

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6392124号

(P6392124)

(45) 発行日 平成30年9月19日(2018.9.19)

(24) 登録日 平成30年8月31日(2018.8.31)

(51) Int.Cl. F I  
**DO 1 F 6/04 (2006.01)** DO 1 F 6/04 A  
**DO 2 J 1/22 (2006.01)** DO 2 J 1/22 Z

請求項の数 2 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-558768 (P2014-558768)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成25年2月14日(2013.2.14)		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2015-508849 (P2015-508849A)		Honeywell International Inc.
(43) 公表日	平成27年3月23日(2015.3.23)		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/US2013/026124		115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950
(87) 国際公開番号	W02013/126268		United States of America
(87) 国際公開日	平成25年8月29日(2013.8.29)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成28年2月2日(2016.2.2)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	61/602, 963		
(32) 優先日	平成24年2月24日(2012.2.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/766, 112		
(32) 優先日	平成25年2月13日(2013.2.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高靱性、高弾性率 UHMWPE 繊維及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 45 g / デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン ( UHMWPE ) マルチフィラメント系の製造方法であって、

該系は、少なくとも約 21 d1 / g の固有粘度を有する UHMWPE 重合体から製造され、該 UHMWPE 重合体の固有粘度に対して 90 % を超える系固有粘度を有し、該固有粘度は ASTM D1601-99 により 135 のデカリン溶液で測定されるものであり、該製造方法は、

a) UHMWPE 重合体及び紡糸溶媒を含み、該 UHMWPE 重合体は、ASTM D1601-99 により 135 のデカリン溶液で測定した場合に少なくとも約 21 d1 / g の固有粘度を有するものである混合物を供給すること、

b) 該混合物から溶液を形成すること、

c) 該溶液を紡糸口金に通して複数本の溶液フィラメントを形成すること、

d) 該複数本の溶液フィラメントを該 UHMWPE 重合体のゲル点よりも低い温度まで冷却することによってゲル系を形成すること、

e) 該紡糸溶媒を該ゲル系から除去して乾燥系を形成すること、及び

f) 該溶液フィラメント、該ゲルフィラメント及び該固体フィラメントの少なくとも 1 種を 1 つ以上の段階で延伸させることにより、45 g / デニールを超える靱性を有する系製品であって、該系製品は、該 UHMWPE 重合体の固有粘度に対して 90 % を超える固有粘度を有し、該固有粘度は ASTM D1601-99 により 135 のデカリン溶液で測定される

10

20

ものである系製品を形成すること、  
を含み、

さらに、該 c ) 工程の前に、該混合物及び / または該溶液に窒素を注入することを含む、  
製造方法。

【請求項 2】

少なくとも 45 g / デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン ( U H M W P E )  
マルチフィラメント系の製造方法であって、

a ) U H M W P E 重合体及び紡糸溶媒を含み、該 U H M W P E 重合体は、ASTM D1601-99  
により 135 のデカリン溶液で測定した場合に少なくとも約 35 dl / g の固有粘度 10  
を有するものである混合物を供給すること、

b ) 該混合物から溶液を形成すること、

c ) 該溶液を紡糸口金に通して複数本の溶液フィラメントを形成すること、

d ) 該複数本の溶液フィラメントを該 U H M W P E 重合体のゲル点よりも低い温度まで  
冷却することによってゲル系を形成すること、

e ) 該紡糸溶媒を該ゲル系から除去して乾燥系を形成すること、及び

f ) 該溶液フィラメント、該ゲルフィラメント及び該固体フィラメントの少なくとも 1  
種を 1 つ以上の段階で延伸させることにより、45 g / デニールを超える靱性を有する系  
製品であって、該系製品は、少なくとも約 21 dl / g の固有粘度を有し、該固有粘度は  
ASTM D1601-99により 135 のデカリン溶液で測定されるものである系製品を形成する 20  
こと、  
を含み、

さらに、該 c ) 工程の前に、該混合物及び / または該溶液に窒素を注入することを含む、  
製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2012年2月24日に出願された同時係属中の米国仮出願第 61 / 602 30  
, 963号の利益を主張するものであり、その開示内容全体が参照により本明細書に組み  
込まれる。

【0002】

技術分野

本発明は、超高分子量ポリエチレン ( U H M W P E ) フィラメント及びマルチフィラメ  
ント系の製造方法、並びにそれらから製造される物品に関する。

【背景技術】

【0003】

靱性、引張弾性率及び破断エネルギー等の引張特性の高い超高分子量ポリ ( - オレフ  
ィン ) マルチフィラメント系が製造されている。この系は、胴体装甲、ヘルメット、胸当 40  
て、ヘリコプターの座席、破片遮蔽体、複合スポーツ用具 ( 例えばカヤック、カヌー、自  
転車及びボート ) 等の衝撃吸収性及び防弾性を必要とする用途、並びに釣糸、帆、ロープ  
、縫合糸及び布に有用である。

【0004】

超高分子量ポリ ( - オレフィン ) は、少なくとも約 300,000 g / mol の分子  
量を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ ( ブテン - 1 )、ポリ ( 4 - メチル - ペ  
ンテン - 1 )、それらの共重合体、混合物及び付加物を含む。これらの重合体から形成さ  
れる高靱性フィラメント及び繊維の製造に関する様々な技術が知られている。高靱性ポリ  
エチレン繊維は、超高分子量ポリエチレンを含む溶液を紡糸することによって作製するこ  
とができる。超高分子量ポリエチレン粒子を適切な溶媒と混合することで、この粒子が溶 50

媒に膨潤・溶解して溶液を形成する。次に、この溶液を紡糸口金から押し出して溶液フィラメントを形成し、次いでこの溶液フィラメントを冷却してゲル状にすることでゲルフィラメントを形成し、その後、紡糸溶媒を除去して無溶媒フィラメントを形成する。1つ以上の工程で溶液フィラメント、ゲルフィラメント及び無溶媒フィラメントの1つ以上を延伸させて、強く配向させる。一般的に、このようなフィラメントは「ゲル紡糸」ポリエチレンフィラメントとして知られている。ゲル紡糸プロセスは、折りたたみ鎖分子構造の形成を妨げ、引張荷重をより効果的に伝達する延伸鎖状構造の形成を助けるので、望ましい。また、ゲル紡糸フィラメントは、それらを形成した重合体の融点よりも高い融点を有する傾向がある。例えば、分子量が約150,000~約2,000,000の高分子量ポリエチレンのバルク状態での融点は、一般的に138℃である。これらの材料から作製された高配向ポリエチレンフィラメントは、融点が約70~約130℃高くなる。このわずかな融点の上昇は、バルク状態の重合体と比較して結晶完全性及び結晶配向性が高いことを反映している。マルチフィラメント・ゲル紡糸高分子量ポリエチレン(UHMWPE)系は、例えばHoneywell International社によって製造されている。

#### 【0005】

様々なゲル紡糸ポリエチレンフィラメントの形成方法が例えば米国特許第4,413,110号、第4,536,536号、第4,551,296号、第4,663,101号、第5,032,338号、第5,578,374号、第5,736,244号、第5,741,451号、第5,958,582号、第5,972,498号、第6,448,359号、第6,746,975号、第6,969,553号、第7,078,099号、第7,344,668号及び米国特許出願公開第2007/0231572号に記載されており、それらの記載内容はいずれも参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる。例えば、米国特許第4,413,110号、第4,663,101号及び第5,736,244号には、ポリエチレンゲル前駆体を形成すること及びそれから得られる低気孔率のキセロゲルを延伸させて高靱性、高弾性率の繊維を形成することが記載されている。米国特許第5,578,374号及び第5,741,451号には、既に特定の温度及び延伸速度で延伸することで配向させたポリエチレン繊維の後延伸が記載されている。米国特許第6,746,975号には、ポリエチレン溶液を多孔紡糸口金からこれと交差方向に流れるガス流中に押し出して流体製品を形成することを経て形成された高靱性、高弾性率のマルチフィラメント系が記載されている。この流体製品をゲル化させ、延伸してキセロゲルとする。その後、このキセロゲルに2段階の延伸を施して所望のマルチフィラメント系を形成する。米国特許第7,078,099号には、分子構造の完全性を高めた延伸ゲル紡糸マルチフィラメントポリエチレン系が記載されている。この系は、改良された製造プロセスで製造され、この系が特殊な条件で延伸されることで、分子及び結晶の秩序度の高いマルチフィラメント系が得られる。米国特許第7,344,668号には、本質的に希釈剤を含まないゲル紡糸ポリエチレンマルチフィラメント系を強制空気対流炉内で延伸して延伸系を製造するプロセスが記載されている。このプロセスの延伸倍率、延伸速度、滞留時間、炉の長さ及び供給速度の各条件は、効率及び生産性が向上するように、互いに特定の関係で選択される。

#### 【0006】

上記の文献の教示にもかかわらず、当業界では、依然として、商業規模の製造に適した、より生産性の高い高靱性UHMWPEマルチフィラメント系の作製プロセスが要求されている。炭素-炭素結合の計算に基づくUHMWPE系の理論上の強度は約200g/デニールである。しかしながら、現在のところ、UHMWPE重合体の加工性に限界があるため、このように最大限まで靱性を高めた繊維を作り出すことはできない。例えば、高い靱性を有するUHMWPE繊維は、大きな分子量を有するUHMWPE原料に対応することが分かる。従って、理論的には、UHMWPE繊維の靱性は、それを製造するためのUHMWPE原料の分子量を大きくすることで高めることができる。しかしながら、重合体の分子量を大きくすると、様々な加工上の不具合が生じる。例えば、繊維に高い靱性を持たせるには、延伸中に繊維が破断することを防ぐために、より低速で且つより注意深く制

10

20

30

40

50

御して繊維を引っ張る必要がある。しかしながら、このように低速で繊維を引っ張ることは、繊維の生産量及びこのプロセスの商業的な実行可能性を制限するため、望ましくない。また、重合体の分子量を大きくすると、より分子量の大きい材料を扱うために、押出温度及び圧力を高くする必要があるが、これらのより厳しい条件によって、重合体の分解が早まると共に、達成可能な繊維の引張特性が制限される可能性がある。

【 0 0 0 7 】

これらの制限のために、高靱性 U H M W P E 系、特に 4 5 g / デニール以上の靱性を有する U H M W P E 系の製造は難しく、非常に時間のかかる事業である。確かに、米国特許第 4 , 6 1 7 , 2 3 3 号等、4 5 g / デニール以上の靱性を有する U H M W P E 繊維の製造について議論しているいずれの従来技術も、現実的で商業的に実行可能な規模に移行させることができない成果を示している。現在のところ、従来技術の方法には、商業的に実行可能な処理速度で 4 5 g / デニール以上の靱性を有する U H M W P E 系を製造することができる方法として知られているものはない。そのため、当業界では、依然として、高い生産能力で高強度の U H M W P E 系を製造する、より効率の良いプロセスが要求されている。本発明は、当業界にこの問題の解決法を提供する。

【発明の概要】

【 0 0 0 8 】

本発明は、少なくとも 4 5 g / デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン ( U H M W P E ) マルチフィラメント系を提供する。ここで、該系は、少なくとも約 2 1 d L / g の固有粘度を有する U H M W P E 重合体から製造され、該 U H M W P E 重合体の固有粘度に対して 9 0 % を超える系固有粘度を有し、該固有粘度は ASTM D1601-99 により 1 3 5 のデカリン溶液で測定される。

【 0 0 0 9 】

本発明は、少なくとも 4 5 g / デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン ( U H M W P E ) マルチフィラメント系の製造方法を提供し、該系は、少なくとも約 2 1 d L / g の固有粘度を有する U H M W P E 重合体から製造され、該 U H M W P E 重合体の固有粘度に対して 9 0 % を超える系固有粘度を有し、該固有粘度は ASTM D1601-99 により 1 3 5 のデカリン溶液で測定される。該製造方法は、

a ) U H M W P E 重合体及び紡糸溶媒を含み、該 U H M W P E 重合体は、ASTM D1601-99 により 1 3 5 のデカリン溶液で測定した場合に少なくとも約 2 1 d L / g の固有粘度を有するものである混合物を供給する工程、  
b ) 該混合物から溶液を形成する工程、  
c ) 該溶液を紡糸口金に通して複数本の溶液フィラメントを形成する工程、  
d ) 該複数本の溶液フィラメントを該 U H M W P E 重合体のゲル点よりも低い温度まで冷却することによってゲル系を形成する工程、  
e ) 該紡糸溶媒を該ゲル系から除去して乾燥系を形成する工程、及び  
f ) 該溶液フィラメント、該ゲルフィラメント及び該固体フィラメントの少なくとも 1 種を 1 つ以上の段階に延伸させることにより、4 5 g / デニールを超える靱性を有する系製品であって、該系製品は、該 U H M W P E 重合体の固有粘度に対して 9 0 % を超える固有粘度を有し、該固有粘度は ASTM D1601-99 により 1 3 5 のデカリン溶液で測定されるものである系製品を形成する工程、を含む。

【 0 0 1 0 】

本発明は、さらに、少なくとも 4 5 g / デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン ( U H M W P E ) マルチフィラメント系の製造方法であって、

a ) U H M W P E 重合体及び紡糸溶媒を含み、該 U H M W P E 重合体は、ASTM D1601-99 により 1 3 5 のデカリン溶液で測定した場合に少なくとも約 3 5 d L / g の固有粘度を有するものである混合物を供給する工程、  
b ) 該混合物から溶液を形成する工程、  
c ) 該溶液を紡糸口金に通して複数本の溶液フィラメントを形成する工程、

d) 該複数本の溶液フィラメントを該UHMWPE重合体のゲル点よりも低い温度まで冷却することによってゲル糸を形成する工程、  
e) 該紡糸溶媒を該ゲル糸から除去して乾燥糸を形成する工程、及び  
f) 該溶液フィラメント、該ゲルフィラメント及び該固体フィラメントの少なくとも1種を1つ以上の段階に延伸させることにより、45 g / デニールを超える靱性を有する糸製品であって、該糸製品は、少なくとも約21 dL / gの固有粘度を有し、該固有粘度はASTM D1601-99により135 のデカリン溶液で測定されるものである糸製品を形成する工程、  
を含む、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系の製造方法を提供する。

10

#### 【0011】

さらに、少なくとも45 g / デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系であって、該糸は、UHMWPE重合体及び抽出可能な溶媒を含む溶液から製造され、該UHMWPE重合体は該溶液の6.5重量%以下を占め、該糸は1.4 dpf ~ 2.2 dpfのフィラメント当たりデニールを有するものである超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系も提供される。

#### 【0012】

本発明は、本発明の糸を含む物品も含む。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

本発明の目的では、「繊維」は、その長さ寸法が幅及び厚さの横断寸法よりもかなり大きな長尺体である。本発明で使用される繊維の断面は幅広く異なってもよく、円形、扁平又は長楕円形の断面であってもよい。それらは、フィラメントの直線軸又は長手方向軸から突出する1つ以上の規則的又は不規則的な葉状突出部を有する不規則的又は規則的な多葉断面形状のものであってもよい。従って、「繊維」という用語は、規則的又は不規則的な断面を有するフィラメント、リボン、細片等を含む。本明細書で用いられる用語「糸」は、複数の繊維又はフィラメントからなる単一の連続ストランドとして定義される。単一の繊維は、ただ1本のフィラメントから形成されていても複数のフィラメントから形成されていてもよい。ただ1本のフィラメントから形成された繊維を、本明細書では「単一フィラメント」繊維又は「モノフィラメント」繊維のいずれかで呼び、複数のフィラメントから形成された繊維を本明細書では「マルチフィラメント」繊維と呼ぶ。本明細書におけるマルチフィラメント繊維の定義は、互いに少なくとも部分的に融合していてモノフィラメント繊維のように見えるマルチフィラメント繊維を表す専門用語である疑似モノフィラメント繊維も含む。

20

30

#### 【0014】

一般的に、高い引張特性を有する繊維は、高い固有粘度を有するポリエチレンから得られるが、固有粘度が高くなるほど、ポリエチレンの溶解により長い滞留時間が必要となり、製造プロセスの生産性に影響を及ぼす可能性がある。本明細書に記載のプロセスは、より固有粘度の高いポリエチレンの加工を改善する手順を特定し、商業的に実行可能な処理速度で高靱性糸を製造することを可能にするものである。

40

#### 【0015】

糸の引張強度が45 g / デニール以上である場合、UHMWPE原料の分子量が大きいために、製造中に糸が破断しないように細心の注意を払う必要があることから、「商業的に実行可能な」処理速度との用語は相対的なものである。より分子量の大きい重合体をより低速で加工すると処理速度が低下するため、例えば45 g / デニールのUHMWPE繊維の商業的に実行可能な処理速度は、50 g / デニール、55 g / デニール糸又は60 g / デニール糸の商業的に実行可能な処理速度よりも速い。なお、「商業的に実行可能な」処理速度は、部分的に配向された糸の紡糸速度と、この部分的に配向された糸を後延伸させる速度との累積処理速度から算定される。本明細書で用いられる用語「靱性」は、応力を受けていない試料の単位線密度(デニール)当たりの力(グラム)で表される引張応力

50

を指す。繊維の靱性は、ASTM D2256の方法で測定することができる。

【0016】

本明細書に記載のゲル紡糸プロセスは、重合体の固有粘度 $IV_0$ に応じて約25 g / 分 / 糸端 ~ 約100 g / 分 / 糸端の紡糸速度で部分的に配向された糸を連続的に直線状に製造する方法を提供し、ここで、この部分的に配向された糸を、45 g / デニールのUHMWPE糸とするためには少なくとも3.0 g / 分 / 糸端の速度で、50 g / デニールのUHMWPE糸とするためには少なくとも1.5 g / 分 / 糸端の速度で、55 g / デニールのUHMWPE糸とするためには少なくとも0.8 g / 分 / 糸端の速度で、60 g / デニールのUHMWPE糸とするためには少なくとも0.5 g / 分 / 糸端の速度で有利に後延伸することができる。

10

【0017】

従来のゲル紡糸プロセスでは、重合体と紡糸溶媒の溶液を形成し、この溶液を紡糸口金に通して複数の溶液フィラメント（又は繊維）を含む溶液糸を形成し、これらの溶液糸を冷却してゲル糸を形成し、紡糸溶媒を除去して本質的に乾燥した固体の糸を形成し、さらにこれらの溶液糸、ゲル糸及び乾燥糸の少なくとも1つを延伸させる。溶液の形成は、まずUHMEPE重合体原料と紡糸溶媒を含む懸濁液を形成することから始まる。UHMWPE重合体は、紡糸溶媒と組み合わせられる前に粒子の形で供給されるのが好ましい。米国特許第5,032,338号に記載されているように、粒子状のUHMWPE重合体の粒子径及び粒度分布は、ゲル紡糸される溶液の形成中にUHMWPE重合体が紡糸溶媒に溶解する度合いに影響を与える。UHMWPE重合体は完全に溶液中に溶解することが好ましい。そのため、好ましい一例では、UHMWPEは約100ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）~ 約200  $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する。このような例では、最大で又は少なくとも約90%のUHMWPE粒子が平均UHMWPE粒子径から40  $\mu\text{m}$ の範囲内の粒子径を有することが好ましい。言い換えると、最大で又は少なくとも約90%のUHMWPE粒子が平均粒子径 $\pm 40 \mu\text{m}$ に相当する粒子径を有する。別の例では、使用するUHMWPE粒子の約75重量% ~ 約100重量%を、約100  $\mu\text{m}$  ~ 約400  $\mu\text{m}$ の粒子径を有するものとしてことができ、UHMWPE粒子の約85重量% ~ 約100重量%を、約120  $\mu\text{m}$  ~ 350  $\mu\text{m}$ の粒子径を有するものとしてすることが好ましい。さらに、この粒子径は、実質的に約125 ~ 200  $\mu\text{m}$ を中心とする粒子径のガウス曲線に分布させることができる。また、使用するUHMWPE粒子の約75重量% ~ 約100重量%を、約300,000 ~ 約7,000,000、より好ましくは約700,000 ~ 約5,000,000の重量平均分子量を有するものとしても好ましい。さらに、この粒子の少なくとも約40%を80番のメッシュスクリーン上に保持することも好ましい。

20

30

【0018】

好ましくは、UHMWPE重合体原料は、炭素原子1000個当たり約5個未満の側基を有し、より好ましくは炭素原子1000個当たり約2個未満の側基を有し、さらに好ましくは炭素原子1000個当たり約1個未満の側基を有し、最も好ましくは炭素原子1000個当たり約0.5個未満の側基を有する。側基は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、ビニル末端アルキル基、ノルボルネン基、ハロゲン原子、カルボニル基、水酸基、エポキシ基及びカルボキシル基を含んでもよい。UHMWPEは、少量の、一般的には約5重量%未満、好ましくは約3重量%未満の酸化防止剤、熱安定剤、染料、流れ促進剤、溶媒等の添加物を含有してもよい。

40

【0019】

本発明の第1の態様のゲル紡糸プロセスで採用されるUHMWPE重合体は、135のデカリン溶液で少なくとも約21 dL / g、好ましくは約21 dL / gを超える固有粘度を有することが好ましい。UHMEPE重合体は、約21 dL / g ~ 約100 dL / g、より好ましくは約30 dL / g ~ 約100 dL / g、より好ましくは約35 dL / g ~ 約100 dL / g、より好ましくは約40 dL / g ~ 約100 dL / g、より好ましくは約45 dL / g ~ 約100 dL / g、より好ましくは約50 dL / g ~ 約100 dL / gの固有粘度を有することが好ましい。本明細書を通して、当該固有粘度（IV）は全て13

50

5 のデカリン溶液で測定される。

【0020】

好ましくは、UHMWPE原料の数平均分子量に対する重量平均分子量の比 ( $M_w / M_n$ ) は6以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下、とりわけ好ましくは約1である。

【0021】

本発明のゲル紡糸プロセスで採用される紡糸溶媒は、大気圧で100 を超える沸点を有する炭化水素を含む如何なる適切な紡糸溶媒とすることもできるが、これに限定されるものではない。この紡糸溶媒は、脂肪族化合物、脂環式化合物及び芳香族化合物等の炭化水素、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素並びにそれらの混合物からなる群から選択することができる。いくつかの例では、この紡糸溶媒は、大気圧で最低でも約180の沸点を有するものとしてすることができる。そのような例を挙げると、この紡糸溶媒は、ハロゲン化炭化水素、鉱油、デカリン、テトラリン、ナフタレン、キシレン、トルエン、ドデカン、ウンデカン、デカン、ノナン、オクテン、シス-デカヒドロナフタレン、トランス-デカヒドロナフタレン、低分子量ポリエチレンワックス及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。好ましくは、この溶媒は、シス-デカヒドロナフタレン、トランス-デカヒドロナフタレン、デカリン、鉱油及びそれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましい紡糸溶媒は、ニュージャージー州マファのSonneborn合同会社から市販されているHYDROBRITE (登録商標) 550 PO白色鉱油等の鉱油である。HYDROBRITE (登録商標) 550 PO鉱油は、ASTM D3238により測定した場合に、約67.5%~約72.0%のパラフィン系炭素及び約28.0%~約32.5%のナフテン系炭素からなる。

【0022】

懸濁液の成分は、如何なる適切な方法で供給されてもよい。例えば、懸濁液は、UHMEPEと紡糸溶媒を攪拌混合槽内で混合した後、この混合したUHMEPEと紡糸溶媒を押出装置に供給することによって形成することができる。形成された懸濁液を押出装置に排出しつつ、UHMWPE粒子と溶媒を連続的に混合槽に供給してもよい。混合槽を加熱してもよい。懸濁液は、UHMEPEが融解する温度よりも低い温度、従ってUHMEPEが紡糸溶媒中に溶解する温度よりも低い温度で形成することができる。例えば、懸濁液は室温で形成することができ、若しくは最高で約110 の温度まで加熱することができる。混合槽内での懸濁液の温度及び滞留時間は、UHMWPE粒子がこのUHMWPEの溶解温度よりも低い温度で少なくとも5重量%の溶媒を吸収するように任意に選択される。好ましくは、混合槽から送り出される懸濁液の温度は約40 ~約140 、より好ましくは約80 ~約120 、最も好ましくは約100 ~約110 である。

【0023】

押出装置への代替可能な供給法がいくつか考えられる。混合槽内で形成したUHMWPE懸濁液を、圧力をかけずに押出装置の供給ホッパーに供給してもよい。好ましくは、少なくとも20 KPaの正圧下で懸濁液を押出装置の密閉型供給部に入れる。この供給圧力によって押出装置の搬送能力が向上する。あるいは、懸濁液を押出装置内で形成してもよい。この場合、UHMWPE粒子を押出装置の開放型供給ホッパーに供給してもよく、押出装置のさらに前方にあるその1つ又は2つのバレル部内に溶媒を圧送する。

【0024】

さらに別の供給法では、濃縮した懸濁液を混合槽で形成する。これを押出装置の供給部に入れる。そのさらに前方の押出装置の数か所に、予め重合体の融点よりも高い温度まで加熱した純粋溶媒を流入させる。この方法では、処理熱負荷の一部が押出装置の外部に伝達され、その生産能力が高まる。

【0025】

懸濁液が供給される押出装置は、例えば噛合い型同方向回転二軸押出装置等の二軸押出装置を含む如何なる適切な押出装置とすることもできる。バンバリーミキサーを含む(ただしこれに限定されない)従来装置も、押出装置の代用として適切であろう。ゲル紡糸プロセスには、懸濁液を押出装置で押し出してUHMWPE重合体と紡糸溶媒の混合物、好

10

20

30

40

50

ましくは均質な混合物を形成する工程を含めることができる。懸濁液を押し出して混合物を形成する工程は、UHMWPE重合体が融解する温度よりも高い温度で行うことができる。これにより、押出装置内で形成されるUHMWPE重合体と紡糸溶媒の混合物を、融解したUHMWPE重合体と紡糸溶媒の液体混合物とすることができる。押出装置内でこの融解したUHMWPE重合体と紡糸溶媒の液体混合物が形成される温度は、約140～約320、好ましくは約200～約320、より好ましくは約220～約280とすることができる。

#### 【0026】

本発明のプロセスの生産性及び製造される物品の特性は、ある程度UHMWPE溶液の濃度に依存する。重合体の濃度が高いほど、高い生産性が見込めるが、重合体がより紡糸溶媒に溶解しにくくなる。懸濁液、液体混合物及び溶液のそれぞれは、この溶液の約1重量%～約50重量%、好ましくはこの溶液の約1重量%～約30重量%、より好ましくはこの溶液の約2重量%～約20重量%、さらに好ましくはこの溶液の約3重量%～約10重量%の量のUHMWPEを含むことができる。最も好ましい態様では、この溶液は、その(即ち溶媒の重量と溶解した重合体の重量との和の)6.5重量%以下、より好ましくはその5.0重量%以下、さらに好ましくはその4.0重量%以下の量のUHMWPEを含む。最も好ましくは、この溶液は、溶媒の重量とUHMWPE重合体の重量との和に基づき、その3重量%を超え6.5重量%未満、特に3重量%を超え5重量%未満の量のUHMWPEを含む。

#### 【0027】

押出装置で懸濁液を処理する方法の一例が、本出願人が所有する米国特許出願公開第2007/0231572号に記載されており、同号には、押出装置の能力がおよそスクリュウ直径の2乗に比例することが記載されている。従って、押出工程の性能指数は、重合体の押出速度とスクリュウ直径の2乗との比率である。少なくとも1つの例では、押出装置の融解UHMWPE重合体と紡糸溶媒の液体混合物へのUHMWPE重合体の押出速度が少なくとも毎分 $2.0D^2$ グラム(g/分)の量(Dは押出装置のスクリュウ直径をセンチメートル単位で表したものである。)となるように懸濁液を処理する。例えば、押出装置のUHMWPE重合体の押出速度を $2.5D^2$ g/分以上、 $5D^2$ g/分以上又は $10D^2$ g/分以上とすることができる。押出装置内の平均滞留時間は、容積押出速度で割った押出装置の自由容積(パレルからスクリュウを引いたもの)として定義することができる。例えば、 $cm^3$ 単位の自由容積を $cm^3$ /分単位の押出速度で割ることで、分単位の平均滞留時間を算出することができる。

#### 【0028】

本発明との関係においては、少なくとも45g/デニールの靱性を有するUHMWPE系を商業的に実行可能な処理速度で製造するための3つの代替可能な方法が提供される。第1の態様では、前記系は、少なくとも約21dL/g、より好ましくは少なくとも約28dL/g、さらに好ましくは少なくとも約30dL/gの固有粘度( $IV_0$ )を有するUHMWPE重合体から製造され、この $IV_0$ は、それから製造される系がUHMWPE重合体の固有粘度に対して90%を超える系固有粘度( $IV_f$ )を有するように、ゲル紡糸プロセスの間維持される。第2の態様では、前記UHMWPE系は、前記第1の態様のものよりも高い $IV_0$ 、即ち少なくとも約35dL/gの固有粘度 $IV_0$ を有するUHMWPE重合体から製造されるが、処理中の重合体の分解を効果的に制限するために $IV_f$ が厳密に $IV_0$ の10%未満に制御されることはない。これらの代替法のそれぞれは、高靱性系の生産能力の向上という目標の実現に有効である。第3の態様では、1.4dpf～2.2dpfのフィラメント当たりデニールで45g/デニールよりも高い靱性を有する系が、6.5%未満、好ましくは1.4dpf～2.2dpfのフィラメント当たりデニールを有する50g/デニールの系を形成するためにその3重量%を超え6.5重量%未満のUHMWPEを含む低濃度UHMWPE溶液から製造される。この第3の態様の系は、特定のUHMWPEの $IV_0$ 値又は $IV_0$ 維持率に限定されない。

#### 【0029】



重合体の固有粘度は重合体の平均分子量の測定値であり、UHMWPE系の靱性は、ある程度UHMWPE重合体の分子量に依存する。一般的に、UHMWPEの分子量が大きいほどUHMWPE系の靱性が高くなる。しかしながら、従来のゲル紡糸プロセス条件ではUHMWPE重合体が分解されやすく、これにより重合体の分子量が減少し、重合体の固有粘度 $IV_0$ が低下して、最大限に達成可能な系の靱性が低下する。

#### 【0030】

本発明の第1の態様によると、重合体の分解が最小限となり、より靱性の高い糸が製造されるようにプロセスが改良される。複数の工程によるゲル紡糸プロセスの各工程中には、重合体の分解を減少させるか又は最小限に抑える多くの機会がある。例えば、ゲル紡糸プロセスの最初の段階では、以下の工程を経てUHMWPE重合体溶液を形成する。

- 1) 懸濁液を形成する(即ち、固体の重合体粒子を、この重合体を溶解させることができる溶媒中に分散させる)工程、
- 2) この懸濁液を加熱して重合体を融解させ、強力な分散混合条件下で液体混合物を形成することで、この混合物中の融解重合体及び溶媒のドメインサイズを微視的な寸法まで小さくする工程、及び
- 3) 十分に時間をかけて溶媒を重合体内に拡散させ且つ重合体を溶媒中に拡散させることで溶液を形成する工程。

#### 【0031】

重合体の分解を制限することで、上記の各工程の間、重合体の $IV_0$ を維持することができる。例えば、J. Poly. Sci., Symposium, No 37, 1-15 (1976)の「高密度ポリエチレンの熱機械的分解」と題するG. R. Ridealらの研究によれば、酸素が存在すると、剪断により誘発される鎖の切断が促進されるが、290より低い温度での窒素の存在下では、長鎖の枝分かれと粘度の増加が優勢となることが判明した。従って、上記のいずれの工程1~3中においても、溶媒、重合体-溶媒混合物及び/又は溶液に窒素ガスを注入することで、酸素の存在が減少するか又は完全に無くなって重合体の $IV_0$ が維持されることが予測される。好ましい態様では、当技術分野において周知の任意の技術によって懸濁液に窒素が注入される。窒素注入は、例えば懸濁液槽に窒素を連続的に通気することによって連続的に行われることが好ましい。懸濁液槽への窒素注入は、例えば約29リットル/分~約58リットル/分の速度で行ってもよい。重合体-溶媒混合物及び/又は溶液に酸化防止剤を混合すること等の、重合体処理中に重合体-溶媒混合物及び/又は溶液から酸素の存在を減少させるか又は完全に無くす別の手段も有効である。酸化防止剤の使用は、本願と同じくHoneywell International社が所有する米国特許第7,736,561号に教示されている。この態様では、酸化防止剤の濃度は、外来酸素の影響を最小限にするのに十分な量とすべきであるが、重合体と反応するほど高くすべきではない。溶媒に対する酸化防止剤の重量比は、約10ppm~約1000ppmとすることが好ましい。最も好ましくは、溶媒に対する酸化防止剤の重量比は約10ppm~約100ppmである。

#### 【0032】

有用な酸化防止剤は、立体障害フェノール、芳香族ホスファイト、アミン及びそれらの混合物を含むが、これに限定されるものではない。好ましい酸化防止剤は、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノール、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシヒドロシンナマート)]メタン、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸オクタデシル、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、2,5,7,8-テトラメチル-2(4',8',12'-トリメチルトリデシル)クロマン-6-オール及びそれらの混合物を含む。より好ましくは、酸化防止剤は、ビタミンE又は-トコフェロールとして一般に知られている2,5,7,8-テトラメチル-2(4',8',12'-トリメチルトリデシル)クロマン-6-オールである。

#### 【0033】

重合体の分子量及び $IV_0$ を維持するのに望ましいときには、加工助剤、安定剤等の他の

添加物も任意に重合体と溶媒の混合物に添加してもよい。

これらの最初の工程 1 ~ 3 の間、重合体が処理される環境の厳しさを制御することによって重合体の分解も制御してもよい。例えば、工程 1 は、通常、懸濁液混合槽内で懸濁液を形成することで行われるが、工程 2 及び / 又は 3 は、多くの場合、懸濁液混合槽よりも厳しい熱及び混合条件の下、押出装置内で開始されるか又は完結される。重合体の分解を最小限にするために、押出装置内での重合体の滞留時間を短縮することが望ましい。例えば、重合体懸濁液が、理想的には微視的な寸法のドメインサイズを有する融解重合体と溶媒の均質な混合物に変化するには、押出装置が十分な加熱及び分散混合性能を有する必要がある。

#### 【 0 0 3 4 】

押出装置は、一軸押出装置であってもよく、あるいは非噛合い型二軸押出装置又は噛合い型異方向回転二軸押出装置であってもよい。好ましくは、押出装置は噛合い型同方向回転二軸押出装置であり、この噛合い型同方向回転二軸押出装置のスクリュウ要素は、好ましくは逆混合又は混練部を含まない転送用運搬要素であることが好ましい。これらの押出装置の機能は、重合体を融解させ、この融解した重合体と溶媒を混合して液体混合物を形成するのには効果的であるが、重合体に加えられる高熱と剪断の量が重合体の分子量に有害である。効率的に重合体溶液を形成しつつこの問題を回避するために、懸濁液槽を加熱することによって重合体 - 溶媒液体混合物の形成を開始させることで、より穏やかな環境である程度の融解形成を行わせることが望ましい。これにより、押出装置内での重合体の滞留時間が短縮され、結果として温度及び剪断による重合体の分解が低減される。懸濁液槽内、好ましくは加熱懸濁液槽内での重合体の滞留時間を長くすること加えて、押出装置の温度を低くすることで、より穏やかな環境で溶液を生成することができる。

#### 【 0 0 3 5 】

本出願人が所有する米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 3 1 5 7 2 号からも公知のように、重合体 - 溶媒混合物を速やかに押出装置から加熱容器に送り込み、この加熱容器内で溶媒と重合体が互いの中に完全に拡散して一様に均質な溶液が提供されるようにすることで、押出装置内での混合物の滞留時間も制御してもよい。均質な溶液の形成を容易にすることができる操作条件は、例えば、( 1 ) U H M W P E 重合体と紡糸溶媒の液体混合物の温度を U H M W P E の融解温度付近の温度又はこれを超える温度まで上昇させること、及び ( 2 ) 液体混合物を十分な時間、前記上昇させた温度に維持することで、紡糸溶媒を U H M W P E 内に拡散させ且つ U H M W P E を紡糸溶媒中に拡散させることを含む。溶液が均一であるか又は十分に均一である場合、最終的なゲル紡糸繊維に、より高い靱性等の向上した特性を持たせることができる。

#### 【 0 0 3 6 】

好ましくは、容積押出速度に対する押出装置の自由容積の比として定義される押出装置内での平均滞留時間は約 1 . 5 分以下、より好ましくは約 1 . 2 分以下、最も好ましくは約 1 . 0 分以下である。本発明の第 1 の態様のプロセスでは、液体混合物中のポリエチレンの固有粘度は、二軸押出装置を通過する間に 1 0 % 未満の量だけ、即ち最初の重合体固有粘度  $IV_0$  から  $0 . 9 IV_0 < IV_f < 1 . 0 IV_0$  の最終的な系固有粘度  $IV_f$  まで低下する。本発明の第 2 の態様のプロセスでは、最初の液体混合物中のポリエチレンの固有粘度は少なくとも約 3 5 d L / g であり、これは二軸押出装置を通過する間に 1 0 % を超える量だけ低下する可能性があるが、最終的な系固有粘度  $IV_f$  が 2 1 d L / g 未満となるほどには低下しない。

#### 【 0 0 3 7 】

押出装置から出る U H M W P E と紡糸溶媒の液体混合物を容積移送式ポンプ等のポンプで加熱容器に送り込んでよい。この容器は加熱管であることが好ましい。この加熱管は、長さ方向に直線状に延在した管であってもよく、屈曲部を有してもよく、螺旋コイル状であってもよい。この管は、その圧力損失が過度にならないように選定された異なる長さ及び直径を有する複数の区間を含んでもよい。この管に入る重合体 / 溶媒混合物は強い擬塑性を有するので、加熱管は、この管の断面を横断する流れを間隔をあけて再分布させる

ために且つ／又はさらに分散させるために、１つ以上の静的ミキサーを備えることが好ましい。加熱容器は、少なくとも約１４０、好ましくは約２２０～約３２０、最も好ましくは約２２０～約２８０の温度に維持されることが好ましい。加熱容器は、この加熱容器内で液体混合物に一定の平均滞留時間を与えて、溶媒中にＵＨＭＷＰＥが溶解した溶液を形成するのに十分な容積を有するものとすることができる。例えば、この加熱容器内での液体混合物の滞留時間は、約２分～約１２０分、好ましくは約６分～約６０分とすることができる。

#### 【００３８】

別の例では、ＵＨＭＷＰＥと紡糸溶媒の溶液を形成する工程において、加熱容器と押出装置の配置及び利用法を逆にすることができる。このような例では、ＵＨＭＷＰＥと紡糸溶媒の液体混合物を加熱容器内で形成することができ、その後この液体混合物を押出装置に通すことで、ＵＨＭＷＰＥと紡糸溶媒を含む溶液を形成することができる。

10

#### 【００３９】

これらの工程のそれぞれは、溶液を紡糸口金から押し出して溶液フィラメントを形成する前に、重合体の $IV_0$ を最大限維持しようとするものである。さらに、後溶液処理中にも固有粘度を維持する機会がある。溶液フィラメントを形成した後、後溶液処理は従来通り以下の工程を含む。

４）上記のようにして形成した溶液を紡糸口金に通して溶液フィラメントを形成する工程、

５）前記溶液フィラメントを、短いガス空間を通して液体急冷槽に送り込み、前記溶液フィラメントを急速冷却してゲルフィラメントを形成する工程、

20

６）このゲルフィラメントから溶媒を除去して固体フィラメントを形成する工程、及び

７）これらの溶液フィラメント、ゲルフィラメント及び固体フィラメントの少なくとも１種を１つ以上の段階に延伸させる工程。

#### 【００４０】

本明細書で用いられる用語「延伸された」繊維又は「延伸」繊維は、当技術分野では周知であり、また当技術分野では「配向された」又は「配向」繊維としても知られている。本明細書では、これらの用語を同じ意味で使用する。固体フィラメントの延伸は、最終的な糸の靱性を高める後延伸操作を含む。例えば、部分的に配向された糸／繊維に実施して、強く配向された高靱性の糸／繊維を形成する後延伸操作について説明する米国特許第６，９６９，５５３号及び第７，３７０，３９５号並びに米国公開第２００５／００９３２００号、第２０１１／０２６６７１０号及び第２０１１／０２６９３５９号（それらの開示内容全体はいずれも参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる）を参照のこと。このような後延伸は、通常、独立した延伸設備を用いる非連続工程として、一連のプロセスとは別個に行われる。

30

#### 【００４１】

ＵＨＭＷＰＥ重合体と紡糸溶媒の溶液を加熱容器から紡糸口金に供給する工程は、このＵＨＭＷＰＥ重合体と紡糸溶媒の溶液を、ギヤポンプであってもよい定量ポンプに流すことを含むことができる。紡糸口金から押し出される溶液繊維は、複数の溶液フィラメントを含むことができる。紡糸口金は、例えば少なくとも約１００フィラメント、少なくとも約２００フィラメント、少なくとも約４００フィラメント、又は少なくとも約８００フィラメント等の任意の適切な数のフィラメントを有する溶液繊維を形成することができる。１つの例では、紡糸口金は約１０個の紡糸孔～約３０００個の紡糸孔を有することができる、溶液繊維は約１０フィラメント～約３０００フィラメントを含むことができる。好ましくは、紡糸口金は約１００個の紡糸孔～約２０００個の紡糸孔を有することができ、溶液繊維は約１００フィラメント～約２０００フィラメントを含むことができる。紡糸孔は、約１５°～約７５°の開先角度を有する円錐形状の入口を有することができる。好ましくは、この開先角度は約３０°～約６０°である。さらに、紡糸孔は、この円錐形状の入口に続いてその出口まで延在する直線状の穿孔細管を有してよい。この細管の直径に対する長さの比は、約１０～約１００、より好ましくは約１５～約４０とすることができる

40

50

。

## 【0042】

溶液フィラメントがガス空間を通過するとき、例えばこの空間が空気で満たされている場合等、この空間が酸素を含んでいる場合には、この溶液フィラメントが酸化の影響を受けやすい。重合体の分解を最小にし且つ糸の $IV_f$ を最大にするために、このガス空間を窒素又は他のアルゴンのような不活性ガスで充填して酸化を防止することが好ましい。特にこの空間を不活性ガスで充填することができない場合には、このガス空間の長さを制限することでも、酸化の可能性が最小になる。紡糸口金と液体急冷槽の表面の間のガス空間の長さは、約0.3cm～約10cm、より好ましくは約0.4cm～約5cmとすることが好ましい。ガス空間内での溶液糸の滞留時間が約1秒未満である場合には、ガス空間は空気で満たされていてもよいが、そうでなければ、この空間を不活性ガスで充填することが最も好ましい。

10

## 【0043】

液体急冷槽内の液体は、水、エチレングリコール、エタノール、イソプロパノール、水溶性凍結防止剤及びそれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。好ましくは、液体急冷槽の温度は約-35～約35とする。

## 【0044】

溶液フィラメントが冷却されてゲルフィラメントに変化した時点で、紡糸溶媒を除去する必要がある。紡糸溶液の除去は、任意の適切な方法、例えば乾燥させること、又は低沸点の第2の溶媒で紡糸溶媒を抽出した後に乾燥させることで達成することができる。紡糸溶媒の除去に必要な技術は、主に、用いる紡糸溶媒の種類によって決まる。例えば、デカリン系紡糸溶媒は、当技術分野で周知の技術により蒸発/乾燥させることで除去してもよい。これに対し、鉱油系紡糸溶媒は、第2の溶媒で抽出する必要がある。第2の溶媒での抽出は、ゲル構造を著しく変化させることなくゲル中の第1の溶媒を第2の溶媒に置換する方法で行う。ある程度のゲルの膨潤又は収縮が生じる可能性はあるが、好ましいことに、実質的な重合体の溶解、凝集又は沈殿は生じない。第1の溶媒が炭化水素である場合、適切な第2の溶媒は、炭化水素、塩素化炭化水素、フッ素化塩素化炭化水素等、具体的にはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロトリフルオロエタン(TCFFE)、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジクロロメタン及びそれらの組み合わせ等を含む。好ましい低沸点の第2の溶媒は、約80未満、より好ましくは約70未満、最も好ましくは約50未満の常圧沸点を有する非引火性揮発性溶媒である。最も好ましい第2の溶媒は、塩化メチレン(沸点:39.8)及びTCFFE(沸点:47.5)である。抽出条件は、第1の溶媒をゲル中の全溶媒の1%未満まで除去するものでなければならない。抽出操作の後、この抽出溶媒を蒸発/乾燥させることにより繊維から除去して乾燥糸/繊維を形成してもよい。乾燥繊維は、約10重量%未満の任意の溶媒(紡糸溶媒及びこの紡糸溶媒の除去に用いた任意の第2の溶媒等の溶媒を含む。)を含んでいることが好ましい。好ましくは、乾燥繊維は、約5重量%未満の溶媒を含み、より好ましくは約2重量%未満の溶媒を含む。

20

30

## 【0045】

第2の溶媒を用いる好ましい抽出法は、本出願人が所有する米国特許第4,536,536号に詳細に記載され、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。最も好ましくは、紡糸溶媒及び抽出溶媒は回収されて再利用される。抽出プロセスで回収された溶媒は高純度であり、酸素に汚染されていないので、再生紡糸溶媒を用いることは特に好ましい。

40

## 【0046】

ゲル紡糸プロセスは、紡糸口金から押し出された溶液繊維を約1.1:1～約30:1の延伸倍率で延伸させて延伸溶液繊維を形成する工程を含むことができる。紡糸口金と液体急冷槽の間のガス空間内での溶液繊維の延伸には、このガス空間の長さが影響する。空間が長いほど、この空間内で溶液糸をより長く延伸させることができるようになるので、溶液繊維をより長く又はより短く延伸させることが望まれる場合には、要望に応じてこの

50

変数を制御してもよい。ゲル紡糸プロセスは、ゲル繊維を約 1 : 1 : 1 ~ 約 30 : 1 の第 1 の延伸倍率  $DR_1$  で 1 つ以上の段階で延伸させることを含むことができる。ゲル繊維を第 1 の延伸倍率  $DR_1$  で 1 つ以上の段階に延伸させることは、ゲル繊維を第 1 のロール（ローラー）対に通すことで行うことができる。好ましくは、第 1 の延伸倍率  $DR_1$  でのゲル繊維の延伸は、繊維に熱を加えることなく行うことができ、約 25 °C 以下の温度で行うことができる。

#### 【0047】

ゲル繊維の延伸は、第 2 の延伸倍率  $DR_2$  でゲル繊維を延伸させることも含むことができる。第 2 の延伸倍率  $DR_2$  でのゲル繊維の延伸も、洗浄機と称されることもある溶媒除去装置でゲル繊維から紡糸溶媒を同時に除去して乾燥繊維を形成する工程を含むことができる。従って、第 2 の延伸段階  $DR_2$  は、溶媒除去装置（例えば、洗浄機）内で行ってもよい。洗浄機内での延伸は好ましいが必須ではない。好ましくは、ゲル繊維は、約 1 : 5 : 1 ~ 約 3 : 5 : 1、より好ましくは約 1 : 5 : 1 ~ 約 2 : 5 : 1、最も好ましくは約 2 : 1 の第 2 の延伸倍率  $DR_2$  で延伸される。

#### 【0048】

ゲル紡糸プロセスは、乾燥糸を第 3 の延伸倍率  $DR_3$  で少なくとも 1 段階で延伸させて部分配向糸を形成する工程も含んでもよい。乾燥糸の第 3 の延伸倍率での延伸は、例えば延伸機に乾燥糸を通すことによって行うことができる。第 3 の延伸倍率は、約 1 : 10 : 1 ~ 約 3 : 00 : 1、より好ましくは約 1 : 10 : 1 ~ 約 2 : 00 : 1 とすることができる。ゲル系及び乾燥糸の延伸倍率  $DR_1$ 、 $DR_2$  及び  $DR_3$  での延伸は、直線状に行うことができる。1 つの例では、ゲル系及び乾燥糸の合計延伸倍率は、 $DR_1$ 、 $DR_2$  及び  $DR_3$  を掛け合わせることで決定することができ、 $DR_1 \times DR_2 \times DR_3 : 1$  又は  $(DR_1)(DR_2)(DR_3) : 1$  と記すことができるものであり、 $DR_1 \times DR_2 \times DR_3 : 1$  は、少なくとも約 5 : 1、好ましくは少なくとも約 10 : 1、より好ましくは少なくとも約 15 : 1、最も好ましくは少なくとも約 20 : 1 とすることができる。好ましくは、最終段階の延伸が約 1 : 2 : 1 未満の延伸倍率になるまで、乾燥糸を直線状に最大限に延伸させる。必要に応じて、乾燥糸の延伸の最終段階の後に、部分配向繊維をその長さの約 0.5 パーセント ~ 約 5 パーセントだけ緩和させることができる。

#### 【0049】

好ましくは、溶液フィラメント、ゲルフィラメント及び固体フィラメントの 3 種全てに延伸を施す。糸の処理中に、溶液フィラメント、ゲルフィラメント及び固体フィラメントの少なくとも 1 種を 1 つ以上の段階で少なくとも約 10 : 1 の合計延伸倍率となるまで延伸させ、好ましくは固体フィラメントに少なくとも約 2 : 1 の延伸を加えて高強度マルチフィラメント UHMWPE 糸を形成する。

#### 【0050】

本出願人が所有する米国特許出願公開第 2011/0266710 号、米国特許第 6,969,553 号、第 7,370,395 号及び第 7,344,668 号（これらの開示内容は参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる）に記載のように、さらなる糸の延伸を含む追加の後延伸操作を行ってもよい。

#### 【0051】

用いる紡糸溶媒の種類は、必要な溶媒除去法に影響するだけでなく、得られる延伸繊維のデニールにも影響することが分かっている。本明細書で用いられる用語「デニール」は、線密度の単位を指し、繊維又は糸 9000 メートル当たりのグラム単位で表した質量に相当する。糸のデニールは、この糸を形成する各フィラメントの線密度、即ちフィラメント当たりデニール ( $dpf$ ) と、この糸を形成するフィラメントの数の両方によって決まる。一般的に、全ての延伸工程が完了すると、本発明の繊維 / 糸は、約 1.4  $dpf$  ~ 約 2.5  $dpf$ 、より好ましくは約 1.4 ~ 約 2.2  $dpf$  のフィラメント当たりデニールを有するものとなる。これらの低  $dpf$  範囲が好ましいが、より広い範囲が有用であることもあり、この場合、糸のフィラメント当たりデニールは、1.4  $dpf$  ~ 約 15  $dpf$ 、より好ましくは約 2.2  $dpf$  ~ 約 15  $dpf$ 、最も好ましくは約 2.5  $dpf$  ~ 約 1

10

20

30

40

50

5 d p f に及ぶことが好ましい。他の有用な範囲には、約 3 d p f ~ 約 1 5 d p f、約 4 d p f ~ 約 1 5 d p f、約 5 d p f ~ 約 1 5 d p f が含まれる。1 . 4 d p f と低い後延伸フィラメント当たりデニールを有する繊維を含む糸を得るために、紡糸溶媒を抽出可能な紡糸溶媒（即ち二溶液系）にすべきであり、蒸発可能な紡糸溶媒（即ち一溶液系）にすべきではない。これは、紡糸溶媒（例えばデカリン）を適度で商業的に実行可能な速度で完全に蒸発させるためには、フィラメントのデニールを比較的低くする必要があるからである。これにより、特に、本明細書に記載のプロセスによって、2 d p f を超える、特に 2 . 2 d p f 以上の、とりわけ 2 . 5 d p f 以上のフィラメント当たりデニールを有するフィラメントを含む糸が求められる場合には、紡糸溶媒としてデカリンは除外される。2 . 5 d p f 以上のフィラメント当たりデニールを有する糸は、紡糸溶媒として鉱油を用いて製造するのが最も好ましい。

10

#### 【 0 0 5 2 】

本発明のマルチフィラメント系 / 繊維は、2 本 ~ 約 1 0 0 0 本のフィラメント、より好ましくは 3 0 本 ~ 5 0 0 本のフィラメント、さらに好ましくは 1 0 0 本 ~ 5 0 0 本のフィラメント、最も好ましくは約 1 0 0 本 ~ 約 2 5 0 本のフィラメントを含むことが好ましい。最終的に得られる、上記の成分フィラメントの d p f 範囲を有する本発明のマルチフィラメント系は、好ましくは約 5 0 ~ 約 5 0 0 0 デニール、より好ましくは約 1 0 0 ~ 2 0 0 0 デニール、最も好ましくは約 1 5 0 ~ 約 1 0 0 0 デニールの範囲の糸デニールを有する。

#### 【 0 0 5 3 】

20

まとめると、上記の選択的要素は、本発明の第 1 の態様において、U H M W P E 系の固有粘度  $IV_f$  が U H M W P E 重合体の固有粘度  $IV_0$  に対して 9 0 % を超え、この  $IV_f$  が 1 8 d L / g 超、より好ましくは少なくとも約 2 1 d L / g、最も好ましくは少なくとも約 2 8 d L / g となるように U H M W P E 重合体の固有粘度  $IV_0$  を維持するのに有効に利用される。

#### 【 0 0 5 4 】

前述の通り、本発明の第 2 の態様では、U H M W P E 系の固有粘度  $IV_f$  が U H M W P E 重合体の固有粘度  $IV_0$  に対して 9 0 % を超えるように U H M W P E 重合体の固有粘度  $IV_0$  を維持することに努める代わりに、達成しうる最高の固有粘度  $IV_0$  を有する U H M W P E 重合体を原料として用い、延伸プロセスでより扱いやすい  $IV$  レベルまでこの U H M W P E 重合体が分解されることを許容する。例えば、少なくとも約 3 5 d L / g、より好ましくは少なくとも約 4 0 d L / g、さらに好ましくは少なくとも約 4 5 d L / g、最も好ましくは少なくとも約 5 0 d L / g の固有粘度  $IV_0$  を有する U H M W P E 重合体を供給し、この U H M W P E 重合体が少なくとも約 2 1 d L / g の糸  $IV_f$  まで、より好ましくは少なくとも約 2 5 d L / g の糸  $IV_f$  まで、さらに好ましくは少なくとも約 3 0 d L / g の糸  $IV_f$  まで、最も好ましくは少なくとも約 3 5 d L / g の糸  $IV_f$  まで分解されることを許容する（なお、前記固有粘度は、ASTM D1601-99 により 1 3 5 のデカリン溶液で測定する）。糸  $IV_f$  が高くなるほど、糸の靱性も高くなる。4 0 d L / g 以上の  $IV_f$  を有する本発明の U H M W P E 系は、少なくとも約 5 5 g / デニールの靱性、特に少なくとも約 6 0 g / デニールの靱性を有するものとなる。

30

40

#### 【 0 0 5 5 】

第 3 の態様では、最も好ましくは鉱油系紡糸溶媒（又は他の有用な抽出可能な二溶媒系）に溶解した 5 重量 % 未満の U H M W P E 重合体を含む低濃度 U H M W P E 溶液から、約 1 d p f ~ 約 4 . 6 d p f のフィラメント当たりデニールで 4 5 g / デニールの靱性を有する糸が製造される。最も好ましくは、U H M W P E / 紡糸溶媒溶液の U H M W P E 濃度は、この溶液の 3 重量 % 超 ~ 5 重量 % 未満とされる。このプロセスにより製造される糸は、4 5 g / デニール以上、より好ましくは 5 0 g / デニール以上、さらに好ましくは 5 5 g / デニール以上、最も好ましくは 6 0 g / デニール以上の靱性を有する。前記糸は、2 d p f 超、より好ましくは 2 . 2 d p f 以上、さらに好ましくは 2 . 5 d p f 以上、最も好ましくは 2 . 5 d p f ~ 4 . 6 d p f のフィラメント当たりデニールを有することが好

50

ましい。この第3の態様の糸は、特定のUHMWPEのIV<sub>0</sub>値又はIV<sub>0</sub>維持率に限定されない。このような低UHMWPE濃度でゲル紡糸プロセスを行うことにより、最高で約90 g / 分 / 糸端の紡糸速度で部分配向糸を製造することが可能となる。

【0056】

上記の全ての態様のゲル紡糸プロセスのいずれによっても、本明細書に規定される商業的に実行可能な処理速度を上回る処理速度で45 g / デニールの靱性を有するUHMWPE糸を製造する能力が実現される。ただし、本明細書に記載のプロセスはこのような糸を前記処理速度で製造することができるものであるが、糸を前記処理速度で製造することは必須ではないことに留意すべきである。この製造プロセスは、部分配向糸を巻取機で繊維束として又は巻き棒に巻き取る工程も含むことができる。巻き取りは、好ましくは部分配向糸に撚りを加えることなく実施することができる。

10

【0057】

なお、本発明のポリオレフィン又はポリエチレンの分子量に関する本明細書での用語「超高」という表現は、重合体の粘度及び／又は重合体の分子量の最大値を限定するものではない。用語「超高」は、単に、本発明の範囲内の有用な重合体を少なくとも45 g / デニールの靱性を有する繊維に加工することができる範囲で、重合体の粘度及び／又は重合体の分子量の最小値を限定するものである。また、本明細書に記載のプロセスは、最も好ましくはUHMWポリエチレンの加工に応用されるが、ポリ( - オレフィン)即ちUHMWPO重合体にも等しく応用可能である。

【0058】

20

本明細書に記載の繊維は、防弾複合材及び防弾素材、並びに前記複合材及び素材でできた防弾物品を製造するのに用いてもよい。本発明の目的では、防弾複合材、防弾物品及び防弾素材とは、弾丸などの変形可能な発射体及び弾丸の破片などの断片の貫通に対して優れた特性を示すものを表す。本発明は、好ましくは、1つ以上の繊維層又は繊維プライから形成され、各層／プライが、少なくとも45 g / デニール以上の靱性を有する糸を含む防弾複合材を提供する。この防弾複合材は、織布、不織布又は編布を含んでもよく、前記布を形成する繊維は、必要に応じて高分子結合剤で被覆されてもよい。

【0059】

本明細書で用いられる「繊維層」は、一方向に配向された繊維の単一プライ、一方向に配向された繊維の複数の一体化されたプライ、織布、複数の一体化された織布、あるいは、フェルト、マット及びランダムに配向された繊維からなる他の構造を含む、複数の繊維で形成された他の任意の布構造を含んでもよい。これに関し、「一体化」とは、通常は高分子結合剤で複数の繊維プライ又は層を互いに結合して単一の単位層を形成することをいう。「層」は、一般的に、繊維のほぼ平らな配置を表す。各繊維層は、外側上面及び外側底面の両方を有する。一方向に配向された繊維の「単一プライ」は、一方向の実質的に平行な配列に揃えられた複数の繊維の配置を含む。この種の繊維配置は、当該技術分野では「ユニテープ」、「一方向性テープ」、「UD」又は「UDT」としても知られている。本明細書で用いられる「配列」は、織布及び編布を除く繊維又は糸の整然とした配置を表し、「平行な配列」は、繊維又は糸の整然とした横並びの同一平面的に平行な配置を表す。「配向された繊維」という文脈で使用される「配向された」という用語は、繊維の延伸を指すのではなく、繊維の配置方向を指す。「布」という用語は、プライ同士を一体化／成形するか否かにかかわらず、1つ以上の繊維プライを含むことができ、且つ製織材料、不織材料又はそれらの組み合わせに関係し得る構造を表す。例えば、一方向性繊維で形成された不織布は、典型的には、実質的に同一範囲に広がるように互いに積み重ねられて一体化された複数の不織繊維プライを含む。「単一層」構造とは、本明細書で使用する場合、一体化又は成形技術によって単一の単位構造に結合された1つ以上の個々のプライ又は個々の層からなる任意の一体化繊維構造を指す。「複合材」という用語は、繊維と、随意ではあるが好ましくは高分子結合剤との組み合わせを指す。

30

40

【0060】

好ましくは、当技術分野で「高分子マトリックス」材料としても知られている高分子結

50

合剤で本発明のフィラメント／繊維／糸を少なくとも部分的に被覆して繊維複合材を形成する。本明細書では、用語「高分子結合剤」及び「高分子マトリックス」を同じ意味で用いる。これらの用語は、当技術分野では周知であり、その固有の接着特性により、あるいは周知の熱条件及び／又は圧力条件に供した後に繊維同士を結合する材料を表す。本明細書で使用される「高分子」結合剤又はマトリックス材料は、樹脂及びゴムを含む。そのような「高分子マトリックス材料」又は「高分子結合」剤により、耐摩耗性及び有害な環境条件に対する耐性などの他の望ましい特性を布に付与してもよく、このため例えば織布を用いる場合のように、その結合特性が重要でない場合でも、繊維をそのような結合剤で被覆するのが望ましいこともある。

#### 【0061】

好適な高分子結合剤としては、低弾性率のエラストマー材料及び高弾性率の硬質材料の両方が挙げられる。本明細書全体を通して用いられる用語「引張弾性率」は、高分子結合剤に関してはASTM D638により測定される弾性率を意味する。低弾性率又は高弾性率の結合剤は、各種の高分子材料及び非高分子材料を含んでもよい。本発明の目的では、低弾性率のエラストマー材料は、ASTM D638試験手順に従って測定した場合に約6000 psi (41.4 MPa) 以下の引張弾性率を有する。低弾性率の高分子化合物は、好ましくは、約4000 psi (27.6 MPa) 以下、より好ましくは約2400 psi (16.5 MPa) 以下、さらに好ましくは1200 psi (8.23 MPa) 以下、最も好ましくは約500 psi (3.45 MPa) 以下の引張弾性率を有するエラストマーである。低弾性率エラストマー材料のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)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。低弾性率エラストマー材料は、好ましくは少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約100%、最も好ましくは少なくとも約300%の破断伸び率も有する。

#### 【0062】

多種多様な材料及び製剤を低弾性率高分子結合剤として利用することができる。代表的な例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリスルフィド重合体、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、ポリクロロプレン、可塑化ポリ塩化ビニル、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-イソプレン)共重合体、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、シリコーンエラストマー、エチレンの共重合体、ポリアミド(いくつかの繊維種と共に用いるのに有用)、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それらの組み合わせ、並びに繊維の融点未満で硬化可能な他の低弾性率高分子化合物及び共重合体が挙げられる。異なるエラストマー材料の混合物、又はエラストマー材料と1種以上の熱可塑性物質の混合物も有用である。

#### 【0063】

共役ジエンとビニル芳香族単量体とのブロック共重合体が特に有用である。ブタジエン及びイソプレンは、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-ブチルスチレンは、好ましい共役芳香族単量体である。ポリイソプレンを含むブロック共重合体を水素化して、飽和炭化水素エラストマー部分を有する熱可塑性エラストマーを生成してもよい。高分子化合物は、A-B-A型の単純な三元ブロック共重合体、(AB)<sub>n</sub> (n=2~10)型の多元ブロック共重合体、又はR-(BA)<sub>x</sub> (x=3~150)型の放射状型の共重合体(式中、Aはポリビニル芳香族単量体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)であってもよい。これらの高分子化合物の多くは、テキサス州ヒューストンのKraton Polymers社によって商業的に製造されており、技報"Kraton Thermoplastic Rubber (Kraton社製熱可塑性ゴム)", SC-68-81に記載されている。PRINLIN(登録商標)という商標で販売され、且つドイツのデュッセルドルフを本拠地とするHenkel Technologies社から市販されているスチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロック共重合体の樹脂分散系も有用である。防弾複合材に用いられる従来の低弾性率の高分子結合剤の高分子化合物は、Kraton Polymers社によって



商業的に製造され、KRATON（登録商標）という商標で販売されているポリスチレン - ポリイソプレン - ポリスチレンブロック共重合体を含む。

【 0 0 6 4 】

柔軟な装甲材を形成するのには低弾性率の高分子結合剤が好ましいが、硬質な装甲物品を形成するのには高弾性率の高分子結合剤が好ましい。一般的に、高弾性率の硬質材料は、 $6000\text{ psi}$  よりも高い初期引張弾性率を有する。有用な高弾性率の硬質高分子結合剤としては、ポリウレタン（エーテル及びエステル系の両方）、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、フェノール系 / ポリビニルブチラル（PVB）高分子化合物、ビニルエステル高分子化合物、スチレン - ブタジエンブロック共重合体、並びにビニルエステルとフタル酸ジアリル又はフェノールホルムアルデヒドとポリビニルブチラル等の高分子化合物の混合物が挙げられる。特に有用な硬質高分子結合剤は、メチルエチルケトン等の炭素 - 炭素飽和溶媒に可溶であり、且つ硬化させると、ASTM D638によって測定した場合に少なくとも約  $1 \times 10^6\text{ psi}$  ( $6895\text{ MPa}$ ) の高引張弾性率を有する熱硬化性高分子化合物である。特に有用な硬質高分子結合剤は、米国特許第 6, 642, 159 号に開示されているものであり、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。

10

【 0 0 6 5 】

最も特に好ましいのは、約  $2000\text{ psi}$  ( $13.79\text{ MPa}$ ) ~ 約  $8000\text{ psi}$  ( $55.16\text{ MPa}$ ) の範囲の引張弾性率の軟質材料及び硬質材料の両方の範囲に含まれる極性樹脂又は極性高分子、特にポリウレタンである。好ましいポリウレタンは、必須ではないが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系として用いる。そのようなものとしては、水性陰イオン性ポリウレタン分散系、水性陽イオン性ポリウレタン分散系及び水性非イオン性ポリウレタン分散系が挙げられる。特に好ましいのは水性陰イオン性ポリウレタン分散系、水性脂肪族ポリウレタン分散系であり、最も好ましいのは水性陰イオン性脂肪族ポリウレタン分散系であり、それらは全て、共溶媒非含有分散系であることが好ましい。そのようなものとしては、水性陰イオン性ポリエステル系ポリウレタン分散系、水性脂肪族ポリエステル系ポリウレタン分散系及び水性陰イオン性脂肪族ポリエステル系ポリウレタン分散系が挙げられ、それらは全て、共溶媒非含有分散系であることが好ましい。そのようなものとしては、水性陰イオン性ポリエーテルポリウレタン分散系、水性脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン分散系及び水性陰イオン性脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン分散系も挙げられ、それらは全て、共溶媒非含有分散系であることが好ましい。同様に、これに対応する水性陽イオン性及び水性非イオン性ポリウレタン分散系の全ての変種（ポリエステル系、芳香族ポリエステル系、ポリエーテル系、芳香族ポリエーテル系等）も好ましい。最も好ましいのは、 $100\%$  伸長時の弾性率が約  $700\text{ psi}$  以上、特に好ましくは  $700\text{ psi}$  ~ 約  $3000\text{ psi}$  の範囲の脂肪族ポリウレタン分散系である。より好ましいのは、 $100\%$  伸長時の弾性率が約  $1000\text{ psi}$  以上、さらに好ましくは約  $1100\text{ psi}$  以上の脂肪族ポリウレタン分散系である。最も好ましいのは、弾性率が  $1000\text{ psi}$  以上、好ましくは  $1100\text{ psi}$  以上の脂肪族ポリエーテル系陰イオン性ポリウレタン分散系である。本発明の布複合材から形成される物品の硬性、衝撃及び弾道特性は、繊維を被覆する高分子結合剤の高分子化合物の引張弾性率による影響を受ける。

20

30

40

【 0 0 6 6 】

本発明の布複合材から形成される物品の硬性、衝撃及び弾道特性は、繊維を被覆する高分子結合剤の高分子化合物の引張弾性率による影響を受ける。例えば、米国特許第 4, 623, 574 号には、約  $6000\text{ psi}$  ( $41300\text{ kPa}$ ) 未満の引張弾性率を有するエラストマー系マトリックスと共に構築された繊維強化複合材は、より弾性率の高い高分子化合物と共に構築された複合材及び高分子結合剤を含まない同じ繊維構造体の両方と比較した場合に、より優れた弾道特性を有することが開示されている。ただし、低引張弾性率の高分子結合剤の高分子化合物により、複合材の硬性も低下する。さらに、特定の用途、特に複合材が防弾モード及び構造モードの両方で機能する必要がある用途には、防弾性及び硬性の優れた組み合わせが要求される。従って、使用するのに最も適した種類の高分

50

子結合剤の高分子化合物は、本発明の複合材から形成される物品の種類に応じて異なる。両特性の妥協点に到達するために、好適な高分子結合剤は、低弾性率の材料及び高弾性率の材料の両方を組み合わせて単一の高分子結合剤を形成したものであってもよい。

#### 【0067】

高分子結合剤を繊維に塗布することで繊維ブライ／層をこの結合剤で含浸する方法は、当業者には周知であり、当業者によって容易に決定される。用語「含浸される」は、本明細書では「埋め込まれる」「被覆される」又はそれ以外の方法で高分子化合物の被覆物を塗布することと同義のものとされ、ここでは、結合剤は単に繊維ブライ／層の表面にあるのではなく、繊維ブライ／層の中に拡散する。あらゆる適当な塗布方法を利用して繊維に直接的に高分子結合剤を塗布してもよく、用語「被覆」の特定の使用は、フィラメント／繊維に高分子結合剤を塗布する方法を限定するものではない。有用な方法としては、例えば、高分子化合物又は高分子化合物溶液を繊維に吹き付けるか、押し出すか又はロール塗工すること、並びに繊維を融解高分子化合物中又は高分子化合物溶液中に通すことが挙げられる。あるいは、高分子結合剤を周知の技術を用いて、例えばスロットダイで、又は直接グラビア、マイヤーロッド及びエアナイフシステム等の他の技術で繊維に押し出してもよく、このような技術は当該技術分野でよく知られている。別の方法は、結合剤の純高分子化合物を液体、懸濁液中の粘着固体又は粒子として、あるいは流動床として繊維に塗布することである。あるいは、被覆物を、溶液、乳液、又は塗布温度で繊維の特性に悪影響を及ぼさない適切な溶媒の分散系として塗布してもよい。例えば、繊維を高分子結合剤の溶液に通してこの繊維を実質的に被覆し、その後、乾燥させることができる。

#### 【0068】

一般的に、高分子結合剤被覆は、複数の不織繊維ブライを効率的に結合（即ち一体化）するのに必要不可欠なものである。高分子結合剤は、個々の繊維の表面領域の全体に塗布してもよく、繊維の部分的な表面領域にのみ塗布してもよい。最も好ましくは、高分子結合剤の被覆物を、本発明の織布又は不織布を形成する個々の繊維それぞれの実質的に全ての表面領域に塗布して、繊維ブライ又は繊維層を形成する個々のフィラメント／繊維それぞれを実質的に被覆する。布が複数の糸を含む場合、糸の単一のストランドを形成する各フィラメントを高分子結合剤で被覆することが好ましい。なお、織布基材と同様に、不織布も、前述の一体化／成形工程の後に、当業者の要望に応じて、その1面以上の面が追加の高分子結合剤／マトリックス材料で被覆されてもよい。個々の繊維それぞれを実質的に被覆又は封入して全て又は実質的に全ての繊維表面領域を高分子結合剤で覆うことで、繊維が高分子結合剤で被覆されるか、高分子結合剤で含浸されるか、高分子結合剤に埋め込まれるか又は他の方法で高分子結合剤を塗布される方法が最も好ましい。

#### 【0069】

フィラメント／繊維／糸を高分子結合剤で被覆する場合、高分子結合剤被覆物を複数の繊維に同時又は順次に塗布してもよい。布を形成する前に繊維を被覆してもよく、布を形成した後に繊維を被覆してもよい。例えば、繊維を繊維ウェブ（例えば平行な配列又はフェルト）の状態のときに被覆して被覆ウェブを形成してもよく、繊維ウェブの一部ではない少なくとも1つの繊維配列を被覆して被覆配列を形成してもよい。繊維を織布に織った後に被覆することで被覆織布を形成してもよい。これに関連して、通常は、製織繊維層を高分子結合剤で被覆することを必要としないが、複数の製織繊維層を一体化して単一層構造にすることが望まれる場合には、複数の不織繊維層を一体化する場合にそうするのと同様に、製織繊維層を高分子結合剤で被覆することが好ましい。本発明は、高分子結合剤を繊維に塗布する工程によっても、高分子結合剤を塗布するのに用いる方法によっても限定されるものではない。

#### 【0070】

結合剤を用いる場合、複合材中の結合剤の総重量は、繊維重量＋結合剤重量の約2重量％～約50重量％、より好ましくは約5重量％～約30重量％、より好ましくは約7重量％～約20重量％、最も好ましくは約11重量％～約16重量％を占めることが好ましい。織／編布ではより低い結合剤含有量が適当であり、この場合、高分子結合剤含有量は、

典型的には、0よりも多いが繊維重量＋被覆物重量の10重量%未満であることが最も好ましいが、これに厳密に限定されるものではない。例えば、フェノール系／PVB含浸アラミド織布は、約20%～約30%のより高い樹脂含有量で製造されることがあるが、典型的には約12%の含有量が好ましい。高分子結合剤は、低弾性率材料であるか高弾性率材料であるかに関わらず、カーボンブラック又はシリカ等の充填剤も含んでもよく、油展されてもよく、あるいは当該技術分野で周知の通り硫黄、過酸化物、金属酸化物又は放射線加硫系で加硫されてもよい。

#### 【0071】

織布、不織布及び編布の形成方法は、当該技術分野では周知である。平織り、千鳥綾織り、バスケット織り、縐子織り、綾織り、三次元織布及びそれらのいくつかの変種のいずれか等の任意の布織りを用いる当該技術分野で周知の技術を用いて織布を形成してもよい。繊維を互いに0°/90°で直交に配向させて織る平織りが最も一般的であり且つ好ましい。より好ましいのは、経系及び緯系の本数が等しい平織りの布である。一態様では、織布の単一の層は、好ましくは経方向及び緯方向の両方向において1インチ当たり約15本～約55本(1cm当たり約5.9本～約21.6本)、より好ましくは1インチ当たり約17本～約45本(1cm当たり約6.7本～約17.7本)の繊維/糸端を有する。織布を形成する繊維/糸は、約375～約1300デニールのものであることが好ましい。その結果、織布は、好ましくは1平方ヤード当たり約5～約19オンス(約169.5～約644.1g/m<sup>2</sup>)、より好ましくは1平方ヤード当たり約5～約11オンス(約169.5～約373.0g/m<sup>2</sup>)の重さを有するものとなる。

#### 【0072】

編布構造は、従来法によって製造され、好ましくは、細かいデニールの編目によって適所に保持された直線状の挿入糸を有する配向編布構造である。織布又は編布を高分子結合剤で被覆することで、複数の織/編布層同士の結合あるいは他の織/編又は不織複合材との結合が容易になる。通常は、布を織る又は編む工程は、繊維を随意の高分子結合剤で被覆する前に行われ、この場合、布を織った又は編んだ後に結合剤で含浸する。三次元製織法を用い、例えば経系と緯系を水平方向及び垂直方向の両方に織って織布の積層体を形成することで、複数の織布又は編布を互いに織り合わせてもよい。他の方法、例えば布同士の間の中間接着フィルムによる接着結合、織布同士をz軸方向に縫い合わせるか又はz軸方向にニードルパンチ処理して織布同士を結合する機械的結合あるいはそれらの組み合わせ等によって複数の織布を互いに結合してもよい。最も好ましくは、複数の個々の織布層を高分子結合剤で含浸/被覆した後、複数の含浸布を実質的に同一範囲に広がるように互いに積み重ね、その後この積層体を低圧一体化又は高圧成形により結合して単一層構造にすることで、本発明の製織複合材を形成する。このような製織複合材は、通常、これらの織布層を約2層～約100層、より好ましくは約2層～約85層、最も好ましくは約2層～約65層含む。やはり、複数の編布の結合にも、これと同様の技術及び好ましい条件を適用する。

#### 【0073】

本発明の不織複合材を当該技術分野の従来法で製造することができる。例えば、不織布の好ましい形成方法では、複数の繊維を少なくとも1つの配列に並べ、典型的には、実質的に平行な一方向性配列に揃えられた複数の繊維を含む繊維ウェブとして並べる。典型的な方法では、繊維束をクリールから供給し、案内装置及び1つ以上の拡幅棒により平行化櫛内に導く。典型的には、この後、繊維を高分子結合剤で被覆する。典型的な繊維束は、約30～約2000本の個々の繊維を有する。拡幅棒及び平行化櫛は、束にした繊維を分散及び拡幅させ、それらを同一平面的に横並びに再編成する。理想的な繊維の拡幅により、個々のフィラメント又は個々の繊維は、単一の繊維平面に互いに隣接して配置され、繊維が互いに重なりあうことなく実質的に一方向に平行な繊維の配列を形成する。織布と同様に、織布の単一のプライは、好ましくは1インチ当たり約15本～約55本(1cm当たり約5.9本～約21.6本)、より好ましくは1インチ当たり約17本～約45本(1cm当たり約6.7本～約17.7本)の繊維/糸端を有する。2プライ0°/90°

不織布は、両方向に1インチ当たり同数の繊維/糸端を有する。不織プライを形成する繊維/糸も、約375～約1300デニールものであることが好ましい。

【0074】

次に、繊維を被覆する場合、典型的には、被覆を乾燥させた後、複数の被覆繊維を所望の長さ及び幅の単一プライに形成する。被覆していない繊維同士を接着性フィルムで、熱により繊維同士を融着させることで、又は他の任意の既知の方法で結合することによって単一プライを形成してもよい。その後、これらの不織単一プライを数個、実質的に同一範囲に広がるように互いの上に積層して結合する。

【0075】

最も典型的には、不織布層は1個～約6個のプライを含むが、種々の用途への求めに応じて約10個～約20個もの多くのプライを含んでもよい。プライの数が増える程、防弾性がさらに高まるが、重量も増加する。典型的には、不織複合材は、これらの不織布層を約2層～約100層、より好ましくは約2層～約85層、最も好ましくは約2層～約65層含む。

【0076】

当該技術分野で周知の通り、各繊維プライの一方向に配向された繊維が各隣接プライの長手繊維方向に対して平行でない長手繊維方向に配向されるように、同一範囲に広げられて互いの上に積層される複数の個々の繊維プライを交差させて貼り合わせると、優れた防弾性が実現される。繊維プライを0°及び90°の角度で直交に交差させて貼り合わせることが最も好ましいが、隣接プライを、別のプライの長手繊維方向に対して約0°～約90°の実質的に任意の角度に揃えることができる。例えば、5プライ不織構造体は、0°/45°/90°/45°/0°又は他の角度に配向されたプライを有してもよい。そのように回転させる一方向の揃え方については、例えば、米国特許第4,457,985号、第4,748,064号、第4,916,000号、第4,403,012号、第4,623,574号及び第4,737,402号に記載されており、その開示内容全体が参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる。典型的には、隣接するプライ同士の繊維を互いに対して45°～90°、好ましくは60°～90°、より好ましくは80°～90°、最も好ましくは約90°の角度に配向させ、このとき、1つおきの層同士の繊維の角度を実質的に同じとすることが好ましい。

【0077】

例えば米国特許第6,642,159号に記載の方法等で複数の布又は繊維プライを一体化する方法はよく知られている。本発明の複合材を形成する場合、当技術分野の従来法の条件で複数の個々のプライ/層を結合して単一層複合材構造を形成する。当技術分野では、圧力を加えずに又は低い圧力を加えて結合することをしばしば「一体化」といい、高い圧力を加えて結合することをしばしば「成形」というが、これらの用語を同じ意味で使うことも多い。重なり合っている複数の不織繊維プライ、織布層又は編布層の各種層体を加熱及び加圧することで、又は個々の繊維プライの被覆物同士を接着させることで結合して単一層一体化要素を形成する。一体化は、乾燥、冷却、加熱、加圧又はそれらの組み合わせによって生じさせることができる。熱及び/又は圧力は、湿式貼り合わせ法の場合のように繊維又は布層をそれだけで互いに接着することができる場合には必要でないこともある。一体化は、約50～約175、好ましくは約105～約175の温度及び約5psig(0.034MPa)～約2500psig(17MPa)の圧力で、約0.01秒～約24時間、好ましくは約0.02秒～約2時間の間行ってもよい。加熱する場合、高分子結合剤被覆物を完全に融解させずに固着又は流動させることができる。ただし、一般的に、高分子結合剤を融解させれば、複合材を形成するのに必要とされる圧力は比較的低下するが、結合剤を単に固着点まで加熱する場合には、通常、より高い圧力が必要となる。従来から当該技術分野で知られているように、カレンダー装置、平台型貼合装置、加圧機又はオートクレーブで一体化を行ってもよい。真空状態にした型内で材料を真空成型することで一体化を行ってもよい。真空成型技術は、当技術分野では周知である。最も一般的には、複数の直交な繊維ウェブを結合剤高分子化合物で互いに「接着」し、平

10

20

30

40

50

台型貼合装置に通して、結合の均一性及び強度を高める。さらに、一体化及び高分子化合物の塗布／結合工程は、２つの別個の工程即ち単一の一体化／貼り合わせ工程を含んでもよい。

#### 【 0 0 7 8 】

あるいは、適切な成形装置内で加熱及び加圧して成形することにより一体化を達成してもよい。一般的には、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 ) の圧力で成形を行う。あるいは、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 のより高い圧力で成形を行ってもよい。成形工程には、約 4 秒間 ~ 約 4 5 分間を要してもよい。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、最も好ましくは約 2 0 0 ° F ~ 約 2 8 0 ° F である。繊維層を成形する圧力は、得られる成形製品の硬さ又は柔軟性に直接的な影響を及ぼす。特に、それらを成形する圧力が高いほど硬さが増し、逆もまた同様である。成形圧力に加えて、繊維プライの量、厚さ及び組成並びに高分子結合剤被覆物の種類も、複合材の硬さに直接的な影響を及ぼす。

#### 【 0 0 7 9 】

本明細書に記載の成形及び一体化技術のそれぞれは類似しているが、各プロセスは異なる。特に、成形はバッチ処理であり、一体化は一般的に連続処理である。さらに、成形では、典型的に、扁平パネルを形成する場合には成形型又はマッチドダイ金型等の型を使用する必要がある、必ずしも平らな製品が得られるわけではない。通常は、平台型貼合装置で、カレンダー装置のロール間隙で、あるいは湿式貼り合わせとして一体化を行って、軟質（柔軟な）胴体装甲布を製造する。成形は典型的には硬質装甲、例えば硬質板の製造のためのものである。どちらのプロセスでも、好適な温度、圧力及び時間は、一般的に、高分子結合剤被覆物の種類、高分子結合剤の含有量、使用されるプロセス及び繊維種によって決まる。

#### 【 0 0 8 0 】

本明細書で形成される各布／複合材の厚さは、個々の繊維の厚さ及び複合材に組み込まれる繊維プライ／層の数に対応する。例えば、好ましい織／編布複合材は、１つのプライ／層につき約 2 5 μ m ~ 約 6 0 0 μ m、より好ましくは約 5 0 μ m ~ 約 3 8 5 μ m、最も好ましくは約 7 5 μ m ~ 約 2 5 5 μ m の好ましい厚さを有する。好ましい 2 プライ不織布複合材は、約 1 2 μ m ~ 約 6 0 0 μ m、より好ましくは約 5 0 μ m ~ 約 3 8 5 μ m、最も好ましくは約 7 5 μ m ~ 約 2 5 5 μ m の好ましい厚さを有する。このような厚さは好ましいが、当然のことながら、特定の要求を満たし、且つなお本発明の範囲内に含まれるように他の厚さを付与してもよい。

#### 【 0 0 8 1 】

個々の層を形成した後、あるいは複数の層を一体化して単一層一体化物品に形成した後に、必要に応じて、複合材の外側表面のそれぞれに重合体層を従来法により貼り付けてもよい。前記重合体層に適した重合体は、熱可塑性及び熱硬化性重合体を含むが、これに限定されるものではない。好適な熱可塑性重合体は、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル重合体、フッ素化重合体並びにそれらの共重合体及び混合物からなる群から選択されてもよいが、これに限定されない。これらのうち、ポリオレフィン層が好ましい。好ましいポリオレフィンはポリエチレンである。ポリエチレンフィルムの非限定的な例は、低密度ポリエチレン ( L D P E )、直鎖状低密度ポリエチレン ( L L D P E )、直鎖状中密度ポリエチレン ( L M D P E )、直鎖状超低密度ポリエチレン ( V L D P E )、直鎖状極超低密度ポリエチレン ( U L D P E )、高密度ポリエチレン ( H D P E ) である。これらのうち、最も好ましいポリエチレンは L L D P E である。適切な熱硬化性重合体としては、例えば米国特許第 6 , 8 4 6 , 7 5 8 号、第 6 , 8 4 1 , 4 9

10

20

30

40

50

2号及び第6, 642, 159号(これらの開示内容全体はいずれも参照により、本明細書に矛盾しない範囲で本明細書に組み込まれる)に記載されたもののような、熱硬化性アリル化合物、アミノ化合物、シアン酸エステル、エポキシ化合物、フェノール化合物、不飽和ポリエステル、ビスマレイミド化合物、剛性ポリウレタン、シリコン、ビニルエステル並びにそれらの共重合体及び混合物が挙げられるが、これに限定されない。本明細書に記載の通り、重合体フィルムは重合体被膜を含む。外側重合体フィルムとしては、断続的に整列した熱可塑性網状物並びに不織不連続布又は粗目布も適している。例としては、熱活性化された不織接着ウェブ、例えばオハイオ州カイホーガフォールズのSpunfab社から市販されているSPUNFAB(登録商標)ウェブ(Keuchel Associates社に商標登録)や、フランスのセルネのProtechnic S.A社から市販されているTHERMOPLAST™及びHELIOPLAST™ウェブ、網状物及びフィルム等が挙げられる。任意の熱可塑性重合体層は、約 $1\mu\text{m}$ ~約 $250\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $5\mu\text{m}$ ~約 $25\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約 $5\mu\text{m}$ ~約 $9\mu\text{m}$ の好ましい層厚を有する非常に薄いものであることが好ましい。SPUNFAB(登録商標)不織ウェブ等の不連続ウェブは、6グラム/平方メートル( $\text{gsm}$ )の基本重量で付着させることが好ましい。このような厚さは好ましいが、当然のことながら、特定の要求を満たし、且つなお本発明の範囲内に含まれるように他の厚さを付与してもよい。

#### 【0082】

重合体フィルム層は、好ましくは、周知の積層技術を用いて単一層一体化網状構造に貼り付けられる。典型的には、十分な加熱及び加圧条件の下で個々の層を互いに位置決めしてこれらの層を結合させることで単位フィルムにすることにより、積層が行われる。個々の層を互いに位置決めした後、典型的には、その組み合わせたものを、当技術分野で周知の技術により、加熱した積層ロール対の間隙に通す。積層体の加熱は、約 $95^\circ\text{C}$ ~約 $175^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $105^\circ\text{C}$ ~約 $175^\circ\text{C}$ の温度で、約 $5\text{psig}$ ( $0.034\text{MPa}$ )~約 $100\text{psig}$ ( $0.69\text{MPa}$ )の圧力を加えた状態で、約5秒~約36時間、好ましくは約30秒~約24時間の間行ってもよい。重合体フィルム層が含まれる場合、この重合体フィルム層は、好ましくは布全体の重量に対して約2重量%~約25重量%、より好ましくは約2重量%~約17重量%、特に好ましくは2重量%~12重量%を占める。重合体フィルム層の重量割合は、一般的に、含まれる布層の数に応じて変化する。さらに、一体化工程と外側重合体層積層工程は、本明細書では2つの別々の工程として記載されているが、代わりに、当技術分野の従来技術によりこれらの工程を組み合わせる単一の一体化/積層工程としてもよい。

#### 【0083】

本発明の複合材は、良好な剥離強度も示す。剥離強度とは、繊維層間の結合強度の指標である。一般則として、マトリックス重合体含有量が少ないほど結合強度は低くなるが、材料の破片耐性は高くなる。ただし、臨界結合強度を下回ると、防弾材料は、材料切断時及びベスト等の物品の組み立て時の耐久力を失い、物品の長期耐久性も低下する。好ましい態様において、SPECTRA(登録商標)Shield( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ )型構造の本発明の布の剥離強度は、好ましくは少なくとも約 $0.17$ ポンド/平方フィート、より好ましくは少なくとも約 $0.188$ ポンド/平方フィート、特に好ましくは少なくとも約 $0.206$ ポンド/平方フィートである。少なくとも約11%を有する本発明の布で最高の剥離強度が実現されることが分かっている。

#### 【0084】

本発明の布は、約 $20\text{gsm}$ ( $0.004$ ポンド/平方フィート( $\text{psf}$ ))~約 $1000\text{gsm}$ ( $0.2\text{psf}$ )の好ましい面密度を有する。本発明の布のより好ましい面密度は約 $30\text{gsm}$ ( $0.006\text{psf}$ )~約 $500\text{gsm}$ ( $0.1\text{psf}$ )である。本発明の布の最も好ましい面密度は約 $50\text{gsm}$ ( $0.01\text{psf}$ )~約 $250\text{gsm}$ ( $0.05\text{psf}$ )である。さらに、互いに積み重なった複数の個々の布層を含む本発明の物品は、好ましくは約 $1000\text{gsm}$ ( $0.2\text{psf}$ )~約 $40,000\text{gsm}$ ( $8.0\text{psf}$ )、より好ましくは約 $2000\text{gsm}$ ( $0.4\text{psf}$ )~約 $30,000\text{gsm}$ ( $6.0\text{psf}$ )、より好ましくは約 $3000\text{gsm}$ ( $0.6\text{psf}$ )~約 $20,000$

g s m ( 4 . 0 p s f ) 、最も好ましくは約 3 7 5 0 g s m ( 0 . 7 5 p s f ) ~ 約 1 0 , 0 0 0 g s m ( 2 . 0 p s f ) の面密度を有する。

【 0 0 8 5 】

本発明の布を様々な用途に用いて、周知の技術により多種多様な防弾物品を形成してもよい。例えば、防弾物品を形成するのに好適な技術は、例えば米国特許第 4 , 6 2 3 , 5 7 4 号、第 4 , 6 5 0 , 7 1 0 号、第 4 , 7 4 8 , 0 6 4 号、第 5 , 5 5 2 , 2 0 8 号、第 5 , 5 8 7 , 2 3 0 号、第 6 , 6 4 2 , 1 5 9 号、第 6 , 8 4 1 , 4 9 2 号、及び第 6 , 8 4 6 , 7 5 8 号に記載されており、これらの開示内容はいずれも参照により、本明細書と両立する限りにおいて本明細書に組み込まれる。前記複合材は、柔軟性のある軟質装甲物品の形成に特に有用であり、この軟質装甲物品としては、例えば、軍関係者が様々な弾道脅威（例えば 9 m m 完全被甲（F M J）弾、並びに手榴弾、砲弾、即席爆発装置（I E D）及び軍事活動や平和維持活動で遭遇する他の同様な装置の破裂により生じる様々な破片等）から身を守るために用いるベスト、ズボン、帽子又は他の衣料品等の衣類、並びに覆い又は毛布等が挙げられる。

10

【 0 0 8 6 】

本明細書で用いられる「軟質」又は「柔軟」装甲とは、相当量の応力を受けたときにその形状を維持しない装甲である。この構造体は、剛直な硬質装甲物品の形成にも有用である。「硬質」装甲とは、相当量の応力を受けた場合に構造的剛性を維持し、且つ崩壊することなく自立することができるような十分な機械的強度を有するヘルメット、軍事車両用パネル又は防護遮蔽体等の物品を意味する。この構造体は、複数の個別シートに切り分けて積み重ねて物品に形成することができ、あるいは前駆体に形成した後に、物品を形成するのに用いることができる。このような技術は、当技術分野では周知である。

20

【 0 0 8 7 】

本発明の衣類は、当技術分野で従来から知られている方法により形成することができる。好ましくは、本発明の防弾物品を衣料品と接合して衣類を形成してもよい。例えばベストは、本発明の防弾構造と接合された一般的な布製のベストを備え、それにより本発明の構造体を戦略的に配置されたポケットに挿入したものであってもよい。これにより、ベストを軽量化しつつ防弾性を最大限に高めることができる。本明細書で使用される用語「接合する」又は「接合された」は、例えば縫製又は接着等により付着させること、並びに、防弾物品を必要に応じてベスト又は他の衣料品から簡単に取り外すことができるように、この防弾物品を別の布に付着させずに連結すること又は並置することを含むものとする。柔軟なシート、ベスト及び他の衣類のような柔軟な構造体を形成するのに使用される物品は、好ましくは低引張弾性率結合剤を用いて形成する。ヘルメット及び装甲のような硬質物品は、好ましくは高引張弾性率結合剤を用いて形成するが、これに限定されるものではない。

30

【 0 0 8 8 】

防弾特性は、当技術分野で周知の標準的な試験法を用いて測定する。特に、防弾複合材の防御力又は貫通抵抗は、通常、発射体の 5 0 % が複合材を貫通し、5 0 % が複合材によって停止される衝撃速度（ $V_{50}$  値としても知られている）を引用して表す。本明細書で用いられる物品の「貫通抵抗」は、指定の脅威物（例えば弾丸、破片、榴散弾等を含む物理的物体）による貫通に対する耐性である。面密度（複合材の重量をその表面積で割ったもの）が等しい複合材に関しては、 $V_{50}$  値が高くなる程、複合材の防弾性が良好になる。

40

【 0 0 8 9 】

指定の脅威物に対する貫通抵抗は、防弾材料の総比エネルギー吸収（S E A T）でも表すことができる。総 S E A T は、脅威物の運動エネルギーを複合材の面密度で割ったものである。S E A T 値が高いほど、脅威物に対する複合材の耐久性が良好になる。本発明の物品の防弾性は、多くの要因、特に布を製造するのに用いた繊維の種類、複合材中の繊維の重量割合、被覆材料の物理特性の適合性、複合材を形成する布層の数、及び複合材の合計面密度によって変化する。

【 0 0 9 0 】

50

以下の例は、本発明を説明するためのものである。

#### 実施例 1 (比較例)

100 に加熱した懸濁液槽内で紡糸溶媒と UHMWPE 重合体を混合して懸濁液を形成した。UHMWPE 重合体は約 30 dl / g の固有粘度  $IV_0$  を有していた。280 の押出温度に設定した押出装置内及び 290 の温度に設定した加熱容器内でこの懸濁液から溶液を形成した。押出装置に入る懸濁液中の重合体の濃度は約 8 % であった。押出装置及び加熱容器で均質な紡糸溶媒を形成した後、この溶液を孔数 240 個の紡糸口金から押し出し、次いで 1.5 インチ (3.8 cm) の長さの空気間隙に通し、その後水急冷槽内に入れて紡糸した。紡糸口金の孔の孔径は 0.35 mm であり、その長さ / 孔径 (L / D) 比は 30 : 1 であった。この溶液糸を前記 1.5 インチの空気間隙内で約 2 : 1 の延伸倍率で延伸させた後、水温が約 10 の水槽内で急冷した。このゲル糸を、溶媒除去装置に入る前に、複数のロール対を用いて約 3 : 1 の延伸倍率で冷間延伸させた。その中で前記溶媒を抽出溶媒で抽出した溶媒除去装置では、ゲル繊維を約 2 : 1 の延伸倍率で延伸させた。その結果得られた 16 dl / g の糸  $IV_f$  を有する乾燥糸を 4 対のローラーにより三段階に延伸させて、約 20 g / デニールの靱性を有する部分配向糸 (POY) を形成した。この POY を 150 の 25 メートルの炉の中で延伸させた。この POY の供給速度は 6.7 メートル / 分であり、巻取速度は約 30 メートル / 分であった。製造した高配向糸 (HOY) の靱性は 45 g / d であり、弾性率は約 1350 g / d であった。

【0091】

#### 実施例 2

懸濁液槽の内部に経管供給窒素を少なくとも約 2.4 リットル / 分の速度で連続して注入したこと以外は、実施例 1 を繰り返す。窒素を懸濁液の下に吹き込んで泡立て、できるだけ多くの酸素を放出させて IV の低下を防止した。このプロセスで製造した POY 糸は、重合体  $IV_0$  が約 30 dl / g であったが、実施例 1 に比べて 4 dl / g 高い IV (16 dl / g ~ 20 dl / g) を有していた。その後、この IV の高い POY 糸を実施例 1 と同じ延伸プロセスで延伸させて、約 50 g / d の靱性及び約 1620 g / d の引張弾性率を有する HOY 糸を製造した。

【0092】

#### 実施例 3

押出装置に入る懸濁液中の重合体濃度を 8 % ではなく約 5 % としたこと以外は実施例 2 のプロセスによって POY 糸を作製した。重合体濃度をより低くすることで、紡糸プロセスの間、IV を維持しやすくなる。この場合の POY 糸の IV は 21.2 dl / g であった。

【0093】

#### 実施例 4

押出装置の温度を 280 から 240 に下げたこと以外は実施例 2 と同様にして POY 糸を作製した。この POY 糸は、実施例 1 に比べて 8 dl / g 高い 23.7 dl / g の IV を有していた。その後、この 23.7 dl / g の POY 糸を米国特許第 7,344,668 号の延伸条件により延伸させて、50 g / d よりも高い靱性を有する高配向糸 (HOY) を形成してもよく、引張弾性率は 1650 g / d よりも高いものとなる。

【0094】

#### 実施例 5

40 dl / g の初期  $IV_0$  を有する UHMWPE 重合体を用い、懸濁液中の重合体濃度を約 3 重量% とすること以外は実施例 3 と同様にして POY 糸を作製する。これらの条件で作製された POY 糸は、約 30 dl / g のものとなる。その後、この 30 dl / g の POY 糸を米国特許第 7,344,668 号の延伸条件により延伸させて、55 g / d の靱性及び約 1700 g / d の引張弾性率を有する高配向糸 (HOY) を形成する。

【0095】

#### 実施例 6

押出装置の毎分回転数を 300 rpm から 220 rpm に低下させ、2, 5, 7, 8 - テトラメチル - 2 (4', 8', 12' - トリメチルトリデシル) クロマン - 6 - オール

10

20

30

40

50



等の添加物を添加してIVの低下を防止すること以外は実施例4と同様にしてPOY系を製作する。このようにして作製されたPOY系は、約35dl/gのIVを有する。その後、このIVの高いPOY系を米国特許第7,344,668号の延伸条件により延伸させて、60g/dの靱性及び約1850g/dの引張弾性率を有する高配向系(HOY)を形成する。

【0096】

本発明を好ましい態様を参照しながら特に示しかつ記載してきたが、当業者には、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく様々な変更および修正をなし得ることが容易に分かるであろう。特許請求の範囲は、開示されている態様、上に記載したそれらの代替形態およびそれらの全ての均等物を包含するように解釈されるものとする。

[1] 少なくとも45g/デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系であって、該系は、少なくとも約21dl/gの固有粘度を有するUHMWPE重合体から製造され、該UHMWPE重合体の固有粘度に対して90%を超える系固有粘度を有し、該固有粘度はASTM D1601-99により135 のデカリン溶液で測定される、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系。

[2] 系固有粘度がUHMWPE重合体の固有粘度に対して95%を超える、[1]に記載の系。

[3] 系固有粘度は少なくとも約21dl/gである、[1]に記載の系。

[4] 複数の[1]に記載の系から形成される複合材。

[5] 少なくとも45g/デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系の製造方法であって、

該系は、少なくとも約21dl/gの固有粘度を有するUHMWPE重合体から製造され、該UHMWPE重合体の固有粘度に対して90%を超える系固有粘度を有し、該固有粘度はASTM D1601-99により135 のデカリン溶液で測定されるものであり、該製造方法は、

a) UHMWPE重合体及び紡糸溶媒を含み、該UHMWPE重合体は、ASTM D1601-99により135 のデカリン溶液で測定した場合に少なくとも約21dl/gの固有粘度を有するものである混合物を供給すること、

b) 該混合物から溶液を形成すること、

c) 該溶液を紡糸口金に通して複数本の溶液フィラメントを形成すること、

d) 該複数本の溶液フィラメントを該UHMWPE重合体のゲル点よりも低い温度まで冷却することによってゲル糸を形成すること、

e) 該紡糸溶媒を該ゲル糸から除去して乾燥糸を形成すること、及び

f) 該溶液フィラメント、該ゲルフィラメント及び該固体フィラメントの少なくとも1種を1つ以上の段階で延伸させることにより、45g/デニールを超える靱性を有する系製品であって、該系製品は、該UHMWPE重合体の固有粘度に対して90%を超える固有粘度を有し、該固有粘度はASTM D1601-99により135 のデカリン溶液で測定されるものである系製品を形成すること、

を含む、製造方法。

[6] 系が、21dl/g以上の固有粘度を有するUHMWPE重合体から製造される、[5]に記載の方法。

[7] 系が、UHMWPE重合体と溶媒の混合物を含む組成物から製造されるものであり、該UHMWPE重合体は、該溶媒の重量と該UHMWPE重合体の重量との和に基づき、5重量%未満の量で該混合物中に存在する、[5]に記載の方法。

[8] 少なくとも45g/デニールの靱性を有する超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)マルチフィラメント系の製造方法であって、

a) UHMWPE重合体及び紡糸溶媒を含み、該UHMWPE重合体は、ASTM D1601-99により135 のデカリン溶液で測定した場合に少なくとも約35dl/gの固有粘度を有するものである混合物を供給すること、

b) 該混合物から溶液を形成すること、

10

20

30

40

50

c) 該溶液を紡糸口金に通して複数本の溶液フィラメントを形成すること、  
d) 該複数本の溶液フィラメントを該 U H M W P E 重合体のゲル点よりも低い温度まで冷却することによってゲル糸を形成すること、  
e) 該紡糸溶媒を該ゲル糸から除去して乾燥糸を形成すること、及び  
f) 該溶液フィラメント、該ゲルフィラメント及び該固体フィラメントの少なくとも 1 種を 1 つ以上の段階で延伸させることにより、45 g / デニールを超える靱性を有する糸製品であって、該糸製品は、少なくとも約 21 dl / g の固有粘度を有し、該固有粘度は ASTM D1601-99 により 135 のデカリン溶液で測定されるものである糸製品を形成すること、  
を含む、製造方法。

10

[ 9 ] 糸が、U H M W P E 重合体と溶媒の混合物を含む組成物から製造されるものであり、該 U H M W P E 重合体は、該溶媒の重量と該 U H M W P E 重合体の重量との和に基づき、5 重量%未満の量で該混合物中に存在する、[ 8 ] に記載の方法。

[ 10 ] [ 8 ] に記載の方法から形成される超高分子量ポリエチレンマルチフィラメント糸であって、少なくとも 45 g / デニールの靱性及び 1.4 dpf 以上のフィラメント当たりデニールを有する超高分子量ポリエチレンマルチフィラメント糸。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100075270  
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100101373  
弁理士 竹内 茂雄
- (74)代理人 100118902  
弁理士 山本 修
- (74)代理人 100133765  
弁理士 中田 尚志
- (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 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
1 0 1, ビー・オー・ボックス 2 2 4 5, 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 ヤング, ジョン・アームストロング  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
1 0 1, ビー・オー・ボックス 2 2 4 5, 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 クライン, ラルフ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
1 0 1, ビー・オー・ボックス 2 2 4 5, 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 タレント, マーク  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
1 0 1, ビー・オー・ボックス 2 2 4 5, 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 アーディフ, ヘンリー・ジェラルド  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
1 0 1, ビー・オー・ボックス 2 2 4 5, 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 特表 2 0 0 8 - 5 1 2 5 7 3 ( J P , A )  
特開昭 5 9 - 2 1 6 9 1 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 0 1 5 4 8 5 ( W O , A 1 )  
特開昭 6 1 - 2 8 2 4 1 6 ( J P , A )  
特表 2 0 1 0 - 5 2 5 1 8 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 4 5 7 5 5 ( J P , A )  
特表 2 0 1 1 - 5 1 3 5 9 7 ( J P , A )  
特表 2 0 1 1 - 5 1 3 5 9 8 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 2 8 2 4 1 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 6 9 1 4 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 0 1 F 6 / 0 4  
D 0 2 J 1 / 2 2