



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0037967
(43) 공개일자 2017년04월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01D 5/06 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)
D01D 10/06 (2006.01) D01F 6/60 (2006.01)
D02G 3/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D01D 5/06 (2013.01)
D01D 10/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7002549
- (22) 출원일자(국제) 2015년07월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년01월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/042392
- (87) 국제공개번호 WO 2016/018874
국제공개일자 2016년02월04일
- (30) 우선권주장
62/031,304 2014년07월31일 미국(US)

- (71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
- (72) 발명자
아프샤리, 메디
미국 23112 버지니아주 미들로티안 에버샷 드라이브 3519
홀 III, 윌터 랜들
미국 23226 버지니아주 리치몬드 터커호 블러바드 101
- (74) 대리인
양영준, 심미성

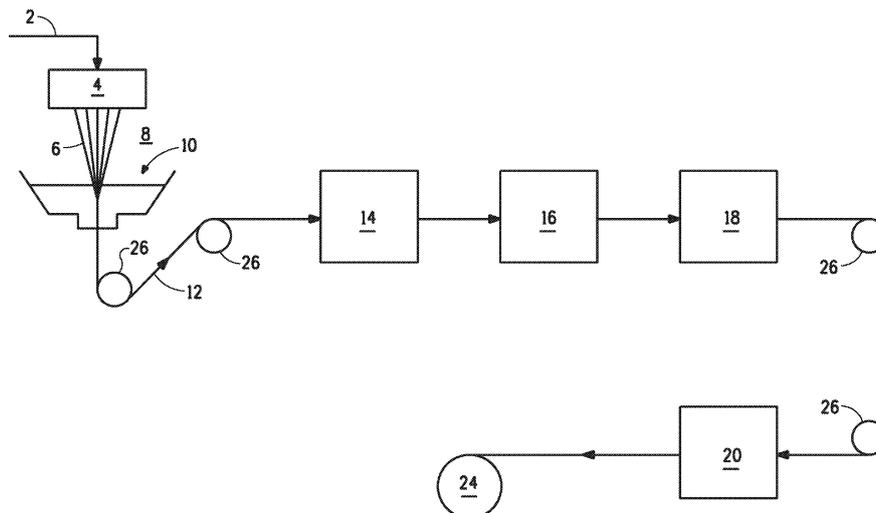
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 개선된 강력 유지율을 갖는 사의 제조 방법 및 그에 의해서 제조된 사

(57) 요약

본 발명은 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하는 사(yarn)의 연속식 제조 방법 및 그에 의해서 제조된 사에 관한 것이고, 방법은 적어도 20°C의 온도를 갖는 응결조(coagulation bath)를 사용하고, 수성 액체로 세척하고, 0.3 내지 1.0 gpd의 장력 하에서 필라멘트를 건조하고, 필라멘트는 250 내지 325°C의 온도에서 0.4 내지 0.9초 동안 건조된다. 사는 적어도 22 gpd(gram per denier)의 비강도(tenacity), 적어도 3.2%의 파단시 연신율(elongation at break), 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률(tensile modulus)을 갖고; 사는 추가로 적어도 93%의 열-노화 강력 유지율(heat-aged strength retention) (HASR)을 갖고, 사 중의 필라멘트는 적어도 55 옹스트롬의 D110 결정화도(crystallinity)를 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 10/06 (2013.01)

D01F 6/605 (2013.01)

D02G 3/02 (2013.01)

D10B 2331/021 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

i) 연속식 방법으로, 복수의 오리피스를 갖는 방사구를 통해서 중합체 도프(dope)를 방사하고, 도프를 적어도 20℃의 온도를 갖는 수성 응결조(coagulation bath) 중에서 복수의 필라멘트로 응결시키는 단계;

ii) 필라멘트를 수성 액체로 세척하는 단계; 및

iii) 필라멘트를 0.3 내지 1.0 gpd(gram per denier)의 장력 하에서 건조 - 필라멘트는 250 내지 325℃의 온도에서 0.4 내지 0.9초 동안 건조됨 - 시키는 단계를 포함하는, 폴리 (파라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 93%의 열-노화 강력 유지율(heat-aged strength retention) (HASR)을 갖고, 사(yarn) 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겉보기 미결정 크기(apparent crystallite size)를 갖는 사의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 사가 적어도 95%의 HASR을 갖는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 iii)에서의 장력이 0.3 내지 0.7 gpd인 방법.

청구항 4

폴리 (파라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 22 gpd의 사 비강도(yarn tenacity), 적어도 3.2%의 파단시 연신율(elongation at break), 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률(tensile modulus)을 갖고;

적어도 93%의 열-노화 강력 유지율 (HASR)을 갖고; 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겉보기 미결정 크기를 갖는 사.

청구항 5

제4항에 있어서, 적어도 24 gpd의 사 비강도를 갖는 사.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 적어도 95%의 HASR을 갖는 사.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 인장 탄성률이 650 gpd 미만인 사.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 파단시 연신율이 3.5% 이상인 사.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 500 내지 3000 데니어의 선 밀도를 갖는 사.

청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 20 gpd를 초과하는 딥 코드 강도(dipped cord strength)를 갖는 사.

청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 90%를 초과하는 딥 코드 퍼센트 비강도 유지율(dipped cord

percentage tenacity retention)을 갖는 사.

청구항 12

폴리 (파라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 22 gpd의 사 비강도, 적어도 3.2%의 파단시 연신율, 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률을 갖고; 적어도 93%의 열-노화 강력 유지율 (HASR)을 갖는 사를 포함하고; 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겉보기 미결정 크기를 갖는 딥 코드.

청구항 13

제12항에 있어서, 사가 적어도 24 gpd의 사 비강도를 갖는 딥 코드.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 사가 적어도 95%의 HASR을 갖는 딥 코드.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 사가 650 gpd 미만인 인장 탄성률을 갖는 딥 코드.

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 본 발명은 높은 초기 강력(strength)을 나타내고, 특정 고온에 일정 시간 노출 후 그러한 높은 강력을 높은 백분율로 유지하는 폴리 (파라페닐렌 테레프탈아미드) (PPD-T)로부터 제조된 섬유 및 사(yarn)에 관한 것이다. 이러한 섬유 및 사는, 섬유 및/또는 사가 후 가공 동안 고온에 노출되는 섬유 응용분야, 예컨대 타이어 제조분야에서 유용하다. 예를 들어, 그러한 섬유 및/또는 사를 포함하는 임의의 코드(cord)가 고무 경화 단계 동안 고온에 노출되는 동안 실질적인 강력을 잃지 않는 것이 중요하다.
- [0002] 치오우(Chiou)의 미국 특허 제5,182,067호 및 제5,302,451호에는 설폰산 또는 설폰네이트 기에 결합된 바와 같은 0.5 내지 3.0%의 황을 갖는 애즈-스핀(as-spun) 섬유가 개시되어 있다. 섬유는 20 gpd(gram per denier)를 초과하는 애즈-스핀 사 비강도(yarn tenacity), 90%를 초과하는 열-노화 강력 유지율(heat-aged strength retention), 및 18 gpd를 초과하는 딥 코드 강도(dipped cord strength)를 갖는다. 섬유의 제조 방법은 주의 깊게 제어되는 온도 및 시간 하에서 도프(dope) 제조 시에 상당히 진한 황산에 노출시킴으로써 PPD-T 중합체 설폰화하는 것을 포함한다.
- [0003] 블레이즈(Blades)의 미국 특허 제3,767,756호; 제3,869,429호; 및 제3,869,430호에는 특정 폴리아미드로 본질적으로 이루어진 적어도 약 18 gpd의 섬유가 개시되어 있다. 미국 특허 제3,767,756호에는 바람직하게는 불활성 분위기에서 애즈-스핀 섬유를 열 처리하여 훨씬 더 큰 탄성률 및 더 낮은 파단 연신율(breaking elongation)을 갖는 필라멘트를 제공하는 것이 개시되어 있다. 미국 특허 제3,869,430호 및 제3,869,429호에는 애즈-스핀 PPD-T 필라멘트, 예컨대 미국 특허 제3,767,756호의 방법에 따라서 제조된 것을 위한 열 처리 방법이 기술되어 있고, 필라멘트는 적어도 0.5 gpd (0.45 g/dtex) 내지 필라멘트를 그의 초기 길이의 1.03 배를 초과하게 연신하는 데 필요한 장력보다 낮은 장력 하에서 가열된다. 가열 대역의 바람직한 온도는 250 내지 600℃, 가장 바람직하게는 450 내지 580℃이다. 이러한 생성물은 적어도 3.5%의 필라멘트 신도(filament elongation)를 갖고, 52 옹스트롬 단위 미만의 일차 겉보기 미결정 크기(apparent crystallite size)를 갖는 결정 영역을 갖는 신규한 결정 구조를 갖는다.
- [0004] 후지와라(Fujiwara) 등의 미국 특허 제4,374,978호 및 제4,440,710호에는 실질적인 장력의 부재 하에서 섬유를 세척 및 건조하고, 섬유를 장력 하에서 가열함으로써 제조된 고 영률(Young's modulus) PPD-T 섬유가 개시되어 있다. 후지와라 등은 미국 특허 제4,374,978호 및 제4,440,710호의 섬유가 이미 언급된 블레이즈의 미국 특허 제3,869,430호 등에서 개시된 섬유보다 더 큰 배향각 (OA)을 갖고, 이러한 비교적 큰 배향각은 세척에서 건조에 이르는 모든 단계가 장력의 부재 하에서 수행되고, 열 처리가 장력 하에서 수행되는 제조 방법에 밀접하게 관련된다고 개시한다.
- [0005] 미국 특허 제4,859,393호 및 제4,902,774호에는 40 내지 50A 범위의 겉보기 미결정 크기, 20° 내지 30° 범위의 배향각, 4.5 내지 5.6% 범위의 신도, 적어도 18 gpd의 비강도, 및 적어도 200 gpd 내지 450 gpd 미만의 탄성률을 갖는 PPD-T 사가 개시되어 있다. 이러한 특허에는 적어도 약 20℃내지 40℃이하의 온도에서 중합체를

에어 캡을 통해서 응결조로 방사하고, 조로부터 꺼내는 방법이 추가로 개시되어 있으며, 이것은 사를 세척하고, 섬유를 0.2 내지 0.4 gpd 범위의 장력 하에 두는 동안 그 중의 산을 중화시키고, 이어서 사를 0.05 내지 0.2 gpd 범위의 장력 하에서 200 °C 미만의 온도에서 건조시키는 것으로 이루어지는 개선점을 갖는다.

[0006] 양(Yang)의 미국 특허 제5,173,236호에는 하기 단계의 조합에 의해서 취득된 증가된 비강도 및 과단시 연신율을 갖는 PPD-T 섬유의 제조 방법이 개시되어 있다: a) 이방성(anisotropic) 방사 도프를 64 마이크로미터 (2.5 mil) 미만의 직경을 갖는 모세관을 통해서 방사하는 단계; b) 응결조를 10°C 미만의 온도에서 유지시키는 단계; 및 c) 응결된 섬유를 0.05 내지 0.35 gpd, 바람직하게는 0.05 내지 0.25 gpd의 제어되고 실질적으로 일정한 장력 하에서 세척 및 건조하는 단계. 상기 발명의 개선을 실현시키기 위해서 상기에 언급된 단계의 조합 모두가 사용되어야 한다.

[0007] 코크란(Cochran) 및 양의 미국 특허 제4,726,922호에는 필라멘트를 적어도 2 gpd의 장력 하에서 300°C미만의 온도에서 건조하는 단계, 그 후 장력 하에서 건조를 중단하지만, 가열된 물 상의 필라멘트는 적어도 8%의 수분 함량을 갖는 단계에 의해서 개선된 비강도를 갖는 PPD-T 필라멘트를 취득하는 방법이 개시되어 있다.

[0008] 램머스(Lammers)의 미국 특허 제4,320,081호에는 응결조 온도가 일반적으로는 -10°C 내지 50°C, 및 바람직하게는 0 내지 25°C범위인 섬유의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 특허의 실시예는 120°C 내지 140°C의 온도에서 섬유를 건조하는 것을 추가로 개시한다.

[0009] 많은 산업 응용분야에서, 새로 제조되었을 때 높은 강력을 나타내면서, 동시에 높은 열 조건 (고온)을 포함할 수 있는 특정 극한 조건에 노출한 후 높은 강력을 유지하는 섬유가 필요하다. 타이어 벽, 호스 또는 벨팅 등과 같은 응용분야에서, 가장 중요한 섬유 강력 품질 중 하나는 이러한 사를 함유하는 코드가 다양한 최종 탄성 (elastomeric) 용품에 혼입된 후 유지되는 사 강력 측정치이다. 일부 예에서, 사는 코드로 형성되고, 그것은 그 후에 딥 코드로 가공된다. 다수의 예에서, 이것은 매트릭스, 예컨대 고무에 대한 사 및/또는 코드의 접착력을 증가시키도록 설계된 중합체 재료로 코팅된 사로부터 제조된 코드이다. 유용한 섬유는 사를 딥 코드로 가공하는 동안 그리고/또는 사 및/또는 코드를 최종 탄성 제품으로 추가로 가공하는 동안 고온에 노출된 후 높은 강력을 유지하는데, 추가 가공은 높은 탄성 및/또는 고무 경화 온도에 대한 노출을 포함할 수 있다.

[0010] 따라서, 딥핑 전에 그러한 사에 대한 중요한 한 측정 값은 "강력 유지율", 구체적으로는 "열-노화 강력 유지율" (HASR)의 특성이다. 겔보기 미결정 크기 (ACS)가 HASR 개선에 관련된 중요한 한 특성으로 여겨진다. 불행하게도, 섬유에서 ACS를 증가시키기 위한 방법을 교시한 선행 방법은 또한 사 비강도를 감소시키면서 사 인장 탄성률을 증가시킨다. 추가로, 증가된 인장 탄성률을 갖는 사는 일부 응용분야에서 바람직하지 않은데, 그 이유는 사의 증가된 강연성(stiffness)이 증가된 압축 피로(compression fatigue)에 기여하는 것으로 여겨지기 때문이다.

[0011] 따라서, 겔보기 미결정 크기 (ACS)에 의해서 측정되는 경우 증가된 결정화도를 가질 뿐만 아니라 사에서 추구되는 다른 바람직한 속성, 예컨대 높은 비강도, 중간 내지 낮은 탄성률, 및 높은 과단시 연신율을 갖는 신규 PPD-T 사의 제조 방법, 및 이에 의해서 제조된 사가 필요하다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은

[0013] i) 연속식 방법으로, 복수의 오리피스를 갖는 방사구를 통해서 중합체 도프를 방사하고, 도프를 적어도 20°C의 온도를 갖는 수성 응결조 중에서 복수의 필라멘트로 응결시키는 단계;

[0014] ii) 수성 액체로 세척하는 단계; 및

[0015] iii) 필라멘트를 0.3 내지 1.0 gpd의 장력 하에서 건조 - 필라멘트는 250 내지 325°C의 온도에서 0.4 내지 0.9 초 동안 건조됨 - 시키는 단계를 포함하는, 폴리 (과라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 93%의 HASR을 갖고, 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겔보기 미결정 크기를 갖는 사의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명은 또한 폴리 (과라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 22 gpd의 사 비강도, 적어도 3.2%의 과단시 연신율, 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률을 갖고; 적어도 93%의 HASR을 갖고; 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겔보기 미결정 크기를 갖는 사에 관한 것이다.

[0017] 본 발명은 추가로 폴리 (과라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 22 gpd의 사 비강도, 적어

도 3.2%의 파단시 연신율, 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률을 갖고; 적어도 93%의 열-노화 강력 유지율 (HASR)을 갖는 사를 포함하고; 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겉보기 미결정 크기를 갖는 덩 코드에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 93%의 HASR을 갖고, 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겉보기 미결정 크기를 갖는 사의 제조 방법에 관한 것이다. 방법은 연속식 방법이며, 복수의 오리피스를 갖는 방사구를 통해서 중합체 도프를 방사하고, 도프를 적어도 20℃의 온도를 갖는 수성 응결조 중에서 복수의 필라멘트로 응결시키는 단계; 이어서 필라멘트를 수성 액체로 세척하는 단계; 및 이어서 필라멘트를 0.3 내지 1.0 gpd의 장력 하에서 건조 - 필라멘트는 250 내지 325℃의 온도에서 0.4 내지 0.9초 동안 건조됨 - 시키는 단계를 포함한다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) (PPD-T)는 p-페닐렌 다이아민 및 테레프탈로일 클로라이드의 몰-대-몰(mole-for-mole) 중합에서 생성되는 단일중합체와, 또한, p-페닐렌 다이아민을 포함하는 소량의 기타 다이아민의 그리고 테레프탈로일 클로라이드를 포함하는 소량의 기타 이산 클로라이드(diacid chloride)의 혼입에서 생성되는 공중합체이다. 대개, 기타 다이아민 및 기타 이산 클로라이드는, 기타 다이아민 및 이산 클로라이드가 중합 반응을 방해하는 반응성 기를 전혀 갖고 있지 않지만 한다면, p-페닐렌 다이아민 또는 테레프탈로일 클로라이드의 최대 약 10 몰%의 양, 또는 아마도 약간 더 많은 양으로 사용될 수 있다. 또한, PPD-T는, 기타 방향족 다이아민 및 방향족 이산 클로라이드가 파라-아라미드의 특성에 악영향을 미치지 않는 양으로 존재하기만 한다면, 기타 방향족 다이아민 및 기타 방향족 이산 클로라이드, 예를 들어 2,6-나프탈로일 클로라이드 또는 클로로- 또는 다이클로로테레프탈로일 클로라이드의 혼입에서 생기는 공중합체를 의미한다.
- [0020] 첨가제를 상기 중합체에서 파라-아라미드와 함께 사용할 수 있으며, 최대 10 중량%만큼 많은 기타 중합체성 재료가 아라미드와 블렌딩될 수 있거나, 또는 아라미드의 다이아민을 치환하는 10%만큼 많은 기타 다이아민 또는 아라미드의 이산 클로라이드를 치환하는 10%만큼 많은 기타 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있음이 밝혀졌다.
- [0021] PPD-T 섬유 및 필라멘트는 일반적으로 복수의 오리피스를 갖는 방사구 또는 모세관을 통해서 중합체 도프를 응결조 중에 압출함으로써 방사된다. 중합체 도프는 용매 중에 중합체 용액을 형성함으로써 제조된다. 제한되지는 않지만, 용액에 바람직한 용매는 일반적으로 진한 황산이다. 추가로, 에어 갭을 통해서 수성 응결조 중에 압출하는 것이 바람직하다. "에어-갭" 방사 (또한 때로는 "드라이-젯" 습식 방사라 공지됨)에서, 방사구는 전형적으로 섬유를 먼저 기체, 예컨대 공기 중에 압출한다. 적합한 중합체 도프를 형성하고, 도프를 방사구를 통해서 방사하는 일부 대표적인 방법은 널리 공지되어 있고, 일반적으로 미국 특허 제3,063,966호; 제3,767,756호; 제3,869,429호; 제3,869,430호; 제4,320,081호; 제4,898,704호; 및 제4,971,539호에 개시되어 있다.
- [0022] 도 1의 방사 방법은 "에어-갭" 방사 (또한 때로는 "드라이-젯" 습식 방사라 공지됨)로서 공지된 것을 사용한다. 중합체 도프 용액 (2)은 다이 또는 방사구 (4)를 통해서 압출 또는 방사되어 도프 필라멘트 (6)를 제조 또는 형성한다. 방사구 (4)는 바람직하게는 복수의 오리피스 (즉, 구멍 또는 모세관)를 포함한다. 방사구 내의 오리피스의 수 및 그의 배열은 중요하지 않지만, 경제적인 이유로 그 수를 최대화하는 것이 바람직하다. 방사구 (4)는 100개 또는 1000개만큼 많은 또는 그보다 더 많은 오리피스를 포함할 수 있으며, 그것은 원형, 격자형, 또는 임의의 다른 원하는 배열로 배열될 수 있다. 방사구 (4)는 도프 용액 (2)에 의해 심하게 분해되지 않는 임의의 재료로 구성될 수 있다.
- [0023] 도프 용액 (2)은 방사구 (4)를 나와서 방사구 (4)의 전면과 그것이 응결 액체를 접촉하는 지점 사이의 갭 (8) (전형적으로 "에어 갭"이라 지칭되지만, 그것은 공기를 함유할 필요는 없음)으로 들어가는데, 응결 액체는 응결조 (10)의 형태로 존재하거나 또는 매우 짧은 기간을 위해서 액체 젯 (도시되지 않음)의 형태로 존재할 수 있다. 갭 (8)은, 응결을 유도하지 않거나 또는 도프와 불리하게 반응하지 않는 임의의 유체, 예를 들어 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이산화탄소를 함유할 수 있다. 도프 필라멘트 (6)는 에어 갭 (8)을 가로질러 진행하고, 응결 액체를 즉시 접촉한다.
- [0024] 대안적으로, 섬유는 "습식-방사"될 수 있다 (도시하지 않음). 습식 방사에서, 방사구가 전형적으로 섬유를 응결조의 액체 층으로 직접 압출하며, 보통 방사구는 응결조의 표면 밑에 위치하거나 침지되어 있다. 어느 하나의 방사 방법을 사용하여 섬유를 제공할 수 있다. 본 발명의 일부 실시 형태에서는, 에어-갭 방사가 바람직

하다.

- [0025] 필라멘트 (6)는 응결 액체를 사용하여 "응결"된다. 도면에서, 응결 액체는 응결조 (10)의 형태로 존재한다. 일부 실시 형태에서 응결조는 물, 또는 물과 황산의 혼합물을 함유한다. 다수의 필라멘트가 동시에 압출되는 경우, 이들은 응결 단계 전에, 응결 단계 중에, 또는 응결 단계 후에 멀티필라멘트 사로 조합될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "응결"은 도프 필라멘트 (6)가 유동하는 액체이며 고체 상으로 변화한다는 것을 반드시 의미하는 것은 아니다. 도프 필라멘트 (6)는 응결조 (10)로 들어가기 전에 충분히 낮은 온도여서 본질적으로 유동하지 않을 수 있다. 그러나, 응결조 (10)는 필라멘트의 응결, 즉, 도프 용액 (2)으로부터 사실상 고체인 중합체 필라멘트의 사(12)로 중합체의 변환을 보장하거나 완료시킨다. 응결 단계 동안 제거되는 용매, 즉, 황산의 양은 응결조에서의 필라멘트 (6)의 체류 시간, 조 (10)의 온도, 및 그 내의 용매의 농도와 같은 변수에 따라 좌우될 것이다.
- [0026] 본 발명자들은 수성 응결조 (10) 내의 액체가 적어도 20℃의 온도를 가져야 한다는 것을 발견하였다. 더 낮은 온도는 섬유 구조물 중의 중합체 쇄를 조기에 고정시켜서, 후속 건조 동안 적절한 결정화를 방해하는 경향이 있다고 여겨진다. 수성 응결조의 온도가 20 내지 24℃에서 유지되는 것이 바람직하고, 상한 실시 온도는 약 30℃이다. 이 온도를 초과하면, 방사 연속성이 영향을 받을 수 있다.
- [0027] 응결조 후에, 사 (12)를 하나 이상의 세척조 또는 세척 캐비닛(cabinet) (14)과 접촉시킬 수 있다. 세척은 섬유를 조에 침지함으로써, 섬유에 수용액을 분무함으로써, 또는 다른 적합한 수단에 의해 달성될 수 있다. 세척 캐비닛은 하나 이상의 물을 포함하는 밀폐 캐비닛 - 사가 상기 캐비닛을 빠져나가기 전에 상기 물을 가로질러 다회 통과함 - 을 포함할 수 있다.
- [0028] 세척 유체(들)의 온도는 세척 효율과 실용성의 균형을 제공하도록 조정되며, 약 0℃ 초과 및 바람직하게는 약 70℃ 미만, 및 가장 바람직하게는 약 30℃ 미만이다. 세척 유체는 또한 증기 형태 (스팀)로 적용될 수 있지만, 더 편리하게는 액체 형태, 바람직하게는 수성 액체 형태로 사용된다. 바람직하게는, 다수의 세척조 또는 캐비닛 (예를 들어, 16 및/또는 18)이 사용된다. 바람직한 다수의 세척조(들) 및/또는 캐비닛(들)을 사용하는 연속식 방법에서 섬유의 전체 세척을 위한 지속 시간 또는 체류 시간은 바람직하게는 약 300초 이하이다. 일부 실시 형태에서, 전체 세척 방법의 지속 시간은 3초 이상이고; 일부 실시 형태에서, 전체 세척은 100초 이하에서 달성된다. 바람직한 일 실시 형태에서, 하나 이상의 세척조 또는 캐비닛을 통한 전체 세척 방법의 지속 시간은 3 내지 30초이다. 원하는 경우, 편의를 위해서, 필라멘트 사는 개별로 구동되고 조정/제어되는 롤 및/또는 장력을 유지하기 위해서 장력 트레드라인(threadline)에 사용되는 본 기술 분야에 공지된 다른 장비를 사용하여, 섬유가 건조될 때와 동일한 장력, 즉 0.3 내지 1.0 gpd 하에서 세척될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 사는 0.7 내지 1.0 gpd의 장력 하에서 세척된다.
- [0029] 일부 실시 형태에서, 세척 유체는 수용성 염기를 포함한다. 유용한 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산칼륨 또는 그의 혼합물과 같은 것을 포함한다.
- [0030] 섬유를 수성 염기로 세척하기 전에 또는 세척한 후에, 방법은 사를 행굼액으로서의 물로 세척하여 사로부터 모든 과량의 염기 또는 실질적으로 모든 과량의 염기를 제거하는 단계를 임의로 포함할 수 있다. 이러한 물 세척액은 세척조 또는 캐비닛에 적용될 수 있다.
- [0031] 세척 후에, 필라멘트 사 (12)를 건조기 (20)에서 건조시켜 물 및 기타 유체를 제거할 수 있다. 하나 이상의 건조기가 사용될 수 있다. 특정 실시 형태에서, 건조기는 가열된 공기를 사용하여 필라멘트를 건조시키는 오픈일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 가열된 물을 사용하여 필라멘트를 가열할 수 있다. 바람직하게는, 필라멘트는 적어도 250℃ 내지 325℃의 온도에서 유지되는 가열된 롤 상에서 건조된다. 250℃ 미만의 온도는 부적절하게 건조된 사를 생성하여, 사는 시간이 지남에 따라서 속성 안정성 문제를 유발할 것이라고 여겨진다. 325℃를 초과하는 온도는 증가된 사 강연성 (고 탄성률, 저 파단시 연신율)을 유발하여 대부분의 탄성 최종 용도 응용에 대한 사의 적합성을 감소시킬 것이라고 여겨진다.
- [0032] 필라멘트를 위한 건조 시간, 즉 필라멘트가 이러한 온도 범위에 노출되는 시간은 0.4 내지 0.9초이다. 0.4초 미만의 건조 시간은 사에 적절한 결정 구조를 제공하기에 부적절한 열을 사에 전달한다고 여겨지며, 이는 사 강력 유지율 감소를 의미한다. 0.9초를 초과하는 건조 시간은 사에 너무 많은 열을 전달하여, 사에 과도한 결정 구조를 제공하여 증가된 사 강연성 (고 탄성률, 저 파단시 연신율)을 유발한다고 여겨진다. 원하는 경우, 건조기에는 질소 또는 기타 비-반응성 분위기가 제공될 수 있다. 건조 단계는 전형적으로 대기압에서 수행된다. 그러나, 원하는 경우, 이 단계는 감압 하에 수행될 수 있다.

- [0033] 필라멘트 사는 개별로 구동되고 조정/제어되는 롤 및/또는 장력을 유지하기 위해서 장력 트레이드라인에 사용되는 본 기술 분야에 공지된 다른 장비를 사용하여, 0.3 내지 1.0 gpd의 장력 하에서 건조된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 필라멘트 사는 0.3 내지 0.7 gpd의 장력 하에서 건조된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 필라멘트 사는 0.3 내지 0.5 gpd의 장력 하에서 건조된다. 일부 실시 형태에서, 가열은 사가 구불구불한(serpentine) 구성으로 롤을 접촉하는 롤 बैं크(bank) 또는 다수의 전진하는 랩을 갖는 롤 쌍 बैं크의 다수의 롤을 사용한다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 필라멘트 사는 구불구불한 랩을 사용하는 롤 구성을 사용하여 건조된다.
- [0034] 마지막으로, 사 (12)를 권취 장치 (24) 상에 패키지로 권취한다. 롤, 핀, 가이드, 및/또는 전동 장치 (26)가 방법을 통해 필라멘트 또는 사를 수송하기에 적합하게 배치된다. 그러한 장치들은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며 임의의 적합한 장치가 이용될 수 있다.
- [0035] 본 발명은 또한 폴리 (파라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 22 gpd의 비강도, 적어도 3.2%의 파단시 연신율, 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률을 갖는, 건조 후 패키지 상에 권취되는 사에 관한 것이다. 추가로, 사는 적어도 93%의 열-노화 강력 유지율 (HASR)을 갖고; 사 중의 필라멘트는 적어도 55 옹스트롬의 D110 결정화도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 사는 적어도 95%의 HASR을 갖는다.
- [0036] 일부 실시 형태에서, 사는 적어도 24 gpd의 비강도를 갖는다. 바람직하게는, 사의 비강도는 20 내지 28.5 gpd, 보다 바람직하게는 22 내지 28.5 gpd, 및 가장 바람직하게는 24 내지 28.5 gpd이다.
- [0037] 바람직하게는, 사는 3.5% 이상의 파단시 연신율을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 파단시 연신율은 3.2 내지 4.2%이고; 일부 바람직한 실시 형태에서, 파단시 연신율은 3.5 내지 4.2%이다.
- [0038] 일부 실시 형태에서, 사는 650 gpd 미만의 인장 탄성률을 갖고, 일부 바람직한 실시 형태에서, 사 인장 탄성률은 530 gpd 내지 650 gpd 미만 범위이다.
- [0039] 일부 실시 형태에서, 사는 바람직하게는 선형 밀도가 500 내지 3000 데니어 (550 내지 3300 dtex)인 연속 멀티 필라멘트 사이이다. 사 중의 개별 필라멘트는 선형 밀도가 0.1 내지 6.0 데니어 (0.1 내지 6.6 dtex) 이상일 수 있다. 바람직하게는, 개별 필라멘트들의 선형 밀도는 0.1 내지 2.25 데니어 (0.1 내지 2.5 dtex)이다.
- [0040] 사 중의 필라멘트는 55 내지 80 옹스트롬의 겉보기 미결정 크기 (ACS)를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 사 중의 필라멘트는 55 내지 65 옹스트롬의 ACS를 갖는다. 55 옹스트롬 미만의 겉보기 미결정 크기를 가지면 원하는 HASR을 제공하지 않을 것이라고 여겨진다.
- [0041] ACS는 실제 미결정 크기 및 형상 및 결정 완성에 관련된 파라미터이다. 그것은 섬유의 광각 X-선 적도 회절 (equatorial diffraction) 스캔을 기초로 하는 X-선 회절 분석법에 의해서 측정된다. PPD-T 섬유의 경우, 적도 스캔은 2개의 뾰족한 회절 피크를 제공하는데, 하나는 (110) 평면에 대해서 20.5° 의 회절각 (2 θ)에서 제공되고, 하나는 (200) 평면에 대해서 23° 에서 제공된다. 겉보기 미결정 크기는 다음과 같이 정의된다:
- [0042] $ACS = \kappa \lambda / \beta \cos \theta$
- [0043] 상기 식에서, κ 는 1.0으로서 주어지고, λ 는 X-선 파장 (Cu κ a의 경우 1.5418 Å임 - x-선 회절에서 구리의 K-알파 라인이 종종 사용되고, 이 준위에서의 빈격자점(vacancy)이 충전된 경우 생성되는 광자는 1.54 옹스트롬 또는 0.154 nm의 파장을 가짐)이다. θ 는 브래그각(Bragg angle), 또는 회절 피크각의 1/2이다. β 는 하기에 의해서 주어진 바와 같은 라디안 단위의 선폭 보정치(corrected line breadth)이다:
- [0044] $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$
- [0045] 상기 식에서, B는 라디안 단위의 선폭 관찰치이고, b는 라디안 단위의 기기 확장치(instrumental broadening)이다. 달리 설정되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, ACS 계산치는 (110) 평면 회절 피크를 사용하여 결정된다.
- [0046] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 사는 니팅(knitting), 웨빙(weaving) 또는 다른 인터트위닝(intertwining)하여 텍스타일 직물을 형성하기에 적합한 형태; 또는 모든 유형의 단방향성 또는 다방향성 직물에 적합한 형태; 또는 임의의 수의 생성물을 위한 강화재로서 적합한 형태의 섬유(들), 필라멘트(들) 또는 재료의 연속적인 스트랜드이다. 사는 예를 들어, (1) 때로는 제로-꼬임사 또는 비-꼬임사라 지칭되는, 꼬임을 적용하지 않거나 의도적으로 꼬지 않고 함께 포개지거나 번들화된 복수의 필라멘트; (2) 함께 포개지거나 번들화되고, 인터레이싱(interlacing)되거나, 헛꼬임(false-twist)을 갖거나, 또는 일부 방식으로 벌킹(bulking)되거나 텍스처화된 복수의 필라멘트; (3) 때로는 꼬임사라 지칭되는, 어느 정도 꼬임으로 함께 포개지거나 번들화된 복수의

필라멘트; (4) 때로는 모노필라멘트 또는 모노필라멘트 사라 지칭되는 꼬임이 있거나 꼬임이 없는 단일 필라멘트를 포함한다. 일부 예에서, 사는 필라멘트 사 또는 멀티필라멘트 사라 지칭되며, 그들 둘 모두는 일반적으로 복수의 필라멘트로 제조된 사이다. 다수의 사는 함께 겹쳐지거나 또는 랩핑되어 플라이(ply) 또는 합연사(plied yarn)라 지칭되는 것을 형성할 수 있다.

[0047] 본 발명은 추가로 폴리 (과라페닐렌 테레프탈아미드)의 필라멘트를 포함하고, 적어도 22 gpd의 사 비강도, 적어도 3.2%의 과단시 연신율, 및 530 내지 700 gpd의 인장 탄성률을 갖고; 적어도 93%의 열-노화 강력 유지율(HASR)을 갖는 사를 포함하고; 사 중의 필라멘트는 적어도 55 옹스트롬의 D110 결정화도를 갖는 딥 코드에 관한 것이다.

[0048] 딥 코드는 그의 기술된 결정 특성을 모두 갖는 상기에 이미 기술된 사를 사용한다. 그러나, 구체적으로, 일부 실시 형태에서, 딥 코드는 적어도 95%의 HASR을 갖는 사를 사용한다. 일부 실시 형태에서, 사는 적어도 24 gpd의 비강도를 갖는다. 바람직하게는, 사의 비강도는 20 내지 28.5 gpd, 보다 바람직하게는 22 내지 28.5 gpd, 및 가장 바람직하게는 24 내지 28.5 gpd이다. 바람직하게는, 사는 3.5% 이상의 과단시 연신율을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 과단시 연신율은 3.2 내지 4.2%이고; 일부 바람직한 실시 형태에서, 과단시 연신율은 3.5 내지 4.2%이다. 일부 실시 형태에서, 딥 코드는 650 gpd 미만의 인장 탄성률을 갖는 사를 사용하고, 일부 바람직한 실시 형태에서, 사 인장 탄성률은 530 gpd 내지 650 gpd 미만 범위이다.

[0049] "코드"는 복수의 사 또는 합연사, 및 적절한 경우, 일부 유형의 코어로 구성된 완전한 구조물이다. 코드 중의 개별 사 또는 개별 합연사의 수는 3개 내지 9개 이상의 범위일 수 있다. 코드 구성에서, 개별 사 또는 합연사 및 (존재하는 경우) 코어는 일반적으로 꼬임을 갖고; 이어서 그들 사 또는 합연사 및 (존재하는 경우) 코어는 함께 꼬여서 코드를 제조한다. 대개, 형성될 때 개별 사 또는 합연사는 한 방향으로 꼬이고, 이어서 반대 방향으로 함께 꼬여서 코드를 형성한다. 사 또는 코드를 측면으로부터 관찰하는 경우, 개별 사 또는 코드 요소가 오른쪽으로부터 왼쪽으로 내려가는 것처럼 보이는 경우 그 꼬임을 "Z" 꼬임이라 지칭한다. 다른 한편, 개별 사 또는 코드 요소가 왼쪽으로부터 오른쪽으로 내려가는 것처럼 보이는 경우 그 꼬임을 "S" 꼬임이라 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 "코드"는 상이한 조성의 적어도 2개의 사를 포함하는 "혼성" 코드 및 동일한 조성의 2개의 사를 포함하는 "머지(merge)" 코드를 포함하는 것을 의미한다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 코드는 먼 번수 시스템(cotton count system)을 사용하여 4 내지 11의 꼬임 계수(twist multiplier)를 갖는다. 이러한 시스템 하에서, "꼬임 계수" (TM)는 다음과 같이 정의된다:

$$[0051] \quad TM = [TPI \times (\text{사 데니어})^{1/2}] / [73]$$

[0052] 상기 식에서, TPI는 인치 당 꼬임이다. 인치 당 꼬임의 수는 합연사 또는 코드를 관찰하고, 1 인치의 합연사 또는 코드의 표면 상의 범프(bump)의 수를 계수하고, 합연사 또는 코드를 제조하기 위해서 함께 합연된 단일 사의 수로 나눔으로써 결정될 수 있다. 대안적으로, 인치 당 꼬임의 수를 결정하는 또 다른 방법은 사의 인치를 측정하고, 그것을 풀고, 꼬임이 남아있지 않을 때까지 그것이 얼마나 많이 완전히 회전하는 지를 계수함으로써 측정된다.

[0053] 타이어 구성에서 경험할 수 있는 바와 같이, "딥 코드"는 매트릭스, 예컨대 고무에 대한 코드의 접착력을 증가시키도록 설계된 중합체 재료로 코팅된 그레이지(geige) 또는 비코팅 코드이다. 가장 일반적인 경우에, 코드는 어느 정도의 장력 하에서 코팅 조성물 중에 침지되고, 이어서 추가 가공을 위해서 건조된다. 딥 코드는 통상적으로 하나를 초과하는 중합체 재료의 코팅을 갖고, 코팅은 에폭시, 아이소시아네이트, 및 다양한 레소르시놀-포르말데히드 라텍스 혼합물 및 이들 재료의 상용성 조합을 비롯한 매우 다양한 재료로부터 선택될 수 있다. 코팅(들)을 건조 및/또는 경화시키기 위한 가열 단계 중 일부는 매우 높은 온도에서 진행될 수 있기 때문에, 구성성분 사의 개선된 HASR은 딥 코드에서 그레이지 코드 비강도의 개선된 비강도 유지율로 해석된다. 딥 코드는 일반적으로 그것이 일부 다른 구조물, 예컨대 고무 타이어 또는 섬유-강화 벨팅에 혼입되는 경우 고온에서 다시 경화된다. 딥 코드의 퍼센트 비강도 유지율(percentage retained tenacity)은 바람직하게는 적어도 95%이다. 퍼센트 비강도 유지율은 딥 코드 비강도를 그레이지 코드 비강도로 나누고, 100을 곱함으로써 계산된다. 사의 개선된 HASR은 경화된 딥 코드의 더 높은 비강도 유지율로 해석되는 것으로 여겨진다.

[0054] 본 명세서에 기술된 섬유, 사, 및 코드는 강화를 필요로 하는 탄성 및/또는 고무 용품에서 즉시 사용된다고 여겨지지만, 섬유, 사, 또는 코드를 사용하는 다른 용도 및 응용이 가능하다. 이러한 응용은 임의의 수 또는 다양한 탄도 위협, 동적 위협, 열 위협 또는 기계적 위협에 대해서 보호성이고/보호성이거나 내성인 직물과 같은 것, 및 섬유, 사, 코드를 함유하는 임의의 수의 용품 및/또는 직물을 함유하는 용품 및/또는 섬유, 사 또는 코

드를 함유하는 다층 구조물을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 시험 방법

[0056] 겔보기 미결정 크기 (ACS)는 본 명세서에 이미 기술된 바와 같은 광각 X-선 회절에 의해서 수득된 정보를 사용하여 계산한다. 특히, 방법은 X-선 측정치 (적도 회절분석 스캔) 및 피크 피팅을 위한 데이터 처리 소프트웨어의 사용을 기초로 한다. 측정될 섬유 샘플은 하기와 같이 제조한다. 섬유를 "제로 백그라운드(zero background)" 규소 결정 (규소 반사가 관찰되지 않도록 511 평면에 평행하게 절단)을 함유하는 알루미늄 홀더 상에 랩핑한다. 결정 면적은 15 mm × 20 mm이다. 결정의 중심에서 최대 10 mm × 10 mm 영역에서 X-선 빔을 관찰한다. 연속적인 랩이 가능한 평행하도록 주의를 기울인다. 대안적으로, 얽히지 않은(untangled) 섬유의 충분히 긴 조각을 추출하는 것이 가능하지 않으면, 필라멘트의 평행한 영역을 절단하고 홀더 상에 테이핑한다. Cu K α 방사선을 사용하여, PW1171 자동화 샘플 교환기, 회절되는 빔 모노크로미터(diffracted beam monochrometer)가 구비된 자동화 필립스 노렐코 회절계(Philips Norelco diffractometer) 상에서 대칭 반사 모드로 적도 회절분석 데이터를 수집한다. 6° 내지 35° 2 θ 의 스캔 범위, 0.1° 2 θ 의 단계 크기, 및 15 초/단계의 시간을 사용하여 데이터를 수집한다. 작동 조건은 40 kV, 40 mA였다. 이어서 로렌츠(Lorentz) 및 편극 보정을 적용한다. 회절분석 스캔의 처리는 가우시안 피크 형상을 사용하여 써모갈락틱(ThermoGalactic) GRAMS/AI®, 버전 7.00을 사용하여 수행한다. 이 소프트웨어를 사용하여, 데이터 포맷을 먼저 변환하고, 이어서 베이스라인 보정 및 2-단계 피크 피팅 프로토콜을 적용한다. 이어서, 겔보기 미결정 크기를 110 반사에 대해서 계산한다.

[0057] 사 또는 코드 샘플을 5분 동안 238°C에서 유지되는 오븐에서 가열하고, 이어서 가열된 샘플 (T₂)과 열 노화되지 않은 동일한 사 또는 코드 샘플 (T₁)의 비강도를 비교함으로써 열-노화 강력 유지율 (HASR)을 측정한다. 이어서, 하기 식을 사용하여 HASR을 계산한다:

[0058]
$$HASR = (T_2/T_1) \times 100$$

[0059] 사 (비강도/탄성률/신도)의 기계적 특성은 ASTM D885를 사용하여 측정된다.

[0060] 실시예

[0061] 하기 실시예에서, 6.3 dL/g의 고유 점도를 갖는 폴리 (p-페닐렌 테레프탈아미드)를 100.1% 황산 중에 용해시켜서 19.4 중량%의 방사 용액을 생성하였다. 방사 도프를 탈기한 후, 약 80°C의 용액 온도에서 용액의 도프 필라멘트를 다중-오리피스 방사구를 통해서 에어 잭 방사하고, 응결 액체 (일부 잔류하는 용매를 갖는 물)로 응결시켜서 애즈-스핀 사를 형성하였다. 이어서 애즈-스핀 사를 수-세척 단계, 중화 단계 및 건조 단계에 전달하고, 이어서 보빈 상에 권취하였다. 세척 및 중화 동안 사 장력은 0.7 내지 1.0 gpd 범위에서 본질적으로 일정하였다. 각각의 실시예는 건조 단계에서 사 상의 장력을 추가로 명시한다.

[0062] 실시예 1

[0063] 적어도 20°C의 온도를 갖는 응결 액체를 사용하고, 건조기 온도 및 장력을 변화시킴으로써 다양한 선 밀도의 사 1a 내지 사 1i를 제조하였다. 가공 조건이 표 1에 나타나 있고, 사 특성이 표 2에 나타나 있다.

[0064] 비교예 A

[0065] 약 3°C의 온도를 갖는 응결 액체를 사용하여 사 A를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1의 일반적인 절차를 반복하였다. 가공 조건이 표 1에 나타나 있고, 사 특성이 표 2에 나타나 있다.

[0066] 비교예 B

[0067] 미국 특허 제7,976,943호에 기재된 일반적인 절차를 사용하고, 약 3°C의 온도를 갖는 응결 액체를 사용하여 사 B를 제조하였다. 가공 조건이 표 1에 나타나 있고, 특성이 표 2에 나타나 있다.

[0068] 비교예 C

[0069] 미국 특허 제3,869,429호 및 제3,869,430호에 기재된 일반적인 절차를 사용하고, 약 3°C의 온도를 갖는 응결 액체를 사용하여 사 C를 제조하였다. 가공 조건이 표 1에 나타나 있고, 특성이 표 2에 나타나 있다.

[0070] [표 1]

실시예	응결 액체 온도 (°C)	건조기 온도, 최대 (°C)	건조기 장력 g/테니어 (g/dtex)	건조 시간 (sec)
1a	20	250	1.0	0.5
1b	20	275	1.0	0.5
1c	20	300	1.0	0.5
1d	20	275	0.5	0.5
1e	20	300	0.5	0.5
1f	24	275	0.5	0.5
1g	24	300	0.5	0.5
1h	20	300	0.5	0.5
1i	24	300	0.5	0.5
A	3	250	1	0.3
B	3	250	1	0.35
C	3	300	2	0.3

[0071]

[0072] [표 2]

실시예	사 밀도	비강도 g/테니어 (g/dtex)	신도 (%)	탄성률 g/테니어 (g/dtex)	ACS (Å)	HASR (%)
1a	1200	26.0	3.6	675	56	94.9
1b	1200	25.6	3.4	707	60	95.0
1c	1200	25.2	3.3	727	63	96.0
1d	1200	25.2	3.6	623	59	95.7
1e	1200	24.9	3.5	638	62	97.3
1f	1200	24.9	3.7	604	59	95.3
1g	1200	24.1	3.5	614	67	97.8
1h	1500	25.4	3.7	614	60	96.0
1i	1500	24.9	3.7	583	59	96.3
A	1500	22.6	3.4	599	45	81.8
B	1500	24.8	3.6	643	45	95.9
C	1420	20.0	2.4	811	59	100

[0073]

[0074] **실시예 2**

[0075] 실시예 1의 표 2에 나타난 3종의 사로부터 3종의 딥 코드를 제조하였다. 사 A로부터 전적으로 비교 코드 D를 제조하였다. 사 1h로부터 전적으로 본 발명의 코드 2a를 제조하였다. 사 1i로부터 본 발명의 코드 2b를 제조하였다. 1500 테니어의 사 3개를 함께 6의 꼬임 계수를 사용하여 합사하여 4500 테니어 코드를 형성함으로써 그레이지 코드 각각을 제조하였다. 이어서, 그레이지 코드를 아이소시아네이트-RFL 용액 중에 침지하고, 용액을 코드 상에서 열 경화시켜서 딥 코드를 제조하였다. 그레이지 및 딥 코드의 비강도가 표 3에 나타나 있고, 딥 코드 비강도를 그레이지 코드 비강도로 나누고, 100을 곱함으로써 계산된 퍼센트 비강도 유지율도 나타나 있다. 가공 후 퍼센트 비강도 유지율에 의해서 확인되는 바와 같이, 사의 개선된 HASR은 경화된 딥 코드의 더 높은 비강도 보유율로 해석되었다.

[0076] [표 3]

코드	그레이지 코드 비강도, g/테니어	딥 코드 비강도 5% 아이소/RFL, g/테니어	딥코드의 비강도 유지율, (%)
D	21.4	17.8	83.3
2a	21.7	21.4	98.7
2b	22.4	21.6	96.3

[0077]

도면

도면1

