

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6786502号
(P6786502)

(45) 発行日 令和2年11月18日(2020.11.18)

(24) 登録日 令和2年10月30日(2020.10.30)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 M
F 4 1 H 5/04 (2006.01)	F 4 1 H 5/04

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-543943 (P2017-543943)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成28年1月25日 (2016.1.25)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2018-507123 (P2018-507123A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成30年3月15日 (2018.3.15)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/014694		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02016/133651		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成28年8月25日 (2016.8.25)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成31年1月23日 (2019.1.23)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	14/625,193		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成27年2月18日 (2015.2.18)	(74) 代理人	100094569
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 田中 伸一郎
(31) 優先権主張番号	14/709,627	(74) 代理人	100088694
(32) 優先日	平成27年5月12日 (2015.5.12)		弁理士 弟子丸 健
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100103610
			弁理士 ▲吉▼田 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合防弾積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 非繊維状超高分子量ポリエチレン単層と、(ii) 熱可塑性接着剤と、の複数のシートを含む一体化された耐衝撃貫通積層体であって、前記接着剤が5 g s m以下の目付と、少なくとも1500 Pa・sのゼロせん断速度粘度を有しており、前記ゼロせん断速度粘度は0.1 rad/s ~ 100 rad/sの周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、125 でASTM D 4440の通りに行われ、Carrea-Yasudaの4パラメーターモデルにフィッティングすることで計算され、

(a) 少なくとも90%の前記単層が、1つの単層の配向が隣接する単層の配向に対して相殺するように配置されており、

(b) 試験方法Aによって測定された場合、前記積層体の厚さ方向の弾性率が少なくとも3 GPaである、積層体。

【請求項 2】

(i) 複数のクロスプライされたシートを準備する工程であって、各シートは、前記シート中の1つの単層の配向が前記シート中の他方の単層の配向に対して相殺されるように配置された、接着剤によって分離されている非繊維状超高分子量ポリエチレンの2つの配向された単層を含み、前記接着剤は5 g s m以下の目付と、少なくとも1500 Pa・sのゼロせん断速度粘度を有しており、前記ゼロせん断速度粘度は0.1 rad/s ~ 100 rad/sの周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、125 でASTM D 4440の通りに行われ、Carrea-Yasudaの4パラメーターモデルに

10

20

フィッティングすることで計算される工程、

(i i) 工程 (i) の複数のシートを含むスタックを組み立てる工程であって、前記複数のシートの少なくとも 90 % が、1 枚のシートの 1 つの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する配置で組み立てられ、前記スタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量が $0.6 \sim 600 \text{ kg/m}^2$ である工程、

(i i i) 工程 (i i) の前記スタックに $5 \sim 60$ 分間、 $10 \sim 400 \text{ bar}$ の圧力及び $70 \sim 150$ の温度をかける工程、並びに

(i v) 50 以下の温度まで積層体を冷却する工程、
を含む耐衝撃貫通積層体の製造方法。

【請求項 3】

(i) 複数のクロスプライされたシートを準備する工程であって、各シートは、前記シート中の 1 つの単層の配向が前記シート中の他方の単層の配向に対して相殺されるように配置された、接着剤によって分離されている非繊維状超高分子量ポリエチレンの 2 つの配向された単層を含み、前記接着剤は 5 gsm 以下の目付と、少なくとも $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のゼロせん断速度粘度を有しており、前記ゼロせん断速度粘度は $0.1 \text{ rad/s} \sim 100 \text{ rad/s}$ の周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、125 で ASTM D4440 の通りに行われ、Carrea-Yasuda の 4 パラメーターモデルにフィッティングすることで計算される工程、

(i i) 工程 (i) の複数のシートを含むスタックを組み立てる工程であって、前記複数のシートの少なくとも 90 % が、1 枚のシートの 1 つの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する配置で組み立てられ、前記スタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量が $660 + / - 50 \text{ gsm}$ である工程、

(i i i) 工程 (i i) の前記スタックに 255 bar の圧力及び 132 の温度をかける工程、並びに

(i v) 2 分後及び / 又は 5 分後の圧力損失を測定する工程、
を含む、クロスプライされたシートの一体化されたスタックが、 255 Bar の圧力及び 132 の温度で圧縮された際に、最初の 2 分以内に 35 bar より大きい圧力損失及び最初の 5 分以内に 70 bar より大きい圧力損失を生じるか否かを評価するための試験方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬質防護具での使用に好適な耐衝撃貫通積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

Holmes の米国特許第 4,309,487 号明細書には、隣接するユニットの配向ラインが互いにある角度になるように位置している一方向に配向したポリエチレンフィルム又は繊維の 1 層以上からなる積層防護構造が開示されている。層の接着は、位置決めされた層の複合体に対して単に熱及び圧力をかけることで行われる。

【0003】

Lions の米国特許第 7,972,679 号明細書には、第 2 の高弾性材料である内側部分を取り囲む第 1 の高弾性材料である 2 つの外側部分を含む、サンドイッチ型構造を有する防弾性成形物品が開示されている。外側の部分は、接着剤でコーティングされた非繊維状超高分子量ポリエチレンテープがクロスプライされた複数の交互の層で構成される。内側の部分は、樹脂に包埋された高弾性の繊維がクロスプライされた複数の交互の層で構成される。交互の層のスタック（未接着積層体）は、高温高圧で圧縮されて、高弾性材料の組み合わせを含むハイブリッドサンドイッチ型の防弾性成形物品を形成する。ハイブリッド構造の方が同等の面密度の一枚構造よりも防弾性が高いことが見出された。

【0004】

Lions の米国特許第 7,976,932 号明細書には、衝撃面部と支持部とを含

10

20

30

40

50

む防弾パネルが教示されている。衝撃面部は、複数の非繊維状超高分子量ポリエチレンテープの交互の層を含む。支持部は、超高分子量ポリエチレンの繊維がクロスプライされた複数の交互の層を含む。交互の層の全体のスタックは、高温高圧で圧縮されて、一方に衝撃面を有する防弾パネルを形成する。支持部に対する衝撃面部の重量比が減少するに連れて防弾性が増加することが見出された。パネル総重量の最大40%のTensylon(登録商標)テープの衝撃面を有する複合パネルは、クロスプライされた高弾性繊維が正確に交互に積層された一枚構造と比較して向上した防弾特性を示す。

【0005】

Bovenschenらの米国特許第8,197,935号明細書には、強化用の細長い物体を含む圧縮されたシートのスタックを有する防弾性成形物品であって、細長い物体の少なくともいくつかは少なくとも100,000g/molの重量平均分子量と最大6のMw/Mn比とを有するポリエチレン製の細長い物体である防弾性成形物品が開示されている。

10

【0006】

Gevaらの米国特許第7,993,715号明細書は、複数の一軸配向ポリエチレンの単層が互いにある角度でクロスプライされて圧縮されており、各ポリエチレンの単層が超高分子量ポリエチレンで構成されており本質的に樹脂を含まない、ポリエチレン材料に関する。本発明は更に、本発明のポリエチレン材料を含む、又はそれが組み込まれている防弾性物品、その材料の作製方法、及びこれが組み込まれた物品に関する。

【発明の概要】

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、(i)非繊維状超高分子量ポリエチレン単層と、(ii)熱可塑性接着剤と、の複数の交互の層(alternating layers)を含む一体化された(consolidated)耐衝撃貫通積層体であって、接着剤が5g/s以下を目付と、少なくとも1500Pa-sのゼロせん断速度粘度を有しており、ゼロせん断速度粘度は0.1rad/s~100rad/sの周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、125でASTM D4440の通りに行われ、Carrea-Yasudaの4パラメーターモデルにフィッティングすることで計算され、

(a)少なくとも90%の単層が、1つの単層の配向が隣接する単層の配向に対して相殺するように配置されており、

30

(b)試験方法Aによって測定される積層体の厚さの厚さ方向の弾性率が少なくとも3GPaである、積層体に関する。

【0008】

本発明は、更に、

(i)複数のクロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシートであって、ポリエチレンシートはシート中の1つの単層の配向がシート中の他方の単層の配向に対して相殺されるように配置された、接着剤によって分離されているポリエチレンの配向フィルムの2つの単層を含み、接着剤は5g/s以下を目付と、少なくとも1500Pa-sのゼロせん断速度粘度を有しており、ゼロせん断速度粘度は0.1rad/s~100rad/sの周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、125でASTM D4440の通りに行われ、Carrea-Yasudaの4パラメーターモデルにフィッティングすることで計算される、ポリエチレンシートを準備する工程、

40

(ii)少なくとも90%のシートが、1枚のシートの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する配置で、工程(i)の複数のUHMWPEシートを含むスタックを組み立てる工程であって、スタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量が0.6~600kg/m²である工程、

(iii)工程(ii)のスタックに5~60分間、10~400barの圧力及び70~150の温度をかける工程、並びに

50

(i v) 5 0 以下の温度まで積層体を冷却する工程、を含む耐衝撃貫通積層体の製造方法に関する。

【 0 0 0 9 】

実用的な理由から、積層体は複数のクロスプライされたシートから組み立てられる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】クロスプライされた非繊維状超高分子量 (U H M W P E) ポリエチレンシートの断面である。

【図 2】複数のクロスプライされたシートを含む積層体の断面である。

【発明を実施するための形態】

10

【 0 0 1 1 】

このセクションで言及される規格の日付及び / 又は発行日は次の通りである。

A S T M D 7 7 4 4 - 1 1、「高性能ポリエチレンテープの引張試験のための標準試験法」。2 0 1 1 年 9 月発行。

A S T M D 4 4 4 0 - 0 7、「プラスチックのための標準試験法：動的機械的特性：溶融レオロジー」。2 0 0 7 年 3 月発行。

【 0 0 1 2 】

クロスプライシート

クロスプライシートは図 1 において 1 0 で示されており、これは超高分子量ポリエチレン (U H M W P E) 配向フィルムの 2 つの単層 1 1 及び 1 2 と、接着剤の 2 つの層 1 3 とを含む。U H M W P E とは、少なくとも 2 0 0 万の粘度平均分子量を有するポリエチレンポリマー製のフィルムを意味する。いくつかの実施形態においては、分子量は 2 0 0 万 ~ 6 0 0 万、更には 3 0 0 万 ~ 5 0 0 万である。より好ましくは、粘度平均分子量は少なくとも 4 0 0 万である。好適なポリエチレン材料の例は、T i c o n a E n g i n e e r i n g P o l y m e r s , A u b u r n H i l l s , M I の T i c o n a G U R、及び M i t s u i C h e m i c a l s A m e r i c a , I n c . , R y e B r o o k , N Y の H i - Z E X M I L L I O N (商 標) である。

20

【 0 0 1 3 】

それぞれのフィルムの単層はフィラメント状ではなく、高度に配向している。高度に配向とは、1 つの方向 (通常は配向フィルムの単層が製造される方向) の弾性率がその他の方向よりも少なくとも 1 0 倍大きいことを意味する。好ましくは、1 つの方向の弾性率は、その他の方向よりも少なくとも 2 0 倍大きく、より好ましくは少なくとも 3 0 倍大きい。図 1 の 2 つの配向フィルム単層 1 1 及び 1 2 は、接着剤 1 3 と組み合わせられることでクロスプライされたシート 1 0 を形成し、その中で 1 つの配向フィルム単層 1 1 の配向はもう一方の配向フィルム単層 1 2 の配向に対して相殺される。好ましくは、2 つの配向フィルム単層 1 1 及び 1 2 は、互いに本質的に直交する配向を有する。「本質的に直交する」とは、2 枚のシートが互いに対して $90 \pm 15^\circ$ の角度で位置していることを意味する。これは 0 / 90 配置と呼ばれる場合もある。

30

【 0 0 1 4 】

2 つの熱可塑性接着剤層 1 3 は図 1 に示されるように位置している。上述したクロスプライシート 1 0 は、2 つの単層と 2 つの接着剤層とを含む。これは好ましい構造であるものの、シートは 0 / 90 / 0 / 90 の配置などの 2 つより多い単層又は 2 つより多い接着剤層を含んでいてもよい。

40

【 0 0 1 5 】

本明細書において使用される用語「フィルム」は、少なくとも 1 0 m m 以上、好ましくは約 2 0 m m 超、より好ましくは約 3 0 m m 超、更により好ましくは約 4 0 m m 超のオーダーの幅を有する通常は長方形の断面の滑らかなエッジを有する U H M W P E 製品のことをいい、特に幅が 3 m m 以下のオーダーである「繊維状」U H M W P E 製品と区別するために使用される。本発明の U H M W P E フィルムは、少なくとも約 2 5 m m の幅と、0 . 0 3 8 m m ~ 0 . 1 0 2 m m の厚さと、少なくとも約 1 0 0 N / T e x、好ましくは少

50

なくとも約120 N/Tex、より好ましくは少なくとも約140 N/Tex、最も好ましくは少なくとも約160 N/TexのASTM D7744において「M1」として定義される初期弾性率E1とを有する。いくつかの実施形態においては、フィルムは、実質的に厚さと同様の幅を有する繊維状UHMWPEとは異なり、非常に大きい幅対厚さの比率を有する。本発明のUHMWPEフィルムは例えば25.4 mmの幅と0.0635 mmの厚さをと有していてもよく、これは400:1の幅対厚さの比率を意味する。フィルムは、約660 Tex～約1100 Tex以上の線密度で製造されてもよい。高弾性ポリエチレンフィルムの幅に理論上の制限はなく、加工装置の大きさによってのみ制限される。本明細書で使用されるクロスプライシートとは、そのような幅での製造のために特別に設計された大きい商業用の装置で製造できるような、約0.2 m超の幅であり最大1.6 m又はそれ以上である幅の、長方形の断面と滑らかなエッジとを有する、材料の薄片を指すことが意図されている。

10

【0016】

接着剤

図1中の熱可塑性接着剤13は、隣接する単層を結合させるために、各単層の表面に隣接して配置される。各接着剤層は、目付が5 gsm以下であり、振動ディスクレオメーターにより125 で測定した場合のゼロせん断速度粘度が少なくとも1500 Pa·sである。いくつかの実施形態においては、接着剤は少なくとも10,000 Pa·sのゼロせん断速度粘度を有する。また別の実施形態においては、接着剤は少なくとも100,000 Pa·sのゼロせん断速度粘度を有する。別の実施形態においては、接着剤は少なくとも1,000,000 Pa·sのゼロせん断速度粘度を有する。

20

【0017】

ゼロせん断速度粘度は、ASTM D4440によって接着剤試料の複素粘度を測定することにより決定することができる。接着剤は振動ディスクレオメーター中で125 に保たれ、0.1 rad/s～100 rad/sの周波数掃引にわたって振動を受ける。周波数の関数としての粘度はその後、下のいわゆる4パラメーターのCarreau-Yasuda式にフィッティングされる。

$$= (\eta_{0,cy}) / [1 + (\eta_{cy}')^a]^{p/a}$$

式中、 $\eta_{0,cy}$ はCarreau-Yasudaゼロせん断速度粘度であり、 η_{cy}' はCarreau-Yasuda時定数であり、pはべき乗領域の傾きを表すCarreau-Yasuda速度定数であり、aはニュートン領域とべき乗領域との間の遷移領域を表すパラメーターである。ゼロせん断速度粘度を決定するためにデータを式にフィッティングする前に、多重周波数掃引を行って平均化する必要がある。そのような測定はポリマーの特性評価の分野の当業者に公知である。好適なレオメーターはTA Instruments, New Castle, DEのARES LS2であることが見出された。強制対流式オープンが接着剤試料の温度を制御するのに適していることが見出された。この装置を使用して、熱電対を中央に有するパーフルオロアルキルポリマーのディスクを用いてプレート温度を校正することができる。接着剤試料を取り付けるために、滑らかな表面の直径25 mmのプレートが使用される。接着剤試料は、接着剤の性質に応じて様々に注型又は機械加工されることで、振動プレートに接触させるために必要とされる円筒状試料が形成されてもよい。試験片作成時に接着剤が劣化することを防止するために注意を払う必要がある。ポリマーの流動に対するCarreau-Yasudaモデルの適用に関する典型的な記述は、Stephen L. Rosen, Fundamental Principles of Polymeric Materials, John Wiley & Sons, New York, 1982, page 207の中で示されている。

30

40

【0018】

いくつかの実施形態においては、接着剤層の重量は4.5 gsm未満、又は更には4 gsm未満である。

【0019】

接着剤の好適な例は、ウレタン、ポリエチレン、エチレン-オクテンコポリマーなどの

50

エチレンコポリマー、アイオノマー、メタロセン、並びに、スチレン及びイソブレン又はスチレン及びブタジエンのブロックコポリマーなどの熱可塑性ゴムである。接着剤は、圧縮工程時に隣接するシートが互いに対してずれる傾向を軽減するための揺変剤を更に含んでいてもよい。好適な揺変剤としては、その形状が樹状（その代表例はDuPont（商標）Kevlar（登録商標）アラミド繊維パルプである）、球状、平板状、若しくはロッド状として特徴付けることができる有機粒子、又はシリカ若しくはアルミニウム三水合物などの無機粒子が挙げられる。接着剤は、ナノ材料及び難燃剤などの他の機能性添加剤を更に含んでいてもよい。

【0020】

接着剤は、フィルム、ペースト、液体、又は不織スクリムの形態であってもよい。

10

【0021】

耐衝撃貫通積層体

図2は、複数のクロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシート10を含む典型的な積層体を示す。いくつかの実施形態においては、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、最も好ましくは100%のシートが、積層体の中で、1枚のポリエチレンシートの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する。

【0022】

積層体中のポリエチレンシート数は、完成品のデザインの要求に基づいて様々であるが、典型的には20~1000枚の範囲であり、これは0.1~600kg/m²、又は1~60kg/m²、更には1~40kg/m²の積層体の重量範囲を与える。積層体は、接着剤が流動する温度であるがシートの単層が配向及びその結果としての機械的強度を失う温度未満の温度でシートのスタックを圧縮することによって形成される。典型的には、接着剤は積層体中のポリエチレンシート+接着剤の合計重量の15%以下で含まれる。

20

【0023】

試験方法Aによって測定される圧縮積層体の厚さ方向の弾性率は、少なくとも3GPaである。いくつかの実施形態においては、弾性率は少なくとも3.2GPa、更には少なくとも3.5GPaである。別の実施形態においては、弾性率は少なくとも4GPaである。好ましくは、圧縮積層体の厚さ方向の弾性率は、積層体のポリエチレンシート成分の厚さ方向の弾性率の10倍以下である必要がある。

30

【0024】

耐衝撃貫通積層体の製造方法は、

(i) 複数のクロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシート10であって、ポリエチレンシートは1つの単層11の配向が他方の単層12の配向に対して相殺されるように配置された、接着剤13によって分離されているポリエチレンの配向フィルムの2つの単層11、12を含み、接着剤は、5gsm以下の目付を有し、かつ振動ディスクレオメーターにより0.1rad/s~100rad/sの周波数掃引で125HzにてASTM D4440の通りに測定して4パラメーターのCarreau-Yasudaモデルにフィッティングした場合に少なくとも1500Pa・sのゼロせん断速度粘度を有する、ポリエチレンシートを準備する工程、

40

(ii) 少なくとも90%のシートが、1枚のシートの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する配置で、工程(i)の複数のUHMWPEシート10を含むスタック20を組み立てる工程であって、スタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量が0.6~600kg/m²である工程、

(iii) 工程(ii)のスタックに5~60分間、10~400barの圧力及び70~150℃の温度をかける工程、並びに

(iv) 25℃以下の温度まで積層体を冷却する工程、を含む。

【0025】

好ましくは、スタックは、スタックが単層11又は12及び接着剤層13の交互の層を

50

含むように組み立てられる。

【0026】

いくつかの実施形態においては、工程 (i i) のスタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量は、 $1 \sim 40 \text{ kg/m}^2$ である。

【0027】

上述した加工条件下では、驚くべきことには、これまでに教示されているよりも高い成形温度で圧縮積層体の耐衝撃貫通性が増加したことが見出された。

【0028】

試験方法

試験方法 A

10

圧縮積層体の厚さ方向の弾性率 (E_3) は、部分の厚さを通る音の速度 C_{33} を使用して決定した。 C_{33} は音響測定の高圧接触式超音波速度によって決定することができる。適切な測定装置は、デフォルトの設定での Soni Sys, Atlanta, GA の Opus 3 - D 厚さ伝播装置である。これは試料の面密度 AD の入力を必要とし、その後 1 MHz の周波数での厚さ方向の伝搬によって、自動的に厚さ t 及び C_{33} を決定する。当業者は他の装置も使用できるであろう。

【0029】

測定された C_{33} 及び部分密度 から、 E_3 は次のように計算される。 $E_3 = [C_{33} t / AD]^{1/2}$

【0030】

20

試験方法 B

この方法は、クロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシートの一体化されたスタックが、 255 Bar の圧力及び 132 の温度で圧縮された際に、最初の 2 分以内に 35 bar より大きい及び / 又は最初の 5 分以内に 70 bar より大きい圧力損失を受けるか否かを評価する手段を提供する。

【0031】

シートを含む単層の 1 つが高い配向方向に切断されるように、上述したポリエチレンシートを $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の正方形に切り取る。シートを含む第 2 の単層は第 1 の層と直交する。シートのスタック (図 2 中の 20) は、1 つのポリエチレンシートの単層の配向が隣接するポリエチレンシートの最も近い単層の配向に対して 90° の角度で相殺するようにシートがスタックの中で位置するように組み立てられる。スタックは $660 \pm 50 \text{ gsm}$ の面密度を有するはずである。

30

【0032】

試験方法 B は、高度に平行な加熱されたプラテンを有し、手動で加圧でき、長時間圧力を示すことができるプレス機を必要とする。好適なプレス機の例は、Carver, Inc., Wabash, IN の 2 ポストプレス C 型である。プレスプラテンは 132 に予熱される。予め準備されたスタック試料は、試料に貼りつかない、又は試料から接着剤が流れ出してプラテンを汚さないようにする、薄い耐熱性の剥離材料の層の間に置かれる。典型的な剥離材料は、E. I. du Pont de Nemours and Company (以降「DuPont」), Wilmington, DE から商品名 Kapton として入手可能なポリイミドフィルムである。試料はプラテンの中央に置かれ、その元々の $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の寸法に基づいて試料に約 255 Bar の圧力がかけられる。圧力は 5 分間毎分モニタリングされる。圧力が解放され、試料が取り出される。この手順は、スタックを存在させないでもう一度行われ、圧力は 5 分間モニタリングされる。プラテンの間は剥離材料だけである。この測定によってプレスのコンプライアンスの指標が示される。2 つの圧力対時間曲線の間の差の絶対値のプロットは、試験材料のコンプライアンスを示す。2 分後に約 35 Bar 未満の圧力損失及び / 又は 5 分後に約 70 Bar 未満の圧力損失である材料コンプライアンスを示す試料は、積層体の大スケール製造時に互いに対してずれるシートを有しないと見込まれ、その結果試験方法 A によって測定される積層体の厚さ方向の弾性率が少なくとも 3 GPa である積層体がもたらされることが発見され

40

50

た。

【0033】

plastilina造形用粘土の約13cmの厚い塊が裏に付けられた全ての防弾標的は、1997年12月18日に発行されたMIL-STD-662Fに記載されている「V50」試験プロトコルに従って撃たれた。V50は、発砲のうちの50%で銃弾又は破片が防護装備を貫通するのに残りの50%で貫通しない時点の、平均速度を特定する統計的な尺度である。測定されるパラメーターは0°でのV50であり、ここで角度は標的への発射体の傾斜を指す。

【実施例】

【0034】

全ての実施例において、シート材料は0/90°の配向でクロスプライされたUHMWPEの2つの単層及び接着剤の2つの層から、各単層及び各接着剤層が交互に配置されるように構成された。単層材料はE.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手可能なTensylon(商標)HSグレードの配向フィルムであった。シート材料は50gsmの公称目付を有していた。シートを含む単層の1つが最も高い配向の方向に切断されるように、シートを500mm×500mmの正方形に切り取った。

【0035】

比較例系列A

この系列の実施例においては、1枚のシートの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように、各スタックがTensylon(登録商標)HSの40枚のシートを含んでいる複数のスタックを組み立てた。シートの中で使用した接着剤は、直鎖低密度ポリエチレンのспанボンドされた6gsmの不織スクリムであった。スクリムは、125のゼロせん断速度粘度が1310Pa-sであるSpunfab Ltd., Cuyahoga Falls, OHのPO4605型であった。スタックをC型Carverプレスの平らで平行な硬い鋼製のプラテン同士の間でDuPont(商標)Kapton(登録商標)ポリイミドの薄い剥離フィルムの間に置き、10barの圧力まで圧縮した。その後、温度を望ましいプラテン温度まで上げ、その温度で5分圧縮を休止した。この休止の後、約20秒以内に204barの圧力を得るために圧力を増加させた。目標とした204barの圧力に到達した後、スタックを圧力下で5分間保持し、その後40未満のプラテン温度まで加圧したままで冷却した後、圧力を開放した。

【0036】

100のプラテン温度で成形した積層体は寸法が変化しなかった。110のプラテン温度で成形した積層体は、わずかに大きい寸法に横方向へ広がったが、概して正方形のままであった。116のプラテン温度で成形した積層体は最大圧力に到達する前にモールドの中でずれてその意図された強化位置及び配向を一部で失い、その結果崩壊した部分が生じた。最大圧力に到達する前に、121のプラテン温度で成形した積層体はモールドの中でそれまでにずれ、いくつかのシート層の最終的な位置はそれらのもともとの位置と交わっておらず、プレス機及びその周りの安全格納容器次第では成形装置にダメージを与える可能性又はオペレーターを傷つける可能性を更に有する、崩壊した部分が生じた。

【0037】

これらの比較実験は、米国特許第7,972,679号明細書で教示されているUHMWPEシートの積層物品が、ポリエチレン積層体を製造するために一般的に使用される装置を使用した高温高压の組み合わせでは、安定して、正確に、又は安全に製造できないことを示している。高温と高压の組み合わせは配向ポリエチレンの配向フィルムで強化された複合材料を高い横方向温度及び圧力下で不安定にする傾向があり、これらの製造を当業者に断念させることになるため、これは、米国特許第7,972,679号明細書のようなこれまでの教示がなぜ約121未満の成形温度又は約100bar未満の成形圧力のいずれかを使用したのかを説明することになる。

【0038】

回帰曲線導出のための実施例

各スタックが20枚のシートしか含まないことを除いては比較例系列Aと同様の方法で積層体を作製した。このより少ないシート数は、回帰曲線を生じさせるための情報を得るのに十分である。積層体は、10、102、及び204 barの最大圧力、及び99、110、121、132、及び143の温度で成形した。その後、積層体を厚さ方向の弾性率(E_3)について特性評価した。更に、1つの単層の弾性率も複数の場所で測定した。

【0039】

結果を表1に示す。いくらかの実験上のばらつきはあるものの、 E_3 は概して成形温度の増加と成形圧力の増加の両方に伴って増加する。

【0040】

【表1】

圧力 (bar)	温度 (°C)	E_3 (GPa)
10	99	0.385
10	110	0.419
10	121	2.625
10	132	0.591
10	143	3.577
103	99	1.087
103	110	2.902
103	121	2.881
103	132	3.577
103	143	4.846
207	99	0.201
207	110	1.796
207	121	3.145
207	132	3.964
207	143	4.761

【0041】

それだけで試験した場合の単層の E_3 はわずか0.235 GPaであり、5回の反復の標準偏差は0.007 GPaであった。これは、上の表にまとめられている、成形された複合積層体の E_3 が構成要素である単層の横方向弾性率よりもはるかに大きいという複合積層体についての知見の点からは驚くべきことである。物品製造の条件次第では、強化単層の E_3 はそれを強化する複合積層体よりも10倍超、更には20倍超低くなり得る。

【0042】

表1のデータから、厚さ方向弾性率に対する最大成形圧力及び温度の影響の線形回帰モデル(「式1」)を得た。

$$E_3(\text{GPa}) = -7.6731 + 0.00621283 \text{ 圧力}(\text{Bar}) + 0.0781059 \text{ 温度}(\text{°C})$$

【0043】

米国特許第7,972,679号明細書及び米国特許第7,976,932号明細書は、耐衝撃貫通物品の形成においては最大約204 barの圧力及び最大約127の温度が必要とされることを教示している。その場合、式1は、そのような複合積層体の E_3 が

最大でも 3.5 GPa 未満であろうということを予測する。上の知見とは対照的に、米国特許第 7,972,679 号明細書では「パネルの防弾性は成形温度が下がるに連れて概して増加した」と述べられており、そのような暗示されている高い E_3 は望ましくないことを教示している。式 1 は、米国特許第 8,197,935 号明細書の実施例中で製造されている物品 (40 ~ 50 bar 及び 130 で成形されたとだけ記載) が 2.7 ~ 2.8 GPa の E_3 を有するであろうことを予測する。

【0044】

実施例系列 1

ポリエチレンシートは比較例系列 A 中の通りであった。各スタックは 40 枚のシートを含んでいた。異なる実施例に対して異なる接着剤を使用した。使用した接着剤は、先に使用した通りの Spunfab の LLDPE 不織 PO4605、Michelman, Cincinnati, OH のアイオノマー樹脂分散液である Michem (登録商標) 2960、及び Dupont のアイオノマー樹脂フィルムである Surllyn (登録商標) 8920 であった。Surllyn (登録商標) フィルムは 125 で 2,025, 860 Pa-s のゼロせん断速度粘度を有していた。Michem (登録商標) 2960 は実際に測定できないゼロせん断速度粘度を有しており、その流動の観察に基づいて 125 で 3,000, 000 Pa-s 超であると見積もった。接着剤の目付は表 2 に示されている。Michem (登録商標) 接着剤は分散液として供給されたため、様々な量の接着剤をコーティングして接着剤を乾燥させることにより様々な目付を準備することができた。

【0045】

最大圧力及びプラテン温度を変えた以外は比較例の通りに各スタックを成形して複合積層体を形成した。LLDPE 不織接着剤は圧力が増加する際に母材を不安定にすることが分かり、複数の部分は成形時のずれのため廃棄しなければならなかった。この問題は 2 つのアイオノマー接着剤から製造した物品では観察されなかった。これは、これらによって高い E_3 を有する物品を製造できる場合があることを示唆している。

【0046】

その後、1997 年 12 月 18 日に発行された MIL-DTL-662F に従って平均貫通速度 (V50) を決定するために、積層体にほぼ単位アスペクト比の 0.26 g の鋼製直円柱の発射体に対する防弾試験を行った。

【0047】

表 2 に積層体の圧縮条件、得られた防弾試験結果、及び回帰曲線から予測される E_3 値がまとめられている。

【0048】

10

20

30

【表 2】

標的	圧力	温度	見積もられた E ₃ (GPa) (式 1)	クロスブ ライされ たテー プの数	プラスチック 基質	接着剤 目付 (gsm)	V50 m/s	吸収された 運動 エネルギー (J)
	Bar	(℃)						
1	203	99	1.31	80	LLDPE 不織布	6	658	56.4
2	203	99	1.31	80		6	666	57.7
3	203	99	1.31	80		6	625	50.8
4	216	102	1.71	80		6	684	60.8
5	216	102	1.71	80		6	666	57.7
6	216	102	1.71	80		6	698	63.4
7	136	121	2.63	80		6	737	70.6
8	136	121	2.63	80		6	719	67.2
9	136	121	2.63	80		6	759	74.8
10	136	121	2.63	80	Michelman "Michem" 2960 アイオノマー	3.9	758	74.7
11	136	121	2.63	80		3.9	780	79.0
12	136	121	2.63	80		3.9	759	74.9
13	204	132	3.90	80		3.9	806	84.4
14	204	132	3.90	80		3.9	786	80.3
15	204	132	3.90	80		4.4	819	87.2
16	204	132	3.90	80		3.9	789	80.8
17	204	132	3.90	80		3.9	818	86.9
18	136	121	2.63	80		Du pont Surlyn® 8920 アイオノマー	4.8	753
19	136	121	2.63	80	4.8		776	78.2
20	136	121	2.63	80	4.8		779	79.0
21	204	132	3.90	80	4.8		797	82.6

【 0 0 4 9 】

すべての場合において、圧縮温度及び圧力を増加させるとより高い E_3 が見積もられ、
防弾性能が向上した。表 2 のデータの回帰は、式 2 :

$$(\text{V50で吸収される運動エネルギー})(\text{J}) = 49.863 E_3 (\text{GPa})^{0.394}, R^2 = 0.90$$

を与える。

【 0 0 5 0 】

この驚くべき知見は、積層体のより高い耐衝撃貫通性のためには、より低い温度及び圧力での成形、並びにそれに対応するより低い E_3 が望ましいとする先の米国特許第 7, 972, 679 号明細書の教示と矛盾する。実際、米国特許第 7, 972, 679 号明細書の中で以前に教示された圧力及び温度を超えると、最も高い性能が得られる。接着剤の選択が達成し得る E_3 の上限に影響を与えることも見出された。

【 0 0 5 1 】

溶融相で大きい流れ抵抗を有することが知られているアイオノマー基質を使用すると、配向ポリエチレンの耐衝撃貫通複合積層体の製造が可能な実用的な溶液になるようであった。パネルはより高い E_3 に成形されたものの、これらの積層体は成形時にずれなかった。

【 0 0 5 2 】

実施例系列 2

実施例の更なる系列において、実施例系列 1 の通りに組み立てたスタックを作製した。使用した接着剤は Michem (登録商標) 2960 又は Surlyn (登録商標) 8920 のいずれかであった。接着剤の目付は表 3 に示されている。

【 0 0 5 3 】

最大圧力及びプラテン温度を変えた以外は比較例の通りに各スタックを成形して複合積層体を形成した。LLDPE不織接着剤は圧力が増加する際に母材を不安定にすることが分かり、複数の部分は成形時のずれのため廃棄しなければならなかった。我々はこの問題を2つのアイオノマー接着剤から製造した物品で観察しなかった。これは、これらによって高い E_3 を有する物品を製造できる場合があることを示唆している。

【 0 0 5 4 】

その後、積層体に、7.62×3.9mm、8.0gの軟鋼芯を有するPS製の弾丸に対する防弾試験を行った。報告されている値は各実験で発砲した数についての平均値である。結果を表4に示す。 E_3 値は式1から推定される値である。

10

【 0 0 5 5 】

【表3】

表 3

試料	製造条件		推定される E_3 (GPa)	基質樹脂		
	圧力 (Bar)	温度 (°C)		種類	目付 (g/m ²)	複素粘度 @ 125°C, 0.1-rad/s (Pa-s)
組成物 A	204	99	1.3	エチレン-オクテンコポリマー	6	1310
組成物 B	136	121	2.6	エチレン-オクテンコポリマー	6	1310
1	204	121	3.1	エチレン-オクテンコポリマー	6	1310
2	204	121	3.1	エチレン-オクテンコポリマー	4	1310
3	204	121	3.1	エチレン-オクテンコポリマー	4	1310
4	204	121	3.1	エチレン-オクテンコポリマー	6	1793
5	204	132	3.9	エチレン-オクテンコポリマー	6	1793
6	204	121	3.1	エチレン-オクテンコポリマー	6	1673
7	204	132	3.9	エチレン-オクテンコポリマー	6	1673
8	204	121	3.1	エチレン-アクリル酸コポリマー	4.9	2025860
9	204	132	3.9	エチレン-アクリル酸コポリマー	4.9	2025860
10	286	132	4.4	中和されたエチレン-アクリル酸 コポリマー	3.9	>3000000 と推定

20

30

【 0 0 5 6 】

【表 4】

表 4

試料	試験した 標的の数	製造時に複 数のパネル がずれたか 否か?	平均 V50 (m/s)	V50 での面密度当 たりの吸収された 運動エネルギー (J-m ² /kg)	積層体の 面密度 (kg/m ²)
組成物 A	4	いいえ	793	107	23.5
組成物 B	2	はい	896	149	21.6
1	5	はい	853	154	19.0
2	5	いいえ	845	153	18.7
3	1	いいえ	864	160	18.7
4	3	いいえ	825	144	19.0
5	3	いいえ	889	164	18.9
6	3	いいえ	854	155	18.9
7	1	いいえ	871	161	18.9
8	4	いいえ	829	147	18.7
9	2	いいえ	825	150	18.1
10	1	いいえ	915	199	16.9

【 0 0 5 7 】

表 3 及び表 4 から複数の観察所見を得ることができる。これまで未確認だった E_3 の特性は、付与された接着剤の重量当たりの積層体の保護能力を正しくランク付けし、使用された具体的な接着剤よりも大きな影響を有する。 E_3 が増加すると重量当たりの耐衝撃貫通性がより高くなり、これによって製造業者は E_3 値が維持される限りにおいて、より低重量で同等の防護物品、又はより高重量でより防護性の高い物品を提供することが可能になる。比較例で示されているように、米国特許第 7, 9 7 6, 9 3 2 号明細書の先行技術によって製造される材料の E_3 を増加させることも可能である。しかしながら、この方法によって製造される物品の多くは製造時にずれが生じ、望ましくない収量の低下を生じさせる。この問題は、基質の目付を減らすことによって、及び / 又は製造温度近傍での接着剤のゼロせん断速度粘度を増加させることによって、取り除くことができる。低い接着剤目付、高い接着剤複素粘度、及び高い E_3 への製造の組み合わせは、重量当たり最も高い防護を与え、この発射体で試験した場合に吸収される比運動エネルギーを約 2 倍にするようである。

次に、本発明の態様を示す。

1. (i) 非繊維状超高分子量ポリエチレン単層と、(i i) 熱可塑性接着剤と、の複数の交互の層を含む一体化された耐衝撃貫通積層体であって、前記接着剤が 5 g s m 以下の目付と、少なくとも 1 5 0 0 P a - s のゼロせん断速度粘度を有しており、前記ゼロせん断速度粘度は 0 . 1 r a d / s ~ 1 0 0 r a d / s の周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、1 2 5 で A S T M D 4 4 4 0 の通りに行われ、C a r r e a - Y a s u d a の 4 パラメーターモデルにフィッティングすることで計算され、

(a) 少なくとも 9 0 % の前記単層が、1 つの単層の配向が隣接する単層の配向に対して相殺するように配置されており、

(b) 試験方法 A によって測定される前記積層体の厚さ方向の弾性率が少なくとも 3 G P a である、

積層体。

2. 前記積層体の前記厚さ方向の前記弾性率が少なくとも 3.2 GPa 、又は少なくとも 3.5 GPa 、又は少なくとも 4 GPa である、上記 1 に記載の積層体。

3. 前記接着剤が少なくとも $10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、又は少なくとも $100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、又は少なくとも $1,000,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のゼロせん断速度粘度を有する、上記 1 に記載の積層体。

4. 前記接着剤が揺変剤を更に含有する、上記 1 に記載の積層体。

5. 隣接する単層が互いに本質的に直交する配向を有する、上記 1 に記載の積層体。

6. 前記揺変剤が有機樹状粒子又は無機粒子である、上記 4 に記載の積層体。

7. (i) 複数のクロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシートであって、前記ポリエチレンシートは前記シート中の 1 つの単層の配向が前記シート中の他方の単層の配向に対して相殺されるように配置された、接着剤によって分離されているポリエチレンの配向フィルムの 2 つの単層を含み、前記接着剤は 5 gsm 以下の目付と、少なくとも $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のゼロせん断速度粘度を有しており、前記ゼロせん断速度粘度は $0.1 \text{ rad/s} \sim 100 \text{ rad/s}$ の周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、 125°C で ASTM D4440 の通りに行われ、 Carrea-Yasuda の 4 パラメーターモデルにフィッティングすることで計算される、ポリエチレンシートを準備する工程、

(ii) 少なくとも 90% の前記シートが、1 枚のシートの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する配置で、工程 (i) の複数の UHMWPE シートを含むスタックを組み立てる工程であって、前記スタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量が $0.6 \sim 600 \text{ kg/m}^2$ である工程、

(iii) 工程 (ii) の前記スタックに $5 \sim 60$ 分間、 $10 \sim 400 \text{ bar}$ の圧力及び $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度をかける工程、並びに

(iv) 50°C 以下の温度まで積層体を冷却する工程、を含む耐衝撃貫通積層体の製造方法。

8. 前記接着剤が少なくとも $10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、又は少なくとも $100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、又は少なくとも $1,000,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のゼロせん断速度粘度を有する、上記 7 に記載の方法。

9. 前記接着剤が揺変剤を更に含有する、上記 7 に記載の方法。

10. 前記揺変剤が有機樹状粒子又は無機粒子である、上記 9 に記載の方法。

11. (i) 複数のクロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシートであって、前記ポリエチレンシートは前記シート中の 1 つの単層の配向が前記シート中の他方の単層の配向に対して相殺されるように配置された、接着剤によって分離されているポリエチレンの配向フィルムの 2 つの単層を含み、前記接着剤は 5 gsm 以下の目付と、少なくとも $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のゼロせん断速度粘度を有しており、前記ゼロせん断速度粘度は $0.1 \text{ rad/s} \sim 100 \text{ rad/s}$ の周波数掃引で振動ディスクレオメーターから決定され、 125°C で ASTM D4440 の通りに行われ、 Carrea-Yasuda の 4 パラメーターモデルにフィッティングすることで計算される、ポリエチレンシートを準備する工程、

(ii) 少なくとも 90% の前記シートが、1 枚のシートの単層の配向が隣接するシートの最も近い単層の配向に対して相殺するように位置する配置で、工程 (i) の複数の UHMWPE シートを含むスタックを組み立てる工程であって、前記スタック中のポリエチレンシートと接着剤の合計重量が $660 \pm 50 \text{ gsm}$ である工程、

(iii) 工程 (ii) の前記スタックに 255 bar の圧力及び 132°C の温度をかける工程、並びに

(iv) 2 分後及び / 又は 5 分後の圧力損失を測定する工程、

を含む、クロスプライされた非繊維状超高分子量ポリエチレンシートの一体化されたスタックが、 255 Bar の圧力及び 132°C の温度で圧縮された際に、最初の 2 分以内に 35 bar より大きい圧力損失及び最初の 5 分以内に 70 bar より大きい圧力損失を生じ

10

20

30

40

50

るか否かを評価するための試験方法。

【図 1】

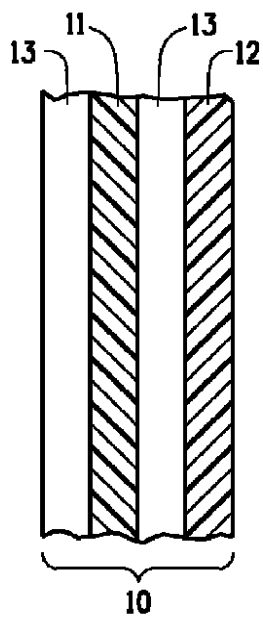


FIG. 1

【図 2】

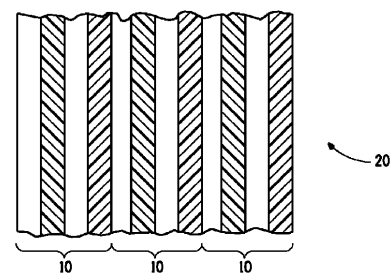


FIG. 2

フロントページの続き

- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (74)代理人 100137626
弁理士 田代 玄
- (72)発明者 シングルタリー ジェイムズ ニール
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23112 ミッドロージアン クリーク クロッシング ド
ライヴ 5501
- (72)発明者 カルバジャル レオポルド アレハンドロ
アメリカ合衆国 デラウェア州 19702 ニューアーク ダルトン ドライヴ 1
- (72)発明者 カンパート ウィリアム ジョージ
アメリカ合衆国 デラウェア州 19805 ウィルミントン ターンストーン ドライヴ 25
22
- (72)発明者 リバート テイモシー エイ
アメリカ合衆国 デラウェア州 19707 ホッケシン オリオール プレイス 685
- (72)発明者 サウアー ブライアン ベネディクト
アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン カントリー クラブ ドライヴ
523

審査官 相田 元

- (56)参考文献 特表2012-509782(JP,A)
特開2014-029989(JP,A)
特開平11-057324(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
F41H 5/04