

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6408988号
(P6408988)

(45) 発行日 平成30年10月17日 (2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日 (2018.9.28)

(51) Int. Cl.	F I
DO2G 3/22 (2006.01)	DO2G 3/22
B32B 5/26 (2006.01)	B32B 5/26
DO3D 15/00 (2006.01)	DO3D 15/00 C
DO3D 1/00 (2006.01)	DO3D 1/00 A

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-526559 (P2015-526559)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成25年7月25日 (2013.7.25)		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2015-529754 (P2015-529754A)		Honeywell International Inc.
(43) 公表日	平成27年10月8日 (2015.10.8)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード115
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/052016		115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950
(87) 国際公開番号	W02014/058513		United States of America
(87) 国際公開日	平成26年4月17日 (2014.4.17)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	13/568,097		
(32) 優先日	平成24年8月6日 (2012.8.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多方向繊維強化テープ／フィルム物品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

扁平なマルチフィラメントヤーンを含むポリマーテープであって、該ヤーンは、一緒に燃合されかつ一緒に結合又は融着されている複数の連続ポリマーフィラメントを含み、かつ、ヤーンの長さ1インチ（2.54cm）あたり少なくとも11燃数であって15燃数以下であり、該テープは、少なくとも15g／デニールの極限引張り強さを有し、該テープの極限引張り強さ（g／デニール）にテープの極限伸び（％）を乗じた値（UTS・UE）が少なくとも150であるポリマーテープ。

【請求項2】

扁平なマルチフィラメントヤーンを含むポリマーテープであって、該ヤーンは、一緒に燃合されかつ一緒に融着されている複数の連続ポリマーフィラメントを含み、かつ、ヤーンの長さ1インチ（2.54cm）あたり少なくとも11燃数であって15燃数以下であり、該テープは、互いに対して比例しており、関係式：

$$y = -0.04x + b \quad (\text{ここで、} b = 5 \text{ 以上であり、} x \text{ は} 25 \text{ 以上である})$$

に合致する極限伸び（y）（％）及び極限引張り強さ（x）（g／デニール）を有するポリマーテープ。

【請求項3】

複数のポリマーテープを含む層を形成する方法であって、

（a）複数のポリマーテープであって、それぞれのポリマーテープが扁平なマルチフィラメントヤーンを含んでおり、該ヤーンが、ヤーンの長さ1インチ（2.54cm）あた

10

20

り少なくとも1 1撚数であって1 5撚数未満まで一緒に撚合されかつ一緒に結合又は融着されている複数の連続ポリマーフィラメントを含み、該ポリマーテープが少なくとも1 0 : 1 の平均断面アスペクト比を有するところの複数のポリマーテープを与え；

(b) 該複数のポリマーテープを、それらの端部のみが互いと接触するように、並んだ平面状のアレイに配列し；

(c) 場合によっては該テープのアレイの上にポリマーバインダー材料を施し；そして

(d) 該テープのアレイを実質的に平面状の一体層にコンソリデーションするのに十分な条件下で該テープのアレイに熱及び／又は圧力を加える；

ことを含む方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 0 9 年 8 月 1 1 日出願の同時係属中の出願 1 2 / 5 3 9 , 1 8 5 (その全ての開示事項を参照として本明細書中に包含する) の一部継続出願である。

本発明は、高テナシティで高い伸びのマルチフィラメントポリマーテープ、並びにそれから製造される耐弾性布帛、複合材料、及び物品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

SPECTRA (登録商標) ポリエチレン繊維 / ヤーン又はKEVLAR (登録商標) 及びTWARON (登録商標) のようなアラミド繊維 / ヤーンのような高性能熱可塑性繊維 / ヤーンは、優れた耐弾性を有する物品を形成するために有用であることが公知である。耐弾ベスト、ヘルメット、車両用パネル、及び軍装備品の構造部材のような物品は、通常は、それらの非常に高い強度重量比性能のために高強度繊維 / ヤーンを含む布帛から製造される。多くの用途のために、繊維 / ヤーンを織布又は編布に形成することができる。他の用途のためには、繊維 / ヤーンをポリマーマトリクス材料中に封入又は埋封して不織布に形成することができる。1 つの通常の不織布構造においては、複数の一方向配向繊維 / ヤーンを概して同一平面関係で配列して、マトリクス材料で被覆して繊維 / ヤーンを結合させる。通常は、かかる一方向配向繊維 / ヤーンの複数のプライをマルチプライ複合材料に融合させる。例えば、不織繊維 / ヤーンプライの複数のプライを含む耐弾性複合材料が記載されている米国特許 4 , 4 0 3 , 0 1 2 ; 4 , 4 5 7 , 9 8 5 ; 4 , 6 1 3 , 5 3 5 ; 4 , 6 2 3 , 5 7 4 ; 4 , 6 5 0 , 7 1 0 ; 4 , 7 3 7 , 4 0 2 ; 4 , 7 4 8 , 0 6 4 ; 5 , 5 5 2 , 2 0 8 ; 5 , 5 8 7 , 2 3 0 ; 6 , 6 4 2 , 1 5 9 ; 6 , 8 4 1 , 4 9 2 ; 及び 6 , 8 4 6 , 7 5 8 (これらは全て、本発明と矛盾しない範囲で参照として本明細書中に包含する) を参照。

20

30

【0 0 0 3】

不織布における構成繊維 / ヤーンは織成材料における繊維 / ヤーンのように捲縮されていないので、不織布から製造される複合材料は織布複合材料よりも良好に発射体を停止させることが公知である。繊維 / ヤーンの捲縮は、繊維 / ヤーンが緊張状態を維持して発射体のエネルギーを直ちに吸収する能力を減少させ、これによってそれらの有効性を低下させる。更に、不織布に対する発射体の損傷は織布と比べてより局在化され、これによってマルチヒット性能を向上させることができる。しかしながら、不織複合材料の技術は未だ不完全である。例えば、伝統的な不織複合材料は、構成繊維 / ヤーンを結合している状態に維持するためには一般に樹脂被覆が必要であるので理想的ではない。この樹脂はより多い量の高強度繊維 / ヤーンの代わりに存在しており、全体的な繊維 / ヤーンの含量が減少するために、等重量基準での最大の達成しうる耐弾効率が樹脂被覆を含まない布帛と比べて減少する。更に、伝統的なマルチプライ不織布は、隣接するプライを 0 ° / 9 0 ° の角度でクロスプライすることによって形成される。これは、この構造が他の構造よりも大きい弾丸貫通抵抗性を達成することが分かっているからである。しかしながら、0 ° / 9 0 ° のプライは、布帛をヘルメット又は他の湾曲している物品の製造におけるように異なる外形に成形する場合には層間剥離を起こしやすい。これによりそれらの多用途性が低下

40

50

する。したがって、向上した防弾性能及び多用途性を有する不織複合材料に対する長年にわたる切実な必要性が当該技術において存在している。

【0004】

この点に関し、不織複合材料の構成部材として、樹脂で被覆したマルチフィラメントヤーンではなく樹脂で被覆したストリップ又はリボンを用いることによって複合材料の耐弾性能を向上させることができることが、同時係属中の出願12/539,185(参照として本明細書中に包含する)において最近記載された。12/539,185に記載されているように、これは、比較的平坦な長方形の断面(即ち少なくとも約5のアスペクト比)を有する超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)リボンを含む複合材料の耐弾有効性を、より通常の丸い断面を有するUHMW-PEマルチフィラメントヤーンから形成された複合材料と比較した米国特許4,623,574において初めて認識された。驚くべきことに、マルチフィラメントヤーンはリボンよりも高いテナシティー、即ち23.6 g/デニールに対して30 g/デニールのテナシティーを有し、リボンで構成される複合材料の比エネルギー吸収(SEA)値はヤーンで構成される複合材料のSEAよりも高かったことが見出された。平坦なリボン又はテープからの物品の形成を開示している他の公報は、米国特許4,413,110;4,996,011;5,002,714;5,091,133;5,106,555;5,200,129;5,578,373;5,628,946;6,017,834;6,328,923;6,458,727;6,951,685;7,279,441;7,470,459;7,740,779;及び7,976,930;並びに米国特許出願公開2010/0260968;である。

【0005】

これらの公報においては、平坦な繊維構造体を形成する種々の方法が教示されている。1つの方法においては、ポリエチレンフィラメントを昇温温度において接触圧にかけてフィラメントの一部を選択的に熔融してこれらを結合させ、次に結合されたフィラメントを圧縮してテープを形成する。他の方法においては、ポリエチレン粉末を昇温温度において圧縮して粉末粒子を結合させて連続シートにして、これを更に圧縮及び延伸する。かくして製造されるポリエチレンテープは、TENSYLON(登録商標)の商標で商業的に入手でき、現在はWilmington, DEのE.I. du Pont de Nemours and Companyから入手でき、米国特許5,091,133に記載されている。かかるTENSYLON(登録商標)テープに関して報告されている最も高い極限引張強さ(UTS)は19.5 g/d(1.67 GPa)であり、極限伸び(%) (UE%)は1.9%である。オランダのRoyal DSM N.V.から商業的に入手できるポリエチレンテープ(彼らの米国特許出願公開2008/0156345に記載されている)は、36.7 cN/dtex(41.58 g/デニール)の報告されているUTS、及び3.2%の報告されているUE%を有する。日本のTeijin Fibers Ltd.からENDUMAX(登録商標)の商標で商業的に入手できるポリエチレンテープは、22~28.6 g/デニールの範囲の報告されているUTS、及び1.5%~2%の範囲の報告されているUE%を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許4,403,012

【特許文献2】米国特許4,457,985

【特許文献3】米国特許4,613,535

【特許文献4】米国特許4,623,574

【特許文献5】米国特許4,650,710

【特許文献6】米国特許4,737,402

【特許文献7】米国特許4,748,064

【特許文献8】米国特許5,552,208

【特許文献9】米国特許5,587,230

【特許文献10】米国特許6,642,159

【特許文献 1 1】米国特許 6, 8 4 1, 4 9 2
 【特許文献 1 2】米国特許 6, 8 4 6, 7 5 8
 【特許文献 1 3】米国特許出願 1 2 / 5 3 9, 1 8 5
 【特許文献 1 4】米国特許 4, 4 1 3, 1 1 0
 【特許文献 1 5】米国特許 4, 9 9 6, 0 1 1
 【特許文献 1 6】米国特許 5, 0 0 2, 7 2 4
 【特許文献 1 7】米国特許 5, 0 9 1, 1 3 3
 【特許文献 1 8】米国特許 5, 1 0 6, 5 5 5
 【特許文献 1 9】米国特許 5, 2 0 0, 1 2 9
 【特許文献 2 0】米国特許 5, 5 7 8, 3 7 3
 【特許文献 2 1】米国特許 5, 6 2 8, 9 4 6
 【特許文献 2 2】米国特許 6, 0 1 7, 8 3 4
 【特許文献 2 3】米国特許 6, 3 2 8, 9 2 3
 【特許文献 2 4】米国特許 6, 4 5 8, 7 2 7
 【特許文献 2 5】米国特許 6, 9 5 1, 6 8 5
 【特許文献 2 6】米国特許 7, 2 7 9, 4 4 1
 【特許文献 2 7】米国特許 7, 4 7 0, 4 5 9
 【特許文献 2 8】米国特許 7, 7 4 0, 7 7 9
 【特許文献 2 9】米国特許 7, 9 7 6, 9 3 0
 【特許文献 3 0】米国特許出願公開 2 0 1 0 / 0 2 6 0 9 6 8
 【特許文献 3 1】米国特許 5, 0 9 1, 1 3 3
 【特許文献 3 2】米国特許出願公開 2 0 0 8 / 0 1 5 6 3 4 5

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

TENSYLON（登録商標）、DYNEEMA（登録商標）、及びENDUMAX（登録商標）ポリマーテープは最新技術における進歩を示しているが、高い極限引張強さ（UTS）において向上した極限伸びを有するポリマーテープに対する必要性が存在する。UE %がより高いとエネルギー吸収がより大きく、エネルギー吸収がより大きいと耐弾性がより向上するので、高いUE %が望ましい。しかしながら、より高いUTSを有する材料を製造する努力が当該技術において絶え間なく行われているが、UTSが増加すると必然的にUE %が減少する。したがって、改善の必要性は未だ持続している。本発明はこの必要性に対する解決法を与える。

30

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明は、燃合され、結合されている複数の連続ポリマーフィラメントを含む扁平なマルチフィラメントヤーンを含み、テープは少なくとも15 g / デニールの極限引張り強さを有し、テープの極限引張り強さ（g / デニール）にテープの極限伸び（%）を乗じた値（UTS・UE）は少なくとも150であるポリマーテープを提供する。

【0 0 0 9】

40

本発明はまた、燃合され、結合されている複数の連続ポリマーフィラメントを含む扁平なマルチフィラメントヤーンを含み、テープは、互いに対して比例しており、関係式： $y = -0.04x + b$ （ここで、 $b = 5$ 以上であり、 x は15以上である）に合致する極限伸び（ y ）（%）及び極限引張り強さ（ x ）（g / デニール）を有するポリマーテープも提供する。

【0 0 1 0】

本発明は更に、

（a）それぞれのポリマーテープは扁平なマルチフィラメントヤーンを含み、ヤーンはヤーンの長さ1インチあたり少なくとも約3燃数でヤーンの長さ1インチあたり約15燃数未満で燃合され、結合されている複数の連続ポリマーフィラメントを含み、ポリマーテ

50

ープは少なくとも約 10 : 1 の平均断面アスペクト比を有する複数のポリマーテープを与え；

(b) 複数のポリマーテープを、それらの端部のみが互いと接触するように、並んだ平面状のアレイに配列し；

(c) 場合によってはテープのアレイの上にポリマーバインダー材料を施し；そして

(d) テープのアレイを実質的に平面状の一体層にコンソリデーションするのに十分な条件下でテープのアレイに熱及び/又は圧力を加える；

ことを含む、複数のポリマーテープを含む層を形成する方法を提供する。

【0011】

また、かかるポリマーテープから形成される布帛、複合材料、及び物品も提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、圧縮 - 延伸 - 圧縮 - 延伸 - 圧縮の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第1の装置の概要図である。

【図2】図2は、圧縮 - 圧縮 - 延伸の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第2の装置の概要図である。

【図3】図3は、延伸 - 圧縮 - 延伸の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第3の装置の概要図である。

【図4】図4は、延伸 - 3回の連続圧縮 - 延伸の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第4の装置の概要図である。

【図5】図5は、6区域オープン内における延伸 - 圧縮 - 延伸 - 圧縮 - 延伸の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第5の装置の概要図である。

【図6】図6は、4区域オープン内における2回の連続圧縮 - 延伸の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第6の装置の概要図である。

【図7】図7は、圧縮 - 延伸 - 増加した引張力における延伸 - 圧縮の連続工程を示す、ポリマーテープを製造するための第7の装置の概要図である。

【図8】図8は、式： $y = -0.04x + b$ （式中、 $b = 5$ 及び $b = 15$ ）の範囲を示すグラフである。

【図9】図9は、表1に示すUTS・UE%データを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図1～7のそれぞれにおいては、明確にするために1本のヤーンしか示していないが、本発明方法によって幾つかのヤーンの端部を並行して同時に処理して、幾つかのポリマーテープ又は単一の幅広のポリマーテープを製造することができる。

【0014】

本明細書において用いる「テープ」という用語は、その幅よりも大きい長さを有する繊維状材料の狭い片を指し、ここで「繊維状材料」は1以上のフィラメントを含む。本発明のポリマーテープの断面は、長方形、楕円形、多角形、不規則形、又は本明細書において概説する幅、厚さ、及びアスペクト比の要件を満足する任意の形状であってよい。好ましくは、テープは、約0.5mm以下、より好ましくは約2.5mm以下、更により好ましくは約0.1mm以下、更により好ましくは約0.01mm以下の厚さを有する実質的に長方形の断面を有する平坦な構造体である。最も好ましい態様においては、ポリマーテープは、約3ミル(76.2µm)以下、より好ましくは約0.35ミル(8.89µm)～約3ミル(76.2µm)、最も好ましくは約0.35ミル～約1.5ミル(38.1µm)の厚さを有する。厚さは断面の最も厚い領域において測定する。

【0015】

本発明のポリマーテープは、約100cm以下、より好ましくは約50cm以下、更により好ましくは約25cm以下の幅を有する。テープは、通常は、約6インチ(15.24cm)以下の幅を有し、好ましい幅は、約5mm～約50mm、より好ましくは約5mm～約25.4mm(1インチ)、更により好ましくは約5mm～約20mm、最も好ま

10

20

30

40

50

しくは約5mm～約10mmである。

【0016】

これらの寸法は変化してよいが、本発明において形成されるポリマーテープは、最も好ましくは、約10：1より大きい平均断面アスペクト比、即ちテープ物品の長さにならって平均化した断面の最も大きい寸法と最も小さい寸法との比を達成する寸法を有するように製造する。より好ましくは、本発明のポリマーテープは、少なくとも約20：1、より好ましくは少なくとも約50：1、更により好ましくは少なくとも約100：1、更により好ましくは少なくとも約250：1、最も好ましくは少なくとも約400：1の平均断面アスペクト比を有する。

【0017】

それぞれのテープは、それぞれのヤーンが2～約1000フィラメント、より好ましくは30～500フィラメント、更により好ましくは100～500フィラメント、更により好ましくは約100フィラメント～約250フィラメント、最も好ましくは約120～約240フィラメントを含む複数のマルチフィラメントヤーンから形成される。マルチフィラメント繊維はまた、当該技術においてしばしば繊維束とも呼ばれる。

【0018】

テープと同様に、本発明において規定する「繊維」、「フィラメント」、及び「ヤーン」は、それぞれ、その長さ寸法が幅及び厚さの横断方向の寸法よりも遙かに大きい細長い物体として定義される。繊維、フィラメント、及びヤーンの断面は変化してよく、円形、平面、又は長円形の断面などの規則的又は不規則的なものであってよく、実質的に円形の断面が最も好ましい。繊維及びヤーンは、繊維及びヤーンがフィラメントから形成される点でフィラメントと区別される。繊維は、1本だけのフィラメントからか、又は複数のフィラメントから形成することができる。1本だけのフィラメントから形成される繊維は「単一フィラメント」繊維又は「モノフィラメント」繊維のいずれかと呼び、複数のフィラメントから形成される繊維は「マルチフィラメント」繊維と呼ぶ。しかしながら、「ヤーン」は、マルチフィラメント繊維と類似して複数のフィラメントから構成される単一ストランドとして定義される。かかるマルチフィラメントストランドを、本発明においては「繊維/ヤーン」と呼ぶ。

【0019】

本明細書において記載する方法は、撚糸された供給繊維/ヤーンを圧縮、コンソリデーション、及び扁平化することによって、高強度供給繊維/ヤーン、即ち高い極限引張強さ（高いUTS（高いテナシティー））及び対応して低い極限伸び（UE%）を有する繊維/ヤーンを高いUTS及び比較的より高いUE%を有するポリマーテープに変化させ、それによって繊維/ヤーンの引張り強さが実質的に保持されているポリマーテープを形成する。撚糸された供給繊維/ヤーンを用いることによって、テープの中心線に対して主として平行でないフィラメントから構成されるテープが得られ、フィラメントとテープの中心線との間の角度は、部分的には供給繊維/ヤーンにおける撚糸の量、及び部分的にはテープを形成するプロセス条件によって定まる。フィラメントとテープの中心線との間の角度を増加させることは、テープの極限引張り強さを大きく減少させることなくテープの極限伸びを増加させる有用な方法であることが見出された。

【0020】

この点に関し、本発明においてポリマーテープを形成するための供給材料として用いる高強度の繊維/ヤーンは、好ましくは、耐弾性複合材料/布帛を製造するために好適な繊維/ヤーンである。本明細書において用いる「高強度」の繊維/ヤーンは、それぞれASTM-D2256によって測定して、少なくとも約7g/デニール又はそれ以上の好ましいテナシティー、少なくとも約150g/デニール又はそれ以上の好ましい引張弾性率、少なくとも約8J/g又はそれ以上の好ましい破断エネルギーを有するものである。本明細書において用いる「デニール」という用語は、線密度の単位を指し、繊維/ヤーン9000メートルあたりの質量（g）に等しい。本明細書において用いる「テナシティー」という用語は、応力をかけていない試験試料の単位線密度（デニール）あたりの力（グラム

10

20

30

40

50

数)として表される引張応力を指す。繊維/ヤーンの「初期弾性率」は、変形に対するその抵抗性を表す材料の特性である。「引張弾性率」という用語は、元の繊維/ヤーンの長さの割合(インチ/インチ)として表される歪みの変化に対するデニールあたりの重量グラム(g/d)で表されるテナシティーの変化の比を指す。

【0021】

供給繊維/ヤーンは任意の好適なデニール数のものであってよい。例えば、供給繊維/ヤーンは、約50~約3000デニール、より好ましくは約200~3000デニール、更により好ましくは約1000~3000デニールのデニール数を有してよい。他の好ましい態様においては、供給繊維/ヤーンは、約650~約2000デニール、より好ましくは800~2000デニール、最も好ましくは約800~約1500デニールのデニール数を有してよい。選択は、防弾有効性及びコストを考慮して決定される。より微細な繊維/ヤーンは製造及び編織するのにより高コストであるが、単位重量あたりより大きい防弾有効性を生成させることができる。

【0022】

好ましい繊維/ヤーンは、約15g/デニール以上、より好ましくは約20g/デニール以上、更により好ましくは約25g/デニール以上、更により好ましくは約30g/デニール以上、更により好ましくは約40g/デニール以上、更により好ましくは約45g/デニール以上、最も好ましくは約50g/デニール以上の好ましいテナシティーを有する。好ましい繊維/ヤーンはまた、約300g/デニール以上、より好ましくは約400g/デニール以上、より好ましくは約500g/デニール以上、より好ましくは約1,000g/デニール以上、最も好ましくは約1,500g/デニール以上の好ましい引張弾性率も有する。好ましい繊維/ヤーンはまた、約15J/g以上、より好ましくは約25J/g以上、より好ましくは約30J/g以上の好ましい破断エネルギーも有し、最も好ましくは約40J/g以上の破断エネルギーを有する。これらの組み合わせた高い強度特性を有する好ましい供給繊維/ヤーンテープのタイプのそれぞれを形成する方法は、当該技術において従来公知である。

【0023】

本発明において特に好適な高い引張り強さで高引張弾性率の繊維/ヤーンポリマーのタイプとしては、高密度及び低密度ポリエチレンなどのポリオレフィン繊維/ヤーンが挙げられる。高配向の高分子量ポリエチレン繊維/ヤーン、特に超高分子量ポリエチレン繊維/ヤーン、及びポリプロピレン繊維/ヤーン、特に超高分子量ポリプロピレン繊維/ヤーンのような伸び切り鎖ポリオレフィン繊維が特に好ましい。アラミド繊維/ヤーン、特にパラアラミド繊維/ヤーン、ポリアミド繊維/ヤーン、ポリエチレンテレフタレート繊維/ヤーン、ポリエチレンナフタレート繊維/ヤーン、伸び切り鎖ポリビニルアルコール繊維/ヤーン、伸び切り鎖ポリアクリロニトリル繊維/ヤーン、ポリベンズオキサゾール(PBO)繊維/ヤーン、ポリベンゾチアゾール(PBT)繊維/ヤーン、液晶コポリエステル繊維/ヤーン、ガラス繊維/ヤーン、及びM5(登録商標)繊維/ヤーンのような硬質ロッド繊維/ヤーンも好適である。M5(登録商標)繊維/ヤーンは、ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジヒドロキシ-p-フェニレン)から形成され、Richmond, VirginiaのMagellan Systems Internationalによって製造されており、例えば米国特許5,674,969、5,939,553、5,945,537、及び6,040,478(これらのそれぞれを参照として本明細書中に包含する)に記載されている。上記に記載のこれらの繊維/ヤーンのタイプのそれぞれは当該技術において従来公知である。上記の材料のコポリマー、ブロックポリマー、及びブレンドも、ポリマー繊維/ヤーンを製造するために好適である。例えば、本発明のポリマーテープは、2種類の異なるタイプのUHMW-PEフィラメント或いはアラミドとUHMW-PEフィラメントのブレンドのような少なくとも2種類の異なるフィラメントタイプを含むマルチフィラメント繊維/ヤーンから形成することができる。

【0024】

これらの中で、最も好ましい繊維/ヤーンのタイプとしては、ポリエチレン、特に伸び

10

20

30

40

50

切り鎖ポリエチレン繊維／ヤーン、アラミド繊維／ヤーン、PBO繊維／ヤーン、液晶コポリエステル繊維／ヤーン、ポリプロピレン繊維／ヤーン、特に高配向伸び切り鎖ポリプロピレン繊維／ヤーン、ポリビニルアルコール繊維／ヤーン、ポリアクリロニトリル繊維／ヤーン、及び硬質ロッド繊維／ヤーン、特にM5（登録商標）繊維／ヤーンが挙げられる。

【0025】

具体的に最も好ましい繊維／ヤーンは、超高分子量ポリエチレン（UHMW-PE）繊維／ヤーンである。超高分子量ポリエチレン繊維／ヤーンは、少なくとも300,000、好ましくは少なくとも1,000,000、より好ましくは2,000,000～5,000,000の間の分子量を有する伸び切り鎖ポリエチレンから形成される。かかる伸び切り鎖ポリエチレン繊維／ヤーンは、米国特許4,137,394又は4,356,138（参照として本明細書中に包含する）に記載されているような溶液紡糸プロセスにおいて成長させることができ、或いは米国特許4,413,110；4,536,536；4,551,296；4,663,101；5,006,390；5,032,338；5,578,374；5,736,244；5,741,451；5,958,582；5,972,498；6,448,359；6,746,975；6,969,553；7,078,099；7,344,668；及び米国特許出願公開2007/0231572；（これらは全て参照として本明細書中に包含する）に記載されているように、溶液から紡糸してゲル構造を形成することができる。特に好ましい繊維／ヤーンのタイプは、SPECTRA（登録商標）900繊維／ヤーン、SPECTRA（登録商標）1000繊維／ヤーン、及びSPECTRA（登録商標）3000繊維／ヤーン（これらは全てMorristown, NJのHoneywell International Inc.から商業的に入手できる）などの、Honeywell International Inc.からSPECTRA（登録商標）の商標で販売されている任意のポリエチレン繊維／ヤーンである。

【0026】

本発明方法のための供給材料として選択される最も好ましいUHMW-PE繊維／ヤーンは、ASTM-D1601-99によってデカリン中135において測定して約7dL/g～約40dL/g、好ましくは約10dL/g～約40dL/g、より好ましくは約12dL/g～約40dL/g、最も好ましくは約14dL/g～35dL/gの固有粘度を有する。本発明方法のための供給材料として選択される最も好ましいUHMW-PE繊維／ヤーンは、高配向で、少なくとも約0.96、好ましくは少なくとも約0.97、より好ましくは少なくとも約0.98、最も好ましくは少なくとも約0.99のc軸配向関数を有する。c軸配向関数は、分子鎖方向とフィラメント方向との整列の程度を示すものである。分子鎖方向がフィラメント軸と完全に整列しているポリエチレンフィラメントは、1の配向関数を有する。c軸配向関数（ f_c ）は、ポリエチレンに対して適用されるものとしてCorreale, S.T.及びMurthy, Journal of Applied Polymer Science, vol.101, 447-454（2006）において記載されている広角X線回折法によって測定される。

【0027】

本発明方法のための供給材料として選択される最も好ましいUHMW-PE繊維／ヤーンは、約15g/d～約100g/d、好ましくは約25g/d～約100g/d、より好ましくは約30g/d～約100g/d、更により好ましくは約35g/d～約100g/d、更により好ましくは約40g/d～約100g/d、最も好ましくは約45g/d～約100g/dのテナシティを有する。

【0028】

本発明方法にしたがって製造されるポリマーテープが他の高UTSテープと比べて高いUTSにおいてより高い極限伸びを有することが、本発明の特別な目標である。繊維／ヤーンのUTSの増加は繊維／ヤーンのUE%の減少を必然的に伴うことが一般に知られている。より高いUE%を有するテープを達成するためには、供給繊維／ヤーンはテープに圧縮及び扁平化する前にまず撚糸することが必要である。

【0029】

繊維／ヤーンを撚糸する種々の方法が当該技術において公知であり、任意の方法を用い

10

20

30

40

50

ることができる。有用な撚糸法は、例えば、米国特許 2,961,010; 3,434,275; 4,123,893; 4,819,458; 及び 7,127,879; (これらの開示事項は参照として本明細書中に包含する)に記載されている。繊維/ヤーンは、繊維/ヤーンの長さ 1 インチあたり少なくとも約 0.5 回の撚糸で約 15 撚糸数/インチ以下、より好ましくは繊維/ヤーンの長さ 1 インチあたり約 3 撚糸数~約 11 撚糸数を有するように撚糸する。別の好ましい態様においては、繊維/ヤーンは、繊維/ヤーンの長さ 1 インチあたり少なくとも 11 撚糸、より好ましくは繊維/ヤーンの長さ 1 インチあたり約 11 撚糸数~約 15 撚糸数を有するように撚糸する。撚糸ヤーンにおける撚糸数を求めるための標準的な方法は ASTM - D 1423 - 02 である。場合によっては供給繊維/ヤーンは、米国特許 4,819,458 に記載されている方法によってヒートセットすることができる。

10

【0030】

撚糸の後、撚糸した供給繊維/ヤーンのフィラメントは、場合によっては融着又は結合によって少なくとも部分的に接合させることができる。繊維/ヤーンのフィラメントの融着は、熱及び緊張の使用、又は米国特許 5,540,990; 5,749,214; 及び 6,148,597 (これらは本発明と矛盾しない範囲で本明細書中に包含する)に記載されているように熱及び緊張に曝す前に溶剤又は可塑化材料を施すなどの種々の手段によって行うことができる。結合は、例えば、Houston, TX の Kraton Polymers から KRATON (登録商標) D1107 の商標で商業的に入手できるポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロックコポリマー樹脂のような接着特性を有する樹脂又は他のポリマーバインダー材料でフィラメントを少なくとも部分的に被覆することによって行うことができる。これらはまた、接着剤被覆を行うことなく熱的に結合させることもできる。熱結合条件は繊維のタイプによって左右される。接着特性を有する樹脂又は他のポリマーバインダー材料で供給繊維/ヤーンを被覆してフィラメントを結合させる場合には、少量の樹脂/バインダーしか必要でない。この点に関し、施す樹脂/バインダーの量は、好ましくはフィラメント+樹脂/バインダーの合計重量を基準として 5 重量%以下にして、フィラメントが、フィラメント+樹脂/バインダーの合計重量を基準として被覆された繊維/ヤーンの少なくとも 95 重量%を構成し、それによりヤーンから形成される対応するテープも少なくとも 95 重量%の構成成分のフィラメントを含むようにする。より好ましくは、繊維/ヤーン及びテープは、少なくとも、重量基準で約 96% のフィラメント、更により好ましくは重量基準で 97% のフィラメント、更により好ましくは重量基準で 98% のフィラメント、更により好ましくは重量基準で 99% のフィラメントを含む。最も好ましくは、繊維/ヤーン及びテープは樹脂を含まず、即ち結合樹脂/バインダーで被覆されておらず、フィラメントのみから実質的に構成されるか又は構成される。

20

30

【0031】

本発明方法によれば、撚糸し、場合によっては融着させた供給繊維/ヤーンを、次に圧縮して、それによって成分フィラメントを一体部材にコンソリデーションし、かかる部材を、少なくとも約 10:1 の好ましい平均断面アスペクト比を有するポリマーテープの形態に扁平化する。かかるポリマーテープを形成するための 1 つの有用な方法は、ポリエチレンテープ物品の連続製造方法が記載されている米国特許出願 12/539,185 に記載されている。かかる方法は、繊維/ヤーンを少なくとも約 0.25 重量キログラム (2.45 ニュートン) の縦方向の引張力下に配し、繊維/ヤーンを少なくとも 1 つの横圧縮工程にかけて、繊維/ヤーンを扁平化、コンソリデーション、及び圧縮することを含む。この横圧縮工程は、好ましくは、繊維/ヤーンに対する縦方向の引張力を維持しながら約 25 ~ 約 137 の温度において行って、それによって少なくとも約 10:1 の平均断面アスペクト比を有するテープ物品を形成する。この圧縮工程は、場合によっては、好ましくは約 100 ~ 約 160 の温度において 1 回以上繰り返すことができる。その後、テープを、約 130 ~ 約 160 の範囲の温度において、約 0.001 分⁻¹ ~ 約 1 分⁻¹ の延伸速度で少なくとも 1 段階で延伸する。この延伸工程は、場合によっては 1 回以上繰り返すことができる。圧縮及び延伸工程中において、縦方向の引張力は、場合によ

40

50

ては増加又は減少させることができ、或いは一定に維持することができる。最後に、テープを張力下で約 70 未満の温度に冷却する。

【0032】

また、この方法の幾つかの変形もここに記載する。例えば第 2 の態様においては、圧縮工程の前に、ヤーンをまず約 100 ～ 約 160 の温度に加熱して、約 0.01 分⁻¹ ～ 約 5 分⁻¹ の延伸速度で少なくとも一回延伸する。また、出願 12/539,185 に示されている処理温度は、少なくとも 0.96 の c 軸配向関数、ASTM-D1601-99 によってデカリン中 135 において測定して約 7 dL/g ～ 40 dL/g の固有粘度、及び ASTM-D2256-02 によって測定して約 15 g/d ～ 約 100 g/d のテナシティーを有するポリエチレンマルチフィラメントヤーンを圧縮及び延伸するために好ましい温度であることも理解すべきである。アラミド又は PBO 繊維/ヤーンのような他のポリマーのタイプは、異なる最適の処理条件を有する可能性がある。例えば、アラミド繊維/ヤーンは熔融せず、強度を維持するので、アラミド繊維/ヤーンは UHMW-PE 繊維/ヤーンと同じように一緒に融着させることはできない。しかしながら、アラミド繊維/ヤーンは、まず硫酸などを用いて繊維表面を溶解させ、次にフィラメントと一緒にプレスしてテープを形成することによって一緒に融着させることができる。アラミド繊維/ヤーンと同様のテープ処理条件を有する他の繊維のタイプは、M5（登録商標）繊維/ヤーン、PBO、PBT、及び全ての他の「液晶」タイプの繊維/ヤーンである。ポリエチレン繊維と同様の融着及びテープ処理条件を有する繊維のタイプは、PET、ナイロン、ポリビニルアセテート（PVA）、ポリプロピレン等のような熱可塑性ポリマーの熔融又は溶液紡糸によって形成されるものである。

【0033】

第 1 の態様の連続プロセス（ここでは、繊維/ヤーンを圧縮の前に延伸しない）を図 1、2、及び 7 に図示する。第 2 の態様の連続プロセス（ここでは、繊維/ヤーンを圧縮の前に加熱及び延伸する）を図 3 ～ 6 に図示する。特定の態様を示す図面は、プロセス装置の数及び配置において異なっているが、同じ工程を示している。図 1 ～ 7 のそれぞれにおいて、選択されたマルチフィラメント UHMW-PE 繊維/ヤーン（それぞれ 10 ～ 16 本）をパッケージ又はビーム（図示せず）から解舒し、幾つかの拘束ロール（20）の上下に通す。ポリエチレン繊維/ヤーンに関しては、拘束ロールは約 25 ～ 約 137 の温度である。

【0034】

図 1 ～ 2 及び 7 においては、拘束ロールから排出される繊維/ヤーン（それぞれ 80、81、86）を、張力下において、繊維/ヤーンを圧縮、コンソリデーション、及び扁平化するための 1 以上の手段（30、33、39）の中に直接送って、それによってテープを形成する。テープは次に、少なくとも 1 回加熱及び延伸する。図 3 ～ 6 においては、拘束ロールから排出される繊維/ヤーン（それぞれ 82 ～ 85）は、圧縮する前に加熱及び延伸する。ヤーンの加熱は、赤外線、加熱表面との接触、又は加熱流体との接触などによる任意の手段によって行うことができる。好ましくは、繊維/ヤーンは、複数の温度区域を有する強制対流空気オープン（図 1 ～ 7 において 50 ～ 59、510）内で加熱及び延伸する。ポリエチレン繊維/ヤーンに関しては、繊維/ヤーンは、好ましくは、約 100 ～ 約 160 の温度において、約 0.01 分⁻¹ ～ 約 5 分⁻¹ の延伸速度で少なくとも 1 回延伸する。延伸速度は、材料が延伸区域から排出される速度（ V_2 ）と、それが延伸区域に導入される速度（ V_1 ）との間の差を、延伸区域の長さ（ L ）で割った値、即ち

$$\text{延伸速度} = (V_2 - V_1) / L, \text{分}^{-1}$$

として定義される。ポリエチレン繊維/ヤーンに関しては、繊維/ヤーンを、好ましくは、約 135 ～ 約 155 の温度において、約 1.01 : 1 ～ 約 20 : 1 の延伸比に延伸する。好ましくは、延伸比は繊維/ヤーンを破断しない最大可能値であり、これはポリマーのタイプに応じて当業者によって決定される。

【0035】

上記の態様のどちらにおいても、それぞれの繊維/ヤーン又はテープは、圧縮のための

それぞれの手段（３０～４０）における圧縮の開始時及び終了時の両方において縦方向の引張力下に配する。縦方向の引張力は、連続する駆動手段の速度を調節することによって調節される。１つの好ましい態様においては、それぞれの圧縮工程の開始時における繊維／ヤーン又はテープの上への縦方向の引張力の大きさは、同じ圧縮工程の終了時における繊維／ヤーン又はテープの上への縦方向の引張力の大きさと実質的に同等である。本発明の関連においては、「実質的に同等」という用語は、圧縮工程全体におけるより低い引張力とより高い引張力との比が、少なくとも０．７５：１、好ましくは少なくとも０．８０：１、より好ましくは少なくとも０．８５：１、更により好ましくは少なくとも０．９０：１、最も好ましくは少なくとも０．９５：１であることを意味する。圧縮工程全体において同等の引張力によって圧縮の中間点におけるゼロの張力が確保されるので、圧縮工程の開始時及び終了時におけるかかる実質的に同等の縦方向の引張力は本プロセスの好ましい特徴である。しかしながら、かかる実質的に同等の縦方向の引張力は必須の処理条件ではない。

10

【００３６】

少なくともポリエチレン繊維／ヤーンに関しては、縦方向の引張力は、圧縮工程の入口及び出口における繊維／ヤーン又はテープの上において少なくとも０．２５重量キログラム（Ｋｇｆと略称される；２．４５ニュートン（Ｎと略称される）に等しい）である。好ましくは、引張力は、圧縮工程の開始時及び終了時において、少なくとも０．５Ｋｇｆ（４．９Ｎ）、より好ましくは少なくとも１Ｋｇｆ（９．８Ｎ）、更により好ましくは少なくとも２Ｋｇｆ（１９．６．２Ｎ）、最も好ましくは少なくとも４Ｋｇｆ（３９．２Ｎ）である。最も好ましくは、縦方向の引張力は、繊維／ヤーン又はテープを破断させず、且つ圧縮手段内で繊維／ヤーン又はテープの滑りを引き起こさずに可能な限り高いものである。

20

【００３７】

本発明の好ましい態様においては、図１～７のそれぞれにおいて示されている圧縮手段（３０～４０）は、反転対向ロール（ニップロール）である。ユニットのそれぞれのニップロールは、好ましくは同じ表面速度を有し、繊維／ヤーン又はテープに押圧されている。他の好適で周知の圧縮手段としては、２以上の圧縮を与える単一のユニット内の３つ以上のロール、繊維／ヤーン又はテープに対して反対側から押圧する移動ベルトの複数の対、繊維／ヤーン又はテープがそこで高張力下で１８０°転回するロールから構成されるニップロール列などが挙げられる。ニップロール及び移動ベルトによって加えられる圧力は液圧シリンダーによって作動させることができ、或いは圧力は、ロールの間の間隙を、導入される材料の厚さよりも小さい寸法に固定することによって与えることができる。更に他の圧縮手段が可能であり、意図される。

30

【００３８】

圧縮のための手段は振動させることができる。テープが、長さ及び幅を有するが厚さは無視することができる疑似二次元物体であると考えたと、振動は、テープの面に対して垂直の方向、又はテープの面内、或いは両方の面に対して傾斜している方向にすることができる。振動は、低周波数のものであってよく、或いは可聴周波数若しくは超音波周波数のものであってよい。振動は、加圧又は剪断の更なるパルスを与えることによって、コンソリデーションにおける補助手段として用いることができる。また、これを用いて複合材料の用途において結合のために有用な圧縮テープの厚さ又は幅の周期的な変動を生成させることができる。

40

【００３９】

それぞれの態様における圧縮工程において加えられる圧力は、約２０～約１０，０００ポンド／平方インチ（ｐｓｉ）（約０．１４～約６．９ＭＰａ）、好ましくは約５０～約５０００ｐｓｉ）（約０．３４～約３４ＭＰａ）、より好ましくは約５０～約２５００ｐｓｉ）（約０．６９～約１．７ＭＰａ）である。

【００４０】

圧力は、好ましくは圧縮の連続段階で増加させる。圧縮手段は、好ましくは、約２５

50

～約160、より好ましくは約50～約155、最も好ましくは約100～約150の温度である。テープがUHMW-PEフィラメントを含む最も好ましい態様においては、ヤーンを、約145～約155の温度、及び約2700～約3000psi又はそれ以上の圧力においてテープに圧縮/扁平化する。

【0041】

少なくとも1つの圧縮手段、例えば図1における(30)を通過させた後、この時点で形成されたテープ(100)を、好ましくは少なくとも1回加熱及び延伸する。テープの加熱は、赤外線、加熱表面との接触、又は加熱流体との接触などによる任意の手段によって行うことができる。好ましくは、テープは、複数の温度区域(図面において破線によって境界が定められている)を有する強制対流空気オープン(50、51)内で加熱及び延伸する。オープンを通して空気を加熱及び循環させるヒーター及びブローは、図面においては示していない。

10

【0042】

少なくともポリエチレンテープに関しては、テープの延伸は、約100～約160、好ましくは約135～約150の温度において行う。テープは、約0.001分⁻¹～約1分⁻¹の延伸速度で延伸する。好ましくは、テープは約0.001分⁻¹～約0.1分⁻¹の延伸速度で延伸する。好ましくは、テープは約1.01:1～20:1の延伸比に延伸する。

【0043】

延伸力は、図2、3、4、及び6において示されるように十分な数の駆動ロール(60)の上下に繊維/ヤーン/テープを通すことによるか；図1及び7において示されるように圧縮手段(31、32、40)によるか；図5及び7におけるように圧縮手段(36、37、40)及び駆動ロール(60、61)の両方によるか；或いは繊維/ヤーン/テープを駆動ゴデットとアイドルロールの対(図示せず)の周りに複数回巻回する；ことなどによる任意の好都合な手段によって加えることができる。延伸力を加える駆動ロールは、オープンの内部であっても、又はオープンの外部であってもよい。

20

【0044】

縦方向の引張力は、連続運転の間中にわたって同じである必要はない。場合によっては、繊維/ヤーン又はテープは、より低い縦方向の引張力に緩和するか、或いは張力分離手段によって連続する圧縮又は延伸の間に約5%未満収縮させることができる。或いは、張力分離手段によって、連続する圧縮又は延伸の間の張力を増加させることができる。テープ(114)(即ち第2のオープン内のテープ)に対する引張力は、ニップロール(39)及び(40)の速度並びに2つのオープン内の温度に応じて、テープ(113)(即ち第1のオープン内のテープ)よりも大きい又は小さくすることができる。いずれの場合においても、拘束ロール(20)及び駆動ロール(60)の速度は、引張力が圧縮手段(39及び40)を横切って一定に維持されるように調節する。

30

【0045】

テープは、巻取機に送る前に張力下で冷却する。テープの長さは熱収縮によって僅かに減少する可能性があるが、張力は、冷却中において熱収縮を超える収縮を阻止するために十分に高くしなければならない。好ましくは、テープはロール(60)上で冷却し、ロールは自然対流、強制空気によって冷却するか、或いは内部で水冷する。張力下において約70未満の温度に冷却された最終的な延伸テープ(70～76)を、張力下においてパッケージとして又はビーム上に巻き取る(巻取機は図示しない)。

40

【0046】

上述したように、圧縮及び延伸手段の数及び配置は、図面において図示されるように特定の態様の範囲内で変化させることができる。本発明の第1又は第2の態様のいずれか1つに合致する多くの他の処理シーケンスが可能であり、意図される。好ましくは、本発明方法によって、それからテープが製造される繊維/ヤーンの強度の少なくとも75%の引張り強さを有するテープが製造され、より好ましくは、テープのテナシティーは供給装置の繊維/ヤーンのテナシティーと実質的に等しい。最も好ましくは、本発明方法によって

50

、それからテープが製造されるヤーンよりも高い引張り強さを有するテープが製造される。この点に関し、繊維／ヤーンのテナシティーはASTM-D2256-02によって（10インチ（25.4cm）のゲージ長さ、及び100%/分の延伸速度で）測定されるが、テープの引張り強さはASTM-D882-09によって（10インチ（25.4cm）のゲージ長さ、及び100%/分の延伸速度で）測定される。通常は、テープのUTSは、供給繊維／ヤーンよりも約3～5g/d低くなる。例えば、45g/デニールのUTSを有する供給装置繊維／ヤーンに関しては、テープのUTSは約40g/デニールになる可能性があり、或いは35～37g/デニールのUTS繊維／ヤーンに関しては、テープのUTSは約30～35g/デニールになる可能性がある。

【0047】

繊維／ヤーンを撚糸するのと一緒に、撚糸した繊維／ヤーンからテープを形成する加熱及び圧縮行程によって、得られるポリマーテープの増大したUE%が達成される。この点に関し、本発明のテープのUE%は、UTSに対するその比例関係の観点で規定することができる。具体的には、テープのUE%は、次式：

$$y = -0.04x + b$$

（式中、yは極限伸び（%で測定）であり、xはテープの極限引張り強さ（g/デニールで測定）であり、b=5以上であり、x（UTS）は15g/デニール以上であり、より好ましくはxは20g/デニール以上であり、更により好ましくはxは22g/デニール以上であり、更により好ましくはxは25g/デニール以上であり、更により好ましくはxは30g/デニール以上であり、更により好ましくはxは35g/デニール以上であり、更により好ましくはxは40g/デニール以上であり、更により好ましくはxは45g/デニール以上であり、更により好ましくはxは50g/デニール以上であり、更により好ましくはxは55g/デニール以上であり、更により好ましくはxは60g/デニール以上であり、更により好ましくはxは65g/デニール以上であり、更により好ましくはxは70g/デニール以上であり、更により好ましくはxは75g/デニール以上である）

によって規定することができる。この関係を図8に示す。これらの特性を達成するポリマーテープは、繊維／ヤーンの長さ1インチあたり少なくとも約0.5回の撚糸乃至約15ン撚糸数/インチで撚糸された繊維／ヤーンから形成される。したがって、bの値、即ち図8においてプロットした線がy軸と交差する位置の値は、5～15の範囲である。bの値の関する別の範囲は、5.5～15、6.0～15、7.0～15、7.5～15、8.0～15、8.5～15、9.0～15、9.5～15、及び10～15、並びに或いは5.5～13、6.0～13、7.0～13、7.5～13、8.0～13、8.5～13、9.0～13、9.5～13、及び10～13；或いは5.5～10、6.0～10、7.0～10、7.5～10、8.0～10、8.5～10、9.0～10、及び9.5～10である。必須ではないが、本発明のポリマーテープは少なくとも5.0%のUE%を有して、y=少なくとも5.0（%）であることも最も好ましく、UE%の予測最大値は15.0%である。

【0048】

図9は、異なる視点からの本発明のポリマーテープに関するUTSとUE%との間の関係を示す棒グラフであり、ここでテープは少なくとも15g/デニールの極限引張り強さを有し、テープの極限引張り強さ（g/デニール）とテープの極限伸び（%）との積（UTS・UE）は少なくとも150である。より好ましくは、UTS・UEの値は少なくとも約160、更により好ましくは少なくとも約170、更により好ましくは少なくとも約180、更により好ましくは少なくとも約190であり、最も好ましくは、UTS・UEの値は少なくとも約200である。例えば、15g/デニールのUTS及び10%のUE%を有するテープは、150のUTS・UEの値を有する。40g/デニールのUTS及び4.0%のUE%を有するテープは、160のUTS・UEの値を有する。上述したように、UE%は、予備圧縮した繊維／ヤーンの撚糸量、及びポリマー供給繊維／ヤーンの生来のUE%によって部分的に制御される。達成することができる撚糸量は、繊維／ヤ

10

20

30

40

50

ンのデニール数によってある程度左右される。例えば、 $23.9 \text{ g / デニール} \sim 40.9 \text{ g / デニール}$ の範囲のテナシティを有する比較例 1 ~ 4 において示す未燃系のSPECTRA（登録商標）UHMW-PE 繊維 / ヤーンから形成されるテープは、約 $3.2 \sim 約 9$ の範囲の極限伸びを有する。図 9 においてプロットしたデータを表 1 において概説し、更なる例を下記の実施例セクションにおいて与える。

【 0 0 4 9 】

本発明方法にしたがって製造されるポリマーテープは、優れた弾丸貫通抵抗性を有する織布及び / 又は不織布材料に加工することができる。本発明の目的のためには、優れた弾丸貫通抵抗性を有する物品とは、弾丸のような変形性の発射体、及び榴散弾のような破片の貫通に対する優れた特性を示すものを示す。

【 0 0 5 0 】

本発明のポリマーテープは、テープではなく繊維 / ヤーンから織布及び不織布 / 複合材料を製造する際に用いることができる幾つかの技術にしたがって織布 / 複合材料及び不織布 / 複合材料に加工することができる。例えば本発明における好ましい態様においては、不織布は、好ましくは、ランダムに配向したポリマーテープ（例えばフェルト又はマット構造）或いは一方向に整列した平行のポリマーテープの 1 以上のプライを積層し、次に積層体をコンソリデーションしてテープ層を形成することによって形成される。この点に関し、本明細書において用いる「テープ層」には、不織テープのシングルプライ又は複数の不織テーププライを含ませることができる。テープ層にはまた、織布又は複数のコンソリデーションした織布を含ませることもできる。「層」とは、外側の頂面及び外側の底面の両方を有する概して平面状の配列を示す。一方向に配向したテープのシングル「プライ」は、一方向の実質的に平行のアレイで整列している概して重畳していないテープの配列を含み、これは当該技術において「ユニテープ」、「一方向テープ」、「UD」、又は「UDT」としても知られている。本明細書において用いる「アレイ」とはテープの規則的な配列を示し、織布は除かれる。「平行アレイ」とはテープの規則的な平行の配列を示し、ここでテープは並んで実質的に平行に互いに対して平面関係で一方向に配列されており、最も通常的にはそれらの端部のみが互いと接触するようになっている。UD 又は UDT 層 / プライは、これらの実質的に平行のテープと一緒に積層（コンソリデーション）することによって形成される積層体である。「配向されたテープ」との関連で用いる「配向」という用語は、テープの延伸とは対照的にテープの配列を指す。

【 0 0 5 1 】

本明細書において用いる「コンソリデーション」とは、ポリマーバインダー材料を用いるか又は用いないで、複数のテープ層又はプライを単一の一体構造に結合させることを指す。コンソリデーションは、乾燥、冷却、加熱、加圧、又はこれらの組み合わせによって行うことができる。湿式積層プロセスの場合のように、テープ又はテープ層 / プライは接着剤と一緒に接着させることができるので、熱及び / 又は圧力は必要でない可能性がある。「複合材料」という用語は、テープと場合によっては少なくとも 1 種類のポリマーバインダー材料との組み合わせを指す。上述したように、このポリマーバインダー材料は、圧縮工程の前又は工程中にヤーンフィラメントと一緒に結合させるのに用いる接着剤であってよい。「複雑な複合材料」とは、複数のテープ層のコンソリデーションした組合せを指す。

【 0 0 5 2 】

本明細書において記載する「不織」布は、織成によって形成されていない全ての布帛構造体を包含する。例えば、不織布は、場合によってはポリマーバインダー材料で少なくとも部分的に被覆し、積層 / 重畳し、単一層の一体型部材にコンソリデーションした複数のユニテープを含んでいてよい。また、不織布は、場合によってはポリマーバインダー組成物で被覆した非平行のランダムに配向したテープを含むフェルト又はマットを含んでいてもよい。

【 0 0 5 3 】

一般に、ポリマーバインダー被覆（当該技術において「ポリマーマトリクス」材料とし

10

20

30

40

50

ても一般的に知られている)は、ヤーン/繊維から形成される複数の不織ブライ/層を効率的に融合、即ちコンソリデーションするために必要である。類似のポリマーバインダー被覆は、ポリマーテープから不織ブライ/層を形成する際に用いることができる。しかしながら、ポリマーテープを形成するのに用いられる繊維/ヤーンを高い温度及び圧力で圧縮する独特のプロセスの故に、バインダー/マトリクス被覆が随意的であり必須ではないことは本発明の独特な特徴である。テープの平坦な構造のために、それらは本明細書に記載するコンソリデーション条件にしたがって十分に結合させるのと一緒に単にホットプレスすることが可能になる。テープを織布に成形する場合には、織布をポリマーバインダー材料で被覆することは、複数の積層された織布を複雑な複合材料にコンソリデーションすることが所望の場合に望ましい可能性がある。しかしながら、織布の積層体は通常の接着剤層を用いるか又は縫製などによる他の手段によっても結合させることができる。

10

【0054】

樹脂を用いる限りにおいては、樹脂は、テープ層のテープの他の層への結合を促進させるためにテープの個々の成分フィラメントを含浸又は被覆することなく表面層として施すことしか必要でないので、耐弾性物品は、未圧縮のヤーンから物品を形成するために通常必要なものよりも少ない量のバインダー/マトリクス樹脂を用いてコンソリデーションすることができる。したがって、複合材料中のバインダー/マトリクス被覆の合計重量は、好ましくは、成分フィラメント+被覆の重量の合計重量を基準として約0%~約10%、更により好ましくは約0%~約5%を構成する。更により好ましくは、本発明の耐弾性物品は、約0重量%~約2重量%、又は約0重量%~約1重量%、又は僅か約1重量%~約2重量%のバインダー/マトリクス被覆を含む。最も好ましくは、本発明のポリマーテープから製造される織成及び不織耐弾性物品の両方とも、共に所有される米国特許出願61/570,071(本発明と矛盾しない範囲で参照として本明細書中に包含する)に記載されているように樹脂を完全に含まない。

20

【0055】

ポリマーマトリクス/バインダー材料がその接着特性のために必要でない場合であっても、かかる被覆はまた、耐摩耗性及び有害な環境条件に対する抵抗性のような他の特性を有する布帛を与えることが望ましいので、テープをかかるとバインダー材料で被覆することがなお望ましい可能性がある。この点に関し、用いる場合には、ポリマーバインダー材料はテープ層の個々のテープを部分的又は実質的に被覆する。好適なポリマーバインダー材料には、低弾性率材料及び高弾性率材料の両方が含まれる。低弾性率のポリマーマトリクスバインダー材料は、一般にASTM-D638試験手順にしたがって約6,000psi(41.4MPa)以下の引張弾性率を有し、通常は耐弾ベストのような柔軟で可撓性の防護具を製造するために用いられる。高弾性率材料は、一般に6,000psiより高い初期引張弾性率を有し、通常はヘルメットのような剛性の硬質防護具物品を製造するために用いられる。

30

【0056】

低弾性率のエラストマー材料は、好ましくは、約4,000psi(27.6MPa)以下、より好ましくは約2400psi(16.5MPa)以下、更により好ましくは1200psi(8.23MPa)以下の引張弾性率を有し、最も好ましくは約500psi(3.45MPa)以下である。低弾性率のエラストマー材料のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは約0未満、より好ましくは約-40未満、最も好ましくは約-50未満である。低弾性率のエラストマー材料はまた、少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約100%の好ましい破断伸びも有し、最も好ましくは少なくとも約300%の破断伸びを有する。

40

【0057】

代表例としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、天然ラバー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、ポリスルフィドポリマー、ポリウレタンエラストマー、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリクロロブレン、可塑性ポリ塩化ビニル、ブタジエンアクリロニトリルエラストマー、ポリ(イソブチレン-co

50

- イソブレン)、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリエーテル、フルオロエラストマー、シリコンエラストマー、エチレンのコポリマー、ポリアミド(一部の繊維のタイプに関して有用である)、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリカーボネート、及びこれらの組み合わせ、並びにテープを形成するフィラメントの融点より低い温度で硬化可能な他の低弾性率ポリマー及びコポリマーが挙げられる。異なるエラストマー材料のブレンド、又はエラストマー材料と1種類以上の熱可塑性材料とのブレンドもまた好ましい。

【0058】

共役ジエン及びビニル芳香族モノマーのブロックコポリマーが特に有用である。ブタジエン及びイソブレンが好ましい共役ジエンエラストマーである。スチレン、ビニルトルエン、及び t -ブチルスチレンが好ましい共役芳香族モノマーである。ポリイソブレンを導入したブロックコポリマーは、水素化して飽和炭化水素エラストマーセグメントを有する熱可塑性エラストマーを生成させることができる。ポリマーは、タイプA-B-Aの簡単なトリブロックコポリマー、タイプ $(AB)_n$ ($n=2\sim10$)のマルチブロックコポリマー、又はタイプ $R-(BA)_x$ ($x=3\sim150$)の放射形状のコポリマー(ここで、Aはポリビニル芳香族モノマーからのブロックであり、Bは共役ジエンエラストマーからのブロックである)であってよい。これらのポリマーの多くは、Houston, TXのKraton Polymersによって商業的に製造されており、刊行物"Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81に記載されている。PRINLIN(登録商標)の商標で販売されており、Dusseldorf, ドイツに本拠を置くHenkel Technologiesから商業的に入手できるスチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーの樹脂分散液もまた有用である。特に好ましい低弾性率ポリマーバインダーのポリマーは、Kraton Polymersによって商業的に製造されており、KRATON(登録商標)の商標で販売されているスチレンブロックコポリマーを含む。特に好ましいポリマーバインダー材料は、KRATON(登録商標)の商標で販売されているポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロックコポリマーを含む。

【0059】

また、アクリルポリマー及びアクリルコポリマーも特に好ましい。アクリルポリマー及びコポリマーは、それらの直鎖炭素骨格によって加水分解安定性が与えられるので好ましい。アクリルポリマーはまた、商業的に製造される材料において得られる広範囲の物理特性のためにも好ましい。好ましいアクリルポリマーとしては、非排他的に、アクリル酸エステル、特にメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、2-プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-ブチルアクリレート及び t -ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、及び2-エチルヘキシルアクリレートのようなモノマーから誘導されるアクリル酸エステルが挙げられる。好ましいアクリルポリマーとしてはまた、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、2-プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、2-ブチルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、及び2-エチルヘキシルメタクリレートのようなモノマーから誘導されるメタクリル酸エステルも特に挙げられる。任意のこれらの構成モノマーから形成されるコポリマー及びターポリマー、並びにアクリルアミド、 n -メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、及びマレイン酸無水物も含むものも好ましい。また、非アクリルモノマーで変性されている変性アクリルポリマーも好適である。例えば、(a)エチレン、プロピレン、及びイソブチレンなどのオレフィン；(b)スチレン、 N -ビニルピロリドン、及びビニルピリジン；(c)ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、及びビニル n -ブチルエーテルなどのビニルエーテル；(d)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、及びデカン酸ビニルなどの脂肪族カルボン酸のビニルエステル；並びに(f)塩化ビニル、塩化ビニリデン、二塩化エチレン、及び塩化プロペニルなどのビニルハロゲン化物；のような好適なビニルモノマーを導入したアクリルコポリマー及びアクリルターポリマーである。同様に好適であるビニルモノマーは、特に、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジヘキシル、及びフマル酸

ジオクチルなどの2～10個の炭素原子、好ましくは3～8個の炭素原子を有する一価アルコールのマレイン酸ジエステル及びフマル酸ジエステルである。

【0060】

約2,000psi(13.79MPa)～約8,000psi(55.16MPa)の範囲の引張弾性率の軟質及び硬質材料の両方の範囲内の極性樹脂又は極性ポリマー、特にポリウレタンが、具体的には最も好ましい。好ましいポリウレタンは、最も好ましくは共溶媒を含まない水性ポリウレタン分散液として施す。これらとしては、水性のアニオン性ポリウレタン分散液、水性のカチオン性ポリウレタン分散液、及び水性の非イオン性ポリウレタン分散液が挙げられる。水性のアニオン性ポリウレタン分散液が特に好ましく、水性のアニオン性脂肪族ポリウレタン分散液が最も好ましい。これらとしては、水性のアニオン性ポリエステル系ポリウレタン分散液；水性の脂肪族ポリエステル系ポリウレタン分散液；及び水性のアニオン性脂肪族ポリエステル系ポリウレタン分散液；が挙げられ、これらは全て好ましくは共溶媒を含まない分散液である。これらとしてはまた、水性のアニオン性ポリエーテルポリウレタン分散液；水性の脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン分散液；及び水性のアニオン性脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン分散液；も挙げられ、これらは全て好ましくは共溶媒を含まない分散液である。水性のカチオン性及び水性の非イオン性分散液の全ての対応する変形体（ポリエステル系；脂肪族ポリエステル系；ポリエーテル系；脂肪族ポリエーテル系等）は同様に好ましい。約700psi以上（特に好ましい範囲は700psi～約3000psiである）の100%伸びにおける弾性率を有する脂肪族ポリウレタン分散液が最も好ましい。約1000psi以上、更により好ましくは約1100psi以上の100%伸びにおける弾性率を有する脂肪族ポリウレタン分散液がより好ましい。1000psi以上、好ましくは1100psi以上の弾性率を有する脂肪族ポリエーテル系アニオン性ポリウレタン分散液が最も好ましい。

【0061】

好ましい高弾性率のバインダー材料としては、ポリウレタン（エーテル系及びエステル系の両方）、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、フェノール/ポリビニルブチラール（PVB）ポリマー、ビニルエステルポリマー、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、並びにビニルエステルとジアリルフタレート、又はフェノールホルムアルデヒドとポリビニルブチラールのような複数のポリマーの混合物が挙げられる。本発明において用いるのに特に好ましい硬質ポリマーバインダー材料は、好ましくはメチルエチルケトンのような炭素-炭素飽和溶媒中に可溶で、硬化した際にASTM-D638によって測定して少なくとも約 1×10^6 psi(6895MPa)の高い引張弾性率を有する熱硬化性ポリマーである。特に好ましい硬質ポリマーバインダー材料は、米国特許6,642,159（その開示事項を参照として本明細書中に包含する）に記載されているものである。本発明の複合材料から形成される物品の剛性、衝撃特性、及び防弾特性は、テープを被覆するポリマーバインダーポリマーの引張弾性率の影響を受ける。ポリマーバインダーには、低弾性率材料であっても又は高弾性率材料であっても、カーボンブラック又はシリカのような充填剤を含ませることもでき、オイルで増量することができ、或いは当該技術において周知のように、イオウ、ペルオキシド、金属酸化物、又は放射線硬化系によって加硫することができる。

【0062】

ポリマーマトリクス/バインダーは、ウェブ又はアレイとして配列してよい複数のテープに同時か又は逐次的のいずれかで施して、それによって被覆されたウェブ/アレイを形成することができる。マトリクス/バインダーはまた、既に織成した布帛に施して被覆された織布を形成することもでき、或いは他の配置として施して、それによってテープ層をマトリクス/バインダーで被覆することもできる。ポリマーバインダー材料は、個々のテープの全表面領域の上か、又はテープの部分的な表面領域の上のみに施すことができるが、最も好ましくは、ポリマーバインダー材料は本発明のテープ層を形成するそれぞれの個々のポリマーテープの実質的に全ての表面領域の上に施す。

【0063】

ポリマー材料はまた、被覆されたテープを織布に織成する前か、又はテープをテープ層に成形する前にテープの上に施すこともできる。織布を形成する技術は当該技術において周知であり、平織り、千鳥綾織り、斜子織り、サテン織り、綾織りなどのような任意の布帛織成法を用いることができる。平織りは最も通常的なものであり、テープを直交の $0^{\circ}/90^{\circ}$ の配向で織成する。また、縦糸及び横糸を水平方向及び垂直方向の両方で織成することによって多層織成構造を形成する3D織成法も有用である。

【0064】

繊維/ヤーンから不織布を形成する技術も当該技術において周知であり、これらの技術は本発明のポリマーテープに同様に適用される。通常の方法においては、複数のテープを少なくとも1つのアレイに配列し、通常は実質的に平行の一方向のアレイに整列した複数のテープを含むテープウェブとして配列する。次に、所望の場合にはテープをバインダー材料で被覆することができ、被覆されたテープを次に不織テープブライ、即ちユニテープに成形する。バインダー材料を用いない場合には、例えばテープを実質的に平行のアレイで並べて配列し、次に熱及び圧力を用いてアレイをプレスしてテープを結合させてシートにすることによって、テープベースのユニテープを形成することができる。次に、このシートを所望の寸法に切断して、1以上のテープベースのユニテープブライを形成することができる。他の態様においては、共に所有される米国特許5,135,804に記載されているように、連続テープをプレートの周りに巻回し、次にプレートをプレス中に挿入して、熱及び/又は圧力を用いてそれをプレスしてテープを結合させ、その後、結合したテープをカット又は切断することができる。米国特許5,135,804(参照として本明細書中に包含する)においては、3インチ平方の金属プレートの周りに繊維を巻回することが教示されている。本発明の目的のためには、用いる金属プレートは任意の寸法であってよく、3インチ平方に限定されない。この方法はまた、プレートの周りに複数の方向でテープを巻回してマルチブライ構造を形成することによっても用いることができる。

【0065】

マルチブライの不織テープ層を形成するために、任意の方法によって形成された複数のユニテープを、次に互いの上に重畳して、最も好ましくはそれぞれの単一のブライの平行なテープがテープブライ中のテープの中心縦軸の方向に対してそれぞれの隣接する単一のブライの平行のテープに直交配置されている単一層の一体部材にコンソリデーションする。直交の $0^{\circ}/90^{\circ}$ のテープ配向が好ましいが、隣接するブライは他のテープブライの中心縦軸に対して約 0° ~約 90° の間の実質的に任意の角度で整列させることができる。例えば、5ブライの不織構造体は、 $0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}/0^{\circ}$ 、又は 15° 又は 30° の増分での隣接するブライ/層の回転のような他の角度で配向している複数のブライを有していてもよい。かかる回転一方向整列は、例えば米国特許4,457,985; 4,748,064; 4,916,000; 4,403,012; 4,623,574; 及び4,737,402(これらは全て本発明と矛盾しない範囲で参照として本明細書中に包含する)に記載されている。

【0066】

重畳している不織テープブライの積層体は、熱及び圧力下で、或いは個々のテープブライの被覆を互いに対して接着することによってコンソリデーションして不織複合布帛を形成する。不織テープ層又は布帛は、好ましくは1~約6の接合したテープブライを含むが、種々の用途に関して所望の場合には約10~約20のような多くのブライを含ませることができる。ブライの数がより多いと耐弾性がより大きい、重量もより大きくなる。

【0067】

米国特許6,642,159に記載されている方法などによってテープブライをコンソリデーションしてテープ層及び複合材料を形成するために有用な方法は、繊維/ヤーンの当該技術から周知である。コンソリデーションは、乾燥、冷却、加熱、加圧、又はこれらの組み合わせによって行うことができる。湿式積層プロセスの場合と同様に、テープ層は接着剤と一緒に接着させることができるので、熱及び/又は圧力は必要でない可能性がある。通常は、コンソリデーションは、ブライを一体の物品に結合させるのに十分な熱及び

圧力の条件下で、個々のテープブライを互いの上に配置することによって行う。コンソリデーションは、約 50 ～ 約 175 、好ましくは約 105 ～ 約 175 の範囲の温度、及び約 5 p s i g (0 . 0 3 4 M P a) ～ 約 2 5 0 0 p s i g (1 7 M P a) の範囲の圧力において、約 0 . 0 1 秒間～約 2 4 時間、好ましくは約 0 . 0 2 秒間～約 2 時間の間行うことができる。加熱の際には、ポリマーバインダー被覆を完全に溶解させることなく粘着又は流動させることができる可能性がある。しかしながら一般には、ポリマーバインダー材料を溶解させる場合には、複合材料を形成するために比較的低い圧力しか必要ではなく、一方、バインダー材料を粘着点に加熱するだけである場合には、通常はより高い圧力が必要である。当該技術において従来公知のように、コンソリデーションは、カレンダーセット、フラットベッド積層機、プレス、又はオートクレーブ内で行うことができる。コンソリデーションは、真空下に配置されている成型型内で材料を真空成形することによって行うこともできる。真空成形技術は当該技術において周知である。最も通常的には、複数の直交しているテープウェブを少量 (< 5 重量 %) のバインダーポリマーと一緒に「接着」し、フラットベッド積層機を通して送って、結合の均一性及び強度を向上させる。更に、コンソリデーション及びポリマーの適用 / 結合工程は、2つの別々の工程又は単一のコンソリデーション / 積層工程で構成することができる。

【 0 0 6 8 】

或いは、コンソリデーションは、好適な成形装置内において熱及び圧力下で成形することによって行うことができる。一般に、成形は、約 5 0 p s i (3 4 4 . 7 k P a) ～ 約 5 , 0 0 0 p s i (3 4 , 4 7 0 k P a) 、より好ましくは約 1 0 0 p s i (6 8 9 . 5 k P a) ～ 約 3 , 0 0 0 p s i (2 0 , 6 8 0 k P a) 、最も好ましくは約 1 5 0 p s i (1 , 0 3 4 k P a) ～ 約 1 , 5 0 0 p s i (1 0 , 3 4 0 k P a) の圧力で行う。或いは、成形は、約 5 , 0 0 0 p s i (3 4 , 4 7 0 k P a) ～ 約 1 5 , 0 0 0 p s i (1 0 3 , 4 1 0 k P a) 、より好ましくは約 7 5 0 p s i (5 , 1 7 1 k P a) ～ 約 5 , 0 0 0 p s i 、より好ましくは約 1 , 0 0 0 p s i ～ 約 5 , 0 0 0 p s i のより高い圧力で行うことができる。成形工程は、約 4 秒間～約 4 5 分間かかる可能性がある。好ましい成形温度は、約 2 0 0 ° F (約 9 3) ～ 約 3 5 0 ° F (約 1 7 7) 、より好ましくは約 2 0 0 ° F ～ 約 3 0 0 ° F の温度、最も好ましくは約 2 0 0 ° F ～ 約 2 8 0 ° F の温度の範囲である。本発明のテープ層及び布帛複合材料を成形する圧力は、得られる成形生成物の剛軟性又は柔軟性に直接的な影響を与える。特に、成形する圧力がより高いと剛軟性がより高くなり、逆も成り立つ。成形圧力に加えて、テープブライの量、厚さ、及び組成、並びにポリマーバインダー被覆のタイプも、複合材料から形成される物品の剛軟性に直接影響を与える。

【 0 0 6 9 】

本明細書に記載する成形及びコンソリデーション技術のそれぞれは類似しているが、それぞれのプロセスは相違している。特に、成形はバッチプロセスであり、コンソリデーションは一般に連続プロセスである。更に、成形は通常は、形作られている成型型、或いは平面パネルを形成する場合にはマッチドダイ成型型のような成型型の使用を伴っており、必ずしも平面状の生成物を生成させる訳ではない。通常は、コンソリデーションは、柔軟 (可撓性) の防護具布帛を製造するために、フラットベッド積層機、カレンダーニップセット内においてか、又は湿式積層として行う。成形は、通常は硬質防護具、例えば剛性板を製造するためのものである。いずれのプロセスにおいても、好適な温度、圧力、及び時間は、一般に、ポリマーバインダー被覆材料のタイプ、ポリマーバインダーの含量、用いるプロセス、及びポリマーテープを製造するために用いる繊維 / ヤーンのタイプによって定まる。

【 0 0 7 0 】

テープ層又は複合材料にはまた、場合によっては、層又は複合材料の外側表面の一方又は両方に付着している 1 以上の熱可塑性ポリマー層を含ませることもできる。熱可塑性ポリマー層のために好適なポリマーとしては、非排他的に、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル (特にポリエチレンテレフタレート (P E T) 及び P E T コポリマー) 、ポ

リウレタン、ビニルポリマー、エチレンビニルアルコールコポリマー、エチレンオクタンコポリマー、アクリロニトリルコポリマー、アクリルポリマー、ビニルポリマー、ポリカーボネート、ポリスチレン、フルオロポリマーなど、並びにこれらのコポリマー及び混合物、例えばエチレンビニルアセテート（EVA）及びエチレンアクリル酸が挙げられる。天然及び合成ラバーポリマーもまた有用である。これらの中で、ポリオレフィン及びポリアミド層が好ましい。好ましいポリオレフィンはポリエチレンである。有用なポリエチレンの非限定的な例は、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、線状中密度ポリエチレン（LMDPE）、線状極低密度ポリエチレン（VLDPE）、線状超低密度ポリエチレン（ULDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、並びにこれらのコポリマー及び混合物である。Cuyahoga Falls, OhioのSpunfab, Ltd.から商業的に入手できるSPUNFAB（登録商標）ポリアミドウェブ（Keuchel Associates, Inc.に対して登録された商標）、及びCernay, フランスのProtechnic S.A.から商業的に入手できるTHERMOPLAST（登録商標）及びHELIOPLAST（登録商標）のウェブ、ネット、及びフィルムもまた有用である。かかる熱可塑性ポリマー層は、熱積層のような周知の技術を用いてテープ層／複合材料の表面に結合させることができる。通常は、積層は、複数の層を一体構造に結合させるのに十分な熱及び圧力の条件下で個々の層を互いの上に配置することによって行う。積層は、約95 ～ 約175、好ましくは約105 ～ 約175 の範囲の温度、約5 psig（0.034 MPa）～ 約100 psig（0.69 MPa）の範囲の圧力において、約5秒間～ 約36時間、好ましくは約30秒間～ 約24時間行うことができる。かかる熱可塑性ポリマー層は、或いは当業者に理解されるようにホットグルー又はホットメルト繊維を用いて外側表面に結合させることができる。

10

20

【0071】

十分な耐弾特性を有する本発明のポリマーテープから耐弾性物品を製造するためには、複合材料中のバインダー／マトリクス被覆の全重量は、好ましくは、フィラメント（テープを形成する）の重量＋被覆の重量を基準として、約0重量％～ 約10重量％、より好ましくは約0％～ 約7％、最も好ましくは約0％～ 約5％を構成する。

【0072】

テープ層の厚さは、個々のテープの厚さ、及び材料中に含ませるテーププライの数に対応する。例えば、好ましい織布は、プライ／層あたり約25 µm～ 約600 µm、より好ましくは約50 µm～ 約385 µm、最も好ましくはプライ／層あたり約75 µm～ 約255 µmの好ましい厚さを有する。好ましい2プライ不織布は、約12 µm～ 約600 µm、より好ましくは約50 µm～ 約385 µm、最も好ましくは約75 µm～ 約255 µmの好ましい厚さを有する。いずれの熱可塑性ポリマー層も、好ましくは非常に薄く、約1 µm～ 約250 µm、より好ましくは約5 µm～ 約25 µm、最も好ましくは約5 µm～ 約9 µmの好ましい層厚さを有する。SPUNFAB（登録商標）不織ウェブのような不連続ウェブは、好ましくは6 g / 平方メートル（gsm）の坪量で施す。かかる厚さが好ましいが、他の厚さを形成して特定の必要性を満足することができ、これもなお本発明の範囲内であることを理解すべきである。

30

【0073】

本発明の物品は、1つのタイプのみのテープを含むか、又は1つより多いタイプのテープを含む複合構造を含むテープ層又は複合材料から形成することができる。例えば、物品は、第1のタイプのテープがヤーンの長さ1インチあたりの第1の撚係数を有し、第2のタイプのテープがヤーンの長さ1インチあたりの第2の撚係数を有し、ヤーンの長さ1インチあたりの第1の撚係数と第2の撚係数は異なる、少なくとも2種類の異なるタイプのポリマーテープから製造することができる。或いは、物品は、それぞれのタイプのポリマーテープが同じヤーンの長さ1インチあたりの撚係数を有するが、テープはUHMW-PEテープ及びアラミドテープの組み合わせのような異なるタイプのフィラメントポリマーを含む、少なくとも2種類の異なるタイプのポリマーテープから製造することができる。更に他の別の態様においては、物品は、圧縮前に熱結合させたテープと、圧縮前に接着剤

40

50

で結合させたテープの組み合わせから製造することができる。

【 0 0 7 4 】

本発明の布帛は、種々の用途において用い、周知の技術を用いて、可撓性の軟質防護具物品及び剛性の硬質防護具物品などの種々の異なる耐弾性物品を形成することができる。例えば、耐弾性物品を形成するために好適な技術は、例えば米国特許 4, 6 2 3, 5 7 4、4, 6 5 0, 7 1 0, 4, 7 4 8, 0 6 4、5, 5 5 2, 2 0 8、5, 5 8 7, 2 3 0、6, 6 4 2, 1 5 9、6, 8 4 1, 4 9 2、及び 6, 8 4 6, 7 5 8 (これらの全部を本発明と矛盾しない範囲で参照として本明細書中に包含する) に記載されている。本複合材料は、硬質防護具、並びに硬質防護具物品を製造するプロセスにおいて形成される成形又は未成形のサブアセンブリ中間物を形成するために特に有用である。「硬質」防護具とは、十分な機械的強度を有して、相当量の応力に曝露した際に構造剛性を保持し、へたれることなく自立することができる、ヘルメット、軍用車両用パネル、又は保護シールドのような物品を意味する。かかる硬質物品は、好ましくは(しかしながら排他的ではないが)、高引張弾性率のバインダー材料を用いて形成される。

10

【 0 0 7 5 】

これらの構造体は、物品に成形するために複数の別個のシートに切断して積層することができ、或いは前駆体に成形し、次にこれを用いて物品を形成することができる。かかる技術は当該技術において周知である。本発明の最も好ましい態様においては、複数のテープ層/プライを含むテープ複合材料を与え、複数のテープ層/プライをコンソリデーションするコンソリデーション工程の前、工程中、又は工程後のいずれかにおいて、熱可塑性ポリマーをそれぞれのテープ層/プライの少なくとも1つの外側表面に結合させ、その後、複数のテープ層を防護具物品又は防護具物品のサブアセンブリにコンソリデーションする他のコンソリデーション工程によって複数のテープ層/プライを融合する。

20

【実施例】

【 0 0 7 6 】

以下の実施例は本発明を例示するように働く。

実施例 1 :

1 2 0 0 デニールのSEPECTRA (登録商標) 900マルチフィラメントUHMW - PEヤーンをS方向に撚糸して、インチあたり7回(TPI) (2.76回/cm)の撚糸数を有する撚糸ヤーンを形成した。このS撚糸ヤーンのテナシティーは約30~32g/デニールであった。第2の1200デニールSPECTRA (登録商標) 900マルチフィラメントUHMW - PEヤーンを用いてこれを繰返し、次に2本のS撚糸7TPIヤーンをZ方向にインチあたり5回(1.97回/cm)で撚合して、2400デニールの撚合ヤーンを形成した。次に、この撚合ヤーンを、共に所有される米国特許7,966,797(本発明と矛盾しない範囲で参照として本明細書中に包含する)に記載されている技術にしたがって同時に延伸及び融着させた。本実施例に関する延伸及び融着は、155.5において、長さ24メートルのオープン内で、2.66の延伸比(15メートル/分の供給速度; 40メートル/分の巻き取り速度)で行った。

30

【 0 0 7 7 】

加熱及び延伸工程によって、マルチフィラメント撚合ヤーンが融着したモノフィラメント様のヤーンに変化する。ここで、「モノフィラメント様」とは、ヤーンを構成する複数のフィラメントが少なくともある程度融着して、ヤーンにモノフィラメント又は実質的にモノフィラメントの外観及び感触が与えられていることを意味する。得られたモノフィラメント様のヤーンは、1053のデニール数、4.05%の極限伸び(UE%)、及び28.1g/デニールのテナシティー(UTS)を有していた。

40

【 0 0 7 8 】

次に、モノフィラメント様の延伸/融着した撚合ヤーンを、コールドプレス、即ち米国特許出願12/539,185に記載されている方法にしたがって室温(70~72°F)(21~22)において2つのロールの間で扁平化して、それによって22.5g/dのUTS、7.3%のUE%、及び1114のデニール数を有するポリマーテープを形

50

成した。

【0079】

実施例2：

2400デニールのSEPCTRA（登録商標）900マルチフィラメントUHMW-PEヤーン（2×1200デニールSEPCTRA（登録商標）900マルチフィラメントUHMW-PEヤーン）を7TPIの撚糸ヤーンに撚糸した。実施例1とは異なり、本実施例の結合2400デニールヤーンを形成する2本の1200デニールヤーンは撚合しなかった。次に、2400デニールヤーンを、実施例1と同様に長さ24メートルのオープン内で同時に延伸及び融着させて、それによって融着したモノフィラメント様のヤーンを形成した。モノフィラメント様のヤーンのUTSは29.7g/dであった。UE%は4.09%であり、デニール数は1061であった。次に、このモノフィラメント様のヤーンを、米国特許出願12/539,185に記載されている方法にしたがって、室温において2つのロールの間でコールドプレス及び扁平化して、それによって25.5g/dのUTS、9.24%のUE%、及び1072のデニール数を有するポリマーテープを形成した。

10

【0080】

実施例3：

実施例1を繰り返して、それによって24.5g/dのUTS、6.32%のUE%、及び1043のデニール数を有するポリマーテープを形成した。

【0081】

実施例4：

実施例2を繰り返して、それによって25.6g/dのUTS、6.39%のUE%、及び1045のデニール数を有するポリマーテープを形成した。

20

【0082】

実施例5：

2400デニールのSEPCTRA（登録商標）900マルチフィラメントUHMW-PEヤーン（2×1200デニールSEPCTRA（登録商標）900マルチフィラメントUHMW-PEヤーン）を11TPI（4.33回/cm）の撚糸ヤーンに撚糸した。次に、撚糸ヤーンを、実施例1～4と同様に長さ24メートルのオープン内で、155.5において2.66の延伸比で同時に延伸及び融着させて、それによって融着したモノフィラメント様のヤーンを形成した。次に、モノフィラメント様のヤーンを、実施例1～4と同様に室温においてコールドプレス及び扁平化して、それによって22g/dのUTS、10%のUE%、及び1100のデニール数を有するポリマーテープを形成した。

30

【0083】

実施例6：

2400デニールのSPECTRA（登録商標）900ヤーンを7TPIの撚糸ヤーンに撚糸し、それから形成されたモノフィラメント様のヤーンを、室温（21～22）においてテープにコールドプレス/扁平化するのではなく、150においてテープにホットプレス/扁平化した他は、実施例5を繰り返した。得られたポリマーテープは、24g/dのUTS、11%のUE%、及び1100のデニール数を有していた。

【0084】

比較例1～7：

本発明の実施例1～4のポリマーテープを、下表1に示す特性を有する他の公知のポリマーテープと比較する。比較例1～3は、本発明の実施例1～3の供給ヤーンと類似しているが、撚糸していない非撚糸のマルチフィラメントUHMW-PEヤーンを延伸、融着、及び扁平化することによって形成されたテープの特性を示す。比較例4は、米国特許4,623,574にしたがって形成されるテープの公知の特性を示す。比較例5は、Teijin Fibers Ltd.からENDUMAX（登録商標）TA23の商標で商業的に入手できるポリエチレンテープの公知の特性を示す。比較例6は、DuPontからTENSYLON（登録商標）HT1900の商標で商業的に入手できるポリエチレンテープの公知の特性を示す。比較例7は、DMSから商業的に入手できる、彼らの米国特許出願公開2008/0156345に記載されている

40

50

ポリエチレンテープの公知の特性を示す。

【 0 0 8 5 】

下表 1 に示すデータを図 8 及び 9 に更に示す。具体的には、図 8 は、式： $y = -0.04x + b$ （ここで、 $b = 5$ 及び $b = 15$ である）によって規定される曲線の範囲、及び比較例 1 ～ 7 に関するデータがこの曲線にどのように関係しているかを示すグラフである。図 9 は、本発明の実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 7 に関する表 1 に示す UTS・UE % データを示すグラフである。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

表 1

実施例	UTS (g/デニール)	UE%	UTS・UE%
1	22.5	7.28	163.8
2	25.5	9.24	235.62
3	24.5	6.32	154.84
4	25.6	6.39	163.584
比較例 1	34.4	3.25	118
比較例 2	40.9	3.29	134.5
比較例 3	29	3.6	104.4
比較例 4	23.9	3.8	90.82
比較例 5	25.3	1.75	44.3
比較例 6	19.5	1.9	37.05
比較例 7	41.5	3.2	132.7

【 0 0 8 7 】

好ましい態様を参照して本発明を特に示し且つ記載したが、発明の精神及び範囲から逸脱することなく種々の変更及び修正を行うことができることは当業者に容易に認められるであろう。特許請求の範囲は、開示されている態様、上記で議論したこれらの代替物、及びこれらに対する全ての均等物をカバーするように解釈されると意図される。

以下に実施態様を記載する。

態様 1

燃合され、結合されている複数の連続ポリマーフィラメントを含む扁平なマルチフィラメントヤーンを含み、テープは少なくとも 15 g / デニールの極限引張り強さを有し、テープの極限引張り強さ (g / デニール) にテープの極限伸び (%) を乗じた値 (UTS・UE) は少なくとも 150 であるポリマーテープ。

態様 2

テープが少なくとも 5 . 0 % の極限伸びを有する、態様 1 に記載のポリマーテープ。

態様 3

複数の連続ポリマーフィラメントが、ヤーンの長さ 1 インチあたり少なくとも約 3 撚数でヤーンの長さ 1 インチあたり約 1 1 撚数未満で燃合されている、態様 1 に記載のポリマーテープ。

態様 4

互いに対して並んで実質的に平行で平面関係で一方向に配列され、一緒に積層されている態様 1 に記載の複数のテープを含む不織積層体。

態様 5

態様 1 に記載の複数のポリマーテープから形成される織布。

態様 6

燃合され、結合されている複数の連続ポリマーフィラメントを含む扁平なマルチフィラメントヤーンを含み、テープは、互いに対して比例しており、関係式：

$$y = -0.04x + b \quad (\text{ここで、} b = 5 \text{ 以上であり、} x \text{ は } 15 \text{ 以上である})$$

に合致する極限伸び (y) (%) 及び極限引張り強さ (x) (g / デニール) を有するポリマーテープ。

態様 7

互いに対して並んで実質的に平行で平面関係で一方向に配列され、一緒に積層されている態様 6 に記載の複数のテープを含む不織積層体。

態様 8

態様 6 に記載の複数のポリマーテープから形成される織布。

態様 9

(a) それぞれのポリマーテープは扁平なマルチフィラメントヤーンを含み、ヤーンはヤーンの長さ 1 インチあたり少なくとも約 3 撚数でヤーンの長さ 1 インチあたり約 15 撚数未満で燃合され、結合されている複数の連続ポリマーフィラメントを含み、ポリマーテープは少なくとも約 10 : 1 の平均断面アスペクト比を有する複数のポリマーテープを与え；

(b) 複数のポリマーテープを、それらの端部のみが互いと接触するように、並んだ平面状のアレイに配列し；

(c) 場合によってはテープのアレイの上にポリマーバインダー材料を施し；そして

(d) テープのアレイを実質的に平面状の一体層にコンソリデーションするのに十分な条件下でテープのアレイに熱及び / 又は圧力を加える；

ことを含む、複数のポリマーテープを含む層を形成する方法。

態様 10

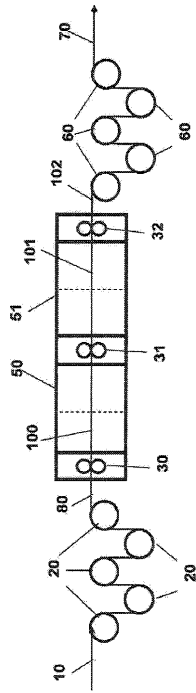
態様 9 の工程 (a) ~ (d) を少なくとも 2 回行って、それによって複数の層を形成し、複数の層を積層体に配列し、その後、積層体を実質的に平面状の一体多層物品にコンソリデーションするのに十分な条件下で積層体に熱及び / 又は圧力を加えることを含む、多層物品を形成する方法。

10

20

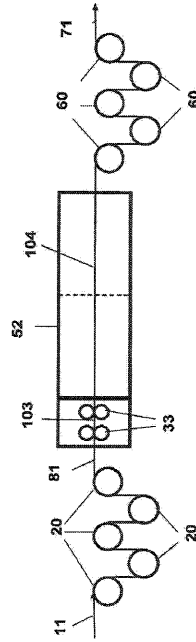
【図 1】

FIGURE 1



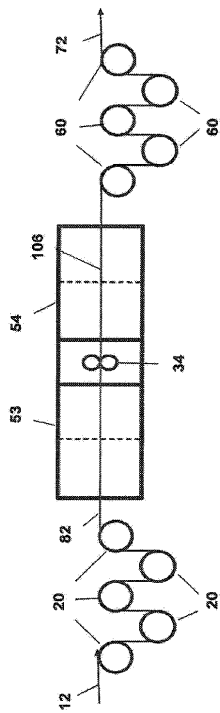
【図 2】

FIGURE 2



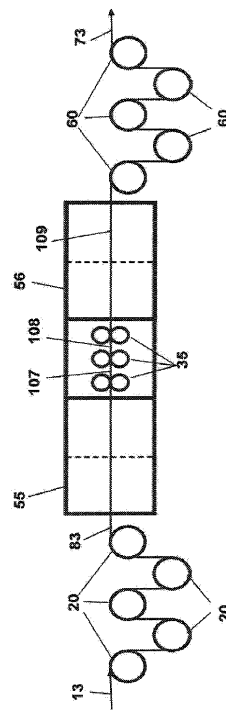
【図 3】

FIGURE 3



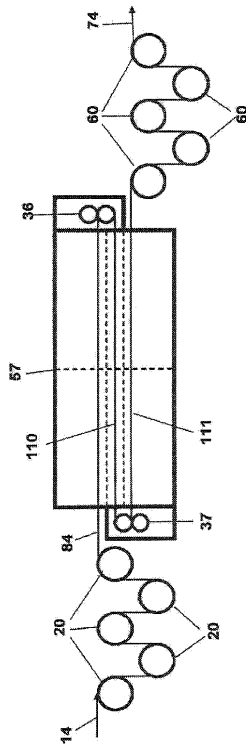
【図 4】

FIGURE 4



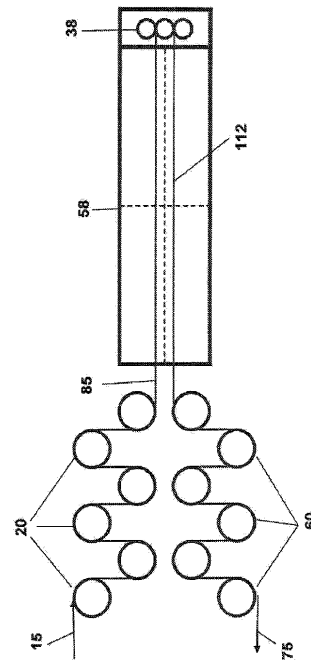
【図 5】

FIGURE 5



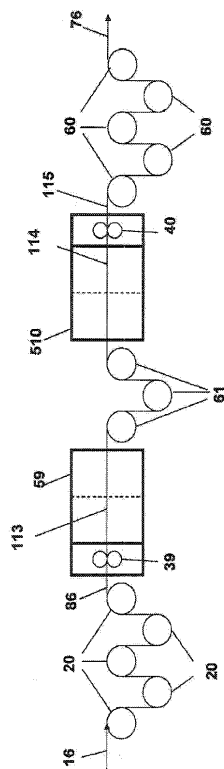
【図 6】

FIGURE 6

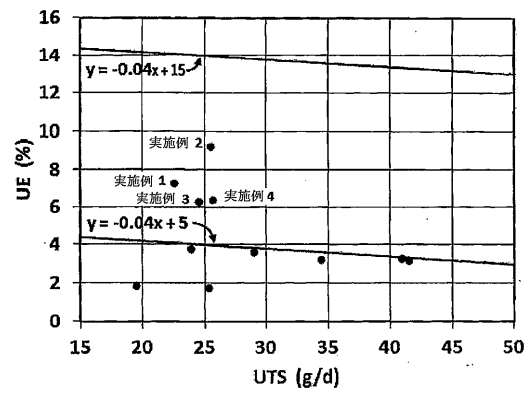


【図 7】

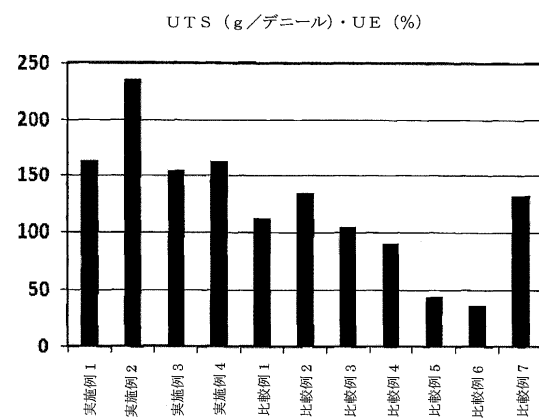
FIGURE 7



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100106208

弁理士 宮前 徹

(74)代理人 100120112

弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(74)代理人 100168066

弁理士 鈴木 雄太

(72)発明者 タム, トーマス

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, ビー・オー・ボックス 2245, ハネウェル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 ブーン, マーク・ベンジャミン

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, ビー・オー・ボックス 2245, ハネウェル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2011/0039058 (US, A1)

特開平 5-214657 (JP, A)

特表 2008-526406 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D02G 3/22

B32B 5/26

D03D 1/00

D03D 15/00