



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083171
(43) 공개일자 2008년09월16일

(51) Int. Cl.

D21H 11/20 (2006.01) D21H 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7017566

(22) 출원일자 2008년07월18일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년07월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/062314

국제출원일자 2006년12월19일

(87) 국제공개번호 WO 2007/076364

국제공개일자 2007년07월05일

(30) 우선권주장

60/753,060 2005년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

레빗, 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 종이 및 그로부터 제조된 성분

(57) 요 약

본 발명은 20 중량% 내지 100 중량%의 폴리페리도비스이미다졸 섬유 및 바인더 물질을 포함하며, (i) 밀도가 cm^3 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m^2 당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 폐늘계 수지가 함침되는 경우 비인장강성도(specific tensile stiffness)가 100 ($\text{N}/\text{cm}/(\text{g}/\text{m}^2)$) 이상이며, 여기서 중량%는 종이 및 수지의 전체 중량을 기준으로 한 것인, 구조체 성분으로서 유용한 종이에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

20 중량% 내지 100 중량%의 폴리피리도비스이미다졸 섬유 및 임의적인 바인더 물질을 포함하며, (i) 밀도가 cm^3 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m^2 당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 폐늘계 수지가 함침되는 경우 비인장강성도(specific tensile stiffness)가 100 ($\text{N}/\text{cm}/(\text{g}/\text{m}^2)$) 이상이며, 여기서 중량%는 종이 및 수지의 전체 중량을 기준으로 한 것인, 구조체 성분으로서 유용한 종이.

청구항 2

제1항에 있어서, 바인더 물질이 용액, 유상액, 혼탁액, 분말, 박편 및 섬유의 형태인 열경화성 및 열가소성 수지; 피브리드; 및 폴리피리도비스이미다졸이 아닌 종합체로부터의 펄프로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 종이.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유가 PIPD인 종이.

청구항 4

제1항에 있어서, 폐늘계 수지가 함침된 후의 비인장강성도가 110 내지 150 ($\text{N}/\text{cm}/(\text{g}/\text{m}^2)$)인 종이.

청구항 5

제1항에 있어서, 구를리 힐 다공도(Gurley Hill porosity)가 1초 내지 20초인 종이.

청구항 6

제5항에 있어서, 구를리 힐 다공도가 5초 내지 12초인 종이.

청구항 7

제3항에 있어서, 70 중량% 내지 90 중량%의 PIPD 섬유를 포함하는 종이.

청구항 8

제1항에 있어서, 밀도가 cm^3 당 0.6 내지 1.2 g인 종이.

청구항 9

제1항에 있어서, 전도성 충전제, 산화방지제, 안료 및 촉매 중 하나 이상을 더 포함하는 종이.

청구항 10

제1항에 있어서, PIPD 섬유가 플록(floc)의 형태로 혼입된 종이.

청구항 11

제1항에 있어서, PIPD 섬유가 펄프의 형태로 혼입된 종이.

청구항 12

제1항에 있어서, PIPD 섬유가 PIPD 플록 및 PIPD 펄프의 블렌드로서 혼입된 종이.

청구항 13

제1항의 종이를 포함하는 구조 중심체.

청구항 14

제1항의 종이를 포함하는 별집형 중심체(honeycomb core).

청구항 15

제1항의 종이를 포함하는 접이식 종이 중심체(folded paper core).

청구항 16

제1항의 종이를 포함하는 인쇄 배선 기판(printed wiring board).

청구항 17

제1항의 종이를 포함하는 샌드위치 패널.

청구항 18

폴리페리도비스이미다졸 섬유 및 임의적인 바인더의 슬러리를 형성하는 단계, 및 하나 이상의 단계에서 적어도 일부의 물을 제거하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는, (i) 밀도가 cm^3 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m^2 당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 폐늘계 수지가 함침되는 경우 비인장강성도가 100 (N/cm)/(g/m²) 이상이며, 여기서 중량%는 종이 및 수지의 전체 중량을 기준으로 하는 것인 종이의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 형성된 종이를 주변 온도 또는 상승된 온도에서 캘린더링하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 폴리페리도비스이미다졸 섬유가 PIPD인 방법.

명세서

<1> <관련 출원의 상호 참조>

<2> 본 출원은 개시내용이 본원에 참조로 도입되는 2005년 12월 21일자로 출원된 미국 출원 제60/753,060호의 이익을 청구한다.

기술 분야

<3> 본 발명은 폴리페리도비스이미다졸 섬유 및 바인더 물질을 함유하는 종이, 및 그로부터 제조된 구조체 성분에 관한 것이다.

배경 기술

<4> 고성능 종이가 아라미드 섬유로부터 제조되었다. 예를 들면, 미국 특허 제2,999,788호, 제3,756,908호 및 제4,472,241호를 참조하기 바란다. 일부 아라미드 종이에는 수지를 함침시켰다. 예를 들면, 미국 특허 제4,698,267호, 제4,729,921호, 제5,223,094호 및 제5,314,742호를 참조하기 바란다.

<5> 외피 사이의 구조 중심체로서 작용하는 섬유성 물품은 통상적으로 "샌드위치 패널"의 한 종류로서 공지되어 있다. 1종의 통상적으로 사용되는 샌드위치 패널로는 경량의 상자 구성물에서 사용되는 골판 패널이 있다. 또다른 중심 구조체로는 벌집형 중심체(honeycomb core)가 있다. 벌집형 중심체는 서로에 대해 선형으로 결합된 셀 벽에 의해 분리되는 복수의 중공 원주 벌집형 셀을 갖는다. 구조체에 난연성, 강성도, 강도 및 인성(toughness)을 제공하기 위해, 일부 중심 구조체에서 아라미드 섬유가 사용되었다. 예를 들면, 미국 특허 제5,137,768호 및 제6,544,622호를 참조하기 바란다.

<6> 개선된 특성을 갖는 구조체 성분에서 유용한 종이가 필요하다.

<7> <발명의 개요>

<8> 일부 실시양태에서, 본 발명은 20 내지 100 중량%의 폴리페리도비스이미다졸 섬유 및 임의적인 바인더 물질을 포함하며, (i) 밀도가 cm^3 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m^2 당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 폐늘계 수지가 함침되는 경우 비인장강성도(specific tensile stiffness)가 100 (N/cm)/(g/m²) 이상이며, 여기서 중량%는 종이 및 수지의 전체 중량을 기준으로 하는 것인, 구조체 성분으로서 유용한 종이에 관한 것이다.

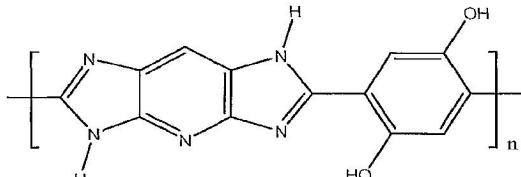
- <9> 특정 실시양태에서, 바인더 물질은 폐놀계 수지이다. 상기 종이를 위한 바인더 물질로서 다른 수지 및 또한 피브리드(fibril), 폴리피리도비스이미다졸 중합체가 아닌 중합체로부터의 펄프, 열가소성 플록(floc) 및 열가소성 분말이 사용될 수 있다.
- <10> 1종의 바람직한 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 PIPD이다. 일부 실시양태에서, 종이는 70 중량% 내지 90 중량%의 PIPD 섬유를 포함한다.
- <11> 일부 종이는 폐놀계 수지가 함침된 후의 비인장강성도가 110 내지 150 (N/cm)/(g/m²)이다.
- <12> 일부 종이는 구를리 힐 다공도(Gurley Hill porosity)가 1초 내지 20초이다. 다른 종이는 구를리 힐 다공도가 5초 내지 12초이다.
- <13> 특정 종이는 밀도가 cm³ 당 0.6 내지 1.2 g이다. 일부 종이는 평량이 m² 당 15 내지 65 g이다.
- <14> 일부 종이는 전도성 충전체, 산화방지제, 안료 및 촉매 중 하나 이상을 더 포함한다.
- <15> 일부 실시양태에서, PIPD 섬유는 플록의 형태이다. 다른 실시양태에서, PIPD 섬유는 펄프의 형태이다. 다른 실시양태에서, PIPD 섬유는 PIPD 플록 및 PIPD 펄프의 블렌드이다.
- <16> 본원에 기재하는 종이를 포함하는 구조 중심체를 또한 제공한다. 일부 중심 구조체는 별집형 중심 구조체이다.
- <17> 또한, 본 발명은 본원에 기재하는 종이를 포함하는 접이식 종이 중심체(folded paper core), 인쇄 배선 기판(printed wiring board) 또는 샌드위치 패널에 관한 것이다.
- <18> 추가의 실시양태는 폴리피리도비스이미다졸 섬유의 슬러리를 형성하는 단계, 및 하나 이상의 단계에서 적어도 일부의 물을 제거하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는, (i) 밀도가 cm³ 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m² 당 10 내지 150 g이고, (iii) 폐놀계 수지가 함침된 후의 비인장강성도가 100 (N/cm)/(g/m²) 이상인 종이의 제조 방법에 관한 것이다.
- <19> 일부 실시양태에서, 종이는 슬러리로부터 일부의 물을 제거하여 습윤 종이를 형성하고, 이어서 습윤 종이를 건조시킴으로써 제조된다.
- <20> 일부 실시양태에서, 종이의 제조 방법은 형성된 시트를 주변 온도 또는 상승된 온도에서 캘린더링하는 것을 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <21> 일부 실시양태에서, 본 발명은 20 중량% 내지 100 중량%의 폴리피리도비스이미다졸 섬유 및 임의적인 바인더 물질을 포함하며, (i) 밀도가 cm³ 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m² 당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 폐놀계 수지가 함침된 경우 비인장강성도가 100 (N/cm)/(g/m²) 이상이며, 여기서 중량%는 종이 및 수지의 전체 중량을 기준으로 하는 것인, 구조체 성분으로서 유용한 종이에 관한 것이다.
- <22> 일부 실시양태에서, 종이는 30 중량% 내지 97 중량%의 폴리피리도비스이미다졸 섬유를 포함한다.
- <23> 본 발명의 목적을 위해, "종이"는 포드리니어(Fourdrinier) 또는 경사 와이어(inclined-wire) 기계와 같은 초기 기에서 제조가능한 편평한 시트이다. 바람직한 실시양태에서, 이러한 시트는, 일반적으로 물 혼탁액으로부터 생성되며 그들 자체의 화학적 인력, 마찰, 얹힘, 바인더 또는 이들의 조합에 의해 함께 결합된 웬덤 배향 단섬유의 망상체로 이루어진 얇은 섬유성 시트이다.
- <24> 본 발명의 플록은 스테이플 섬유보다 더 얇은, 길이가 얇은 섬유를 의미한다. 플록의 길이는 약 0.5 mm 내지 약 15 mm이고 직경은 4 μ m 내지 50 μ m이며, 바람직하게는 길이는 1 mm 내지 12 mm이고 직경은 8 μ m 내지 40 μ m이다. 약 1 mm 미만인 플록은 플록이 사용되는 물질의 강도를 현저하게 증가시키지 않는다. 개별적인 섬유는 얹힐 수 있으며 물질 또는 슬러리에 전반적으로 균일하게 그리고 적합하게 분포될 수 없기 때문에, 약 15 mm를 초과하는 섬유 또는 플록은 종종 잘 작용하지 않는다. 일반적으로, 플록은 통상적인 섬유 절단 기기를 사용하여 연속 방사 필라멘트 또는 토우를 특정 길이 절편으로 절단함으로써 제조된다. 일반적으로, 섬유는 현저하게 피브릴화되지 않거나 전혀 피브릴화되지 않으면서 절단된다.
- <25> 피브리드는 종이에서 바인더로서 사용될 수 있는 비파립형 섬유성 또는 필름유사(film-like) 입자이다. 바람직하게는, 이의 융점 또는 분해점을 320°C를 초과한다. 피브리드는 섬유가 아니지만, 이는 웹에 의해 연결되는 섬유유사(fiber-like) 영역이 있다는 점에서 섬유성이다. 피브리드는 평균 길이가 0.2 mm 내지 1 mm이며, 최대

대 최소 치수의 비율이 5:1 내지 10:1이다. 피브리드 웹의 두께 치수는 1 μm 또는 2 μm 보다 작으며, 전형적으로 수분의 1 μm 정도이다. 피브리드는 건조되기 전 습윤상태로 사용될 수 있으며, 생성물의 다른 구성성분 또는 성분을 물리적으로 얹는 바인더로서 침착될 수 있다. 피브리드는, 단일 단계에서 중합체 용액을 침전시키고 전단 처리하는 미국 특허 제3,018,091호에 개시되어 있는 유형의 피브리드화 장치를 사용하는 것을 비롯한 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다.

<26> 본 발명은 폴리피리도비스이미다졸 섬유를 사용한다. 이러한 섬유는 강도가 높은 경질 막대형 중합체로부터 제조된다. 이러한 섬유의 폴리피리도비스이미다졸 중합체는 고유 점도가 20 d1/g 이상, 또는 25 d1/g 이상, 또는 28 d1/g 이상이다. 이러한 섬유는 PIPD 섬유 (또한, M5(등록상표) 섬유 및 폴리[2,6-디이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리디닐렌-1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌]으로부터 제조된 섬유로서 공지되어 있음)를 포함한다. PIPD 섬유는 하기 구조를 기재로 한다.



<27>

<28> 폴리벤즈이미다졸 섬유가 폴리비벤즈이미다졸인 점에서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 잘 알려져 있는 시판되는 PBI 섬유 또는 폴리벤즈이미다졸 섬유와 구별될 수 있다. 폴리비벤즈이미다졸 섬유는 경질 막대형 중합체가 아니며, 폴리피리도비스이미다졸에 비해 섬유 강도가 낮고 인장 모듈러스가 낮다.

<29> 평균 모듈러스가 약 310 GPa (2100 g/데니어)이며 평균 비강도가 약 5.8 GPa (39.6 g/데니어) 이하일 가능성이 있는 PIPD 섬유는 보고되어 있다. 이러한 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; Hageman, et al., Polymer, 1999, 40, 1313]에 기재되어 있다.

<30> 경질 막대형 폴리피리도이미다졸 중합체의 한 제조 방법은 시케마 등(Sikkema et al.)의 미국 특허 제5,674,969호에 상세하게 개시되어 있다. 폴리피리도이미다졸 중합체는 건조 구성성분의 혼합물을 폴리인산 (PPA) 용액과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 건조 구성성분은 피리도비스이미다졸 형성 단량체 및 금속 분말을 포함할 수 있다. 본 발명의 직물에서 사용되는 경질 막대형 섬유를 제조하는데 사용되는 폴리피리도비스이미다졸 중합체는 반복 단위수가 25 이상, 바람직하게는 100 이상이어야 한다.

<31> 본 발명의 목적을 위해, 폴리피리도이미다졸 중합체의 상대 분자량은, 적합한 용매, 예컨대 메탄 술폰산을 사용하여 중합체 농도 0.05 g/dl로 중합체 생성물을 회석하고, 30°C에서의 회석 용액 점도 값을 1회 이상 측정함으로써 적합하게 특성 규명된다. 본 발명의 폴리피리도이미다졸 중합체의 분자량 발현은 1회 이상의 회석 용액 점도 측정에 의해 적합하게 모니터링되며, 이와 상관 분석된다. 이에 따라, 전형적으로 중합체 분자량을 모니터링하기 위해 회석 용액의 상대 점도 ("V_{rel}" 또는 "n_{rel}" 또는 "n_{rel}") 및 고유 점도 ("V_{inh}" 또는 "n_{inh}" 또는 "n_{inh}")를 측정한다. 회석 중합체 용액의 상대 점도 및 고유 점도는 하기 수학식에 따른 관계가 있다.

$$V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C$$

<32>

<33> 상기 식에서, ln은 자연 로그 함수이며, C는 중합체 용액의 농도이다. V_{rel}은 단위가 없는 중합체 용액 점도 대 중합체 무함유 용매 점도의 비율이며, 따라서 V_{inh}는 농도의 역 단위 (전형적으로, 그램 당 데시리터 ("d1/g"))로 나타낸다. 이에 따라, 본 발명의 특정 양태에서, 메탄 술폰산 중 중합체 농도 0.05 g/dl에서 30°C에서의 고유 점도가 약 20 d1/g 이상인 중합체 용액을 제공하는 것을 특징으로 하는 폴리피리도이미다졸 중합체가 생성된다. 본원에 개시하는 본 발명에서 생성되는 보다 높은 분자량의 중합체는 점성의 중합체 용액을 생성하기 때문에, 메탄 술폰산 중 중합체 농도 약 0.05 g/dl가 적합한 시간 동안 고유 점도를 측정하기에 유용하다.

<34> 예들 들어 본 발명에서 유용한 피리도비스이미다졸 형성 단량체는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘파, 테레프탈산, 비스(4-벤조산), 옥시비스(4-벤조산), 2,5-디히드록시테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-피리도디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,6-퀴놀린디카르복실산 또는 이들의 임의의 배합물을 비롯한 다양한 산을 포함한다. 바람직하게는, 피리도비스이미다졸 형성 단량체는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘파 2,5-디히드록시테레프탈산을 포함한다. 특정 실시양태에서는, 피리도이미다졸 형성 단량체가 인산화되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 인

산화 피리도이미다졸 형성 단량체는 폴리인산 및 금속 촉매의 존재하에 중합된다.

- <35> 최종 중합체의 분자량을 설정하기 위해, 금속 분말이 사용될 수 있다. 전형적으로, 금속 분말은 철 분말, 주석 분말, 바나듐 분말, 크롬 분말 및 이들의 임의의 배합물을 포함한다.
- <36> 피리도비스이미다졸 형성 단량체 및 금속 분말을 혼합하고, 이어서 혼합물을 폴리인산과 반응시켜, 폴리피리도이미다졸 중합체 용액을 형성한다. 필요에 따라, 추가의 폴리인산이 중합체 용액에 첨가될 수 있다. 전형적으로, 중합체 용액을 다이 또는 방사구를 통해 압출 또는 방사하여, 필라멘트를 제조 또는 방사한다.
- <37> PIPD 펠프는 물에 대한 친화도가 높으며, 이는 펠프의 수분 함량이 높음을 의미한다. 상기는 동일한 정도로 물을 흡수하지 않아 정전기 문제로 고생하는 다른 고성능 펠프와 일반적으로 관련된 결함 및 응집(clumping)을 초래하는 정전기 효과를 제거하는데 도움이 되는 것으로 여겨진다. 또한, PIPD 펠프 및 PIPD 플록 모두는 자가결합에 현저하게 기여한다. 즉, 펠프로부터만 형성되거나 플록으로부터만 형성된 종이는 강도가 고성능 섬유로부터 제조되는 종래기술의 종이에 의해 예상되는 강도보다 현저하게 더 높다. 이론에 얹매이는 것을 원하지 않지만, 이러한 더 높은 강도는 플록 및 펠프의 단편의 표면 사이의 수소 결합으로 인한 것으로 여겨진다.
- <38> PIPD 펠프는 당업자에게 잘 알려져 있는 통상적인 펠프 제조 공정에서 제조될 수 있다. 예를 들면, 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 하인스 등(Haines et al.)의 미국 특허 제5,171,402호 및 미국 특허 제5,084,136호를 참조하기 바란다.
- <39> PIPD 섬유 이외에, 본 발명의 종이 조성물은 용액, 유상액, 혼탁액, 분말, 박편 및 섬유의 형태인 열경화성 및 열가소성 수지; 피브리드; 및 PIPD가 아닌 다른 중합체로부터의 펠프로 이루어진 군으로부터 선택되는 바인더 물질을 포함한다. 종이 제조 공정 동안의 또는 그 이후의 종이 조성물에 바인더 물질을 혼입할 수 있다. 따라서, 형성되고 캘린더링된 종이에는 수지 용액, 유상액, 혼탁액 또는 분말이 종이 제조 공정 완료 후 함침될 수 있다.
- <40> 바람직한 실시양태에서, 폐놀계 수지, 예폭시 수지 또는 다른 수지는 본 발명의 종이에 쉽게 함침된다. 수지에 의해 함침되는 능력의 한 측정값은 소정의 부피의 공기가 종이를 통과하는 속도를 측정하는 "구를리 힐 다공도"에 의해 측정되는 종이의 다공도로 나타낸다. 구를리 힐 다공도가 1초 내지 20초인 본 발명의 종이에는 수지가 쉽게 함침될 것으로 여겨진다. 다른 실시양태에서, 구를리 힐 다공도가 5초 내지 12초인 본 발명의 종이가 특히 바람직하다.
- <41> 마찬가지로, 본 발명의 종이는 밀도가 cm^3 당 0.08 내지 1.5 g이며, 일부 실시양태에서 밀도는 cm^3 당 0.6 내지 1.2 g이다.
- <42> 예를 들면, PIPD 펠프로부터의 종이는 (a) PIPD 펠프의 수성 분산액을 제조하는 단계; (b) 종이 제조 주형 공동부에서 수성 분산액을 희석하는 단계; (c) 수성 분산액으로부터 물을 배수시켜, 습윤 종이를 수득하는 단계; (d) 생성된 종이를 탈수 및 건조시키는 단계; 및 (e) 물리적 특성을 시험하기 위해 종이를 컨디션 조절하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <43> 본원에 기재하는 종이는 구조 복합물을 위해 유용하다. 종이로부터의 이러한 구조체의 구성물은 당업자에게 잘 알려져 있다. 본원에 기재하는 종이를 사용한 구조체는 별집형 중심 구조체, 점이식 종이 중심체, 인쇄 배선 기판 및 샌드위치 패널을 포함한다.
- <44> 구조 복합물에서 사용하기 위해, 본 발명의 종이에는 상이한 수지가 추가로 함침될 수 있다. 종이 제조 단계 동안에 또는 그 이후에 종이 구조체용 바인더로서 일부 수지가 먼저 사용되는 경우, 추가의 수지는 최초의 수지와 동일하거나 상이할 수 있으나, 그와 상용성일 수 있다.
- <45> <시험 방법>
- <46> 하기 비제한적인 실시예에서, 다음 시험 방법을 사용하여, 기록한 다양한 특징 및 특성을 결정하였다. ASTM은 미국재료시험협회(American Society of Testing Materials)를 지칭한다. TAPPI는 펠프제지공학회(Technical Association of Pulp and Paper Industry)를 지칭한다.
- <47> 종이의 두께 및 평량은 각각 ASTM D 645 및 ASTM D 646에 따라 결정하였다. 두께 측정값을 종이의 겉보기 밀도 계산시 사용하였다.
- <48> 종이의 밀도 (겉보기 밀도)는 ASTM D 202에 따라 결정하였다.

- <49> 본 발명의 종이 및 복합물의 인장 강도 및 모듈러스는 ASTM D 828에 따라 폭이 2.54 cm이며 게이지 길이가 18 cm인 시험 시편을 사용하여 인스트론(Instron) 유형 시험기에서 결정하였다.
- <50> 펠프의 캐나다 표준 여수도(Canadian Standard Freeness) (CSF)는 펠프의 희석 혼탁액이 배수될 수 있는 속도의 측정값이며, TAPPI 시험 방법 T 227에 따라 결정하였다.
- <51> 섬유 길이는 옵테스트 이큅먼트사(Optest Equipment Inc.) 제조의 섬유 품질 분석기(Fiber Quality Analyzer)를 사용하여 TAPPI 시험 방법 T 271에 따라 측정하였다.
- <52> 종이의 구름리 공기 다공도(저항도)는 TAPPI T 460에 따라 1.22 kPa의 압력 차이를 사용하여 원형 면적이 대략 6.4 cm²인 종이에 대해 실린더 배기량(cylinder displacement) 100 ml 당 초 단위의 공기 저항을 측정함으로써 결정하였다.
- <53> 본 발명의 종이의 인장강성도는 ASTM D 828에 따라 폭이 2.54 cm이며 게이지 길이가 18 cm인 시험 시편을 사용하여 인스트론 유형 시험기에서 결정하였다. 비인장강성도는 인장강성도를 종이의 평량으로 나누어 계산한 수학적 양으로서 결정하였다.

실시예

- <54> 실시예 1 내지 3에는 펠프의 형태인 PIPD 섬유를 함유하는 종이의 제조 및 특성을 나타냈다. 조성물이 PIPD 펠프를 포함하는 모든 종이의 인장 강도는 하기 경계 방정식을 충족시켰다.
- 인장 강도 > 또는 = **0.00057X * Y**
- <55>
- <56> 상기 식에서, X는 종이의 전체 고체 중 PIPD 펠프의 부피 부분 (%)이며, Y는 종이의 평량 (g/m²)이다. PIPD 펠프 기재 종이의 높은 강도는 종이를 제조하는 경우 그리고 최종 용도로 종이를 더 가공하는 경우 이를 현저하게 유리하게 했다 (더 가벼운 평량으로 수행하고/하거나 더 단순하고 더 값싼 설비를 사용하는 것이 가능했음). 메타-아라미드 피브리드가 추가의 바인더로서 작용하는 실시예 3에 나타낸 바와 같이, 종이 제조 단계 동안 추가의 바인더를 사용하는 것이 또한 가능했다. 그러나, PIPD 섬유 기재 종이의 경우, 추가의 바인더는 임의이며 꼭 필요한 것은 아니었다.
- <57> 실시예 4 내지 6에는 실시예 1 내지 3에서 형성된 종이를 기재로 하는 캘린더링한 종이의 제조를 나타냈다. 많은 복합물 적용을 위해 고밀도 종이가 필요하며, 캘린더링은 그러한 밀도를 달성하는 한 방법이다.
- <58> 실시예 7 내지 9에는 파라-아라미드 플록이 있는 PIPD 펠프 및 그의 조성물을 기재로 하는 수지 함침 종이 (수지 함량이 비교적 적음)를 나타냈다. 비교 실시예 A에 파라-아라미드 플록 및 메타-아라미드 피브리드의 시판 조성물을 기재로 하는 수지 함침 종이를 기재하였다. 수지 함량이 거의 동일할 때 PIPD 펠프 기재 종이의 강성도가 동일하거나 더 높으며 강도가 훨씬 더 높음을 알 수 있었다.
- <59> 비교 실시예 A는 종이 조성물 중 파라-아라미드 플록 함량이 실시예 9에 비해 더 높아도, 수지 함침 시트의 강성도 및 강도가 실시예 9에 비해 여전히 더 낮음을 나타냈다.

실시예 1

- <61> 물 300 ml와 함께 CSF가 약 200 ml인 PIPD 펠프 3.2 g (건조 중량)을 와링 블렌더(Waring Blender)에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 대략 21 cm×21 cm인 수초지 주형에 분산액을 따르고, 추가의 물 5000 g과 함께 혼합하였다. 습식(wet-laid) 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 넣고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 190 °C의 수초지 건조기에서 건조시켰다. 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

실시예 2

- <63> 물 800 ml와 함께 CSF가 약 300 ml인 PIPD 펠프 1.6 g (건조 중량)을 와링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 실험용 펠프 분쇄기에 물 약 2500 g과 함께 파라-아라미드 플록 1.6 g을 넣고, 3분 동안 교반하였다. 파라-아라미드 플록은 선밀도가 약 0.16 tex이며 절단 길이가 약 0.67 cm인 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드) 플록 (상품명 케블라(KEVLAR, 등록상표) 49 하에 이. 아이. 듀폰 드 네모아사(E. I. de Pont de Nemours and Company)에서 판매됨)이었다.
- <64> 대략 21 cm×21 cm인 수초지 주형에 두 분산액을 함께 따르고, 추가의 물 5000 g과 혼합하였다. 습식 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 넣고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 190 °C의 수초지 건조기에서 건조

시켰다. 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

실시예 3

물 800 ml와 함께 CSF가 약 300 ml인 PIPD 펄프 0.64 g (건조 중량)을 와링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 실험용 펄프 분쇄기에 파라-아라미드 플록 2.24 g 및 CSF가 약 40 ml인 네버 드라이드(never dried) 메타-아라미드 피브리드 0.32 g (건조 중량 기준)을 물 약 2500 g과 함께 넣고, 3분 동안 교반하였다. 파라-아라미드 플록은 선밀도가 약 0.16 tex이며 절단 길이가 약 0.67 cm인 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드) 플록 (상품명 케블라(KEVLAR, 등록상표) 49 하에 이. 아이. 듀폰 드 네모아사에서 판매됨)이었다. 메타-아라미드 피브리드는 미국 특허 제3,756,908호에 기재되어 있는 바와 같이 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드)로부터 제조되었다.

대략 21 cm×21 cm인 수초지 주형에 두 분산액을 함께 따르고, 추가의 물 5000 g과 혼합하였다. 습식 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 넣고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 190°C의 수초지 건조기에서 건조시켰다. 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

실시예 4 내지 6

각각의 실시예 1 내지 3에서 제조한 종이 샘플을 건조시킨 후, 온도가 약 300°C이며 선압력이 약 1200 N/cm인 금속-금속 캘린더의 납에서 캘린더링하였다. 최종 종이의 특성을 하기 표 2에 나타냈다.

실시예 7 내지 9

실시예 4 내지 6의 종이에 용매 기재 폐놀계 수지 (듀레즈사(Durez Corporation)로부터의 폴리오펜(PLYOPHEN) 23900)를 함침시킨 다음, 압지를 사용하여 표면으로부터 임의의 과잉량의 수지를 제거하고, 실온 내지 82°C로 가열하고 이 온도에서 15분 동안 유지하고, 121°C로 온도를 상승시키고 이 온도에서 또다른 15분 동안 유지하고, 182°C로 온도를 상승시키고 이 온도에서 60분 동안 유지하여 온도를 경사 상승시켜서 오븐에서 경화시킴으로써 수지 함침 종이를 제조하였다. 최종 함침 종이의 특성을 하기 표 2에 나타냈다.

비교 실시예 A

물 약 2500 g과 함께 실험용 펄프 분쇄기에 CSF가 약 40 ml인 메타-아라미드 피브리드 0.64 g (건조 중량) 및 파라-아라미드 플록 2.56 g을 넣고, 3분 동안 교반하였다. 메타-아라미드 피브리드는 미국 특허 제3,756,908호에 기재되어 있는 바와 같이 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드)로부터 제조되었다. 파라-아라미드 플록은 실시예 2와 동일했다. 대략 21 cm×21 cm인 수초지 주형에 분산액을 따르고, 추가의 물 5000 g과 혼합하였다. 습식 시트가 형성되었다. 시트를 2장의 압지 사이에 넣고, 밀대를 사용하여 손으로 밀고, 190°C의 수초지 건조기에서 건조시켰다. 그 후, 온도가 약 300°C이며 선압력이 약 1200 N/cm인 금속-금속 캘린더의 납에서 종이를 캘린더링하였다. 그리고, 실시예 7 내지 9에 기재한 바와 같이, 폐놀계 수지를 함침시켰다. 최종 함침 종이의 조성 및 특성을 하기 표 2에 나타냈다.

표 1

평량이 68 g/m²인 종이 샘플의 특성

실시예	종이 조성, 중량%			종이 밀도, g/cm ³	고체 중 PIPD 펄프의 부피 %	경계 강도, N/cm	종이의 인장 강도, N/cm
1	100	--	--	0.36	100	3.85	4.90
2	50	50	--	0.22	45.9	1.77	3.68
4	100	--	--	1.16	100	--	9.22
5	50	50	--	1.02	45.9	--	9.49
3	20	70	10	0.20	17.0	0.66	5.8
6	20	70	10	1.00	17.0	--	21.7

표 2

캘린더링한 68 g/m²의 종이를 기재로 하는 수지 함침 시트의 특성

실시 예	종이 조성, 중량%			복합물 중 수지 함량, 중량%	비인장강성도, (N/cm)/(g/m ²)	인장 강도, N/cm
7	100	--	--	15	74	114
8	50	50	--	26	98	109
9	20	70	10	23	113	87
비교 실시 예 A	--	80	20	21	77	58

<75>