

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6900

(P2010-6900A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8J</b> 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CFF	3B011
<b>A41D</b> 13/00 (2006.01)	A41D 13/00 Z	4F072
<b>CO8G</b> 18/42 (2006.01)	CO8G 18/42 Z	4J034
<b>DO3D</b> 1/00 (2006.01)	A41D 13/00 B	4L048
	DO3D 1/00 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-166101 (P2008-166101)  
 (22) 出願日 平成20年6月25日 (2008.6.25)

(71) 出願人 000214250  
 ナガセケムテックス株式会社  
 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号  
 (71) 出願人 000003975  
 日東紡績株式会社  
 福島県福島市郷野目字東1番地  
 (74) 代理人 100104813  
 弁理士 古谷 信也  
 (72) 発明者 西田 裕文  
 兵庫県たつの市龍野町中井236 ナガセケムテックス株式会社内  
 (72) 発明者 友光 直樹  
 福島県郡山市富久山町福原字塩島1番地  
 日東紡績株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 身体保護具

(57) 【要約】

【課題】形状や可撓性、強度等を局所的に変化させて保護具の目的に合わせた機能を付与でき、しかも、成形後にも形状等の調節が容易で、かつ、十分な強度を備えた身体保護具を提供する。

【解決の手段】数平均分子量0.1万~3万の両末端に水酸基を1個ずつ有するポリカプロラクトン、及び、前記ポリカプロラクトンに対してモル比で0.40~0.99のブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネート、を含有するポリカプロラクトンワニス強化繊維基材に含浸させた後、乾燥させ、プリプレグを得て、前記プリプレグの複数枚を重ね、加熱・加圧を経て製造した複合材成形体であり、前記ポリカプロラクトンは、ポリカプロラクトンワニス強化繊維基材に含浸させた後において、鎖伸長反応により数平均分子量5万~30万に高分子量化されてなることを特徴とする身体保護具。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(1) 数平均分子量 0.1 万～3 万の両末端に水酸基を 1 個ずつ有するポリカプロラクトン、及び、

(2) 前記ポリカプロラクトンに対してモル比で 0.40～0.99 のブロック化されているもよいジフェニルメタンジイソシアネート

を含有するポリカプロラクトンワニスを強化繊維基材に含浸させた後、乾燥させ、プリプレグを得て、前記プリプレグの複数枚を重ね、加熱・加圧を経て製造した複合材成形体であり、前記ポリカプロラクトンは、ポリカプロラクトンワニスを強化繊維基材に含浸させた後において、鎖伸長反応により数平均分子量 5 万～30 万に高分子量化されてなることを特徴とする身体保護具。

10

**【請求項 2】**

前記ポリカプロラクトンは、プリプレグを得る工程、及び/又は、プリプレグの複数枚を重ね、加熱・加圧する工程において、鎖伸長反応により高分子量化されてなる請求項 1 記載の身体保護具。

**【請求項 3】**

ブロック化されているもよいジフェニルメタンジイソシアネート(2)は、アセトキシムでブロック化されているもよいジフェニルメタンジイソシアネートである請求項 1 又は 2 記載の身体保護具。

**【請求項 4】**

ブロック化されているもよいジフェニルメタンジイソシアネート(2)は、アセトキシムでブロック化されているジフェニルメタンジイソシアネートである請求項 3 記載の身体保護具。

20

**【請求項 5】**

プリプレグは、前記ポリカプロラクトンを数平均分子量 10 万以上に高分子量化させたものである請求項 1～4 のいずれか記載の身体保護具。

**【請求項 6】**

強化繊維基材は、不織布、織物及び編物からなる群から選択されるシート状繊維基材である請求項 1～5 のいずれか記載の身体保護具。

**【請求項 7】**

強化繊維基材は、ガラス繊維、炭素繊維及びアラミド繊維からなる群から選択される少なくとも 1 種の繊維からなるものである請求項 1～6 のいずれか記載の身体保護具。

30

**【請求項 8】**

複合材は、プリプレグの積層枚数を局所的に増加又は減少させたものである請求項 1～7 のいずれか記載の身体保護具。

**【請求項 9】**

保安用、防犯用、警備用、又は、防具用である請求項 1～8 のいずれか記載の身体保護具。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

40

**【0001】**

本発明は、高分子量化されたポリカプロラクトンをマトリックス樹脂とする複合材を成形してなる身体保護具に関する。

**【背景技術】****【0002】**

身体保護具は保安用、防犯用、警備用、スポーツやバイク等の防具用等として使用されており、ポリプロピレンやポリエチレン等の熱可塑性樹脂が広く使用されている。しかしながら、このようなプラスチックを材料とした場合、強度が不足するため、肉厚の材料を使用したり、材料を褶曲させたりしてリブを設ける等の工夫が必要であった。そのため、保護具が高高となり、装着性が悪かったり、外観を損ねたりすることがあった。

50

## 【 0 0 0 3 】

また、従来、熱可塑性樹脂を加熱可塑性するには少なくとも150 程度、又はそれ以上の加熱が必要であった。従って、保護具を個別の装着者の装着部位に合わせるために装着部位に沿わせて変形させることが困難であった。

## 【 0 0 0 4 】

例えば、特許文献1には、炭素繊維とプラスチック樹脂との複合材料からなる膝装具の製造において、装着者の脚の輪郭に応じた形状に成形するために、およそ200 の加熱が必要であることが記載されている。一方、加熱をしないで対象の形状に個別成形されることが特許文献2に記載されているが、湿気硬化性樹脂を使用しており、成形後の形状等の調節は困難である。

10

## 【 0 0 0 5 】

一方、特許文献3には、数平均分子量が2万～10万のポリカプロラク톤をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材を用いた装具が開示されている。このものは、比較的低温で軟化するので、可変形性の問題点を改良するものであるが、高分子量のポリカプロラク톤を含浸させて強度を得ることは難しく、強度を必要とする保護具に適用するためにはかならずしも充分ではなかった。

## 【 0 0 0 6 】

ポリカプロラク톤複合材の強度を上げる技法として、特許文献4には、架橋されたポリカプロラク톤をマトリックス樹脂として使用することが開示されている。しかし、このようなマトリックス樹脂は自着性が不十分であり、積層材料の接着性に問題がある。一方、強度を上げるために高分子量のポリカプロラク톤を使用することが考えられるが、高分子量化とともに溶解粘度が高くなりすぎて、基材に含浸させることが不可能となる。例えば、特許文献5には、エチレン-酢酸ビニル共重合体とポリカプロラク톤とからなる樹脂組成物が開示され、高分子量のポリカプロラク톤も使用可能とされているが、基材に含浸させることはできない。

20

【特許文献1】特開平9-313512号公報

【特許文献2】特表2006-514863号公報

【特許文献3】特表2008-073253号公報

【特許文献4】特開2007-070516号公報

【特許文献5】特開平11-130920号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

上述の現状に鑑みて、本発明の課題は、形状や可撓性、強度等を局所的に変化させて保護具の目的に合わせた機能を付与でき、しかも、成形後にも形状等の調節が容易で、かつ、十分な強度を備えた身体保護具を提供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、(1)数平均分子量0.1万～3万の両末端に水酸基を1個ずつ有するポリカプロラク톤、及び、

40

(2)前記ポリカプロラク톤に対してモル比で0.40～0.99のブロック化されていてよいジフェニルメタンジイソシアネート

を含有するポリカプロラク톤ワニス強化繊維基材に含浸させた後、乾燥させ、プリプレグを得て、前記プリプレグの複数枚を重ね、加熱・加圧を経て製造した複合材成形体であり、前記ポリカプロラク톤は、ポリカプロラク톤ワニス強化繊維基材に含浸させた後において、鎖伸長反応により数平均分子量5万～30万に高分子量化されてなることを特徴とする身体保護具である。

【発明の効果】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、上述の構成により、下記の効果を発揮する。

50

(1) 本発明の身体保護具は、数平均分子量 0.1 万～3 万の両末端に水酸基を 1 個ずつ有するポリカプロラクトン及び前記ポリカプロラクトンに対してモル比で 0.40～0.99 のブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネートを含有するポリカプロラクトンワニスを、強化繊維基材に含浸させた後、鎖伸長反応により前記ポリカプロラクトンを数平均分子量 5 万～30 万に高分子量化させるので、直鎖状に高分子量化されたポリカプロラクトンをマトリックス樹脂として有する。

(2) 本発明の身体保護具は、数平均分子量 0.1 万～3 万の両末端に水酸基を 1 個ずつ有するポリカプロラクトン及び前記ポリカプロラクトンに対してモル比で 0.40～0.99 のブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネートを含有するポリカプロラクトンワニスを含浸させるので、マトリックス樹脂が強化繊維基材に充分含浸されて強化繊維基材と良好に複合化されている。

(3) 本発明の身体保護具は、直鎖状に高分子量化されたポリカプロラクトンをマトリックス樹脂として有するので、加熱により自着性を発揮し、しかも、マトリックス樹脂が強化繊維基材に充分含浸されて強化繊維基材と良好に複合化されているので、繊維強化複合材としての高い強度を有する。

(4) 本発明の身体保護具は、プリプレグ同士の密着性が充分確保されており、プリプレグ積層時のポイド発生がなく、積層成形板の曲げ強度・弾性率が向上する。

(5) 本発明の身体保護具は、ポリカプロラクトンをマトリックス樹脂として有するので、施工後にも熱水や加熱送風機等で比較的低温に加熱することにより形状調節が容易である。

(6) 本発明の身体保護具は、高分子量化されたポリカプロラクトンをマトリックス樹脂とするので高い部材強度を有するため、薄く加工することができ、装着部位に適合しやすい形状に施工でき、装着性、意匠性にも優れる。

(7) 本発明の身体保護具は、ブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネートが比較的少ない割合で使用され、しかも、ジフェニルメタンジイソシアネートは有害性が低く、未反応のジフェニルメタンジイソシアネートは水と反応して無害化され得るので、皮膚等への影響は最小限に抑えられ、安全衛生にも優れている。

(8) ブロック化したジフェニルメタンジイソシアネートを用いることにより、これを配合したポリカプロラクトンワニスのポットライフの延長、作業環境中に存在する水によるイソシアネート基の失活による鎖伸長機能の喪失を好適に回避することができる。

(9) また、ブロック剤であるアセトキシムの脱離温度および沸点が、プリプレグ製造工程で採用される溶剤の乾燥条件とうまく適合させることができるため、特殊な乾燥条件の採用や、追加工程の導入を全く必要とすることなく、系外に揮発・除去できる。更に、アセトキシムが僅かに残留しても、未反応のジフェニルメタンジイソシアネートを水と反応させて無害化する工程で、簡便に溶出・除去され得る。

(10) 本発明の身体保護具は、プリプレグの積層枚数を局所的に増減することにより、形状や可撓性、強度等を局所的に変化させて保護具の目的に合わせた機能を付与でき、しかも、成形後にも形状等の調節が容易で、かつ、十分な強度を備えている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明における両末端に水酸基を 1 個ずつ有するポリカプロラクトンは、 $\epsilon$ -カプロラクトンの重合体であり、 $\epsilon$ -カプロラクトンに重合開始剤を加えて、必要に応じて触媒を使用しつつ、重合することにより得ることができる。反応温度としては、例えば、120～220 であり、好ましくは 150～200 にて数時間、攪拌下に反応させて得ることができる。

【0011】

上記重合開始剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のアルキレングリコール；イソフタルルアルコール、テレフタルルアルコール、 $\epsilon$ -ビスヒドロキシエチルテレフタレート、 $\epsilon$ -ビスヒドロキ

10

20

30

40

50

シエチルイソフタレート等の芳香族ジオール；シクロヘキサン1,4-ジオール、シクロヘキサン1,4-ジメタノール等の脂環式ジオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンアジペートジオール、ポリプロピレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリエチレンプロピレンジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール等を挙げることができる。

【0012】

上記触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラエチルチタネート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、オクチル酸スズ、塩化第一スズ等を挙げることができる。触媒の使用量は、好ましくは0.5~500ppmである。

10

【0013】

本発明において、ワニス中のポリカプロラク톤の数平均分子量は0.1万~3万であり、下限は好ましくは0.5万、より好ましくは1万であり、上限は好ましくは2.5万である。数平均分子量が0.1万未満であると、ブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネートの配合量が相対的に増加し、強度等の樹脂物性が充分でないおそれがあり、数平均分子量が3万を超えると、たとえ溶剤に溶かしても粘度が高いため基材に充分に含浸しなくなる。数平均分子量の数値は、一般に、測定誤差や測定方法に伴う相違が存在することが知られている。本発明において、ワニスに用いるポリカプロラク톤の数平均分子量は、末端基定量法により求めることができる。

20

【0014】

ポリカプロラク톤ワニスを得るための溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等を挙げることができる。これらのうち、ポリカプロラク톤の溶解度が高いという観点から酢酸エチルが好ましく、沸点が低くなく作業中の揮発が低く抑えられるという観点からセロソルブアセテートが好ましく、安全性の観点からは、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートが好ましい。

【0015】

溶剤の使用量は、ポリカプロラク톤の分子量によるが、ポリカプロラク톤100重量部に対して、20~300重量部が好ましく、ポリカプロラク톤の数平均分子量が0.5万以上であれば、50重量部以上であることが好ましい。溶剤を300重量部を超えて使用すると、強化繊維基材へのポリカプロラク톤の付着量が低下し、溶剤を乾燥した後の樹脂付着量が減少し、強化繊維基材への複数回の含浸と乾燥工程を繰り返さなければならず、経済的ではない。

30

【0016】

ブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネートの含有量は、ポリカプロラク톤に対してモル比で0.40~0.99である。ブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネートの配合比がこの範囲未満であると、高分子量化が不充分であり、この範囲を超えると、過剰のイソシアネート基が架橋形成に働き、直鎖状構造が破られる可能性が高くなり、不都合である。好ましくはモル比で0.6~0.98であり、より好ましくは0.80~0.97である。

40

【0017】

本発明で用いるジフェニルメタンジイソシアネートはブロック化して用いることができる。ジフェニルメタンジイソシアネートの代わりにブロック化したジフェニルメタンジイソシアネートを用いることにより、これを配合したポリカプロラク톤ワニスのポットライフの延長、作業環境中に存在する水によるイソシアネート基の失活による鎖伸長機能の喪失を好適に回避することができる。ブロック剤が脱離した後は、ジフェニルメタンジイソシアネートの場合と全く同じ機構で両末端に1個ずつ水酸基を有するポリカプロラク톤と反応し、その効果に本質的な差異は生じない。

50

## 【0018】

ジフェニルメタンジイソシアネートのブロック剤としては、例えば、 $\alpha$ -カプロラクタム、フェノール、メチルエチルケトンオキシムが使用可能であるが、解離温度や安全衛生上の観点から、アセトキシムが好ましい。アセトキシムブロックの解離温度は130～135℃で、脱離後のアセトキシムの沸点は133℃であり、145℃以下で樹脂中から完全にアセトキシムを脱離、蒸発させることができる。そのため、アセトキシムでブロックしたジフェニルメタンジイソシアネートの使用は、プリプレグ製造工程で採用される溶剤の乾燥条件とうまく適合させることができるため、特殊な乾燥条件の採用や、追加工程の導入を全く必要とすることなく、系外に揮発・除去できる。更に、アセトキシムが僅かに残留したとしても、アセトキシムの水への溶解性が非常に高いため、未反応のジフェニルメタンジイソシアネートを水と反応させて無害化する工程で、簡便に溶出・除去され得る。

10

## 【0019】

本発明においては、ブロック化されていてもよいジフェニルメタンジイソシアネート(2)としては、ブロック化されたジフェニルメタンジイソシアネートでも、ブロック化されていないジフェニルメタンジイソシアネートでも、これらの併用でもよく、好ましくはブロック化されたジフェニルメタンジイソシアネートであり、より好ましくはアセトキシムでブロック化されたジフェニルメタンジイソシアネートである。

## 【0020】

本発明における強化繊維基材の素材としては、例えば、アラミド等の有機繊維やガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維の他にも、ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ乳酸繊維等の合成繊維織物；麻（大麻、亜麻、黄麻等）繊維、竹繊維、パルプ、綿繊維、ココヤシ繊維、羊毛、絹、パナナ、ケナフなどの天然繊維、レーヨン等の再生繊維等を挙げることができる。好ましくは、ガラス繊維、炭素繊維又はアラミド繊維である。

20

## 【0021】

また、強化繊維は、繊維強化ポリカプロラク톤の強度を向上させるために、繊維長は10mm以上であることが好ましく、20mm以上の長繊維や強化繊維基材内で実質的に切断箇所がない連続長繊維であることがより好ましい。また、繊維束の番手は50～200texであることが好ましく、また、強化繊維基材が面状体の場合は単重が、100～600g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

30

## 【0022】

本発明において、かかる強化繊維基材の形態としては、例えば、織物、編物、ステッチ基材、組物、繊維系条が一方向若しくは複数方向に直線状に配置された連続繊維不織布、及びチョップドストランドマット若しくは連続繊維マットのマット基材の群から選ばれたいずれか、又はこれらの組合せである編織物、を挙げることができる。

## 【0023】

また、強化繊維基材は、ポリカプロラク톤との密着性を向上させるために、表面処理されていてもよい。例えば、ガラス繊維であれば、シランカップリング剤で処理してもよい。シランカップリング剤としては、加水分解性基と疎水基（有機基）とを有するシラン化合物であって、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン等の不飽和二重結合を有するもの； $\gamma$ -（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基を有するもの； $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\gamma$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（N-ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するアミノシラン化合物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用することができる。これらのうち、好ましくはエポキシシラン化合物やアミノシラン化合物である。

40

50

## 【0024】

本発明におけるプリプレグは、ポリカプロラクトンワニスを強化繊維基材に含浸させた後、例えば、100～170 で乾燥し溶剤を揮発させて得ることができる。この際、ジフェニルメタンジイソシアネートの働きで鎖伸長反応により高分子量化したポリカプロラクトンを生成させることができる。ブロック化したジフェニルメタンジイソシアネートを使用した場合、ブロック剤の解離温度未満で乾燥させることにより、伸長反応が進行せず、一方、ブロック剤の解離温度以上で乾燥させることにより、伸長反応を進行させることができる。この場合、170 超過の温度で溶剤を揮発させると、ポリカプロラクトンの熱劣化が進行してしまい、鎖伸長反応によってせっかく高分子量化しても、分子鎖の切断により分子量が低下してしまうので好ましくない。なお、溶剤を揮発させるための時間は、温度にもよるが、5分～30分程度が好ましい。

10

## 【0025】

上記プリプレグにおいては、強化繊維の1枚又は複数枚（例えば、所望により、2～3枚）を用いることができる。

## 【0026】

プリプレグの複数枚を重ね、加熱・加圧して複合材成形体を得るには、プレス成形装置を用いて行うことができる。射出成形においては、強化繊維がマトリックス樹脂と熔融混練され、射出されるので、成形後強化繊維は数ミクロン～数百ミクロンに細断されるが、プレス成形においては、成形により強化繊維は細断されることがなく、成形品中にほぼそのままの形態で維持される。

20

## 【0027】

プリプレグの積層枚数は、保護具の種類や必要な強度等により異なるが、一般的に、2～30枚程度、好ましくは5～15枚程度である。

## 【0028】

プレス機による成形温度は、130～200 が好ましく、より好ましくは150～180 である。この際、ジフェニルメタンジイソシアネートの働きで鎖伸長反応により高分子量化したポリカプロラクトンを生成させることができる。ブロック化したジフェニルメタンジイソシアネートを使用した場合、ブロック剤の解離温度以上の温度を使用することにより、伸長反応を進行させることができる。

30

## 【0029】

成形圧は、一般には、0.5～5MPa程度である。成形後、冷却して製品を取り出す。

## 【0030】

加熱加圧し成形する工程では、プリプレグの複数枚を積層する場合は、強化繊維基材の繊維方向を揃えてもよく、又は、変化させてもよく、繊維方向を変えて積層することにより、耐荷重性を調節することができる。

## 【0031】

本発明においては、上述のようにポリカプロラクトンワニスを強化繊維基材に含浸させた後、前記ポリカプロラクトンは、好ましくは、プリプレグを得る工程、及び/又は、プリプレグの複数枚を重ね、加熱・加圧する工程において、鎖伸長反応により高分子量化させる。前者の工程で高分子量化すれば、積層し成形する工程の生産効率を向上させることができ、後者の工程で高分子量化すれば、プリプレグ同士の密着性を向上させることがより容易に行なうことができる。本発明において、鎖伸長反応とは、一つのテレケリックなポリカプロラクトンの末端水酸基と他のテレケリックなポリカプロラクトンの末端水酸基とが、ジフェニルメタンジイソシアネートの1分子によって結合し、ジフェニルメタンジイソシアネート残基を介してポリカプロラクトンが直鎖状に連結して、分子量が元のポリカプロラクトンの2倍になる反応が、添加したジフェニルメタンジイソシアネートを全て消費するまで残りの末端水酸基にも繰り返し起こり、最終的に高分子を形成することをいい、このような高分子を本明細書では高分子量化したポリカプロラクトンと称する。

40

## 【0032】

50

本発明においては、前記ポリカプロラク톤を分子量5万～30万に高分子量化する。この鎖伸長反応により数平均分子量を2倍以上にすることが好ましく、4倍以上にすることがより好ましく、5倍以上が更に好ましい。高分子量化したポリカプロラク톤の数平均分子量は、好ましくは下限が5万、より好ましくは5.5万、さらに好ましくは8万、一層好ましくは10万である。上限は、例えば25万、20万であってもよい。これらの下限と上限を組合せた範囲は各種であってよく、例えば10万～25万の範囲であってよい。鎖伸長反応させた高分子量化ポリカプロラク톤は、数平均分子量が5万未満であると、保護具の強度が充分でなく、30万を超えて鎖伸長しようとする、ポリカプロラク톤とのモル比をできるだけ1:1に近づける必要があり、部分的に架橋を引き起す危険性が増すため好ましくない。なお、数平均分子量の数値は、測定誤差や測定方法に伴う相違を一般には有していることが知られている。本発明において、プリプレグ又は複合材成形体における高分子量化したポリカプロラク톤の数平均分子量は、クロロホルムを移動相としてポリスチレン標準サンプルを分子量標準にしてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC測定）で測定することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0033】

また、本発明においては、上述の方法で製造された複合材であれば本発明に使用することができる。従って、プリプレグを得る工程を前工程として加熱・加圧成形する工程を連続して行っても良く、又は、プリプレグを得る工程が別を実施され、例えば、予め製造されたものであってもよく、又は、別の場所で製造されたものであってもよい。プリプレグを得る工程と、該工程で得たプリプレグを使用して加熱・加圧成形する工程とを独立して行ってもよい。

#### 【0034】

本発明において、強化繊維基材とポリカプロラク톤の重量割合は、繊維の種類により異なり得るが、例えば、ガラス繊維の場合には、繊維強化ポリカプロラク톤全重量に対して、強化繊維基材10～80重量%が好ましく、30～70重量%がより好ましい。強化繊維基材の重量が10重量%未満であると、成形品の物性が低下したり、そりやうねりが大きくなったりする傾向にあり、80重量%を超すと、繊維に樹脂が未含浸となる傾向にある。その他の種類の繊維であっても、上記値を参考にしつつ、適宜配合割合を求めることができる。

#### 【0035】

本発明において、繊維強化ポリカプロラク톤は、具体的には、例えば、強化繊維基材、好ましくは繊維長10mm以上のガラス繊維を10～80重量%、更に好ましくは30～70重量%含有し、数平均分子量5万～30万に高分子量化したポリカプロラク톤をマトリックス樹脂としてなり、JIS K 7017「繊維強化プラスチック-曲げ特性の求め方」に準拠して測定した複合材の曲げ弾性率が6GPa以上、曲げ強度が70MPa以上であり、かつ、荷重-変位線図において、耐試験荷重率50%を曲げ破壊後10mm以上の変位において維持するものでありうる。

#### 【0036】

保護具によっては、身体の広い面積を覆う場合があり、可撓性が必要とされる場合がある。このような場合は、例えば、円形、四角形、帯状等の適宜の形状及び大きさのプリプレグを局所的に、例えば、一層強度を高めたい部位を覆うように、多数を一定又は適宜の間隔で繰り返して凹凸パターン状に積層する等により、凹部（すなわち、プリプレグ積層枚数が少ない部位）による可撓性と凸部（すなわち、プリプレグ積層枚数が多い部位）による保護性を両立させることができる。本発明においては、このような局所的に積層枚数を増減することは、プリプレグの自着性により容易に行うことができる。また、加熱・加圧成形する工程の後、必要に応じて、必要な部材の取り付け、組み立て、形状等の修正、仕上げ等を施すことができる。

#### 【0037】

本発明の身体保護具は、保安用、防犯用、警備用、運動やバイク等の防具用等に好適に適用することができる。



## 【実施例】

## 【0038】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1～2、比較例1～3

## 1. 使用材料

プリプレグ製造用のワニスに用いたポリカプロラクトン樹脂は、末端基定量法により求めた数平均分子量が1万の両末端水酸基のポリカプロラクトンPLACCEL-H1P（ダイセル化学工業社製）（これを樹脂1とする）と、末端基定量法により求めた数平均分子量が5万の両末端水酸基のポリカプロラクトンPLACCEL-H5（ダイセル化学工業社製）（これを樹脂2とする）である。

10

## 【0039】

鎖伸長剤として、ジフェニルメタンジイソシアネートMILLIONATE MT（日本ポリウレタン工業社製）（以下MDIともいう）、及びMDIをアセトキシムでブロックしたアセトキシムブロックMD（以下ACX-MDIともいう）を用いた。これらは少量のメチルエチルケトンに溶解させてから所定量をポリカプロラクトンワニスに添加した。

ワニス調製時の溶剤は、セロソルブアセテートを使用した。

強化繊維基材は、全てガラス繊維織物（日東紡績社製IPC規格7628ガラス繊維織物、エポキシシラン表面処理、単位重量203g/m<sup>2</sup>）を使用した。

20

## 【0040】

## 2. ワニス調製

## (1) 実施例1に用いたワニス

樹脂1を80で約4時間加熱し、50%濃度になるように溶剤を添加した。その後、十分に攪拌して樹脂中の固形分が完全に溶解したことを確認した。鎖伸長剤としてMDIをポリカプロラクトンに対してモル比0.95になる量を少量のメチルエチルケトンに溶解させてから添加した後、更に攪拌した。高分子量化して高粘度化することを防止するために、樹脂ワニスを約40に自然冷却した。

## 【0041】

## (2) 実施例2に用いたワニス

樹脂1を80で約4時間加熱し、50%濃度になるように溶剤を添加した。その後、十分に攪拌して樹脂中の固形分が完全に溶解したことを確認した。鎖伸長剤としてACX-MDIをポリカプロラクトンに対してモル比0.95になる量を少量のメチルエチルケトンに溶解させてから添加した後、更に攪拌した。高分子量化して高粘度化することを防止するために、樹脂ワニスを約40に自然冷却した。

30

## 【0042】

## (3) 比較例1に用いたワニス

樹脂2を80で約4時間加熱し、42%濃度になるように溶剤を添加した。その後、十分に攪拌して樹脂中の固形分が完全に溶解したことを確認した。鎖伸長剤は添加せず、樹脂ワニスを約40に自然冷却した。

## 【0043】

## (4) 比較例2に用いたワニス

樹脂2を80で約4時間加熱し、50%濃度になるように溶剤を添加した。その後、十分に攪拌して樹脂中の固形分が完全に溶解したことを確認した。鎖伸長剤としてMDIをポリカプロラクトンに対してモル比0.19になる量を少量のメチルエチルケトンに溶解させてから添加した後、更に攪拌した。溶剤の揮発を防止するためフタをした後、恒温器中、80で24時間保温放置し、次のプリプレグ製造工程に移行する前に完全に鎖伸長反応を終結させ、樹脂を予め高分子量化した。このワニスは、高分子量化により高粘度化したため、45%濃度になるように溶剤を再度添加した。樹脂を恒温器から取り出し、フタをしたまま約40に自然冷却した。

40

## 【0044】

50

(5) 比較例3に用いたワニス

樹脂1を80で約4時間加熱し、50%濃度になるように溶剤を添加した。その後、十分に攪拌して樹脂中の固形分が完全に溶解したことを確認した。鎖伸長剤は添加せず、樹脂ワニスを約40に自然冷却した。

【0045】

3. プリプレグ作製

以下の手順で各プリプレグを作製した。まず、強化繊維基材を300mm×300mmのサイズに裁断した。トレイ上に調製したワニスを均一に撒き、強化繊維基材を1枚置いた後、更に強化繊維基材の上から樹脂を撒いた。脱泡ローラーにて強化繊維基材が透明になるまでローラー掛けを行い、目視で十分に含浸したことを確認後、150で15分間放置し、溶剤を除去して各プリプレグを作製した。実施例1~2については、溶剤の乾燥と同時に高分子量化を行なった。各プリプレグの樹脂付着量を表1示した。

10

【0046】

4. プレス成形

プレス温度170で、プレス盤面内に各プリプレグを10枚セットした。プリプレグの両側に2mm厚さのスペーサをセットし、成形圧力2MPaにより材料を加圧した。その後、ヒーター電源を落とし、40以下に自然冷却後、圧力を開放し成形板を取り出した。

【0047】

評価

20

(1) 成形板の外観評価

実施例1~2、比較例3の成形板の外観を目視で確認した結果、ボイドの無い良好な繊維強化複合材であることが確認された。比較例1~2の成形板は、全体的には透明感があり、樹脂が繊維にある程度含浸している様子であるが、層間に若干の白化やボイドが発生していたため、樹脂と繊維との密着性が低いことが確認された。

【0048】

(2) 分子量測定

実施例及び比較例で得た各成形板のマトリックス樹脂の数平均分子量をGPCで下記条件により測定した。結果を表1に示した。

・サンプル調製法：作製した成形板から0.075gの小片を切り出し、ガラス製サンプル瓶に入れ、クロロホルム(特級試薬)を加えて3.0gとした。それを一晩振盪し続け、樹脂部分を完全に溶解させた。その後メンブランフィルター濾過により、ガラス繊維を濾別し、GPC測定供試用サンプルとした。

30

・GPC測定条件：Waters社製高速液体クロマトグラム装置Waters600を用い、Polymer Laboratories社製カラムPlgel 5µm Guard 50×7.5mm+Plgel 5µm MIXED-C 300×7.5mm×2本を連結した固定相に、クロロホルムを移動相として、流速1.0mL/min、カラム温度30で測定した。検出器はWaters社製RIディテクターWaters2410を用いた。数平均分子量はポリスチレン標準試料を用いて作成した検量線から算出した。

40

【0049】

(3) 3点曲げ試験

実施例及び比較例で得た各成形板の3点曲げ試験(JIS K 7017準拠)結果を表1に示した。

【0050】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂 ワニス	樹脂種類	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 1
	樹脂濃度 (wt%)	50	50	42	45	50
強化 繊維	単位重量 (g/m <sup>2</sup> )	203	203	203	203	203
	表面処理	エポキシソラン	エポキシソラン	エポキシソラン	エポキシソラン	エポキシソラン
鎖 伸 長 剤	種類	MDI	ACX-MDI	無し	MDI	無し
	ポリカプロラク トに対するモル比	0.95	0.95	—	0.19	—
プリ プレ グ	樹脂付着 率(%)	45.3	43.1	44.8	41.9	47.2
成 形 板	GPCによ る数平均 分子量 (Mn)	5.9万	7万	6万	8万	2.1万
	繊維含有 量 (wt%)	61	60	59	62	58
	曲げ強さ (MPa)	164	159	117	115	58
	曲げ弾性 率 (GPa)	14.8	15.2	12.1	10.4	12.9

10

20

## 【0051】

実施例で製作したポリカプロラクトン複合材マトリックスの数平均分子量はワニス調製に用いたポリカプロラクトンの数平均分子量の約6～7倍に高分子量化していた。実施例1、2で製作したポリカプロラクトン複合材は、比較例1、2で製作したポリカプロラクトン複合材と比較してどちらも数平均分子量が大差ないレベルであったにもかかわらず、繊維と樹脂の密着性が高いことで、曲げ強さ及び曲げ弾性率ともに高い値を示したと考えられる。比較例3については、数平均分子量が低いことで、曲げ強さ及び曲げ弾性率ともに低い値を示したと考えられる。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 平山 紀夫

福島県福島市郷野目字東1番地 日東紡績株式会社内

Fターム(参考) 3B011 AB01 AB11 AC04

4F072 AA02 AA07 AB06 AB09 AB10 AB28 AB29 AB30 AD43 AG03

AG17 AH02 AH22 AJ04 AJ22 AK05 AK14 AL01 AL08

4J034 DA01 DB04 DB07 DF12 DF16 DF20 DH02 DH05 HA01 HA07

HC12 HC64 HC67 HC71 HD03 HD04 HD12 JA30 QA05 QC05

RA03 RA05

4L048 AA03 BA00 CA01 DA01