

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4585863号
(P4585863)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int. Cl.		F I
F 4 1 H 5/04	(2006.01)	F 4 1 H 5/04
B 2 9 C 43/18	(2006.01)	B 2 9 C 43/18
B 2 9 K 75/00	(2006.01)	B 2 9 K 75:00
B 2 9 K 105/08	(2006.01)	B 2 9 K 105:08

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-548167 (P2004-548167)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成15年10月31日(2003.10.31)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2006-504925 (P2006-504925A)		オランダ国, 6 4 1 1 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(43) 公表日	平成18年2月9日(2006.2.9)	(74) 代理人	100094318
(86) 国際出願番号	PCT/NL2003/000755		弁理士 山田 行一
(87) 国際公開番号	W02004/039565	(74) 代理人	100128381
(87) 国際公開日	平成16年5月13日(2004.5.13)		弁理士 清水 義憲
審査請求日	平成18年10月31日(2006.10.31)	(74) 代理人	100107456
(31) 優先権主張番号	1021805		弁理士 池田 成人
(32) 優先日	平成14年11月1日(2002.11.1)	(74) 代理人	100123995
(33) 優先権主張国	オランダ(NL)		弁理士 野田 雅一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐弾性成形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

各単層が一方向に配向した強化用繊維と、30質量%以下のプラスチックマトリックス材料とを含み、前記強化用繊維は高延伸ポリエチレン繊維であり、

各単層における繊維の方向を隣接する単層内の繊維の方向に対して回転させて積層体を形成し、

次いで前記積層体を高温で所定の圧力で圧縮する耐弾性成形品の製造方法において、前記プラスチックマトリックス材料は、100%弾性率が少なくとも3MPaであり、25MPaを超える圧力と125 から150 の温度で前記積層体を圧縮すること、を特徴とする方法。

【請求項 2】

前記プラスチックマトリックス材料がポリウレタンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記積層体を125 から135 の温度で少なくとも60分間圧縮する、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

圧縮が135 から150 の温度で20分間行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項 5】

各単層が一方向に配向した強化用繊維と、30質量%以下のプラスチックマトリックス材料とを含み、

前記強化用繊維が高延伸ポリエチレン繊維であり、
各単層における繊維の方向を隣接する単層内の繊維の方向に対して回転されたものとなっている、

積層体から成る耐弾性成形品において、

前記プラスチックマトリックス材料が少なくとも3MPaの100%弾性率を有し、

80 でのAK47弾に対する前記成形品のSEAが少なくとも100J/(kg/m²)であること、

を特徴とする耐弾性成形品。

【請求項6】

0.5MHzで測定した音響減衰が20dB/cm未満である、請求項5に記載の耐弾性成形品。

10

【請求項7】

前記プラスチックマトリックス材料がポリウレタンを含む、請求項5又は6に記載の耐弾性成形品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、各単層が一方向に配向した強化用繊維と、30質量%以下のプラスチックマトリックス材料とを含み、この強化用繊維が高延伸ポリエチレン繊維であり、各単層における繊維の方向を隣接する単層内の繊維の方向に対して回転させて、単層の積層体を形成し、次いでこの積層体を高温で所定の圧力で圧縮する、耐弾性成形品の製造方法に関する。

20

【0002】

こうした方法は、欧州特許出願公開第0833742号で公知である。欧州特許出願公開第0833742号は、耐弾性成形品の製造方法を開示しているが、この方法では、各単層が、一方向に配向した強化用繊維と、30質量%以下のスチレン-イソプレン-スチレントリブロックコポリマーとを含み、この強化用繊維が高延伸ポリエチレン繊維であり、各単層における繊維の方向を隣接する単層内の繊維の方向に対して回転させて、単層から積層体を作製し、次いでこの積層体を115 から125 の間の温度および16.5MPa以下の圧力で圧縮する。耐弾性パネルまたは装置は、周囲条件を超える温度で保管または使用されることがしばしばあるので、例えば車両で用いられる場合には、耐弾性はより高い温度でも保証されなければならない。

30

【0003】

この公知方法の欠点は、この方法で製造された成形品のAK47、SS109または7.62NATO弾などの銃弾に対する比エネルギー吸収(SEA)が、80 では室温のときより著しく低いために、多くの場合に耐弾性が不十分なことである。SEAは、成形品が弾丸を止める確率が50%となる速度(V_{50})で、銃弾が成形品にぶつかる衝撃を受けたときのエネルギー吸収を、成形品の面密度(m^2 当りの質量)で除したものであると理解される。

【0004】

本発明の目的は、上記の欠点を持たない、または上記の欠点が少ない成形品を形成する方法を提供することである。

40

【0005】

この目的は、プラスチックマトリックス材料が少なくとも3MPaの弾性率を持つこと、ならびに25MPaを超える圧力と125 から150 の温度で積層体を圧縮することによって達成される。

【0006】

本発明の方法は、80 で高い比エネルギー吸収を有することにより優れた耐弾性をもたらす成形品の製造に用いることができる。

【0007】

50

層状耐弾性構造の分野では、AK47弾に対する比エネルギー吸収が高いということは、一般に $100\text{ J m}^2 / \text{kg}$ より高いSEAに相当すると解釈される。本発明による方法で製造された成形品のSEAは、好ましくは $120\text{ J m}^2 / \text{kg}$ より高く、より好ましくは $140\text{ J m}^2 / \text{kg}$ より高い。

【0008】

本明細書では、優れた耐弾性は、AK47、SS109、または7.62 NATO弾などの銃弾に対するSEAが特に高いことと解釈される。

【0009】

SEAが高いことの有利な点は、面積質量がかなり小さい層状成形品が、所定の速度を持つ破片を止めることができることである。面積質量とは、成形品表面 1 m^2 当りの質量を指し、面密度とも呼ばれる。面積質量が小さいことは、着心地を高めるのに非常に重要である。着心地と優れた防弾性は、耐弾性被服の新規材料を開発する際の主要な目的である。質量の低下は、例えば車両またはヘリコプターの装甲の場合にも有利である。

【0010】

本発明出願の文脈において、単層とは、プラスチックマトリックス材料に埋め込まれた実質的に平行な強化用繊維の層を意味する。用語「マトリックス材料」とは、繊維をつなぎ合わせ、完全にまたは部分的に包み込む材料を意味する。こうした単層（当分野の技術者はプリプレグとも呼ぶ）および単層を得る方法は、例えば欧州特許出願公開第191306号および国際公開第95/00318号に開示されている。単層は、例えば繊維給系フレームからコームを越えて多数の繊維または糸を引っ張ることにより、同一平面上でかつ一平面内で平行に複数の繊維を配向させ、配向前、配向中または配向後に、既知の方法で繊維にプラスチックマトリックス材料を含浸させることによって得ることができる。この方法では、例えば取扱い中にこの繊維を保護したり、または単層のプラスチック上にこの繊維をよりよく接着させるために、このプラスチックマトリックス材料以外のポリマーを予め塗布した繊維を使用してもよい。好ましくは、塗布されていない繊維を使用する。

【0011】

本発明の方法におけるプラスチックマトリックス材料は、100%弾性率が少なくとも 3 MPa である。これは、ISO527に従って、ひずみ100%で測定した割線弾性係数であると解釈されている。

【0012】

適切なマトリックス材料には、熱可塑性および熱硬化性材料が含まれる。好ましくは、マトリックス材料として熱可塑性材料が用いられる。特に好ましいのは、水分散液として用いることができるマトリックスである。適切なポリマー材料の例としては、アクリル酸塩、ポリウレタン、改質ポリオレフィン、およびエチレン酢酸ビニルを含む。好ましくは、マトリックス材料はポリウレタンを含む。より好ましくは、このポリウレタンは、ポリエーテルジオールを基礎としたポリエーテルウレタンである。このポリウレタンが広い温度範囲にわたって優れた性能をもたらすからである。特別な実施形態では、ポリウレタンまたはポリエーテルウレタンは、脂肪族ジイソシアネートを基礎としたものである。脂肪族ジイソシアネートが色安定性を含めて製品の性能をさらに改良するからである。

【0013】

プラスチックマトリックス材料の100%弾性率は少なくとも 3 MPa である。好ましくは、100%弾性率は少なくとも 5 MPa である。一般的に、100%弾性率は 500 MPa より小さい。

【0014】

強化用繊維へのプラスチックマトリックス材料の含浸は、例えば、1枚または複数のプラスチックのフィルムを、繊維の上面、底面または両面に貼り付け、次いでこれを繊維と共に、加熱した圧力ロールに通すことによって成し遂げられる。しかしながら、繊維を一平面内で平行に配向させた後、単層のプラスチックマトリックス材料を含むある一定量の液体物質でコートすることが好ましい。この有利な点は、より迅速かつより優れた繊維の含浸が実現できることである。液体物質は、例えば、プラスチックの融解物、分散液、ま

10

20

30

40

50

たは溶液でもよい。単層の製造にプラスチックの分散液または溶液を使用する場合には、この方法には、溶媒または分散剤を蒸発させることも含まれる。

【0015】

本発明の方法では、積層体は、プレス機または圧縮成形機で、25 MPaより高い圧力で圧縮される。好ましくは、圧力は少なくとも27 MPa、または少なくとも29 MPaである。成形品の性能をさらに向上させるからである。圧縮中の温度は125 から150 である。温度を高くすると圧縮時間を短縮できるという有利な点があるが、温度は150 を超えないこと、すなわちポリエチレン繊維の融点範囲より低くしなければならぬ。好ましい実施形態では、ポリウレタンマトリックス材料を含む積層体を、少なくとも60分間125 から135 の温度で圧縮することが好ましく、または20分間135 から150 の温度で圧縮することがより好ましい。

10

【0016】

高温で加圧した後は、プレス機から取り出す前に、積層体を100 未満、好ましくは80 未満の温度まで冷却する。好ましい実施形態では、積層体は、圧力下、好ましくは少なくとも5 MPaの圧力下、より好ましくは前の加圧ステップと同じ圧力下にある間に冷却される。

【0017】

本発明の方法に従って作製された耐弾性成形品の各単層における繊維の方向は、隣接する単層の繊維の方向に対して回転させてある。この回転が少なくとも45度になると良い結果が得られる。この回転が約90度になることが好ましい。こうした構造は、以下「直交層状」と呼ぶ。

20

【0018】

本明細書において強化用繊維とは、長さのディメンジョンが幅および厚みの左右面より大きく細長いものを意味する。用語「強化用繊維」には、モノフィラメント、マルチフィラメント系、テープ、ストリップ、糸、短繊維系、および規則的もしくは不規則な断面を有するその他の細長いものが含まれる。

【0019】

強化用繊維は、主として高分子量の線状ポリエチレンの高延伸繊維を含むことが好ましい。高分子量とは、少なくとも400,000 g/molの分子量であると解釈される。

【0020】

本明細書では、線状ポリエチレンとは、炭素原子100個当たり1個未満、好ましくは炭素原子300個当たり1個未満の側鎖を有するポリエチレンであると解釈する。側鎖は分枝とも呼ばれ、少なくとも10個の炭素原子を含む。さらに、このポリエチレンは、プロピレン、ブテン、ペンテン、4-メチルペンテン、オクテンなどのように、これと共重合できる5モル%までの1種または複数の他のアルケンを含んでもよい。

30

【0021】

例えば、英国特許出願公開第2042414号、英国特許出願公開第2051667号、または国際公開第01/73173号に記載されたように、ゲル紡糸法で作製されたポリエチレンフィラメントから成る高延伸ポリエチレン繊維を使用することが好ましい。この方法は、主として、固有粘度の高いポリオレフィン溶液を調製することと、溶解温度を超える温度でこの溶液をフィラメントに紡糸することと、このフィラメントをゲル化温度未満の温度で冷却してゲル化を起こすことと、溶媒の除去前、除去中、または除去後にこのフィラメントを延伸することから成る。フィラメントの断面形状は、紡糸口金の形状を選ぶことによって選択することができる。

40

【0022】

単層は、1フィラメント当りのデニール(dpf)が0.5 dpf以上の強いポリエチレン繊維を含むことが好ましい。デカリン中135 で測定した固有粘度が少なくとも5 dl/g、かつ糸タイターが少なくとも50デニールの超高分子量線状ポリエチレンのマルチフィラメント系を使用することが特に好ましい。この糸は、引張り強度が少なくとも35 cN/dtex、引張り弾性率が少なくとも1000 cN/dtex、フィラメント

50

の断面アスペクト比が3以下である。この繊維を使用すると、本発明の方法に従って製造された耐弾性成形品の高い防弾レベルがさらに向上することが見出されている。

【0023】

本発明の方法では、個々の単層から出発して積層体を作製することができる。しかし、個々の単層は繊維方向に裂けやすいために取扱いが難しい。したがって、繊維方向に対して所定の角度で、例えば直交して配置された2枚から8枚（一般に、2枚、4枚、または8枚）の単層を含む連結された単層パッケージから積層体を作製することが好ましい。連結とは、単層が互いにしっかりとくっついていることを意味するものである。単層パッケージは、様々な方法、例えばロール間での圧延、または圧縮成形によって作製することができる。また、この単層パッケージを、高温で、必要に応じて本発明の方法のように高圧で10

【0024】

本発明は、各単層が一方向に配向した強化用繊維と、30質量%以下のプラスチックマトリックス材料とを含み、この強化用繊維が高延伸ポリエチレン繊維であり、各単層における繊維の方向を隣接する単層内の繊維の方向に対して回転されたものとなっている、単層の積層体から成る耐弾性成形品において、前記プラスチックマトリックス材料がポリウレタンを含み、80における前記成形品のSEAが少なくとも100J/(kg/m²)であることを特徴とする耐弾性成形品に関する。

【0025】

驚くべきことに、本発明の成形品は音響減衰が小さいことが見出されている。0.5MHzで測定した、厚み2cmの成形品の音響減衰は30dB未満である。したがって、単位厚み当りの吸収は15dB/cm未満である。この結果、この成形品は、容易に従来技術による成形品と識別することができる。

【0026】

実施例I～XII

(使用材料)

2枚の単層からなる単層パッケージを、90度の角度に直交させて配置した。繊維は、Dyneema（登録商標）SK76からなる高分子量線状ポリエチレンの高延伸繊維であり、強度が約36cN/dtex、弾性率が約1180cN/dtex、織度が1フィラメント当たり約2デニール、フィラメントの断面アスペクト比が約1である。単層は、Baxenden Chemicals Ltd.製のポリウレタンからなるマトリックス材料を18質量%含む。このポリウレタンは、ポリエーテルジオールと脂肪族ジイソシアネートをベースとし、水性分散液として用いられる。この分散液から作られたフィルムで測定したマトリックスの100%ひずみ弾性率は6MPaである。単層パッケージの面密度は130.5g/m²である。表1では、こうした材料をHB25と表した。

【0027】

(操作方法)

短い圧縮サイクル：上記の単層パッケージ144枚を積み重ねて1つのパッケージを形成し、このパッケージ全体を125で2.5時間炉内で予熱した。次いで、このパッケージを、表1に示した温度と圧力で10分間プレス機で圧縮した。引き続き、このパッケージを同じ圧縮圧力下で60まで冷却した。

【0028】

長い圧縮サイクル：上記の単層パッケージ144枚を積み重ねて1つのパッケージを形成し、引き続き表1に示した温度と圧力で65分間プレス機で圧縮した。引き続き、このパッケージを同じ圧縮圧力下で60まで冷却した。

【0029】

(試験方法)

ISO527に従ってマトリックス材料の弾性率を測定した。長さ100mm（クランプ間の自由長）、幅24mmのフィルムストリップを用いて100%弾性率を測定した。

10

20

30

40

50

100%弾性率は、ひずみ0%と100%の間で測定した割線弾性係数である。

【0030】

Stana g 2920由来の手順に従ってパネルの V_{50} を測定した。パネルを鋼製フレームにクランプし、裏当てなしで、20 と80 でAK47弾を発射した。パネルは、試験前少なくとも24時間、炉内の制御された温度でコンディショニングした。試験開始直前、コンディショニングした試験用パネルを炉から取り出してフレームに取り付け、その後2分以内に発射を行った。

【0031】

音響減衰の測定に用いられた方法は、パルス伝播測定法(周波数範囲0.5~10MHz)である。測定は周波数0.5MHzで行った。音響減衰の測定に用いたパネルは、面密度が約19kg/m²、厚みが約20mmである。試料は、パネル(の側部)から切り出した幅が約100mmのストリップであった。

10

【0032】

伝播は、試料の両側に10cm離して置かれた発信機と受信機の間で測定し、音響カップリングは、ウォータジェットを用いて実現した。試料の全表面を走査し、その後平均減衰を求めた。

【0033】

(結果)

圧縮温度および圧力の関数として得られたSEA値および V_{50} 値を表1に示す。80での温度状態にした時間は、実施例IVと実施例VII(1週間)、ならびに実施例V(4週間)を除き24時間であった。いくつかのパネルについては、音響減衰の結果も示した。

20

【0034】

(比較例)

実施例で記載した方法を、圧縮圧力25MPa未満、圧縮温度125 で繰り返した。この比較例Aの結果を表1に示す。

【0035】

90度の角度で直交させて配置した4枚の単層からなる単層パッケージについて、上記の方法を繰り返した。繊維は、Dyneema(登録商標)SK76からなる高分子量線状ポリエチレンの高延伸繊維であり、強度が約36cN/dtex、弾性率が1180cN/dtex、織度が1フィラメント当り2デニール、フィラメントの断面アスペクト比が約1である。単層は、水性分散液から応用されたKraton(登録商標)からなるマトリックス材料を18質量%含む。Kratonは、スチレン-イソブレン-スチレントリブロックコポリマー組成物である。このマトリックスの100%ひずみ弾性率は1.4MPaである。単層パッケージの面密度は265g/m²である。表1で、この材料は、比較例B~DについてHB2で示した。これらの試料の面密度は、他のすべての試料と同様、約19kg/m²であった。

30

【0036】

この結果は、本発明の方法に従って製造された成形品のAK47に対する80でのSEAが常に100J/(kg/m²)より高いことを示している。

40

【0037】

【表 1】

	材料	圧縮時間	圧縮圧力	圧縮温度	V ₅₀ 20°C	SEA 20°C	80°Cでのコンデン ションニング時間	V ₅₀ 80°C	SEA 80°C	減衰 05. MHz
		分	MPa	°C	m/s	J/(kg/m ²)	日	m/s	J/(kg/m ²)	dB/cm
I	HB25	10	30	125	833	148	1	776	128	14.9
II	HB25	10	30	135	878	164	1	778	129	
III	HB25	10	30	140	836	149	1	817	142	
IV	HB25	10	30	140	780	129	7	776	128	
V	HB25	10	30	140	828	146	28	775	128	
VI	HB25	10	30	140	765	125	1	792	133	17.3
VII	HB25	10	30	145			1	845	152	
VIII	HB25	10	30	145			7	826	145	
IX	HB25	65	30	125	813	141	1	773	127	
X	HB25	65	30	140	830	146	1	812	140	
A	HB25	10	16.5	125	743	117	1	605	78	25.5
B	HB2	65	30	140	835	148	1	<618	<81	>40
C	HB2	65	16.5	125	848	153	1	<631	<85	
D	HB2	10	16.5	125	807	139	1	<631	<85	>40

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ヤコブス, マルチナス, ヨハネス, ニコラス
オランダ, エヌエル 6 4 1 6 イーエイチ ヒールレン, ヤスタス ヴァン マウリクストラア
ト 4
- (72)発明者 ビューゲルス, ジーン, フベルト, マリー
オランダ, エヌエル 6 3 7 2 デーヴェー ランドグラフ, ブリッケベッケル 7 4
- (72)発明者 ブラウ, マルク
オランダ, エヌエル 6 2 2 6 ヴェーゼー マアストリヒト, ハブスブルゲルプレイン 2 9

審査官 見目 省二

- (56)参考文献 米国特許第06183834 (US, B1)
特公平07-116308 (JP, B2)
特開平09-085865 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F41H 5/04
B29C 43/18
B29K 75/00
B29K 105/08