

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5092016号  
(P5092016)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl. F I  
D O 2 G 3/04 (2006.01) D O 2 G 3/04

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-521967 (P2010-521967)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成20年8月18日 (2008.8.18)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2010-537069 (P2010-537069A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(43) 公表日	平成22年12月2日 (2010.12.2)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/073463	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02009/026215		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成21年2月26日 (2009.2.26)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成22年8月12日 (2010.8.12)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	11/842,477	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成19年8月21日 (2007.8.21)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合物におけるクリープを緩和するためのハイブリッド繊維構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

7 g / デニール以上のテナシティと 150 g / デニール以上の引張モジュラスを有する 1 種以上のポリオレフィン繊維と、 1 種以上の低クリープ性強化用繊維とを含む、撚り合わせた低クリープ性ヤーンであって、前記 1 種以上のポリオレフィン繊維と前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維とが、前記 1 種以上のポリオレフィン繊維の 1 インチ当たり少なくとも 0 . 5 撚りの前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維という撚り比で一緒に撚り合わされており、かつ、前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維の各々が、ASTM D 6992 試験法による測定では、該繊維の極限引張強さの 50 % に等しい応力を室温で 200 時間かけたときに 3 . 0 % 以下の伸び率を有する、前記撚り合わせた低クリープ性ヤーン。

【請求項 2】

前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維が炭素繊維を含む、請求項 1 に記載の撚り合わせた低クリープ性ヤーン。

【請求項 3】

低クリープ性強化用繊維は、前記 1 種以上のポリオレフィン繊維の 1 インチ当たり 0 . 5 撚り ~ 3 撚り の前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維という撚り比でポリオレフィン繊維と撚り合わされている、請求項 1 に記載の撚り合わせた低クリープ性ヤーン。

【請求項 4】

前記ヤーンが、前記ヤーンの重量を基準として 10 重量% ~ 45 重量% の低クリープ性

10

20

強化用繊維を含有する、請求項 1 に記載の撚り合わせた低クリープ性ヤーン。

【請求項 5】

複数の撚り合わせた低クリープ性ヤーンから作製される織布または不織布物品であって、前記ヤーンが、7 g / デニール以上のテナシティと 1 5 0 g / デニール以上の引張モジュラスを有する 1 種以上のポリオレフィン繊維と、1 種以上の低クリープ性強化用繊維とを含み、前記 1 種以上のポリオレフィン繊維と前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維とが、前記 1 種以上のポリオレフィン繊維の 1 インチ当たり少なくとも 0 . 5 撚りの前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維という撚り比で一緒に撚り合わされており、かつ、前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維の各々は、A S T M D 6 9 9 2 試験法による測定では、該繊維の極限引張強さの 5 0 % に等しい応力を室温で 2 0 0 時間かけたときに 3 . 0 % 以下の伸び率を有する前記物品。

10

【請求項 6】

a ) 7 g / デニール以上のテナシティと 1 5 0 g / デニール以上の引張モジュラスを有する 1 種以上のポリオレフィン繊維を供給すること；

b ) 1 種以上の低クリープ性強化用繊維を供給すること、ここで前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維の各々は、A S T M D 6 9 9 2 試験法による測定では、該繊維の極限引張強さの 5 0 % に等しい応力を室温で 2 0 0 時間かけたときに 3 . 0 % 以下の伸び率を有する；および

c ) 前記ポリオレフィン繊維と前記低クリープ性強化用繊維とを、前記 1 種以上のポリオレフィン繊維の 1 インチ当たり少なくとも 0 . 5 撚りの前記 1 種以上の低クリープ性強化用繊維という撚り比で一緒に撚り合わせることに；

20

を含む、撚り合わせた低クリープ性ヤーンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クリープ傾向を緩和したハイブリッド繊維構造物に関する。さらに詳細には、本発明は、1 種以上の高強度ポリオレフィン繊維と 1 種以上の低クリープ性強化用繊維とを一緒に撚ることによって作製される撚り合わせた低クリープ性ヤーンに関する。

【背景技術】

【0002】

厳しい要求が課される環境下で使用される複合物の用途（スポーツ用品、航空機部品、およびコンベヤーベルト等）のために、そしてパイプ、ホース、および他の導管等の高圧管状構造物を作製するために、軽量で高強度の繊維強化材を使用することが好ましい。高性能熱可塑性繊維（例えばポリオレフィン繊維）は、極めて高い強度対重量性能比を有することから、これらの複合構造物を作製する上で優れた材料である。例えば米国特許第 4 , 6 0 8 , 2 2 0 号は、航空機部品の製造に使用される繊維強化繊維複合物を開示している。例えば米国特許第 6 , 8 0 4 , 9 4 2 号は、強化用布帛ストリップを巻き付けたポリマーチューブから作製される複合管状アセンブリを開示している。このような高圧管状構造物は、厳しい条件下（気体や液体の移送によって引き起こされる化学的・機械的な影響に耐えなければならない）で機能するように設計されている。

30

40

【0003】

高性能熱可塑性繊維も、優れた弾道抵抗性または切断抵抗性を有する物品を作製するのに有用であることが知られている。例えば米国特許第 6 , 9 7 9 , 6 6 0 号は、撚りを解いたポリエチレンヤーンから作製される防護用布帛を開示している。米国特許第 4 , 8 8 6 , 6 9 1 号には切断抵抗性物品が開示されているが、該物品中、切断抵抗性のより低い部材が切断抵抗性のより高いジャケット材料によって取り囲まれている。この切断抵抗性ジャケット材料は、撚っていない縦方向ポリオレフィン繊維ストランド（第 2 の繊維が巻き付けられている）を含むヤーンから作製することができる。したがって繊維複合物は、多様な産業において様々な用途で使用されている。

【0004】

50

特定の種類のポリマー繊維が特定のメリットを有することが知られているが、特定のデメリットを有することも知られている。例えば、ポリオレフィン繊維は、優れた強度対重量性能比を有することが知られているが、アラミド繊維や炭素繊維と比較して長期クリープを受けやすい、ということが見出されている。時間の経過による長期クリープの影響が繊維の破損を引き起こすことがあり、また繊維物品の一体性を損なうことがある。幾つかの用途（例えば、高圧パイプや高圧ホース）においては、複合物の一体性における妥協が、潜在的に消費者に対して、そして周辺のインフラや環境に対して重大な危害を引き起こす可能性がある。それにもかかわらず、ポリオレフィン繊維が有する魅力的な強度対重量特性により、ポリオレフィン繊維は、こうした要求の厳しい用途に対して極めて望ましい材料となっている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第4,608,220号

【特許文献2】米国特許第6,804,942号

【特許文献3】米国特許第6,979,660号

【特許文献4】米国特許第4,886,691号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

したがって、当業界では、高強度のポリオレフィン繊維を使用して作製され、クリープ傾向を低減させた高性能の複合材料構造物が求められている。本発明は、こうした要求に対する解決策を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、約7g/デニール以上のテナシティと約150g/デニール以上の引張モジュラスを有する1種以上のポリオレフィン繊維と、1種以上の低クリープ性強化用繊維との撚り合わせた組み合わせ物(a twisted combination)を含み、前記1種以上の低クリープ性強化用繊維が、該繊維の極限引張強さの50%に等しい応力を室温で200時間受けたときに約3.0%以下の伸び率を有する(ASTM D6992試験法に従って測定)

30

撚り合わせた低クリープ性ヤーンを提供する。

【0008】

本発明はさらに、複数の撚り合わせた低クリープ性ヤーンから作製され、前記ヤーンが、約7g/デニール以上のテナシティと約150g/デニール以上の引張モジュラスを有する1種以上のポリオレフィン繊維と、1種以上の低クリープ性強化用繊維との撚り合わせた組み合わせ物を含み、前記1種以上の低クリープ性強化用繊維が、該繊維の極限引張強さの50%に等しい応力を室温で200時間受けたときに約3.0%以下の伸び率を有する(ASTM D6992試験法に従って測定)物品を提供する。

【0009】

本発明はさらに、

40

a) 約7g/デニール以上のテナシティと約150g/デニール以上の引張モジュラスを有する1種以上のポリオレフィン繊維を供給すること；

b) 1種以上の低クリープ性強化用繊維を供給すること、ここで前記1種以上の低クリープ性強化用繊維は、該繊維の極限引張強さの50%に等しい応力を室温で200時間受けたときに約3.0%以下の伸び率を有する(ASTM D6992試験法に従って測定)；および

c) 前記ポリオレフィン繊維と前記低クリープ性強化用繊維とを、前記1種以上のポリオレフィン繊維の1インチ当たり少なくとも約0.5撚りの前記1種以上の低クリープ性強化用繊維という撚り比で一緒に撚り合わせること；

を含む、撚り合わせた低クリープ性ヤーンの製造方法を提供する。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の撚り合わせたハイブリッドヤーンの模式的な斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、ハイブリッドヤーンから作製される複合物におけるクリープを緩和するハイブリッドヤーン構造物を提供する。図1に示すように、ハイブリッドヤーン10は、1種以上のポリオレフィン繊維12と1種以上の低クリープ性強化用繊維14との撚り合わせた組み合わせ物である。

【0012】

本明細書中の「繊維」は、幅と厚さの横断寸法よりかなり大きい長さ寸法を有する細長い物体である。本発明において使用するための繊維の断面は広い範囲を変動し得る。繊維の断面は、円形であっても、平形であっても、あるいは長円形であってもよい。したがって、「繊維」という用語は、規則的もしくは不規則な断面を有するフィラメント、リボン、およびストリップ等を含む。繊維の断面はさらに、繊維の直線軸または縦軸から突き出ている規則的もしくは不規則な1つ以上のローブを有する、規則的もしくは不規則なマルチローブ断面(multi-lobal cross-section)であってもよい。繊維は、単一のローブを有していて、実質的に円形の断面を有するのが好ましい。本明細書中の「ヤーン」は、複数の繊維またはフィラメントからなるストランドである。

【0013】

ポリオレフィン繊維12と低クリープ性強化用繊維14は、高強度で高引張モジュラスの繊維であるのが好ましい。本明細書中の「高強度で高引張モジュラスの繊維」は、少なくとも約7g/デニール以上の好ましいテナシティ、少なくとも約150g/デニール以上の好ましい引張モジュラス、および少なくとも約8J/g以上の好ましい破断エネルギー(いずれもASTM D2256に従って測定)を有する繊維である。本明細書中の「デニール」は線密度の単位を表わしており、繊維もしくはヤーンの9000メートル当たりの質量(g)に等しい。本発明のより好ましい実施態様においては、ポリオレフィン繊維のテナシティは約15g/デニール以上であり、好ましくは約20g/デニール以上であり、さらに好ましくは約25g/デニール以上であり、そして最も好ましくは約30g/デニール以上である。本発明のポリオレフィン繊維はさらに、約300g/デニール以上の引張モジュラスを有するのが好ましく、約400g/デニール以上の引張モジュラスを有するのがさらに好ましく、約500g/デニール以上の引張モジュラスを有するのがさらに好ましく、約1,000g/デニール以上の引張モジュラスを有するのがさらに好ましく、そして約1,500g/デニール以上の引張モジュラスを有するのが最も好ましい。本発明のポリオレフィン繊維はさらに、約15J/g以上の破断エネルギーを有するのが好ましく、約25J/g以上の破断エネルギーを有するのがさらに好ましく、約30J/g以上の破断エネルギーを有するのがさらに好ましく、そして約40J/g以上の破断エネルギーを有するのが最も好ましい。ポリオレフィン繊維は、任意の適切なデニールを有してよく、例えば50~約3000デニールであるのが好ましく、約200~3000デニールであるのがさらに好ましく、約650~2000デニールであるのがさらに好ましく、そして約800~1500デニールであるのが最も好ましい。

【0014】

本明細書中の「テナシティ」とは、応力を受けていない試験片の単位線密度(デニール)当たりの力(g)として表示される引張応力を表わしている。繊維の「初期モジュラス」は、繊維の耐変形性を表わす材料特性である。「引張モジュラス」とは、テナシティ[1デニール当たりの重量グラムとして表示(g/d)]の変化量と、ひずみ[初期繊維長のフラクションとして表示(in/in)(cm/cm)]の変化量との比を表わしている。

【0015】

特に適した高強度・高引張モジュラスのポリオレフィン繊維材料は、高密度ポリエチレ

10

20

30

40

50

ンと低密度ポリエチレンを含む。特に好ましいのは、高度に配向した高分子量ポリエチレン繊維（特に超高分子量ポリエチレン繊維）やポリプロピレン繊維（特に超高分子量ポリプロピレン繊維）等の伸び切り鎖ポリオレフィン繊維である。これらの種類の繊維は、当業界においてよく知られている。最も好ましい伸び切り鎖ポリエチレン繊維は、少なくとも50万の分子量を有し、好ましくは少なくとも100万の分子量を有し、さらに好ましくは200万～500万の分子量を有する。本発明において使用するための特に好ましい種類の繊維は、スペクトラ（SPECTRA）（登録商標）の商標で市販されていて、ニュージャージー州モリスタウンのハネウェルインターナショナル社によって製造されているポリエチレン繊維である。スペクトラ高性能ポリエチレン繊維は、水上に浮かぶほどに十分に軽量でありつつ、強度がスチールより15倍高く、強度がケブラー（KEVLAR）（登録商標）より40%高い。スペクトラ繊維は当業界においてよく知られており、例えば、米国特許第4,623,547号と第4,748,064号に説明されている。最も好ましいスペクトラ繊維はスペクトラ1000（1300デニール）繊維である。

#### 【0016】

米国特許第4,413,110号、同第4,440,711号、同第4,535,027号、同第4,457,985号、同第4,623,547号、同第4,650,710号、および同第4,748,064号は、本発明において使用される好ましい高強度伸び切り鎖ポリエチレン繊維の作製を一般的に説明している。米国特許第4,137,394号と同第4,356,138号（これら特許の開示内容を参照により本明細書中に援用する）は、伸び切り鎖ポリエチレン（ECPE）繊維を、溶液紡糸法によってどのようにして成長させることができるか、を説明している。米国特許第4,551,296号と同第5,006,390号（これら特許の開示内容を参照により本明細書中に援用する）は、ゲル構造物を得るために、ECPE繊維を溶液からどのようにして紡糸することができるか、を説明している。

#### 【0017】

従来から知られているように、「クリープ」は、材料が連続的な荷重を受けたときに時間の経過により生じる、材料の長期縦方向変形である。繊維、ヤーン、または布帛のクリープ傾向は、例えば、ASTM D6992の段階的等温試験法（SIM）によって測定することができる。ASTM D6992によれば、SIMは、荷重を受けた状態で試験される単一試験片のクリープ応答を加速するために温度段階と滞留時間を使用する曝露方法である。本明細書中の「低クリープ性」強化用繊維は、該繊維の極限引張強さ（UTS）の50%に等しい応力を室温で200時間受けたときに約3.0%以下の、さらに好ましくは約2.0%以下の、さらに好ましくは約1.0%以下の、そして最も好ましくは約0.5%以下の伸び率を示す繊維を含むのが好ましい。繊維のUTSは、該繊維が破断の前に耐えることのできる最大荷重である。本発明において使用するための適切な低クリープ性強化用繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド（芳香族ポリアミド）繊維（特にパラ-アラミド繊維）、ポリエステル繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維やポリエチレンナフタレート繊維）、およびこれらの組み合わせ物がある。これらの繊維タイプのそれぞれ、およびそれぞれの繊維の製造方法はよく知られている。炭素繊維は、例えば、日本のクレハ・コーポレーション（Kureha Corporation）からクレカ（KRECA）（登録商標）の商標で市販されており；ニュージャージー州ウエストパターソンのサイテック・インダストリーズ社（CYTEC Industries Inc.）からトーネル（THORNEL）（登録商標）の商標で市販されており；そして日本の東京の日本カーボン（株）から市販されている。炭素繊維は、ポリアクリロニトリル（PAN）系繊維に対する標準的な方法によって紡糸される。最初にポリアクリロニトリルを熔融紡糸して繊維とし、次いでこの繊維を熱分解して黒鉛炭素繊維にする。黒鉛炭素繊維の特定の製造方法が、例えば、米国特許第4,115,527号、同第4,197,283号、同第4,356,158号、および同第4,913,889号（これら特許の開示内容を参照により本明細書中に援用する）に記載されている。炭素繊維は、約137GPa～約827GPaの引張モジュラスを有するのが好ましく、約158GP

10

20

30

40

50

a ~ 約 5 1 7 G P a の引張モジュラスを有することがより一層好ましく、約 2 0 6 G P a ~ 約 2 7 6 G P a の引張モジュラスを有するのが最も好ましい。

【 0 0 1 8 】

ガラス繊維は、例えば、ペンシルベニア州ピッツバーグの P P G インダストリーズ社、および日本の日本電気硝子（株）から市販されている。例えば、米国特許第 4 , 0 1 5 , 9 9 4 号、同第 4 , 1 4 0 , 5 3 3 号、同第 4 , 7 6 2 , 8 0 9 号、同第 5 , 0 6 4 , 7 8 5 号、同第 5 , 2 5 8 , 2 2 7 号、同第 5 , 2 8 4 , 8 0 7 号、同第 6 , 1 3 9 , 9 5 8 号、同第 6 , 8 9 0 , 6 5 0 号、および同第 6 , 9 4 9 , 2 8 9 号など（これら特許の開示内容を参照により本明細書中に援用する）を参照。ガラス繊維は、約 6 0 G P a ~ 約 9 0 G P a の引張モジュラスを有するのが好ましい。ポリエステル繊維は、バージニア州  
10  
リッチモンドのパフォーマンス・ファイバーズ社（ P e r f o r m a n c e F i b e r s ）から商業的に入手可能である。例えば、米国特許第 5 , 2 7 7 , 8 5 8 号、同第 5 , 3 9 7 , 5 2 7 号、同第 5 , 4 0 3 , 6 5 9 号、同第 5 , 6 3 0 , 9 7 6 号、同第 6 , 4 0 3 , 0 0 6 号、同第 6 , 6 4 9 , 2 6 3 号、および同第 6 , 8 2 8 , 0 2 1 号（これら特許の開示内容を参照により本明細書中に援用する）を参照。ポリエステル繊維は、約 2 g / デニール ~ 約 1 0 g / デニールの引張モジュラスを有するのが好ましく、約 3 g / デニール ~ 約 9 g / デニールの引張モジュラスを有するのがさらに好ましく、約 5 g / デニール ~ 約 8 g / デニールの引張モジュラスを有するのが最も好ましい。

【 0 0 1 9 】

アラミド繊維は商業的に入手可能であり、例えば米国特許第 3 , 6 7 1 , 5 4 2 号に説明されている。例えば、有用なポリ（ p - フェニレンテレフタルアミド）フィラメントが、デュポン社からケブラー（ K E V L A R ）（登録商標）の商標で商業的に製造されている。さらに、本発明を実施する上で有用なのは、デュポン社により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）繊維と帝人（株）によりツワロン（ T W A R O N ）（登録商標）の商標で商業的に製造されている繊維；韓国のコロン・インダストリーズ社（ K o l o n I n d u s t r i e s , I n c ）によりヘラクロン（ H E R A C R O N ）（登録商標）の商標で商業的に製造されているアラミド繊維；ならびに、ロシアのカメンスクヴォロクノ（ K a m e n s k V o l o k n o ） J S C により商業的に製造されている p - アラミド繊維である S V M （商標）と R U S A R （商標）、およびロシアの J S C キムヴォロクノ（ C h i m V o l o k n o ）により商業的に製造されている p -  
20  
アラミド繊維である A R M O S （商標）；である。アラミド繊維は、約 6 0 G P a ~ 約 1 4 5 G P a の引張モジュラスを有するのが好ましく、約 9 0 G P a ~ 約 1 3 5 G P a の引張モジュラスを有するのが最も好ましい。  
30

【 0 0 2 0 】

好ましい実施態様においては、本発明のヤーンは、複数のポリオレフィン繊維で構成されるバンドルおよび/または複数の低クリープ性強化用繊維で構成されるバンドルを含み、これらのバンドルを撚り合わせて、撚り合わせた低クリープ性ヤーンが作製される。例えば、好ましい実施態様においては、低クリープ性強化用繊維は、1フィラメント当たり約 3 , 0 0 0 ~ 約 1 2 , 0 0 0 の個別強化用繊維で構成されるバンドルを含む1つ以上のトウを含む。当業界において周知のように、繊維バンドルを該繊維バンドルが含む繊維の  
40  
数で呼ぶ。例えば、3 , 0 0 0 の繊維を含むバンドルは 3 K バンドルと呼ばれ、1 2 , 0 0 0 の繊維を含むバンドルは 1 2 K バンドルと呼ばれる。さらに、各バンドルの複数繊維を一緒に撚り合わせて撚り合わせたバンドルとしてから、2種の異なった繊維を組み合わせて撚り合わせたハイブリッドヤーンにすることができる。この撚り合わせにより繊維の絡み合いが強まり、そしてさらにハイブリッドヤーンの耐クリープ性が高まる。ポリオレフィン繊維バンドルと強化用繊維バンドルは、1インチ当たり約一巻きで個別に撚るのが好ましいが、それより多く撚っても少なくてもよい。

【 0 0 2 1 】

繊維を撚り合わせる種々の方法が当業界に知られている。よく知られている撚り合わせ方法のどれでも（例えばプライイング（ p l y i n g ））使用することができる。有用な  
50

撚り合わせ方法が、例えば、米国特許第2,961,010号、同第3,434,275号、同第4,123,893号、および同第7,127,879号(これらの特許の開示内容を参照により本明細書中に援用される)に記載されている。撚り合わせたヤーンにおける撚りを測定するための標準的な方法はASTM D1423-02である。

#### 【0022】

本発明の撚り合わせた低クリープ性ヤーンは、低クリープ性強化用繊維をポリオレフィン繊維と、前記1種以上のポリオレフィン繊維1インチ当たり約0.5撚り~約5撚りの前記1種以上の低クリープ性強化用繊維という撚り比で、さらに好ましくは約0.75撚り~約3撚りの撚り比で、そして最も好ましくは約1撚りの撚り比で撚り合わせることで作製される。本発明の最も好ましい実施態様では、低クリープ性ヤーンは、撚り合わせたヤーンの重量に関して、低クリープ性強化用繊維の含量よりポリオレフィン繊維の含量のほうが高い。特に、撚り合わせたヤーンおよび撚り合わせたヤーンから作製される物品は、前記ヤーン/物品の重量を基準として、低クリープ性繊維を約10重量%~約45重量%含有するのが好ましく、低クリープ性繊維を約15重量%~約35重量%含有するのがさらに好ましく、そして低クリープ性繊維を約17重量%~約30重量%含有するのが最も好ましい。

#### 【0023】

本発明のハイブリッドヤーンは、織布または不織布に造り上げることできるし、あるいは他の繊維構造物(組みひもや他の構造物を含む)に造り上げることできる。不織布を作製する方法は当業界によく知られている(例えば米国特許第6,642,159号(該特許の開示内容を参照により本明細書中に援用する)に記載の方法)。例えば、本発明のヤーンは、積み重ねてオーバーラップさせた複数の繊維プライを含む不織布に造り上げることができ、この繊維プライを圧密して単一層のモノリシックエレメントにする。このタイプの実施態様においては、各プライがオーバーラップしていないヤーンの集成体を含んでよく、この集成体を、一方向の実質的に平行な配列にて共通の繊維方向に沿って整理させる。このタイプの繊維配列は、当業界において「ユニテープ」として知られており、本明細書中では「単一プライ」と呼ぶ。本明細書中の「配列(array)」は、ヤーンの整然とした配列を表わしており、「平行な配列」は、ヤーンの整然とした平行配列を表わしている。「層」は、1つ以上のプライを含む、織ったヤーンまたは不織ヤーンの平面的配列を表わしている。本明細書中の「単一層」構造物は、単一の一体構造物に圧密されている1つ又は複数の繊維プライで構成されるモノリシック構造物を表わしている。特に好ましい不織布構造物においては、複数の繊維プライ(複数のユニテープ)を互いの上に積み重ね、このときそれぞれの単一プライ(ユニテープ)の平行繊維を、各単一プライの縦繊維方向に関し、隣接したそれぞれの単一プライの平行繊維に対して直角に(0°/90°)に配置する。このような回転した一方向整列が、例えば、米国特許第4,457,985号、同第4,748,064号、同第4,916,000号、同第4,403,012号、同第4,623,573号、および同第4,737,402号に記載されている。不織繊維プライのスタックを、加熱・加圧下で圧密して、あるいは個々の繊維プライを接着させることによって圧密して単一層のモノリシックエレメントを作製する。

#### 【0024】

一般的には、複数プライまたは不織繊維プライを圧密するには、ヤーンを結びつけるために、ヤーンまたは個々の繊維を、ポリマーバインダー物質(当業界では「ポリマーマトリックス」として知られている)でコーティングする必要がある。適切なバインダー物質が当業界においてよく知られており、熱可塑性物質と熱硬化性物質の両方を含む。「コーティングする」という用語は、ポリマーバインダーをヤーン表面もしくは繊維表面に塗布する方法を限定することを意図していない。したがって、本発明のヤーンにポリマーバインダーをコーティングすることもできるし、本発明のヤーンにポリマーバインダーを含浸させることもできるし、本発明のヤーンをポリマーバインダー中に埋め込むこともできるし、あるいはそうでなければ本発明のヤーンにポリマーバインダーを塗布することもでき、次いで必要に応じて、マトリックス材料/ヤーンの組み合わせ物を圧密して複合物を作

10

20

30

40

50

製する。圧密は、乾燥、冷却、加熱、加圧、またはこれらの組み合わせにより行うことができる。加熱および/または加圧は、必要ではない場合がある。繊維または布帛層は、湿式積層法の場合のように、接着剤で貼り合わせることができるからである。

【0025】

織物布帛は、任意の布帛織り方（例えば、平織り、クローフト織り、バスケット織り、サテン織り、および綾織り等）を使用して、当業界によく知られている方法にしたがって作製することができる。最も一般的なのは平織りであって、繊維を $0^\circ/90^\circ$ の配向で一緒に織る。織る前に、ハイブリッドヤーンもしくはヤーンを構成する繊維に、ポリマーバインダー物質をコーティングしてもよいし、あるいはコーティングしなくてもよい。

【0026】

本発明のヤーンから形成される、織物布帛または不織布帛は、低モジュラス熱可塑性物質と高モジュラス剛性物質を含めた、種々のポリマーバインダー（ポリマーマトリックス）物質を使用して作製することができる。適切なポリマーバインダー物質としては、約6,000 psi (41.3 MPa) 未満の初期引張モジュラス；好ましくは約0 未満の、さらに好ましくは約-40 未満の、そして最も好ましくは約-50 未満のガラス転移温度 (Tg)；ならびに、好ましくは少なくとも約50%の、さらに好ましくは少なくとも約100%の、そして最も好ましくは少なくとも約300%の破断点伸び；を有する低モジュラスのエラストマー物質があるが、これに限定されない。適切な高モジュラス剛性物質は、少なくとも約 $1 \times 10^6$  psi (6895 MPa) の初期引張モジュラスを有する（いずれもASTM D638に従って37 にて測定）。このような物質の例が、例えば米国特許第6,642,159号（該特許の開示内容を参照により本明細書中に援用される）に開示されている。本明細書の全体にわたって使用されている「引張モジュラス」とは、繊維に対してはASTM 2256に従って、そしてポリマーバインダー物質に対してはASTM D638に従って測定して得られる弾性率を意味している。ポリマーバインダーは、種々の方法で本発明のヤーンに塗布することができ、「コーティングする (coated)」という用語は、ポリマーバインダーを繊維表面に塗布する方法を限定することを意図していない。

【0027】

本発明によれば、低クリープ性の不織布帛を製造するためには、このような布帛が、布帛の総重量を基準として約10重量%～約80重量%のバインダーを含むのが好ましく、約15重量%～約50重量%のバインダーを含むのがさらに好ましく、そして約20重量%～約40重量%のバインダーを含むのが最も好ましい。したがって、低クリープ性の不織布帛は、バインダーを含めた布帛の総重量を基準として約20重量%～約90重量%の繊維を含有するのが好ましく、約50重量%～約85重量%の繊維を含有するのがさらに好ましく、そして約60重量%～約80重量%の繊維を含有するのが最も好ましい。

【0028】

本発明のヤーンと布帛は、管状構造物（例えば、ホースやパイプ、およびプラスチック製パイプ構造物の強化用外側スリーブ）を作製する上で特に魅力的である。管状構造物を作製するために、本発明のヤーンから形成される布帛を狭い幅にカットし、マンドレルにらせん状に巻き付け、次いで適切な加熱下で（好ましくは加圧下で）硬化させることができる。「狭い幅」とは、布帛構造物が、約1インチ～約20インチ（2.54 cm～50.8 cm）の、さらに好ましくは約2インチ～約16インチ（5.08 cm～40.64 cm）の、そして最も好ましくは約4インチ～約16インチ（10.16 cm～40.64 cm）の幅を有することを意味している。より小さい直径の管状構造物は、一般には、より幅の狭い布帛複合物から作製される。マンドレルに巻き付けた布帛は、約220°F～約280°F（約104～約138）の温度で約2時間～約24時間、さらに好ましくは約220°F～約240°F（約104～約116）の温度で約4時間～約8時間加熱することができる。圧力は、約100 psi～約150 psi（約689 kPa～約1033.5 kPa）の範囲であってよい。このようにして得られるホースをマンドレルから取り外す。

10

20

30

40

50



## 【0029】

布帛構造物をマンドレルに巻き付けるときに、それぞれの連続した層が、例えば、所望する量（例えば、それより前の層の幅の約15%～約75%、さらに好ましくは約半分）だけ前層とオーバーラップしてよい。言うまでもないが、他のオーバーラップ距離（あるいはオーバーラップ無し）を使用してもよい。布帛構造物をらせん状に巻き付ける場合、約40度～約60度の巻き付け角度が好ましい。管状構造物の最大破裂強さを達成するためには、巻き付け角度が約57度でなければならない。管状構造物においてさらに高い強さを達成するためには、布帛複合物を、最初にある方向にマンドレルに巻き付け、次いで反対の方向に巻き付けることによってオーバーラップさせる。こうして得られる管状構造物は、それだけでパイプ、ホース、または導管として使用することができる。これらの構造物は柔軟性であるのが好ましい。これらの構造物は、種々の用途（例えば、高圧ガスもしくは低圧ガスの輸送；ならびに、腐食性化学物質、オイルと他の石油物質、水、および廃棄物などの輸送）に使用することができる。本発明のハイブリッドヤーンから作製される布帛は、種々の化学物質に対する抵抗性が極めて優れている。

10

## 【0030】

本発明の管状構造物に対する他の用途は、既存のパイプやホースのためのカバーまたはライナーとしての用途である。このようなパイプは、金属、プラスチック、または複合物を試用して作製することができる。繊維ネットワークの耐薬品性により、腐食性化学物質を含む化学物質の輸送が可能となり、既存のパイプやホースに対する損傷が最小限に抑えられる。高テナシティのポリオレフィン繊維のカバーを含むパイプ構造物が、2005年9月16日付け出願の同時係属中の米国特許出願第11/228,935号（該特許出願の開示内容を参照により本明細書と矛盾しない範囲で本明細書中に援用する）に開示されている。例えば、本発明のヤーンまたは布帛は、パイプの外面に周りにらせん状に巻き付けることによってパイプに施すことができる。最初に、パイプに本発明の布帛をある方向に巻き付け、次いで布帛を反対方向に巻き付けることによってオーバーラップさせる。布帛をパイプに巻き付けるときに、それぞれの連続した層が、例えば、それより前の層と、該前の層の幅の約1/2だけオーバーラップしてよい。布帛をらせん状に巻き付ける場合、最大破裂強さを得るためには、約40度～約60度の巻き付け角度が好ましく、約57度の巻き付け角度が最も好ましい。このような布帛カバーは、パイプの外面に接着せず、外面に対して自由に移動できるように、単に外面にオーバーレイするのが好ましい。あるいは、布帛カバーを、適切な接着剤によってパイプの外面に接着することができる。本発明において使用できる接着剤の例としては、熱可塑性接着剤と熱硬化性接着剤（いずれも樹脂形態またはキャストフィルム形態）が挙げられる。このような接着剤としては、感圧接着剤、高伸び率ウレタン、およびフレキシブルエポキシ等がある。

20

30

## 【0031】

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

## 【実施例】

## 【0032】

## 実施例1

クリーブ破断時間〔すなわち、3Kトウの炭素繊維〔引張モジュラス = 228 GPa（スペクトラ1000, 1300デニールが83重量%；炭素繊維が17重量%）〕と共に撚り合わせた3つのスペクトラ1000, 1300繊維トウからなるハイブリッドヤーンから作製される1.5インチ（3.81cm）幅の布帛ストリップである布帛サンプルが、一定のクリーブ荷重（一定の荷重、自由な伸び）下にて破断するのにかかる時間〕を、ASTM D6992の段階的等温試験法（SIM）に従って、布帛の極限引張強さの30%にて測定した。3K炭素トウを、組み合わせたスペクトラトウの長さ1インチ当たり一巻きとなるように撚り合わせた。この布帛ストリップを、987ポンド/インチ（176.28 kg/cm）の極限引張強さを有するように測定した。サンプルの測定を、ASTM D6992に従って44,500時間継続した。

40

## 【0033】

50

実施例 2

布帛ストリップを 493.5 ポンド/インチ (88.14 kg/cm) にクリープ荷重を加えたこと以外は、実施例 1 を繰り返した (ASTM D6992 に従って 50% UTS にて測定)。ASTM D6992 に従って、このサンプルの測定を 11,076 時間継続した。

【0034】

実施例 3

布帛ストリップを 789.6 ポンド/インチ (141.02 kg/cm) にクリープ荷重を加えたこと以外は、実施例 1 を繰り返した (ASTM D6992 に従って 80% UTS にて測定)。ASTM D6992 に従って、このサンプルの測定を 615 時間継続した。

10

【0035】

実施例 4

布帛ストリップを 888.3 ポンド/インチ (158.65 kg/cm) にクリープ荷重を加えたこと以外は、実施例 1 を繰り返した (ASTM D6992 に従って 90% UTS にて測定)。ASTM D6992 に従って、このサンプルの測定を 209 時間継続した。

【0036】

比較例 1

スペクトラ布帛スタイル 973 [8×8 バスケット織り、長さおよび幅において布帛 1 インチ当たり 48 トウのスペクトラ 1000, 1300 デニール繊維; UTS = 3659 ポンド/インチ (653.5 kg/cm); コネチカット州スタンフォードのヘクセル社による織り上げ] の 2 インチ (5.08 cm) 幅ストリップのクリープ破断時間を、ASTM D6992 の SIM 法に従って、50%、80%、および 90% の布帛の極限引張強さの下で測定した。クリープ破断時間は、それぞれ 77 時間、2 時間、および 0.02 時間であった。

20

【0037】

比較例 2

ケブラー布帛スタイル 704 [31×31、平織りケブラー 129, 840 デニール繊維; UTS = 900 ポンド/インチ (160.74 kg/cm); ヘクセル社による織り上げ] の 2 インチ幅ストリップのクリープ破断時間を、ASTM D6992 の SIM 法に従って、50%、80%、および 90% の布帛の極限引張強さの下で測定した。クリープ破断時間は、それぞれ 13,300 時間、4 時間、および 0.02 時間であった。

30

【0038】

比較例 3

厚みを通して縫合した、スペクトラ布帛スタイル 973 の層と、5.76 オンス/(ヤード)<sup>2</sup> の炭素布帛の層とを含む複数プライハイブリッド [炭素繊維含量 25 重量%; UTS = 1522 ポンド/インチ (271.83 kg)] の 1 インチストリップのクリープ破断時間を、ASTM D6992 の SIM 法に従って、80% の布帛の極限引張強さの下で測定した。クリープ破断時間は 1 時間であった。

40

【0039】

好ましい実施態様に関して本発明を説明してきたが、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更や修正を行ってよいのは、当業者にとって言うまでもないことである。特許請求の範囲は、開示した実施態様、上記の代替可能な態様、およびこれらに均等な全ての態様をカバーすべく解釈するよう意図されている。

【符号の説明】

【0040】

- 10 ハイブリッドヤーン
- 12 ポリオレフィン繊維
- 14 低クリープ性強化用繊維

50

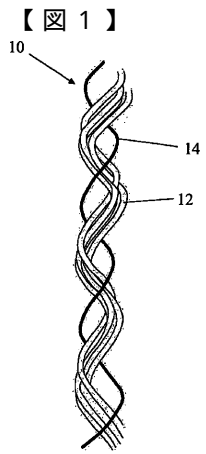


FIG. 1

## フロントページの続き

- (74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100139642  
弁理士 相馬 貴昌
- (72)発明者 グエン, ホイ・エックス  
アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 2 , ミドロシアン, ノースウィッチ・ドライブ 1 3 6 3 2
- (72)発明者 ワグナー, ロリ・エル  
アメリカ合衆国バージニア州 2 3 2 3 1 , リッチモンド, フォートレス・ブレイス 7 9 3 4

審査官 吉澤 英一

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 1 4 9 9 2 8 ( J P , A )  
米国特許第 0 6 9 4 5 1 5 3 ( U S , B 1 )  
特開平 0 7 - 0 5 4 2 3 0 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 4 2 9 9 5 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 4 8 7 4 3 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 1 9 6 7 2 6 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 1 0 8 1 2 4 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 2 9 5 7 3 5 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
D02G 3/04