

# 公告本

申請日期	Po. A. 15
案 號	Po, 2001 2
類 別	B32B 5/26, B29C 7/08, 7/50, F41H 5/4

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

581728

## 發 明 專 利 說 明 書 新 型

一、發明名稱	中 文	抗衝擊剛性複合物及其製法
	英 文	IMPACT RESISTANT RIGID COMPOSITE AND METHOD OF MANUFACTURE
二、發明人	姓 名	1. 亞許克 巴納特那克      2. 布里安 都安 亞維德森 ASHOK BHATNAGAR      BRIAN DUANE ARVIDSON
	國 籍	1. 2. 均美國
	住、居所	1. 美國維吉尼亞州理察蒙市湖森路7843號 2. 美國維吉尼亞州查斯特市舊查許爾路4101號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商哈尼威爾國際公司 HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號
	代 表 人 姓 名	羅傑 H. 克里斯 ROGER H. CRISS

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權美國 2000年08月16日 09/639,903 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

### 1. 發明範疇

本發明關於一種具有改良抗衝擊及抗推進之剛性纖維強化複合物，其前驅物次組件，及其製造方法。

### 2. 先前技藝敘述

已知各種結構用於抗衝擊及抗推進物件之複合物，如盔，面板及馬甲。這些複合物表現對於從發射體(如BB彈，子彈，彈殼，榴彈，玻璃碎片及類似物)以高速衝擊貫穿之各種抗性。美國專利第5,587,230；5,552,208；5,330,820；5,196,252；5,190,802；5,187,023；5,185,195；5,175,040；5,167,876；5,165,989；5,124,195；5,124,195；5,112,667；5,061,545；5,006,390；4,953,234；4,916,000；4,883,700；4,820,568；4,748,064；4,737,402；4,737,401；4,681,792；4,650,710；4,623,574；4,613,535；4,584,347；4,563,392；4,543,286；4,501,856；4,457,985；及4,403,012號，世界專利第WO 91/12136號，及1984年杜邦公司(E.I. DuPont De Nemours International S.A.)出版，標題為「具T-963 3300 dtex杜邦Kevlar 29纖維之輕量級複合物硬質盔甲非衣物系統(Lightweight Composite Hard Armor Non Apparel Systems with T-963 3300 dtex DuPont Kevlar 29 Fibre)」之出版品敘述抗推進複合物，其包括從如增鏈超高分子量聚乙烯及芳醯胺之材料製得之高強度纖維。此類複合物為具彈性或剛性，視其結構和所使用材料之本質而定。

抗推進複合物係從疊在一起之織物層或單向定向纖維片

## 五、發明說明 ( 2 )

形成。在個別合層為單向定向纖維之處，連續合層相對於彼此而轉動，例如以 $0^\circ/90^\circ$ 或 $0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$ 或其它角度。在先前方法中，個別織物或纖維合層並未經塗佈或埋於在填充纖維間空隙之聚合物基質材料中。倘若不存在基質，則複合物本質為具彈性。對於剛性而言則需要黏合於硬板。一種相反型式結構為由纖維及單一主要基質材料組成之複合物。為了建構此型態剛性複合物，使用熱和壓力將個別合層黏合一起而黏附各合層內基質，在彼等之間形成黏合，並將整體熔融為一單一物件。

剛性複合物中使用之基質樹脂為如乙烯酯樹脂或苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之材料，如乙烯酯及太酸二烯丙酯或酚甲醛及聚乙烯丁醛之樹脂混合物亦然。所產生複合物之剛性，衝擊及推進品質極度取決於基質樹脂之抗張模數。(除了如特別注意般，此處抗張模數及模數之用詞表示彈性模數，對於基質或內層材料為以ASTM D638-94測量，且對於纖維材料為ASTM D2256)。例如，美國專利第4,623,574號揭示，相較於以較高模數樹脂建構之複合物及無基質之相同纖維結構，具有抗張模數低於約6000 psi(41,300 kPa)之彈性體基質建構之纖維強化複合物具有優異推進性質。不幸地，低抗張模數基質樹脂一方面產生較大抗推進性，亦產生較低剛性複合物。在某些應用中，尤指複合物必需發揮抗推進及結構模式之作用時，需要抗推進性及剛性之優異結合。

先前技藝工作者採用之替代研究易於將一個性質極大化

## 五、發明說明 ( 3 )

而犧牲另一個，或於單一基質中混合低模數及高模數材料而達到二種性質之折衷。因此，在一方面，以上例舉之1984年杜邦出版品揭示鄰太酸聚酯樹脂，已知其具有800,000 psi(0.55 GPa)之高抗張模數。其它研究係由美國專利第4,403,012號說明，其揭示混合高模數酚系及低模數聚乙烯丁醛樹脂基質。存在對於結合高剛性與高推進及抗衝擊性之剛性複合物需求。

諳熟此藝者以經濟方式尋找製造剛性推進複合物面對之另一問題，為當基質樹脂為高模數時，難以黏合預浸滲薄張。美國專利第5,149,391及5,587,230號揭示形成預浸滲(預浸漬)連續織物之有用方法，將該揭示以引用方式併入本文。這些方法進行順利以產生預浸漬單軸定向纖維薄張纏捲(單捲帶)。當將單捲帶之纏捲移到交叉摺疊機以便建構基本二層複合物時便產生困難。此類機械係於美國專利第5,173,138及5,766,725號中揭示，將該揭示以引用方式併入本文。

交叉摺疊機之功能為順序摺疊第一及第二單軸定向纖維薄張捲，以第二合層縱軸相對於第一合層縱軸而轉動，以熱和壓力將該二合層壓密，並捲起交叉摺疊基本複合物之連續捲。

諳熟此藝者於交叉摺疊具高模數基質樹脂之單捲帶時面對數個問題，尤其當樹脂含量僅為約25重量%或更低時。首先，在低於約120°F之較低溫處，單捲帶彼此黏附與載體織物或釋模紙大約相同。此使得難以將單捲帶從釋模紙

## 五、發明說明( 4 )

移至第二單捲帶薄張。第二，此類樹脂需要結合高溫，壓力和在交叉摺疊機內時間，以便充份壓密以纏繞產物之連續捲。較長時間表示較低生產量。較高溫能夠引起基質樹脂預熱化交聯。此外，在這些高溫，壓力和時間條件下，單捲帶不僅彼此黏附，亦黏附於交叉摺疊機本身，造成經常中止並阻礙生產。存在對於使用高模數基質樹脂產生具高剛性及高衝擊及抗推進之複合物物件之改良法。

## 發明摘要

本發明提供包括許多纖維層之抗衝擊剛性複合物。各層包括纖維網路，其韌度等於或大於7克/丹尼，抗張模數為至少約150克/丹尼，且以ASTM D2256測量斷裂能量為至少約8焦耳/克。每一纖維層係位於以ASTM D638測量抗張模數超過約 $1 \times 10^6$  psi(0.6 Gpa)之基質中。彈性體層係位於鄰近纖維層間。彈性體之抗張模數以ASTM D638測量低於約6000 psi(41,300 kPa)。在基質熱化前，當在66°C於332 psi(2,290 kPa)加壓5秒時，連續纖維層間抗剝離性為至少約3克/公分，較佳至少5克/公分。鄰近纖維層間抗剝離性係以ASTM法D1876-95測量，或當纖維層係以單軸定向時，以此處所述之D1876-95之修正測量。

本發明之複合物具有結合優異推進性質之高剛性。儘管這些傑出性質，吾人希望需要額外保護以對抗設計為盔甲刺穿之貫穿。為了符合此目的，在本發明之另一具體實施例中，以上揭示之剛性複合物係在一個表面或二表面黏合於從金屬及陶瓷所組成群組選擇之硬板。

## 五、發明說明 ( 5 )

而本發明之另一具體實施例於抗衝擊剛性複合物提供一種次組件前驅物。一般而言，次組件前驅物包括許多纖維層。各纖維層包括纖維網路，其韌度等於或大於7克/丹尼，抗張模數為至少約150克/丹尼，且斷裂能量為至少約8焦耳/克。各纖維層係於一熱固性基質中，當完全熟化時，其具有抗張模數以ASTM D638測量為至少約 $1 \times 10^6$  psi(6895 Mpa)。彈性體層係位於纖維層間。彈性體具有抗張模數以ASTM D638測量低於約6000 psi(41,300 kPa)。在基質熟化前，當在66°C於332 psi(2,290 kPa)加壓5秒時，二纖維層間抗剝離性為至少約3克/公分，較佳至少約5克/公分。

本發明亦提供一種生產抗衝擊剛性複合物之方法，包括步驟為：(a)形成高強度纖維網路之第一及第二纖維網路薄張，其韌度等於或大於約7克/丹尼，抗張模數為至少約150克/丹尼，且斷裂能量為至少約8焦耳/克；(b)將各纖維網路薄張浸漬一基質樹脂，當熟化時，該樹脂具有抗張模數以ASTM D638測量為至少約 $1 \times 10^6$  psi(6895 Mpa)；(c)將一纖維網路薄張之至少一表面塗佈抗張模數以ASTM D638測量為至少約6000 psi(41,300 kPa)之彈性體材料；(d)將第一纖維網路薄張置於第二纖維網路薄張之表面上，在二者間具有彈性體材料；(e)將第一及第二纖維網路薄張壓密為二層複合物；(f)將許多二層複合物一個摺疊於另一個之上；及(g)將許多二層複合物壓密，並利用熱及壓力將基質樹脂完全熟化。

## 五、發明說明 ( 6 )

頃發現在剛性纖維層間摻混低模數彈性體層顯著改良複合物之衝擊及抗推進性質。意外地，得到改良性質而不影響基質之玻璃轉移溫度或複合物剛性。根據此發明製造之物件表現對於需要衝擊及抗推進行結合高剛性之應用改良實用性。此類物件之代表為盔，盾，護胸甲，面板及直昇機及飛機之結構元件。

當生產本發明之複合物時，實現製造效率及經濟性藉由摻混低模數彈性體層而進一步改良。在交叉摺疊機械上能夠使用較低溫及壓力，並能夠避免在連續操作時經歷之膠黏問題。

### 附圖說明

當參考以下本發明較佳具體實施例及附圖時，將更完全瞭解本發明且進一步優點將變成顯而易見，其中：

圖1(a)為一種方法示意說明，用以製造纖維網路層及本發明之彈性體層，這些層成形為壓密單捲帶；及

圖1(b)為圖1a所示壓密單捲帶之頂部平面圖。

### 發明詳細說明

本發明提供一種改良複合物，其由其有用於抗推進性「堅硬」盔甲物件。「堅硬」盔甲表示一種物件，如鋼盔或軍對車輛用面板，其具有充分機械強度，所以當接受足量應變時維持結構剛性，且能夠不依靠支撐物而不瓦解。

此處所使用「纖維」表示一種伸長主體，其長度維度遠大寬度及厚度之橫向維度。因此，「纖維」包括單纖維，多纖維，繩狀物，條狀物，纖維及其它形式之碎裂切割或

## 五、發明說明( 7 )

不連續纖維，及具有規則或不規則截面之類似物。「纖維」包括許多上述各項之任何一種或上述各項之結合。

用於本發明之纖維截面可以廣泛改變。其截面可以是圓形，平坦或橢圓形。彼等亦可以是不規則或規則多葉截面，具有一個或多個規則或不規則葉片從纖維之直線或縱軸凸出。尤其最好纖維為相當圓形，平坦或橢圓截面，前者最佳。

此處使用「纖維網路」表示許多排列為預定組態之纖維，或集結一起而形成雙扭轉或非扭轉股繩，該紗線係排列為預定組態。纖維網路能夠具有各種組態。例如，纖維或股繩可以以任何傳統技術如皮帶或其它不織物，編織或織物成形為網路，或以任何傳統技術成形為網路。根據一尤其較佳之網路組態，纖維為單向排列，所以其沿常見纖維方向而實質上彼此平行。

本發明中使用之高強度纖維為韌度等於或大於7克/丹尼，抗張模數為等於或大於約150克/丹尼，且斷裂能量為至少約8焦耳/克者。較佳之纖維為韌度等於或大於約10克/丹尼，抗張模數等於或大於約200克/丹尼且斷裂能度等於或大於約20焦耳/克者。尤其較佳之纖維為韌度等於或大於約16克/丹尼，抗張模數等於或大於約400克/丹尼且斷裂能度等於或大於約27焦耳/克者。在這些特別較佳之具體實施例中，最佳為韌度等於或大於約22克/丹尼，抗張模數等於或大於約900克/丹尼且斷裂能度等於或大於約27焦耳/克者。在本發明之實務中，所選擇之纖維為韌度等於

## 五、發明說明( 8 )

或大於約28克/丹尼，抗張模數等於或大於約1200克/丹尼且斷裂能度等於或大於約40焦耳/克者。

有用之高強度纖維包括增鏈聚烯烴纖維，尤指增鏈聚乙烯(ECPE)纖維，芳醯胺纖維，聚吡啶纖維(如聚苯並噁唑及聚苯並噻唑)，聚乙烯醇纖維，聚醯胺(如尼龍6，尼龍66及尼龍46)，聚對太酸乙二酯，聚萘酸乙二酯，聚丙烯腈，液晶共聚酯，玻璃及碳纖維。

美國專利第4,457,985號通常討論此類增鏈聚乙烯及聚丙烯纖維，尤其將此專利揭示以引用方式併入本文至不與此處不一致的程度。就聚乙烯而論，適當纖維係重量平均分子量為至少150,000者，較佳至少一百萬，介於二百萬及五百萬之間更佳。此類增鏈聚乙烯纖維可以於溶液中成長，如梅修山(Meihuzen)等人之美國專利第4,137,394號，或1982年10月26日頒予卡佛希(Kavesh)等人之美國專利第4,356,138號中敘述，或者纖維從溶液紡絲而形成一種凝膠結構，如德國Off.第3,004,699號及德國專利第2051667號所述，尤指如美國專利第4,413,110號所述。此類纖維亦可以藉由熔體紡絲或固態擠製而成形。此處使用之聚乙烯用詞將表示一種主要線性聚乙烯材料，其可以包含少量鏈分枝或共單體，每100個主鏈碳原子不超過5個改質單元，且亦可以包含摻混不大於約50重量%一種或多種聚合物添加劑(如烯-1-聚合物，尤指低密度聚乙烯，聚丙烯或聚丁烯)，含單-烯烴作為主要單體之共聚物，氧化聚烯烴，接枝聚烯烴共聚物及聚氧化甲烯，或低分子量添加劑(如抗氧化

## 五、發明說明 ( 9 )

劑，潤滑劑，紫外線防曬劑，染色劑及類似物，其通常以引用方式併入)。取決於成形技術，拉伸比及溫度，與其它條件，能夠賦予這些纖維各種性質。纖維韌度應該為至少15克/丹尼，較佳至少20克/丹尼，更佳至少25克/丹尼且最佳至少30克/丹尼。同樣地，纖維之抗張模數，以英斯特朗張力測試機(Instron tensile test machine)測量，為至少300克/丹尼，較佳至少500克/丹尼，更佳至少1,000克/丹尼且最佳至少1,200克/丹尼。這些抗張模數及韌度之最大數值通常僅可能夠由使用溶液紡絲法得到。許多纖維之熔點較所形成聚合物之熔點高。因此，例如，150,000、一百萬及二百萬之高分子量聚乙烯通常熔點為約138°C。從這些材料製得之高度定向聚乙烯纖維熔點較高約7°C至約13°C。因此，熔點些微提高反映相較於嵌段聚合物，纖維之晶性完美及較高晶性定向。

同樣地，可以使用重量平均分子量至少200,000，較佳至少一百萬且更佳至少二百萬之高度定向增鏈聚丙烯纖維。此類增鏈聚丙烯可以藉由參考上述各種參考資料指定之技術成形為相當良好之定向纖維，尤其藉由美國專利第4,413,110號之技術。因為聚丙烯為晶性遠低於聚乙烯之材料，且包含懸掛甲基，可由聚丙烯達到之韌度通常實質上低於聚乙烯之對應值。因此，適當韌度為至少8克/丹尼，較佳韌度為至少11克/丹尼。聚丙烯之抗張模數為至少160克/丹尼，較佳至少200克/丹尼。藉由定向法通常將聚丙烯熔點提高數度，以至於聚丙烯纖維較佳具有主熔點為至少

## 五、發明說明 ( 10 )

168°C，更佳至少170°C。上述參數之尤其較佳範圍能夠有利地提供最終物件之改良性能。使用重量平均分子量至少200,000之纖維，併比上述參數(模數及韌度)之較佳範圍，能夠有利地提供最終物件之改良性能。

具有高抗張模數之高分子量聚乙烯醇(PV-OH)纖維係於Y. 考恩(Kwon)等人之美國專利第4,440,711號中敘述，將其以引用方式併入本文至不與此不一致之程度。高分子量PV-OH纖維應該具有重量平均分子量為至少約200,000。尤其有用之PV-OH纖維應該具有模數為至少約300克/單尼，韌度為至少約7克/丹尼，較佳至少約10克/單尼，更佳至少約14克/單尼且最佳至少約17克/單尼，斷裂能量為至少約8焦耳/克。重量平均分子量至少約200,000，韌度至少約10克/丹尼，模數至少約300克/丹尼，且斷裂能量約8焦耳之PV-OH纖維較有用於生產抗推進物件。藉由美國專利第4,599,267號所述之方法能夠生產具有此類性質之PV-OH纖維。

就聚丙烯腈(PAN)而論，PAN纖維應該具有重量平均分子量為至少約400,000。尤其有用之PAN纖維韌度應該至少約10克/丹尼，斷裂能量至少約8焦耳/克。重量平均分子量至少約400,000，韌度至少約15至20克/丹尼且斷裂能量約8焦耳/克之PV-OH纖維最有用；且此類纖維係於例如美國專利第4,535,027號中揭示。

就芳醯胺纖維而論，主要從芳香族聚醯胺形成適當芳醯胺纖維係於美國專利第3,671,542號中敘述，將其特別以引

## 五、發明說明 ( 11 )

用方式併入本文。較佳之芳醯胺纖維將具有韌度至少約20克/丹尼，抗張模數至少約400克/丹尼，且斷裂能量約8焦耳/克，尤其較佳之芳醯胺纖維將具有韌度至少約20克/丹尼，且斷裂能量約20焦耳/克。最佳之芳醯胺纖維將具有韌度至少約20克/丹尼，模數至少約900克/丹尼，且斷裂能量約30焦耳/克。例如，商業上由杜邦公司(DuPont Corporation)以Kevlar® 29及49之商業名稱產生，且具有適當高模數及張力值之之聚(對苯二胺對苯二醯胺)纖維，尤其有用於形成抗推進複合物(關於模數及韌度值，分別Kevlar 29具有500克/丹尼及22克/丹尼，且Kevlar 49具有1000克/丹尼及22克/丹尼)。由杜邦公司以Nomex®之商業名稱產生之聚(間亞苯基異太醯胺)纖維亦有用於本發明之實務。

適於本發明實務之液晶共聚酯纖維係於例如美國專利第3,975,487；4,118,372及4,161,470號揭示。

聚吡啶，適於本發明實務之纖維係於例如美國專利第5,286,833，5,296,185，5,356,584，5,523,205及6,040,050號中揭示。

藉由將基質組合物應用於高強纖維，而將高強度纖維網路浸漬或埋於基質組合物內，其後將基質組合物纖維結合物壓密。「壓密」表示基質材料和纖維網路層係結合為單一層。壓密能夠經由乾燥，冷卻，加熱，壓力或其結合而發生。

用於本發明之基質材料為一種熱固性樹脂，較佳溶於碳-

## 五、發明說明 ( 12 )

碳飽和溶劑(如甲基乙基酮)中，當熟化時，具有以ASTM D638測量至少 $1 \times 10^6$  psi(6895 MPa)之高抗張模數。較佳之基質組合物包括至少一熱固性乙烯酯，太酸二烯丙酯，及選用之觸媒以熟化乙烯酯樹脂。

乙烯酯較佳為一種由多官能環氧樹脂與不飽和單羧酸(經常為甲基丙烯酸或丙烯酸)酯化而產生者。說明之乙烯酯包括己二酸二環氧丙酯，異太酸二環氧丙酯，己二酸二(2,3-環氧丁基)酯，草酸二(2,3-環氧丁基)酯，丁二酸二(2,3-環氧己基)酯，順丁烯二酸二(3,4-環氧丁基)酯，庚二酸二(2,3-環氧辛基)酯，太酸二(2,3-環氧丁基)酯，對氫太酸二(2,3-環氧辛基)酯，順丁烯二酸二(4,5-環氧十二基)酯，二苯基二羧酸二(5,6-環氧基十四基)酯，磺基二丁酸二(3,4-環氧庚基)酯，丁烷三羧酸三(2,3-環氧丁基)酯，順丁烯二酸十二(5,6-環氧十七基)酯，壬二酸二(2,3-環氧丁基)酯，檸檬酸二(3,4-環氧十五基)酯，環己烷-1,3-二羧酸二(4,5-環氧辛基)酯，丙二酸二(4,5-環氧十八基)酯，雙酚-A-甲酸聚酯及類似材料。由道耳公司(Dow Chemical Company)以Derakane®之商業名稱銷售之乙烯酯類尤其較佳。

適當觸媒，作為實例，包括過苯甲酸三級丁酯，2,5-二甲基-2,5-乙基己醯過甲烷，過化苯甲醯及其結合物。

用於基質組合物之較佳溶劑為碳-碳飽和低沸點溶劑，包括甲基乙基酮，丙酮，乙醇，甲醇，異丙醇，環己烷，乙基丙酮及其結合物。此處使用之「碳-碳飽和」表示所有

## 五、發明說明 ( 13 )

碳原子間之鍵結皆為單鍵之化合物。換言之，一種碳-碳飽和化合物不包括任何不飽和碳-碳雙鍵。壓密後，僅存在微量(倘若存在)溶劑及觸媒。

應用於纖維網路之基質組合物應該包括以組合物總重量計約35至65重量%(55-65重量%較佳)乙烯酯樹脂，約2至8重量%(約3至6重量%較佳)太酸二烯丙酯，剩餘為由低沸點溶液組成。倘若存在熟化觸媒，則應該佔約0.05至1.0重量%(約0.2至0.8重量%較佳)。壓密後，基質組合物應該包括以基質組合物總重量計約5至15重量%(約8至12重量%較佳)太酸二烯丙酯，剩餘基本上由乙烯酯組成。基質組合物可以與填充劑化合，如碳黑，矽石，玻璃微球等等，多達不超過接質樹脂之約300重量%的量，不超過100重量%較佳。

複合物中基質組合物對纖維之比例可以廣泛改變，視最終用途而定。倘若基質組合物之密度類似纖維，則基質組合物通常可以形成以最終複合物或個別層重量計約10至約40%重量比，約14至30重量%較佳，約16至28重量%更佳，且約18至24重量%最佳。對於抗推進複合物物件而言，較佳範圍高達28重量%。倘若基質組合物及纖維之密度不相似，則基質組合物可以形成以最終複合物或個別層體積計約5至約40%體積比，約6至約30%體積比較佳，約7至約24%體積比更佳，且約8至約22%體積比最佳。

用於本發明實務之彈性體可以是任何抗張模數以ASTM D638測量低於約6000 psi(41,300 kPa)之彈性體，在基質熟

## 五、發明說明 ( 14 )

化前，當在66°C於332 psi(2,290 kPa)加壓5秒時，其提供鄰近纖維層間抗剝離性以ASTM 1876-72之抗剝離性測試測定為至少約5克/公分。各種彈性體材料及配方可以用於本發明。適當彈性體之代表性實例具有其結構，性質及配方，摘錄於聚合物科學百科全書(Encyclopedia of Polymer Science)，第5冊之彈性體-合成(Elastomers-Synthetic)章節(約翰威利桑司公司(John Wiley & Sons Inc.)，1964)。不可或缺之必要條件為彼等具有適當低模數並產生需要之抗剝離性。例如，可以使用以下材料：聚丁二烯，聚異戊烯，天然橡膠，乙烯-丙烯共聚物，乙烯-丙烯二烯三聚物，熱塑性彈性體及其它。彈性體較佳具有抗張模數低於約2000 psi(13,800 kPa)。彈性體最佳具有抗張模數低於約1000 psi(6895 kPa)。

共軛二烯及乙烯基芳香族單體之嵌段共聚物尤其有用。許多這些聚合物在商業上由殼牌化學公司(Shell Chemical Company)生產，並述於公報「Kraton熱塑性橡膠(Kraton thermoplastic Rubber)」，SC:68:82。苯乙烯/丁二烯共聚物-多萜烯-聚二戊烯組合物最佳。此材料在商業上由3M公司(3M Inc.)生產，並以Scotch-Grip®之商標於環己烷/丙酮溶液銷售。

彈性體層僅構成少部份複合物，約2至10重量%複合物。彈性體較佳構成約2%重量比至約7%重量比複合物。彈性體層不需要是連續，且可以由纖維層上不連續區域組成。彈性體覆蓋之不連續區域較佳均勻分佈於纖維層表面上。

## 五、發明說明 ( 15 )

以纖維幾何賦予本發明複合物之幾何特徵是方便的。一種此類適當排列為纖維網路層，其中纖維彼此沿一般纖維方向而平行排列(此處引用為「單向排列纖維網路」)。此類單向排列纖維之連續層能夠相對於前面層而轉動。複合物之纖維網路層較佳經交叉摺疊，即各網路層中單向纖維之纖維方向相對於鄰近層中單向纖維之纖維方向而轉動。一種實例為具相對第一層轉動 $+45^\circ$ ， $-45^\circ$ ， $90^\circ$ 及 $0^\circ$ 之第二，第三，第四及第五層之五層物件。一較佳實例包括 $0^\circ/90^\circ$ 層疊之二層。此類轉動單向排列係述於例如美國專利第4,457,985；4,748,064；4,916,000；4,403,012；4,623,573；及4,737,402號。

通常，本發明之纖維層係藉由將基質組合物應用於高強度纖維，繼之將基質材料/纖維結合物壓密而形成。例如，纖維或紗線能夠經由基質組合物溶液運輸，以實質上塗佈於纖維或紗線，繼之乾燥以形成塗佈纖維或紗線。所產生之塗佈纖維或紗線接著能夠排列為希望之網路組態。或者，纖維網路能夠最初建構，其後以基質組合物塗佈。

纖維網路能夠經由各種熟知方法建構。就較佳之單向排列纖維網路而論，高強度纖維絲紗線束較佳具有約30至約2000個低於約12丹尼之個別纖維絲，更佳約100個低於約7丹尼之個別纖維絲，係由線軸架供應，並在塗佈或浸漬基質材料前經由導桿及一個或多個輾延機棒導向於準直梳中。準直梳將纖維絲共平面並以實質上單向方式排列。纖維網路層典型上每英吋包含約6至12個紗線端(每公分2.4至4.7個末

## 五、發明說明 ( 16 )

端)，較佳每英吋8至11個末端(每公分3.2至4.3個末端)。各纖維網路層(包括基質材料)典型上厚度為約0.01至0.2毫米，較約0.04至0.12毫米，最佳約0.06至0.10毫米。

形成本發明纖維層及彈性體層之較佳方法包括最初形成纖維網路層，如上述之單向網路較佳，將基質組合物溶液應用於纖維網路層上，其後將浸漬基質之纖維網路層乾燥，例如於美國專利第5,552,208號所述般，特別將其以引用方式併入本文。如圖1所示般，紗線102由線軸架供應並通過梳理站104而形成單向纖維網路。纖維網路被帶動於槽108中，其中將其浸漬基質樹脂溶液。其後將塗佈纖維網路通過一對輥110。輥將過溶液擠出，並將基質組合物實質上均勻遍佈纖維絲間。其後將經塗佈纖維網路置於載體網上，其能夠是紙張或薄膜基質106。夾輥114係用以控制層厚度。其後將浸漬纖維網路層通過第一加熱爐112以便乾燥。於爐中，將浸漬纖維網路層(單捲帶)接受充分加熱以將基質組合物中溶劑揮發。藉由噴霧116處溶液而將彈性體層應用於纖維網路層上表面。彈性體層不需要是連續性。其可以以噴霧不連續滴液成形，較佳均勻分佈於纖維網路表面上。除利用噴霧應用彈性體層外，彈性體層亦可以藉由將纖維網通過輥(未示出)下，與含彈性體溶液之貯液器接觸而應用。將具彈性體層之纖維網路過第二加熱爐118，以將彈性體組合物中溶劑揮發。夾輥120係用以堆動載體網及單捲帶通過系統。基材和壓密單捲帶其後能夠在輥122上纏繞為連續捲。

## 五、發明說明 ( 17 )

壓密單捲帶能夠切割成分離薄張並擱置為一堆以便成形為最終用途複合物，或者彼等能夠成形為次組件前驅體，其用以形成最終用途複合物。「最終用途複合物」表示整體多層複合物，其為本發明之物件，如盔或車輛盔甲板。如先前所述般，最佳複合物為一種其中各層之纖維網路為單向排列並定向，所以在連續層中纖維方向為一種 $0^\circ/90^\circ$ 組態者。

在一最佳具體實施例中，二纖維網路層以 $0^\circ/90^\circ$ 組態交叉摺疊，其後經模製而形成次組件前驅體。該二纖維網路層能夠連續交叉摺疊，較佳藉由將網路之一切割為能夠以 $0^\circ/90^\circ$ 定向橫過另一網路寬度放置之長度。美國專利第5,173,138及5,766,725號敘述用以連續交叉摺疊之裝置。如專利公告第WO 91/12136號所述般，所產生連續二摺次組件其後能夠纏繞為捲，將分離材料層介於各褶之間。當準備形成最終用途複合物時，將捲解開，剝去分離材料。其後將該二摺次組件切片為不連續薄張，堆積為多重褶，其後接受熱及壓力以便形成最終形狀並熟化該基質樹脂。

纖維網路曝露以便模製之溫度及/或壓力取決於所使用高強度纖維之型態而改變。用於盔甲板之最終用途複合物能夠藉由將二層次組件堆積在壓力約150至400 psi(1,030至2,760 kPa)，較佳約180至250 psi(1,240至1,720 kPa)，溫度約 $104^\circ\text{C}$ 至 $127^\circ\text{C}$ 下模製而製得。用於盔之最終用途複合物能夠藉由將二層次組件堆積在壓力約1500至3000 psi(10.3至20.6 MPa)，且溫度約 $104^\circ\text{C}$ 至 $127^\circ\text{C}$ 下模製而製得。

## 五、發明說明 ( 18 )

相較於無內褶彈性體層之先前技藝複合物，本發明之複合物結合高剛性及改良抗衝擊及抗推進性。未受束縛於本發明發揮作用之特定原理，咸信內褶彈性體係作為減弱裂縫，並在衝擊裝載下將應力分散傳播穿過複合物。倘若內褶層模數太高，則應力能夠相當unimpeded地傳播。少量內褶材料，有效改良衝擊性質但不足以減低剛性。差式掃描熱度計(DSC)顯示內褶材料對於基質玻璃轉移溫度並無顯著影響。

以下實例係用以提供本發明之更完整瞭解。用以說明本發明之原理，特定技術，環境，材料，比例及提出之數據係說明，應該不被解釋為限制本發明之範疇。

纖維層間抗剝離性係以ASTM D1876-95測量，其中當纖維層為鄰近層內纖維為 $0^{\circ}/90^{\circ}$ 之單捲帶時，可以應用並依循ASTM D1876-95之調整。

抗剝離性測試樣品為6英吋x2英吋(15.2公分x5.08公分)，包括第一纖維層，內層，第二纖維層及南，北，東及西邊緣。第一纖維層內纖維係以南-北方向平行樣品之長維度而排列。第二纖維層內纖維係以東-西方向平行樣品之短度而排列。於樣品南緣沿南-北方向切割二個四分之一英吋(0.63公分)裂縫；一個距離東緣二分之一英吋(1.27公分)，另一距離西緣二分之一英吋(1.27公分)。該二裂縫於樣品南緣中產生三個垂片；一個1英吋(2.54公分)寬之中心垂片及二個二分之一英吋(1.27公分)垂片在中心垂片之任一側。

## 五、發明說明 ( 19 )

將二個二分之一英吋(1.27公分)垂片夾在一個測試機(如英斯特朗公司所製造)夾子內。將中心之一英吋(2.54公分)垂片夾在測試機的相對夾子內。將夾子以10英吋/分鐘(25.4公分/分鐘)之速度分離，將第一纖維層從第二纖維層剝離。測量並記錄將夾子分離所需之力。如ASTM D1876-95所述般在最初波峰後測定平均分離力，並提出成爲抗剝離性。

全部面積密度(ADT)表示每單位面積之複合物重量。以公斤/平方公尺爲單位表示。

根據軍隊規格(Military Specification)MIL STD 662E，使用17哩，22口徑，FSP硬化片段模擬訓練裝置進行實例之片段推進測試。以衝擊速度表示樣品複合物之襖護力測量，於其50%已發射物停止。此速度(以公尺/秒爲單位表示)標記爲 $V_{50}$ 值。 $V_{50}$ 越高預期複合物之面積密度越高。將複合物保護力第二測量正規化爲複合物之全部面積密度(ADT)。由複合物以 $V_{50}$ 速度吸收發射物之能量對複合物全部面積密度之比例表示複合物之特定能量吸收(SEAC)。SEAC以焦耳/公斤/平方公尺，或同等之焦耳-平方公尺/公斤爲單位表示。

實例之複合物彈性模數係以ASTM D790測量。

實例xu47之複合物衝擊性質係以戴爾森測試實驗示公司(Delsen Testing Laboratories Inc.)，使用進階複合物材料協會(SACMA)測試法SRM 2R-94測量。

實例

## 五、發明說明 ( 20 )

實例 1

如圖1所示般，將漢尼威儀器公司(Honeywell International)以SPECTRA 1000®之商標名稱製造之225末端1100丹尼增鏈聚乙烯紗線從線軸架輸送至預浸漬法中。將紗線刮塗，梳理並置於塗佈矽酮之釋模紙上。將5000份樹脂溶液及35份觸媒組成之基質溶液應用於單軸纖維網。從道耳化學公司得到之樹脂溶液由64%重量比乙烯酯樹脂，3重量%太酸二烯丙酯及33重量%甲基乙基酮組成。從艾芙艾多化學公司(Elf Atochem)得到之觸媒為2,5-二甲基-2,5-二-(2-乙基(己醯過氧)己烷。將纖維網通過夾輥下以刮塗基質溶液，並強迫溶液通過紗線纖維。將纖維網帶動通過溫度為82°C之第一加熱爐，並從基質將溶液乾燥。將約10重量%苯乙烯/丁二烯共聚物，約10重量%多萜烯約10重量%聚二戊烯，約10重量%丙酮及約60重量%環己烷(從3M公司得到之Scotch-Grip®)組成之彈性體溶液以不連續滴液均勻噴霧於網上。當通過溫度為82°C之第二爐時從彈性體溶液將溶劑乾燥。將網帶動通過最終夾輥並纏繞為連續單捲帶捲。該單捲輥由81重量%纖維，16重量%基質及3重量%彈性體組成。

將上述彈性體溶液之樣品於室溫在開放空氣中蒸發。乾燥彈性體之抗張模數係以ASTM D638測量。其抗張模數為406 psi(2,800 kPa)。

如美國專利第5,173,138號所述般將單捲帶之第一和第二輥帶動至交叉褶疊機。以0°/90°定向將層內纖維成形為

## 五、發明說明 ( 21 )

二層次組件。在壓力為約332 psi(2,290 kPa)下將層通過溫度為66°C之輥下而進行交叉褶疊壓密。在輥壓下既定面積之停留時間為約5秒。在交叉褶疊次組件之層間抗剝離性經測量為21克/公分。次組件中基質之玻璃轉移溫度經DSC以5°C/分鐘之加熱速度測量3次為91.3°C, 87.4°C及85.1°C。

將交叉褶疊次組件之51褶從釋模紙剝離，並於121°C及1800 psi(12,400 kPa)模製而形成面積密度(ADT)為4.84公斤/平方公尺(0.99磅/平方英尺)之複合物。

實例2(對照)

如實例1產生連續單捲帶，除了不使用彈性體外，所有其它材料和環境係同一。該單捲帶由81重量%纖維及19重量%基質組成。將單帶捲之第一及第二捲帶動至與實例1相同之交叉褶疊機。

在室溫至116°C之壓密溫度將單捲帶交叉褶疊。在較低溫時，單捲帶保持膠黏於釋模紙，且擴張及彎曲褶彼此不黏附。提高褶間壓力並未改良黏附。在116°C時，單捲帶基質變成非常柔軟且膠黏。然而，褶間黏合不大於單捲帶與釋模紙間之黏合。在38°C及116°C間嘗試許多溫度以確定材料於何處將除夠膠黏以交叉褶疊，且褶與褶間親和力大於釋模紙。嘗試不同釋模紙，其在交叉褶疊前單捲帶幾乎從紙掉落之點具有較佳釋模性質。再言之，在低溫單捲帶彼此不膠黏，當加熱時擴展褶如膠黏於彎曲褶般膠黏於紙張。在機器上不能夠進行交叉褶疊。

為了製備可與實例1相提並論之複合物，將單褶薄張切

## 五、發明說明 ( 22 )

割，使其留在釋模紙上。將該薄張交叉褶疊單捲帶對單捲帶，在外側上具有釋模紙，並於200 psi(1380 kPa)66°C加壓20分鐘。對於連續法而言此將是一種不實用之停留時間。將薄張從加壓器移除，並任由冷卻至室溫。在此電能夠將釋模紙從該二層次組件剝離。

次組件中基質之玻璃轉移溫度以DSC，以5°C/分鐘之加熱速度測量3次為83.2°C，84.7°C及86.2°C。與實例1中玻璃轉移溫度對照，吾人看見實例1基質樹脂並未受彈性體層之存在影響。

如實例1所示，將次組件之51褶於121°C及1800 psi(12,400 kPa)膠黏並模製，形成具有面積密度(ADT)為5.09公斤/平方公尺(1.04磅/平方英尺)之複合物。

實例3

如上述般測試實例1及(對照)實例2之複合物之抗推進性。結果如下：

	實例1	實例2(對照)
ADT, 公斤/平方公尺	4.84	5.09
V <sub>50</sub> , 公尺/秒	540	514
SEAC, 焦耳/公斤/平方公尺	33	29

吾人看到本發明之複合物特定能量吸收(SEAC)超過先前技藝材料13.8%。

實例4

如實例1般製備本發明之複合物，除了單捲帶中纖維，基質及彈性體之比例為83重量%纖維，14重量%基質及3重

## 五、發明說明 ( 23 )

量%彈性體之外。

實例5(對照)

如對照實例2般製備複合物，除了單捲帶中纖維及基質之比例為80重量%纖維及20重量%基質之外。

實例6

將實例4及(對照)實例5之複合物如上述般測試彈性模數及衝擊性質。結果如下：

	複合物彈性模數，GPa	衝擊強度	
		吸收能量，焦耳	持續時間，M秒
實例4	16.9	13.1	10.1
實例5(對照)	16.9	7.1	16.2

吾人看到本發明複合物之剛性(彈性模數)與先前技藝複合物相等。此外，本發明複合物之能量吸收力超越邊前技藝84%，衝擊事件持續時間遠遠較短。此表示在衝擊事件期間凹入較小且脫層較小，為應用(如盔)之一重要品質。

實例7

如實例1般製備本發明之複合物，如了應用Kraton D1107作為彈性體，且單捲帶中組成比例為75重量%纖維，18重量%基質及7重量%Kraton D1107之外。Kraton D1107之抗張模數經測量為196 psi(1,350 kPa)。複合物由由51褶次組件組成且具有面積密度為5.19公斤/平方公尺(1.06磅/平方英尺)。

此複合物之推進測試顯示 $V_{50}$ 為549公尺/秒，且SEAC為

## 五、發明說明 ( 24 )

32焦耳/公斤/平方公尺。吾人將看到推進性質優於(對照)實例2之先前技藝材料。

實例及對照實例8-13

如實例1般使用相同紗線及基質樹脂製備單捲帶薄張。從此單捲帶製備一系列樣品，其中將具有不同抗張模數之內層材料溶液噴霧於表面上並於82°C乾燥。在實例8-11及對照實例12中，單捲帶包含16重量%基質。在對照實例13中，單捲帶包含19重量%基質。在實例8-11中，內層構成3重量比單捲帶。切割單捲帶薄張，將其留在釋模紙上。該釋模紙為購自國際紙張公司阿可西分部(Akrosil Division of International Paper Co.)之SILOX®3.2D2D/D6B。將單捲帶薄張以單捲帶對單捲帶交叉褶疊，在外側具有釋模紙並於332 psi(2,290 kPa)在66°C加壓5秒。將薄張從壓板移除，並任由冷卻至室溫。其後測量A)單捲帶層間及B)交叉褶疊單捲帶及釋模紙間之抗剝離性，皆以ASTM D1876-72測量。結果如下：

實例或對照 實例	內層材料	內層抗張模 數，psi (kPa)	抗剝離性，克/公分		
			單捲帶對 單捲帶，A	單捲帶至 釋模紙，B	比例， A/B
實例8	Kraton D1107	196(1,350)	17.5	1.25	14.0
實例9	Scotch-Grip	406(2,800)	21.8	2.7	8.1
實例10	Dynaflex D3204	509(3,510)	15.6	1.1	14.5

## 五、發明說明 ( 25 )

實例11	Kraton G1650	3,279(22,610)	11.8	1.1	11.0
實例12控制 對照	無		<0.2	1.8	<1
實例13控制 對照	無		<0.2	2.0	<1

Scotch-Grip 為 3M 公司產品，包括苯乙烯-丁二烯聚合物，多萜烯樹脂及二戊烯聚合物之環己烷/丙酮溶液。

Kraton D1107及Kraton G1650為殼牌化學公司之產品，Kraton D1107為一種苯乙烯-異戊烯-苯乙烯共聚物。Kraton G1650為一種苯乙烯-乙炔-丁二烯-苯乙烯共聚物。

Dynaflex D3204為GLS公司(GLS Corporation)之熱塑性彈性體產品。

為了交叉摺疊包作將連續進行，在機械之壓力，溫度及停留時間條件下，單摺薄張間之黏合必需大於單摺與釋放紙間之黏合。吾人將看到，實例8至13中無任一之單捲帶與釋放紙之抗剝離性提高至高於2.7克/公分。因此，必要條件為當在332 psi(2,290 kPa)於66°C加壓5秒之鄰近纖維層具有抗剝離性為至少3克/公分時，滿足A欄/B欄之抗剝離相比大於1.0。鄰近纖維層間抗剝離性較佳為至少約5克/公分。抗剝離性最佳為至少10克/公分。

因此，頃將本發明更完整詳述，吾人將瞭解不需要嚴格固守此細節，但諳熟此藝者本身可以建議進一步改變及調整，其全部如所附申請專利範圍所定義般在本發明之範疇內。

## 四、中文發明摘要(發明之名稱:抗衝擊剛性複合物及其製法)

本發明關於一種具有許多纖維層之抗衝擊剛性複合物，各層包括纖維網路。該纖維層位於基質中，二者間具有彈性體層。在基質熟化前，在連續纖維層二者間表現抗剝離性為至少約3克/公分。複合物具有結合優良推進性質之高度剛性。當於一個或二個表面黏合於選自金屬及陶瓷所構成群組之硬板時，複合物提供對抗鎧裝貫穿射彈之提高保護。

IMPACT RESISTANT RIGID COMPOSITE AND  
英文發明摘要(發明之名稱:METHOD OF MANUFACTURE)

An impact resistant rigid composite has a plurality of fibrous layers, each of which comprise a network of filaments. The fibrous layers are disposed in a matrix, with elastomeric layer(s) therebetween. Prior to curing of the matrix, successive fibrous layers exhibit therebetween a peel resistance of at least about 3 g/cm. The composite has high rigidity combined with superior ballistic properties. When bonded at one or both surfaces to a hard plate selected from the group consisting of metals and ceramics, the composite affords increased protection against armor piercing projectiles.

公告本

1(3)

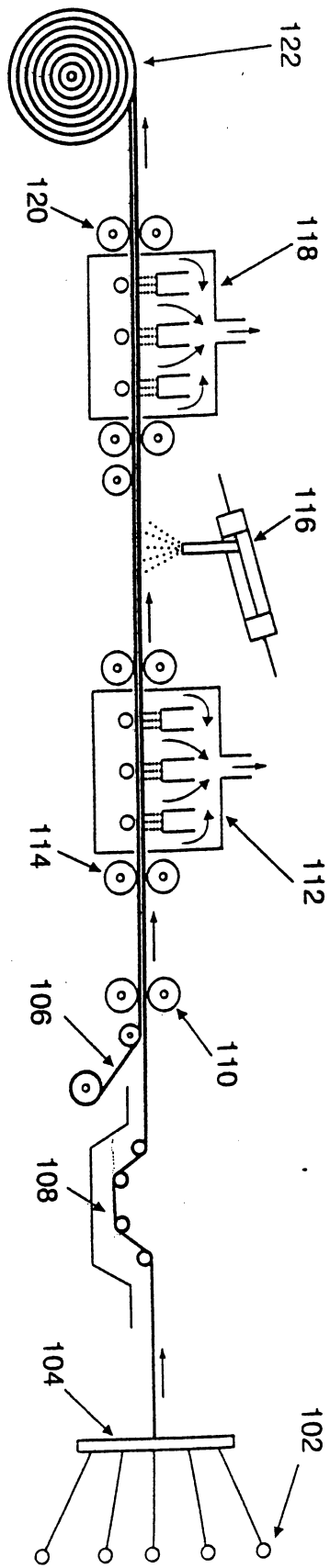
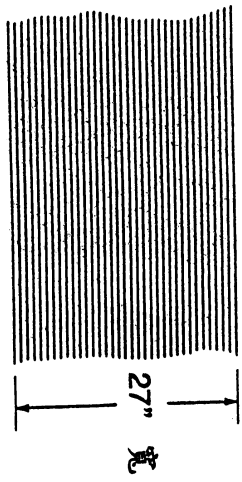


圖 1 a



單捲帶頂面圖

圖 1 b

圖 1

## 六、申請專利範圍

## 1. 一種抗衝擊剛性複合物，包括：

(a) 許多纖維層，各層包括纖維網路，其韌度等於或大於7克/丹尼，抗張模數為至少150克/丹尼，且以ASTM D2256測量斷裂能量為至少8焦耳/克(以ASTM D2256測量)，該纖維層係於抗張模數超過 $1 \times 10^6$  psi(6895 MPa)之基質中(以ASTM D638測量)；及

(b) 一位於鄰近纖維層間之彈性體層，其抗張模數以ASTM D638測量低於6000 psi(41,300 kPa)；

其中在基質熟化前，當在66°C於332 psi(2,290 kPa)加壓5秒時，連續纖維層間表現抗剝離性為至少3克/公分。

2. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中網路中纖維係從增鏈聚乙烯，芳醯胺及聚吡咯所組成之群組選擇。

3. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中彈性體層中之彈性體具有抗張模數以ASTM D638測量為低於4000 psi(13,800 kPa)。

4. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中彈性體層中之彈性體具有抗張模數以ASTM D638測量為低於1000 psi(6895 kPa)。

5. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中網路中纖維具有韌度等於或大於16克/丹尼，模數等於或大於400克/丹尼，且斷裂能量等於或大於27焦耳/克。

## 六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中在基質熟化前，當在66°C於332 psi(2,290 kPa)加壓5秒時，連續纖維層間表現抗剝離性為至少10/克公分。
7. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中基質包括14至30重量%複合物，且彈性體層包括2至10重量%之複合物。
8. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊剛性複合物，其中該纖維網路包括一種薄張狀纖維排列，其中該纖維係沿一般纖維方向彼此相當平行地排列，且其中連續纖維層具有彼此相對轉動之纖維方向。
9. 根據申請專利範圍第8項之抗衝擊剛性複合物，其中連續層中纖維方向係彼此轉動90°。
10. 根據申請專利範圍第8項之抗衝擊剛性複合物，其中於複合物表面黏合一板，其中該板包括一種或多種從金屬及陶瓷所組成群組之材料。
11. 根據申請專利範圍第8項之抗衝擊剛性複合物，其中於複合物表面黏合一板，其中該板包括一種或多種從鋼鐵，鈦，氧化鋁及碳化硼所組成群組之材料。
12. 一種抗衝擊剛性複合物之未熟化次組件前驅體，包括：
  - (a) 許多纖維層，各層包括纖維網路，其韌度等於或大於7克/丹尼，抗張模數為至少150克/丹尼，且以ASTM D2256測量斷裂能量為至少8焦耳/克(以ASTM D2256測量)，該纖維層係於抗張模數超過 $1 \times 10^6$  psi(6895 MPa)之基質中(以ASTM D638測量)；及

## 六、申請專利範圍

(b)一位於鄰近纖維層間之彈性體層，其抗張模數以 ASTM D638測量低於6000 psi(41,300 kPa)；

其中在基質熟化前，當在66°C於332 psi(2,290 kPa)加壓5秒時，連續纖維層間表現抗剝離性為至少3克/公分。

13. 一種生產抗衝擊剛性複合物之方法，包括以下步驟：

(a)形成高強度纖維網路之第一及第二纖維網路薄張，其具有韌度等於或大於7克/丹尼，抗張模數為至少150克/丹尼，且斷裂能量為至少8焦耳/克；

(b)將各纖維網路薄張浸漬一基質樹脂，當熟化時，該樹脂具有抗張模數以 ASTM D638測量為至少 $1 \times 10^6$  psi(6895 MPa)；

(c)將一纖維網路薄張至少一表面塗佈抗張模數以 ASTM D638測量為至少6000 psi(41,300 kPa)之彈性體材料；

(d)將第一纖維網路薄張置於第二纖維網路薄張之表面上，在二者間具有彈性體材料；

(e)將第一及第二纖維網路薄張壓密為二層複合物；

(f)將許多二層複合物一個摺疊於另一個之上；及

(g)將許多二層複合物壓密，並利用熱及壓力將基質樹脂完全熟化。