	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0083171 (43) 공개일자 2008년09월16일
(51) Int. Cl. <i>D21H 11/20</i> (2006.01) <i>D21H 11/00</i> (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 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007 (72) 발명자 레빗, 미크헤일, 알. 미국 23059 버지니아주 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) 요약

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

### 청구항 2

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

### 청구항 3

제1항에 있어서, 폴리피리도비스이미다졸 섬유가 PIPD인 종이.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 페놀계 수지가 함침된 후의 비인장강성도가 110 내지 150  $\text{(N/cm)/(g/m}^2\text{)}$ 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  $\text{cm}^3$  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 벌집형 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

폴리피리도비스이미다졸 섬유 및 임의적인 바인더의 슬러리를 형성하는 단계, 및 하나 이상의 단계에서 적어도 일부의 물을 제거하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는, (i) 밀도가  $\text{cm}^3$  당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이  $\text{m}^2$  당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 페놀계 수지가 함침되는 경우 비인장강성도가  $100 \text{ (N/cm)} / (\text{g/m}^2)$  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, 폴리피리도비스이미다졸 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.

### 기술분야

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

### 배경기술

<4> 고성능 종이가 아라미드 섬유로부터 제조되었다. 예를 들면, 미국 특허 제2,999,788호, 제3,756,908호 및 제4,472,241호를 참조하기 바란다. 일부 아라미드 종이는 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 종이 필요하다.

<7> <발명의 개요>

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

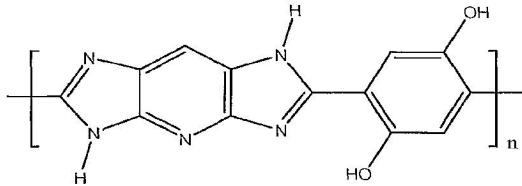
- <9> 특정 실시양태에서, 바인더 물질은 폐놀계 수지이다. 상기 종이를 위한 바인더 물질로서 다른 수지 및 또한 피브리드(fibrid), 폴리피리도비스이미다졸 중합체가 아닌 중합체로부터의 펄프, 열가소성 플록(floc) 및 열가소성 분말이 사용될 수 있다.
- <10> 1종의 바람직한 폴리피리도비스이미다졸 섬유는 PIPD이다. 일부 실시양태에서, 종이는 70 중량% 내지 90 중량%의 PIPD 섬유를 포함한다.
- <11> 일부 종이는 폐놀계 수지가 함침된 후의 비인장강성도가 110 내지 150 (N/cm)/(g/m<sup>2</sup>)이다.
- <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 cm<sup>3</sup> 당 0.6 내지 1.2 g이다. 일부 종이는 평량이 m<sup>2</sup> 당 15 내지 65 g이다.
- <14> 일부 종이는 전도성 충전제, 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 cm<sup>3</sup> 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m<sup>2</sup> 당 10 내지 150 g이고, (iii) 폐놀계 수지가 함침된 후의 비인장강성도가 100 (N/cm)/(g/m<sup>2</sup>) 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 cm<sup>3</sup> 당 0.08 내지 1.5 g이고, (ii) 평량이 m<sup>2</sup> 당 10 내지 150 g이며, 15 중량% 이상의 폐놀계 수지가 함침된 경우 비인장강성도가 100 (N/cm)/(g/m<sup>2</sup>) 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 초지 기계에서 제조가능한 편평한 시트이다. 바람직한 실시양태에서, 이러한 시트는, 일반적으로 물 현탁액으로부터 생성되며 그들 자체의 화학적 인력, 마찰, 얽힘, 바인더 또는 이들의 조합에 의해 함께 결합된 랜덤 배향 단섬유의 망상체로 이루어진 얇은 섬유성 시트이다.
- <24> 본 발명의 플록은 스테이플 섬유보다 더 짧은, 길이가 짧은 섬유를 의미한다. 플록의 길이는 약 0.5 mm 내지 약 15 mm이고 직경은 4 μm 내지 50 μm이며, 바람직하게는 길이는 1 mm 내지 12 mm이고 직경은 8 μm 내지 40 μm이다. 약 1 mm 미만인 플록은 플록이 사용되는 물질의 강도를 현저하게 증가시키지 않는다. 개별적인 섬유는 얽힐 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 비과립형 섬유성 또는 필름유사(film-like) 입자이다. 바람직하게는, 이의 용점 또는 분해점은 320℃를 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  $\mu\text{m}$  또는 2  $\mu\text{m}$ 보다 작으며, 전형적으로 수분의 1  $\mu\text{m}$  정도이다. 피브리드는 건조되기 전 습윤상태로 사용될 수 있으며, 생성물의 다른 구성성분 또는 성분을 물리적으로 엮는 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 dl/g 이상, 또는 25 dl/g 이상, 또는 28 dl/g 이상이다. 이러한 섬유는 PIPD 섬유 (또한, M5(등록상표) 섬유 및 폴리[2,6-다이미다조[4,5-b:4,5-e]-피리다닐렌-1,4-(2,5-디히드록시)페닐렌]으로부터 제조된 섬유로서 공지되어 있음)를 포함한다. PIPD 섬유는 하기 구조를 기초로 한다.



<27> 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.

<28> 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.

<29> 경질 막대형 폴리피리도이미다졸 중합체의 한 제조 방법은 시케마 등(Sikkema et al.)의 미국 특허 제5,674,969 호에 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.

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

<31> 
$$V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C$$

<32> 상기 식에서,  $\ln$ 은 자연 로그 함수이며,  $C$ 는 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 (" $\text{dl/g}$ ") )로 나타낸다. 이에 따라, 본 발명의 특정 양태에서, 메탄 술폰산 중 중합체 농도 0.05 g/dl에서 30°C에서의 고유 점도가 약 20 dl/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.

<33> 예들 들어 본 발명에서 유용한 피리도비스이미다졸 형성 단량체는 2,3,5,6-테트라아미노피리딘과, 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-테트라아미노피리딘과 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 펄프는 물에 대한 친화도가 높으며, 이는 펄프의 수분 함량이 높음을 의미한다. 상기는 동일한 정도로 물을 흡수하지 않아 정전기 문제로 고생하는 다른 고성능 펄프와 일반적으로 관련된 결함 및 응집(clumping)을 초래하는 정전기 효과를 제거하는데 도움이 되는 것으로 여겨진다. 또한, PIPD 펄프 및 PIPD 플록 모두는 자가결합에 현저하게 기여한다. 즉, 펄프로부터만 형성되거나 플록으로부터만 형성된 종이는 강도가 고성능 섬유로부터 제조되는 종래기술의 종이에 의해 예상되는 강도보다 현저하게 더 높다. 이론에 얽매이는 것을 원하지 않지만, 이러한 더 높은 강도는 플록 및 펄프의 단편의 표면 사이의 수소 결합으로 인한 것으로 여겨진다.
- <38> PIPD 펄프는 당업자에게 잘 알려져 있는 통상적인 펄프 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, 현탁액, 분말, 박편 및 섬유의 형태인 열경화성 및 열가소성 수지; 피브리드; 및 PIPD가 아닌 다른 중합체로부터의 펄프로 이루어진 군으로부터 선택되는 바인더 물질을 포함한다. 종이 제조 공정 동안의 또는 그 이후의 종이 조성물에 바인더 물질을 혼합할 수 있다. 따라서, 형성되고 캘린더링된 종이는 수지 용액, 유상액, 현탁액 또는 분말이 종이 제조 공정 완료 후 함침될 수 있다.
- <40> 바람직한 실시양태에서, 폐놀계 수지, 에폭시 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 종이는 수지가 쉽게 함침될 것으로 여겨진다. 다른 실시양태에서, 구를리 힐 다공도가 5초 내지 12초인 본 발명의 종이 가 특히 바람직하다.
- <41> 마찬가지로, 본 발명의 종이는 밀도가  $\text{cm}^3$  당 0.08 내지 1.5 g이며, 일부 실시양태에서 밀도는  $\text{cm}^3$  당 0.6 내지 1.2 g이다.
- <42> 예를 들면, PIPD 펄프로부터의 종이는 (a) PIPD 펄프의 수성 분산액을 제조하는 단계; (b) 종이 제조 주형 공동부에서 수성 분산액을 회석하는 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 벌집형 중심 구조체, 접이식 종이 중심체, 인쇄 배선 기판 및 샌드위치 패널을 포함한다.
- <44> 구조 복합물에서 사용하기 위해, 본 발명의 종이에 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 펄프제지공학회(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> 펄프의 캐나다 표준 여수도(Canadian Standard Freeness) (CSF)는 펄프의 희석 현탁액이 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 cm<sup>2</sup>인 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 펄프의 형태인 PIPD 섬유를 함유하는 종이의 제조 및 특성을 나타냈다. 조성물이 PIPD 펄프를 포함하는 모든 종이의 인장 강도는 하기 경계 방정식을 충족시켰다.

<55> 
$$\text{인장 강도} > \text{또는} = 0.00057X * Y$$

- <56> 상기 식에서, X는 종이의 전체 고체 중 PIPD 펄프의 부피 부분 (%)이며, Y는 종이의 평량 (g/m<sup>2</sup>)이다. PIPD 펄프 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 나타난 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 펄프 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 펄프 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.

### <60> 실시예 1

- <61> 물 300 ml와 함께 CSF가 약 200 ml인 PIPD 펄프 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℃의 수초지 건조기에서 건조시켰다. 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

### <62> 실시예 2

- <63> 물 800 ml와 함께 CSF가 약 300 ml인 PIPD 펄프 1.6 g (건조 중량)을 와링 블렌더에 넣고, 1분 동안 교반하였다. 실험용 펄프 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℃의 수초지 건조기에서 건조

시켰다. 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

<65> **실시예 3**

<66> 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.

<67> 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℃의 수초지 건조기에서 건조시켰다. 최종 종이의 조성 및 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

<68> **실시예 4 내지 6**

<69> 각각의 실시예 1 내지 3에서 제조한 종이 샘플을 건조시킨 후, 온도가 약 300℃이며 선압력이 약 1200 N/cm인 금속-금속 캘린더의 넘에서 캘린더링하였다. 최종 종이의 특성을 하기 표 2에 나타냈다.

<70> **실시예 7 내지 9**

<71> 실시예 4 내지 6의 종이에 용매 기재 페놀계 수지 (듀레즈사(Durez Corporation)로부터의 플리오펜(PLYOPHEN) 23900)를 함침시킨 다음, 압지를 사용하여 표면으로부터 임의의 과잉량의 수지를 제거하고, 실온 내지 82℃로 가열하고 이 온도에서 15분 동안 유지하고, 121℃로 온도를 상승시키고 이 온도에서 또다른 15분 동안 유지하고, 182℃로 온도를 상승시키고 이 온도에서 60분 동안 유지하여 온도를 경사 상승시켜서 오븐에서 경화 시킴으로써 수지 함침 종이를 제조하였다. 최종 함침 종이의 특성을 하기 표 2에 나타냈다.

<72> **비교 실시예 A**

<73> 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℃의 수초지 건조기에서 건조시켰다. 그 후, 온도가 약 300℃이며 선압력이 약 1200 N/cm인 금속-금속 캘린더의 넘에서 종이를 캘린더링하였다. 그리고, 실시예 7 내지 9에 기재한 바와 같이, 페놀계 수지를 함침시켰다. 최종 함침 종이의 조성 및 특성을 하기 표 2에 나타냈다.

**표 1**

평량이 68 g/m<sup>2</sup>인 종이 샘플의 특성

실시예	종이 조성, 중량%	종이 밀도, g/cm <sup>3</sup>		경계 강도, N/cm		종이의 인장 강도, N/cm
	PIPD 펄프	p- 아라미드 플록	m- 아라미드 피브리드	고체 중 PIPD 펄프의 부피 %		
1	100	--	--	0.36	100	3.85
2	50	50	--	0.22	45.9	1.77
4	100	--	--	1.16	100	--
5	50	50	--	1.02	45.9	--
3	20	70	10	0.20	17.0	0.66
6	20	70	10	1.00	17.0	--

<74>



표 2

캘린더링한 68 g/㎡의 종이를 기제로 하는 수지 함침 시트의 특성

실시예	종이 조성, 중량%			복합물 중 수지 함량, 중량%	비인장강성도, (N/cm)/(g/m <sup>2</sup> )	인장 강도, N/cm
	PIPD 펄프	p-아라미드 폴록	m-아라미드 피브리드			
7	100	---	---	15	74	114
8	50	50	---	26	98	109
9	20	70	10	23	113	87
비교 실시예 A	---	80	20	21	77	58

<75>