

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A41D 31/00
F41H 5/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00818403.8

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1222232C

[22] 申请日 2000.12.6 [21] 申请号 00818403.8
[30] 优先权
[32] 2000.1.14 [33] US [31] 09/483,546
[86] 国际申请 PCT/US2000/032997 2000.12.6
[87] 国际公布 WO2001/050898 英 2001.7.19
[85] 进入国家阶段日期 2002.7.15
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 M·J·奇欧
审查员 王丽华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 姜建成

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 抗刀刺复合材料
[57] 摘要

公开了一种分层的复合材料，它具有改进的对于刀和刀刃穿刺的防护性。复合材料中的织物层以低织物紧密度来编织；并且在复合材料中被安排成可以相互间自由移动。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种柔韧的不含基质树脂的复合材料，它对刀刺的穿刺具有防护性，它包含许多层织物，其中织物层的表面密度至少为 3 千克/米²，并且这种织物是由具有至少每分特克斯 10 克的韧性和每分特克斯至少 5 150 克的拉伸模量，以织物紧密度因子为 0.2 至 0.65 编织的连续纤维丝纱制成的。
2. 权利要求 1 的复合材料，其中织物的相邻层面可彼此相对自由运动。
3. 权利要求 1 的复合材料，其中织物层的表面密度为 3 至 15 千
10 克/米²。
4. 权利要求 1 的复合材料，其中包含至少一层芳族聚酰胺毡。
5. 权利要求 4 的复合材料，其中的毡是由芳族聚酰胺为主要成份的纤维制成的。
6. 权利要求 1 的复合材料，其中的纱是芳族聚酰胺纱。
- 15 7. 权利要求 1 的复合材料，其中的纱是聚烯烃纱。
8. 权利要求 1 的复合材料，其中的纱是聚苯并噁唑或聚苯并噻唑纱。
9. 权利要求 6 的复合材料，其中的芳族聚酰胺纱是聚（对-亚苯基-对苯二甲酰胺）纱。
- 20 10. 权利要求 1 的复合材料，其中的编织织物是一种毛茛织物。
11. 权利要求 1 的复合材料，其中的编织织物是一种平织织物。
12. 权利要求 1 的复合材料，它具有大于 20 焦耳的刀刺阻力。
13. 权利要求 4 的复合材料，它具有大于 20 焦耳的刀刺阻力。

抗刀刺复合材料

发明背景

5 对具有改进的刀刃穿刺阻力的防护服有需求，更具体地，这种防护服应是柔韧的，软的并且穿着舒服的，能防护刀刺的威胁诸如匕首、厨刀、蝶形刀和剔骨刀。本发明涉及能防护这类穿刺、诸如由刀或刀刃的穿刺或戳入的复合材料。

1997年4月22日发布的由Chiou、Foy和Miner申请的美国专利
10 No. 5,622,771，公开了一种具有低线密度的由芳族聚酰胺纱紧密编织而成的一种抗穿刺物品。

1993年2月9日发布的由Harpell等人申请的美国专利
No. 5,185,195公开了一种抗穿刺构造，其中相邻的芳族聚酰胺或线型聚乙烯织物编织层，以规则的、紧密的途径被固定在一起。固定方法
15 最好是借助于缝线。

1997年4月23日发布的欧洲专利申请 No. 769,671公开了一种由编织织物制成的抗穿刺材料，它使用了金属和非金属的组份，但对织物的紧密性没有公开。

发明概述

20 本发明涉及一种柔韧的、不含基质树脂的复合材料，它对刀刺的穿刺具有特别的阻力，它包含多层织物，织物层的表面密度至少为3千克/米²，并且织物是由韧性至少为每分特克斯10克、拉伸模量至少为每分特克斯150克的连续纤丝纱以0.2至0.65的织物紧密性因子所制成的。本发明也涉及这样一种抗穿刺复合材料，其中各层仅在复合
25 材料的边缘以这样一种方式连接，使得相邻的织物层可彼此相对自由运动。

发明详述

本发明的防护用复合材料是特别开发用来提供对刀刃的穿刺或戳入的防护的，如在对抗用餐桌上的碎冰锥进行威胁时的防护。过去曾
30 花费大量努力来改进对刀刺穿刺的防护；并设想通过采用更紧密编织的织物应能获得改进的对刀刺的阻力。本发明人现已发现，这一设想在涉及刀刺的范围内是不正确的。他已发现松散编织的编织物复合材

料相当令人惊奇地呈现出改进的对刀刺的穿刺的阻力。

本发明人在此发现，织物复合材料对刀刺的穿刺阻力，当用来制造成品的织物的纱被编织成紧密性因子小于 0.65 时，有急剧的改进。相信紧密性因子低至 0.20 时仍能提供对刀刺穿刺阻力的改进。直到本
5 发明为止，防穿刺织物都是紧密地编织或用基质树脂浸渍过的，或两者都用。在与流行的技术理解全然相反的努力过程中，本发明人在此发现，低编织紧密性因子、不含基质树脂的编织物，呈现出改进的对刀刺穿刺的阻力。虽然任何降低了紧密性因子的织物都可指望令呈现某些改进，但最大的改进被发现是在紧密性因子小于 0.65 时。当紧密
10 性因子进一步降低时，对刀刺的阻力会进一步得到改进，直到紧密性因子达到 0.20，这时编织物变得如此松散，以致于为达到有效的防护将需要不可接受的高表面密度。

衡量冲击强度的服装一般是用多层防护织物制成的，并且这些多层几乎总是用一种方法使相邻的层面在彼此相对固定的位置上固定在一起。已经发现如果在防护复合材料中，不把相邻的层固定在一起，
15 而是彼此可相对自由运动，则对刀刺穿刺的阻力会得到改进。而当相邻的层被紧密地缝合在一起时，对刀刺穿刺的阻力就降低。

在此本发明构建了没有刚性板片或小板并且不用基质树脂浸渍编织材料的完全是编织成的织物。本发明的产品更为柔韧、重量更轻、
20 触摸时更软、穿着时更舒服、并且比先有技术中可提供类似的对刀刺的防护性的抗穿刺构建物更为柔顺。

本发明的织物全部或部分地由韧性至少为每分特克斯 10 克、拉伸模量至少为每分特克斯 150 克的纱所制成。这类纱可由芳族聚酰胺、聚烯烃、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑等制造出来，如果需要，这种织物可
25 由这些纱的混合物来制造。

“芳族聚酰胺”是指这样的聚酰胺，其中至少 85% 的酰胺 ($-CO-NH-$) 键是直接连接在两个苯环上。合适的芳族聚酰胺纤维有那些描述于“人造纤维—科学与技术”，第二卷，标题为“形式纤维的芳香族聚酰胺”一书中的第 297 页上的酰胺 (“Man-Made Fibers—Science
30 and Technology”, Volume 2, Section titled “Fiber-Forming Aromatic Polyamides” W. Black 等编著, Interscience 出版社出版, 1968 年)。芳族聚酰胺也被公开于美国专利 4,172,938;

3,869,429; 3,819,587; 3,673,143; 3,354,127 和 3,094,511 中。

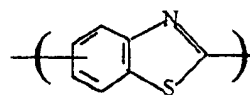
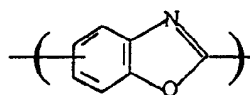
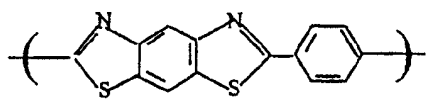
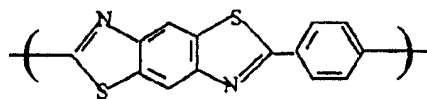
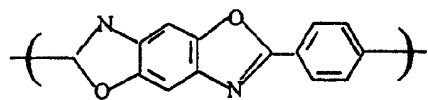
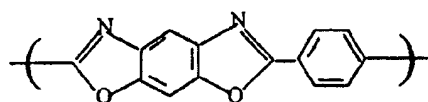
添加剂可与芳族聚酰胺一起使用，并且已经发现，按重量计多至百分之十的其它聚合物材料可以和芳族聚酰胺掺合在一起，或者含有多至百分之十的其它二胺的共聚物可用来取代芳族聚酰胺中的二胺，
5 或者多至百分之十的其它二酸酐酰氯可用来取代芳族聚酰胺中的二酸酐酰氯。

对一芳族聚酰胺是本发明的芳族聚酰胺纱纤维中的主要聚合物，并且聚（对—亚苯基对苯二甲酰胺）（PPD-T）是优选的对位芳族聚酰胺。PPD-T 是指对苯二胺和对苯二甲酸酐酰氯按摩尔对摩尔聚合所得到的均聚物，也包括在对苯二胺中并入小量的其它二胺类和在是对苯二甲酸酐酰氯中并入小量的其它二酸酐酰氯所得到的共聚物。作为一般规律，其它的二胺类和其它的二酸酐酰氯可使用的量可多达对苯二胺或对苯二甲酸酐酰氯的 10 摩尔百分数，或许还可稍为高些，前提条件是这些其它二胺和二酸酐酰氯分子中没有会干扰聚合反应的活性反应基团。PPD-T 也指
10 通过并入其它芳香二胺类和其它芳香二酸酐酰氯诸如，例如 2,6-萘二甲酸酐酰氯或氯代或二氯代对苯二甲酸酐酰氯或 3,4'-二氨基二苯醚所得到的共聚物。PPD-T 的制备被描述于美国专利 No. 3,869,429; 4,308,374; 和 4,698,414 中。

“聚烯烃”是指聚乙烯或聚丙烯。聚乙烯是指分子量优选一百万以上的主要是线型的聚乙烯材料，它可以包含小量支链或每 100 个主链碳原子中不超过 5 个修饰单位，它也可以包含不超过约 50 重量百分数的与它混合在一起的一种或多种聚合物添加剂，诸如链烯-1-聚合物，特别是低密度的聚乙烯、聚丙烯等，或低分子量的添加剂诸如抗
20 氧剂、润滑剂、紫外线屏蔽剂、着色剂等，这些是通常都并入的。这些一般被称为伸直链聚乙烯（ECPE）。类似地，聚丙烯是指分子量优选一百万以上的主要是线型的聚丙烯材料。高分子量线型聚烯烃纤维可从市场获得。聚烯烃纤维的制备已在美国专利 4,457,985 中讨论过。

聚苯并噁唑和聚苯并噻唑优选由具有以下结构的链节所组成：

30



虽然显示的连接在氮原子上的芳香基团可以是杂环，但它们最好还是碳环；并且虽然它们可以是稠合或未稠合的多环体系，但它们最好还是单一的六元环。虽然显示在双唑主链中的基团是优选的对位亚苯基，但这基团可以被任何两价的有机基团所置换，只要后者不会干扰聚合物的制备，或者可以完全没有基团。例如，该基团可以是含有

5 多至十二个碳原子的脂肪基、亚甲苯基、亚联苯基、双亚苯基醚等。

用来制造本发明纤维的聚苯并噁唑和聚苯并噻唑应含有至少 25

10 个、优选至少 100 个链节单元。聚合物的制备和这些聚合物的纺丝方法已公开于前述的国际专利公开 W0 93/20400 中。

“织物紧密度因子”和“覆盖因子”是有关织物编织的密度的名称。覆盖因子是有关编织物几何形状的计算值并指示被织物的纱所覆盖的织物的有效表面积的百分数。用来计算覆盖因子的方程式如下(引

自 Weaving: Conversion of Yarns to Fabric, Lord and Mohamed, Merrow 出版(1982 年)第 141-143 页):

d_w =织物中经纱的宽度

d_r =织物中纬纱的宽度

5 P_w =经纱的间距(每单位长度的经纱)

P_r =纬纱的间距

$$C_w = \frac{d_w}{p_w} \quad C_f = \frac{d_f}{p_f}$$

织物覆盖因子 $=C_{fab} = \frac{\text{遮蔽的总面积}}{\text{围住的面积}}$

10

$$C_{fab} = \frac{(p_w - d_w)d_f + d_w p_f}{p_w p_f}$$

$$= (C_f + C_w - C_f C_w)$$

依赖于织物编织的种类,最大覆盖因子可以相当低,即使织物的纱是紧密地处于一起。因为这一理由,一种更有用的编织物紧密度的指示被称为“织物紧密度因子”。这种织物紧密度因子是与作为覆盖因子的函数的最大编织紧密度相比较的织物编织紧密度的量度。

15

织物紧密度因子 $= \frac{\text{实际覆盖因子}}{\text{最大覆盖因子}}$

例如,对平织编织物可能的最大覆盖因子为 0.75;则实际覆盖因子为 0.49 的平织编织物应具有的织物紧密度因子为 0.65。不同的织物编织物,诸如平织物、斜纹织物或缎纹织物以及它们的变种,都可用于本发明的织物。为实施本发明,优选的编织物是斜纹织物和缎纹织物及其变种,包括毛茛织物——它有时被称为 4-综片缎纹织物,因为它们比平织物更柔韧和柔顺,并能更好地适应复杂的曲线和表面。

20

虽然本发明改进刀刺防护能力的道理还不完全清楚,但相信它和吸收刀刃的能量有关,因为松散编织的织物与刀刃接触时会运动但不

被切断。

用于本发明中的纱必须具有至少每分特克斯 10 克(每旦 11.1 克)的高韧性并且对韧性没有已知的上限。若韧性低于每分特克斯 5 克,则这种纱不能呈现适当的强度来进行有意义的保护。这种纱还必须具有至少 150 克/分特克斯的拉伸模量,因为太低的拉伸模量会导致过度的纤维伸展并从而不能限制住刺刀的运动。对拉伸模量没有已知的上限。

本发明的单层编织产品将能提供对刀刺的穿刺阻力的量度,从而是防护程度的量度;但最终产品需要由许多层来制成。在使用许多低紧密度因子的织物层使总的表面密度至少为 3.0 千克/米²时,本发明呈现出它最明显和最令人惊奇的改进。已经发现本发明的制品在把许多层放一起时,让制品不要相互固定,而是允许相邻的层之间可相对运动,才会提供令人惊奇的有效的对穿刺的阻力。本发明防护结构的这种构造也可包括许多前述的编织物和毡材料,一般是由芳族聚酰胺为主要成份的纤维制成的。这种毡的密度为每平方米 200 至 4,000 克,优选每平方米 500 至 1000 克。相邻的层或制品可在边缘固定,或者可以用一些松散的中间层在与制品的厚度相比相对大的空间中连接。例如,对于本申请,层对层的连接在大于约 15 厘米的点空间将基本上使它不受把各层固定在一起的方法的影响。在各层表面上已经缝合的层可提供更有效的对冲击的防护;但这种缝合会引起层间的不可运动性,并由于还不完全清楚的理由,实际上反而表现出与基于单层试验预期结果相比较实际上降低了的对刀刺的穿刺阻力。

虽然各种标准已经研发出来并在全球范围使用,但一般对刀刺防护的标准仍指定为对刀刺的穿刺阻力应大于 20 焦耳。本发明的复合材料当复合材料的表面密度大于约 6.0 千克/米²时即可达到这一水平。还有,在这表面密度时,由于低紧密度因子的结果,这种复合材料是柔韧的和可以吸入的,并能适应身体的形状,使它作为有效的防护服组份时感觉舒适。当然,当复合材料的表面密度增加时对刀刺的防护性会得到改进,但本发明人估计在表面密度达到约 15 千克/米²以上之后只会收到很小的实际益处,因为增加的体容度和防护服舒适性的降低。

试验方法

线密度。纱或纤丝的线密度，是通过称量已知长度的纱或纤丝的重量来测定的。“分特克斯”(Dtex)被定义为10,000米材料以克计的重量。“旦”(Denier)是9,000米材料以克计的重量。

在实际操作中，纱或纤丝试样的测量的分特克斯值、试验条件和试样鉴定在开始试验之前被输入到计算机中，计算机记录下当它折断时的负载-伸长曲线，然后计算有关性质。

拉伸性质。供试验拉伸性质的纱首先被调湿，然后扭曲至扭曲倍数1.1。一种纱的扭曲倍数(TM)被定义为：

$$\begin{aligned} TM &= (\text{扭曲/厘米})(\text{分特克斯})^{-1/2}/30.3 \\ &= (\text{扭曲/英寸})(\text{旦})^{-1/2}/73 \end{aligned}$$

被试验的纱在25℃被调湿，在相对湿度55%条件下调湿至少14小时，然后在这些条件下进行拉伸试验。通过在一台Instron试验机上(由Instron Engineering Corp., Canton, Mass.生产)折断试验的纱来测定韧性(折断韧性)、至折断时的拉伸度和拉伸模量。

如ASTM D2101-1985所定义，韧性、拉伸长度和拉伸模量是用25.4厘米的纱计量长度和50%应变/分的拉长速率来测定的。拉伸模量是由应力-应变曲线上在1%应变处的斜率来计算的，并且等于在1%应变处以克计的应力(绝对值)乘以100再除以试验纱的线密度。

各别纤丝的韧性、拉伸长度和拉伸模量是以与纱相同的方法来测定的；但纤丝不被扭曲并且用2.54厘米的计量长度。

穿刺阻力。刀刺的穿刺阻力是按照1999年由联合王国治安科学发展分部(Police Scientific Development Branch of the United Kingdom)发布的“PSDB 身体防护服刀刺阻力标准”的指定的那样，用PSDB P1单边刀刃，其Rockwell硬度为52-55、总长度10厘米、厚度2 mm，对多层织物进行测定的。试验是按H.P.White实验室Inc.的HPW下落试验TP-0400.03(1994年11月28日)进行的，只是使用PSDB P1刀刃，作为基材使用的是由4层6毫米氯丁橡胶、1层30毫米Plastazote泡沫和2层6毫米橡胶的复合材料，与前述PSDB刀刺阻力标准相一致。放在基材上的试验试样用已称重为4.54千克(10磅)的PSDB P1刀刃冲击，并从各种高度落下，直到被试验的试样的穿透完成。所得结果以穿刺能量(焦耳)被报道，即通过乘以千克-米，由完成穿刺的高度时的能量乘以9.81算得。

实施例

- 5 在下面的实施例中，多层织物层的复合材料被用来试验刀刺穿刺的防护性。由纳蒂尔杜邦公司以 Kevlar® 商品名称出售的对位芳族聚酰胺纤维，以不同紧密度因子制成的纱的一些不同织称，一般在 6 至 7 千克/米² 的表面密度下做试验。这些实施例中的对位芳族聚酰胺纱是聚（对-亚苯基对苯二甲酰胺），它的韧性大于每分特克斯 20 克并且拉伸模量大于每分特克斯 500 克。其中一个实施例也包括表面密度为 0.8 千克/米² 的由 Kevlar® 为主要成份制成的高密度毡。

10

表 1

实施例号	复合材料建造	紧密度因子
1	36 层、1266 分特克斯纱，毛茛织物，7×7 经纱/厘米	0.56
2	56 层、1266 分特克斯纱，毛茛织物，7×7 经纱/厘米	0.56
3	36 层、1266 分特克斯纱，毛茛织物，7×7 经纱/厘米，一层高密度芳族聚酰胺毡	0.56
4	36 层、1266 分特克斯纱，平织织物，7×7 经纱/厘米	0.65
比较例 1	50 层、222 分特克斯纱，平织织物，28×28 经纱/厘米	0.99
比较例 2	37 层、666 分特克斯纱，平织织物，12×12 经纱/厘米	0.82
比较例 3	30 层、933 分特克斯纱，平织织物，12×12 经纱/厘米	0.93
比较例 4	24 层、1111 分特克斯纱，平织织物，12×12 经纱/厘米	0.97
比较例 5	24 层、1577 分特克斯纱，平织织物，8×8 经纱/厘米	0.82

这种毡当用它本身试验时只呈现很小的对刀刺的阻力。然而，当这种毡被用作躯体侧面防护结构的一部份时，却确实显示出外加的对

整个复合材料的刀刺阻力的增进作用。

试验结果列于表 2 中。

表 2

实施例号	表面密度 (千克/米 ²)	紧密度因子	对刀刺穿刺的阻力 (焦耳)
1	6.3	0.56	27
2	9.8	0.56	大于 50
3	7.1	0.56	大于 50
4	6.3	0.65	20
比较例 1	6.2	0.99	8
比较例 2	5.9	0.82	8
比较例 3	6.8	0.93	8
比较例 4	6.4	0.97	7
比较例 5	6.4	0.82	6