



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083167
(43) 공개일자 2008년09월16일

(51) Int. Cl.

D21H 13/26 (2006.01) D21H 15/02 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7017561

(22) 출원일자 2008년07월18일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년07월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/062270

국제출원일자 2006년12월19일

(87) 국제공개번호 WO 2007/076334

국제공개일자 2007년07월05일

(30) 우선권주장

60/753,230 2005년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 별명자

래빗, 미크헤일, 알.

미국 23059 베지니아주 글렌 알렌 도린 힐 코트
5120

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) P I P D 플록을 포함하는 종이 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 길이가 1.0 내지 15 mm인 폴리페리도비스이미다졸 플록을 포함하며, 겉보기 밀도가 0.1 내지 0.4 g/m³이고 인장 강도 (lb/in)가 적어도 0.000052X * Y (여기서, X는 종이의 총 고형물 중의 폴리페리도비스이미다졸의 부피 부분 (%)이고 Y는 종이의 기초 중량 (g/m²)임)인 종이에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

길이가 1.0 내지 15 mm인 폴리페리도비스이미다졸로부터의 플록을 포함하며, 겉보기 밀도가 0.1 내지 0.4 g/m³이고 인장 강도 (N/cm)가 적어도 0.000052X * Y (여기서, X는 종이의 총 고형물 중의 폴리페리도비스이미다졸의 부피 부분 (%)이고 Y는 종이의 기초 중량 (g/m²)임)인 종이.

청구항 2

제1항에 있어서, 결합제 물질을 더 포함하는 종이.

청구항 3

제2항에 있어서, 결합제 물질이 비(non)과립성의 섬유성 또는 필름유사 중합체 피브리드를 포함하는 것인 종이.

청구항 4

제3항에 있어서, 피브리드의 평균 최대 치수가 0.2 내지 1 mm인 종이.

청구항 5

제4항에 있어서, 피브리드의 최대 치수 대 최소 치수의 비가 5:1 내지 10:1인 종이.

청구항 6

제5항에 있어서, 피브리드의 두께가 2 마이크로미터 이하인 종이.

청구항 7

제6항에 있어서, 중합체 피브리드가 메타-아라미드 피브리드인 종이.

청구항 8

제2항에 있어서, 결합제 물질이 종이의 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 것인 종이.

청구항 9

제1항에 있어서, 펠프를 더 포함하는 종이.

청구항 10

폴리페리도비스이미다졸 플록, 물 및 임의적인 다른 성분을 배합하여 분산액을 형성하는 단계,

분산액을 블렌딩하여 슬러리를 형성하는 단계,

물의 적어도 일부를 제거하여 습윤 종이 조성물을 수득하는 단계, 및

습윤 종이 조성물을 건조하는 단계를 포함하는,

폴리페리도비스이미다졸 종이의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 공정의 일부 지점에서의 캘린더링 또는 압착에 의해서 종이 조성물을 치밀화하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제8항의 방법으로부터 제조된, 겉보기 밀도가 0.41 내지 1.3 g/m²인 종이.

청구항 13

플록 및 결합제 물질의 총 중량을 기준으로, 5 내지 65 중량부의 PIPD 플록 및 35 내지 95 중량부의 결합제 물

질을 배합하여 분산액을 형성하는 단계,
 분산액을 블렌딩하여 슬러리를 형성하는 단계,
 물의 적어도 일부를 제거하여 습윤 종이 조성물을 수득하는 단계, 및
 습윤 종이 조성물을 건조하는 단계를 포함하는,
 폴리피리도비스이미다졸 종이의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 결합제 물질의 유리전이온도에서 또는 그 이상의 온도에서 종이 조성물을 열 처리하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 열 처리 이후에 종이 조성물의 캘린더링이 이어지거나 또는 열 처리가 종이 조성물의 캘린더링을 포함하는 방법.

청구항 16

제15항의 방법으로부터 제조된, 겉보기 밀도가 0.41 내지 1.3 g/m³인 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 공정의 일부 지점에서의 캘린더링 또는 압착에 의해서 종이 조성물을 치밀화하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 18

제17항의 방법으로부터 제조된, 겉보기 밀도가 0.41 내지 1.3 g/m³인 종이.

청구항 19

제13항에 있어서, 결합제 물질이 평균 최대 치수가 0.2 내지 1 mm인 비과립성의 섬유성 또는 필름유사 메타-아라미드 피브리드를 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 메타-아라미드 피브리드의 최대 치수 대 최소 치수의 비가 5:1 내지 10:1이고 메타-아라미드 피브리드의 두께가 2 마이크로미터 이하인 방법.

명세서

<1>

<관련 출원의 상호 참조>

<2>

본 출원은 전문이 참고로 인용되고 2005년 12월 21일자로 출원된 미국 특허 출원 제60/753,230호를 우선권 주장 한다.

기술분야

<3>

본 발명은 자가 결합 (self-bonding) 폴리피리도비스이미다졸 플록, 이러한 플록을 포함하는 종이 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<4>

고성능 물질로부터 제조된 종이가 개발되어 강도 및/또는 열 안정성이 개선된 종이를 제공하였다. 예를 들어, 아라미드 종이는 방향족 폴리아미드로 구성된 합성 종이이다. 이 종이의 내열성, 난연성, 절연성, 인성 및 가요성 때문에, 이것은 절연 물질 및 항공기 벌집 코일 (honeycomb)에 대한 기재로서 사용되어 왔다. 이들 물질 중에서, 듀폰 (DuPont, 미국)의 노멕스 (Nomex)® 섬유를 포함하는 종이는, 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드) 플록 및 피브리드를 물 중에서 혼합한 후, 혼합된 슬러리를 종이 제조 공정에 적용하고 이어서 형성된 웹을 고

온 캘린더링 함으로써 제조된다. 이러한 종이는 고온에서도 높게 유지되는 강도 및 인성을 가지면서 절연성이 우수하다고 알려져 있다.

<5> 개선된 특성을 갖는 고성능 종이가 여전히 필요하다.

<6> <발명의 개요>

<7> 일부 양태에서, 본 발명은 길이가 1.0 내지 15 mm인 폴리페리도비스이미다졸로부터의 플록을 포함하며, 겉보기 밀도가 0.1 내지 0.4 g/m³이고 인장 강도 (N/cm)가 적어도 0.000052X * Y (여기서, X는 종이의 총 고형물 중의 폴리페리도비스이미다졸의 부피 부분 (%)이고 Y는 종이의 기초 중량 (g/m³)임)인 종이에 관한 것이다.

<8> 일부 실시양태에서, 종이는 추가로 결합제 물질을 포함한다. 적합한 결합제 물질은 비(non)파립성의 섬유성 또는 필름유사 중합체 피브리드를 포함한다.

<9> 특정 실시양태에서, 피브리드는 평균 최대 치수가 0.2 내지 1 mm이다. 일부 실시양태에서, 피브리드는 최대 치수 대 최소 치수의 비가 5:1 내지 10:1이다. 일부 실시양태에서, 피브리드는 두께가 2 마이크로미터 이하이다.

<10> 일부 중합체 피브리드는 메타-아라미드 피브리드이다.

<11> 일부 실시양태에서, 결합제 물질은 종이의 10 내지 90 중량%의 양으로 존재한다.

<12> 일부 종이는 펄프를 추가로 포함한다.

<13> 또한,

<14> 폴리페리도비스이미다졸 플록, 물 및 임의적인 다른 성분을 배합하여 분산액을 형성하는 단계,

<15> 분산액을 블렌딩하여 슬러리를 형성하는 단계,

<16> 물의 적어도 일부를 제거하여 습윤 종이 조성물을 수득하는 단계, 및

<17> 습윤 종이 조성물을 건조하는 단계를 포함하는,

<18> 폴리페리도비스이미다졸 종이의 제조 방법이 제공된다.

<19> 일부 실시양태에서, 이 방법은 공정의 일부 지점에서의 캘린더링 또는 압착에 의해서 종이 조성물을 치밀화하는 추가 단계를 포함한다.

<20> 특정 실시양태에서, 종이의 겉보기 밀도는 0.41 내지 1.3 g/m³이다.

<21> 일부 실시양태에서, 폴리페리도비스이미다졸 종이의 제조 방법은

<22> 플록 및 결합제 물질의 총 중량을 기준으로, 5 내지 65 중량부의 PIPD 플록 및 35 내지 95 중량부의 결합제 물질을 배합하여 분산액을 형성하는 단계,

<23> 분산액을 블렌딩하여 슬러리를 형성하는 단계,

<24> 물의 적어도 일부를 제거하여 습윤 종이 조성물을 수득하는 단계, 및

<25> 습윤 종이 조성물을 건조하는 단계를 포함한다.

<26> 일부 실시양태에서, 방법은 결합제 물질의 유리전이온도에서 또는 그 이상의 온도에서 종이 조성물을 열 처리하는 추가 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 열 처리 이후에 종이 조성물의 캘린더링이 이어지거나 또는 열 처리는 종이 조성물의 캘린더링을 포함한다.

<27> 일부 방법은 공정의 일부 지점에서의 캘린더링 또는 압착에 의해서 종이 조성물을 치밀화하는 추가 단계를 포함한다.

<28> 특정 방법에서, 결합제 물질은 평균 최대 치수가 0.2 내지 1 mm인 비파립성의 섬유성 또는 필름유사 메타-아라미드 피브리드를 포함한다.

<29> 일부 방법에서, 메타-아라미드 피브리드는 최대 치수 대 최소 치수의 비가 5:1 내지 10:1이며, 두께가 2 마이크로미터 이하이다.

발명의 상세한 설명

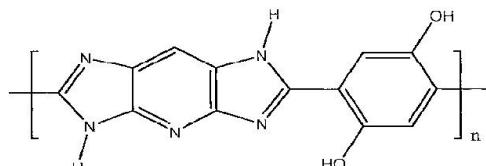
<30> 일부 실시양태에서, 본 발명은 길이가 1.0 내지 15 mm인 폴리페리도비스이미다졸 플록을 포함하며, 겉보기 밀도가 0.1 내지 0.4 g/m³이고 인장 강도 (lb/in)가 적어도 0.000052X * Y (여기서, X는 종이의 총 고형물 중의 폴리페리도비스이미다졸의 부피 부분 (%)이고 Y는 종이의 기초 중량 (g/m²)임)인 종이에 관한 것이다.

<31> 본 발명을 목적을 위해서, "종이"는 제지 기계, 예컨대 포드리니어 (Fourdrinier) 또는 인클라인드-와이어 기계 (inclined-wire machine) 상에서 제조될 수 있는 평평한 시트이다. 바람직한 실시양태에서, 이들 시트는 일반적으로 물 혼탁액으로부터 유래되고 이들의 화학적 인력, 마찰력, 얹힘, 결합제 또는 이들의 임의의 조합에 의해서 함께 결합되고 무작위로 배향된 단섬유의 망상체 (network)로 이루어진 얇은 섬유성 시트이다.

<32> 종이의 기초 중량은 약 10 내지 약 700 g/m^2 이고 두께는 약 0.015 내지 약 2 mm 이다.

<33> 본 발명의 플록은 스테이플 섬유보다 짧은 길이의 섬유를 의미한다. 플록의 길이는 약 0.5 내지 약 15 mm이고 직경은 4 내지 50 마이크로미터이며, 바람직하게는 길이는 1 내지 12 mm이고 직경은 8 내지 40 마이크로미터이다. 약 1 mm보다 짧은 플록은 그것이 사용되는 물질의 강도를 유의하게 증진시키지 않는다. 흔히 약 15 mm보다 긴 플록 또는 섬유는, 개별 섬유가 얹힐 수 있고 물질 또는 슬러리 전체에 적절하고 균일하게 분산될 수 없기 때문에 잘 기능하지 않는다. 플록은 일반적으로 통상적인 섬유 절단 장비를 사용하여 연속 스펀 필라멘트 또는 토우 (tow)를 특정 길이 조각으로 절단함으로써 제조된다. 일반적으로 이러한 절단은 섬유의 유의한 피브릴화 또는 임의의 피브릴화 없이 수행된다.

<34> 본 발명은 폴리파리도비스이미다졸 섬유를 사용한다. 이 섬유는 강도가 높은 경질 막대형 중합체로부터 제조된다. 이러한 섬유의 폴리파리도비스이미다졸 중합체는 고유 점도가 적어도 20 dL/g 또는 적어도 25 dL/g 또는 적어도 28 dL/g이다. 이러한 섬유에는 PIPD 섬유 (M5® 섬유라고도 공지되어 있고 폴리[2,6-디이미다조[4,5-b:4,5-e]-페리디닐렌-1,4(2,5-디히드록시)페닐렌]으로부터 제조된 섬유)가 포함된다. PIPD 섬유는 하기 구조를 기본으로 한다.



<35>

<36> 폴리피리도비스이미다졸 섬유는, 폴리벤즈이미다졸 섬유가 폴리비벤즈이미다졸이라는 점에서, 널리 공지된 시판 PBI 섬유 또는 폴리벤즈이미다졸 섬유와는 구별된다. 폴리피리도비스이미다졸과 비교하면 폴리비벤즈이미다졸 섬유는 경질 막대형 중합체가 아니며 섬유 강도가 낮고 인장 모듈러스가 낮다.

<37> PIPD 섬유는 약 310 GPa (2100 g/데니어)의 평균 모듈러스 및 약 5.8 GPa (39.6 g/데니어)까지의 평균 비강도를 갖는 것이 가능하다고 보고되어 있다. 이를 섬유는 문헌 [Brew, et al., Composites Science and Technology, 1999, 59, 1109], [Van der Jagt and Beukers, Polymer, 1999, 40, 1035], [Sikkema, Polymer, 1998, 39, 5981], [Klop and Lammers, Polymer, 1998, 39, 5987], 및 [Hageman, et al., Polymer, 1999, 40, 1313]에 기재되어 있다.

<38> 경질 막대형 폴리페리도비스이미다졸 중합체의 한 제조 방법이 미국 특허 제5,674,969호 (시케마 (Sikkema) 등)에 상세히 개시되어 있다. 폴리페리도비스이미다졸 중합체는 건조 성분의 혼합물을 폴리인산 (PPA) 용액과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 건조 성분은 페리도비스이미다졸 형성 단량체 및 금속 분말을 포함할 수 있다. 본 발명의 직물에서 사용되는 경질 막대형 섬유를 제조하는데 사용되는 폴리페리도비스이미다졸 중합체는 반복 단위가 적어도 25개, 바람직하게는 적어도 100개이어야 한다.

<39> 본 발명의 목적을 위해서, 폴리페리도비스이미다졸 중합체의 상대적인 분자량은 메탄슬론산과 같은 적합한 용매를 사용하여 중합체 생성물을 0.05 g/dl의 중합체 농도로 희석시키고 30℃에서 희석 용액 점도를 1회 이상 측정함으로써 적합하게 특성 규정된다. 본 발명의 폴리페리도비스이미다졸 중합체의 분자량 전개는 1회 이상의 희석 용액 점도 측정에 의해서 적합하게 모니터링되고 이것과 관련된다. 따라서, 상대 점도 ("V_{상대}" 또는 "n_{상대}" 또는 "n_{상대}") 및 고유 점도 ("V_{고유}" 또는 "n_{고유}" 또는 "n_{고유}")의 희석 용액 측정법이 전형적으로 중합체 분자량을 모니터링하는데 사용된다. 희석 중합체 용액의 상대 점도 및 고유 점도는 하기 수학식에 따라 관성이 있다.

$$V_{고용} = In(V_{상대})/C$$

- <41> 상기 식 중, In 은 자연 로그 함수이고 C 는 중합체 용액의 농도이다. $V_{상대}$ 는 중합체가 없는 용매의 점도에 대한 중합체 용액의 점도의 비 (단위 없음)이므로, $V_{고유}$ 는 농도의 역의 단위, 전형적으로 $d1/g$ 으로 표현된다. 따라서, 메탄술폰산 중의 0.05 g/dl 의 중합체 농도에서, 30°C 에서 고유 점도가 적어도 약 20 dl/g 인 중합체 용액을 제공함을 특징으로 하는 폴리피리도이미다졸 중합체가 본 발명의 특정 양태에서 제조된다. 본원에 개시된 본 발명으로부터 생성된 보다 높은 분자량의 중합체는 점성의 중합체 용액을 발생시키기 때문에, 메탄술폰산 중의 약 0.05 g/dl 중합체의 농도가 타당한 시간 내에 점도를 측정하기에 유용하다.
- <42> 본 발명에서 유용한 예시적인 피리도비스이미다졸 형성 단량체에는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘파, 테레프탈산, 비스-(4-벤조산), 옥시-비스-(4-벤조산), 2,5-디히드록시테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-피리도디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,6-퀴놀린디카르복실산 또는 이들의 임의의 조합물을 비롯한 다양한 산이 포함된다. 바람직하게는, 피리도비스이미다졸 형성 단량체에는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘파 2,5-디히드록시테레프탈산이 포함된다. 특정 실시양태에서, 피리도비스이미다졸 형성 단량체가 인산화되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 인산화 피리도비스이미다졸 형성 단량체는 폴리인산 및 금속 촉매의 존재하에서 중합된다.
- <43> 최종 중합체의 분자량을 확립하는 것을 돋기 위해 금속 분말이 사용될 수 있다. 금속 분말에는 전형적으로 철 분말, 주석 분말, 바나듐 분말, 크롬 분말, 및 이들의 임의의 조합물이 포함된다.
- <44> 피리도비스이미다졸 형성 단량체 및 금속 분말을 혼합하고, 이어서 혼합물을 폴리인산과 반응시켜 폴리피리도이미다졸 중합체 용액을 형성한다. 필요할 경우 추가의 폴리인산을 중합체 용액에 첨가할 수 있다. 중합체 용액은 전형적으로 다이 또는 방사구를 통해 압출되거나 또는 방사되어 필라멘트를 제조하거나 방사한다.
- <45> PIPD 펠프는 당업자에게 널리 공지된 통상적인 펠프 제조 방법으로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Handbook for Pulp & Paper Technologists, Smook, Gary A.], [Kocurek, M.J., Technical Association of the Pulp and Paper Industry], [Canadian Pulp and Paper Association], 및 미국 특허 제5,171,402호 및 동 제5,084,136호를 참고하기 바란다.
- <46> PIPD 펠프는 물에 대한 친화성이 높으며, 이는 액상 물의 제거 이후에 펠프의 평형 수분 함량이 높다는 것을 의미한다. 이것은 동일한 정도로 물을 흡수하지 않아 정전기 문제로 곤란을 겪는 다른 고성능 펠프와 일반적으로 관련된 결점 및 덩어리화 (clumping)를 유발하는 정전기 효과를 제거하는 것을 돋는다고 생각된다. 또한, PIPD 펠프 및 PIPD 플록은 모두 놀랍게도 자가 결합에 기여한다. 즉, 펠프 단독으로부터 또는 플록 단독으로부터 형성된 종이는 고성능 섬유로부터 제조된 종래 기술의 종이에 대해서 예상되는 것보다 놀랍게도 높은 강도를 갖는다. 이론에 얹매이고자 하는 것은 아니지만, 이러한 보다 높은 강도는 펠프 및 플록 조각의 표면 간의 수소 결합으로 인한 것이라고 생각된다.
- <47> 본원에서 사용되는 "수분 함량"은 TAPPI 시험 방법 T210에 따라서 측정된다.
- <48> 용어 "최대 치수"가 사용되는 경우, 이것은 물체의 최장 길이 측정치 (길이, 직경 등)를 지칭한다.
- <49> **펠프 제조**
- <50> 펠프 제조는 예를 들어
- <51> (a) 평균 길이가 10 cm 이하인 PIPD 섬유를 포함하는 펠프 성분 및 총 성분의 95 내지 99 중량%의 물을 배합하고,
- <52> (b) 성분을 실질적으로 균일한 슬러리로 혼합하고,
- <53> (c) PIPD 섬유를 스톡 (stalk) 및 피브릴이 있는 불규칙 형상의 피브릴화 섬유성 구조물로 동시에 피브릴화하고, 절단하고, 저작 (masticating)하여 슬러리를 정련하고, 모든 고형물을 정련된 슬러리 중에 실질적으로 균일하게 분산시키고,
- <54> (d) 정련된 슬러리로부터 물을 총 60 중량% 이하로 제거하여, 평균 최대 치수가 5 mm 이하이고 길이-가중치 평균 길이가 2.0 mm 이하인 섬유성 구조물을 갖는 PIPD 펠프를 제조하는 것을 포함하는 공정으로 설명된다.
- <55> **배합 단계**
- <56> 배합 단계에서, 펠프 성분 및 물의 분산액이 형성된다. 물은 총 성분의 95 내지 99 중량%의 농도, 바람직하게는 총 성분의 97 내지 99 중량%의 농도로 첨가된다. 또한, 물이 먼저 첨가될 수 있고 펠프 성분이 두번째로 첨가될 수 있다. 이어서, 배합된 성분을 동시에 혼합하면서, 물 중에서의 분산을 최적화하는 속도로 다른 성분

이 첨가될 수 있다.

혼합 단계

<58> 혼합 단계에서, 성분을 혼합하여 실질적으로 균일한 슬러리를 형성한다. "실질적으로 균일한"이라는 것은, 슬러리의 무작위 샘플이 각 출발 성분을 배합 단계에서의 총 성분 중에서와 ± 10 중량%, 바람직하게는 ± 5 중량%, 가장 바람직하게는 ± 2 중량%로 동일한 중량% 농도로 함유하는 것을 의미한다. 혼합은 회전 날개 또는 일부 다른 교반기가 장치된 임의의 용기에서 수행될 수 있다. 혼합은 성분이 첨가된 후, 또는 성분이 혼합되거나 배합되는 동안 진행될 수 있다.

정련 단계

<60> 정련 단계에서, 펠프 성분은 하기와 같이 동시에 정련되거나, 전환되거나, 개질된다. PIPD 섬유는 스톡 및 피브릴을 갖는 불규칙 형상의 섬유성 구조물로 피브릴화되고, 절단되고, 저작된다. 모든 고형물은 정련된 슬러리가 실질적으로 균일하도록 분산된다. 정련 단계는 바람직하게는 혼합된 슬러리를 하나 이상의 디스크 정련기에 통과시키거나 또는 단일 정련기를 통해 슬러리를 재순환시키는 것을 포함한다. "디스크 정련기"라는 용어는 서로에 대해 회전하여 디스크 사이의 전단 작용에 의해 성분을 정련하는 하나 이상의 디스크 쌍을 함유한 정련기를 의미한다. 한 적합한 유형의 디스크 정련기에서, 정련될 슬러리는 서로에 대해 회전가능한 밀접한 간격의 원형 회전자 및 고정자 디스크 사이에 펌핑된다. 각 디스크는 적어도 부분적으로 방사상 연장된 표면 홈을 갖는, 다른 디스크에 대면하는 표면을 갖는다. 사용될 수 있는 바람직한 디스크 정련기는 미국 특허 제4,472,241 호에 개시되어 있다. 균일한 분산 및 적절한 정련이 필요할 경우, 혼합된 슬러리는 디스크 정련기를 1회를 초과하게 또는 연결된 두개 이상의 디스크 정련기를 통과할 수 있다. 혼합된 슬러리가 하나의 정련기에서만 정련될 경우, 생성된 슬러리가 부적절하게 정련되고 불균일하게 분산되는 경향이 있다. 분산되어 실질적으로 균일한 분산액을 형성하기보다는 전체적으로 또는 실질적으로 한 고형물 성분 또는 다른 성분 또는 두 성분, 또는 3 성분이 존재할 경우 3성분 모두의 뎅어리 (conglomerate) 또는 응집체가 형성될 수 있다. 혼합된 슬러리가 정련기를 1회를 초과하게 통과하거나 또는 하나 초과의 정련기를 통과할 경우 이러한 뎅어리 또는 응집체는 파괴되어 슬러리 중에 분산될 경향이 더 크다. 정련 이후에, 펠프는 스크린에 통과되어 지나치게 긴 섬유가 제거될 수 있고, 이어서 이들은 허용가능한 길이 또는 농도로 절단될 때까지 정련기로 되돌아올 수 있다.

임의적인 예비 정련 단계

<62> 모든 성분을 함께 배합하기 전에, 가장 우수한 전반적인 효과를 위해서 PIPD 섬유를 짧게 하는 것이 필요할 수 있다. 한 방식에서, 이것은 약 5 갤런보다 작은 용량의 버켓 (bucket) 내에서 2 cm보다는 길지만 10 cm보다는 짧은 섬유와 함께 물을 배합함으로써 수행된다. 이어서, 물 및 섬유를 혼합하여 제1 혼탁액을 형성하고 제1 디스크 정련기로 처리하여 섬유를 짧게 한다. 디스크 정련기는 긴 섬유를 2 cm 이하의 평균 길이로 절단한다. 디스크 정련기는 또한 섬유를 부분적으로 피브릴화하고 부분적으로 저작할 것이다. 이 공정은 소량 배치 (small batch)의 물 및 섬유를 사용하여 반복되고, 이것은 상기에 기재된 바와 같이 정련기를 통해 혼합하고 펌핑하기에 충분한 부피를 생성하도록 합쳐질 수 있다. 필요할 경우, 물 농도를 총 성분의 95 내지 99 중량%로 증가시키기 위해 물을 첨가하거나 따라낸다. 필요할 경우, 이어서, 합한 배치를 혼합하여 정련을 위한 실질적으로 균일한 슬러리를 달성할 수 있다.

물 제거 단계

<64> 임의의 사용가능한 수단, 예를 들어 펠프를 여과하거나 스크리닝하거나 압착함으로써 펠프 중의 물을 제거하여 섬유성 고형물을 물과 분리할 수 있다.

펠프로부터의 종이의 제조

<66> PIPD 펠프로부터의 종이 제조는

a) PIPD 펠프의 수성 분산액을 제조하고,

b) 종이 제조용 주형 공동부에서 수성 분산액을 희석하고,

c) 수성 분산액으로부터 물을 배수하여 습윤 종이를 수득하고,

d) 생성된 종이를 탈수 및 건조하고,

e) 물성 시험을 위해서 섬유를 상태 조절 (conditioning)하는 것을 포함하는 공정으로 설명된다.

<72> **플록으로부터의 종이 제조**

<73> PIPD 플록으로부터의 종이 제조는

<74> a) PIPD 플록의 수성 분산액을 제조하고,

<75> b) 종이 제조용 주형 공동부에서 수성 분산액을 희석하고,

<76> c) 수성 분산액으로부터 물을 배수하여 습윤 종이를 수득하고,

<77> d) 생성된 종이를 탈수 및 건조하고,

<78> e) 물성 시험을 위해서 섬유를 상태 조절하는 것을 포함하는 공정으로 설명된다.

<79> PIPD 펠프 및/또는 플록으로부터의 종이의 제조 방법은 형성된 종이를 주변 온도 또는 승온에서의 캘린더링에 의해서 치밀화하는 추가 단계를 포함할 수 있다.

실시예

<80> 하기 실시예에서 PIPD 펠프, PIPD 플록 및 다른 유형의 플록을 기재로 하는 종이의 제법 및 특성을 설명한다.

시험 방법

<82> 하기 비제한적인 실시예에서, 다양하게 보고된 특징 및 특성을 결정하기 위해서 하기 시험 방법을 사용하였다. ASTM은 미국 재료 시험 협회 (American Society of Testing Materials)를 지칭한다. TAPPI는 펠프 및 종이 공학회 (Technical Association of pulp and Paper Industry)를 지칭한다.

<83> 종이의 두께 및 기초 중량은 ASTM D 645 및 ASTM D 646에 따라서 상응하게 측정하였다. 두께 측정값을 종이의 겉보기 밀도의 계산에 사용하였다.

<84> 종이의 밀도 (겉보기 밀도)는 ASTM D 202에 따라서 측정하였다.

<85> 인장 강도 및 인장 강성도 (tensile stiffness)는, 폭이 2.54 cm이고 게이지 길이가 18 cm인 시험 시편을 사용하여 인스트론-타입 시험 기계 (Instron-type testing machine) 상에서 ASTM D 828에 따라서 본 발명의 종이 및 복합물에 대해 측정하였다.

<86> 펠프의 캐나다 표준 여수도 (Canadian Standard Freeness) (CSF)는 펠프의 희석 혼탁액이 배수될 수 있는 속도의 측정치이며, TAPPI 시험 방법 T 227에 따라서 측정하였다.

<87> 섬유 길이는 옵테스트 이큅먼트 인크. (OpTest Equipment Inc.)에서 제조된 섬유 품질 분석기 (Fiber Quality Analyzer)를 사용하여 TAPPI 시험 방법 T 271에 따라서 측정하였다.

<88> 실시예 1 내지 8에, 상이한 유형의 플록과 PIPD 펠프의 조성물을 기재로 하는 종이의 제법 및 특성을 나타내었다. 비교 실시예 A는, PIPD 펠프 대신에 조성물 중에 파라-아라미드 펠프가 있는 유사한 종이가 실시예 6으로부터의 종이보다 훨씬 약하다는 것을 나타내었다 (두 종이는 50 중량%의 동일한 파라-아라미드 플록을 함유함).

<89> 인장 강도 (N/cm)는 $0.00057X * Y$ (여기서, X는 종이의 총 고형물 중의 PIPD 펠프의 부피 부분 (%)이고 Y는 종이의 기초 중량 (g/m^2)임)보다 크거나 같았다.

<90> p-아라미드 펠프로 제조된 비교 실시예 A로부터의 종이의 인장 강도 ($1.45 N/cm$)는 파라-아라미드 펠프 대신에 PIPD 펠프를 동일한 함량으로 갖는 종이에 대한 경계 강도 ($1.77 N/cm$)보다 작고, 실시예 6으로부터의 종이에 대한 실제 강도 ($3.68 N/cm$)보다 훨씬 작았다.

<91> 훨씬 더 높은 강도의 PIPD 펠프 기재 종이는 종이 제조 공정에서 및 종이를 최종 용도로 가공하는 추가 공정에서 유의한 이점을 제공한다 (이것은 보다 가벼운 기초 중량에 이르게 하고/하거나 보다 간단하고 보다 저렴한 장비를 사용하는 것을 가능하게 한다).

<92> 실시예 9 내지 16은 실시예 1 내지 8로부터 형성된 종이를 기재로 하는 캘린더링된 종이의 제법을 나타낸다. 많은 복합물 용도를 위해서, 고밀도 구조가 바람직하고 캘린더링이 이러한 밀도로 도달하게 한다.

<93> 별집 코일 및 다른 구조적 용도에서, 많은 경우에, 종이의 자유 공간 (free volume) 모두가 수지로 채워진 것은 아니다. 특성/중량 비의 최적화가 자유 공간/공극이 일부 있는 수지 함침된 구조를 제공한다. 실시예 17 및

18은 PIPD 펄프를 기재로 하는 수지 함침된 종이 (상대적으로 낮은 수지 함량을 가짐), 및 PIPD 펄프와 파라-아라미드 플록과의 조성물을 기재로 하는 수지 함침된 종이를 나타낸다. 비교 실시예 B에서, 파라-아라미드 플록 및 메타-아라미드 피브리드의 시판되는 조성물을 기재로 하는 수지 함침된 종이를 기재하였다. 거의 동일한 수지 함량에서, PIPD 펄프 기재 종이가 동일하거나 보다 높은 강성도 및 훨씬 높은 강도를 제공한다는 것을 관찰할 수 있었다.

<94>

실시예 1

<95>

CSF가 약 200 mL인 습윤 PIPD 펄프 3.2 g (건조 중량)을 물 300 mL와 함께 워링 블렌더 (Waring Blender)에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 (handsheet) 주형에 붓고 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<96>

습윤 (wet-laid) 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 (blotting paper) 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<97>

최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

<98>

실시예 2

<99>

CSF가 약 200 mL인 습윤 PIPD 펄프 0.8 g (건조 중량)을 물 300 mL와 함께 워링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 메타-아라미드 플록 2.4 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기 (disintegrator)에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산액을 모두 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<100>

메타-아라미드 플록은 선밀도가 0.22 tex (2.0 데니어)이고 길이가 0.64 cm인 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드) 플록 (듀폰에서 상표명 노멕스®로 시판됨)이었다.

<101>

습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<102>

최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

<103>

실시예 3

<104>

CSF가 약 200 mL인 습윤 PIPD 펄프 0.8 g (건조 중량)을 물 300 mL와 함께 워링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 탄소 섬유 2.4 g을 약 2500 g 물과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<105>

탄소 섬유는 토흐 테낙스 아메리카, 인크. (Toho Tenax America, Inc.)에서 판매되는 PAN 기재 포트아필 (FORTAFIL)® 150 탄소 섬유 (길이 약 3 mm)이었다.

<106>

습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<107>

최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

<108>

실시예 4

<109>

CSF가 약 300 mL인 습윤 PIPD 펄프 1.6 g (건조 중량)을 물 800 mL와 함께 워링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 메타-아라미드 플록 1.6 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<110>

메타-아라미드 플록은 실시예 2에서와 동일하였다.

<111>

습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<112>

최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

<113>

실시예 5

<114>

CSF가 약 300 mL인 습윤 PIPD 펄프 1.6 g (건조 중량)을 물 800 mL와 함께 워링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 탄소 섬유 1.6 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산

액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<115> 탄소 섬유는 실시예 3에서와 동일하였다

<116> 습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<117> 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 6

<119> CSF가 약 300 mL인 습윤 PIPD 펄프 1.6 g (건조 중량)을 물 800 mL와 함께 워링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 파라-아라미드 플록 1.6 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<120> 파라-아라미드 플록은 선밀도가 약 0.16 tex이고 절단 길이가 약 0.67 cm인 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드) 플록 (이. 아이. 듀퐁 디 네모아 앤드 캄파니 (E. I. de Pont de Nemours and Company)에서 상표명 케블라 (KEVLAR)® 49로 시판됨)이었다.

<121> 습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<122> 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 7

<124> CSF가 약 300 mL인 습윤 PIPD 펄프 2.4 g (건조 중량)을 물 800 mL과 함께 워링 블렌드에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 메타-아라미드 플록 0.8 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<125> 메타-아라미드 플록은 실시예 2에서와 동일하였다.

<126> 습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<127> 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 8

<129> CSF가 약 300 mL인 습윤 PIPD 펄프 2.4 g (건조 중량)을 물 800 mL과 함께 워링 블렌드에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 탄소 섬유 0.8 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 두 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 함께 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<130> 탄소 섬유는 실시예 3에서와 동일하였다

<131> 습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<132> 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 9 내지 16

<134> 종이 샘플은 각각 실시예 1 내지 8에서와 같이 제조하였지만, 건조 후, 작업 률 직경이 20.3 cm인 금속-금속 캘린더의 납에서 약 300°C의 온도 및 약 1200 N/cm의 선압력 (linear pressure)에서 추가로 캘린더링하였다.

<135> 최종 종이의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 17 및 18

<137> 실시예 9 및 14로부터의 종이에 용매 기재 폐늘 수지 (두레즈 코퍼레이션 (Durez Corporation)으로부터의 폴리 오펜 (PLYOPHEN) 23900)를 함침시키고, 이어서 압지를 사용하여 표면으로부터 임의의 과량의 수지를 제거하고, 실온에서 82°C까지 가열하고 15분 동안 이 온도를 유지하고 온도를 121°C까지 상승시키고 또 다른 15분 동안 이 온도를 유지하고 온도를 182°C까지 상승시키고 60분 동안 이 온도를 유지시킴으로써 온도를 상승시켜서 오븐에서 경화하여, 수지 함침된 종이를 제조하였다. 최종 함침 종이의 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

<138> 비교 실시예 A

<139> 실시예 6과 유사하게 종이를 제조하였지만, 습윤 PIPD 펄프 대신에 듀폰에서 케블라® 펄프 그레이드 1F361로 시판되는 CSF가 약 200 ml인 습윤 p-아라미드 펄프를 사용하였다.

<140> 최종 종이의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

<141> 비교 실시예 B

<142> CSF가 약 40 ml인 메타-아라미드 피브리드 0.64 g (건조 중량) 및 파라-아라미드 플록 2.56 g을 물 약 2500 g과 함께 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 분산액을 대략 21x21 cm의 수초지 주형에 붓고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다.

<143> 파라-아라미드 플록은 실시예 6에서와 동일하였다.

<144> 메타-아라미드 피브리드는 미국 특허 제3,756,908호에 기재된 바와 같이 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드)로부터 제조하였다.

<145> 습윤 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 놓고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 수초지 건조기에서 190°C로 건조하였다.

<146> 그런 다음, 종이에 실시예 17 및 18에 기재된 것과 같이 폐놀 수지를 함침시켰다.

<147> 최종 함침 종이의 조성 및 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 1기초 중량이 68 g/m² 인 종이 샘플의 특성

실시예	종이 조성, 중량%				종이 밀도 g/cm ³	고형물 중의 PIPД 펄프의 부피 %	경계 강도 N/cm	종이의 인장 강도 N/cm
	PIPД m-아라미드 펄프	p-아라미드 플록	탄소 섬유					
1	100	--	--	--	0.36	100	3.85	4.90
2	25	75	--	--	0.28	21.3	0.82	1.51
3	25	--	--	75	0.18	25.0	0.96	2.50
4	50	50	--	--	0.29	44.8	1.73	4.24
5	50	--	--	50	0.22	50.0	1.93	4.59
6	50	--	50	--	0.22	45.9	1.77	3.68
7	75	25	--	--	0.32	70.9	2.73	5.92
8	75	--	--	25	0.29	75.0	2.89	7.23
9	100	--	--	--	1.16	100	--	9.22
10	25	75	--	--	0.55	21.3	--	1.79
11	25	--	--	75	0.82	25.0	--	0.70
12	50	50	--	--	0.66	44.8	--	5.15
13	50	--	--	50	0.80	50.0	--	2.98
14	50	--	50	--	1.02	45.9	--	9.49
15	75	25	--	--	0.86	70.9	--	9.94
16	75	--	--	25	0.89	75.0	--	8.23
A	p-아라미드 펄프 - 50%, p-아라미드 플록 - 50%				0.18	0	--	1.45

<148>

표 2캘린더링된 68 g/m²의 종이를 기재로 하는 수지 함침 종이의 특성

실시예	종이 조성, 중량%	복합물 중의 수지 함량 중량%	비인장 강성도 (N/cm)/(g/m ²)	인장 강도 N/cm
17	PIPД 펠프 p-아라미드 플록	100 -- ---	15	74 114
18	m-아라미드 피브리드	50 50 ---	26	98 109
B		80 20	21	77 58

<149>

<150> 추가 실시예를 하기에 제공하였다.

<151> **실시예 19**

<152> 절단 길이가 2 inch 미만이고 필라멘트 선밀도가 약 2 dpf (필라멘트 당 2.2 dtex)인 PIPD 스테이플의 공급 원료로부터 본 별명의 펠프를 제조하였다. PIPD 스테이플 및 물을 함께 5 mil 플레이트 캡 설정을 사용하는 스프라우트-발드론 (Sprout-Waldron) 12" 단일 디스크 정련기에 바로 공급하고 예비 펠프화하여 13 mm 범위의 허용 가능한 공정 길이에 도달하게 하였다.

<153> 이어서, 예비 펠프화 PIPD 섬유를 빠르게 교반되는 혼합 탱크에 첨가하고 혼합하여 총 성분 농도가 약 1.5 내지 2.0 중량%인 펌핑 가능하고 실질적으로 균일한 슬러리를 형성하였다. 이어서, 슬러리를 재순환시키고 스프라우트-발드론 12" 단일 디스크 정련기를 통해 정련하였다.

<154> 정련기는, 예비 펠프화 PIPD 섬유를 정련된 슬러리 중에서 실질적으로 균일하게 분산되고 스톡 및 피브릴을 갖는 불규칙 형상의 섬유성 구조물로 동시에 피브릴화하고, 절단하고, 저작하였다.

<155> 이어서, 정련된 슬러리를 여과기 백을 사용하여 여과하고, 압착기를 통해 탈수하여 PIPD 펠프를 형성하였다. 시험할 때, 펠프 내의 섬유성 구조물은 평균 최대 치수가 5 mm 이하이고 길이-가중치 평균 길이가 0.83 mm 이하였다.

<156> **실시예 20**

<157> PIPD 펠프 6.16 g을 물 2500 ml 중에 분산시켜 0.25 중량%의 PIPD 펠프를 함유하는 슬러리를 제조하였다. 영국 표준 분쇄기 (British Standard Disintegrator)를 사용하여 5분 동안 또는 그 이상 동안 슬러리를 분쇄함으로써 적당하게 분산시켰다. PIPD 펠프 6.16 g은 기초 중량이 4.4 ounce/yd²인 8 inch²의 시트를 형성한 것과 같았다.

<158> 이어서, 펠프 슬러리를 길이 8 inch, 폭 8 inch, 높이 12 inch의 주형 공동부로 옮겼다. 다음으로, 추가의 물 5000 ml를 주형 공동부에 첨가하여 분산액을 추가로 희석하였다. 천공 (perforated) 교반기 또는 유사 장비를 사용하여 주형 공동부 내에서 펠프 슬러리를 고르게 분산시켰다.

<159> 이어서, 대부분의 펠프 고형물이 통과하지 못하게 하는 제거 가능한 형성 와이어를 통해 주형 공동부 내의 분산액으로부터 물을 배수하였다. 물을 배수한 후, 8 inch²의 습윤 종이 시트가 체 (mesh)에 남아있었다.

<160> 이어서, 습윤 종이 시트를 탈수시키고, 습윤 종이 시트 및 제거 가능한 와이어를 평평한 표면 상의 압지 사이에 놓아두어 건조하였다. 외부 압지에 낮은 압력을 고르게 적용하여 습윤 종이 시트로부터의 수분 흡수를 도왔다. 이어서, 탈수된 종이 시트를 형성 와이어로부터 주의깊게 떼어내었다. 이어서, 이것을 두 개의 건조 압지 사이에 놓고, 고온 플레이트 온도를 375°F로 설정하여 노블 (Noble) 및 우드 (Wood) 또는 유사한 고온 플레이트 상에 놓았다. 종이를 건조시키기 위해서 종이 시트는 총 15분 동안 고온 플레이트 상에서 유지되어야 한다.

<161> 종이에 대한 물리적 시험을 수행하기 전에, 시트를 기후 제어 영역에 놓아두어 시트를 상태 조절하였다. 기후 제어 영역의 조건은 75°F 및 55% 상대 습도였다.

<162> **실시예 21**

<163> 종이가 제조되는 초기 수성 분산액 중에 메타-아라미드 피브리드와 같은 결합제 물질을 첨가함으로써 실시예 20

의 방법을 반복할 수 있었다. PIPD 펄프 약 70 중량%, 및 평균 최대 치수가 약 0.6 mm이고 최대 치수 대 최소 치수의 비가 약 7:1이고 두께가 약 1 마이크로미터인 메타-아라미드 피브리드 약 30 중량%의 고형물 조성을 갖는 수성 분산액으로부터 종이를 제조할 때 특히 유용한 종이를 제조할 수 있었다.

<164> **실시예 22**

실시예 20을 반복하여 PIPD 절단 섬유, 또는 플록으로부터 종이를 제조할 수 있었다. 이 경우에, PIPD 플록으로 수성 분산액 중의 PIPD 펄프를 대체하였고, 플록을 물 약 2500 g과 함께 (워링 블렌더 내에서 교반하기 보다는) 실험실 펄프 분쇄기에 넣고, 3분 동안 교반하였다. 절단 길이가 약 1.2 mm인 PIPD 플록으로부터 유용한 종이를 제조할 수 있었다.

<166> **실시예 23**

종이가 제조되는 초기 수성 분산액 중에 메타-아라미드 피브리드와 같은 결합제 물질을 첨가함으로써 실시예 22의 방법을 반복할 수 있었다. 절단 길이가 약 1.2 mm인 PIPD 플록 약 40 중량%, 및 평균 최대 치수가 약 0.6 mm이고 최대 치수 대 최소 치수의 비가 약 7:1이고 두께가 약 1 마이크로미터인 메타-아라미드 피브리드 약 60 중량%의 고형물 조성을 갖는 수성 분산액으로부터 종이를 제조할 때 특히 유용한 종이를 제조할 수 있었다.

<168> **실시예 24**

실시예 20의 방법을 반복하여 PIPD 플록 및 PIPD 펄프 모두를 함유하는 종이를 제조할 수 있었다. 이 경우에, 절단 길이가 약 1.2 mm인 PIPD 플록 및 길이-가중치 평균 길이가 0.83 mm 이하인 PIPD 펄프를 동일한 중량비로 배합함으로써 유용한 종이를 제조할 수 있었다. PIPD 플록 분산액은 실시예 22에서와 같이 제조하였다.

<170> **실시예 25**

실시예 24의 방법을 반복하여 PIPD 플록, PIPD 펄프 및 결합제 물질을 함유하는 종이를 제조할 수 있었다. 이 경우에, 절단 길이가 1.2 mm인 PIPD 플록, 길이-가중치 평균 길이가 0.83 mm 이하인 PIPD 펄프, 및 평균 최대 치수가 약 0.6 mm이고 최대 치수 대 최소 치수의 비가 약 7:1이고 두께가 약 1 마이크로미터인 메타-아라미드 피브리드 중합체 피브리드를 동일한 중량비로 배합함으로써 유용한 종이를 제조할 수 있었다.