 배합하였다. 약 180분의 기간 동안 중류기의 온도를 대략 250°C로 상승시켰다. 에스테르 교환 반응 동안 중류기는 대기 압력으로 유지되었다. 대략 13001b(대략 700리터)의 메탄올 중류액이 회수되었다. 다음에, 생산된 용융 단량체인 비스(2-하이드록시에틸 테레프탈레이트)가 단량체 중류 중류기로부터 오토클레이브의 클레이브 부분으로 점적되었다.

<117>

대략 295°C의 최종 중합 온도까지 온도를 증가시켜, 성분들을 혼합하고, 휘저음으로써 중합하였다. 약 180분의 기간 동안 압력을 약 1mmHg의 최종 압력으로 감소시켰다. 생성된 폴리머를 33홀 주조판을 통하여 스트랜드(strand)로 압출시킨 다음 냉각시키고 잘라서 포장하였다.

<118>

용액법을 이용하여 생성된 폴리머를 시험한 결과, 0.58(Goodyear 법)의 고유점도(IV)를 가지는 것으로 나타났다. 생성된 폴리머를 시차주사열량(DSC) 법을 이용하여 더 조사한 결과, 약 125°C의 결정화 온도 및 약 258°C의 용융 온도를 가지는 것으로 나타났다.

<119>

실시예 4-8

<120>

분쇄된 케블라[®] 미세섬유 및 조닐[®] MP-1600N(PTFE) 미세분말을 함유하는 폴리머의 회분 수개를 제조하기 위하여, 휘저음장치, 진공 및 오토클레이브의 클레이브 부분 위에 위치한 단량체 중류 중류기가 구비된 공칭 10001b 오토클레이브가 사용되었다. 생성된 실시예 4-8 폴리머의 조성을 표 C에 기재하였다.

<121>

실시예 4-8의 폴리머를 제조하기 위하여, 651b의 에틸렌 글리콜과 함께 DMT가 중류기에 충전되었다. 다음에, 케블라[®] 미세섬유의 1% 슬러리(에틸렌 글리콜 내 1% 섬유) 및 조닐[®] MP-1600N이 중류기에 첨가되었다. 조닐[®] MP-1600N은 분말 형태로 중류기에 첨가되었다. 마지막으로, 에틸렌 글리콜 내 용액으로서의 아세트산 망간을 에스테르 교환 촉매로서 첨가하고, 에틸렌 글리콜 내 용액으로서의 안티모니 트리옥사이드를 축중합 촉매로서 첨가하였다.

<122>

중류기의 온도를 약 240°C로 상승시켰으며, 대략 15리터의 메탄올 중류액이 회수되었다. 다음에, 생산된 용융 단량체인 비스(2-하이드록시에틸 테레프탈레이트)가 단량체 중류 중류기로부터 오토클레이브의 클레이브 부분으로 점적되었다.

<123>

약 285°C의 최종 중합 온도로 온도를 증가시켜, 모든 성분들을 혼합하고, 휘저어 중합하였다. 약 1mmHg의 최종 압력을 감소시켰다. 폴리머를 33홀 주조판을 통하여 스트랜드로 압출시킨 다음 냉각시키고 잘라서 포장하였다. 폴리머를 결정화하고, 수평 전도 반응기(horizontal tumble reactor)에서 고형 상태로 중합하였다. 폴리머는 135°C에서 결정화되었으며, 24시간의 총 가열 시간 동안 약 237°C에서 고형 상태 중합되었다.

<124>

실시예 4-8 폴리머 각각에 대하여 표 C에 나타낸 최고점의 결정화 및 용융점 온도는 DSC법을 통하여 확인되었다. 표 C에 나타낸 실시예 4-8 폴리머 조성을 각각의 "화학적 분석을 위한 전자 분광(ESCA)"은 각 폴리머의 표면을 분석하여 확인하였다. 이러한 결과들은 폴리머 샘플에 플루오로폴리머가 함유되어 있다는 것을 확인해주는 것이며, 여기서 "F 원자 %"는 관찰된 불소 원자의 백분율을 정량하는 것이고, "F/C 비"는 샘플에서 관찰된 탄소에 대한 불소의 비를 정량하는 것이다.

실시예	% 케블라®	% 조널®-MP 1600N	Lb DMT	lb 1% 케블라® 슬러리	lb. 조널®- MP 1600N	DSC 최고점		ESCA	
						결정화 온도 °C	용융점 온도 °C	F 원자 %	F/C 비
4	0.1	1	99	10	1	185	245	0.9	0.010
5	0.1	5	95	10	5	184	241	3.2	0.041
6	0.1	10	90	10	10	188	245	18	0.270
7	0.2	5	95	20	5	184	248	3.4	0.041
8	0	5	100	0	5	186	248	10	0.140

<125>

실시예 9-14

<127>

134.75g의 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트, 0.0468g의 아세트산 망간(II) 테트라하이드레이트, 및 0.0365g의 안티모니(III) 옥사이드를 250ml 유리 플라스크에 첨가하였다. 각 250ml 플라스크에 첨가된 미세섬유 및 미세분말의 양을 표 D에 나타내었다. 다음에, 생성된 반응 혼합물을 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 저속 질소 퍼지(purge) 하에서 180°C로 가열하고 약 0.5시간 동안 유지하였다. 다음에, 반응 혼합물을 285°C로 가열하고 다시 약 0.5시간 동안 유지하였다. 마지막으로, 반응 혼합물을 285°C에서 표 D에 나타낸 시간 동안 교반하면서 완전 진공(100mtorr 미만)에 두었다. 진공을 해제하고 반응체들을 실온으로 냉각시켰다.

<128>

실시예 9-14 반응 생성물 각각의 실험실 상대 점도(laboratory relative viscosity; LRV) 및 결정화 용융점을 수득하여 표 D에 나타내었다. 결정화 용융점은 DSC법을 사용하여 수득하였다. 표 D의 데이터는 분말 또는 슬러리 형태의 미세섬유 및 미세분말 성분을 사용하는 다양한 방법에 의해 제조된 폴리에스테르 조성물들을 예시하고 있다. 특히, 실시예 12 및 14에 나타난 바와 같이, 두 슬러리의 조합은 필요한 진공 시간을 감소시킴으로써 명백하게 공정을 개선시켰다.

실시예	폴리에스테르에 첨가된 미세섬유 및 미세분말의 양						최종 폴리에스테르 조성물의 특성	
	% 케블라®	% 조널®-MP 1600N	1.5% 케블라® 슬러리의 양 (gm)	3% 조널®- MP 1600N 슬러리의 양 (gm)	1.5% 조널®- MP 1600N 슬러리의 양 (gm)	1.5% 케블라® 조널®-MP 1600N 슬러리의 양 (gm)	LRV	DSC 결정화 용융점 (°C)
9	0.25	0.5	17.2	-	0.0613	-	50	20.5 254
10	0.25	5	18.0	-	5.4	-	88	16.3 252
11	0.25	10	18.8	-	11.3	-	54	18.4 251
12	0.25	0.25	-	-	-	17.2	47	19.1 248
13	0.25	5	18.0	180	-	-	85	22 247
14	5	5	-	-	-	365	45	7.6 251

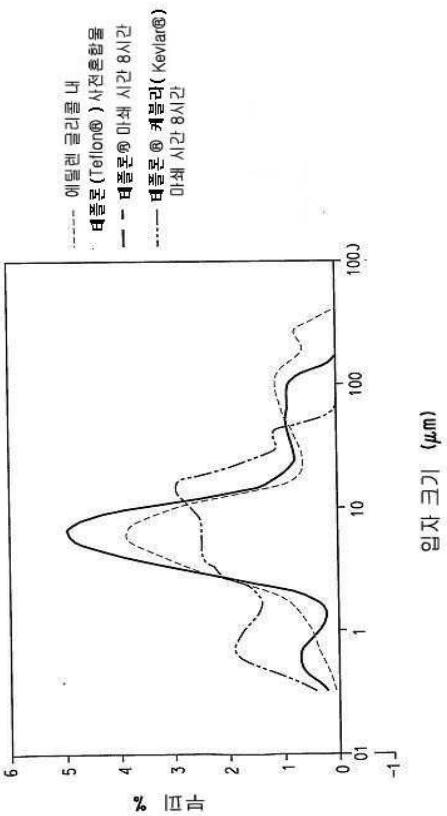
<129>

도면의 간단한 설명

- <13> 도 1은 다양한 미세분말 함유 슬러리의 미세분말 입자 크기 분포를 도시하는 그래프이다.
- <14> 도 2는 미세섬유를 함유하는 이산화티타늄 슬러리의 유동변형학적 특성을 미세섬유를 함유하지 않는 이산화티타늄 슬러리와 비교하여 도시한 그래프이다.

도면

도면1



도면2

