



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월21일

(11) 등록번호 10-1980243

(24) 등록일자 2019년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D02G 3/02 (2006.01) D01D 5/06 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7023561

(22) 출원일자(국제) 2013년02월14일

심사청구일자 2018년02월12일

(85) 번역문제출일자 2014년08월22일

(65) 공개번호 10-2014-0129050

(43) 공개일자 2014년11월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/026124

(87) 국제공개번호 WO 2013/126268

국제공개일자 2013년08월29일

(30) 우선권주장

13/766,112 2013년02월13일 미국(US)

61/602,963 2012년02월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006045755 A*

KR1020120106839 A*

JP소화59130314 A

WO2011076914 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드
115

(72) 발명자

탬, 토마스

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 퍼. 오.
박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔
널 인코포레이티드, 특허 서비스 엔/에스
에이비/2비

영, 존, 암스트롱

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 퍼. 오.
박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔
널 인코포레이티드, 특허 서비스 엔/에스
에이비/2비

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 고 강인성 고 탄성을 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 및 그 제조방법

(57) 요약

초고분자량 폴리에틸렌("UHMW PE") 필라멘트 및 다중-필라멘트 양 제조방법, 및 이로부터 제조된 양 및 물품이 제공된다. 각 공정은 상업적으로 실행 가능한 처리 속도로 45-60g/denier의 강인성을 갖는 UHMW PE 양을 생성한다.

(72) 발명자

클레인, 랄프

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박
스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널
인코포레이티드, 특히 서비스 엠/에스 에이비/2비

탈렌트, 마크

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박
스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널
인코포레이티드, 특히 서비스 엠/에스 에이비/2비

아디프, 헨리, 제라드

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박
스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널
인코퍼레이티드, 특히 서비스 엠/에스 에이비/2비

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양으로서, 상기 양은 UHMW PE 폴리머로부터 제조되며, 상기 UHMW PE 폴리머는 적어도 21d1/g의 고유 점도 및 상기 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대하여 90%를 초과하는 양 고유 점도를 가지며; 여기서 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되는 것인, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양 고유 점도는 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대하여 95%를 초과하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양 고유 점도는 적어도 21d1/g인, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양.

청구항 4

제1항의 복수의 양으로부터 형성된 복합체.

청구항 5

적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양의 제조방법으로서,

상기 양은 UHMW PE 폴리머로부터 제조되며, 상기 UHMW PE 폴리머는 적어도 21d1/g의 고유 점도 및 상기 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대하여 90%를 초과하는 양 고유 점도를 가지며; 여기서 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되며,

상기 제조방법은

- a) 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 폴리머 및 스피닝 용매를 포함하며, 상기 UHMW PE 폴리머는 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정시 적어도 21d1/g의 고유 점도를 갖는, 혼합물을 제공하는 단계;
- b) 상기 혼합물로부터 용액을 형성하는 단계;
- c) 상기 용액을 방적돌기에 통과시켜 복수의 용액 필라멘트를 형성하는 단계;
- d) 상기 용액 필라멘트를 상기 UHMW PE 폴리머의 겔화점 아래의 온도로 냉각시켜 겔 양을 형성하는 단계;
- e) 상기 겔 양으로부터 상기 스피닝 용매를 제거하여 드라이 양을 형성하는 단계; 및
- f) 상기 용액 필라멘트, 겔 필라멘트 및 고형 필라멘트 중 적어도 하나를 하나 이상의 단계에서 스트레칭하여 45g/d 보다 큰 강인성을 갖는 양 산물을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 양 산물은 상기 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대해 90%를 초과하는 고유 점도를 가지며; 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되는 것인, 양 산물 형성단계

를 포함하며, 그리고

여기서 상기 방법은 단계 c) 전에 상기 혼합물 및/또는 상기 용액을 질소로 스파징하는 단계를 더 포함하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양은 30d1/g 이상의 고유 점도를 갖는 UHMW PE 폴리머로부터 제조되는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 양은 UHMW PE 폴리머와 용매의 블렌드를 포함하는 조성물로부터 제조되며, 여기서 상기 UHMW PE 폴리머는 상기 용매와 상기 UHMW PE 폴리머의 중량을 기준으로 5중량% 미만의 양으로 상기 블렌드에 존재하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법.

청구항 8

적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법으로서,

- a) 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 폴리머 및 스피닝 용매를 포함하며, 상기 UHMW PE 폴리머는 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정시 적어도 35d1/g의 고유 점도를 갖는, 혼합물을 제공하는 단계;
- b) 상기 혼합물로부터 용액을 형성하는 단계;
- c) 상기 용액을 방적돌기에 통과시켜 복수의 용액 필라멘트를 형성하는 단계;
- d) 상기 용액 필라멘트를 상기 UHMW PE 폴리머의 겔화점 아래의 온도로 냉각시켜 겔 양을 형성하는 단계;
- e) 상기 겔 양으로부터 상기 스피닝 용매를 제거하여 드라이 양을 형성하는 단계; 및
- f) 상기 용액 필라멘트, 겔 필라멘트 및 고형 필라멘트 중 적어도 하나를 하나 이상의 단계에서 스트레칭하여 45g/d 보다 큰 강인성을 갖는 양 산물을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 양 산물은 적어도 21d1/g의 고유 점도를 가지며; 상기 고유 점도는 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되는 것인, 양 산물 형성단계를 포함하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양은 UHMW PE 폴리머와 용매의 블렌드를 포함하는 조성물로부터 제조되며, 여기서 상기 UHMW PE 폴리머는 상기 용매와 상기 UHMW PE 폴리머의 중량을 기준으로 5중량% 미만의 양으로 상기 블렌드에 존재하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법.

청구항 10

제8항의 제조방법으로부터 형성되며, 적어도 45g/denier의 강인성 및 1.4dpf 이상의 필라멘트당 테니어를 갖는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 얀은 적어도 50g/데니어의 강인성을 갖는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 얀.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 얀은 적어도 30d1/g의 고유 점도를 갖는 UHMW PE 폴리머로부터 제조되는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 얀.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 UHMW PE 폴리머는 3 이하의 중량 평균 분자량 대 수평균 분자량(M_w/M_n)의 비를 갖는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 얀.

청구항 14

제5항에 있어서,

상기 스파징 단계는 단계 b) 후에 수행되는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 얀의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

단계 b) 후, 하지만 단계 c) 전에 상기 혼합물 및/또는 상기 용액을 질소로 스파징하는 단계를 더 포함하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 얀의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 2월 24일에 제출된 동시-계류중인 미국 임시출원 일련번호 제 61/602,963호의 우선권을 주장하며, 이는 그 전체가 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다.

[0002] 본 발명은 초고분자량 폴리에틸렌("UHMW PE") 필라멘트 및 다중-필라멘트 얀 제조방법, 및 이로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 강인성, 인장 탄성을 및 파괴 에너지(energy-to-break)와 같은 고 인장 특성을 갖는 초고분자량 폴리(알파-올레핀) 다중-섬유 얀이 제조되어 왔다. 상기 얀은 방탄복, 헬멧, 흉갑, 헬리콥터 좌석, 파편 방패, 카약, 카누, 자전거 및 보트와 같은 복합 스포츠 장비와 같은 충격 흡수 및 내탄도성을 필요로 하는 적용에; 그리고 낚시줄, 듯, 로프, 봉합선 및 직물에 유용하다.

[0004]

초고분자량 폴리(알파-올레핀)은 적어도 약 300,000g/mol의 분자량을 갖는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(부텐-1), 폴리(4-메틸-펜텐-1), 이들의 코폴리머, 블렌드 및 부가 생성물을 포함한다. 이러한 폴리머로부터 형성되는 고 강인성 필라멘트 및 섬유의 제조에 대해 다수의 다양한 기술이 알려져 있다. 고 강인성 폴리에틸렌 섬유는 초고분자량 폴리에틸렌을 함유하는 용액을 스피닝하여 제조될 수 있다. 초고분자량 폴리에틸렌 입자는 적절한 용매와 혼합되고, 이에 의해 상기 입자는 용매와 함께 팽창되고 용매에 의해 용해되어 용액을 형성한다. 그 다음, 그 용액은 방적돌기를 통해 압출되어 용액 필라멘트를 형성한 다음, 그 용액 필라멘트를 겔 상태로 냉각하여 겔 필라멘트를 형성하고, 그 다음 스피닝 용매를 제거하여 용매-프리 필라멘트를 형성한다. 상기 용액 필라멘트, 상기 겔 필라멘트 및 상기 용매-프리 필라멘트 중 하나 이상을 하나 이상의 단계로 고 배향 상태로 늘리거나 당긴다. 일반적으로, 이러한 필라멘트는 "겔-스핀(gel-spun)" 폴리에틸렌 필라멘트로 알려져 있다. 겔 스피닝 공정은, 접힌 사슬 분자 구조의 형성을 막고, 보다 효율적으로 인장 하중을 전송하는 확대 사슬 구조의 형성에 유리하기 때문에 바람직하다. 또한, 겔-스핀 필라멘트는 이로부터 형성되는 폴리머의 용점보다 더 높은 용점을 갖는 경향이 있다. 예를 들어, 약 150,000 내지 약 2백만의 분자량을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌은 일반적으로 별크 폴리머에서 138°C의 용점을 갖는다. 이러한 물질로 제조된 고 배향 폴리에틸렌 필라멘트는 약 7°C 내지 약 13°C 더 높은 용점을 갖는다. 용점의 이러한 경미한 증가는 별크 폴리머에 비해 상기 필라멘트의 결정질 완성도 및 더 높은 결정질 배향을 반영한다. 다중-필라멘트 겔 스피닝 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 얀은 예를 들어, Honeywell International Inc.에 의해 제조된다.

[0005]

겔-스핀 폴리에틸렌 필라멘트를 형성하는 다양한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제4,413,110호; 제4,536,536호; 제4,551,296호; 제4,663,101호; 제5,032,338호; 제5,578,374호; 제5,736,244호; 제5,741,451호; 제5,958,582호; 제5,972,498호; 제6,448,359호; 제6,746,975호; 제6,969,553호; 제7,078,099호; 제7,344,668호 및 미국 특허출원공개 제2007/0231572호에 기재되어 있으며, 이를 모두 본 발명과 호환가능한 정도로 참고문헌으로 포함된다. 예를 들어, 미국 특허 제4,413,110호, 4,663,101호 및 제5,736,244호에는 고 강인성, 고 탄성을 섬유를 형성하기 위한, 폴리에틸렌 겔 전구체의 형성 및 이로부터 얻어진 저 다공성 크세로겔의 스트레칭에 대해 기재되어 있으며, 미국 특허 제5,578,374호 및 제5,741,451호에는 이미 배향된 폴리에틸렌 섬유를 특정 온도 및 드로우 속도에서 드로잉함으로써 포스트-스트레칭하는 것이 기재되어 있다. 미국 특허 제6,746,975호에는 유체 산물을 형성하기 위해 다중-오리피스 방적기를 통해 직교류 가스 스트림으로 압출함으로써 폴리에틸렌 용액으로부터 형성되는 고 강인성, 고 탄성을 다중필라멘트 얀이 기재되어 있다. 유체 산물을 겔화되고, 스트레칭되어 크세로겔로 형성된다. 그 다음, 크세로겔은 2단 스트레칭에 적용되어 원하는 다중필라멘트 얀으로 형성된다. 미국 특허 제7,078,099호에는 증가된 분자 구조 완성도를 갖는 드로잉된, 겔-스핀 다중필라멘트 폴리에틸렌 얀이 기재되어 있다. 상기 얀은 향상된 제조 공정에 의해 제조되며, 고도의 분자 오더 및 결정질 오더를 갖는 다중필라멘트 얀을 성취하도록 특수화된 조건하에서 드로잉된다. 미국 특허 제7,344,668호에는 강제 대류 에어 오븐에서 실질적으로 희적제를 함유하지 않는 겔-스핀 폴리에틸렌 다중필라멘트 얀을 드로잉하는 공정 및 이에 의해 제조된 드로잉된 얀이 기재되어 있다. 드로우 비, 스트레칭 속도, 체류 시간, 오븐 길이 및 공급 속도의 공정 조건은 향상된 효율 및 생산성을 달성하도록 서로 특정 관계로 선택된다.

[0006]

선행 문헌들의 가르침에도 불구하고, 상업적 규모 제조에 적절한 보다 높은 생산성을 갖는 고 강인성 UHMW PE 다중-필라멘트 얀을 제조하는 방법이 이 기술분야에 여전히 요구된다. UHMW PE 얀의 이론적 강도는 C-C 결합 산출에 근거하여 약 200g/데니어이다. 그러나, 이러한 최대 강인성의 섬유는 상기 UHMW PE 폴리머의 가공성 한계로 인해 현재 달성되지 못한다. 예를 들어, 고 강인성을 갖는 UHMW PE 섬유는 고 분자량을 갖는 UHMW PE 출발물질에 상응한다. 따라서, UHMW PE 섬유 강도는 이론적으로 이로부터 제조되는 UHMW PE 원료 물질의 분자량을 증가시킴으로써 증가될 수 있다. 그러나, 폴리머 분자량의 증가는 다양한 공정 결함을 일으킨다. 예를 들어, 고 강인성을 갖는 섬유는 스트레칭 중에 섬유의 파괴를 피하기 위해 보다 느리고 보다 조심스럽게 조절된 섬유 드로잉을 요구한다. 그러나, 이러한 보다 느린 섬유 드로잉은, 섬유 생산량 및 공정의 상업적 실행 가능성을 제한하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 폴리머 분자량의 증가는 보다 높은 분자량 물질을 다루기 위해 상승된 압출 온도 및 압력을 필요로 하나, 이러한 보다 격렬한 조건은 폴리머 열화를 촉진하고 획득가능한 섬유 인장 특성을 제한한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이러한 제한으로 인해 고 강도 UHMW PE 양, 특히 45g/denier 이상의 양 강인성을 갖는 고강도 UHMW PE 양의 제조는 도전적이고 상당히 느리게 착수되고 있다. 미국 특허 제4,617,233호와 같이 45g/denier 이상의 강인성을 갖는 UHMW PE 섬유의 제조에 대해 기술되어 있는 어느 관련 문헌은 현실적인, 상업적으로 실행가능한 규모로 옮겨질 수 없는 성취를 언급하고 있다. 상업적으로 실행가능한 처리 속도로 45g/denier 이상의 강인성을 갖는 UHMW PE 양을 제조할 수 있는 관련 기술의 방법은 현재 알려지지 않았다. 따라서, 높은 생산 용량으로 강한 UHMW PE 양을 제조하는 보다 효율적인 방법이 이 기술분야에 여전히 요구된다. 본 발명은 이 기술분야에서 이러한 문제에 대한 해결 방안을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양으로서, 상기 양은 UHMW PE 폴리머로부터 제조되며, 상기 UHMW PE 폴리머는 적어도 약 21d1/g의 고유 점도 및 상기 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대하여 90%를 초과하는 양 고유 점도를 가지며; 여기서 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되는 것인, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은

[0010] 적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양의 제조방법으로서,

[0011] 상기 양은 UHMW PE 폴리머로부터 제조되며, 상기 UHMW PE 폴리머는 적어도 약 21d1/g의 고유 점도 및 상기 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대하여 90%를 초과하는 양 고유 점도를 가지며; 여기서 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되며,

[0012] 상기 제조방법은

[0013] a) 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 폴리머 및 스피닝 용매를 포함하며, 상기 UHMW PE 폴리머는 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정시 적어도 약 21d1/g의 고유 점도를 갖는, 혼합물을 제공하는 단계;

[0014] b) 상기 혼합물로부터 용액을 형성하는 단계;

[0015] c) 상기 용액을 방적돌기에 통과시켜 복수의 용액 필라멘트를 형성하는 단계;

[0016] d) 상기 용액 필라멘트를 상기 UHMW PE 폴리머의 젤화점 아래의 온도로 냉각시켜 젤 양을 형성하는 단계;

[0017] e) 상기 젤 양으로부터 상기 스피닝 용매를 제거하여 드라이 양을 형성하는 단계; 및

[0018] f) 상기 용액 필라멘트, 젤 필라멘트 및 고형 필라멘트 중 적어도 하나를 하나 이상의 단계에서 스트레칭하여 45g/d 보다 큰 강인성을 갖는 양 산물을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 양 산물은 상기 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대해 90%를 초과하는 고유 점도를 가지며; 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정되는 것인, 양 산물 형성단계

[0019] 를 포함하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은

[0021] 적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법으로서,

[0022] a) 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 폴리머 및 스피닝 용매를 포함하며, 상기 UHMW PE 폴리머는 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 테칼린으로 측정시 적어도 약 35d1/g의 고유 점도를 갖는, 혼합물을 제공하는 단계;

[0023] b) 상기 혼합물로부터 용액을 형성하는 단계;

- [0024] c) 상기 용액을 방적돌기에 통과시켜 복수의 용액 필라멘트를 형성하는 단계;
- [0025] d) 상기 용액 필라멘트를 상기 UHMW PE 폴리머의 결화점 아래의 온도로 냉각시켜 젤 양을 형성하는 단계;
- [0026] e) 상기 젤 양으로부터 상기 스피닝 용매를 제거하여 드라이 양을 형성하는 단계; 및
- [0027] f) 상기 용액 필라멘트, 젤 필라멘트 및 고형 필라멘트 중 적어도 하나를 하나 이상의 단계에서 스트레칭하여 45g/d 보다 큰 강인성을 갖는 양 산물을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 양 산물은 적어도 약 21d1/g의 고유 점도를 가지며; 상기 고유 점도는 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 데칼린으로 측정되는 것인, 양 산물 형성 단계
- [0028] 를 포함하는, 초고분자량 폴리에틸렌 다중-필라멘트 양의 제조방법을 제공한다.

[0029] 또한, 적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양으로서, 여기서 상기 양은 UHMW PE 및 추출 용매를 포함하는 용액으로부터 제조되며, 상기 UHMW PE는 상기 용액의 6.5중량% 이하로 포함되며, 상기 양은 1.4dpf 내지 2.2dpf의 데니어 퍼 필라멘트(denier per filament)를 갖는, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 다중-필라멘트 양이 제공된다.

[0030] 또한, 본 발명은 본 발명의 양을 포함하는 물품을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 목적상, "섬유(fiber)"는 폭 및 두께의 횡경 보다 상당히 더 큰 길이 치수로 길게 늘어진 바디이다. 본 발명에 사용되는 섬유들의 단면은 광범위하게 다를 수 있으며, 단면이 원형, 평면이거나 직사각형일 수 있다. 따라서, 용어, "섬유"는 규칙적이거나 비규칙적인 단면을 갖는 필라멘트, 리본, 스트립 등을 포함하나, 상기 섬유는 실질적으로 원형 단면을 갖는 것이 바람직하다. 본 명세서에 사용된 용어 "양(yarn)"은 다중 섬유들로 구성된 단일 가닥으로 정의된다. 단일 섬유는 하나의 필라멘트 또는 다중 필라멘트들로부터 형성될 수 있다. 본 명세서에서 단지 하나의 필라멘트로부터 형성된 섬유를 "단일-필라멘트(single-filament)" 섬유 또는 "모노필라멘트(monofilament)" 섬유라 칭하고, 복수의 필라멘트들로부터 형성된 섬유를 "다중필라멘트(multifilament)"라 칭한다. 또한, 본 명세서에서 다중필라멘트의 정의는 슈도-모노필라멘트 섬유를 포함하며, 이는 적어도 부분적으로 함께 융합되고 모노필라멘트 섬유처럼 보이는 다중필라멘트 섬유를 나타내는 기술용어이다.

[0032] 일반적으로, 고 인장 특성을 갖는 섬유는 고 강인성 점도를 갖는 폴리에틸렌으로부터 획득되나, 보다 높은 고유 점도에서, 상기 폴리에틸렌을 용해하는 것은 보다 긴 체류 시간을 요구할 수 있어, 이에 따라 제조 공정의 생산성에 영향을 미칠 수 있다. 본 명세서에 기재된 공정은 보다 높은 고유 점도의 폴리에틸렌의 공정을 향상시켜, 상업적으로 실행 가능한 처리 속도로 고 강인성 양의 제조를 가능하게 하는 단계들을 나타낸다.

[0033] "상업적으로 실행 가능한(commercially viable)" 처리 속도는 상대적인 용어이다. 그 이유는 45g/denier 이상의 양 인장 강도에서, 고 분자량의 UHMW PE 원료 물질은 제조 중에 섬유 파손을 방지하기 위해 상당한 주의를 요하기 때문이다. 보다 높은 분자량 폴리머의 보다 느린 공정은 감소된 처리 속도를 이끌어, 따라서 예를 들어, 45g/denier UHMW PE 섬유에 대한 상업적으로 실행 가능한 처리 속도는 50g/denier 양, 55g/denier 양 또는 60g/denier 양에 대한 상업적으로 실행 가능한 처리 속도보다 높다. 이와 관련하여, "상업적으로 실행 가능한(commercially viable)" 처리 속도는 부분적으로 배향된 양의 방적 속도뿐만 아니라 부분적으로 배향된 양을 포스트 드로잉하는 속도 모두의 누적 처리량을 설명한다. 본 명세서에 사용된 용어 "강인성(tenacity)"은 비응력 시편의 단위 선형 밀도(데니어) 당 힘(그램)으로 표현되는 인장 응력을 칭한다. 섬유의 강인성은 ASTM D2256의 방법에 의해 측정될 수 있다.

- [0034] 본 명세서에 기재된 젤 스피닝 공정은 약 25g/분/양 단부(yarn end) 내지 약 100g/분/양 단부의 스피닝 속도에서 부분적으로 배향된 얀의 연속 인-라인 생산을 위해 제공되며, 이는 폴리머 고유 점도 IV₀에 따라 달라지며, 그리고 여기서 상기 부분적으로 배향된 얀은 45g/denier UHMW PE 얀에 대해 적어도 3.0g/분/양 단부, 50g/denier UHMW PE 얀에 대해 적어도 1.5g/분/양 단부, 55g/denier UHMW PE 얀에 대해 적어도 0.8g/분/양 단부, 그리고 60g/denier UHMW PE 얀에 대해 적어도 0.5g/분/양 단부의 속도로 유의하게 포스트 드로잉될 수 있다.
- [0035] 통상적인 젤 스피닝 공정은 폴리머 및 스피닝 용매의 용액을 형성하는 단계, 상기 용액을 방적돌기에 통과시켜 복수의 용액 필라멘트(또는 섬유)를 포함하는 용액 얀을 형성하는 단계, 상기 용액 얀을 냉각하여 젤 얀을 형성하는 단계, 상기 스피닝 용매를 제거하여 본질적으로 드라이, 고형 얀을 형성하는 단계, 및 상기 용액 얀, 젤 얀 및 드라이 얀 중 적어도 하나를 스트레칭하는 단계를 포함한다. 상기 용액을 형성하는 것은 UHME PE 폴리머 출발 물질 및 스피닝 용매를 포함하는 슬러리를 일차 형성하는 것으로 시작된다. 상기 UHMW PE 폴리머는 바람직하게 스피닝 용매와 혼합되기 전에 미립자 형태로 제공된다. 미국 특허 제5,032,338호에 언급되어 있는 바와 같이, 미립자 UHMW PE 폴리머의 입자 크기 및 입자 크기 분포는 젤 스피닝될 용액의 형성 중에 스피닝 용매에 UHMW PE 폴리머가 용해되는 정도에 영향을 줄 수 있다. UHMW PE 폴리머는 상기 용액에 완전히 용해되는 것이 바람직하다. 따라서, 일 바람직한 예로, 상기 UHMW PE는 약 100미크론(μm) 내지 약 200 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 이러한 예에서, UHME PE 입자의 최대 약, 또는 적어도 약 90%가 평균 UHMW PE 입자 크기의 40 μm 내에 존재하는 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 즉, UHMW PE 입자의 최대 약, 또는 적어도 약 90%가 평균 입자 크기 플러스 또는 마이너스 40 μm 와 동일한 입자 크기를 갖는다. 다른 예로, 이용된 UHMW PE 입자의 약 75중량% 내지 약 100중량%가 약 100-400 μm 의 입자 크기를 가질 수 있으며, 그리고 바람직하게 UHMW PE 입자의 약 85중량% 내지 약 100중량%가 약 120-350 μm 의 입자 크기를 갖는다. 또한, 상기 입자 크기는 약 125-200 μm 에서 중심에 있는 입자 크기의 실질적으로 정규 곡선으로 분포될 수 있다. 또한, 이용된 UHMW PE 입자의 약 75중량% 내지 약 100중량%가 약 300,000 내지 약 7,000,000, 보다 바람직하게 약 700,000 내지 약 5,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 입자의 적어도 약 40%가 No. 80 메쉬 스크린상에 보유되는 것이 바람직하다.
- [0036] 바람직하게, 상기 UHMW PE 폴리머 출발 물질은 1000 탄소원자당 약 5 미만의 사이드 그룹, 보다 바람직하게 1000 탄소원자당 약 2 미만의 사이드 그룹, 보다 바람직하게 1000 탄소원자당 약 1 미만의 사이드 그룹, 그리고 가장 바람직하게 1000 탄소원자당 약 0.5 미만의 사이드 그룹을 갖는다. 사이드 그룹은 이에 한정하는 것은 아니나 C₁-C₁₀ 알킬기, 비닐 말단 알킬기, 노르보넨, 할로겐 원자, 카보닐, 히드록실, 에폭시드 및 카르복실을 포함할 수 있다. 상기 UHMW PE는 산화 방지제, 열 안정화제, 촉색제, 플루오 프로모터, 용매 등과 같은 첨가제를 소량, 일반적으로 약 5중량% 미만, 바람직하게 약 3중량% 미만을 함유할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 젤 스피닝 공정의 제1 구현에 사용되는 것으로 선택되는 UHMW PE 폴리머는 바람직하게 135°C, 테칼린에서 적어도 약 21d1/g, 더 바람직하게 약 21d1/g 이상의 고유 점도를 갖는다. 상기 UHME PE 폴리머는 바람직하게 약 21-100d1/g, 보다 바람직하게 약 30-100d1/g, 보다 바람직하게 약 35-100d1/g, 보다 바람직하게 약 40-100d1/g, 보다 바람직하게 약 45-100d1/g, 보다 바람직하게 약 50-100d1/g의 고유 점도를 갖는다. 본 명세서에 사용된 모든 언급된 고유 점도(IV)는 135°C, 테칼린에서 측정된다.
- [0038] 바람직하게, 상기 UHMW PE 출발 물질은 6 이하, 보다 바람직하게 5 이하, 보다 바람직하게 4 이하, 보다 바람직하게 3 이하, 보다 바람직하게 2 이하, 그리고 보다 바람직하게 약 1의 중량 평균 분자량 대 수평균 분자량 (M_w/M_n)의 비를 갖는다.
- [0039] 본 발명의 젤 스피닝 공정에 사용되는 것으로 선택되는 스피닝 용매는 이에 한정하는 것은 아니나 대기압에서 100°C가 넘는 끓는점을 갖는 탄화수소를 포함하는 어느 적절한 스피닝 용매일 수 있다. 상기 스피닝 용매는 지방족, 시클로-지방족 및 방향족과 같은 탄화수소; 및 디클로로벤젠 및 이의 혼합물과 같은 할로겐화 탄화수소로

구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 일부 예로, 상기 스피닝 용매는 대기압에서 적어도 약 180°C의 끓는점을 가질 수 있다. 이러한 예에서, 상기 스피닝 용매는 할로겐화 탄화수소, 미네랄 오일, 데칼린, 테트랄린, 나프탈렌, 자일렌, 톨루엔, 도데칸, 운데칸, 데칸, 노난, 옥텐, 시스-데카하이드로나프탈렌, 트랜스-데카하이드로나프탈렌, 저 분자량 폴리에틸렌 왁스, 및 이의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 상기 용매는 시스-데카하이드로나프탈렌, 트랜스-데카하이드로나프탈렌, 데칼린, 미네랄 오일 및 이의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 가장 바람직한 스피닝 오일 용매는 HYDROBRITE® 550 PO 화이트 미네랄 오일 (Sonneborn, LLC of Mahwah, NJ으로부터 상업적으로 구입가능함)과 같은 미네랄 오일이다. HYDROBRITE® 550 PO 미네랄 오일은 ASTM D3238에 따라 측정시 약 67.5% 파라핀계 탄소 내지 약 72.0% 파라핀계 탄소 및 약 28.5% 내지 약 32.5% 나프텐계 탄소로 구성된다.

[0040] 슬러리의 성분들은 어느 적절한 방식으로 제공될 수 있다. 예를 들어, 슬러리는 UHME PE 및 스피닝 용매를 교반 혼합 탱크에서 혼합한 다음, 혼합된 UHME PE 및 스피닝 용매를 압출기에 제공함으로써 형성될 수 있다. UHMW PE 입자 및 용매는 형성된 슬러리가 압출기로 방출되면서 혼합 탱크로 연속적으로 공급될 수 있다. 혼합 탱크는 가열될 수 있다. 슬러리는 UHME PE가 용융되는 온도 이하의 온도에서 형성될 수 있으며, 이에 따라 또한 UHME PE가 스피닝 용매에서 용해되는 온도 이하의 온도에서 형성될 수 있다. 예를 들어, 슬러리는 실온에서 형성되거나, 또는 최고 약 110°C까지의 온도로 가열될 수 있다. 혼합 탱크에서 슬러리의 온도 및 체류 시간은 선택적으로 UHMW PE가 용해되는 온도 이하의 온도에서 UHMW PE 입자가 적어도 5중량%의 용매를 흡수하는하도록 된다. 바람직하게, 혼합 탱크로부터 나오는 슬러리 온도는 약 40-140°C, 보다 바람직하게 약 80-120°C이며, 그리고 가장 바람직하게 약 100-110°C이다.

[0041] 압출기에 공급하는 여러 대안적인 방식이 고려된다. 혼합 탱크에서 형성된 UHMW PE 슬러리는 무압력하에 압출기 공급 호퍼에 공급될 수 있다. 바람직하게, 슬러리는 적어도 약 20Kpa의 정압하에서 압출기의 밀폐된 공급 구역으로 들어간다. 공급 압력은 압출기의 수송 능력을 증진시킨다. 변형적으로, 상기 슬러리는 압출기에서 형성될 수 있다. 이 경우에, UHMW PE 입자는 오픈 압출기 공급 호퍼로 공급될 수 있으며, 용매는 압출기에 그 장치에서 보다 앞의 하나 또는 둘의 배럴 섹션으로 펌핑된다.

[0042] 다른 변형적인 공급 모드로, 농축 슬러리가 혼합 탱크에서 형성된다. 이는 공급 구역에서 압출기로 들어간다. 폴리머 용융 온도 이상의 온도로 예열된 순수 용매 스트림은 압출기의 더욱 앞의 여러 구역으로 들어간다. 이러한 방식에서, 공정 가열 둑티(precess heat duty)의 일부가 압출기 밖으로 이송되고, 이의 생산 용량이 증가된다.

[0043] 슬러리가 공급되는 압출기는, 예를 들어 인터메싱 동회전 트윈 스크류 압출기와 같은 트윈 스크류 압출기를 포함하는 어느 적절한 압출기일 수 있다. 이에 한정하는 것은 아니나, 밴버리 믹서(Banbury Mixer)를 포함하는 통상적인 장치가 또한 압출기의 적절한 대체물이 될 수 있다. 젤 스피닝 공정은 압출기와 함께 슬러리를 압출하여 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 혼합물, 바람직하게 친밀한 혼합물을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 슬러리를 압출하여 상기 혼합물을 형성하는 것은 UHMW PE 폴리머가 용융되는 온도 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 압출기에서 형성되는 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 혼합물은 이에 따라 용융된 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 액체 혼합물일 수 있다. 용융된 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 액체 혼합물이 압출기에서 형성되는 온도는 약 140-320°C, 바람직하게 약 200-320°C, 그리고 보다 바람직하게 약 220-280°C일 수 있다.

[0044] 본 발명의 방법의 생산성 및 제조된 물품의 특성은 부분적으로 UHMW PE 용액의 농도에 따라 달라진다. 보다 높은 폴리머 농도는 보다 높은 생산성에 대한 포텐셜을 제공하지만, 또한 스피닝 용매에 용해되기에 더 어렵다. 슬러리, 액체 혼합물 및 용액 각각은 상기 용액의 약 1-50중량%, 바람직하게 상기 용액의 약 1-30중량%, 보다 바람직하게 상기 용액의 약 2-20중량%, 그리고 보다 바람직하게 상기 용액의 약 3-10중량%의 양으로 UHMW PE를 포함할 수 있다. 가장 바람직한 구현으로, 상기 용액은 상기 용액(즉, 상기 용매의 중량 + 용해된 폴리머의 중량)의 6.5중량% 이하의 양으로, 또는 보다 바람직하게 상기 용액의 5.0중량% 이하, 또는 보다 바람직하게 상기 용액의 4.0중량% 이하의 양으로 UHMW PE를 포함한다. 가장 바람직하게, 상기 용액은 상기 용액의 3중량% 이상

내지 6.5중량% 미만, 보다 바람직하게 UHMW PE 폴리머의 중량 + 상기 용매의 중량을 기준으로 3중량% 이상 내지 5중량% 미만의 양으로 UHMW PE를 포함한다.

[0045] 압출기를 통해 슬러리를 가공하는 방법의 일 예는 공통-소유의 미국 특허출원공개 제2007/0231572호에 기재되어 있으며, 이는 압출기의 용량을 스크류 지름의 제곱으로 조정하는 것에 대해 기재되어 있다. 이에 따라, 압출작동에 대한 성능 지수는 폴리머 처리율과 스크류 직경의 제곱 사이의 비율이다. 적어도 하나의 예로, 상기 슬러리는 용융된 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 액체 혼합물에서 UHMW PE 폴리머의 압출기 처리율은 적어도 $2.0D^2 \text{g/min}$ (분당 그램) 양이며, 여기서 D는 센티미터로 압출기의 스크류 직경을 나타낸다. 예를 들어, UHMW PE 폴리머의 압출기 처리율은 $2.5D^2 \text{g/min}$ 이상, $5D^2 \text{g/min}$ 이상, 또는 $10D^2 \text{g/min}$ 이상일 수 있다. 압출기에서 평균 체류 시간은 용적 처리율로 나눈 압출기의 자유 부피(밸브 - 스크류)로 정의될 수 있다. 예를 들어, 분으로의 평균 체류 시간은 cm^3 로의 자유 부피를 $D^2 \text{g/min}$ 으로의 처리량으로 나눔으로써 산출될 수 있다.

[0046] 본 발명의 정황에서, 상업적으로 실행 가능한 처리율에서 적어도 45g/denier의 강인성을 갖는 UHMW PE 양의 제조를 위한 3가지 변형적인 방법이 제공된다. 제1 구현으로, 상기 양은 적어도 약 21d1/g, 보다 바람직하게 적어도 약 28d1/g, 그리고 보다 바람직하게 적어도 약 30d1/g의 고유 점도(IV_0)를 갖는 UHMW PE 폴리머로부터 제조되며, 여기서 IV_0 은 이로부터 제조된 양은 UHMW PE 폴리머의 고유 점도에 대해 90%를 초과하는 양 고유 점도(IV_f)를 갖도록 젤 스피닝 공정 중에 유지된다. 제2 구현으로, 상기 UHMW PE 양은 상기 제1 구현에서보다 높은 IV_0 , 즉, 적어도 약 35d1/g의 고유 점도 IV_0 를 갖는 UHMW PE 폴리머로부터 제조되나, 여기서 IV_f 는 공정 중에 폴리머 열화를 효과적으로 제한하기 위해 상기 IV_0 의 10% 미만에 그다지 근접하게 조절되지 않는다. 이러한 변형적인 각 방법들은 높은 강인성의 양에 대한 생산 용량을 향상시키는 목적을 달성하는데 효과적이다. 제3 구현으로, 1.4-2.2dpf의 필라멘트당 테니어에서 45g/denier 이상의 강인성을 갖는 양은 6.5% UHMW PE 미만을 갖는 저농도 UHMW PE 용액으로부터 제조되며, 바람직하게 1.4-2.2dpf의 필라멘트당 테니어를 갖는 50g/denier 양을 형성하기 위해 상기 용액의 3중량% 이상 내지 6.5중량% 미만을 갖는 저농도 UHMW PE 용액으로부터 제조된다. 이러한 제3 구현의 양은 특정 UHMW PE IV_0 또는 IV_f 보유 퍼센트에 한정되지 않는다.

[0047] 폴리머의 고유 점도는 폴리머의 평균 분자량의 척도이며, 그리고 UHMW PE 양 강인성은 UHMW PE 폴리머의 분자량에 어느 정도 의존한다. 일반적으로, UHMW PE 분자량이 높을수록, UHMW PE 양 강인성이 높다. 그러나, 통상적인 젤 스피닝 공정의 조건은 UHMW PE 폴리머를 열화하는 경향을 가져, 폴리머 분자량을 감소시키고, 폴리머 고유 점도 IV_0 를 감소시키고, 그리고 최대 달성가능한 양 강인성을 감소시킨다.

[0048] 본 발명의 제1 구현에 따르면, 공정 개선은 폴리머 열화를 최소화하도록 이루어지며, 보다 높은 강인성을 갖는 양을 제조한다. 다단계 젤 스피닝 공정의 각 단계 중에 폴리머 열화를 감소시키거나 최소화하기 위한 많은 기회가 있다. 예를 들어, 젤 스피닝 공정의 초기 단계는 하기 단계에 따른 UHMW PE 폴리머 용액의 형성을 포함한다:

[0049] 1) 슬러리의 형성, 즉, 폴리머를 용해할 수 있는 용매에서 고형 폴리머 입자의 분산;

[0050] 2) 상기 슬러리를 가열하여 상기 폴리머를 용융하고, 격렬한 분배 및 분산성 혼합의 조건하에서 액체 혼합물을 형성하여, 이에 의해 혼합물 내의 용융된 폴리머 및 용매의 영역 크기를 미세한 치수로 감소시키는 단계; 및

[0051] 3) 상기 용매가 상기 폴리머 내로 그리고 상기 폴리머가 상기 용매 내로 확산되도록 충분한 시간 동안 두어 이에 의해 용액을 형성하는 단계.

[0052]

상기 폴리머 IV₀를 유지하기 위해 이러한 각 단계들 중에 폴리머 열화의 한정이 가능하다. 예를 들어, G. R. Rideal 등에 의한 연구, "The Thermal-Mechanical Degradation of High Density Polyethylene", J. Poly. Sci., Symposium No 37, 1-15(1976)에는 폴리머 가공 중에 산소의 존재는 전단 유도 사슬 절단을 촉진하나, 290°C 미만의 온도에서 질소하에서, 긴 사슬 분지 및 점도 증가가 지배적인 것이 기재되어 있다. 따라서, 이러한 단계 1-3 중에, 상기 용매, 폴리머-용매 혼합물 및/또는 용액을 질소 가스와 함께 살포하는 것은 산소의 존재를 감소시키거나 완전히 제거하고, 폴리머 IV₀를 유지하는 것으로 예측된다. 바람직한 구현으로, 상기 슬러리를 이 기술분야의 통상적인 어느 기술에 따라 질소와 함께 살포된다. 질소 스파징은 바람직하게, 슬러리 탱크를 통해 질소를 연속적으로 베블링하는 것과 같이 연속적으로 수행된다. 슬러리 탱크에서 질소 스파징은 예를 들어, 약 29-58리터/분의 속도로 수행될 수 있다. 산화방지제를 폴리머-용매 혼합물 및/또는 용액에 포함시키는 것과 같이, 폴리머 가공 중에 폴리머-용매 혼합물 및/또는 용액으로부터 산소의 존재를 감소시키거나 제거하는 다른 수단이 마찬가지로 효과적이다. 산화방지제의 사용은 Honeywell International Inc.에 의해 공통 소유된 미국 특허 제7,736,561호에 교시되어 있다. 이러한 구현에서, 산화방지제의 농도는 우발적인 산소의 영향을 최소화하는데 충분하여야 하나, 상기 폴리머와 반응할 정도로 충분히 높지 않아야 한다. 산화방지제 대 용매의 중량비는 바람직하게 약 10-1000ppm(parts per million)이다. 가장 바람직하게, 산화방지제 대 용매의 중량비는 약 10-100ppm이다.

[0053]

유용한 산화방지제는 비제한적으로, 헌더드 폐놀, 방향족 포스파이트, 아민 및 이의 혼합물을 포함한다. 바람직한 산화방지제는 2,6-디-테르트-부틸-4-메틸-페놀, 테트라키스[메틸렌(3,5-디-테르트-부틸하이드록시하이드로신나메이트)]메탄, 트리스(2,4-디-테르트-부틸페닐) 포스파이트, 옥타데실 3,5-디-테르트-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-테르트-부틸-4-하이드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 2,5,7,8 테트라메틸-2(4',8',12'-트리메틸트리데실)크로만-6-올, 및 이의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직하게, 상기 산화방지제는 일반적으로 비타민 E로 알려진, 2,5,7,8 테트라메틸-2(4',8',12'-트리메틸트리데실)크로만-6-올 또는 α -토코페롤이다.

[0054]

선택적으로, 가공 보조제, 안정화제 등과 같은 다른 첨가제들이 또한 폴리머와 용매의 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이는 폴리머 분자량 및 IV₀를 유지하는데 바람직 할 수 있다.

[0055]

또한 폴리머 열화는 폴리머가 가공되는 환경의 하시니스(harshness)를 조절함으로써 이러한 초기 단계 중에 조절될 수 있다. 예를 들어, 단계 1은 전형적으로 슬러리 혼합 탱크에 슬러리를 형성함으로써 수행되고, 한편 단계 2 및/또는 3은 상기 슬러리 혼합 탱크에 비해 보다 더 격렬한 가열 및 혼합 조건하에서 압출기에서 종종 개시되거나 또는 완전히 수행된다. 압출기에서 폴리머 체류 시간을 감소시키는 것은 폴리머 열화를 최소화하는데 바람직하다. 예를 들어, 이상적으로는 미세한 치수의 영역 크기를 갖는 폴리머 슬러리를 용융된 폴리머와 용매의 친밀한 혼합물로 변형시키는 것은, 압출기가 충분한 가열 및 분배 혼합 용량을 갖는 것을 요구한다.

[0056]

압출기는 단일 스크류 압출기이거나, 또는 논-인터메싱 트윈 스크류 압출기 또는 인터메싱 역회전 트윈 스크류 압출기일 수 있다. 바람직하게, 압출기는 인터메싱 동회전 트윈 스크류 압출기이며, 여기서 상기 인터메싱 동회전 트윈 스크류 압출기의 스크류 부재는 바람직하게 수송 부재를 포워딩하며, 바람직하게 역혼합 또는 니딩 세그먼트를 포함하지 않는다. 이러한 압출기 특징은 폴리머를 용융하고, 용융된 폴리머 및 용매를 혼합하여 액체 혼합물을 형성하는데 효과적이나, 상기 폴리머에 대한 격렬한 가열 및 전단량은 폴리머 분자량에 유해하다. 여전히 효율적으로 폴리머 용액을 형성하면서도 이러한 문제를 피하기 위해서, 슬러리 탱크를 가열함으로써 폴리머-용매 액체 혼합물의 형성을 개시하여 보다 온화한 환경에서 일부 용융물이 형성되도록 하는 것이 바람직할 수 있다. 차례로, 이는 압출기에서 폴리머 체류 시간을 감소시켜, 이에 따라 폴리머 열 및 전단 열화를 감소시킨다. 슬러리 탱크에서, 바람직하게 가열된 슬러리 탱크에서, 폴리머의 체류 시간을 증가시키는 것에 부가적으로, 압출기 온도를 감소시키는 것이 보다 온화한 환경에서 상기 용액을 형성하는데 도움이 될 것이다.

[0057] 또한, 공통-소유의 미국 특허출원공개 제2007/0231572호로부터 알려진 바와 같이, 압출기에서 혼합물의 체류 시간은 또한 압출기로부터 폴리머-용매 혼합물을 가열된 용기로 즉시 통과시킴으로써 제한될 수 있으며, 여기서 상기 용매 및 폴리머를 서로 완전히 확산시키고 균일하고, 균질한 용액을 형성하는데 필요한 체류 시간이 제공된다. 균질한 용액의 형성을 촉진할 수 있는 작동 조건은, 예를 들어, (1) UHMW PE와 스피닝 용매의 액체 혼합물의 온도를 UHMW PE의 용융 온도 부근 또는 이상의 온도로 상승시키는 단계, 및 (2) 상기 스피닝 용매가 상기 UHMW PE내로 확산되고, 그리고 상기 UHMW PE가 상기 스피닝 용매내로 확산되기에 충분한 양의 시간동안 상기 상승된 온도로 액체 혼합물을 유지하는 단계를 포함한다. 상기 용액이 균질하거나, 또는 충분히 균일한 경우에, 최종 겔 스펀 섬유는 증가된 장인성과 같이 향상된 특성을 가질 수 있다.

[0058] 압출기 내의 자유 부피 대 용적 처리율의 비로 정의되는, 압출기에서 평균 체류 시간은 약 1.5분 이하, 보다 바람직하게 약 1.2분 이하, 그리고 가장 바람직하게 약 1.0분 이하이다. 본 발명의 제1 구현의 방법에서, 액체 혼합물에서 폴리에틸렌의 고유 점도는 트윈 스크류 압출기를 통해 통과시 10% 미만의 양으로, 즉, $0.9IV_0 < IV_f \leq 1.0IV_0$ 의 초기 폴리머 고유 점도 IV_0 내지 최종 고유 점도 IV_f 으로 감소된다. 본 발명의 제2 구현의 방법에서, 액체 혼합물에서 폴리에틸렌의 초기 고유 점도는 적어도 약 35d1/g이며, 트윈 스크류 압출기를 통해 통과시 10% 이상의 양이지만 최종 양 고유 점도 IV_f 가 21d1/g 미만인 정도가 아닌 양으로 감소될 수 있다.

[0059] 압출기를 빠져나가는 UHMW PE와 스피닝 용매의 액체 혼합물은, 용적형 펌프(positive displacement pump)와 같은 펌프를 통해 통과하여 가열 용기로 들어간다. 상기 용기는 가열된 파이프인 것이 바람직하다. 가열된 파이프는 직관 거리의 파이프이거나, 또는 굽은 곳을 가지거나, 또는 나선형 코일일 수 있다. 이는 파이프를 통한 압력 저하가 과도하지 않도록 선택된 상이한 길이 및 직경의 섹션을 포함할 수 있다. 파이프로 들어가는 폴리머/용매 혼합물이 상당히 유사 가소성(pseudoplastic)이기 때문에, 가열된 파이프는 파이프 단면을 가로질러 흐름을 간격으로 재분재하기 위해, 그리고/또는 부가적인 분산을 제공하기 위해 하나 이상의 고정 믹서를 함유하는 것이 바람직하다. 가열된 용기는 바람직하게 적어도 약 140°C, 바람직하게 약 220-320°C, 그리고 가장 바람직하게 약 220-280°C의 온도로 유지된다. 가열된 용기는 용매에서 UHMW PE의 용액을 형성하기 위해 가열된 용기에서 액체 혼합물의 평균 체류 시간을 제공하기에 충분한 용적을 가질 수 있다. 예를 들어, 가열된 용기에서 액체 혼합물의 체류 시간은 약 2-120분, 바람직하게 약 6-60분일 수 있다.

[0060] 변형적인 예로, 가열된 용기 및 압출기의 배치 및 활용은 UHMW PE와 스피닝 용매의 용액 형성시 역전될 수 있다. 이러한 예에서, UHMW PE와 스피닝 용매의 액체 혼합물은 가열된 용기에서 형성된 다음, 압출기를 통해 통과하여 UHMW PE 및 스피닝 용매를 포함하는 용액을 형성할 수 있다.

[0061] 이러한 각 단계들은 방적 돌기를 통해 상기 용액을 압출하여 용액 필라멘트를 형성하기 전에, 폴리머 IV_0 의 유지를 최대화하도록 의도된다. 고유 점도 유지를 위한 추가 기회는 포스트-용액 공정에 존재한다. 상기 용액 필라멘트가 형성된 후에, 포스트-용액 공정은 통상적으로 하기 단계들을 포함한다:

[0062] 4) 이렇게 형성된 용액을 방적 돌기에 통과시켜 용액 필라멘트를 형성하는 단계;

[0063] 5) 상기 용액 필라멘트를 얇은 가스성 공간을 통해 통과시켜 액체 퀸치 배스로 보내어, 여기서 상기 용액 필라멘트가 신속히 냉각되어 겔 필라멘트를 형성하는 단계;

[0064] 6) 상기 겔 필라멘트로부터 용매를 제거하여 고형 필라멘트를 형성하는 단계; 및

- [0065] 7) 상기 용액 필라멘트, 상기 겔 필라멘트 및 상기 고형 필라멘트 중 적어도 하나를 하나 이상의 단계에서 스트레칭하는 단계.
- [0066] 본 명세서에 사용된 용어 "드로잉된(drawn)" 섬유 또는 "드로잉(drawing)" 섬유는 이 기술분야에 공지되어 있으며, 또한 이 기술분야에서 "배향된(oriented)" 또는 "배향(orienting)" 섬유 또는 "스트레칭된(stretched)" 또는 "스트레칭(streching)" 섬유로도 알려져 있다. 이러한 용어들은 본 명세서에서 서로 교체가능하게 사용된다. 고형 필라멘트의 스트레칭은 최종 얀 강인성을 증가시키기 위해 포스트-드로잉 수행을 포함한다. 참조, 예, 미국 특허 제6,969,553호 및 제7,370,395호 및 미국 특허공개 제2005/0093200호, 제2011/0266710호 및 제2011/0269359호. 이 문현 모두는 본 명세서에 참고문헌으로 포함되며, 이에는 보다 높은 강인성의 고 배향된 얀/섬유를 형성하기 위해 부분적으로 배향된 얀/섬유에서 수행되는 포스트-드로잉 수행에 대해 기재되어 있다. 이러한 포스트-드로잉은 전형적으로 별도의 스트레칭 장비를 사용하는 비결합 공정으로서 오프-라인으로 수행된다.
- [0067] 가열된 용기로부터 방적 돌기로 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 용액을 제공하는 방법은 UHMW PE 폴리머와 스피닝 용매의 용액을 계량 펌프를 통해 통과시키는 것을 포함할 수 있으며, 이는 기어 펌프일 수 있다. 방적 돌기로부터 흘러나오는 용액 섬유는 복수의 용액 필라멘트를 포함할 수 있다. 방적 돌기는 예를 들어 적어도 약 100 필라멘트, 적어도 약 200 필라멘트, 적어도 약 400 필라멘트 또는 적어도 약 800 필라멘트를 포함하는, 어느 적절한 수의 필라멘트를 갖는 용액 섬유를 형성할 수 있다. 일 예로, 방적 돌기는 약 10-3000 스픈홀을 가질 수 있으며, 용액 섬유는 약 10-3000 필라멘트를 포함할 수 있다. 바람직하게, 방적 돌기는 약 100-2000 스픈홀을 가질 수 있으며, 용액 섬유는 약 100-2000 필라멘트를 포함할 수 있다. 스픈홀은 약 15-75도의 끼인각(included angle)을 갖는 원뿔을 갖는 원뿔모양 입구를 가질 수 있다. 바람직하게 끼인각은 약 30-60도이다. 또한, 원뿔모양 입구 다음에, 스픈홀은 스픈홀의 출구로 확장되는 직선 구경 모세관(straight bore capillary)을 가질 수 있다. 상기 모세관은 약 10-100, 보다 바람직하게 약 15-40의 길이 대 직경 비를 가질 수 있다.
- [0068] 용액 필라멘트가 가스성 공간을 통해 통과함에 따라, 이들은 상기 공간이 공기로 채워진 경우와 같이 상기 공간이 산소를 함유하는 경우에 산화에 취약한 채로 유지된다. 폴리머 열화를 최소화하고 얀 IV_f를 최대화하기 위해, 가스성 공간을 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스로 채워 어떠한 산화를 억제시키는 것이 바람직할 수 있다. 가스성 공간의 길이 한정은 또한 산화에 대한 가능성을 최소화시키며, 특히 그 캡이 불활성 가스로 채우는 것이 비현실적인 경우에 그려하다. 방적 돌기와 액체 퀸치 배스 표면 사이의 가스성 공간의 길이는 바람직하게 약 0.3-10cm, 보다 바람직하게 약 0.4-5cm이다. 상기 가스성 공간에서 용액 얀의 체류 시간이 약 1초 미만인 경우에, 상기 가스성 공간은 공기로 채워질 수 있으며, 그렇지 않으면 상기 공간을 불활성 가스로 채우는 것이 가장 바람직하다.
- [0069] 퀸치 배스 내의 액체는 바람직하게 물, 에틸렌 클리콜, 에탄올, 이소프로판을, 수용성 부동액 및 이의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게, 상기 액체 퀸치 배스 온도는 약 -35°C 내지 약 35°C이다.
- [0070] 용액 필라멘트가 냉각되고 겔 필라멘트로 변형되면, 스피닝 용매는 반드시 제거되어야 한다. 스피닝 용액의 제거는 예를 들어, 건조, 또는 스피닝 용매를 저 비등 제2 용매로 추출한 다음 건조하는 것을 포함하는 어느 적절한 방법에 의해 수행될 수 있다. 스피닝 용매를 제거하는데 필요한 기술은 주로 사용된 스피닝 용매의 타입에 따라 달라진다. 예를 들어, 테칼린 스피닝 용매는 이 기술분야의 통상적인 기술에 따라 증발/건조에 의해 제거될 수 있다. 다른 한편, 미네랄 오일 스피닝 용매는 제2 용매로 추출되어야 한다. 제2 용매를 이용한 추출은 겔 내에 있는 제1 용매를 겔 구조의 현저한 변화가 없이 제2 용매로 대체하는 방식으로 수행된다. 겔의 일부 팽창 또는 수축이 일어날 수 있으나, 바람직하게 폴리머의 실질적인 용해, 응집 또는 침전은 발생하지 않는다. 제1 용매가 탄화수소인 경우에, 적절한 제2 용매는 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 카본 테트라클로라이드, 트리클로로트리플루오로에탄(TCTFE), 디에틸 에테르, 디옥산, 디클로로메탄과 같은 탄화수소, 염소화 탄화수소, 클로로플루오로네이티드 탄화수소 등 및 이의 조합을 포함한다. 바람직한 저 비등

제2 용매는 약 80°C 이하, 보다 바람직하게 약 70°C, 그리고 가장 바람직하게 약 50°C의 대기 비등점을 갖는 비-가연성 휘발성 용매이다. 가장 바람직한 제2 용매는 메틸렌 클로라이드(B.P.=39.8°C) 및 TCFE(B.P.=47.5°C)이다. 추출 조건은 겔에서 총 용매의 1% 미만으로 제1 용매를 제거해야만 한다. 추출 후, 추출 용매는 드라이 앤/섬유를 형성하기 위해 증발/건조에 의해 섬유로부터 제거될 수 있다. 드라이 섬유는 바람직하게 스피닝 용매 및 상기 스피닝 용매를 제거하는데 사용되는 어느 제2 용매를 포함하는 어느 용매를 약 10중량% 미만으로 포함한다. 바람직하게, 드라이 섬유는 약 5중량% 미만의 용매, 그리고 보다 바람직하게 약 2중량% 미만의 용매를 포함한다.

[0071] 제2 용매를 이용한 바람직한 추출 방법은 공통 소유된 미국 특허 제4,536,536호에 상세히 기재되어 있으며, 이 문헌은 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다. 가장 바람직하게, 스피닝 용매 및 추출 용매는 회수 및 재생된다. 재생 스피닝 용매의 사용은, 추출 공정에서 회수된 용매가 상당히 순수하고 산소로 오염되지 않기 때문에 가장 특허 바람직하다.

[0072] 겔 스피닝 공정은 방적 돌기에서 흘러나온 용액 섬유를 약 1.1:1 내지 약 30:1의 드로우 비로 드로잉하여 드로잉된 용액 섬유를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 방적 돌기와 액체 퀸치 배스 사이의 가스성 공간 내에서 용액 양의 스트레칭은 상기 가스성 공간의 길이에 의해 영향을 받는다. 보다 긴 공간은 상기 공간 내부에서 용액 양의 보다 큰 스트레칭을 이끌 수 있어, 이러한 변수는 용액 섬유의 스트레칭이 다소 원하여지는 경우에 필요에 따라 조절될 수 있다. 겔 스피닝 공정은 하나 이상의 단계에서 약 1.1:1 내지 약 30:1의 제1 드로우 비 DR1으로 겔 섬유를 드로잉하는 것을 포함할 수 있다. 상기 제1 드로우 비 DR1으로 하나 이상의 단계에서 겔 섬유를 드로잉하는 것은 겔 섬유를 제1 롤 세트(롤러)를 통해 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 바람직하게, 제1 드로우 비 DR1으로 겔 섬유를 드로잉하는 것은 섬유에 열을 가하지 않고 수행될 수 있으며, 그리고 약 25°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[0073] 겔 섬유를 드로잉하는 것은 또한 겔 섬유를 제2 드로우 비 DR2로 드로잉하는 것을 포함할 수 있다. 겔 섬유를 제2 드로우 비로 드로잉하는 것은 또한 드라이 섬유를 형성하기 위해, 와셔라고도 종종 불리는 용매 제거 장치에서 겔 섬유로부터 스피닝 용매를 동시에 제거하는 것을 포함할 수 있다. 따라서, 제2 드로잉 단계 DR2는 용매 제거 장치(예, 와셔)에서 수행될 수 있다. 와셔에서 드로잉은 바람직하나 의무적인 것은 아니다. 바람직하게, 겔 섬유는 약 1.5:1 내지 약 3.5:1, 보다 바람직하게 약 1.5:1 내지 약 2.5:1, 그리고 가장 바람직하게 약 2:1 드로우 비의 제2 드로우 비 DR2로 드로잉된다.

[0074] 또한, 겔 스피닝 공정은 적어도 하나의 단계에서 제3 드로우 비로 드라이 양을 드로잉하여 부분적으로 배향된 양을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 제3 드로우 비로 드라이 양을 드로잉하는 것은, 예를 들어 드로우 스탠드를 통해 드라이 양을 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 제3 드로우 비는 약 1.10:1 내지 약 3.00:1, 보다 바람직하게 약 1.10:1 내지 약 2.00:1일 수 있다. 겔 양 및 드라인 양을 드로우 비 DR1, DR2 및 DR3로 드로잉하는 것은 일렬로 수행될 수 있다. 일 예로, 겔 양 및 드라이 양의 복합 드로우는 DR1, DR2 및 DR3를 곱함으로써 결정될 수 있으며 그리고 DR1xDR2xDR3:1 또는 (DR1)(DR2)(DR3):1로 기재될 수 있으며, 여기서 DR1xDR2xDR3:1은 적어도 약 5:1, 바람직하게 적어도 약 10:1, 보다 바람직하게 적어도 약 15:1, 그리고 가장 바람직하게 적어도 약 20:1일 수 있다. 바람직하게, 드라이 양은 마지막 드로우 단계가 약 1.2:1 미만의 드로우 비일 때까지 일렬로 최대한 드로잉된다. 선택적으로, 드라이 양을 드로잉하는 마지막 단계는 부분적으로 배향된 섬유를 그 길이의 약 0.5% 내지 그 길이의 약 5%로 릴랙싱하는 것이 후속될 수 있다.

[0075] 바람직하게, 스트레칭은 용액 필라멘트, 겔 필라멘트 및 고형 필라멘트의 3가지 모두에서 수행된다. 양의 처리 중에, 스트레칭은 적어도 약 10:1의 복합 스트레치 비(드로우 비)로 하나 이상의 단계에서 용액, 필라멘트, 겔 필라멘트 및 고형 필라멘트 중 적어도 하나에서 수행되며, 여기서 적어도 약 2:1의 스트레칭은 바람직하게 고형 필라멘트에 적용되어 고 강도 다중-필라멘트 UHMW PE 양을 형성한다.

[0076] 얀의 추가 드로잉을 포함하는, 부가적인 포스트-드로잉 수행은 공통-소유된 미국 특허출원공개 제2011/0266710호, 미국 특허 제6,969,553호, 미국 특허 제7,370,395호 또는 미국 특허 제7,344,668호에 기재된 바와 같이 수행될 수 있으며, 이를 문현은 본 명세서에 참고문현으로 편입된다.

[0077] 필요한 용매 추출 방법이 영향을 미치는 것에 부가적으로, 또한 사용된 스피닝 용매의 타입이 결과적으로 형성되는 드로잉된 섬유의 데니어에 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 본 명세서에 사용된 용어 "데니어(denier)"는 섬유 또는 얀의 9000미터당 그램의 질량과 동등한 선형 밀도의 단위를 칭한다. 얀 데니어는 얀을 형성하는 각 필라멘트의 선형 밀도, 즉, 필라멘트당 데니어(dpf) 및 얀을 형성하는 필라멘트의 수 모두에 의해 결정된다. 일반적으로, 모든 스트레칭 단계가 완료되면, 본 발명의 섬유/얀은 약 1.4-2.5dpf, 보다 바람직하게 약 1.4-2.2dpf의 필라멘트당 데니어를 가질 것이다. 이러한 저 dpf 범위가 바람직하나, 보다 넓은 범위가 유용할 수 있으며, 여기서 필라멘트당 얀 데니어는 바람직하게 1.4-15dpf, 보다 바람직하게 약 2.2-15dpf, 보다 바람직하게 약 2.5-15dpf 범위이다. 다른 유용한 범위는 약 3-15dpf, 약 4-15dpf, 약 5-15dpf를 포함한다. 1.4dpf 정도로 낮은 필라멘트당 포스트-스트레칭 데니어를 갖는 섬유를 포함하는 얀을 얻기 위해, 스피닝 용매는 중발성 스피닝 용매(즉, 1-용매 시스템)가 아니라, 추출 가능한 스피닝 용매(즉, 2-용매 시스템)이어야 한다. 그 이유는 필라멘트 데니어가 예를 들어, 데칼린과 같은 스피닝 용매에 대해 합리적이며 상업적으로 실행 가능한 속도로 완전히 중발되도록 상대적으로 낮아야 하기 때문이다. 이는 특히 본 명세서에 기재된 방법에 따라 2dpf 보다 큰, 특히 2.2dpf 이상의, 보다 구체적으로 2.5dpf 이상의 필라멘트를 포함하는 얀이 원하여지는 경우에 스피닝 용매로서 데칼린을 배제한다. ≥2.5dpf의 필라멘트당 데니어를 갖는 얀은 스피닝 용매로서 가장 바람직하게 미네랄 오일을 이용하여 제조된다.

[0078] 본 발명의 다중필라멘트 얀/섬유는 바람직하게 2 내지 약 1000 필라멘트, 보다 바람직하게 30 내지 500 필라멘트, 보다 바람직하게 100 내지 500 필라멘트, 그리고 가장 바람직하게 약 100 필라멘트 내지 약 250 필라멘트를 포함한다. 구성 요소 필라멘트에 대해 상기 언급된 dpf 범위를 갖는 결과적으로 형성되는 본 발명의 다중-필라멘트 얀은 바람직하게 약 50-5000데니어, 보다 바람직하게 약 100-2000데니어, 그리고 가장 바람직하게 약 150-1000데니어 범위의 얀 데니어를 가질 것이다.

[0079] 총괄하여, 상기 선택사항들은 UHMW PE 얀의 고유 점도 IV_f 가 고유 점도 IV_0 에 대해 90%를 초과하며, 그리고 여기서 상기 IV_f 는 18d1/g 이상, 보다 바람직하게 적어도 약 21d1/g, 그리고 가장 바람직하게 적어도 약 28d1/g이 되도록, UHMW PE 폴리머의 고유 점도 IV_0 을 유지하기 위해 본 발명의 제1 구현에서 효과적으로 사용된다.

[0080] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제2 구현에서, UHMW PE 얀의 고유 점도 IV_f 가 고유 점도 IV_0 에 대하여 90%를 초과하는 것과 같이 UHMW PE 폴리머의 고유 점도 IV_0 을 유지하기 위해 노력을 필요로 하기 보다는, 가장 높은 획득 가능한 고유 점도 IV_0 을 갖는 UHMW PE 폴리머가 출발물질로서 사용되며, 드로잉 공정에 보다 관리가능한 IV 수준으로 떨어지도록 한다. 예를 들어, 적어도 약 35d1/g의 IV_0 , 보다 바람직하게 적어도 약 40d1/g의 고유 점도, 보다 바람직하게 적어도 약 45d1/g의 고유 점도, 그리고 가장 바람직하게 적어도 약 50d1/g의 고유 점도를 갖는 UHMW PE 폴리머가 제공되며, 그리고 적어도 약 21d1/g의 얀 IV_f , 보다 바람직하게 적어도 약 25d1/g의 얀 IV_f , 보다 바람직하게 적어도 약 30d1/g의 얀 IV_f , 그리고 가장 바람직하게 적어도 약 35d1/g의 얀 IV_f 로 떨어지도록 하며, 여기서 상기 고유 점도들은 ASTM D1601-99에 따라 135°C에서 데칼린에서 측정된다. 얀 IV_f 가 높을수록, 얀의 강인성이 높아진다. 40d1/g 이상을 갖는 본 발명의 UHMW PE 얀은 적어도 약 55g/denier의 강인성, 보다 구체적으로 적어도 약 60g/denier의 강인성을 가질 것이다.

[0081] 제3 구현으로, 약 1-4.6dpf의 필라멘트당 데니어에서 45g/denier의 강인성을 갖는 얀이, 가장 바람직하게 미네랄 오일 스피닝 용매(또는 다른 유용한 추출가능한 2 용매 시스템)에 용해된 UHMW PE 5중량% 미만을 갖는 저농도 UHMW PE 용액으로부터 제조된다. 가장 바람직하게, UHMW PE/스피닝 용액에서 UHMW PE 농도는 상기

용액의 3중량% 이상 내지 5중량% 미만이다. 이러한 공정에 따라 달성되는 양은 45g/denier 이상, 보다 바람직하게 50g/denier 이상, 보다 바람직하게 55g/denier 이상, 그리고 가장 바람직하게 60g/denier 이상의 장인성을 갖는다. 상기 양은 2dpf 이상, 보다 바람직하게 2.2dpf 이상, 보다 바람직하게 2.5dpf 이상, 그리고 가장 바람직하게 2.5-4.6dpf의 바람직한 필라멘트당 데니어를 갖는다. 이러한 제3 구현의 양은 특정 UHMW PE IV₀ 또는 IV₀ 보유 퍼센트로 한정되지 않는다. 이러한 저 UHMW PE 농도에서 젤 스피닝 공정을 수행하는 것은 최고 약 90 그램/분/양 단부(yarn end)의 스피닝 속도에서 부분적으로 배향된 양을 제조가능하게 한다.

[0082] 상기 모든 구현에 대한 젤 스피닝 공정은 45g/denier의 장인성을 가지며, 본 명세서에 정의된 바와 같이 상업적으로 실행 가능한 처리 속도로 UHMW PE 양을 생산하는 능력을 모두 달성한다. 그러나, 본 명세서에 기재된 공정이 이러한 양을 상기 속도에서 생산할 수 있으나, 상기 양이 상기 속도로 처리되는 것이 의무적인 것은 아닌 것으로 이해되어야 한다. 제조 공정은 또한 부분적으로 배향된 양을 섬유 패키지로, 또는 뼈에서 와인더를 이용하여 권선하는 것을 포함할 수 있다. 권선은 바람직하게 부분적으로 배향된 양에 트위스트를 주지 않고 수행될 수 있다.

[0083] 본 발명의 폴리울레핀 또는 폴리에틸렌의 분자량에 관한 용어 "초고(ultra high)"에 대한 기준은 폴리머 점도 및/또는 폴리머 분자량의 최대 끝으로 한정되는 것은 아닌 것으로 이해되어야 한다. 용어 "초고"는 단지 본 발명의 범위 내에 있는 유용한 폴리머가 적어도 45g/denier의 장인성을 갖는 섬유로 가공될 수 있는 정도로 폴리머 점도 및/또는 폴리머 분자량의 최대 끝으로 한정되는 것으로 의도된다. 또한, 본 명세서에 기재된 공정은 UHMW 폴리에틸렌의 공정에 가장 바람직하게 적용되나, 이들은 다른 모든 폴리(알파-올레핀), 즉, UHMW PO 폴리머에 동등하게 적용가능한 것으로 이해되어야 한다.

[0084] 본 명세서에 기재된 섬유는 내탄도성 복합체 및 재료, 및 상기 복합체 및 재료로부터 얻어지는 내탄도성 물품을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 목적상, 내탄도성 복합체, 물품 및 재료는 총탄과 같은 변형가능한 발사체에 대해 그리고 과편과 같은 프레그먼트의 관통에 대해 우수한 특성을 나타내는 것들을 나타낸다. 본 발명은 특히 각 층/플라이가 적어도 45g/denier 이상의 장인성을 갖는 양을 포함하는, 하나 이상의 섬유 층 또는 섬유 플라이로부터 형성되는 내탄도성 복합체를 제공한다. 상기 내탄도성 복합체는 직물, 부직포 또는 니티드 패브릭을 포함할 수 있으며, 여기서 상기 패브릭들을 형성하는 섬유들은 선택적으로 중합 바인더 물질로 코팅될 수 있다.

[0085] 본 명세서에 사용된 "섬유층(fiber layer)"은 단방향으로 배향된 섬유들의 단일-플라이, 단방향으로 배향된 섬유들의 복수의 컨솔리데이팅된 플라이, 직물, 복수의 컨솔리데이팅된 직물, 또는 펠트, 매트 및 무작위로 배향된 섬유들을 포함하는 것들과 같은 다른 구조를 포함하는 복수의 섬유로부터 형성된 어느 다른 패브릭 구조를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, "컨솔리데이팅된(consolidated)"이란, 복수의 섬유 플라이 또는 층이 서로 합쳐져, 보통은 중합 바인더 물질과 합쳐져 단일의 일원화 층을 형성하는 것을 의미한다. "층"은 일반적으로 평면 배열을 나타낸다. 각 섬유층은 외부 상부면 및 외부 하부면 모두를 갖는다. 단방향으로 배향된 섬유의 "단일-플라이(single-ply)"는 단방향으로, 실질적으로 평행 배열로 배열된 논-오버래핑 섬유들의 배열을 포함한다. 이러한 타입의 섬유 배열은 또한 "유니테이프(unitape)", "단방향 테이프(unidirectional tape)", "UD" 또는 "UDT"라고도 당해 기술분야에 알려져 있다. 본 명세서에 사용된, "배열(array)"은 직물 및 니티드 패브릭을 제외한 섬유 또는 양의 정연된 배열을 나타내며, 그리고 "평행 배열(parallel array)"은 섬유 또는 양의 정연된, 나란한 공면 평행 배열을 나타낸다. "배향된 섬유(oriented fibers)"에 사용된 용어 "배향된"은 섬유의 스트레칭과 반대되는 섬유의 배열을 칭한다. 용어 "패브릭(fabric)"은 플라이들의 컨솔리데이션/몰딩을 하거나 하지 않은 하나 이상의 섬유 플라이를 포함할 수 있는 구조를 나타내며, 직물, 부직물 또는 이의 조합과 관련될 수 있다. 예를 들어, 단방향 섬유로부터 형성된 부직포는 전형적으로 서로 코익스텐시브(coextensive) 형태로 쌓이고 컨솔리데이션된 복수의 부직 섬유 플라이들을 포함한다. 본 명세서에서 "단층(single-layer)" 구조는 컨솔리데이션 또는 몰딩 기술에 의해 단일의 일원화 구조로 합쳐진 하나 이상의 개별 플라이 및 개별 층으로 구성된 어느 일체식 섬유 구조를 칭한다. 용어 "복합체(composite)"는 섬유와 선택적이지만 바람직하게 중합 바인더 물질의 조합을 칭한다.

[0086]

본 발명의 필라멘트/섬유/양은 바람직하게 "중합 매트릭스(polymeric matrix)" 물질로도 당해 기술분야에 일반적으로 알려져 있는, 중합 바인더 물질로 적어도 부분적으로 코팅되어 섬유 복합체를 형성한다. 용어 "중합 바인더" 및 "중합 매트릭스"는 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용된다. 이러한 용어들은 당해 기술분야에 통상적으로 알려져 있으며 이의 고유한 접착 특성에 의해 또는 잘 알려진 가열 및/또는 압력 조건에 적용한 후에 섬유들을 서로 바인딩하는 물질을 나타낸다. 본 명세서에 사용된, "중합(polymeric)" 바인더 또는 매트릭스 물질은 수지 및 고무를 포함한다. 이러한 "중합 매트릭스" 또는 "중합 바인더" 물질은 또한 내 마노성 및 유해한 환경 조건에 대한 저항성과 같은 다른 바람직한 특성을 갖는 패브릭을 제공할 수 있어, 이는 바인딩 특성이 중요하지 않더라도, 예를 들어 직물과 함께 이러한 바인더 물질로 섬유를 코팅하는 것이 바람직할 수 있다.

[0087]

적절한 중합 바인더 물질은 저 탄성을, 탄성 물질 및 고 탄성을, 경성 물질 모두를 포함한다. 본 명세서에 전반적으로 사용된 용어, 인장 탄성을 중합 바인더 물질에 대해 ASTM D638에 의해 측정되는 탄성의 탄성을 의미한다. 낮거나 높은 탄성을 바인더는 다양한 중합 및 비중합 물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 목적상, 저 탄성을 탄성 물질은 ASTM D638 시험법에 따라 약 6,000psi(41.4MPa)이하에서 측정되는 인장 탄성을 갖는다. 저 탄성을 폴리머는 바람직하게 약 4,000psi(27.6MPa)이하, 보다 바람직하게 약 2400psi(16.5MPa)이하, 보다 바람직하게 1200psi(8.23MPa)이하, 그리고 가장 바람직하게 약 500psi(3.45MPa)이하의 엘라스토머의 인장 탄성을 갖는다. 상기 저 탄성을 탄성 물질의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게 0°C미만, 보다 바람직하게 약 -40°C 미만, 그리고 가장 바람직하게 약 -50°C미만이다. 또한, 상기 저 탄성을 탄성 물질은 적어도 약 50%, 보다 바람직하게 적어도 약 100%, 그리고 가장 바람직하게 적어도 약 300%의 바람직한 파단 신율(elongation to break)을 갖는다.

[0088]

저 탄성을 갖는 광범위하게 다양한 물질 및 배합물이 저 탄성을 중합 바인더로서 이용될 수 있다. 대표적인 예는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 천연 고무, 에틸렌-프로필렌 코폴리머, 에틸렌-프로필렌-디엔 3량체, 폴리설피드 폴리머, 폴리우레탄 엘라스토머, 클로로설포네이티드 폴리에틸렌, 폴리클로로프렌, 가소화된 폴리비닐클라이드, 부타디엔 아크릴로니트릴 엘라스토머, 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌), 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르, 플루오로엘라스토머, 실리콘 엘라스토머, 에틸렌의 코폴리머, 폴리아미드(일부 섬유 타입으로 유용한), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리카보네이트 및 이의 조합, 뿐만 아니라 상기 섬유의 용융점 이하에서 경화가능한 다른 저 탄성을 폴리머 및 코폴리머를 포함한다. 또한, 다른 탄성 물질의 블렌드, 또는 탄성 물질과 하나 이상의 열가소성 플라스틱의 블렌드가 유용하다.

[0089]

컨주게이티드 디엔과 비닐 방향족 모노머의 블록 코폴리머가 특히 유용하다. 부타디엔 및 이소프렌이 바람직한 컨주게이티드 디엔 엘라스토머이다. 스티렌, 비닐 툴루엔 및 t-부틸 스티렌이 바람직한 컨주게이티드 방향족 모노머이다. 폴리이소프렌을 포함하는 블록 코폴리머는 수소화되어 포화 탄화수소 엘라스토머 세그먼트를 갖는 열가소성 엘라스토머를 생성할 수 있다. 상기 폴리머는 타입 A-B-A의 단순한 트리-블록, 타입 (AB)_n(n=2-10)의 다중-블록 코폴리머 또는 타입 R-(BA)_x(x=3-150)의 방사상 형태 코폴리머일 수 있으며; 여기서 A는 폴리비닐 방향족 모노머의 블록이며, B는 컨주게이티드 디엔 엘라스토머의 블록이다. 다수의 이러한 폴리머들은 Kraton Polymers(Houston, TX)에 의해 상업적으로 제조되며, 회보 "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81에 기재되어 있다. 또한, 상표명 PRINLIN®으로 판매되며 Henkel Technologies(Duseeldorf, Germany)로부터 상업적으로 구입가능한 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록 코폴리머의 수지 분산물이 유용하다. 내탄도성 복합체에 이용되는 통상적인 저 탄성을 중합 바인더 폴리머는 상표명 KRATON®으로 판매되며, Kraton Polymers에 의해 제조되며 상표명 KRATON®으로 상업적으로 판매되는 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-블록 코폴리머를 포함한다.

[0090]

저 탄성을 중합 바인더 물질이 가요성 방호복 재료의 형성에 바람직하나, 고 탄성을 중합 바인더 물질은 경성 방호복 물품을 형성하는데 바람직하다. 고 탄성을, 경질 물질은 일반적으로 6,000psi보다 큰 초기 인장 탄성을 갖는다. 유용한 고 탄성을, 경질 중합 바인더 물질은 폴리우레탄(에테르계 및 에스테르계 모두), 에폭시, 폴리아크릴레이트, 폐놀릭/폴리비닐 부티랄(PVB) 폴리머, 비닐 에스테르 폴리머, 스티렌-부타디엔 블록 코폴리

며, 뿐만 아니라 비닐 에스테르 및 디알릴 프탈레이트 또는 폐놀 포름알데히드 및 폴리비닐 부티랄과 같은 폴리머들의 혼합물을 포함한다. 특히 유용한 경질 중합 바인더 물질은 메틸 에틸 케톤과 같은 탄소-탄소 포화 용매에 가용성이며, 경화시 ASTM D638에 의해 측정할 경우에 적어도 약 1×10^6 psi(6895MPa)의 고 인장 탄성률을 갖는 열경화성 폴리머이다. 특히 유용한 경질 중합 바인더 물질은 미국 특허 제6,642,159호에 기재된 것들이며, 이는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다.

[0091] 극성 수지 또는 극성 폴리머, 특히 약 2,000psi(13.79MPa) 내지 약 8,000psi(55.16MPa) 범위의 인장 탄성률을 갖는 연성 및 경질 물질 모두의 범위내에 있는 폴리우레탄이 가장 특히 바람직하다. 바람직한 폴리우레탄은 수성 폴리우레탄 분산물로서 적용되며, 보조용매가 없는 것이 가장 바람직하나 필수적인 것은 아니다. 이러한 것들로는 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물, 수성 양이온성 폴리우레탄 분산물 및 수성 비이온성 폴리우레탄 분산물을 포함한다. 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물, 수성 지방족 폴리우레탄 분산물이 특히 바람직하며, 수성 음이온성 지방족 폴리우레탄 분산물이 가장 바람직하며, 이들 모두 바람직하게 보조 용매를 함유하지 않은 분산물이다. 이러한 것들로는 수성 음이온성 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물; 수성 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물; 및 수성 음이온성, 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물을 포함하며, 이들 모두 바람직하게 보조 용매를 함유하지 않은 분산물이다. 또한, 이러한 것들로는 수성 음이온성 폴리에테르 폴리우레탄 분산물; 수성 지방족 폴리에테르계 폴리우레탄 분산물; 및 수성 음이온성, 지방족 폴리에테르계 폴리우레탄 분산물을 포함하며, 이들 모두 바람직하게 보조 용매를 함유하지 않은 분산물이다. 마찬가지로, 수성 양이온 및 수성 비이온 분산물의 이에 상응하는 모든 변형물들(폴리에스테르계; 지방족 폴리에스테르계; 폴리에테르계; 지방족 폴리에테르계 등)이 바람직하다. 100% 신장률에서 약 700psi이상의 탄성률을 갖는 지방족 폴리우레탄 분산물이 가장 바람직하며, 700psi 내지 약 3000psi의 범위를 갖는 것이 특히 바람직하다. 100% 신장률에서 약 1000psi 이상, 그리고 보다 바람직하게 약 1100psi이상의 탄성률을 갖는 지방족 폴리우레탄 분산물이 보다 바람직하다. 1000psi이상, 바람직하게 1100psi이상의 탄성률을 갖는 지방족 폴리에테르계 폴리우레탄 분산물이 가장 바람직하다. 본 발명의 직물 복합체로부터 형성된 물품의 강도, 충격 및 탄도 특성은 섬유를 코팅하는 중합 바인더 폴리머의 인장 탄성률에 의해 영향을 받는다.

[0092] 본 발명의 직물 복합체로부터 형성된 물품의 강도, 충격 및 탄도 특성은 섬유를 코팅하는 중합 바인더 폴리머의 인장 탄성률에 의해 영향을 받는다. 예를 들어, 미국 특허 제4,623,574호에는 약 6,000psi(41,300kPa)미만의 인장 탄성률을 갖는 탄성 매트릭스로 구성된 섬유 강화 복합체가, 보다 높은 탄성률 폴리머로 구성된 복합체에 비해 그리고 중합 바인더 물질을 함유하지 않은 동일한 섬유 구조물과 비교하여 모두 더 우수한 탄도 특성을 갖는 것이 개시되어 있다. 그러나, 저 인장 탄성을 중합 바인더 물질 폴리머는 또한 보다 낮은 강도의 복합체를 생성한다. 또한, 특정 적용시, 특히 복합체가 대-탄도 및 구조적 모드 모두에서 기능을 해야하는 경우에, 보다 우수한 내탄도성 및 강도의 조합이 요구된다. 따라서, 사용될 중합 바인더 폴리머의 가장 적절한 타입은 본 발명의 직물로부터 형성될 물품의 타입에 따라 달라질 것이다. 두 가지 모든 특성이 타협되는 것을 달성하기 위해, 적절한 중합 바인더는 저 탄성을 및 고 탄성을 물질 모두를 혼합하여 단일 중합 바인더로 형성될 수 있다.

[0093] 중합 바인더 물질을 섬유에 적용하여 이에 의해 섬유 플라이/충을 상기 바인더로 함침하는 방법은 잘 알려져 있으며, 이 기술분야의 숙련자에 의해 쉽게 결정된다. 본 명세서에 사용된 용어 "함침되는(impregnated)"은 "매립된(embedded in)" 및 "코팅된(coated)"과 동의어이거나, 그렇지 않으면 바인더 물질이 단순히 플라이/충의 표면에 존재하는 것이 아니라 섬유 플라이/충으로 확산되는 중합 코팅으로 적용되는 것을 의미한다. 어느 적절한 적용 방법이 중합 바인더 물질을 직접 적용하는데 이용될 수 있으며, 용어 "코팅된(coated)"의 특정 사용은 필라멘트/섬유상에 적용되는 방법을 한정하려는 의도는 아니다. 예를 들어, 유용한 방법은 섬유상에 폴리머 또는 폴리머 용액을 분사, 압출 또는 롤 코팅하는 것뿐만 아니라, 용융된 폴리머 또는 폴리머 용액을 통해 상기 섬유를 이송하는 것을 포함한다. 변형적으로, 중합 바인더 물질은 슬롯-다이를 통해, 또는 당해 기술분야에 잘 알려진 다이렉트 그라비어, 메이어 로드 및 에어 나이프 시스템과 같은 다른 기술들을 통하여 통상적으로 알려진 기술을 이용하여 섬유들상에 압출될 수 있다. 또 다른 방법은 아무것도 타지 않은 바인더 물질의 폴리머를 서스펜션에 담긴 액체, 끈적한 고체 또는 입자로서 또는 유동층으로서 섬유상에 적용하는 것이다. 변형적으로, 코팅은 적용 온도에서 섬유의 특성에 해로운 영향을 주지 않는 적절한 용매에 담긴 용액, 에멀젼 또는 분산물로 적용될 수 있다. 예를 들어, 섬유는 중합 바인더 물질의 용액을 통해 이송되어 실질적으로 섬유를 코팅한

다음, 건조될 수 있다.

[0094] 일반적으로, 중합 바인더 코팅은 복수의 부직 섬유 플라이를 효율적으로 합치는 것, 즉, 컨솔리데이션하는 것이 필요하다. 중합 바인더 물질은 개별 섬유들의 전체 표면적상에 또는 상기 섬유들의 일부 표면적상에 적용될 수 있다. 가장 바람직하게, 중합 바인더 물질의 코팅이 본 발명의 직물 또는 부직포를 형성하는 각 개별 섬유의 실질적으로 모든 표면적상에 적용되어, 섬유 플라이 또는 섬유 층을 형성하는 각 개별 필라멘트/섬유를 코팅된다. 섬유층이 복수의 얀을 포함하는 경우에, 얀의 단일 가닥을 형성하는 각 필라멘트는 바람직하게 중합 바인더 물질로 코팅된다. 그러나, 직물 기질을 갖는 경우가 그러하듯이, 또한 부직포도 이 기술분야의 숙련자에 의해 원하여질 수 있는 바와 같이 상기 언급된 컨솔리데이션/몰딩 단계 후에 상기 부직포의 하나 이상의 표면상에 부가적인 중합 바인더/매트릭스 물질로 코팅될 수 있다. 각 개별 섬유들을 실질적으로 코팅하거나 캡슐화하고, 모든 또는 실질적으로 모든 섬유 표면적을 중합 바인더 물질로 덮으며, 여기서 상기 섬유들은 이에 따라 그 위에 코팅제로 코팅되거나, 함침되거나, 매립되거나, 그렇지 않으면 도포되는 것이 가장 바람직한 방법이다.

[0095] 중합 바인더로 필라멘트/섬유/얀을 코팅하는 경우에, 중합 바인더 코팅제는 복수의 섬유에 동시에 또는 연속적으로 적용될 수 있다. 섬유는 패브릭 형성 전에 또는 패브릭 형성 후에 코팅될 수 있다. 예를 들어, 섬유는 섬유 웹의 형태로(예, 평형 배열 또는 펠트) 코팅되어 코팅된 웹을 형성하거나, 또는 섬유 웹의 일부가 아닌 적어도 하나의 섬유 배열 상에 코팅되어 코팅된 배열을 형성할 수 있다. 또한, 섬유는 직물로 직조되어 코팅된 직물을 형성한 후에 코팅될 수 있다. 이와 관련하여, 중합 바인더를 이용한 직조된 섬유층의 코팅은 일반적으로 필요하지 않으나, 직조된 섬유층은, 부직 섬유층을 컨솔리데이션하는 경우에 수행되는 것과 유사한 단층 구조로 복수의 직조된 섬유층을 컨솔리데이션하는 것이 원하여지는 경우에, 바람직하게 중합 바인더로 코팅된다. 본 발명은 중합 바인더가 섬유에 적용되는 단계, 또는 중합 바인더를 적용하는데 사용되는 수단을 한정하려는 의도는 아니다.

[0096] 바인더가 사용되는 경우에, 복합체에서 바인더의 총 중량은 섬유와 바인더의 중량의 약 2-50중량%, 보다 바람직하게 약 5-30중량%, 보다 바람직하게 약 7-20%, 그리고 가장 바람직하게 약 11-16중량%이다. 보다 낮은 바인더 함량이 직물/니티드 패브릭에 적절하며, 여기서 섬유와 바인더의 중량의 0 초과 내지 10중량%미만의 중합 바인더 함량이 전형적으로 가장 바람직하나, 이에 엄격히 한정하려는 것은 아니다. 예를 들어, 페놀릭/PVB 함침된 직조된 아라미드 패브릭은 종종 약 20-30%의 보다 높은 수지 함량으로 제조되나, 약 12% 함량이 전형적으로 바람직하다. 저 탄성을 물질이든 또는 고 탄성을 물질이든, 또한 상기 중합 바인더는 카본 블랙 또는 실리카와 같은 필러를 포함할 수 있으며, 오일로 확장되거나 또는 이 기술분야에 잘 알려져 있는 바와 같이 황, 과산화물, 금속 산화물 또는 방사선 경화 시스템에 의해 경화될 수 있다.

[0097] 직물, 부직포 및 니티드 패브릭을 형성하는 방법은 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 직물은 평직, 크로우풋 위브(crowfoot weave),バス켓 위브(basket weave), 주자직(satin weave), 능직(twill weave), 3차원 직물 및 이들의 어느 여러 변형과 같은 어느 직물 위브를 이용하여 당해 기술분야에 잘 알려진 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 평직이 가장 일반적이며, 여기서 섬유는 직교 0° / 90° 배향으로 함께 위빙되며, 그리고 이러한 평직이 바람직하다. 동등한 날실 및 씨실을 갖는 평직 직물이 보다 바람직하다. 일 구현으로, 직물의 단층은 바람직하게 날실 및 필(fill) 방향 모두에서 인치당 약 15-55 화이버/얀 엔드(cm당 약 5.9-21.6 엔드), 그리고 보다 바람직하게 인치당 약 17-45엔드(cm당 약 6.7-17.7엔드)를 갖는다. 직물을 형성하는 섬유/얀은 바람직하게 약 375-1300의 데니어를 갖는다. 그 결과물은 바람직하게 약 5-19 온스 퍼 제곱야드(약 169.5-644.1g/m²), 보다 바람직하게 약 5-11 온스 퍼 제곱야드(약 169.5-373.0g/m²)의 무게를 갖는 직물이다.

[0098] 니티드 패브릭 구조물은 통상적인 방법에 따라 제조되며, 바람직하게 미세 데니어 니티드 스티치에 의해 제자리에 고정된 스트레이트 인레이드 얀을 갖는 배향된 니티드 구조물이다. 직물 또는 니티드 패브릭을 중합 바인더로 코팅하는 것은 복수의 직물/니티드 패브릭 층을 합치는 것을 또는 다른 직물/니티드 또는 부직 복합체와 합쳐지는 것을 촉진할 것이다. 전형적으로, 패브릭의 위빙 또는 니팅은 선택적인 중합 바인더로 섬유를 코팅하기 전에 수행되며, 여기서 직물은 이후에 바인더로 함침된다. 다중 직물 또는 니티드 패브릭은 예를 들어, 날실

및 씨실을 수평 및 수직으로 모두 직물 스택으로 위빙함으로써, 3D 위빙법을 이용하여 상호 연결될 수 있다. 복수의 직물은 또한 예를 들어, 직물들 사이의 중간 접착 필름을 통한 접착성 부착, 직물들을 함께 z-방향으로 스티칭/니들 편칭하는 기계적 부착 또는 이의 조합과 같은 다른 수단들에 의해 서로 부착될 수 있다. 가장 바람직하게, 본 발명의 직조된 복합체는, 복수의 개별 직물 층들을 중합 바인더로 함침/코팅한 다음, 복수의 함침된 직물을 실질적으로 동일한 시공간 형식으로 서로 스태킹한 다음, 그 스택을 저압 컨솔리레이션 또는 고압 몰딩에 의해 단층 구조물로 병합함으로써 형성된다. 이러한 직조된 복합체는 전형적으로 이러한 직물층을 약 2-100층, 보다 바람직하게 약 2-85층, 그리고 가장 바람직하게 약 2-65 직물층을 포함할 것이다. 또한, 유사한 기술 및 선호성이 복수의 니티드 패브릭을 병합하는데 적용된다.

[0099] 본 발명의 부직 복합체는 이 기술분야의 통상적인 방법에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, 부직포를 형성하는 바람직한 방법으로, 복수의 섬유들이 적어도 하나의 배열로 배열되고, 전형적으로 실질적으로 평행의 단방향 배열로 정렬된 복수의 섬유들을 포함하는 섬유 웹으로 배열된다. 전형적인 공정으로, 섬유 번들이 크릴로부터 제공되고, 가이드 및 하나 이상의 스프레더 바를 통해 콜리메이팅 콤(collimating comb)으로 유도된다. 전형적으로, 그 다음 섬유를 중합 바인더 물질로 코팅한다. 전형적인 섬유 번들은 약 30 내지 약 2000 개별 섬유를 갖는다. 스프레더 바 및 콜리메이팅 콤은 번들 섬유를 분산 및 펼쳐, 공면 형태로 나란히 이들을 재편성한다. 이상적인 섬유 스프레딩은 개별 필라멘트들 또는 개별 섬유들이 단일 섬유면에서 서로 옆에 위치하도록 하여, 섬유들이 서로 겹치지 않고 실질적으로 단방향의 평행한 섬유 배열을 형성한다. 직물과 마찬가지로, 단일 직물 플라이는 바람직하게 인치당 약 15-55 섬유/얀 엔드(cm당 약 5.9-21.6엔드), 그리고 보다 바람직하게 인치당 약 17-45엔드(cm당 약 6.7-17.7엔드)를 갖는다. 2-플라이 $0^{\circ}/90^{\circ}$ 부직포는 양 방향에서 인치당 동일한 수의 섬유/얀 엔드를 가질 것이다. 또한, 부직 플라이를 형성하는 섬유/얀은 바람직하게 약 375-1300의 테니어를 갖는다.

[0100] 그 다음, 섬유가 코팅될 경우에, 코팅은 전형적으로 건조된 다음 코팅된 섬유를 원하는 길이 및 폭을 갖는 단일-플라이로 형성된다. 코팅되지 않은 섬유들은 열 또는 어느 다른 알려진 방법으로 섬유들을 함께 결합시켜 접착 필름과 함께 결합되며, 이에 의해 단일-플라이를 형성할 수 있다. 그 다음, 이러한 여러 부직, 단일-플라이는 동일한 시공간 형식으로 서로의 상부에 적층되고 함께 병합된다.

[0101] 가장 전형적으로, 부직포층은 1 내지 약 6 플라이를 포함하나, 다양한 적용에 원하여질 수 있는 바와 같이 약 10 내지 약 20 플라이 정도로 많이 포함할 수 있다. 플라이의 수가 크면 클수록 보다 큰 내탄도성을 전달하나, 또한 중량이 커진다. 부직 복합체는 전형적으로 이러한 직물층을 약 2-200층, 보다 바람직하게 약 2-85층, 그리고 가장 바람직하게 약 2-65 부직포층을 포함할 것이다.

[0102] 통상적으로 당해 기술분야에 알려진 바와 같이, 우수한 내탄도성은, 하나의 플라이의 섬유 배열 방향이 다른 플라이의 섬유 배열 방향에 대한 각으로 회전하도록, 개별 섬유 플라이가 교차-플라이되는 경우에 달성된다. 보다 바람직하게, 섬유 플라이는 $0^{\circ}/90^{\circ}$ 각도로 세로 길이로 교차-플라이되나, 인접한 플라이는 다른 플라이의 세로 길이 섬유 방향에 대해 사실상 약 0° 내지 90° 사이의 어느 각도로 배열될 수 있다. 예를 들어, 5 플라이 부직 구조물은 $0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}/0^{\circ}$ 또는 다른 각도로 배향된 플라이들을 가질 수 있다. 그러한 회전된 단방향의 배열은 예를 들어, 미국특허 제4,457,985호; 제4,748,064호; 제4,916,000호; 제4,403,012호; 제4,623,574호; 및 제4,737,402호에 기술되어 있으며, 이를 문헌은 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다. 전형적으로, 인접한 플라이들에서 섬유들은 서로에 대해 $45-90^{\circ}$, 바람직하게 $60-90^{\circ}$, 보다 바람직하게 $80-90^{\circ}$, 그리고 가장 바람직하게 약 90° 의 각도로 배향될 것이다.

[0103] 패브릭 또는 섬유 플라이들을 컨솔리레이션하는 방법은, 미국 특허 제6,642,159호에 기재된 방법에 의한 것과 같이 잘 알려져 있다. 본 발명의 복합체 형성시, 이 기술분야의 통상적인 조건이 사용되어 개별 플라이/층을 단일-층 복합 구조로 병합한다. 압력을 사용하지 않거나 저압을 사용한 병합은 종종 이 기술분야에서 "컨솔리레이션"이라 칭하여지며, 고압 병합은 종종 "몰딩"으로 칭하여지나, 이러한 용어들은 종종 상호 교환적으로 사용된다. 중첩된 부직 섬유 플라이, 직물층 또는 니티드 패브릭층의 각 스택이 열 및 압력하에 또는 개별 섬유

플라이의 코팅제를 부착함으로써 병합되어 단층, 일체식 엘리먼트를 형성한다. 컨솔리데이션은 건조, 냉각, 가열, 압력 또는 이의 조합을 통해 일어날 수 있다. 가열 및/또는 압력은, 습윤 라미네이션 공정의 경우에서와 같이 섬유 또는 패브릭층이 함께 부착될 수 있으므로 불필요할 수 있다. 컨솔리데이션은 약 50~175°C, 바람직하게 약 105~175°C의 범위의 온도에서, 그리고 약 5psig(0.034MPa) 내지 약 2500psig(17MPa)의 압력 범위에서 약 0.01초 내지 약 24시간 동안, 바람직하게는 약 0.02초 내지 약 2시간 동안 수행될 수 있다. 가열시, 중합 바인더 코팅은 완전히 용융되지 않고 끈적거리거나 흐르게 될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 중합 바인더 물질이 용융되는 경우에, 상대적으로 작은 압력이 복합체 형성에 필요하며, 한편으로 바인더 물질이 스틱킹 포인트(sticking point)로만 가열될 경우에, 보다 높은 압력이 전형적으로 필요하다. 통상적으로 당해 기술분야에 알려져 있는 바와 같이, 컨솔리데이션은 카렌더 세트, 플랫-베드 라미네이터(Flat-bed laminator), 프레스 또는 오토클래이브에서 수행될 수 있다. 진공 몰딩 기술이 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 가장 일반적으로, 복수의 직각 섬유 웹은 바인더 폴리머와 함께 "부착(glued)"되고, 플랫-베드 라미네이터를 통해 러닝되어 결합의 균일성 및 강도가 향상된다. 또한, 컨솔리데이션 및 폴리머 적용/결합 단계는 2개의 별도의 단계 또는 단일 컨솔리데이션/라미네이션 단계를 포함할 수 있다.

[0104] 변형적으로, 컨솔리데이션은 적절한 몰딩 장치에서 열 및 압력하에 몰딩함으로써 달성될 수 있다. 일반적으로, 몰딩은 약 50psi(344.7kPa) 내지 약 5,000psi(34,470kPa), 보다 바람직하게 약 100psi(689.5kPa) 내지 약 3,000psi(20,680kPa), 가장 바람직하게 약 150psi(1,034kPa) 내지 약 1,500psi(10,340kPa)의 압력에서 수행된다. 몰딩은 변형적으로 약 5,000psi(34,470kPa) 내지 약 15,000psi(103,410kPa), 보다 바람직하게 약 750psi(5,171kPa) 내지 약 5,000psi, 그리고 보다 바람직하게 약 1,000psi 내지 약 5,000psi의 보다 높은 압력에서 수행될 수 있다. 몰딩 단계는 약 4초 내지 약 45분 걸릴 수 있다. 바람직한 몰딩 온도는 약 200°F(~93°C) 내지 약 350°F(~177°C), 보다 바람직하게 약 200°F 내지 약 300°F의 온도에서 그리고 가장 바람직하게 약 200°F 내지 약 280°F의 온도범위이다. 섬유층이 몰딩되는 압력은 전형적으로 결과적으로 형성되는 몰딩 산물의 강성도 또는 굴곡성에 직접적인 영향을 미친다. 구체적으로, 이들이 몰딩되는 압력이 높을수록, 강성도가 더 높아지며, 그리고 그 반대도 그러하다. 몰딩 압력에 부가적으로, 섬유 플라이 및 중합 바인더 코팅 타입의 양, 두께 및 조성이 또한 복합체의 강성도에 직접적으로 영향을 준다.

[0105] 본 명세서에 기재된 각각의 몰딩 및 컨솔리데이션 기술은 유사하나, 각 공정은 다르다. 특히, 몰딩은 배치 공정이며, 컨솔리데이션은 일반적으로 연속 공정이다. 또한, 몰딩은 전형적으로, 평판을 형성하는 경우에 성형 몰드 또는 매치-다이 몰드와 같은 몰드의 사용을 포함하며, 반드시 평면 제품을 형성할 필요는 없다. 보통, 컨솔리데이션은 플랫-베드 라미네이터, 카렌더 넓 세트에서 수행되거나 습윤 라미네이션으로 수행되어 연성(가요성) 방호 패브릭을 생성한다. 몰딩은 전형적으로 예를 들어, 경질 플레이트와 같은 하드 방호물의 제조를 위해 유지된다. 어떠한 공정에서, 적절한 온도, 압력 및 시간은 일반적으로 중합 바인더 코팅 물질의 타입, 중합 바인더 함량, 사용되는 공정 및 섬유 타입에 따라 달라진다.

[0106] 여기서 형성되는 각각의 패브릭/복합체의 두께는 개별 섬유들의 두께 및 복합체에 편입된 섬유 플라이/층들의 수와 상응할 것이다. 예를 들어, 바람직한 직물/니티드 패브릭은 플라이/층당 약 25 μ m 내지 약 600 μ m, 보다 바람직하게 약 50 μ m 내지 약 385 μ m, 그리고 가장 바람직하게 층당 약 75 μ m 내지 약 255 μ m의 바람직한 두께를 가질 것이다. 바람직한 2-플라이 부직포 복합체는 약 12 μ m 내지 약 600 μ m, 보다 바람직하게 약 50 μ m 내지 약 385 μ m, 그리고 가장 바람직하게 약 75 μ m 내지 약 255 μ m의 바람직한 두께를 가질 것이다. 이러한 두께가 바람직하나, 다른 두께가 특정 요구를 충족하는데 생성될 수 있으며, 이는 본 발명의 범위내에 여전히 포함된다.

[0107] 상기 개별층들의 형성 후 또는 다층들을 단층 컨솔리데이션된 물품으로 컨솔리데이션한 후에, 폴리머층은 선택적으로 통상적인 방법을 통해 복합체의 각 외부 표면에 부착될 수 있다. 상기 폴리머층의 적절한 폴리머는 비제한적으로 열가소성 폴리머 및 열경화성 폴리머를 포함한다. 적절한 열가소성 폴리머는 비제한적으로 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 비닐 폴리머, 플루오로폴리머 및 이의 코폴리머 및 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 이들 중, 폴리올레핀층이 바람직하다. 바람직한 폴리올레핀은 폴리에틸렌이다. 폴리에틸렌 필름의 비제한적인 예는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 선형

중밀도 폴리에틸렌(LMDPE), 선형 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE), 선형 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다. 이들 중, 가장 바람직한 폴리에틸렌은 LLDPE이다. 적절한 열경화성 폴리머는 비제한적으로 열경화성 알릴, 아미노스, 사아네이트, 에폭시, 폐놀, 불포화 폴리에스테르, 비스말레이미드, 강성 폴리우레탄, 실리콘, 비닐 에스테르 및 이들의 코폴리머 및 혼합물이며, 예를 들어, 미국 특허 제6,846,758호, 제6,841,492호 및 제6,642,159호에 기재된 것들이며, 이들 모두 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 폴리머 필름은 폴리머 코팅을 포함한다. 또한, 외부 폴리머 필름으로서 정연된 비연속 열가소성 네트, 부직 비연속 직물 또는 스크림이 적절하다. 예로는 Spunfab, Ltd, of Cuyahoga Falls(Ohio)로부터 구입 가능한 SPUNFAB® 웹(Keuchel Associates, Inc.에 의해 등록된 상표명); Protechnic S.A. of Cernay(France)로부터 구입 가능한 THERMOPLAST™ 및 HELIOPLAST™ 웹, 네트 및 필름을 들 수 있다. 어느 열가소성 플라스틱 폴리머층은 바람직하게 매우 얇으며, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $250\mu\text{m}$, 보다 바람직하게 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 그리고 가장 바람직하게 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $9\mu\text{m}$ 의 바람직한 층 두께를 갖는다. SPUNFAB® 부직 웹과 같은 불연속 웹은 바람직하게 제곱 미터당 6g(gsm)의 평량(basis weight)으로 적용된다. 이러한 두께가 바람직하나, 다른 두께가 특정 요구를 충족하는데 생성될 수 있으며, 이는 본 발명의 범위내에 여전히 포함되는 것으로 이해될 것이다.

[0108]

폴리머 필름층은 잘 알려진 라미네이션 기술을 이용하여 바람직하게 단층, 컨솔리데이션된 네트워크에 부착된다. 전형적으로, 라미네이팅은 개별층들을 일원화 필름으로 합치는데 충분한 열 및 압력의 조건하에 서로 위에 개별층들을 배치함으로써 수행된다. 개별층들은 서로 위에 배치되며, 그 다음 그 결합물을 당해 기술분야에 잘 알려진 기술에 의해 한 쌍의 가열 라미네이팅 롤의 닐을 통해 통과시킨다. 라미네이션 가열은 약 95-175°C, 바람직하게 약 105-175°C 범위의 온도에서, 약 5psig(0.034MPa) 내지 약 100psig(0.69MPa) 범위의 압력에서, 약 5초 내지 약 36시간, 바람직하게 약 30초 내지 약 24시간 동안 수행될 수 있다. 상기 폴리머 필름층이 포함될 경우에, 이는 바람직하게 전체 패브릭의 약 2-25중량%, 보다 바람직하게 전체 패브릭의 약 2-17중량%, 그리고 가장 바람직하게 전체 패브릭의 2-12중량%로 포함된다. 상기 폴리머 필름층의 중량%는 일반적으로 포함된 패브릭층의 수에 따라 달라질 것이다. 또한, 컨솔리데이션 및 외부 폴리머층 라미네이션 단계가 2개의 별도 단계로 기재되나, 변형적으로 이 기술분야의 통상적인 기술을 통해 단일 컨솔리데이션/라미네이션 단계로 합쳐질 수 있다.

[0109]

또한, 본 발명의 복합체는 우수한 박리 강도를 나타낸다. 박리 강도는 섬유층들간의 결합 강도의 지표이다. 일반적인 규칙으로서, 매트릭스 폴리머 함량이 낮을수록 결합강도는 낮아지나, 물질의 프레그먼트 저항성을 높아진다. 그러나, 임계 결합강도 아래에서, 탄도성 물질은 재료 절단 및 조끼와 같은 물품의 조립 중에 내구성을 잃으며, 또한 물품의 장기 내구성을 감소시킨다. 바람직한 구현으로, SPECTRA® Shield(0°, 90°) 타입 형태로 본 발명의 패브릭에 대한 박리 강도는 바람직하게 적어도 약 $0.171\text{lb}/\text{ft}^2$, 보다 바람직하게 적어도 약 $0.1881\text{lb}/\text{ft}^2$, 그리고 보다 바람직하게 적어도 약 $0.2061\text{lb}/\text{ft}^2$ 이다. 가장 우수한 박리 강도는 본 발명의 패브릭을 적어도 약 11%를 갖는 경우에 달성되는 것으로 발견되었다.

[0110]

본 발명의 패브릭은 약 $20\text{grams}/\text{m}^2$ ($0.0041\text{lb}/\text{ft}^2$ (psf)) 내지 약 $1000\text{ gsm}(0.2\text{psf})$ 의 바람직한 면 밀도를 가질 것이다. 본 발명의 패브릭에 대한 보다 바람직한 면 밀도는 약 $30\text{gsm}(0.006\text{psf})$ 내지 약 $500\text{gsm}(0.1\text{psf})$ 범위일 것이다. 본 발명의 패브릭에 대한 가장 바람직한 면 밀도는 약 $50\text{gsm}(0.01\text{psf})$ 내지 약 $250\text{gsm}(0.05\text{psf})$ 범위일 것이다. 서로 위에 스태킹된 패브릭의 다중 개별층을 포함하는 본 발명의 물품은 약 $1000\text{gsm}(0.2\text{psf})$ 내지 약 $40,000\text{gsm}(8.0\text{psf})$, 보다 바람직하게 약 $2000\text{gsm}(0.40\text{psf})$ 내지 약 $30,000\text{gsm}(6.0\text{psf})$, 보다 바람직하게 약 $3000\text{gsm}(0.60\text{psf})$ 내지 약 $20,000\text{gsm}(4.0\text{psf})$, 그리고 가장 바람직하게 약 $3750\text{gsm}(0.75\text{psf})$ 내지 약 $10,000\text{gsm}(2.0\text{ psf})$ 의 바람직한 면 밀도를 가질 것이다.

[0111]

본 발명의 패브릭은 잘 알려진 기술을 이용하여, 다양한 여러 가지 내탄도성 물품을 형성하기 위해 다양한 적용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 내탄도성 물품을 형성하는 적절한 기술은 예를 들어, 미국 특허 제4,623,574호, 제4,650,710호, 제4,748,064호, 제5,552,208호, 제5,587,230호, 제6,642,159호, 제6,841,492호 및 제6,846,758호에 기재되어 있으며, 이들 문헌은 모두 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다. 상기 복합체는,

특히 조끼, 바지, 모자 또는 옷의 다른 물품과 같은 의복, 및 9mm 풀 메탈 자켓(FMJ) 총탄 및 수류탄, 포탄, 사제 폭발물(IED)에 기인하여 생성된 다양한 과편과 같은 다수의 탄도 위협을 물리치기 위한 군인에 의해 사용되는 덮개 또는 장막 및 군사 및 평화 보호 미션시 처하게 되는 다른 이러한 장치들을 포함하는 가요성, 연성 물품의 형성에 유용하다.

[0112] 본 명세서에 사용된, "연성(soft)" 또는 "가요성(flexible)" 방호물은 현저한 양의 응력이 가해졌을 때 그 형태를 유지하지 않는 방호물이다. 상기 구조체는 또한 경질, 강성 방호물의 형성에 유용하다. "강성(hard)" 방호물은, 현저한 양의 응력을 받았을 경우에, 구조적 강도를 유지하도록 충분한 기계적 강도를 가지며, 봉괴되지 않고 프리스탠딩할 수 있는, 헬멧, 군사 차량용 패널 또는 보호막과 같은 물품을 의미한다. 상기 구조체는 복수의 개별 시트로 절단되고, 물품으로 형성되기 위해 적층되거나, 또는 후속적으로 물품을 형성하는데 사용되는 전구체로 형성될 수 있다. 이러한 기술은 이 기술분야에 잘 알려져 있다.

[0113] 본 발명의 의복은 이 기술분야에 통상적으로 알려진 방법을 통해 형성될 수 있다. 바람직하게, 의복은 본 발명의 내탄도성 물품을 의류 물품과 연결시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 조끼는 본 발명의 내탄도성 구조체와 연결되는 일반 패브릭 조끼를 포함할 수 있으며, 여기서 본 발명의 구조체는 전략적으로 배치된 포켓에 삽입된다. 이는 탄도 보호의 극대화를 이룰 수 있게 하며, 조끼의 무게를 최소화할 수 있도록 한다. 본 명세서에 사용된, 용어 "연결(adjoining)" 또는 "연결된(adjoined)"은 재봉 또는 접착 등에 의한 것과 같은 부착(attach) 뿐만 아니라, 내탄도성 물품이 선택적으로 조끼 또는 다른 의류 물품으로부터 쉽게 제거가능한 것과 같이 다른 패브릭과의 비-부착 결합 또는 병치를 포함하는 것으로 의도된다. 가요성 시트, 조끼 및 다른 의복과 같은 가요성 구조체를 형성하는데 사용되는 물품은 바람직하게 저 인장 탄성을 바인더 물질을 이용하여 형성된다. 헬멧 및 방호물과 같은 강성 물품은 바람직하게, 고 인장 탄성을 바인더 물질을 이용하여 형성되나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0114] 내탄도성은 이 기술분야에 잘 알려진 표준 시험법을 이용하여 측정된다. 특히, 내탄도 복합체의 보호력 또는 내관통성은 보통 발사체의 50%가 복합체를 관통하나 50%는 복합체에 의해 정지되는 충격 속도를 인용함으로써 표현되며, 이는 또한 V_{50} 값으로도 알려져 있다. 본 명세서에 사용된 물품의 "내관통성(penetration resistance)"은 총탄, 프레그먼트, 과편 등을 포함하는 물리적 물체와 같은 지정된 위협에 의한 관통에 대한 저항성이다. 이의 면적으로 나눈 복합체의 무게인 등 면적 필도의 복합체에 있어서, V_{50} 이 높을수록 복합체의 내탄도성을 우수해 진다.

[0115] 지정된 위협에 대한 내관통성은 또한 내탄도성 물질의 총 비 흡수 에너지("SEAT(specific energy absorption)")로 표현될 수 있다. 총 SEAT는 복합체의 면 밀도로 나눈 위협의 운동 에너지이다. SEAT 값이 높을수록, 위협에 대한 복합체의 저항성은 우수하다. 본 발명의 물품의 내탄도성은 다수의 인자, 특히 패브릭을 제조하는데 사용된 섬유의 타입, 복합체에서 섬유의 중량 퍼센트, 코팅 물질의 물리적 특성의 적합성, 복합체를 이루는 패브릭의 총수 및 복합체의 총 면 밀도에 따라 상당히 달라질 것이다.

[0116] 하기 실시예가 본 발명을 설명하는데 제공된다.

[0117] 실시예 1

[0118] (비교예)

[0119] 100°C로 가열된 슬러리 탱크의 내부에서 스피닝 용매와 UHMW PE 폴리머를 혼합하여 슬러리를 형성하였다. UHMS PE 폴리머는 약 30d1/g의 고유 점도 IV_0 을 가졌다. 280°C의 압출기 온도로 설정된 압출기에서 그리고 290°C의 온도로 설정된 가열된 용기에서 상기 슬러리로부터 용액이 형성되었다. 압출기로 들어가는 슬러리 내 폴리머의

농도는 약 8%이었다. 압출기 및 가열된 용기를 통해 균질한 스피닝 용액을 형성한 후에, 상기 용액을 240홀 방적 돌기를 통해, 그리고 1.5인치(3.8cm) 길이 에어캡을 통해, 그리고 워터 퀸치 배스로 방적하였다. 방적 돌기의 홀은 0.35mm의 홀 직경 및 30:1의 길이/직경(L/D) 비를 갖는다. 용액 양을 약 2:1의 드로우 비로 1.5인치 에어캡에서 스트레칭한 다음, 약 10°C의 수온을 갖는 워터 배스에서 퀸칭하였다. 젤 양을 용매 제거 장치에 넣기 전에 3:1 드로우 비로 를 세트로 냉간 스트레칭하였다. 용매가 추출 용매로 추출되는 용매 제거 장치에서, 젤 섬유를 약 2:1 드로우 비로 드로잉하였다. 그 결과 형성된, 16d1/g의 양 IV_f를 갖는 드라이 양을 3단계로 4롤러 세트에 의해 드로잉하여 약 20g/denier의 강인성을 갖는 부분적으로 배향된 양(POY)을 형성하였다. POY는 25미터 오븐에서 150°C에서 드로잉되었다. POY의 공급 속도는 6.7m/min분이었으며, 테이크 업 속도는 약 30m/min이었다. 생성된 고 배향 양(HOY)의 강인성은 45g/d이었으며, 약 1350g/d의 인장 탄성을 가졌다.

[0120] 실시예 2

[0121] 슬러리 탱크를 적어도 약 2.4리터/분의 속도로 상기 탱크에 질소 공급 투브로 연속적으로 스파킹한 것을 제외하고 실시예 1을 반복하였다. 질소는 IV 저하를 억제하기 위해 가능한 한 많은 산소를 버블 아웃시키기 위해 상기 슬러리하에서 스파킹되었다. 이러한 공정으로 제조된 POY 양은 실시예 1과 비교하여 IV가 4d1/g 증가 (16d1/g에서 20d1/g로)하였으며, 약 30d1/g의 폴리머 IV₀을 가졌다. 이러한 고 IV POY 양을 그 다음 실시예 1에서와 동일한 드로잉 공정을 통해 드로잉하여 약 50g/d의 강인성 및 약 1620g/d의 인장 탄성을 갖는 HOY 양을 생성하였다.

[0122] 실시예 3

[0123] 압출기로 들어가는 슬러리내 폴리머의 농도를 8% 대신 약 5%로 한 것을 제외하고 실시예 2의 공정에 따라 POY 양을 제조하였다. 보다 낮은 폴리머 농도는 스피닝 공정 중에 IV를 유지하는데 도움이 된다. 이 경우에 POY 양 IV는 21.2d1/g이었다.

[0124] 실시예 4

[0125] 압출기 온도를 280°C에서 240°C로 낮춘 것을 제외하고, 실시예 2에서와 같이 POY 양을 제조하였다. POY 양은 23.7d1/g의 IV를 가졌으며, 실시예 1에 비해 8d1/g 증가하였다. 이러한 23.7d1/g POY 양을 그 다음, 미국 특허 제7,344,668호의 드로잉 조건에 따라 드로잉하여 50g/d 이상의 강인성을 갖는 고 배향 양(HOY)을 형성하였으며, 인장 탄성을 1650g/d 이상이었다.

[0126] 실시예 5

[0127] 40d1/g의 출발 IV₀을 갖는 UHMW PE 폴리머를 사용하고, 그리고 약 3중량%의 슬러리 내 폴리머 농도로 한 것을 제외하고, 실시예 3에서와 같이 POY 양을 제조하였다. 이러한 조건하에서 제조된 POY 양은 약 30d1/g이었다. 이러한 30d1/g POY 양을 그 다음, 미국 특허 제7,344,668호의 드로잉 조건에 따라 드로잉하여 55g/d의 강인성 및 약 1700g/d의 인장 탄성을 갖는 고 배향 양(HOY)을 형성하였다.

[0128] 실시예 6

[0129] 압출기의 rpm을 300rpm에서 220rpm으로 낮추고, IV 저하를 억제하기 위해 2,5,7,8 테트라메틸-2(4',8',12')-트

리메틸트리데실)크로만-6-올을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4에서와 같이 POY 양을 제조하였다. 이에 따라 제조된 POY 양은 35d1/g의 IV를 가졌다. 그 다음, 이러한 고 IV POY 양을 미국 특허 제7,344,668호의 드로잉 조건에 따라 드로잉하여 60g/d의 강인성 및 약 1850g/d의 인장 탄성률을 갖는 고 배향 양(HOY)을 형성하였다.

[0130]

본 발명은 바람직한 구현을 참조로 상세하게 나타내고 기술되었으나, 당해 기술분야에서 숙련된 자에 의해 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 변화 및 변형이 이루어질 수 있음이 쉽게 인식될 것이다. 특히 청 구범위는 개시된 구현, 상기 언급된 변형 및 모든 이의 등가물을 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.