

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4851673号
(P4851673)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B 32 B	5/26	(2006.01)	B 32 B	5/26
A 41 D	31/00	(2006.01)	A 41 D	31/00
A 41 D	31/02	(2006.01)	A 41 D	31/00
A 41 D	13/00	(2006.01)	A 41 D	31/00
			A 41 D	31/02

請求項の数 14 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-551330 (P2001-551330)
 (86) (22) 出願日 平成12年12月6日 (2000.12.6)
 (65) 公表番号 特表2003-519584 (P2003-519584A)
 (43) 公表日 平成15年6月24日 (2003.6.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2000/032997
 (87) 國際公開番号 WO2001/050898
 (87) 國際公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)
 審査請求日 平成19年9月5日 (2007.9.5)
 (31) 優先権主張番号 09/483,546
 (32) 優先日 平成12年1月14日 (2000.1.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100103609
 弁理士 井野 砂里

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナイフの突刺しに対する抵抗性をもった複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

特にナイフの突刺しによる貫通に対して抵抗性をもった、マトリックス樹脂を含まず、
 縁で結合された纖維布の複数の層から成る可撓性の複合体であって、

該纖維布層の面密度は少なくとも 3 kg / m²であり、該纖維布は強力が少なくとも 1
 0 g / d tex、引っ張りモジュラスが少なくとも 150 g / d tex の連続フィラメント
 糸から緻密化因子が 0.2 ~ 0.65 なるように織られてつくられた纖維布である、
 ことを特徴とする複合体。

【請求項 2】

纖維布の隣接した層は互いに対し自由に動き得る、
 請求項 1 記載の複合体。

10

【請求項 3】

纖維布層の面密度は 3 ~ 15 kg / m²である、
 請求項 1 記載の複合体。

【請求項 4】

アラミドのフェルトが少なくとも 1 層含まれている、
 請求項 1 記載の複合体。

【請求項 5】

フェルトはアラミドのステープル纖維からつくられている、
 請求項 4 記載の複合体。

20

【請求項 6】

糸はアラミド糸である、
請求項 1 記載の複合体。

【請求項 7】

糸はポリオレフィン糸である、
請求項 1 記載の複合体。

【請求項 8】

糸はポリベンゾオキサゾールまたはポリベンゾチアゾールの糸である、
請求項 1 記載の複合体。

【請求項 9】

アラミド糸はポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) 糸である、
請求項 6 記載の複合体。

【請求項 10】

織物纖維布はキンポウゲ織である、
請求項 1 記載の複合体。

【請求項 11】

織物纖維布は平織である、
請求項 1 記載の複合体。

【請求項 12】

糸は 0.5 ~ 8 d t e x の線密度をもっている、
請求項 1 記載の複合体。

10

【請求項 13】

突刺し抵抗性が 20 ジュールより大きい、
請求項 1 記載の複合体。

【請求項 14】

突刺し抵抗性が 20 ジュールより大きい、
請求項 4 記載の複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(本発明の背景)

30

ナイフの刃の貫通抵抗性が改善された保護服、特に錐刀、キッチンナイフ、バタフライナイフおよび骨取り用ナイフから保護するための可撓性をもった柔らかで着心地の良い衣類が求められている。本発明はこれらのナイフまたはナイフの刃が突き刺さったり押し込まれたりするような貫通に対して保護できる複合体に関する。

【0002】

1997年4月22日付けのChiou、Foy および Miner 出願の米国特許 5,622,771 号には、線密度が低いきつく織られたアラミド糸からつくられた貫通抵抗性をもった製品が記載されている。

【0003】

Harpel 等の1993年2月9日付けの米国特許 5,185,195 号には、織られたアラミドまたは直鎖ポリエチレン纖維布の隣接した層が規則正しい近接した経路によって一緒に固定されている貫通抵抗性をもった構造物が記載されている。

40

【0004】

1997年4月23日付けのヨーロッパ特許 769,671 号には金属および非金属成分を用いて織物纖維布からつくられた突刺し抵抗性をもった材料が記載されているが、織り方の緻密さに関する記述はない。

【0005】

(本発明の概要)

本発明は、特にナイフの突刺しによる貫通に対して抵抗性をもった、マトリックス樹脂を含まない纖維布の多数の層から成る可撓性の複合体において、該纖維布層の面密度は少な

50

くとも 3 kg/m^2 であり、該纖維布は強力 (tenacity) が少なくとも 10 g/dtex 、引っ張りモジュラスが少なくとも 150 g/dtex の連続フィラメント糸から緻密化因子が $0.2 \sim 0.65$ になるように織られてつくられた纖維布であることを特徴とする複合体に関する。また本発明は、纖維布の隣接した層がお互いに対し自由に動き得るような方法で複合体の縁の所においてだけ層が連結されているこのような貫通抵抗性をもった複合体に関する。

【0006】

(本発明の詳細な記述)

本発明の保護用組成物は、アイスピックの脅威から保護するのではなく、ナイフの刃による刺傷または突刺しに対して保護するように特に設計されたものである。従来からナイフの突刺しによる貫通に対する保護の改善にかなりの努力が払われてきた。そして改善された突刺し抵抗性は一層緻密に織られた纖維布を使用することによって得られると仮定されてきた。本発明においてはナイフによる突刺しに関する限りこの仮定は正しくないということが見出された。本発明においては、非常に驚くべきことに、ゆるい織り方の織物纖維布複合体がナイフの突刺しによる貫通に対して改善された抵抗性をもっていることが見出された。

【0007】

本発明においては、製品の纖維布をつくるのに使用される糸が 0.65 よりも少ない緻密化因子で織られた場合、纖維布複合体のナイフの突刺しに対する抵抗性が劇的に改善されることが発見された。 0.20 程度の低い緻密化因子でもナイフの突刺しに対する改善された抵抗性が得られると考えられている。本発明までは貫通に対する抵抗性をもった纖維布は緻密に織られるか、或いはマトリックス樹脂によって含浸されるか、或いはその両方の処置がとられていた。現在の技術的な理解と全く反対の努力において、本発明においては纖維布の緻密化因子が低くマトリックス樹脂を含まない纖維布がナイフの突刺しに対する改善された抵抗性を示すことが見出された。任意の低い緻密化因子をもつ任意の纖維布で或る程度の改善が得られるが、緻密化因子が 0.65 よりも低い場合に最も改善が得られることが見出された。緻密化因子がこれよりも低くなると、緻密化因子が 0.20 に達するまでナイフの突刺し抵抗性はさらに改善される。この場合纖維布の織り方は非常にゆるく、効果的な保護に対しては許容できないほど高い面密度が必要とされるであろう。

【0008】

耐衝撃服は一般に数層の保護衣を用いてつくられ、この数層はほとんど何時も互いに固定した位置において隣接した層の面を保持する方法で一緒に固定されている。保護複合体の中の隣接した層が一緒に保持されておらずお互いに対し自由に動く場合にナイフの突刺しに対する貫通抵抗性が改善される。隣接した層が互いに緊密に縫い合わされている場合にはナイフの突刺しに対する貫通抵抗性は減少する。

【0009】

本発明は、完全に織った纖維布から構成され、かたい板または小板をもたず、また纖維布材料を含浸しているマトリックス樹脂をもっていない。本発明の製品は、同等なナイフの突刺しに対する保護特性を与える貫通抵抗性をもった従来法の構造体に比べ、可撓性が大きく、軽量であり、触ると柔らかく、着心地が良い。

【0010】

本発明の纖維布は、強力が少なくとも 10 g/dtex 、引っ張りモジュラスが少なくとも 150 g/dtex の糸から全部または一部分がつくられている。このような糸はアラミド、ポリオレフィン、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール等からつくることができ、必要に応じこのような糸の混合物から纖維布をつくることができる。

【0011】

「アラミド」という言葉は、アミド結合 (-CO-NH-) の少なくとも 85% が 2 個の芳香環に直接結合しているポリアミドを意味する。適当なアラミド纖維は、Interscience Publishers, 1968 年発行、W. Black 等著, Man-Made Fibers - Science and Technology, 第 2 卷

10

20

30

40

50

、「Fiber-Forming Aromatic Polyamides」の297頁、および米国特許4,172,938号、3,869,429号、3,819,587号、3,673,143号、3,354,127号、および3,094,511号に記載されている。

【0012】

アラミドと共に添加剤を用いることができ、またアラミドに最高10重量%まで他の重合体材料を配合することができ、或いはまたアラミドのジアミンに対して最高10重量%の他のジアミンが置換した共重合体を用いることができ、或いはアラミドのジ酸塩化物に対して最高10%の他のジ酸塩化物を用いることができる。

【0013】

p-アラミドは本発明のアラミド系の繊維の中の主要な重合体であり、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(PPD-T)が好適なp-アラミドである。PPD-Tはp-フェニレンジアミンと塩化テレフタロイルとを等モルずつ重合させて得られる単独重合体、および少量の他のジアミンをp-フェニレンジアミンと混合し、また少量の他のジ酸塩化物を塩化テレフタロイルと混合して得られる共重合体である。一般的に言って、他のジアミンおよび他のジ酸塩化物はp-フェニレンジアミンまたは塩化テレフタロイルの最高10モル%、或いは恐らくこれよりも僅に多い量で使用することができるが、但し他のジアミンおよびジ酸塩化物は重合反応を妨害する反応性の基をもっていてはいけない。またPPD-Tは他の芳香族ジアミンおよび他の芳香族ジ酸塩化物、例えば塩化2,6-ナフタロイル、または塩化クロロまたはジクロロテレフタロイル、或いは3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを混入して得られる共重合体を意味する。PPD-Tの調合物は米国特許3,869,429号、4,308,374号および4,698,414号に記載されている。

10

【0014】

「ポリオレフィン」とはポリエチレンまたはポリプロピレンを意味する。ポリエチレンとは分子量が好ましくは1,000,000以上の主として線状のポリエチレン材料を意味し、主鎖の炭素原子100個当たり5個を越えない変性基を含むような少量の分岐を起こさせる基または共重合单量体を含むことができ、また1種またはそれ以上の重合体添加剤を約50重量%以下の量で混入して含むことができる。このような添加剤は例えばアルケン-1-重合体、特に低分子量のポリエチレン、プロピレン等であるか、或いは低分子量の添加剤、例えば酸化防止剤、潤滑剤、紫外線遮蔽剤、着色剤等、通常混入される添加剤である。このようなものは通常連鎖が延びたポリエチレン(ECPE)として知られている。同様に、ポリプロピレンは好ましくは分子量が1,000,000よりも大きい主として線状のポリプロピレン材料である。高分子量のポリオレフィン繊維は市販されている。ポリオレフィン繊維の製造法は米国特許4,457,985号に記載されている。

20

【0015】

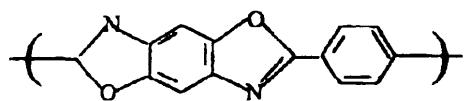
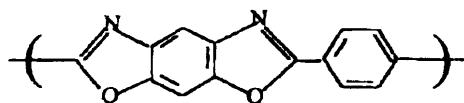
ポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾチアゾールは下記の構造単位からつくられることが好ましい。

【0016】

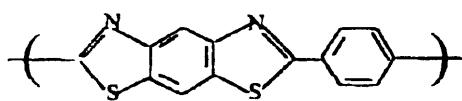
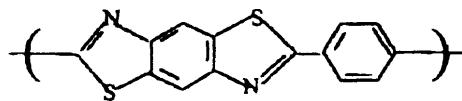
【化1】

30

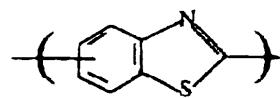
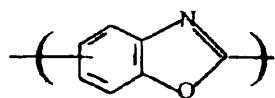
40



10



20



30

【0017】

窒素原子に結合した芳香族の基は複素環であることができるが、炭素環式の環であることが好ましい。またこれらの環は融合した或いはしない多環系であることができるが、単一の6員環であることが好ましい。ビス - アゾールの主鎖の中に示した基は好適なp - フェニレン基であるが、この基は重合体の製造を妨害しない任意の基で置き換えることができるか、或いはこのような基が全く存在しないこともできる。例えばこの基は炭素数が最高12の脂肪族の基、トリレン、ビスフェニレン、ビス - フェニレンエーテル等の基であることができる。

【0018】

本発明の繊維を製造するのに使用されるポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾチアゾールは少なくとも25個、好ましくは少なくとも100個の構造単位をもっていなければならない。これらの重合体の製造法および紡糸方法は上記国際特許公開明細書93/20400号に記載されている。

【0019】

「繊維布の緻密化因子」および「被覆因子」は繊維布の織り方の密度に与えられた名前である。被覆因子は織り方の幾何学的形状に関連する計算値であり、繊維布の糸によって覆われた繊維布の全体的な表面積の割合を示す。被覆因子を計算するのに使用される式は次のとおりである (Merrrow社1982年発行、LordおよびMohamed著、Weaving: Conversion of Yarns to Fabric, 141~143頁)。

40

50

【0020】

d_w = 繊維布中の縦糸の幅

d_f = 繊維布中の横糸の幅

p_w = 縦糸のピッチ (単位長さ当たりの本数)

p_f = 横糸のピッチ

$$C_w = d_w / p_w \quad C_f = d_f / p_f$$

繊維布の被覆因子 = $C_{fab} = (\text{覆い隠された全面積}) / (\text{囲まれた面積})$

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

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

繊維布の織り方の種類に依存して、繊維布の糸が極めて近接して配置されても最大被覆因子は非常に低いことがある。この理由のために、織り方の緻密度に対するもっと有用な指標は「繊維布の緻密化因子」と呼ばれる。繊維布の緻密化因子は被覆因子の関数として最大の織り方の緻密度と比較した繊維布の織り方の緻密度の目安である。 10

【0021】

繊維布の緻密化因子 = (実際の被覆因子) / (最大被覆因子)

例えば、平織繊維布に対して可能な最大被覆因子は 0.75 であり、従って実際の被覆因子が 0.49 の平織繊維布は繊維布の緻密化因子が 0.65 である。種々の繊維布の織り方、例えば平織、綾織、またはサテン織およびその変種で織った繊維布を本発明に対する繊維布として使用することができる。本発明を実施するのに好適な織り方は綾織およびサテン織およびその変種であり、キンポウゲ織 (crown foot weave) を含み、これはしばしば 4 - ハーネス・サテン織と呼ばれている。何故ならこの織り方の繊維布は平織に比べて可撓性があつてしなやかであり、複雑な曲線および表面に良く合致するからである。 20

【0022】

本発明においてナイフの突刺しに対する保護が改善される理由は余り良くは分かっていないが、ゆるく織られた繊維布の中の糸が動く際ナイフの刃からのエネルギーが吸収され、糸は突き刺さった刃と接触することによって切断されないことと関係があるように思われる。

【0023】

本発明に使用される糸は少なくとも 10 g / dtex (11.1 g / デニール) の高い強力をもつていなければならず、強力に上限は存在しない。約 5 g / dtex 以下の強力では、糸は意味のある保護を行うための適切な強度を示さない。また糸は引っ張りモジュラスが少なくとも 150 g / dtex でなければならない。何故なら、このモジュラスがが低すぎると、繊維が過度に伸長し、突刺したナイフの動きを制限する効果が不十分であるからである。引っ張りモジュラスにも上限は存在しない。 30

【0024】

本発明の織物製品はその単一の層によってナイフの突刺しに対する抵抗性の目安が与えられ、従って保護の程度が与えられるが、最終製品には多数の層が必要である。本発明によって最も大きな驚くべき改善が得られるのは、緻密化因子の低い繊維布層を多数用い、全体の面密度が少なくとも 3.0 kg / m² になった場合である。本発明の製品は、多数の層にした場合、製品が互いに固定されず、従って隣接した層との間で相対的な運動が許される時に驚くほど効果的な貫通抵抗性を示すことが見出された。本発明の保護構造物の構成は上記の織物繊維布および一般的にアラミドのステープル繊維からつくられたフェルト材料を含んでいる。フェルトは密度が 200 ~ 4000 g / m²、好ましくは 500 ~ 1000 g / m² である。製品の隣接した層は縁のところで固定するか、或いは製品の厚さに比べて比較的大きな間隔で何らかのゆるい中間層による連結材を存在させることができる。例えばこの応用に対しては約 15 cm 以上の間隔をもった点の所で層と層とを連結すると、層を一緒に保持する手段を実質的に用いないで済ますことができよう。層の表面の上で互いに縫い合わせられた層は、一層効果的な衝撃抵抗性を与えることができるが、このような縫い合わせによって層の間で動くことができないようになり、余り良くは理解され 40

ていない理由のために単一層の試験に基づいた期待に比べて実際にはナイフの突刺しによる貫通抵抗性は減少する。

【0025】

種々の標準が開発され広く使用されているが、ナイフの突刺しに対する保護の標準ではナイフの突刺しによる貫通抵抗性が20ジュールよりも大きいことが要求される。本発明の複合体はその面密度が約6.0kg/m²以上の場合にこの値に達する。またこの面密度において緻密化因子が低いために、本発明の複合体は可撓性および通気性をもっており、効果的な保護衣の成分として気持ち良く人体の形に合わせることができる。勿論ナイフの突刺しに対する保護性は複合体の面密度が増加すると共に改善されるが、面密度が約15kg/m²以上では、嵩性が増加し保護衣の着心地の良さが減少するために、実際上の利点は殆ど得られないと推定される。

【0026】

(試験法)

線密度糸またはフィラメントの線密度は既知の長さの糸またはフィラメントの重さを秤量して決定する。「d tex」は材料10,000mのg単位での重量として定義される。「デニール」は材料9000mのg単位での重量として定義される。

【0027】

実際の場合には測定された糸またはフィラメントの試料のd tex値、試験条件、および試料の識別値をコンピュータに入力した後、試験を開始する。コンピュータは試料が破断した時の荷重・伸び曲線を記録し、性質を計算する。

【0028】

引っ張り特性。引っ張り特性を試験する糸を先ずコンディショニングし、次いで撚って撚り倍率が1.1になるようにする。糸の撚り倍率(TM)は下記式で定義される。

【0029】

$$TM = (\text{撚りの数 / cm}) (d tex)^{-1/2} / 30.3 \\ = (\text{撚りの数 / インチ}) (\text{デニール})^{-1/2} / 73$$

25、相対湿度55%において最低14時間の間試験すべき糸のコンディショニングを行ない、この条件で引っ張り試験を行う。強度(破断強度)、破断時の伸び、および引っ張りモジュラスは、Instron試験機(Instron Engineering Corp.)、米国マサチューセッツ州、Cantonを用いて糸試料を破断することによって決定する。

【0030】

ASTM D2101-1985に定義されているように、ゲージ長25.4cm、伸び速度50%/分の条件で強度、伸びおよび引っ張りモジュラスを決定する。モジュラスは歪1%の所における応力-歪曲線の勾配から計算され、歪1%(絶対値)の所におけるg単位の応力を100倍し、試験糸試料の線密度で割った値に等しい。

【0031】

個々のフィラメントの強度、伸びおよび引っ張りモジュラスは糸と同じ方法で決定されるが、フィラメントには撚りをかけず、2.54cmのゲージ長を使用した。

【0032】

貫通抵抗性。ナイフの突刺しによる貫通抵抗性は、英国の警察科学開発局(Police Scientific Development Branch)発行の「防護服に関する突刺し抵抗性のPSDB標準」に規定されたRockwellかたさが52~55で全長が10cm、厚さ2mmの片刃のナイフPSDB Piを使用し、多数の層の繊維布に対して決定する。試験はH.P. White Lab. Inc.のHPW落下試験T P-0400.03(28 November 1994年11月28日)に従って行うが、但しPSDB Piナイフを使用し、6mmのネオプレンの層4枚、30mmのPlastazote発泡体の層1枚、および裏地材料として6mmのゴムの層2枚からなる複合体を使用し、上記突刺し抵抗性のPSDB標準に従って試験を行った。試験試料を裏地材料の上に載せ、重さ4.54kg(10ポンド)のPSDB Piナイフを試験試料

10

20

30

40

50

に貫通するまで種々の垂直の高さから落下させた。貫通を達成した高さにおけるエネルギーに9.81を乗じ、kg·mを乗じて貫通エネルギー(ジュール)として結果を報告した。

【0033】

(実施例)

下記の実施例においては、多数の纖維布層から成る複合体をナイフの突刺しによる貫通に関する試験した。E.I.du Font de Nemours and CompanyからKelvair^(R)の商品名で市販されているp-アラミド纖維の糸からつくられた異なった緻密化因子をもつ種々の纖維布を一般に6~7kg/m²の綿密度において試験した。これらの実施例のp-アラミド糸は、ポリ-(p-フェニレンテレフタルアミド)であり、強度は20g/dtexより大きく、引っ張りモジュラスは500g/dtexより大であった。Kelvair^(R)のステープルからつくられた面密度が0.8kg/m²の高密度フェルトの例も含まれている。

【0034】

【表1】

表 I

実施例番号	複合体の構成	緻密化因子
1	36層, 1266 dtexの糸 キンポウゲ織、7x7本/cm	0.56
2	56層, 1266 dtexの糸 キンポウゲ織、7x7本/cm	0.56
3	36層, 1266 dtexの糸 キンポウゲ織、7x7本/cm 1層は高密度アラミド・フェルト	0.56
4	36層, 1266 dtexの糸 平織、7x7本/cm	0.65
対照例 1	50層, 222 dtexの糸 平織、28x28本/cm	0.99
対照例 2	37層, 666 dtexの糸 平織、12x12本/cm	0.82
対照例 3	30層, 933 dtexの糸 平織、12x12本/cm	0.93
対照例 4	24層, 1111 dtexの糸 平織、12x12本/cm	0.97
対照例 5	24層, 1577 dtexの糸 平織、8x8本/cm	0.82

10

20

30

40

【0035】

フェルトは、それ自身で試験した場合、ナイフの突刺しに対する抵抗性を殆ど示さない。しかし胴に対する保護構造物の一部としてこのフェルトを使用した場合には、複合体全体に対するナイフの突刺しに対する抵抗性をさらに増加させる。

【0036】

この試験の結果を表IIに示す。

【0037】

【表2】

表 II

実施例番号	面密度 (kg/m ²)	緻密化因子	ナイフ突刺し 貫通抵抗性 (ジュール)
1	6.3	0.56	27
2	9.8	0.56	50 より大
3	7.1	0.56	50 より大
4	6.3	0.65	20
対照例 1	6.2	0.99	8
対照例 2	5.9	0.82	8
対照例 3	6.8	0.93	8
対照例 4	6.4	0.97	7
対照例 5	6.4	0.82	6

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 4 1 D 13/00

Z

(74)代理人 100095898

弁理士 松下 満

(74)代理人 100098475

弁理士 倉澤 伊知郎

(72)発明者 チオウ, ミンション・ジエイ

アメリカ合衆国バージニア州 23838 チエスター・フィールド・グレンデボンロード 11803

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 特開平07-218191 (JP, A)

国際公開第98/033406 (WO, A1)

特開平09-072697 (JP, A)

国際公開第99/047880 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00

A41D 13/00 - 31/00