

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-35496
(P2018-35496A)

(43) 公開日 平成30年3月8日(2018.3.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6M 10/02 (2006.01)	DO6M 10/02 C	4LO31
DO6M 10/00 (2006.01)	DO6M 10/02 D	4LO33
DO6M 15/564 (2006.01)	DO6M 10/00 B	4LO47
DO4H 1/58 (2012.01)	DO6M 15/564	
DO6M 101/20 (2006.01)	DO4H 1/58	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-180950 (P2017-180950)	(71) 出願人	500575824
(22) 出願日	平成29年9月21日 (2017.9.21)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(62) 分割の表示	特願2014-529818 (P2014-529818) の分割		Honeywell International Inc.
原出願日	平成24年9月5日 (2012.9.5)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・プレインズ, テイバー・ロード115
(31) 優先権主張番号	61/531, 302		115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950
(32) 優先日	平成23年9月6日 (2011.9.6)		United States of America
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	61/566, 295		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成23年12月2日 (2011.12.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/602, 371		
(32) 優先日	平成24年9月4日 (2012.9.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高性能な防弾複合材料および製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】防弾特性が向上し、かつ弾道貫通抵抗特性が保持されているか向上した防弾繊維複合材料の製造方法を提供する。

【解決手段】プラズマ処理またはコロナ処理によって改質された後に周囲室温で少なくとも約33g/デニールの靱性を有し、かつ処理による靱性の損失がない高強度繊維から複合材料を形成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維表面仕上げ剤によって部分的に覆われている繊維表面を有する改質高強度繊維であって、

該繊維表面積の 50% を超える部分が露出していて該繊維表面仕上げ剤によって覆われておらず、

100 ワット / 平方フィート / 分以下のプラズマエネルギー流束のプラズマ処理または 2 ワット / 平方フィート / 分乃至 100 ワット / 平方フィート / 分のエネルギーのコロナ処理で改質された、

改質高強度繊維。

10

【請求項 2】

周囲室温で少なくとも 33 g / デニールの靱性を有し、該繊維表面積の 99.0% までが露出していて該繊維表面仕上げ剤によって覆われていない、請求項 1 に記載の改質高強度繊維。

【請求項 3】

複数の請求項 1 または 2 に記載の改質高強度繊維と、該改質繊維の少なくとも幾本かを少なくとも部分的に被覆する高分子結合剤とを含む繊維複合材料。

【請求項 4】

周囲室温で少なくとも 33 g / デニールの靱性を有する、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質された改質高強度繊維であって、

20

a) 周囲室温で少なくとも 33 g / デニールの靱性を有する高強度繊維であって、該繊維が繊維表面を有し、かつ該表面が繊維表面仕上げ剤によって少なくとも部分的に覆われている高強度繊維を用意する工程、

b) 該繊維表面から該繊維表面仕上げ剤の一部のみを除去するために洗浄する工程、ここで、残留仕上げ剤が該繊維表面に存在する、及び

c) 該高強度繊維を改質するのに有効な条件で、該高強度繊維をプラズマ処理またはコロナ処理に供する工程、ここで、該高強度繊維は、100 ワット / 平方フィート / 分以下のプラズマエネルギー流束でプラズマ処理されるか、または、2 ワット / 平方フィート / 分乃至 100 ワット / 平方フィート / 分のエネルギーでコロナ処理される、

30

を含み、

それにより、周囲室温で少なくとも 33 g / デニールの靱性を有し、繊維表面積の 50% を超える部分が露出していて繊維表面仕上げ剤によって覆われていない、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質された改質高強度繊維を製造する方法、

で製造される改質高強度繊維。

【請求項 5】

それぞれを 2.0 ポンド / 平方フィートの面密度を有する複合材料について測定した場合に、国防総省の試験方法規格 MIL - STD - 662F に従って 16 グレイン直円柱の発射体に対して少なくとも 3300 フィート / 秒の V_{50} 値と、427 m / s ~ 445 m / s (1430 フィート / 秒 (fps) \pm 30 fps) の速度で発射された 124 グレイン 9 mm の FMJ RN 発射体による衝撃を受けた際に 5 mm 以下の裏面変形量とを有する、請求項 3 に記載の繊維複合材料。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2011年9月6日に出願された同時係属中の米国仮出願第 61 / 531 , 302 号の利益を主張するものであり、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。本出願は、2011年12月2日に出願された同時係属中の米国仮出願第 61 / 566 , 295 号の利益も主張するものであり、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。

50

【0002】

本発明は、典型的には繊維を損傷し、かつその靱性を低下させるプラズマ処理またはコロナ処理で改質した後に、周囲室温で少なくとも約33g/デニールの靱性を有する高強度繊維に関する。本発明は、低い複合材料裏面変形量(backface signature)および優れた V_{50} 性能の両方を有するそのような改質高強度繊維で形成された繊維複合材料にも関する。

【背景技術】

【0003】

高強度合成繊維を含む複合材料で作られた防弾物品がよく知られている。防弾ベスト、ヘルメット、車両用パネルおよび軍用機器の構造部材などの物品は典型的に、SPECTRA（登録商標）ポリエチレン繊維またはKEVLAR（登録商標）アラミド繊維などの高強度繊維を含む織布、編布または不織布で作られている。例えば、米国特許第4,403,012号、第4,457,985号、第4,613,535号、第4,623,574号、第4,650,710号、第4,737,402号、第4,748,064号、第5,552,208号、第5,587,230号、第6,642,159号、第6,841,492号、第6,846,758号（それらの開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる）には、伸びきり鎖超高分子量ポリエチレン（「UHMWPE」）繊維などの高強度繊維で形成された防弾複合材料が記載されている。各種の高強度繊維は、それ自体の独特な特徴および特性を有し、高強度繊維で作られた防弾複合材料は、様々な程度の防弾性(projectile penetration resistance)および裏面変形量（「BFS」）を示す。

【0004】

多くの用途において、繊維は、高分子マトリックス材料に封入されているか埋め込まれていることがある。これは、不織布の製造において特に一般的である。この点に関して、繊維の決定的な特性の1つは、繊維が樹脂被覆物などの表面被覆物に結合または接着できることである。高分子結合剤の強力な接着は、防弾布の製造で重要である。高分子結合剤の繊維表面への接着が不十分であると、繊維間の結合強度および繊維と結合剤との結合強度が低下し、それにより合体していた繊維が互いから分離し、かつ/または結合剤が繊維表面から剥離することがある。これにより、そのような複合材料の防弾性能としても知られている防弾特性が低下し、その結果、製品の破滅的失敗が生じる可能性がある。例えば、同時係属中の出願第61/531,233号、第61/531,255号、第61/531,268号、第61/531,302号および第61/531,323号に記載されているように、裏面変形量と、発射体衝撃の結果として防弾複合材料の成分繊維が互いから剥離し、かつ/または繊維表面被覆物から剥離しやすくなる傾向との間には直接的相関がある。繊維表面と繊維表面被覆物との間の結合を向上させると、繊維間の分離および/または繊維と被覆物との剥離作用が低下し、それにより繊維上の摩擦が増加し、発射体の繊維との係合が増加する。このように結合強度を高めると、複合材料の構造特性が改良され、それにより、複合材料の背面変形を減少させるように発射体衝撃エネルギーを消散させることができる。

【0005】

当該技術分野で知られているように、繊維のコロナ処理またはプラズマ処理により、繊維の表面被覆物への結合もしくは接着能力を高めてもよい。コロナ処理は、繊維をコロナ放電装置に通し、それにより繊維ウェブに陥凹をつける（pitting）、粗くする（roughing）、また繊維表面を部分的に酸化させて極性官能基を導入するなどの様々な方法で、繊維ウェブの表面に作用しやすい一連の高圧放電内を通過させるプロセスである。プラズマ処理はコロナ処理に類似しているが、主に、プラズマ処理は気体の制御された反応性雰囲気で行われるがコロナ処理では反応性雰囲気が空気である点で、コロナ処理とは異なる。

【0006】

繊維表面の融除、繊維表面の陥凹もしくは粗面化、繊維表面からの汚染物質の除去、繊維表面の酸化、繊維表面の極性化、鎖の切断および繊維表面の高分子化合物分子の分子量

10

20

30

40

50

の減少、および/またはフリーラジカルの結合による繊維表面近くの高分子鎖の架橋などの処理により、繊維を改質する。このような改質により、その後塗布される材料の繊維表面への吸着、接着もしくは結合能力が高まり、それにより繊維表面被覆物の剥離傾向が低下し、それにより発射体衝撃時の複合材料の背面変形が減少する。しかし、プラズマ処理およびコロナ処理の苛酷な条件は、繊維の靱性の低下の原因になることが現在では知られている。データから、処理前の繊維の靱性は、処理後の繊維の靱性よりも著しく大きいことが分かっている。繊維貫通抵抗は、複合材料を形成している繊維の物理的強度に比例しており、故に、物理的強度の低下は V_{50} 速度の低下と相関するため、これは望ましくなく、所望のBFSの向上を達成するには、同時に貫通抵抗が犠牲となる。従って、優れた V_{50} 防弾性能特性を犠牲にすることなく裏面変形量を減少させる防弾複合材料の製造方法が当該技術分野において現在必要とされている。本発明は、この必要性に対する解決法を提供する。

10

【発明の概要】

【0007】

本発明は、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質され、かつ周囲室温で少なくとも約33g/デニールの靱性を有する改質高強度繊維を提供する。

本発明は、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質され、かつ周囲室温で少なくとも約33g/デニールの靱性を有する改質高強度繊維であって、

a) 周囲室温で少なくとも約33g/デニールの靱性を有する高強度繊維であって、該繊維は繊維表面を有し、かつ該表面は繊維表面仕上げ剤によって少なくとも部分的に被覆されているか該繊維は繊維表面仕上げ剤を実質的に含まない高強度繊維を用意する工程と、
b) 該繊維表面が繊維表面仕上げ剤によって少なくとも部分的に被覆されている場合、該繊維表面仕上げ剤の少なくとも一部を該繊維表面から除去する工程と、

20

c) 該高強度繊維を改質するのに有効な条件下で、該高強度繊維をプラズマ処理またはコロナ処理に供する工程と、

を含み、

それにより、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質され、かつ周囲室温で少なくとも約33g/デニールの靱性を有する改質高強度繊維を得る方法によって製造される、改質高強度繊維も提供する。

【0008】

繊維プライ、布、繊維複合材料およびそのような繊維で形成された物品がさらに提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の繊維複合材料は、高速発射体に対する背面変形の減少ならびに優れた弾道貫通抵抗の両方を有することにより、他の繊維複合材料とは区別される。本発明の目的では、優れた弾道貫通抵抗を有する物品とは、弾丸などの変形可能な発射体および弾丸の破片などの断片の貫通に対して優れた特性を示すものを表す。裏面変形量は、発射体衝撃により軟質もしくは硬質装甲のいずれか一方の裏当て材料または使用者の体内への撓み深さの尺度である。より具体的には、BFSは、当該技術分野では、「背面変形」、「外傷痕跡(trauma signature)」または「鈍器外傷」としても知られているが、装甲により発射体の貫通が停止した時点で発射体がどの程度の衝撃を装甲下に残しているかの尺度であり、装甲下の体が受け得る鈍的外傷を示す。軟質装甲のBFSを測定するための標準的な方法は、NIJ規格0101.04のタイプIIIAによって概説されており、開面型の箱状固定具内に保持された変形可能な粘土裏当て材料内への非貫通性発射体衝撃により生じる複合材料の物理的変形の伝達方法を識別する。NIJ規格によれば、試験される装甲は、粘土の裏当ての前面に直接固定され、規格化された発射体発射条件により生じる粘土のあらゆる変形が識別および測定される。他の方法を用いてBFSを測定してもよい。NIJ規格は、軍事使用を目的とした軟質装甲複合材料を評価するために、現在も日常的に使用されている。

40

50

【0010】

本明細書に使用されている「繊維層」は、一方向に配向された繊維の単一プライ、一方向に配向された繊維の複数の非一体化プライ、一方向に配向された繊維の複数の一体化プライ、織布、複数の一体化織布、またはフェルト、マットおよびランダムに配向された繊維からなる構造などの他の構造を含む複数の繊維で形成された任意の他の布構造を含んでもよい。「層」は、ほぼ平らな配置を表す。各繊維層は、外側上面および外側底面の両方を有する。一方向に配向された繊維の「単一プライ」は、一方向の実質的に平行な配列に揃えられた重なり合っていない繊維の配置を含む。この種の繊維配置は、「ユニテープ」、「一方向性テープ」、「UD」または「UDT」としても当該技術分野で知られている。本明細書に使用されている「配列」は、織布を除く繊維または糸の整然とした配置を表し、「平行な配列」は、繊維または糸の整然とした平行な配置を表す。「配向された繊維」という文脈で使用されるような「配向された」という用語は、繊維の伸張とは対照的な繊維の配置を指す。「布」という用語は、プライを成形または一体化していない1つ以上の繊維プライを含み得る構造を表す。例えば、織布またはフェルトは、単一の繊維プライを含んでもよい。一方向性繊維で形成された不織布は典型的に、互いに積み重ねられて一体化された複数の繊維プライを含む。本明細書で使用する場合、「単一層」構造とは、高分子結合剤と共に、低圧貼り合わせまたは高圧成形により単一の単位構造に統合すなわち一体化された1つ以上の個々のプライまたは個々の層からなる任意の一体化繊維構造を指す。「一体化」とは、各繊維プライと共に高分子結合剤を単一の単位層に組み合わせることを意味する。一体化は、乾燥、冷却、加熱、加圧またはそれらの組み合わせにより生じ得る。湿式貼り合わせ法の場合のように、繊維または布層を互いに接着させることができるため、熱および/または圧力は必須でなくてもよい。「複合材料」という用語は、繊維と少なくとも1種の高分子結合剤との組み合わせを指す。本明細書に使用されている「複合の複合材料」とは、複数の繊維層の一体化された組み合わせを指す。本明細書に記載されている「不織」布は、製織によって形成されていない全ての布構造を含む。例えば、不織布は、高分子結合剤で少なくとも部分的に被覆され、積み重ね/重ね合わせられ、単一層に一体化された複数のユニテープ、一体化要素、ならびに好ましくは高分子結合剤組成物で被覆された平行でなくランダムに配向された繊維を含むフェルトまたはマットを含んでもよい。

10

20

【0011】

本発明の目的では、「繊維」は、その長さ寸法が幅および厚さの横断寸法よりもかなり大きな長尺体である。本発明で使用される繊維断面は幅広く異なってもよく、円形、扁平または長楕円形の断面であってもよい。従って、「繊維」という用語は、規則的もしくは不規則的断面を有するフィラメント、リボン、細片などを含むが、繊維は、実質的に円形の断面を有することが好ましい。本明細書に使用されている「糸」という用語は、複数の繊維からなる単一のストランドとして定義される。単一の繊維は、たった1本のフィラメントから形成されていても複数のフィラメントから形成されていてもよい。たった1本のフィラメントから形成された繊維を、本明細書では「単一フィラメント」繊維または「モノフィラメント」繊維のいずれか一方で呼び、複数のフィラメントから形成された繊維を本明細書では「マルチフィラメント」繊維と呼ぶ。

30

40

【0012】

背面変形の減少は、繊維間の係合を向上させ、かつ/または繊維と被覆物との剥離傾向を減少させるように繊維複合材料の成分繊維を改質することにより得られる。発射体衝撃時の繊維間の分離および/または繊維と被覆物との剥離の減少は、繊維を布に加工する前に既存の繊維表面仕上げ剤を繊維から少なくとも部分的に除去した後に繊維をプラズマ処理またはコロナ処理することによって最適化され、ここで、布の形成は、繊維を相互接続して、それにより織布層、不織布層または不織繊維プライを形成することを含む。繊維表面仕上げ剤は一般に、上記のとおり必要な加工助剤として知られているため、不織布層または不織繊維プライの形成前または織布の製織前の繊維表面仕上げ剤の除去は、以前は知られていなかった。不織布の製造では、繊維表面仕上げ剤は、繊維が織機構成要素上を滑

50

らかに動き、繊維延伸工程中を含む加工中に繊維の凝集を高めることができるようにするための、帯電の減少、繊維の絡みの防止、繊維の潤滑には一般に必要である。既存の繊維表面仕上げ剤の少なくとも一部を繊維から除去した後に繊維をプラズマ処理またはコロナ処理することにより、繊維仕上げ剤に処理を施すのではなく、露出した繊維表面を直接処理し、それにより繊維表面を改質することができる。繊維間の分離および/または繊維と被覆物との剥離の減少により、それに応じて高速発射体に対して優れた裏面変形量性能を有する複合材料が得られる。

【0013】

繊維表面仕上げ剤は典型的に、従来の布加工中に必要であるが、その表面仕上げ剤は一般に、最終的な布特性に寄与しない。それどころか、繊維表面を覆うことにより、繊維表面仕上げ剤は、繊維表面が互いに接触する能力を妨げ、かつ繊維表面が繊維に塗布される液体もしくは固体の樹脂または高分子結合剤などのその後に塗布される吸着物質を直接吸着する能力を妨げ、繊維表面仕上げ剤を繊維表面に直接ではなく吸着物質上に配置してしまう。これは問題である。前者の状況では、繊維表面仕上げ剤は、繊維表面上で滑沢剤として機能し、このようにして隣接する繊維間の摩擦を減少させる。後者の状況では、繊維表面仕上げ剤は、その後に塗布される材料が直接かつ強力に繊維表面に結合するのを妨げ、潜在的に被覆物が繊維と完全に結合するのを妨げ、かつ弾道衝撃中の剥離のリスクを引き起こす。繊維間摩擦を高め、かつ樹脂または高分子結合剤の繊維表面への直接的な結合を可能にし、それにより繊維と被覆物との結合強度を増加させるためには、既存の繊維表面仕上げ剤を少なくとも部分的に、好ましくは実質的に完全に、繊維複合材料を形成している成分繊維の一部または全ての繊維表面の全てまたは一部から除去する必要がある。

10

20

【0014】

繊維表面仕上げ剤の少なくとも部分的な除去は、全ての繊維の延伸/伸張工程が完了した後すぐに開始することが好ましい。繊維の洗浄またはそれ以外の繊維仕上げ剤の除去工程は、下層の繊維表面の少なくとも一部が露出するように繊維仕上げ剤を十分に除去するものであるが、異なる量の繊維表面仕上げ剤を除去するためには異なる除去条件が期待されるはずである。例えば、洗浄剤(例えば、水)の組成などの因子、洗浄技術の力学的特性(例えば、繊維に接触する水の力、洗浄槽の攪拌など)が、除去される仕上げ剤の量に影響を及ぼす。本明細書における目的では、繊維仕上げ剤の最小の除去を達成するための最小の加工は一般に、繊維表面積の少なくとも10%を露出させる。繊維が繊維表面仕上げ剤を主として含まないように繊維表面仕上げ剤を除去することが好ましい。本明細書に使用されている、繊維表面仕上げ剤を「主として含まない」繊維とは、少なくとも50重量%の繊維表面仕上げ剤が除去された、より好ましくは少なくとも約75重量%の繊維表面仕上げ剤が除去された繊維である。繊維が繊維表面仕上げ剤を実質的に含まないことがさらにより好ましい。繊維仕上げ剤を「実質的に含まない」繊維とは、少なくとも約90重量%の繊維表面仕上げ剤が除去され、最も好ましくは少なくとも約95重量%の繊維表面仕上げ剤が除去され、それにより繊維表面仕上げ剤によって前もって覆われていた少なくとも約90%または少なくとも約95%の繊維表面積が露出する繊維である。あらゆる残留する仕上げ剤が、繊維の重量+繊維表面仕上げ剤の重量に基づき約0.5重量%以下、好ましくは約0.4重量%以下、より好ましくは約0.3重量%以下、より好ましくは約0.2重量%以下、最も好ましくは約0.1重量%以下の量で存在することが最も好ましい。

30

40

【0015】

繊維仕上げ剤組成物の表面張力により、かなりの量の繊維表面仕上げ剤を除去したとしても、仕上げ剤自体は繊維表面にわたって分散する傾向を示すことがある。そのため、繊維表面仕上げ剤を主として含まない繊維は、その表面積の一部が繊維仕上げ剤の非常に薄い被覆物によってなお覆われていることがある。但し、この残りの繊維仕上げ剤は典型的に、連続被覆物ではなく残留する斑点状の仕上げ剤として存在する。従って、繊維表面仕上げ剤を主として含まない表面を有する繊維は、その表面が少なくとも部分的に露出し、かつ繊維仕上げ剤によって覆われていないことが好ましく、ここでは、50%未満の繊維

50

表面積が繊維表面仕上げ剤で覆われていることが好ましい。次いで、繊維仕上げ剤を主として含まない繊維表面を含む本発明の繊維複合材料を高分子結合剤で被覆する。繊維仕上げ剤の除去により、50%未満の繊維表面積が繊維表面仕上げ剤で覆われた状態となる場合、高分子結合剤はそれにより、50%を超える繊維表面積と直接接触することになる。

【0016】

繊維表面仕上げ剤を繊維から実質的に完全に除去し、繊維表面が実質的に完全に露出することが最も好ましい。この点に関して、繊維表面仕上げ剤の実質的に完全な除去は、繊維表面仕上げ剤の少なくとも約95%、より好ましくは少なくとも約97.5%、最も好ましくは少なくとも約99.0%の除去であり、それにより繊維表面が少なくとも約95%露出し、より好ましくは少なくとも約97.5%が露出し、最も好ましくは少なくとも約99.0%が露出する。繊維表面仕上げ剤の100%を除去し、それにより繊維表面積の100%が露出することが理想的である。また、繊維表面仕上げ剤の除去後に、高分子結合剤、樹脂または他の吸着物質を露出した繊維表面に塗布する前に除去された仕上げ剤の粒子を繊維から綺麗に取り除くことが好ましい。最低限の繊維仕上げ剤除去を達成するような繊維の加工により、一般に少なくとも約10%の繊維表面積が露出するため、繊維仕上げ剤の少なくとも一部を除去するために同様に洗浄または処理がされていない同等の複合材料は、10%未満の繊維表面積が露出し、これは0%の表面露出すなわち繊維表面が実質的に全く露出しない場合を含む。

10

【0017】

繊維と被覆物との結合強度を増加させると、繊維を互いに十分に結合させるのに必要な結合剤の量も減少する。この結合剤の量の減少により、より多くの本数の繊維を布に含めることができ、これにより強度が高められたより軽量の防弾材料を潜在的に製造することができる。これにより、得られる布複合材料の防刃性(stab resistance)も向上する。

20

【0018】

繊維表面仕上げ剤のあらゆる従来から知られている除去方法は、機械的手段と化学的技術手段の両方を含む本発明の文脈の範囲内において有用である。必要な方法は一般に、繊維表面仕上げ剤の組成に依存する。例えば、本発明の好ましい態様では、繊維は、水のみで洗い流すことができる仕上げ剤で被覆されている。典型的には、繊維仕上げ剤は、1種以上の滑沢剤、1種以上の非イオン性乳化剤(界面活性剤)、1種以上の帯電防止剤、1種以上の湿潤剤および粘着剤、および1種以上の抗菌性化合物の組み合わせを含む。本明細書において好ましい繊維表面仕上げ剤は、水のみで洗い流すことができる。機械的手段を化学物質と共に用いて、化学的除去の効率を高めてもよい。例えば、水塗布プロセスの力、方向、速度などを操作して、脱イオン水を用いる仕上げ剤の除去効率を高めてもよい。

30

【0019】

繊維を繊維ウェブとして、水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、かつ/またはすぐことが最も好ましく、この際、あらゆる他の化学物質を用いることなく洗浄後に繊維を乾燥してもよい。繊維表面仕上げ剤が水溶性ではない他の態様では、繊維表面仕上げ剤を、例えば、研磨洗浄剤、化学洗浄剤または酵素洗浄剤で除去するか洗い落してもよい。例えば、米国特許第5,573,850号および第5,601,775号(これらの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる)には、糸を非イオン性界面活性剤(ノースカロライナ州シャーロットのClariant社から市販されているHOSTAPUR(登録商標)CX)、リン酸三ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを含む浴に通し、次いで繊維をすすぐことが教示されている。他の有用な化学物質としては、メタノール、エタノールおよび2-プロパノールなどのアルコール類、シクロヘキサンおよびトルエンなどの脂肪族および芳香族炭化水素、ジクロロメタンおよびトリクロロメタンなどの塩素系溶媒が挙げられるが、これらに限定されない。繊維を洗浄することにより、あらゆる他の表面汚染物質も除去し、これにより、繊維と樹脂または他の被覆材とのより密接な接触が可能になる。

40

【0020】

繊維を水で清浄にするのに使用される好ましい手段は、繊維表面仕上げ剤を繊維から実

50

質的に除去可能であること以外は限定されるものではない。好ましい方法では、繊維表面仕上げ剤の除去は、洗浄する（またはすすぐ）および／または繊維表面仕上げ剤を繊維から物理的に除去するための加圧水ノズルに繊維ウェブを通すことを含むプロセスによって達成される。必要に応じて、繊維を前記加圧水ノズルに通す前に水浴に予浸するか、かつ／または繊維を加圧水ノズルに通した後に浸漬してもよく、また、繊維をさらなる加圧水ノズルに通して、前記任意の浸漬工程のいずれかの後にすすいでよい。また、洗浄した／浸漬した／すすいだ繊維を、洗浄／浸漬／すすぎが完了した後に好ましくは乾燥してもよい。繊維の洗浄のために使用される設備および手段は、布ではなく個々のマルチフィラメント繊維／マルチフィラメント糸を、すなわち不織繊維層またはプライに製織または形成する前に、洗浄できるものでなければならないこと以外は、限定されるものではない。

10

【0021】

布形成前の繊維表面仕上げ剤の除去は、特に本明細書では、複数の一方向に揃えられた繊維を含む複数の繊維プライを一体化して形成された不織布の製造を目的としている。一方向に揃えられた不織繊維プライを形成する典型的なプロセスでは、繊維束をクリールから供給し、案内装置および1つ以上の拡幅棒により平行化櫛(collimating comb)内に導き、次いで、繊維を高分子結合剤で被覆する。あるいは、拡幅棒に遭遇する前に繊維を被覆することができ、あるいは、1組が被覆区域前に1組が被覆区域後にある2組の拡幅棒の間に被覆してもよい。典型的な繊維束（例えば、糸）は、約30～約2000本の個々のフィラメントを有し、各繊維は典型的に、約120本～約240本の個々のフィラメントを含むが、これらに限定されない。拡幅棒および平行化櫛は、束にした繊維を分散および拡幅し、それらを同一平面的に横並びに再編成する。理想的な繊維の拡幅により、単一の繊維平面に互いに隣接して配置され、最小量の繊維が互いに重なりあった状態で実質的に一方向に平行な繊維の配列を形成している個々の繊維またはさらには個々のフィラメントが得られる。この拡幅工程の前または間に繊維表面仕上げ剤を除去して、繊維／フィラメントと相互作用する清浄剤（例えば、水）の物理的相互作用で、繊維の拡幅を強化・促進してそのような平行な配列にしてもよい。繊維の拡幅および平行化後に、そのような平行な配列の繊維は典型的に、繊維の厚さに応じて1インチ当たり約3～16本の繊維端（1cm当たり1.2～6.3本の繊維端）を含む。従って、繊維表面仕上げ剤の除去は、繊維の拡幅を強化し、かつその後塗布される材料／吸着物質の繊維表面への結合強度を高めるといふ2つの利点を達成する。

20

30

【0022】

繊維表面仕上げ剤を所望の程度まで除去した後、繊維をプラズマ処理またはコロナ処理のいずれかに供する。プラズマ処理およびコロナ処理はどちらも、繊維表面で繊維を改質し、それによりその後塗布される吸着物質（例えば、高分子化合物／樹脂）の繊維表面への吸着力／結合力をさらに高める。繊維仕上げ剤の除去により、これらのさらなるプロセスを、繊維表面仕上げ剤または表面汚染物質ではなく繊維表面に直接作用させることができる。プラズマ処理およびコロナ処理はそれぞれ、バルク繊維と繊維表面被覆物との間の相互作用を最適化して、被覆物の繊維表面への固定を高めるのに望ましい。この相互作用を改善すると、BFSも改善することが容易に認められる。

40

【0023】

コロナ処理は、繊維をコロナ放電装置に通し、それにより、陥凹をつける、粗くする、および繊維表面を部分的に酸化して極性官能基を導入するなどの様々な方法で繊維ウェブ表面に作用しやすい一連の高圧放電に繊維ウェブを通すプロセスである。コロナ処理は典型的に、繊維表面を酸化し、かつ／または繊維表面に極性を加える。また、コロナ処理は、小さな陥凹または穴を繊維表面に焼き付けることにより作用する。繊維を酸化できる場合、酸化の程度は、コロナ処理の電力、電圧および周波数などの因子に依存している。コロナ放電場内の滞留時間も一因子であり、これは、コロナ処理装置の設計またはプロセスのライン速度によって操作することができる。好適なコロナ処理装置は、例えば、Enercon Industries社（ウィスコンシン州メノモニーフォールズ）、Sherman Treaters社（英国オックスフォードのチーム）またはSoftal Corona & Plasma社（ドイツのハンブルク）が

50

ら入手可能である。

【0024】

好ましい態様では、繊維を、約2ワット/平方フィート/分～約100ワット/平方フィート/分、より好ましくは約5ワット/平方フィート/分～約50ワット/平方フィート/分、最も好ましくは約20ワット/平方フィート/分～約50ワット/平方フィート/分のコロナ処理に供する。約1ワット/平方フィート/分～約5ワット/平方フィート/分の低エネルギーのコロナ処理も有用であるが、あまり有効でないことがある。繊維表面に電荷を加えるだけでなく、コロナ処理により、繊維表面に陥凹をつけて表面を粗くしてもよい。

【0025】

プラズマ処理では、繊維を、典型的には繊維ウェブとして、酸素、アルゴン、ヘリウム、アンモニアなどの不活性もしくは非不活性ガスまたは上記ガスの組み合わせを含む別の適当な不活性もしくは非不活性ガスで満たした室内のイオン化雰囲気に通し、それにより繊維を、中性分子、イオン、フリーラジカルの組み合わせならびに紫外線に接触させる。繊維表面では、表面と帯電粒子(イオン)との衝突により、運動エネルギーの伝達および電子の交換などの両方が生じる。また、表面とフリーラジカルとの衝突により、同様の化学転位が生じる。繊維基材に対する化学変化は、励起原子および低状態に緩和している分子によって放たれる紫外線による繊維表面の照射によっても生じる。

【0026】

これらの相互作用の結果、プラズマ処理により、繊維の化学構造ならびに繊維表面の形状の両方を改質してもよい。例えば、コロナ処理と同様に、プラズマ処理により繊維表面に極性を加え、かつ/または繊維表面部分を酸化してもよい。プラズマ処理は繊維の表面エネルギーを増加させ、接触角を減少させ、繊維表面の架橋密度を変更し、それによりその後の被覆物の硬さ、融点および質量固定を増加させる役割を担ってもよく、化学官能基を繊維表面に付与し、かつ潜在的に繊維表面を融除してもよい。これらの効果は同様に繊維化学構造に依存し、用いられるプラズマの種類にも依存している。

【0027】

表面の化学構造は、用いるプラズマガスの違いにより改質の状態も異なるので、所望の表面処理のためにはガスの選択が重要である。そのようなガスは、当業者によって決定される。例えば、アンモニアプラズマを用いるとアミン官能基を繊維表面に導入することができ、酸素プラズマを用いるとカルボキシルおよびヒドロキシル基を導入することができることが知られている。従って、反応性雰囲気は、布のプラズマ処理に適していることが知られているアルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、アンモニア、および/または他のガスのうちの1種以上を含んでいてもよい。反応性雰囲気は、原子、イオン、分子またはフリーラジカルの形態のこれらのガスのうちの1種以上を含んでいてもよい。例えば、本発明の好ましい連続処理では、繊維の配列を、好ましくは、アルゴン原子、酸素分子、アルゴンイオン、酸素イオン、酸素フリーラジカル、ならびに他の微量化学種を含む制御された反応性雰囲気に通す。好ましい態様では、反応性雰囲気は、約90%～約95%のアルゴンおよび約5%～約10%の酸素の濃度でアルゴンおよび酸素の両方を含み、ここでは、90/10または95/5の濃度のアルゴン/酸素が好ましい。別の好ましい態様では、反応性雰囲気は、約90%～約95%のヘリウムおよび約5%～約10%の酸素の濃度でヘリウムおよび酸素の両方を含み、ここでは、90/10または95/5の濃度のヘリウム/酸素が好ましい。別の有用な反応性雰囲気は、ゼロガス雰囲気、すなわち約79%の窒素、約20%の酸素および少量の他のガスを含む部屋の空気であり、これもある程度までコロナ処理には有用である。

【0028】

プラズマ処理はガスの制御された反応性雰囲気で行われるが、コロナ処理では反応性雰囲気は空気である点で、プラズマ処理はコロナ処理とは主に異なる。プラズマ処理装置内の雰囲気は、容易に制御および維持することができ、コロナ処理よりも制御可能かつ柔軟に表面の極性を達成することができる。放電は、ガスを電子、イオン、フリーラジカルお

10

20

30

40

50

よび準安定性生成物に解離させる高周波(RF)エネルギーによるものである。プラズマで生成される電子およびフリーラジカルは、繊維表面に衝突し、共有結合を破壊して、繊維表面にフリーラジカルを生じさせる。バッチ処理では、所定の反応時間または反応温度後に、プロセスガスおよびRFエネルギーを止めて、残ったガスおよび他の副生成物を除去する。本明細書では好ましい連続処理では、繊維の配列を、選択された反応性ガスの原子、分子、イオンおよび/またはフリーラジカルならびに他の微量化学種を含む制御された反応性雰囲気に通す。反応性雰囲気は、定常状態の組成に達するように常に生成および補充され、被覆機が停止するまで電源を切ったり失活させたりしない。

【0029】

プラズマ処理は、Softal Corona & Plasma社(ドイツのハンブルク)、4th State社(カリフォルニア州ベルモント)、Plasmatreat US社(イリノイ州エルジン)、Enercon Surface Treating Systems社(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から入手可能なプラズマ処理装置などのあらゆる有用な市販のプラズマ処理装置を用いて行ってもよい。プラズマ処理は、真空下に維持されている室または大気条件に維持されている室で行ってもよい。大気システムを用いる場合、完全な密室は必須ではない。非真空環境中、すなわち完全もしくは部分的真空のいずれかに維持されていない室で繊維をプラズマ処理またはコロナ処理すると、繊維分解の可能性が高まることがある。これは、反応性化学種の濃度が処理圧力に比例しているからである。このような繊維分解の可能性の上昇は、処理室内での滞留時間を短くすることによって対処してもよい。繊維表面仕上げ剤によって繊維を処理する必要性に加え、繊維を真空下で処理することにより、長い処理滞留時間が必要となる。これは、繊維の靱性などの繊維強度特性の約15%~20%の典型的な損失を引き起こすため望ましくない。処理のエネルギー流束を低下させることにより処理の攻撃性を低下させてもよいが、これにより、吸着物質の繊維への結合性を高める際の処理の有効性が犠牲となり、BFSの向上が制限されてしまう。しかし、繊維仕上げ剤を少なくとも部分的に除去した後に繊維処理を行った場合、繊維の靱性の損失は、5%未満、典型的には2%未満または1%未満であり、多くの場合、損失が全くなく、場合によっては繊維強度特性が実際に増加し、これは、繊維表面の直接的な処理により高分子繊維の架橋密度が増加したことによるものであることも予期せずに見い出された。繊維仕上げ剤を少なくとも部分的に除去した後に繊維処理を行う場合、処理はさらにより有効であり、被覆物の結合の強化およびBFSを犠牲にすることなく、様々なレベルのエネルギー流束で、攻撃性の少ない非真空環境で処理を行うことができる。本発明の大部分の好ましい態様では、高強度繊維をほぼ大気圧であるか大気圧を超える圧力に維持されている室でプラズマ処理またはコロナ処理に供する。2つ目の利点としては、真空処理では一度に1本の繊維の処理に制限されるが、大気圧でのプラズマ処理により、一度に1本を超える繊維の処理が可能である。

【0030】

好ましいプラズマ処理法は、ほぼ室温(70°F~72°F)で、ほぼ大気圧すなわち1 atm(760 mmHg(760 トール))で行う。プラズマ室内の温度は、処理法によって潜在的に変化し得るが、温度は一般に、処理中に独立して冷却または加熱されず、繊維はプラズマ処理装置を素早く通過するため、温度が繊維の処理に影響を及ぼすとは考えられていない。プラズマ電極と繊維ウェブとの間の温度は、典型的に約100 である。プラズマ処理法は、約0.5キロワット~約3.5キロワット、より好ましくは約1.0キロワット~約3.05キロワットのRF電力下で行うことが好ましく、プラズマ処理を、2.0キロワットに設定した大気プラズマ処理装置を用いて行うことが最も好ましい。この電力は、プラズマ処理ゾーンの幅(すなわち電極の長さ)にわたって分配され、この電力は、繊維ウェブがプラズマ処理装置の反応性雰囲気を通るライン速度に反比例する速度で、基材すなわち繊維ウェブの長さにもわたって分配される。単位時間当たりの単位面積当たりのこのエネルギー(1分ごとの1平方フィート当たりのワット、すなわちワット/平方フィート/分)すなわちエネルギー流束は、処理レベルを比較するのに有用な方法である。エネルギー流束の実効値は、好ましくは約0.5~約200ワット/平方フィート/分、より好ましくは約1~約100ワット/平方フィート/分、さらにより好

10

20

30

40

50

ましくは約1～約80ワット/平方フィート/分、さらにより好ましくは約2～約40ワット/平方フィート/分、最も好ましくは約2～約20ワット/平方フィート/分である。総ガス流量は、約16リットル/分であるが、これは、厳しく制限されるものではない。

【0031】

総ガス流量が、プラズマ処理ゾーンの幅にわたって分配されるため、プラズマ処理装置のプラズマ処理ゾーンの長さ/幅の増加と共にさらなるガス流が必要となり得る。例えば、2倍の処理ゾーン幅を有するプラズマ処理装置は、1倍の処理ゾーン幅を有するプラズマ処理装置と比べて2倍多くのガス流を必要とし得る。繊維のプラズマ処理時間(すなわち滞留時間)は、用いられるプラズマ処理装置の寸法に関連するものでもあり、厳しく制限されるものではない。好ましい大気システムでは、繊維を、約1/2秒～約3秒の滞留時間、約2秒の平均的な滞留時間でプラズマ処理に曝露する。より適当な尺度は、経時的な単位面積当たりの繊維に印加されるRF電力に換算したプラズマ処理量である。

10

【0032】

さらに、本発明の複合材料および布は、処理された繊維と処理されていない繊維を含んでいてもよい。例えば、本明細書中の複合材料は、コロナで処理された繊維とプラズマで処理された繊維で作られていてもよい。これらの例示的なプロセスはそれぞれ、繊維表面に対するそれらの作用により、繊維化学に応じてバルク繊維とその後の被覆材との相互作用を変更、向上または減少させるために用いることができる。本発明の様々な処理工程を、裏面変形量または他の特性のための所望の範囲内に複合材料を配置するために繊維を操作するための方法として利用してもよい。BFS試験により、特定の複合材料が所望よりも劣るBFSを有すると判定された場合、それは、さらなる繊維の洗浄および/またはさらなる表面処理を行って、前記特性を所望の範囲内に含めるようにさらに高めるべきであることを示している。

20

【0033】

プラズマおよびコロナ処理は、繊維表面仕上げ剤の少なくとも部分的な除去後であるが、結合剤/マトリックス樹脂または他の表面吸着物質/被覆物の塗布前に行く。揃えられた繊維ウェブを高分子結合剤または樹脂で被覆する直前に露出した繊維表面を処理することが最も好ましいが、それは、繊維製造プロセスの途切れを最小にし、繊維が改質されて保護されていない状態である期間を最も短くするからである。繊維表面仕上げ剤を除去し、繊維が繊維スプール(巻き取られた繊維包装)から解かれた直後に露出した繊維表面を処理し、かつ繊維を揃えて繊維ウェブにし、その後すぐに繊維を高分子化合物/樹脂被覆物で被覆または含浸することが理想的である。これにより繊維は処理されて被覆されていない状態に置かれるので、この期間が最小になるように、繊維の表面改質の貯蔵寿命または崩壊速度に関して考慮しなければならない。但し、これは、主として製造プロセス全体の途切れを最小にするために理想的であって、必ずしも複合材料のBFS性能の向上を達成するために理想的なものというわけではない。

30

【0034】

本明細書に記載されている方法に従って製造した繊維複合材料は、優れた裏面変形量特性を示すことが分かった。裏面変形量の向上は、成分繊維がポリエチレン繊維である場合に特に明白であるが、ポリエチレン繊維は、他の繊維よりも防弾能力が必然的に優れているが、必ずしもその構造特性が優れているわけではない。ポリエチレン繊維から形成されたポリエチレン系布の製造前に上記のようにポリエチレン繊維の表面を処理することにより、アラミド繊維などのあらゆる他の繊維種よりも比較的優れた構造特性、弾道貫通抵抗および裏面変形量抵抗特性の組み合わせが達成される。

40

【0035】

この点に関して、本発明の繊維複合材料は、室温で測定した場合に、約427m/s～約445m/s(1430フィート/秒(fps)±30fps)の速度で発射された124グレイン9mmのFMJ RN発射体による衝撃を受けた際に、2.0psfの面密度を有する複合材料に対して約6mm未満の好ましい裏面変形量を有する。これは、本発

50

明の全ての繊維複合材料もしくは物品が 2.0 p s f の面密度を有するということや本発明の全ての繊維複合材料もしくは物品が前記速度のそのような FMJ RN 発射体に対して 6 mm の B F S を有するということを言っているのではない。上記記載は、本発明の方法に従って製造した複合材料を 2.0 p s f のパネルに製造した際に、その 2.0 p s f のパネルが、ほぼ室温（約 $70^\circ \text{ F} \sim 72^\circ \text{ F}$ ）で測定した場合に前記速度のそのような FMJ RN 発射体に対して約 6 mm 未満の B F S を有するという特徴があることを確認しているに過ぎない。

【0036】

当然のことながら、B F S、背面変形、外傷痕跡および鈍器外傷という用語は、発射体衝撃による複合材料の凹部深さの尺度ではなく、発射体衝撃による裏当て材料または使用者の体内への凹部深さの尺度である。これは、硬質装甲、特にヘルメット装甲の調査の場合に特に関連がある。ヘルメットの B F S は典型的に、原型のヘルメットを金属の頭状体に被せて試験し、ここでは、ヘルメットを頭状体から $1/2$ インチ（ 1.27 cm ）だけ離す懸架システムによって、ヘルメットを頭状体の上に保持する。頭状体部分には粘土が充填されており、測定では $1/2$ インチの離間深さを含めずにこれらの粘土領域内の凹部深さを B F S として測定する。実験室 B F S 試験を現場使用時に兵士が経験する実際の B F S と関連させる目的でこれを行うが、典型的なヘルメット内には、ヘルメット内部の詰め物または懸架システム/保持具により、典型的に頭部から $1/2$ インチのずれが存在する。他方、軟質装甲の B F S は、空間を設けずに実際の現場使用時のその位置に一致する粘土表面に装甲を直接に配置して従来どおりに試験する。従って、B F S の深さの測定値は、使用される試験方法に対するものであり、B F S の深さの測定値を比較する場合、使用される試験方法が試験試料を裏当て材料に直接に配置する必要があるのか裏当て材料から離間させる必要があるのかを識別しなければならない。この点に関して、本出願の全ての裏面変形量データは、 2.0 p s f の試料と粘土裏当て材料との間に $1/2$ インチの空間を設ける同時係属中の特許出願第 $61/531,233$ 号に記載されている装置を用いた測定によるものである。本発明の好ましい態様では、本発明の繊維複合材料は、ほぼ室温で測定した場合に、NIJ 規格 0101.04 の発射体発射条件で約 $427 \text{ m/s} \sim$ 約 445 m/s の速度で発射された 124 グレイン 9 mm の FMJ 発射体による衝撃を受けた際に、約 5 mm 未満、より好ましくは約 4 mm 未満、より好ましくは約 3 mm 未満、より好ましくは約 2 mm 未満のより好ましい裏面変形量を有し、約 $427 \text{ m/s} \sim$ 約 445 m/s の速度で発射された 124 グレイン 9 mm の FMJ RN 発射体（基部を除いて約 90% の銅および 10% の垂鉛を含む弾丸）により衝撃を受けた際に、最も好ましくは約 1 mm 未満の裏面変形量を有する。約 $427 \text{ m/s} \sim$ 約 445 m/s の速度で発射される 124 グレイン 9 mm の FMJ RN 発射体に対して B F S を試験することは、当該技術分野において一般的である。

【0037】

これらの B F S 値を達成する前記繊維複合材料はそれぞれ、複数の隣り合う繊維層を含み、各繊維層は、高分子材料で少なくとも部分的に覆われた表面を有する繊維を含み、前記繊維は、前記高分子材料が主に繊維表面に直接接触するように繊維表面仕上げ剤を主として含んでいない。これらの B F S 値を達成する前記繊維複合材料は、 16 グレイン直円柱（R C C）の発射体に対して少なくとも約 3200 フィート/秒（ f p s ）（ 975.36 m/s ）、より好ましくは少なくとも約 3300 f p s （ 1005.84 m/s ）、さらにより好ましくは少なくとも約 3400 f p s （ 1036.32 m/s ）、なおより好ましくは少なくとも約 3500 f p s （ 1066.8 m/s ）、最も好ましくは少なくとも約 3600 f p s （ 1097.28 m/s ）の V_{50} も示すことが好ましい。上記 V_{50} 値は全て、約 2.0 ポンド/平方フィート（ p s f ）（ 9.76 kg/m^2 （ k s m ））の複合材料面密度を有する装甲パネルについての値である。B F S と同様に、これは、本発明の全ての繊維複合材料もしくは物品が特定の面密度を有するということや本発明の全ての繊維複合材料もしくは物品が 16 グレイン R C C の発射体に対して少なくとも約 3300 フィート/秒の V_{50} を有するということを言っているのではない。上記記載は

、本発明の方法に従って製造した複合材料を2.0 p s fのパネルに製造した場合に、その2.0 p s fのパネルが16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3200フィート/秒の V_{50} を有するという特徴があることを確認しているに過ぎない。

【0038】

本発明の好ましい態様では、本発明の繊維複合材料は、ほぼ室温で測定した場合に、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約5 mm以下のB F Sに加えて、16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3200 f p sまたは少なくとも約3300 f p sの V_{50} を有し、より好ましくは、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約4 mm以下のB F Sに加えて、16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3200 f p sまたは少なくとも約3300 f p sの V_{50} を有し、なおより好ましくは、427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約3 mm以下、約2 mm以下または約1 mm以下のB F Sに加えて、16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3200 f p sまたは少なくとも約3300 f p sの V_{50} を有する。本発明のより好ましい態様では、本発明の繊維複合材料は、ほぼ室温で測定した場合に、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約5 mm以下のB F Sに加えて16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3400 f p sまたは少なくとも約3500 f p sの V_{50} を有し、より好ましくは、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約4 mm以下のB F Sに加えて16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3400 f p sまたは少なくとも約3500 f p sの V_{50} を有し、最も好ましくは、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約3 mm以下、約2 mm以下または約1 mm以下のB F Sに加えて16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3300 f p sの V_{50} を有する。本発明の最も好ましい態様では、本発明の繊維複合材料は、ほぼ室温で測定した場合に、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約5 mm以下のB F Sに加えて16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3600 f p sの V_{50} を有し、より好ましくは、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約4 mm以下のB F Sに加えて16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3600 f p sの V_{50} を有し、最も好ましくは、約427 m / s ~ 約445 m / sの速度で発射された124グレイン9 mmのFMJ RN発射体に対して約3 mm以下、約2 mm以下または約1 mm以下のB F Sに加えて16グレインR C Cの発射体に対して少なくとも約3600 f p sの V_{50} を有する。先に述べた通り、このB F Sデータは、同時係属中の特許出願第61 / 531, 233号に記載されている装置を用いて測定したものであり、その際、2.0 p s fの試料と粘土裏当て材料との間に1 / 2インチの空間を設けて室温で測定を行う。

【0039】

本発明の繊維層および複合材料を形成する高強度および高引張弾性率の高分子繊維は、プラズマ / コロナ処理後の繊維の靱性がプラズマ / コロナ処理前の元の繊維の靱性の約95% ~ 100% (すなわち、処理による繊維の靱性の損失が5%未満)、より好ましくは、元の繊維の靱性の約98% ~ 100% (すなわち、処理による繊維の靱性の損失が2%未満)、さらにより好ましくは元の繊維の靱性の約99% ~ 100% (すなわち、処理による繊維の靱性の損失が1%未満)である限り、任意の繊維の靱性を有していてもよく、プラズマ / コロナ処理後の繊維の靱性は、プラズマ / コロナ処理前の元の繊維の靱性と等しい (すなわち、処理による繊維の靱性の損失がない) ことがさらにより好ましく、プラズマ / コロナ処理後の繊維の靱性は、プラズマ / コロナ処理前の元の繊維の靱性よりも高い (すなわち、繊維の靱性が処理により高まる) ことが最も好ましい。

【0040】

従って、本明細書において形成される繊維層および複合材料は、少なくとも約20 g /

デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約20g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有する高強度および高引張弾性率の高分子繊維から形成された防弾複合材料であることが好ましい。当該繊維は、少なくとも約25g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約25g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約30g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約30g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約33g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約33g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約35g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約35g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約37g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約37g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがさらにより好ましい。当該繊維は、少なくとも約39g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約39g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約45g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約45g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約50g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約50g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約55g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約55g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがより好ましい。当該繊維は、少なくとも約60g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約60g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することがさらにより好ましい。当該繊維は、少なくとも約65g/デニールのプラズマ/コロナ処理前の靱性ならびに少なくとも約65g/デニールのプラズマ/コロナ処理後の靱性を有することが最も好ましい。本明細書に示されている全ての靱性の測定値は、周囲室温で測定したものである。本明細書に使用されている「デニール」という用語は、繊維または糸の9000メートル当たりのグラム質量に等しい線密度の単位を指す。本明細書に使用されている「靱性」という用語は、応力を受けていない試料の単位線密度(デニール)当たりの力(グラム)で表される引張応力を指し、ASTM D2256により測定される。繊維の「初期弾性率」は、その耐変形性を表す材料の特性である。「引張弾性率」という用語は、1デニール当たりのグラム(力)(g/d)で表される靱性の変化の歪みの変化に対する比を指し、元の繊維長の割合(インチ/インチ)として表される。繊維の引張弾性率は、繊維の靱性と同様にプラズマおよびコロナ処理による影響も受ける。但し、繊維表面仕上げ剤を除去した後には繊維を大気圧でプラズマ処理またはコロナ処理することにより、繊維表面の直接的な処理により架橋密度が増加することで実際に引張弾性率が大きくなることが分かった。

【0041】

繊維を形成する高分子化合物は、防弾複合材料/布の製造に適した高強度および高引張弾性率の繊維であることが好ましい。防弾複合材料および防弾物品の形成に特に適した特に好適な高強度および高引張弾性率の繊維材料としては、高密度および低密度ポリエチレンなどのポリオレフィン繊維が挙げられる。高配向および高分子量のポリエチレン繊維、特に超高分子量のポリエチレン繊維およびポリプロピレン繊維、特に超高分子量のポリプロピレン繊維などの伸びきり鎖ポリオレフィン繊維が特に好ましい。アラミド繊維、特にパラアラミド繊維、ポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、伸びきり鎖ポリビニルアルコール繊維、伸びきり鎖ポリアクリロニトリル繊維、ポリベンゾオキサゾール(PBO)およびポリベンゾチアゾール(PBT)繊維などのポリベンザゾール繊維、液晶コポリエステル繊維、およびM5(登録商標)繊維などの他の硬質棒状繊維も好適である。これらの繊維種はそれぞれ、従来から当該技術分野で知られている。共重合体、ブロック共重合体および上記材料の混合物も高分子繊維の製造に好適である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

防弾布に最も好ましい繊維種としては、ポリエチレン、特に伸びきり鎖ポリエチレン繊維、アラミド繊維、ポリベンザゾール繊維、液晶コポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、特に高配向伸びきり鎖ポリプロピレン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアクリロニトリル繊維および他の硬質棒状繊維、特にM5（登録商標）繊維が挙げられる。特に最も好ましい繊維はアラミド繊維である。

【 0 0 4 3 】

ポリエチレンの場合、好ましい繊維は、少なくとも500,000、好ましくは少なくとも100万、より好ましくは200万～500万の分子量を有する伸びきり鎖ポリエチレンである。そのような伸びきり鎖ポリエチレン（ECPE）繊維は、米国特許第4,137,394号または第4,356,138号（それらの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる）に記載されているような溶液紡糸法で成長させてもよく、あるいは、米国特許第4,551,296号および第5,006,390号（それらの開示内容も参照により本明細書に組み込まれる）に記載されているように、溶液から紡糸してゲル構造体を形成してもよい。本発明で使用するのに特に好ましい繊維種は、Honeywell International社からSPECTRA（登録商標）という商標で販売されているポリエチレン繊維である。SPECTRA（登録商標）繊維は、当該技術分野でよく知られており、例えば、米国特許第4,623,547号および第4,748,064号に記載されている。ポリエチレンに加えて、別の有用なポリオレフィン繊維種は、サウスカロライナ州スパータンバーグのMilliken & Company社から市販されているTEGRIS（登録商標）繊維などのポリプロピレン（繊維またはテープ）である。

10

20

【 0 0 4 4 】

アラミド（芳香族ポリアミド）またはパラアラミド繊維も特に好ましい。そのような繊維は市販されており、例えば、米国特許第3,671,542号に記載されている。例えば、有用なポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）フィラメントは、KEVLAR（登録商標）という商標でDuPont社によって商業的に製造されている。NOMEX（登録商標）という商標でDuPont社によって商業的に製造されているポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）繊維、TWARON（登録商標）という商標でTeijin社によって商業的に製造されている繊維、HERACRON（登録商標）という商標で韓国のKolon Industries社によって商業的に製造されているアラミド繊維、ロシアのKamensk Volokno社によって商業的に製造されているp-アラミド繊維SVM（商標）およびRUSAR（商標）、ならびにロシアのChim Volokno社によって商業的に製造されているARMOS（商標）p-アラミド繊維も本発明の実施において有用である。

30

40

【 0 0 4 5 】

本発明の実施に適したポリベンザゾール繊維は市販されており、例えば、米国特許第5,286,833号、第5,296,185号、第5,356,584号、第5,534,205号および第6,040,050号に開示されており、それらの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。本発明の実施に適した液晶コポリエステル繊維は市販されており、例えば、米国特許第3,975,487号、第4,118,372号および第4,161,470号に開示されており、それらの各開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。好適なポリプロピレン繊維としては、米国特許第4,413,110号に開示されている高配向伸びきり鎖ポリプロピレン（ECP）繊維が挙げられ、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。好適なポリビニルアルコール（PV-OH）繊維は、例えば、米国特許第4,440,711号および第4,599,267号に記載されており、それらの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。好適なポリアクリロニトリル（PAN）繊維は、例えば、米国特許第4,535,027号に開示されており、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。これらの繊維種はそれぞれ従来から知られており、広く市販されている。

【 0 0 4 6 】

M5（登録商標）繊維は、ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル（2,5-ジヒド

50

ロキシ - p - フェニレン) から形成されており、ヴァージニア州リッチモンドのMagellan Systems International社によって製造されており、例えば、米国特許第5,674,969号、第5,939,553号、第5,945,537号および第6,040,478号に記載されており、それらの各開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。上記全ての材料の組み合わせも好適であり、それらは全て市販されている。例えば、繊維層は、アラミド繊維、UHMWPE繊維(例えば、SPECTRA(登録商標)繊維)、炭素繊維などのうちの1種以上の組み合わせ、ならびに繊維ガラスおよび他のより性能の低い材料から形成されていてもよい。但し、BFSおよび V_{50} 値は、繊維種によって異なってもよい。

【0047】

当該繊維は、上に定義した韌性を有する繊維を達成するのに有用な任意の好適なデニールであってもよい。その選択は、防弾有効性およびコストを考慮して決定される。より細かい繊維は、製造および製織によりコストがかかるが、単位重量当たりの防弾有効性を高めることができる。少なくとも約37g/デニールの韌性を有する超高分子量ポリエチレン繊維は、例えば、2011年6月30日に出願された同時係属中の出願第13/173,919号の方法を用いて得ることができる。

【0048】

高強度繊維を製造するための他の公知の方法は、例えば、米国特許第4,413,110号、第4,440,711号、第4,535,027号、第4,457,985号、第4,623,547号、第4,650,710号および第4,748,06号に開示されており、その開示内容は参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる。溶液成長法またはゲル繊維法などのそのような方法は当該技術分野でよく知られている。パラアラミド繊維などの他の好ましい各繊維種の形成方法は、従来から当該技術分野で知られており、上記繊維は市販されている。

【0049】

繊維表面仕上げ剤の少なくとも一部を繊維表面から所望どおりに除去し、かつ場合により、その後塗布される吸着物質の繊維表面への吸着力を高めるのに有効な条件で繊維表面を処理した後に、吸着物質を少なくとも幾本かの繊維の少なくとも一部に塗布してもよい。この目的のために、「吸着物質」は、高分子結合剤および樹脂を含む任意の固体、液体または気体であってもよく、吸着作用としては、材料の繊維表面へのあらゆる形態の結合が挙げられる。「吸着物質」の定義は、高分子結合剤、樹脂または高分子マトリックス材料のような有用な全ての高分子化合物を明示的に含むが、有用な吸着物質の部類は、結合特性を有しない材料を明示的に含まず、そのような材料としては、結合特性を有する結合剤ではない回転仕上げ剤などの繊維表面仕上げ物質が挙げられる。それに反して、本発明によれば、繊維表面仕上げ剤は、繊維表面から特に除去される。「吸着物質」という用語は、共同所有の米国特許出願公開第2008/0119098号(その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる)に開示されているような、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、アルミン酸チタン、ケイ酸チタン、アルミン酸ハフニウム、ケイ酸ハフニウム、アルミン酸ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、窒化ホウ素またはそれらの組み合わせなどの無機材料も明示的に含む。

【0050】

「吸着」(あるいは「吸着力」または「吸着する」という用語は、あらゆる材料(固体、液体、気体またはプラズマ)の繊維表面への物理吸着および化学吸着の両方を広く包含するものであり、ここで、「物理吸着」は、本明細書では材料の繊維表面への物理的結合として定義し、「化学吸着」は、本明細書では材料の繊維表面への化学結合として定義し、化学吸着では、露出した繊維(すなわち吸着性)表面で化学反応が生じる。本明細書に使用されている「吸着」という用語は、限定されるものではないが高分子マトリックス内の繊維の繊維浸潤/接着を増加させる手段を含む、材料を基材表面に物理的または化学的に貼り付けるか接着または結合させるあらゆる可能な手段を含むことを意図している。

10

20

30

40

50

これは、あらゆる単量体、オリゴマー、高分子化合物または樹脂などの任意の固体、液体または気体材料の繊維表面への接着または被覆を明示的に含み、あらゆる有機材料または無機材料の繊維表面への塗布を含む。

【0051】

本明細書では、本発明の織布もしくは不織布材料を形成する繊維を高分子結合剤で被覆または含浸することが最も好ましい。樹脂などの高分子結合剤吸着物質は、繊維層の個々の繊維を部分的または実質的に被覆し、好ましくは各繊維層の個々の繊維をそれぞれ実質的に被覆する。高分子結合剤は一般に、当該技術分野では「高分子マトリックス」材料としても知られており、本明細書ではこれらの用語を同義で使用する。これらの用語は、従来から当該技術分野で知られており、その固有の接着特性により、あるいは周知の熱条件および/または圧力条件に供した後に、繊維を互いに結合する材料を表す。そのような「高分子マトリックス材料」または「高分子結合剤」は、耐摩耗性および有害な環境条件に対する耐性などの他の望ましい特性を布に付与してもよく、故に、織布のようにその結合特性が重要でない場合であっても、繊維をそのような結合剤で被覆することが望ましいこともある。

10

【0052】

好適な高分子結合剤としては、低弾性率のエラストマー材料および高弾性率の硬質材料の両方が挙げられる。本明細書全体を通して使用されている「引張弾性率」という用語は、繊維ではASTM 2256、高分子結合剤ではASTM D638により測定される弾性率を意味する。低弾性率または高弾性率の結合剤は、各種高分子材料および非高分子材料を含んでもよい。好ましい高分子結合剤は、低弾性率のエラストマー材料を含む。本発明の目的では、低弾性率のエラストマー材料は、ASTM D638試験手順に従って測定した約6,000 psi (41.4 MPa)以下の引張弾性率を有する。低弾性率の高分子化合物であるエラストマーは、約4,000 psi (27.6 MPa)以下、より好ましくは約2,400 psi (16.5 MPa)以下、より好ましくは1,200 psi (8.23 MPa)以下、最も好ましくは約500 psi (3.45 MPa)以下の引張弾性率を有することが好ましい。エラストマーのガラス転移温度(T_g)は、約0未満、より好ましくは約-40未満、最も好ましくは約-50未満であることが好ましい。エラストマーは、少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約100%の破断伸び率(elongation to break)も有することが好ましく、少なくとも約300%の破断伸び率を有することが最も好ましい。

20

30

【0053】

低弾性率を有する多種多様な材料および製剤を高分子結合剤として利用してもよい。代表的な例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリスルフィド重合体、ポリウレタンエラストマー、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリクロロブレン、可塑化ポリ塩化ビニル、ブタジエンアクリロニトリルエラストマー、ポリ(イソブチレン-イソプレン)共重合体、ポリアクリラート、ポリエステル、ポリエーテル、フルオロエラストマー、シリコーンエラストマー、エチレンの共重合体、ポリアミド(いくつかの繊維種と共に有用)、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリカルボナートおよびそれらの組み合わせ、ならびに繊維の融点未満で硬化可能な他の低弾性率の高分子化合物および共重合体が挙げられる。異なるエラストマー材料の混合物またはエラストマー材料と1種以上の熱可塑性物質との混合物も好ましい。

40

【0054】

共役ジエンとビニル芳香族単量体とのブロック共重合体が特に有用である。ブタジエンおよびイソプレンは、好ましい共役ジエンエラストマーである。スチレン、ビニルトルエンおよびt-ブチルスチレンは、好ましい共役芳香族単量体である。ポリイソプレンを含むブロック共重合体を水素化して、飽和炭化水素エラストマー部分を有する熱可塑性エラストマーを生成してもよい。高分子化合物は、A-B-A型の単純な三元ブロック共重合体、(AB)_n (n=2~10)型の多元ブロック共重合体、またはR-(BA)_x (x

50

= 3 ~ 150) 型の放射状型の共重合体(式中、Aはビニル芳香族単量体からの重合体ブロックであり、Bは共役ジエンエラストマーからのブロックである)であってもよい。これらの高分子化合物の多くは、テキサス州ヒューストンのKraton Polymers社によって商業的に製造されており、技報"Kraton Thermoplastic Rubber (K r a t o n 社製熱可塑性ゴム)", SC-68-81に記載されている。P R I N L I N (登録商標)という商標で販売され、かつドイツのデュッセルドルフを本拠地とするHenkel Technologies社から市販されているスチレン-イソプレン-スチレン(S I S)ブロック共重合体の樹脂分散系も有用である。特に好ましい低弾性率の高分子結合剤高分子化合物は、Kraton Polymers社によって商業的に製造され、K R A T O N (登録商標)という商標で販売されているスチレン系ブロック共重合体を含む。特に好ましい高分子結合剤は、K R A T O N (登録商標)という商標で販売されているポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体を含む。

10

【0055】

低弾性率の高分子マトリックス結合剤は、防弾性ベストなどの柔軟な装甲を形成するのに最も有用であるが、ヘルメットなどの硬質装甲物品を形成するのに有用な高弾性率の硬質材料が、本明細書では特に好ましい。好ましい高弾性率の硬質材料は一般に、6,000 p s i よりも高い初期引張弾性率を有する。本明細書で有用な好ましい高弾性率の硬質高分子結合剤としては、ポリウレタン(エーテル系およびエステル系の両方)、エポキシ化合物、ポリアクリレート、フェノール系/ポリビニルブチラール(P V B)高分子化合物、ビニルエステル高分子化合物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ならびにビニルエステルとフタル酸ジアリルまたはフェノールホルムアルデヒドとポリビニルブチラールなどの高分子化合物の混合物が挙げられる。本発明で使用するのに特に好ましい硬質高分子結合剤は、好ましくはメチルエチルケトンなどの炭素-炭素飽和溶媒に可溶であり、かつ硬化させるとASTM D638によって測定した場合に少なくとも約 1×10^6 p s i (6895 M P a)の高引張弾性率を有する熱硬化性高分子化合物である。特に好ましい硬質高分子結合剤は、米国特許第6,642,159号に開示されているものであり、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。高分子結合剤は、低弾性率材料であるか高弾性率材料であるかに関わらず、カーボンブラックまたはシリカなどの充填剤も含んでいてもよく、油展されていてもよく、あるいは当該技術分野でよく知られているように、硫黄、過氧化物、金属酸化物または放射線加硫系で加硫されていてもよい。

20

30

【0056】

約2,000 p s i (13.79 M P a) ~ 約8,000 p s i (55.16 M P a)の範囲の引張弾性率の軟質材料および硬質材料の両方の範囲に含まれる極性の樹脂または極性の高分子化合物、特にポリウレタンが最も特に好ましい。好ましいポリウレタンは、最も好ましくは、必須ではないが、共溶媒を含まない水性ポリウレタン分散系として塗布される。そのようなものとしては、水性陰イオン性ポリウレタン分散系、水性陽イオン性ポリウレタン分散系および水性非イオン性ポリウレタン分散系が挙げられる。水性陰イオン性ポリウレタン分散系、水性脂肪族ポリウレタン分散系が特に好ましく、水性陰イオン性脂肪族ポリウレタン分散系が最も好ましく、それらは全て、共溶媒非含有分散系であることが好ましい。そのようなものとしては、水性陰イオン性ポリエステル系ポリウレタン分散系、水性脂肪族ポリエステル系ポリウレタン分散系および水性陰イオン性脂肪族ポリエステル系ポリウレタン分散系が挙げられ、それらは全て、共溶媒非含有分散系であることが好ましい。そのようなものとしては、水性陰イオン性ポリエーテルポリウレタン分散系、水性脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン分散系、および水性陰イオン性脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン分散系も挙げられ、それらは全て、共溶媒非含有分散系であることが好ましい。水性陽イオン性および水性非イオン性分散系の全ての対応する変形形態(ポリエステル系、脂肪族ポリエステル系、ポリエーテル系、脂肪族ポリエーテル系など)も同様に好ましい。100%の伸びで約700 p s i以上(ここでは、700 p s i ~ 約3000 p s iの範囲が特に好ましい)の弾性率を有する脂肪族ポリウレタン分散系が最も好ましい。100%の伸びで約1000 p s i以上、さらにより好ましくは約1100 p

40

50

psi以上の弾性率を有する脂肪族ポリウレタン分散系がより好ましい。1000psi以上、好ましくは1100psi以上の弾性率を有する脂肪族ポリエーテル系陰イオン性ポリウレタン分散系が最も好ましい。

【0057】

本発明の複合材料から形成される物品の硬性、衝撃および弾道特性は、繊維を被覆する高分子結合剤高分子化合物の引張弾性率による影響を受ける。例えば、米国特許第4,623,574号には、約6,000psi(41,300kPa)未満の引張弾性率を有するエラストマー系マトリックスと共に構築された繊維強化複合材料が、より高い弾性率の高分子化合物と共に構築された複合材料および高分子結合剤を含まない同じ繊維構造体の両方と比べた場合に優れた弾道特性を有することが開示されている。但し、低引張弾性率の高分子結合剤高分子化合物により、複合材料の硬性も低下する。さらに、特定の用途、特に複合材料が防弾モードおよび構造モードの両方で機能しなければならない場合には、防弾性および硬性の優れた組み合わせが必要となる。従って、使用するのに最も適した種類の高分子結合剤高分子化合物は、本発明の複合材料から形成される物品の種類に応じて異なる。両特性の妥協点に到達するために、好適な高分子結合剤は、単一の高分子結合剤を形成するために低弾性率の材料および高弾性率の材料の両方を組み合わせたものであってもよい。

10

【0058】

高分子結合剤を、繊維ウェブとして並べられた複数の繊維(例えば、平行な配列またはフェルト)に同時または順次に塗布して被覆されたウェブを形成してもよく、織布に塗布して被覆された織布を形成してもよく、あるいは別の構成にして、それにより繊維層を結合剤で含浸してもよい。本明細書に使用されている「含浸する」という用語は、「埋め込まれた」ならびに「被覆した」またはそれ以外の方法で被覆物を塗布したという言葉と同義であり、ここでは、結合剤が単に繊維層の表面にあるのではなく繊維層の中に拡散される。高分子材料を、繊維ウェブの一部ではない繊維の少なくとも1つの配列に塗布し、次いで繊維を織布に製織するか本明細書中に先に記載した方法に従って不織布を作製してもよい。織布および不織布の繊維プライ、層および布を形成する技術は当該技術分野でよく知られている。

20

【0059】

必要というわけではないが、織布繊維層を形成する繊維を高分子結合剤で少なくとも部分的に被覆し、次いで、不織布繊維層に対して行う同様の一体化工程を行う。そのような一体化工程を行って、複数の織布繊維層を互いに統合するか、あるいは、結合剤を前記織布繊維とさらに統合してもよい。例えば、複数の織布繊維層は、必ずしも一体化しなければならないわけではなく、従来の接着剤や縫い合わせなどの他の手段で貼り付けてもよい。

30

【0060】

一般に、高分子結合剤被覆物は、複数の不織布繊維プライを効率的に統合すなわち一体化するのに必要である。高分子結合剤は、個々の繊維の表面積全体または繊維の部分的な表面積のみに塗布してもよい。高分子結合剤被覆物を本発明の繊維層を形成する各個々の繊維の実質的に全ての表面積に塗布することが最も好ましい。繊維層が複数の系を含む場合、系の単一のストランドを形成する各繊維を高分子結合剤で被覆することが好ましい。

40

【0061】

あらゆる適当な塗布方法を利用して高分子結合剤を塗布してもよく、「被覆」という用語は、フィラメント/繊維に塗布する方法を限定するものではない。高分子結合剤を、当業者によって容易に決定される任意の適当な方法を用いて繊維表面に直接塗布し、次いで、本明細書中に述べているように、結合剤は典型的に繊維層の中に拡散する。各個々の繊維を高分子材料で少なくとも部分的に被覆し、好ましくは個々の繊維のそれぞれを実質的に被覆または封入し、全てまたは実質的に全てのフィラメント/繊維表面積を高分子結合剤で覆う方法を使用することが最も好ましい。

【0062】

50

繊維表面仕上げ剤の少なくとも部分的な除去後に、好ましくはその後に塗布される吸着物質の繊維表面への吸着力を高める表面処理後に、繊維を高分子結合剤で被覆することが必要であるが、繊維を並べて1つ以上のプライ/層にする前または後、あるいは繊維を織布に製織する前または後に、繊維を高分子結合剤で被覆してもよい。平織り、千鳥綾織り、バスケット織り、縹子織り、綾織りなどの任意の布織りを用いる当該技術分野でよく知られている技術を用いて織布を形成してもよい。平織りは最も一般的であり、繊維を互いに0°/90°で直交に配向させて製織する。製織前または後に、各織布材料の個々の繊維を高分子結合剤で被覆しても被覆しなくてもよい。典型的には、布の製織は、繊維を高分子結合剤で被覆する(それにより織布を結合剤で含浸する)前に行われる。但し、本発明は、高分子結合剤を繊維に塗布する段階や高分子結合剤を塗布するために使用される手段によって限定されるものではない。

10

【0063】

不織布の製造方法は当該技術分野でよく知られている。本明細書中の好ましい態様では、複数の繊維を少なくとも1つの配列に並べ、典型的には実質的に平行な一方向性配列に揃えられた複数の繊維を含む繊維ウェブとして並べる。先に述べたように、一方向に揃えられた不織繊維プライを形成する典型的な方法では、繊維束をクリールから供給し、案内装置および1つ以上の拡幅棒により平行化櫛内に導き、次いで、繊維を高分子結合剤で被覆する。典型的な繊維束は、約30~約2000本の個々の繊維を有する。拡幅棒および平行化櫛は、束にした繊維を分散および拡幅し、それらを同一平面的に横並びに再編成する。理想的な繊維の拡幅により、単一の繊維平面に互いに隣接して配置され、繊維が互いに重なりあうことなく実質的に一方向に平行な繊維の配列を形成する個々のフィラメントまたは個々の繊維が得られる。この時点で、拡幅工程の前または間に繊維表面仕上げ剤を除去することにより、繊維の拡幅を強化・促進してそのような平行な配列にしてもよい。

20

【0064】

繊維を結合剤で被覆した後に、被覆した繊維を、単一層すなわち一体化要素に一体化した複数の重なりあった不織布繊維プライを含む不織布繊維層に形成する。本発明の好ましい不織布構造では、複数の積み重ねられて重なりあったユニテープを形成し、ここでは、各単一のプライ(ユニテープ)の平行な繊維が、各単一のプライの長手繊維方向に対して各隣接する単一のプライの平行な繊維に直交配置されている。重なり合っている不織布繊維プライの積層体を、熱および圧力下で、あるいは個々の繊維プライの被覆物を接着させることにより一体化させて単一層すなわち一体化要素を形成し、それを、当該技術分野では単一層の一体化網状構造とも呼び、ここで、「一体化網状構造」とは、繊維プライと高分子マトリックス/結合剤との一体化された(統合された)組み合わせを表す。本発明の物品は、隣り合う織布および不織布の一体化された混成の組み合わせならびに一方向性繊維プライおよび不織フェルト布から形成された不織布の組み合わせも含んでもよい。

30

【0065】

最も典型的には、不織布繊維層または不織布は、1~約6つの隣り合う繊維プライを含むが、各種用途で望まれることがある約10~約20個もの多くのプライを含んでもよい。プライの数が多くなる程、防弾性がさらに高まるが、重量も増加してしまう。従って、繊維層複合材料および/または布複合材料または本発明の物品を形成する繊維プライの数は、布または物品の最終用途に応じて異なる。例えば、軍事用途のための胴体装甲ベストでは、所望の1.0ポンド/平方フィート以下の面密度(4.9kg/m²)を達成する物品複合材料を形成するために、計約100プライ(または層)~約50個の個々のプライ(または層)が必要になることがあり、ここで、プライ/層は、本明細書に記載されている高強度繊維から形成された、織布、編布、フェルト布または不織布(平行に配向された繊維または他の構成を有する)であってもよい。別の態様では、法的執行用途のための胴体装甲ベストは、NIJ脅威レベルに基づき複数のプライ/層を有していてもよい。例えば、NIJ脅威レベルIIIAのためのベストには、合計40個のプライが存在してもよい。より低いNIJ脅威レベルでは、より少ないプライ/層を用いてもよい。本発明により、他の公知の防弾構造体と比べて布重量を増加させることなく、所望のレベルの

40

50

弾道保護を達成するために、より多くの数の繊維プライを組み込むことができる。

【0066】

従来から当該技術分野で知られているように、1つのプライの繊維整列方向を別のプライの繊維整列方向に対してある角度で回転させるように、個々の繊維プライを交差して貼り合わせると、優れた防弾性が達成される。繊維プライを0°および90°の角度で直交させて交差して貼り合わせることが最も好ましいが、隣接するプライを、別のプライの長手繊維方向に対して約0°~約90°の実質的に任意の角度に揃えることができる。例えば、5プライ不織構造体は、0°/45°/90°/45°/0°または他の角度に配向されたプライを有してもよい。そのように回転させた一方向の整列については、例えば、米国特許第4,457,985号、第4,748,064号、第4,916,000号、第4,403,012号、第4,623,574号および第4,737,402号に記載されており、その開示内容全体が参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる。

10

【0067】

米国特許第6,642,159号に記載されている方法などの繊維プライを一体化して繊維層および複合材料を形成する方法は、よく知られている。一体化は、乾燥、冷却、加熱、加圧またはそれらの組み合わせにより生じさせることができる。熱および/または圧力は、湿式貼り合わせ法の場合のように繊維または布層をそれだけで互いに接着することができる場合には必要でないこともある。典型的には、プライを単位布に組み合わせるのに十分な熱および圧力条件で個々の繊維プライを互いの上に配置して一体化が行われる。一体化は、約50~約175、好ましくは約105~約175の温度および約5 psig (0.034 MPa)~約2500 psig (17 MPa)の圧力で、約0.01秒間~約24時間、好ましくは約0.02秒間~約2時間行ってもよい。加熱する場合、高分子結合剤被覆物を完全に融解させずに固着または流動させることができる。但し、一般に、高分子結合剤(それが融解できるものであれば)を融解させれば、複合材料を形成するのに必要とされる圧力は比較的小さくなるが、結合剤を単に固着点まで加熱する場合、典型的により大きな圧力が必要となる。従来から当該技術分野で知られているように、カレンダー装置、平台型貼合装置、加圧機またはオートクレーブで一体化を行ってもよい。最も一般に、複数の直交な繊維ウェブを結合剤高分子化合物で互いに「接着」し、平台型貼合装置に通して、結合の均一性および強度を高める。さらに、一体化および高分子化合物の塗布/結合工程は、2つの別個の工程すなわち単一の一体化/貼り合わせ工程を含んでもよい。

20

30

【0068】

あるいは、好適な成形装置内で熱および圧力で成形することにより、一体化を達成してもよい。一般に、約50 psig (344.7 kPa)~約5,000 psig (34,470 kPa)、より好ましくは約100 psig (689.5 kPa)~約3,000 psig (20,680 kPa)、最も好ましくは約150 psig (1,034 kPa)~約1,500 psig (10,340 kPa)の圧力で成形は行われる。あるいは、約5,000 psig (34,470 kPa)~約15,000 psig (103,410 kPa)、より好ましくは約750 psig (5,171 kPa)~約5,000 psig、より好ましくは約1,000 psig~約5,000 psigのより高い圧力で成形を行ってもよい。成形工程は、約4秒間~約45分間を要してもよい。好ましい成形温度は、約200°F(約93)~約350°F(約177)、より好ましくは、約200°F~約300°F、最も好ましくは、約200°F~約280°Fである。本発明の繊維層および布複合材料を成形する圧力は典型的に、得られる成形製品の硬さおよび柔軟性に直接的な影響を及ぼす。より高圧での成形により一般に、ある限界までのより硬い材料が製造される。成形圧力に加えて、繊維プライの量、厚さおよび組成ならびに高分子結合剤被覆物の種類も、本複合材料から形成される物品の硬さに直接的な影響を及ぼす。

40

【0069】

本明細書に記載されている成形および一体化技術はそれぞれ類似しているが、各プロセ

50

スとは異なる。特に、成形はバッチ処理であり、一体化は一般に連続処理である。さらに、成形は典型的に、フラットパネルを形成する場合は成形鑄型 (shaped mold) またはマッチドダイ鑄型などの鑄型の使用を必要とし、必ずしも平らな製品が得られるわけではない。通常は、平台型貼合装置、カレンダー装置のロール間隙で、あるいは湿式貼り合わせとして一体化を行って、軟質 (柔軟な) 胴体装甲布を製造する。成形は典型的に、硬質装甲、例えば硬質板の製造のためのものである。いずれか一方のプロセスに適した温度、圧力および時間は一般に、高分子結合剤被覆物の種類、高分子結合剤の含有量、使用されるプロセスおよび繊維種に依存している。

【0070】

十分な防弾特性を有する布物品の製造のために、結合剤 / マトリックス被覆物の総重量は、繊維 + 被覆物重量の約 2 重量 % ~ 約 50 重量 %、より好ましくは約 5 重量 % ~ 約 30 重量 %、より好ましくは約 7 重量 % ~ 約 20 重量 %、最も好ましくは約 11 重量 % ~ 約 16 重量 % を構成していることが好ましく、不織布では 16 % が最も好ましい。織布ではより低い結合剤 / マトリックス含有量が適当であり、ここでは、繊維 + 被覆物重量の 0 を超えるが 10 重量 % 未満の高分子結合剤含有量が典型的に最も好ましい。これは限定されるものではない。例えば、フェノール系 / PVB 含浸アラミド織布は、約 20 % ~ 約 30 % のより高い樹脂含有量で製造されることがあるが、典型的には約 12 % の含有量が好ましい。

【0071】

繊維層の製織または一体化後に、熱可塑性高分子層を従来の方法により繊維複合材料の外側表面の片側または両側に貼り付けてもよい。熱可塑性高分子層に適した高分子化合物としては、限定されるものではないが、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル (特にポリエチレンテレフタレート (PET) および PET 共重合体)、ポリウレタン、ビニル重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンオクタン共重合体、アクリロニトリル共重合体、アクリル重合体、ビニル重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、フッ素重合体など、ならびにエチレン - 酢酸ビニル (EVA) およびエチレン - アクリル酸などの共重合体およびそれらの混合物からなる群から選択される熱可塑性高分子化合物が挙げられる。天然および合成のゴム重合体も有用である。これらのうち、ポリオレフィン層およびポリアミド層が好ましい。好ましいポリオレフィンはポリエチレンである。有用なポリエチレンの非限定的な例は、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、直鎖状中密度ポリエチレン (LMDPE)、直鎖状超低密度ポリエチレン (VLDPE)、直鎖状超低密度ポリエチレン (ULDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) および共重合体ならびにそれらの混合物である。オハイオ州カイホーガフォールズの Spunfab 社から市販されている SPUNFAB (登録商標) ポリアミドウェブ (Keuchel Associates 社が登録している商標)、ならびにフランスのセルネの Protechnic 社から市販されている THERMOPLAST (商標) および HELIOPLAST (商標) ウェブ、網状構造およびフィルムも有用である。熱可塑性高分子層は、熱貼り合わせ法などの周知の技術を用いて複合材料表面に結合してもよい。典型的には、層を組み合わせる単位フィルムにするのに十分な熱および圧力条件で個々の層を互いの上に配置することにより貼り合わせは行われる。個々の層を互いの上に配置し、次いでその組み合わせを典型的に、当該技術分野でよく知られている技術により、一对の加熱された貼り合わせローラーのロール間隙に通す。貼り合わせ加熱は、約 95 ~ 約 175、好ましくは約 105 ~ 約 175 の温度および約 5 psig (0.034 MPa) ~ 約 100 psig (0.69 MPa) の圧力で、約 5 秒間 ~ 約 36 時間、好ましくは約 30 秒間 ~ 約 24 時間行ってもよい。

【0072】

個々の布 / 複合材料 / 繊維層の厚さは、個々の繊維の厚さおよび布に組み込まれる繊維層の数に対応する。好ましい織布は、1つの層につき約 25 μm ~ 約 600 μm 、より好ましくは約 50 μm ~ 約 385 μm 、最も好ましくは約 75 μm ~ 約 255 μm の好ましい厚さを有する。好ましい不織布すなわち不織の単一層一体化網状構造は、約 12 μm ~

10

20

30

40

50

約600 μm 、より好ましくは約50 μm ～約385 μm 、最も好ましくは約75 μm ～約255 μm の好ましい厚さを有し、この単一層一体化網状構造は典型的に、2つの一体化プライ(すなわち2つのユニテープ)を含む。熱可塑性高分子層は非常に薄いことが好ましく、約1 μm ～約250 μm 、より好ましくは約5 μm ～約25 μm 、最も好ましくは約5 μm ～約9 μm の好ましい層厚を有する。SPUNFAB(登録商標)不織ウェブなどの不連続ウェブは、6グラム/平方メートル(gsm)の基本重量で塗布することが好ましい。そのような厚さは好ましいが、特定の必要性を満たし、かつなお本発明の範囲に含まれるような他の厚さを生成し得ることを理解されたい。

【0073】

本発明の布/複合材料は、一体化/成形前に約20グラム/ m^2 (0.004ポンド/平方フィート(psf))～約1000gsm(0.2psf)の好ましい面密度を有する。一体化/成形前の本発明の布/複合材料のより好ましい面密度は、約30gsm(0.006psf)～約500gsm(0.1psf)の範囲である。本発明の布/複合材料の最も好ましい面密度は、一体化/成形前に約50gsm(0.01psf)～約250gsm(0.05psf)の範囲である。互いに積み重ねられて一体化された複数の繊維層を含む本発明の物品は、約1000gsm(約0.2psf)～約40,000gsm(8.2psf)、より好ましくは約2000gsm(約0.41psf)～約30,000gsm(6.1psf)、より好ましくは約3000gsm(約0.61psf)～約20,000gsm(4.1psf)、最も好ましくは約3750gsm(0.77psf)～約15,000gsm(3.1psf)の好ましい複合材料面密度を有する。ヘルメットに成形された複合材料物品の典型的な面密度は、約7,500gsm(1.54psf)～約12,500gsm(2.56psf)の範囲である。

10

20

30

40

【0074】

本発明の布は、周知の技術を用いて柔軟な軟質装甲物品ならびに剛性の硬質装甲物品などの様々な異なる防弾物品を形成するための各種用途に使用することができる。例えば、防弾物品を形成するのに適した技術は、例えば、米国特許第4,623,574号、第4,650,710号、第4,748,064号、第5,552,208号、第5,587,230号、第6,642,159号、第6,841,492号および第6,846,758号に記載されており、それらの開示内容全体が参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる。本複合材料は、硬質装甲ならびに硬質装甲物品の製造プロセスで形成される成形もしくは非成形部分組立中間物の形成に特に有用である。「硬質」装甲とは、ヘルメット、軍用車両用パネルまたは、相当量の応力を受けた場合に構造剛性を維持し、かつ崩壊することなく自立することができるような十分な機械的強度を有する防護遮蔽体などの物品を意味する。そのような硬質物品は、限定されるものではないが、高引張弾性率の結合剤を用いて形成することが好ましい。

【0075】

当該構造体は、複数の分離シートに切り分けて、物品の形成のために積み重ねることができたり、あるいは物品を形成するためにその後使用される前駆体に形成したりすることができる。そのような技術は当該技術分野でよく知られている。本発明の最も好ましい態様では、それぞれが一体化された複数の繊維プライを含む複数の繊維層を用意するが、ここでは、熱可塑性高分子化合物を、複数の繊維プライを一体化する一体化工程の前、間または後のいずれかに各繊維層の少なくとも1つの外側表面に結合し、その後、複数の繊維層を一体化して装甲物品または装甲物品の部分組立体にする別の一体化工程により複数の繊維層を統合する。

【0076】

弾道貫通抵抗および裏面変形量を含む本発明の繊維複合材料の防弾特性を、当該技術分野においてよく知られている技術に従って測定してもよい。

以下の実施例は、本発明を例示するためのものである。

【0077】

実施例1～10

50

実施例 1 ~ 10 では、繊維を洗浄してそれらの繊維仕上げ剤を除去することもプラズマ処理することもなく、超高分子量ポリエチレン繊維の物理的特性を測定した。実施例 1 ~ 30 の全てのための繊維試料は、超高分子量ポリエチレン繊維の同じスプールから選択した。

【0078】

10 種類の対照繊維試料について、繊維のデニール、最大歪み時の繊維負荷（ポンドフォース、lbf）、最大負荷時の歪み率、繊維の靱性（g/デニール）および繊維の初期引張弾性率（g/デニール）を測定した。その結果を表 1 にまとめる。表では、これらの繊維を対照繊維 1 ~ 10 として識別している。

【0079】

10

【表 1】

表 1

実施例	試料 ID	繊維のデニール	最大時の負荷 (lbf)	最大時の歪み (%)	繊維の靱性 (g/デニール)	繊維の初期弾性率 (g/デニール)
1	対照 1	1290	117.10	3.698	41.2	1288
2	対照 2	1290	113.30	3.567	39.8	1285
3	対照 3	1290	111.60	3.600	39.3	1265
4	対照 4	1290	116.70	3.667	41.0	1270
5	対照 5	1290	102.60	3.167	36.1	1280
6	対照 6	1290	114.10	3.533	40.1	1295
7	対照 7	1290	106.80	3.433	37.5	1247
8	対照 8	1290	111.80	3.433	39.3	1298
9	対照 9	1290	107.10	3.233	37.7	1286
10	対照 10	1290	100.30	3.167	35.3	1245
平均値		1290	106.4	3.28	37.4	1276

20

【0080】

実施例 11 ~ 20

30

実施例 11 ~ 20 では、繊維を洗浄してそれらの繊維仕上げ剤を実質的に除去したがプラズマ処理をせずに、超高分子量ポリエチレン繊維の物理的特性を測定した。実施例 1 ~ 30 の全てのための繊維試料を超高分子量ポリエチレン繊維の同じスプールから選択した。

【0081】

繊維表面仕上げ剤を除去するために、これらの繊維を、約 18 秒の最大滞留時間で脱イオン水を含む予浸水浴に入れた。予浸水浴から出した後、これらの繊維を 1 列に並んだ 30 個の水ノズルですすいだ。各水ノズルの水圧は約 42 psi であり、水の流速は 1 つのノズルにつき約 0.5 ガロン/分であった。ノズルから排出される水は、比較的平らな流れとして形成され、これらの繊維に対する水の接触角は、隣接するノズルから放出される流れの傾斜角に対して 0° または 30° のいずれかであった。水温を測定すると 28.9 °C であった。その 1 列に並んだ水ノズルを通るライン速度は約 12 フィート/分であった。最初に別個の脱イオンシステムに通して、浸漬浴中の水およびノズルに送られる水を脱イオン化した。

40

【0082】

次いで、洗浄済繊維を乾燥および分析した。

10 種類の洗浄済繊維試料について、繊維のデニール、最大歪み時の繊維負荷、最大負荷時の歪み率、繊維の靱性および繊維の初期引張弾性率を測定した。その結果を表 2 にまとめる。表では、これらの繊維を洗浄済繊維 1 ~ 10 として識別している。

【0083】

50

【表 2】

表 2

実施例	試料 ID	繊維のデニール	最大時の負荷 (lbf)	最大時の歪み(%)	繊維の靱性 (g/デニール)	繊維の初期弾性率 (g/デニール)
11	洗浄済 1	1290	110.70	3.366	38.9	1303
12	洗浄済 2	1290	109.90	3.366	38.6	1317
13	洗浄済 3	1290	101.20	2.934	35.6	1303
14	洗浄済 4	1290	101.10	3.033	35.6	1299
15	洗浄済 5	1290	100.50	3.000	35.3	1301
16	洗浄済 6	1290	99.69	2.934	35.1	1286
17	洗浄済 7	1290	99.46	2.967	35.0	1301
18	洗浄済 8	1290	92.46	2.800	32.5	1275
19	洗浄済 9	1290	98.12	2.967	34.5	1280
20	洗浄済 10	1290	110.40	3.300	38.8	1289
	平均値	1290	100.3	3.02	35.3	1281

10

【 0 0 8 4 】

実施例 21 ~ 30

20

実施例 21 ~ 30 では、繊維を洗浄してそれらの繊維仕上げ剤を実質的に除去し、かつその後にはプラズマ処理も施した後に、超高分子量ポリエチレン繊維の物理的特性を測定した。実施例 1 ~ 30 の全てのための繊維試料を超高分子量ポリエチレン繊維の同じスプールから選択した。

【 0 0 8 5 】

実施例 11 ~ 20 に記載されているプロセスに従って、繊維仕上げ剤を実質的に除去した。約 12 フィート/分のライン速度および約 2.5 秒のプラズマ処理装置内の繊維滞留時間で、プラズマ処理装置の電力を 1.5 キロワットに設定して、洗浄済繊維を大気プラズマ処理装置（モデル：Enercon Plasma3 Station Model APT12DF-150/2、Enercon Industries社製、29 インチ幅の電極付）に通して、プラズマ処理を連続的に行った。標準的な大気圧（760 トール）で 90% のアルゴンガスと 10% の酸素雰囲気中で処理を行った。

30

【 0 0 8 6 】

10 種類の洗浄済繊維試料について、繊維のデニール、最大歪み時の繊維負荷、最大負荷時の歪み率、繊維の靱性および繊維の初期引張弾性率を測定した。その結果を表 3 にまとめる。表では、これらの繊維を W と P 繊維（洗浄およびプラズマ処理済繊維）1 ~ 10 として識別している。

【 0 0 8 7 】

【表 3】

表 3

実施例	試料 ID	繊維のデニール	最大時の負荷 (lbf)	最大時の歪み(%)	繊維の靱性 (g/デニール)	繊維の初期弾性率 (g/デニール)
21	W と P 1	1290	112.10	3.366	39.4	1293
22	W と P 2	1290	104.00	3.200	36.6	1268
23	W と P 3	1290	110.40	3.233	38.8	1291
24	W と P 4	1290	110.60	3.333	38.9	1325
25	W と P 5	1290	106.20	3.100	37.3	1309
26	W と P 6	1290	108.30	3.167	38.1	1297
27	W と P 7	1290	111.70	3.366	39.3	1306
28	W と P 8	1290	100.90	2.934	35.5	1293
29	W と P 9	1290	107.70	3.133	37.9	1311
30	W と P 10	1290	113.50	3.300	39.9	1328
平均値		1290	107.4	3.12	37.8	1311

10

【 0 0 8 8 】

結論

20

まとめると、実施例 1 ~ 30 は、繊維を洗浄して繊維仕上げ剤を実質的に除去した後にプラズマ処理を施した繊維は、処理前および処理後の両方にほぼ同じ物理的特性を有することを示している。特に、組み合わせた処理により、繊維の靱性の損失はほぼ認められず、多くの場合、初期引張弾性率が上昇した。繊維特性の平均値に基づいて、これらの実施例は、プラズマ処理前に繊維を洗浄した場合に、約 1 % の靱性の獲得と約 2.7 % の初期引張弾性率の上昇を示している。靱性および初期引張弾性率の上昇は、例えば、繊維表面仕上げ剤によるものというよりも繊維表面に直接プラズマ処理を施したことにより、繊維表面で高分子鎖が架橋したことによるものと思われる。

【 0 0 8 9 】

比較例 1 ~ 6

30

比較例 1 ~ 6 では、プラズマ処理前に繊維を洗浄してそれらの繊維仕上げ剤を除去することなく、プラズマ処理後に、超高分子量ポリエチレン繊維の物理的特性を測定した。比較例 1 ~ 6 の全てのための繊維試料を超高分子量ポリエチレン繊維の同じスプールから選択した。

【 0 0 9 0 】

3 種類の対照繊維試料および 3 種類のプラズマ処理済試料について、繊維のデニール、最大歪み時の繊維負荷、最大負荷時の歪み率、繊維の靱性および繊維の初期引張弾性率を測定した。約 10 m / 分のライン速度および約 1.4 分間のプラズマ処理装置内の繊維滞留時間で、プラズマ処理装置の電力を 250 ワットに設定して、洗浄済繊維を低圧プラズマ処理装置 (Plasma Science Model PS 1010、イリノイ州エルジンPlasmatreat US社から市販、室から排出する前に単一の繊維をプラズマ雰囲気複数回通すことができるように変更) に連続的に通すことにより、プラズマ処理を行った。90 % のアルゴンガスおよび 10 % の酸素雰囲気中、400 ミリトールの圧力で処理を行った。その結果を表 4 および表 5 にまとめる。

40

【 0 0 9 1 】

【表 4】

表 4

実施例	試料 ID	プラズマ処理	ライン速度	プラズマガス	プラズマ電力
比較例 1	対照 A	なし	N/A	N/A	N/A
比較例 2	対照 B	なし	N/A	N/A	N/A
比較例 3	対照 C	なし	N/A	N/A	N/A
比較例 4	プラズマ A	あり	10m/分	90%アルゴン 10%酸素	250W
比較例 5	プラズマ B	あり	10m/分	90%アルゴン 10%酸素	250W
比較例 6	プラズマ C	あり	10m/分	90%アルゴン 10%酸素	250W

10

【 0 0 9 2 】

【表 5】

表 5

実施例	試料 ID	繊維の テニール	最大時の 負荷 (lbf)	最大時の 歪み (%)	繊維の靱性 (g/テニール)	繊維の 初期弾性率 (g/テニール)
比較例 1	対照 A	1268	108.60	3.227	38.9	1269
比較例 2	対照 B	1253	108.50	3.250	39.3	1281
比較例 3	対照 C	1250	106.30	3.133	38.6	1284
平均値		1257	107.8	3.20	38.9	1278
比較例 4	プラズマ A	1274	90.44	2.563	32.2	1313
比較例 5	プラズマ B	1262	89.41	2.567	32.1	1316
比較例 6	プラズマ C	1274	88.78	2.470	31.6	1303
平均値		1270	89.5	2.53	32.0	1311

20

30

【 0 0 9 3 】

結論

まとめると、比較例 1 ~ 6 は、最初に繊維を洗浄して繊維仕上げ剤を実質的に除去せずにプラズマ処理を施した繊維は、プラズマ処理により繊維の靱性の顕著な損失、すなわち繊維の平均値に基づき約 17% の靱性の損失を被ったことを示している。これは特に、実施例 1 ~ 30 (すなわち 1.5 キロワット) における大気圧でのプラズマ処理レベルに対して、比較例 1 ~ 6 (すなわち 250 ワット) における低圧での実質的により低い攻撃性のプラズマ処理レベルを考慮すると明らかである。

【 0 0 9 4 】

実施例 31

約 45 g/d の繊維靱性を有する 4 プライの一方に配向された実質的に平行な超高分子量ポリエチレン繊維を組み込んで、4 プライ不織複合材料を作製した。

40

【 0 0 9 5 】

プライの形成前に、繊維を洗浄して、それらの繊維仕上げ剤を実質的に除去し、その後プラズマ処理を施し、乾燥した。繊維表面仕上げ剤を除去するために、複数のマルチフィラメント繊維を複数の繊維スプール (1 つのマルチフィラメント繊維につき 1 つのスプール) から解き、次いで固定された平行化櫛に通して、繊維を均等間隔の繊維ウェブに編成した。次いで、約 18 秒の最大滞留時間で、繊維ウェブを、脱イオン水を含む予浸水浴に入れた。予浸水浴から出した後、1 列に並んだ 30 個の水ノズルで繊維をすすいだ。各水ノズルの水圧は約 42 psi であり、水の流速は、1 つのノズルにつき約 0.5 ガロン

50

ノズルから排出する水は、比較的平らな流れを形成し、繊維に対する水の接触角は、隣接するノズルから放出される流れの傾斜角に対して 0° または 30° のいずれかであった。水温を測定すると 28.9 であった。予浸水浴およびその1列に並んだ水ノズルを通るライン速度は、約 4 m/分 ～約 20 m/分 の範囲であった。最初に別個の脱イオンシステムに通して、浸漬浴中の水およびノズルに送られる水を脱イオン化した。次いで、洗浄済繊維を乾燥し、さらなる加工のために移動させた。

【0096】

約 12 フィート/分の速度で、プラズマ処理装置の電力を 1.5 キロワットに設定して、洗浄済繊維の 29 インチ幅のウェブを大気プラズマ処理装置（モデル：Enercon Plasma 3 Station Model APT12DF-150/2、Enercon Industries社製、 29 インチ幅の電極付）に連続的に通して、プラズマ処理を行った。これにより、繊維の面積全体に、繊維に印加される 2000 ワット/ $(29\text{インチ} \times 12\text{-FPM})$ すなわち 67 ワット/平方フィート/分の電力（ワット密度で測定）が分配された。プラズマ処理装置内の繊維の滞留時間は約 2.5 秒であった。標準的な大気圧で処理を行った。プラズマ処理後の繊維の靱性は約 45 g/d であった。

10

【0097】

その後、これらの繊維を 1100 psi の弾性率を有する脂肪族の陰イオン性ポリウレタン分散系で被覆した。各プライの樹脂含有量はプライの約 16 重量%であった。 4 プライを、各プライの長手繊維方向に対して $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ$ で配向させた。 4 プライ複合材料は、約 35 gsm の繊維面密度（ 1 プライ当たり）および約 42 gsm の各プライの総面密度を有しており、それを、それぞれ 140 gsm および 167 gsm の最終的な製品FADおよびTADに変換した。

20

【0098】

実施例32

実施例31の複合材料を、一体化された 2.0 psf 試料に作製し、裏面変形量および V_{50} について室温で試験した。周囲室温で 16 グレインRCCの発射体に対する平均的な V_{50} 値は、 3621 フィート/秒であった。同じ 16 グレインRCCの発射体に対する周囲室温での平均的なBFSは、複合材料の背面と粘土裏当て材料との間に $1/2$ インチの空隙を設けて測定した場合、 3 mm であった。

【0099】

裏面変形量の測定

同時係属中の特許出願第 $61/531,233$ 号に記載されている装置を用いて裏面変形量を測定した。複合材料物品と粘土の塊との間に特注の機械加工スペーサ要素を挿入して、複合材料を粘土の塊から $1/2$ インチ（ 12.7 mm ）だけ離間させた。特注の機械加工スペーサ要素は、境界および前記境界によって画定された内部空洞を有する要素を含み、ここでは、粘土は空洞から露出しており、スペーサは、粘土の前面に直接接触して配置されていた。発射体は、スペーサの内部空洞に対応する標的位置にある複合材料物品を狙撃した。発射体は、スペーサの内部空洞に対応する位置にある複合材料物品に嵌入し、各発射体衝撃により、粘土内に測定可能な凹部が生じた。 3 mm のBFS測定値は、スペーサ要素の深さを考慮しないこの方法によれば粘土内の凹部深さを指しており、すなわちBFS測定値は、複合材料と粘土との間の実際の距離を含んでいない。

30

40

【0100】

V_{50} 測定

従来から知られている規格化された技術を用い、特に 16 グレインRCCの発射体に対する国防総省の試験方法規格MIL-STD-662F条件に従って、 V_{50} データを取得した。

【0101】

実施例33～38

実施例31および32を繰り返してさらなる 2.0 psf 試料を作製したが、異なる結合剤樹脂を用いた。複合材料を室温で裏面変形量および V_{50} について試験し、その結果

50

を表6にまとめる。実施例36～38では、実施例31のようにプラズマ処理ではなくコロナ処理を行った。約15フィート/分の速度で、コロナ処理装置の電力を2キロワットに設定して、洗浄済繊維のウェブを、30インチ幅の電極を有するコロナ処理装置に連続的に通して、コロナ処理を行った。コロナ場内の繊維の滞留時間は約2秒であった。標準的な大気圧で処理を行った。

【0102】

【表6】

表6

実施例	処理	樹脂	100%の伸びにおける樹脂弾性率 (psi)	平均 V ₅₀	平均 BFS
32	洗浄とプラズマ	脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン	1100	3621	3.0
33	洗浄とプラズマ	水性ポリウレタン分散系	725	3533	6.75
34	洗浄とプラズマ	水性ポリウレタン分散系	2900	3487	2.25
35	洗浄とプラズマ	脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン	1100	3459	3.5
36	洗浄とコロナ	水性ポリウレタン分散系	2900	3287	3.75
37	洗浄とコロナ	水性ポリウレタン分散系	725	3349	5.25
38	洗浄とコロナ	脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン	1100	3223	2.625

10

20

【0103】

実施例39

実施例31の複数の複合材料を、複数の21インチ×21インチの正方形に切断する。複数の正方形を1つ以上の弾道シェルに作製し、弾道シェルを新型戦闘用ヘルメット (Enhanced Combat Helmet) に作製する。各弾道シェルの重量は約2.8ポンド (約2.24 psf) である。ヘルメットの外側には、高分子系外側表面被覆物すなわち厚膜が、ヘルメット内部にはポリエチレン系織布 (例えば、1200デニールのS900 SPECTRA (登録商標) ポリエチレン繊維が組み込まれた織布スタイル903、21×21端/インチ (端/2.54cm) のピック数 (pick count) を有する平織り、7オンス/平方ヤード (217 g/m² (gsm) の面積重量)) が存在する。上記ヘルメットは、パッドおよび懸架装置で仕上げられていてもよい。

30

【0104】

実施例40

一方向に配向された実質的に平行な45g/d繊維の4プライを含めて4プライ不織複合材料を作製した。繊維を洗浄して、それらの繊維仕上げ剤を実質的に除去し、その後プラズマ処理を施して乾燥した。プラズマ処理後の繊維の靱性は45g/dであった。その後、これらの繊維を1100psiの弾性率を有する脂肪族の陰イオン性ポリウレタン分散系で被覆した。各プライの樹脂含有量は、プライの約16重量%であった。4プライを各プライの長手繊維方向に対して0°/90°/0°/90°で配向させた。4プライ複合材料は、約53gsmの繊維面密度 (1プライにつき) および約64gsmの各プライの総面密度を有していた。

40

【0105】

本発明を好ましい態様を参照しながら特に示しかつ記載してきたが、当業者には、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく様々な変更および修正をなし得ることが容易に

50

分かるであろう。特許請求の範囲は、開示されている態様、上に記載したそれらの代替形態およびそれらの全ての均等物を包含するように解釈されるものとする。

[1] 周囲室温で少なくとも約 33 g / デニールの靱性を有する、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質された改質高強度繊維。

[2] 周囲室温で少なくとも約 37 g / デニールの靱性を有する、[1] に記載の改質高強度繊維。

[3] プラズマ処理した繊維が、周囲室温で少なくとも約 45 g / デニールの靱性を有する、[1] に記載の改質高強度繊維。

[4] 繊維表面を有し、該表面が繊維表面仕上げ剤を実質的に含まない、[1] に記載の改質高強度繊維。

[5] 複数の [1] に記載の改質高強度繊維を含むマルチ繊維系。

[6] 複数の繊維が実質的に平行な配列に揃えられている、複数の [1] に記載の改質高強度繊維を含む繊維プライ。

[7] 複数の [1] に記載の改質高強度繊維から形成された布。

[8] 複数の [1] に記載の改質高強度繊維と、該改質繊維の少なくとも幾本かを少なくとも部分的に被覆する高分子結合剤とを含む繊維複合材料。

[9] 一体化された複数の繊維プライを含み、各繊維プライが複数の請求項 1 に記載の改質高強度繊維を含み、かつ該改質繊維の少なくとも幾本かが高分子結合剤により少なくとも部分的に被覆されている、[8] に記載の繊維複合材料。

[10] それぞれを約 2.0 ポンド / 平方フィートの面密度を有する複合材料について測定した場合に、国防総省の試験方法規格 MIL - STD - 662 F に従って 16 グレイン直円柱の発射体に対して少なくとも約 3300 フィート / 秒の V_{50} 値と、約 427 m / s ~ 約 445 m / s (1430 フィート / 秒 (f p s) \pm 30 f p s) の速度で発射された 124 グレイン 9 mm の FMJ RN 発射体による衝撃を受けた際に約 5 mm 以下の裏面変形量とを有する、[9] に記載の繊維複合材料。

[11] [10] に記載の繊維複合材料から形成された物品。

[12] 周囲室温で少なくとも約 33 g / デニールの靱性を有する、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質された改質高強度繊維であって、

a) 周囲室温で少なくとも約 33 g / デニールの靱性を有する高強度繊維であって、該繊維が繊維表面を有し、かつ該表面が繊維表面仕上げ剤によって少なくとも部分的に覆われているか該繊維が繊維表面仕上げ剤を実質的に含まない高強度繊維を用意する工程、

b) 該繊維表面が繊維表面仕上げ剤によって少なくとも部分的に覆われている場合は、該繊維表面仕上げ剤の少なくとも一部を該繊維表面から除去する工程、及び

c) 該高強度繊維を改質するのに有効な条件で、該高強度繊維をプラズマ処理またはコロナ処理に供する工程、

を含み、

それにより、周囲室温で少なくとも約 33 g / デニールの靱性を有する、プラズマ処理で改質されたかコロナ処理で改質された改質高強度繊維を製造する方法で製造される、改質高強度繊維。

[13] 周囲室温で少なくとも約 37 g / デニールの靱性を有する、[12] に記載の改質高強度繊維。

[14] 工程 a) で用意した該繊維は、定められているように繊維表面仕上げ剤を実質的に含んでいない、[12] に記載の改質高強度繊維。

[15] 工程 c) が、ほぼ大気圧であるか大気圧を超える圧力に維持された室内で行われる、[12] に記載の改質高強度繊維。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
D 0 6 M 101:20

- (74)代理人 100118902
弁理士 山本 修
- (74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹
- (74)代理人 100120112
弁理士 中西 基晴
- (74)代理人 100133765
弁理士 中田 尚志
- (72)発明者 タム, トーマス・イウ - タイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 ハースト, デーヴィッド・エイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 タレント, マーク
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 アーディフ, ヘンリー・ジェラルド
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 ヤング, ジョン・アームストロング
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 クレイン, ラルフ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 グルンデン, ブラッドリー
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- F ターム(参考) 4L031 AA13 AB01 CB05 CB06 DA11
4L033 AA05 AB01 AC11 CA50
4L047 AA14 AB10 BA12 BC12 BD02 BD03 CA19 CB01 CC01