



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월04일  
(11) 등록번호 10-2084616  
(24) 등록일자 2020년02월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01F 11/08 (2006.01) D06M 10/02 (2006.01)  
D06M 10/06 (2006.01) D06M 15/572 (2006.01)  
D06M 101/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
D01F 11/08 (2013.01)  
D06M 10/025 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7004719
- (22) 출원일자(국제) 2013년07월15일  
심사청구일자 2018년07월09일
- (85) 번역문제출일자 2015년02월24일
- (65) 공개번호 10-2015-0038287
- (43) 공개일자 2015년04월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/050468
- (87) 국제공개번호 WO 2014/058494  
국제공개일자 2014년04월17일
- (30) 우선권주장  
61/676,398 2012년07월27일 미국(US)  
13/795,167 2013년03월12일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1019910000813 B1\*  
KR1020070067204 A\*  
US20110269359 A1  
US4091855 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드  
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
- (72) 발명자  
아디프, 헨리 제라드  
미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박스 2245, 콜럼비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드  
클레인, 랄프  
미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박스 2245, 콜럼비아 로드 101, 특허 서비스 엠/에스 에이비/2비, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

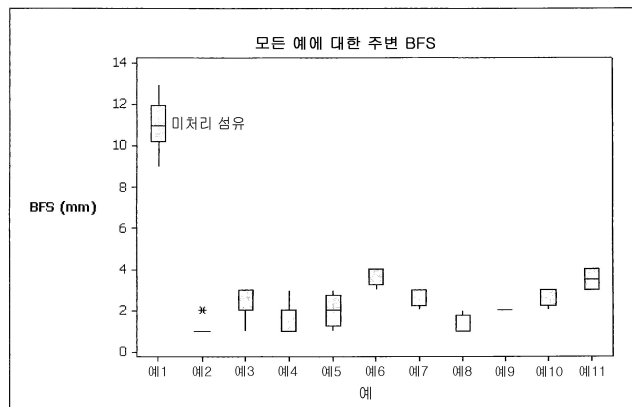
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 신규한 UHMWPE 섬유 및 제조 방법

(57) 요약

초고분자량 폴리에틸렌 안의 제조 방법, 및 그로부터 제조된 안 및 물품. 고배향 안의 표면은 안 표면의 표면 에너지를 향상시키는 처리가 적용되고, 처리의 예상된 저장 수명(shelf life)을 증가시키는 처리 직후 보호 코팅으로 코팅된다.

대표도



(52) CPC특허분류

*DO6M 10/06* (2013.01)

*DO6M 15/572* (2013.01)

*DO6M 2101/20* (2013.01)

(72) 발명자

**영, 존 암스트롱**

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박스 2245, 콜럼비아 로드 101, 특허 서비스 엠/에스에이비/2비, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

**탐, 토마스**

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피. 오. 박스 2245, 콜럼비아 로드 101, 특허 서비스 엠/에스에이비/2비, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 하나 이상의 고배향 섬유(highly oriented fiber)를 제공하는 단계, 각각의 상기 고배향 섬유는 27 g/denier를 초과하는 인성을 갖고, 섬유 표면 마감재(fiber surface finish)에 의해 커버되는 표면을 가짐;
- b) 상기 섬유 표면 마감재의 일부만을 섬유 표면으로부터 제거하도록 섬유를 세척하는 단계, 상기 섬유 표면에 잔류 섬유 표면 마감재가 남아 있고, 섬유 표면적의 50% 내지 99.0%가 노출되어 잔류 섬유 표면 마감재에 의해 덮이지 않음;
- c) 노출된 섬유 표면을 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키도록 코로나 처리 또는 플라즈마 처리하는 단계;
- d) 선택적으로 상기 섬유를 패브릭으로 형성하기 전에, 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 상기 잔류 섬유 표면 마감재의 상부에서 보호 코팅을 적용하여 코팅 처리 섬유(coated, treated fiber)를 형성하는 단계, 상기 보호 코팅은 개별 섬유에 적용되고, 상기 보호 코팅은 섬유의 중량과 보호 코팅의 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함됨; 및
- e) 보호 코팅을 건조하거나 보호 코팅이 건조되게 하는 단계, 상기 섬유 상에 건조 보호 코팅이 존재함을 포함하는 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호 코팅은 섬유의 중량과 보호 코팅의 중량을 기준으로 1.0중량% 미만으로 포함되는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고배향 섬유는 폴리에틸렌 섬유이며, 상기 보호 코팅은 단계 c)의 처리 직후 처리된 섬유 표면 상에 적용되고, 상기 섬유 표면 마감재의 일부만의 제거는 다른 화학 물질을 사용하지 않고 물만으로 섬유를 세척함으로써 수행되며, 가압수 노즐을 통해 섬유를 통과시킴으로써 상기 섬유 표면 마감재는 섬유로부터 적어도 부분적으로 물리적으로 제거되고, 상기 고배향 섬유는 단계 c)에서 100 W/ft<sup>2</sup>/min 이하의 플라즈마 에너지 플럭스로 플라즈마 처리되거나, 또는 상기 고배향 섬유는 단계 c)에서 2 Watts/ft<sup>2</sup>/min 내지 100 Watts/ft<sup>2</sup>/min의 에너지로 코로나 처리되는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방법은 단계 e)에서 제조된 복수의 코팅 처리 섬유를 제공하는 단계,

상기 섬유의 적어도 일부 상에 폴리머 바인더 재료(polymeric binder material)를 적용하는 단계, 및

복수의 상기 섬유로부터 직물 또는 부직포를 제조하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 6**

제5항의 방법에 의해 제조된 섬유 복합체로서,

상기 섬유 복합체는 폴리머 바인더 재료로 함침된 패브릭을 포함하고,

상기 패브릭은 27 g/denier를 초과하는 인성을 갖는 복수의 고배향 섬유를 포함하는, 섬유 복합체.

**청구항 7**

a) 하나 이상의 고배향 섬유(highly oriented fiber)를 제공하는 단계, 각각의 상기 고배향 섬유는 27 g/denier를 초과하는 인성을 갖고, 상기 섬유는 그 표면 상에 잔류 섬유 표면 마감재를 가지며, 섬유 표면적의 50% 내지 99.0%가 노출되어 잔류 섬유 표면 마감재에 의해 덮이지 않음;

b) 노출된 섬유 표면을 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키도록 처리하는 단계;

c) 선택적으로 상기 섬유를 패브릭으로 형성하기 전에, 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 보호 코팅을 적용하여 코팅 처리 섬유를 형성하는 단계, 상기 보호 코팅은 개별 섬유에 적용되고, 상기 보호 코팅은 섬유의 중량과 보호 코팅의 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함됨; 및

d) 보호 코팅을 건조하거나 보호 코팅이 건조되게 하는 단계, 상기 섬유 상에 건조 보호 코팅이 존재함을 포함하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

단계 b)의 처리 단계는 코로나 처리 또는 플라즈마 처리를 포함하며,

상기 보호 코팅은 지방족 폴리에테르계 폴리우레탄을 포함하는 방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 방법은 단계 d)에서 제조된 복수의 코팅 처리 섬유를 제공하는 단계,

상기 섬유의 적어도 일부 상에 폴리머 바인더 재료(polymeric binder material)를 적용하는 단계, 및

복수의 상기 섬유로부터 직물 또는 부직포를 제조하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] [관련 출원의 상호 참조]

[0002] 본 출원은 2012년 7월 27일에 출원된 공동 계류 중인 미국 가출원 제61/676,398호의 우선권을 주장하며, 그 개시 내용 전체가 본 명세서에서 참조로 통합된다.

[0003] [발명의 분야]

[0004] 본 발명은 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene; "UHMW PE") 안의 제조 방법, 및 그로부터 제조된 안 및 물품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 고강도 합성 섬유를 포함하는 복합체로 제조된 방탄 물품이 잘 알려져 있다. 많은 종류의 고강도 섬유가 알려져 있으며, 섬유의 각 종류는 그 자체의 고유한 특징 및 특성을 갖는다. 이와 관련하여, 섬유의 특징을 정의하는 한 가지는 수지 코팅과 같은 표면 코팅과 결합 EH는 접착하는 섬유의 능력이다. 예를 들어, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유는 자연적으로 불활성이며, 아라미드 섬유는 극성 작용기를 갖는 고-에너지 표면을 갖는다. 따라서, 수지는 일반적으로 불활성 UHMW PE 섬유에 비해 아라미드 섬유에 대한 강한 친화성을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 또한 합성 섬유는 자연적으로 정전기 축적(static build-up)의 경향이 있어, 통상적으로 유용한 복합체로 추가 처리를 용이하게 하기 위해 섬유 표면 마감재의 적용을 필요로 하는 것으로 알려져 있다. 섬유 마감재는 정전기 축적을 감소시키고, 꼬이지 않고 얽히지 않은 섬유의 경우, 섬유 응집력을 유지하고 섬유의 엉킴을 방지하는데 도움을 주기 위해 사용된다. 마감재는 또한 섬유의 표면을 윤활시켜서, 장비로부터 섬유를 보호하고 섬유로부터 장비를 보호한다.

[0006] 기술분야에는 다양한 산업에 사용되는 많은 종류의 섬유 표면 마감재가 교시되어 있다. 예를 들면, 방사 섬유의 스핀 마감재 조성물을 교시하는 미국 특허 제5,275,625호, 제5,443,896호, 제5,478,648호, 제5,520,705호, 제5,674,615호, 제6,365,065호, 제6,426,142호, 제6,712,988호, 제6,770,231호, 제6,908,579호 및 제7,021,349호를 참조한다. 그러나, 일반적인 섬유 표면 마감재는 보편적으로 바람직하지 않다. 하나의 주된 이유는 섬유 표면 마감재가 아라미드 섬유 표면을 포함한 섬유 표면에 폴리머 바인더 재료의 계면 접착 또는 결합을 방해할 수 있기 때문이다. 폴리머 바인더 재료의 강한 접착력은 방탄 직물, 특히 Honeywell International Inc.(Morristown, NJ)에 의해 제조된 non-woven SPECTRA SHIELD®복합체와 같은 부직 복합체의 제조에 중요하다. 섬유 표면 상에 폴리머 바인더 재료의 불충분한 접착성은 섬유-섬유 결합 강도 및 섬유-바인더 결합 강도를 감소시키고, 이에 의해 결합된 섬유가 서로 풀어지게 하고/하거나 바인더가 섬유 표면으로부터 박리되게 할 수 있다. 직조 패브릭 상에 보호 폴리머 조성물의 적용을 시도하는 경우, 유사한 접착성 문제가 인식되고 있다. 이는 이러한 복합체의 방탄 특성(요격 성능; anti-ballistic performance)에 유해하게 영향을 미쳐서, 치명적인 제품 오류가 발생할 수 있다.

[0007] 본 명세서에 참조로 통합되는 공동 계류 중인 출원 번호 제61/531,233호; 제61/531,255호; 제61/531,268호; 제61/531,302호; 제61/531,323호; 제61/566,295호 및 제61/566,320호에는, 섬유 마감재의 상부에 적용되는 것보다 섬유 마감재에 직접 결합되는 경우, 섬유 상에 적용된 재료의 결합 강도가 향상되는 것이 공지되어 있다. 이러한 직접 적용은 폴리머 바인더 재료와 같은 재료를 섬유 상에 적용하기 전에, 그리고 섬유 층 또는 패브릭으로서 섬유를 결합하기 전에, 섬유로부터 기존의 섬유 표면 마감재를 적어도 부분적으로 제거함으로써 가능해진다.

[0008] 또한, 상기 공동 계류 중인 출원에는, 섬유 표면이 플라즈마 처리 또는 코로나 처리와 같은 다양한 표면 처리로 처리되어서, 섬유 표면에서의 표면 에너지를 향상시켜 재료가 섬유 표면에 결합하는 능력을 향상시킬 수 있는 것이 공지되어 있다. 표면 처리는 섬유 마감재의 상부에서 수행되는 것보다 노출된 섬유 표면 상에서 직접 수행되는 경우 특히 효과적이다. 결합된 마감재 제거 및 표면 처리는 섬유가 서로 박리하고/박리하거나 방탄 복합체 내에서 사용되는 경우 섬유 표면 코팅으로부터 박리하는 경향을 감소시킨다. 그러나, 이러한 표면 처리의 효과는 저장 수명을 갖는 것으로 알려져 있다. 시간이 지남에 따라, 추가된 표면 에너지가 감소하고, 처리된 표면은 결국 원래의 다인 레벨(dyne level)로 돌아간다. 이러한 처리의 감소는 처리된 섬유가 즉시 복합체로 제조되지 않고, 장래의 사용을 위해 저장되는 경우 특히 중요하다. 따라서, 표면 처리를 보존하여 처리된 섬유의 저장 수명을 증가시키는 방법에 대한 기술이 필요하다.

**발명의 내용**

[0009] 본 발명은,

[0010] a) 하나 이상의 고배향 섬유(highly oriented fiber)를 제공하는 단계, 각각의 상기 고배향 섬유는 27 g/denier를 초과하는 인성을 갖고, 실질적으로 섬유 표면 마감재(fiber surface finish)에 의해 커버되는 표면을 가짐;

[0011] b) 상기 섬유 표면 마감재의 적어도 일부를 섬유 표면으로부터 제거해서, 하부 섬유 표면(underlying fiber surface)을 적어도 부분적으로 노출하는 단계;

[0012] c) 노출된 섬유 표면을 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는데 효과적인 조건 하에서 처리하는 단계; 및

[0013] d) 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 보호 코팅을 적용하여 코팅 처리 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은,

[0015] a) 하나 이상의 고배향 섬유(highly oriented fiber)를 제공하는 단계, 각각의 상기 고배향 섬유는 27 g/denier를 초과하는 인성을 갖고, 섬유 표면 마감재(fiber surface finish)가 적어도 부분적으로 함유하지 않는 적어도 일부의 노출된 표면 영역을 가짐;

[0016] b) 노출된 섬유 표면을 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는데 효과적인 조건 하에서 처리하는 단계; 및

[0017] c) 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 보호 코팅을 적용하여 코팅 처리 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은,

[0019] a) 하나 이상의 처리된 고배향 섬유(treated highly oriented fiber)를 제공하는 단계, 상기 처리된 고배향 섬유의 표면은 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는데 효과적인 조건 하에서 처리됨; 각각의 상기 처리된 고배향 섬유는 27 g/denier를 초과하는 인성을 가짐; 및

[0020] b) 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 보호 코팅을 적용하여 코팅 처리 섬유를 형성하는 단계, 상기 보호 코팅은 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는 처리 직후 상기 처리된 섬유 표면 상에 적용됨;을 포함하는 방법을

제공한다.

[0021] 또한, 상기 방법으로 제조된 섬유 복합체가 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은, 표 1 및 표 2의 데이터에 따라 실시예 1-11에 대한 주변 백페이스 시그니처 성능(ambient backface signature performance)의 그래프이다.

도 2는, 서로에 대해 섬유 처리와 섬유 처리의 시간의 차이를 반영하는 실시예 1-11에 대한 주변 백페이스 시그니처 성능의 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 고배향, 고강도 섬유를 처리 및 코팅하는 방법이 제공된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "고배향 (highly oriented)" 섬유는, 선택적으로 고배향 양으로도 언급되며, 하나 이상의 드로잉(drawing) 단계가 적용되어 27 g/denier를 초과하는 인성을 갖는 섬유(또는 양)이다. 고배향 섬유를 포함하는 드로잉된 섬유를 제조하는 바람직한 방법은 공동 소유의 미국 특허 출원 공보 제2011/0266710호 및 제2011/0269359호에 개시되어 있으며, 이는 본 명세서와 일관되는 정도로 본 명세서에 참조로서 통합된다. 상기 공보에 기재된 바와 같이, 고배향 섬유(양)는 통상적으로 겔 스피닝 공정(gel spinning process)으로 제조되며, 고배향 섬유가 포스트-드로잉 작동(post-drawing operation)에 적용되어서 부분적으로 배향된 섬유보다 높은 섬유 인성을 갖는다는 점에서 "부분배향(partially oriented)" 섬유(선택적으로, "부분배향 양")와 구별된다. 예를 들면, 각각이 본 명세서에서 참조로 통합되는 미국 특허 6,969,553 및 7,370,395, 그리고 미국 공개공보 제2005/0093200호, 제2011/0266710호 및 제2011/0269359호에는, 부분배향 양/섬유 상에 수행되어 고배향 섬유/양을 형성하는 포스트-드로잉 작동이 개시되어 있다. 본 발명의 맥락에서, 고배향 섬유(양)는 27 g/denier를 초과하는 섬유 인성을 갖는 반면, 부분배향 섬유(양)는 27 g/denier 이하의 섬유 인성을 갖는다. 본 발명에 따르면, 모든 섬유 스트레칭 단계는 바람직하게 섬유가 보호 코팅으로 코팅되기 전에 완료되는 방법이 제공된다.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "인성(tenacity)"은 비응력 시편의 단위 선 밀도(denier) 당 힘(gram)으로 표현되는 인장 응력을 나타내며, ASTM D2256에 의해 측정된다. 섬유의 "초기 모듈러스(initial modulus)"는 변형(deformation)에 대한 저항성을 나타내는 물질의 특성이다. 용어 "인장 모듈러스(tensile modulus)"는 본래의 섬유 길이의 일부(in/in)로서 표현되는 스트레인 변화에 대한 데니어당 그래프-힘(g/d)으로 표현되는 인성의 변화비를 나타낸다. 본 발명을 추가로 정의하기 위해, "섬유(fiber)"는 폭 및 두께의 횡단 치수보다 훨씬 더 큰 길이 치수를 갖는 신장체(elongate body)이다. 본 발명에 사용하기 위한 섬유의 단면은 광범위하게 변할 수 있고, 원형, 평면 또는 타원형의 단면일 수 있다. 따라서, 용어 "섬유"는 규칙적이거나 불규칙적인 단면을 갖는 필라멘트, 리본, 스트립 등을 포함하지만, 섬유가 실질적으로 원형 단면을 갖는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "양(yarn)"은 다수의 섬유로 이루어진 단일 가닥으로 정의된다. 단일 섬유는 단지 하나의 필라멘트 또는 다수의 필라멘트로부터 형성될 수 있다. 단지 하나의 필라멘트로부터 형성된 섬유를 본 명세서에서 "단일 필라멘트(single-filament)" 섬유 또는 "모노필라멘트(monofilament)" 섬유라고 칭하고, 복수의 필라멘트로 형성된 섬유를 본 명세서에서 "멀티필라멘트(multifilament)" 섬유라 칭한다.

[0025] 모든 섬유에 일반적으로 섬유 표면 마감재가 적용되어서, 섬유의 가공성을 용이하게 한다. 섬유 표면의 직접적인 플라즈마 또는 코로나 처리를 허용하기 위해, 기존의 섬유 표면 마감재가 섬유 표면으로부터 적어도 부분적으로 제거될 필요가 있으며, 바람직하게는 섬유 복합체를 형성하는 일부 또는 모든 구성 섬유의 일부 또는 모든 섬유 표면으로부터 실질적으로 완전하게 제거되는 것이 필요하다. 섬유 표면 마감재의 이러한 제거는 또한 섬유-섬유 마찰을 보강하는 역할을 하고, 수지 또는 폴리머 바인더 재료가 섬유 표면에 직접 결합될 수 있게 하며, 이에 의해 섬유-코팅 결합 강도를 증가시킨다.

[0026] 섬유 표면 마감재의 적어도 부분적인 제거는, 모든 섬유 드로잉(drawing)/스트레칭 단계들이 완료되면 시작하는 것이 가장 바람직할 것이다. 섬유를 세척하는 단계 또는 섬유를 세척하지 않고 섬유 마감재를 제거하는 단계는, 하부 섬유 표면(underlying fiber surface)의 적어도 일부가 노출되도록 섬유 마감재를 충분히 제거할 것이지만, 다른 제거 조건은 다른 양의 마감재를 제거하는 것으로 예측되어야 한다. 예를 들어, 세정제(예, 물)의 조성, 세정 기술의 기계적 속성(예, 섬유와 접촉하는 물의 힘; 세정조의 교반 등)과 같은 인자들이 제거되는 마감재의 양에 영향을 미칠 것이다. 본 발명의 목적상, 섬유 마감재의 최소한의 제거를 달성하기 위한 최소한의 처리는 일반적으로 섬유 표면적의 적어도 10% 노출일 것이다. 바람직하게, 섬유 표면 마감재는 섬유가 섬유 표면 마감재를 주로 함유하지 않도록 제거된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 섬유 표면 마감재를 "주로 함유하지 않는(predominantly free)" 섬유는 이들의 제거된 마감재를 적어도 50중량%, 보다 바람직하게 이들의 제거된 마감재를 적어도 약 75중량% 갖는 섬유이다. 보다 바람직하게, 섬유들은 섬유 표면 마감재를 실질적으로 함유하지 않는다. 섬유 마감재를 "실질적으로 함유하지 않는(substantially free)" 섬유란 이들의 제거된 마감재를 적어도 약 90중량%, 가장 바람직하게 이들의 제거된 마감재를 적어도 약 95중량%를 갖는 섬유이며, 이에 따라 섬유 표면 마감재에 의해 이전에 덮인 섬유 표면적의 적어도 약 90% 또는 적어도 약 95%가 노출된다. 가장 바람직하게, 어느 잔류 마감재가 섬유의 중량과 마감재의 중량에 기초하여 약 0.5중량% 이하, 바람직하게 섬유의 중량과 마감재의 중량에 기초하여 약 0.4중량% 이하, 보다 바람직하게 약 0.3중량% 이하, 보다 바람직하게 약 0.2중량% 이하, 가장 바람직하게 약 0.1중량% 이하의 양으로 존재할 것이다.

[0027] 섬유 마감재 조성물의 표면 장력에 따라, 마감재는 실질적인 양의 마감재가 제거되더라도 섬유 표면에 걸쳐 그 자체로 분포되는 경향을 나타낼 수 있다. 따라서, 섬유 표면 마감재를 주로 함유하지 않는 섬유는 여전히 섬유 마감재의 매우 얇은 코팅에 의해 덮인 이의 표면적의 일부를 가질 수 있다. 그러나, 이러한 잔존 섬유 마감재는 전형적으로 연속 코팅보다는 마감재의 잔류 패치(patch)로서 존재할 것이다. 이에 따라, 섬유 표면 마감재를 주로 함유하지 않는 표면을 갖는 섬유는, 바람직하게 적어도 부분적으로 노출되고 섬유 마감재로 덮이지 않은 이의 표면을 가지며, 여기서 바람직하게 섬유 표면적의 50% 미만이 섬유 표면 마감재에 의해 덮인다. 섬유 마감재의 제거로 섬유 표면적의 50% 미만이 섬유 표면 마감재로 덮이게 되는 경우에, 보호 코팅 재료는 이에 따라 섬유 표면적의 50%를 초과하여 직접 접촉할 것이다.

[0028] 가장 바람직하게, 섬유 표면 마감재는 섬유로부터 실질적으로 완전히 제거되며, 섬유 표면은 실질적으로 완전히 노출된다. 이와 관련하여, 섬유 표면 마감재의 실질적으로 완전한 제거는 적어도 약 95%의 제거, 보다 바람직하게 적어도 약 97.5%의 제거, 그리고 가장 바람직하게 섬유 표면 마감재의 적어도 약 99.0% 제거이며, 이에 따라 섬유 표면은 적어도 약 95% 노출되고, 보다 바람직하게 적어도 약 97.5% 노출되고, 가장 바람직하게 적어도 약 99.0% 노출된다. 이상적으로, 섬유 표면 마감재의 100%가 제거되며, 이에 따라 섬유 표면적의 100%가 노출된다. 섬유 표면 마감재의 제거 후, 또한, 섬유들은 노출된 섬유 표면에 폴리머 바인더 재료, 수지 또는 다른 흡착질(adsorbate)의 적용 전에 어느 제거된 마감재 입자를 깨끗이 하는 것이 바람직하다. 섬유 마감재의 최소한의 제거를 달성하기 위한 섬유의 가공은 일반적으로 섬유 표면적의 적어도 약 10%를 노출하는 것이므로, 섬유 마감재의 적어도 일부를 제거하기 위해 유사하게 세척되거나 처리되지 않은 대등한 섬유는 섬유 표면적의 10% 미만이 노출되거나, 0% 표면 노출이거나 실질적으로 섬유 표면 노출이 없다.

[0029] 섬유 표면 마감재를 제거하는 통상적으로 알려진 임의의 방법이 본 발명의 맥락(context) 내에서 유용하며, 이는 기계적 및 화학적 기술 수단 모두를 포함한다. 필수적인 방법은 일반적으로 마감재의 조성에 따라 달라진다. 예를 들어, 본 발명의 바람직한 구현에서, 섬유들은 물만으로 세척될 수 있는 마감재로 코팅된다. 전형적으로, 섬유 마감재는 하나 이상의 윤활제, 하나 이상의 비이온 에멀전화제(계면활성제), 하나 이상의 정전기 방지제, 하나 이상의 습윤 및 응집제(cohesive agent), 및 하나 이상의 항균 화합물의 조합을 포함한다. 본 발명에 바람직한 마감재 배합물은 물만으로 세척될 수 있다. 기계적 수단은 또한 화학적 제거 효능을 향상시키기 위해 화학 제제와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 탈이온수를 이용한 마감재 제거 효능은 물 적용 공정의 힘, 방향 속도 등을 조합함으로써 보장될 수 있다.

[0030] 가장 바람직하게, 섬유들은 바람직하게 탈이온수를 이용하여, 물로 세척 및/또는 린스되며, 선택적으로 세척 후 어느 다른 화학물질을 사용하지 않고 섬유가 건조된다. 마감재가 수용성이 아닌 다른 양태에서, 마감재는 예를 들어, 연마 클리너, 화학 클리너 또는 효소 클리너로 제거되거나 세척될 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 참조로 편입된 미국 특허 제5,573,850호 및 제5,601,775호에는, 비이온 계면활성제(HOSTAPUR® CX, Clariant Corporation of Charlotte, N.C.로부터 상업적으로 입수 가능), 트리소듐 포스페이트 및 소듐 하이드록시드를 함유하는 배스(bath)를 통해 안을 통과시킨 다음, 섬유를 린스하는 것이 개시되어 있다. 다른 유용한 화학 제제는 비제한적으로, 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올과 같은 알코올; 시클로헥산 및 톨루엔과 같은 지방족 및 방향족 탄화수소; 디-클로로메탄 및 트리-클로로메탄과 같은 염소화 용매를 포함한다. 섬유의 세척은 또한 어느 다른 표면 오염물을 제거하며, 이는 섬유와 수지 또는 다른 코팅 재료 사이의 보다 친밀한 접촉을 가능하게 한다.

[0031] 물을 이용하여 섬유를 세척하는데 사용되는 바람직한 수단은, 섬유로부터 섬유 표면 마감재를 실질적으로 제거하는 능력이 있는 한, 한정되지 않는다. 바람직한 방법으로, 마감재의 제거는 가압수 노즐을 통해 일반적으로 평행한 섬유의 웹 또는 연속 배열을 통과시켜 섬유로부터 마감재를 세척(또는 린스) 및/또는 물리적으로 제거하는 것을 포함하는 공정에 의해 수행된다. 섬유는 선택적으로 상기 가압수 노즐을 통해 섬유를 통과시키기 전에 워터 배스에서 프리-소크될(pre-soaked) 수 있으며, 그리고/또는 가압수 노즐을 통해 섬유를 통과시킨 후 적셔질 수 있으며, 그리고 또한 선택적으로 추가 가압수 노즐을 통해 섬유를 통과시킴으로써 상기 어느 선택적인 적시는 단계 후에 린스될 수 있다. 세척된/적셔진/린스된 섬유는 또한 바람직하게 세척/적시/린싱이 완료된 후에 건조된다. 섬유를 세척하는데 사용되는 장비 및 수단은 패브릭 보다는 즉, 부직 섬유층 또는 겹으로 직조되거나 형성되기 전에, 각각의 멀티필라멘트 섬유/멀티필라멘트 안을 세척할 수 있는 것이면 한정되지 않는다.

[0032] 섬유 표면 마감재가 원하는 정도로 제거(및 필요한 경우, 건조)된 후에, 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는 데 효과적인 처리가 섬유에 수행된다. 유용한 처리는 비-제한적으로 코로나 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리, 산 에칭, 자외선(UV) 광처리, 또는 시간이 지남에 따라 노화 또는 감소할 수 있는 임의의 다른 처리를 포함한다. 또한, 섬유 표면 마감재의 제거 후에 섬유 상에 보호 코팅을 적용하는 것은, 이들이 후속적으로 처리되거나 또는 노출된 섬유 표면이 섬유 표면 에너지를 변화시키지 않는 처리로 처리되는 경우라도 유익한 것으로 인식되었다. 이것은 합성 섬유가 일반적으로 정전기적 축적하는 경향이 있고, 섬유 응집성을 유지하기 위해 어떤 형태의 윤활성을 필요로 한다고 일반적으로 알려져 있기 때문이다. 보호 코팅은 섬유의 표면에 충분한 윤활성을 제공하며, 이에 의해 장비로부터 섬유를 보호하고, 섬유로부터 장비를 보호한다. 또한, 보호 코팅은 정전기적 축적을 감소시키고 유용한 복합체로 추가 처리를 용이하게 한다. 따라서, 보호 코팅이 많은 이점을 갖고 있으므로, 섬유 표면 에너지를 변화시키지 않고 노화 또는 감소 처리의 위험이 없는 섬유 표면 처리는 본 발명의 범위 내에 있다.

[0033] 그러나, 가장 바람직하게, 섬유는 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는데 효과적인 처리로 처리되며, 가장 바람직한 처리는 플라즈마 처리 및 코로나 처리이다. 플라즈마 처리와 코로나 처리는 모두 섬유 표면에서 섬유를 개질하고, 이에 의해 섬유 표면 상에 후속적으로 적용되는 보호 코팅의 결합을 강화시킬 것이다. 섬유 마감재의 제거는 이러한 추가 공정들이 섬유의 표면에 직접 작용하고, 섬유 표면 마감재 또는 표면 오염물에는 작용하지 않도록 한다. 플라즈마 처리 및 코로나 처리는, 섬유 표면에 대한 보호 코팅 및 이후 적용되는 폴리머/수지 바인더(폴리머/수지 매트릭스) 코팅의 앵커리지(anchorage)를 향상시키기 위해, 벌크 섬유와 섬유 표면 코팅 사이의 상호작용을 최적화하는데 각각 특히 바람직하다.

[0034] 코로나 처리는 일반적으로 섬유의 웹 또는 연속 배열에서, 섬유가 코로나 방전 스테이션을 통과하고, 이에 의해 섬유가 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는 일련의 고전압 방전을 통과하는 공정이다. 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는 것 이외에, 코로나 처리는 또한 예를 들어, 작은 핏트(pit) 또는 홀을 섬유의 표면으로 태움으로써 섬유를 피팅(pitting) 및 러핑화(roughen) 할 수 있고, 섬유의 표면을 부분적으로 산화시켜서 표면에 극성 작용기를 도입할 수 있다. 코로나 처리된 섬유가 산화가 가능한 경우에, 산화도는 전력, 전압 및 코로나 처리 빈도와 같은 인자들에 따라 달라진다. 코로나 방전 필드내에서의 체류 시간이 또한 인자이며, 이는 코로나 처

리기 설계에 의해 또는 공정의 라인 속도에 의해 조절될 수 있다. 적절한 코로나 처리 유닛은 예를 들어, Enercon Industries Corp.(Menomonee Falls, Wis.), Sherman Treaters Ltd(Thame, Oxon., UK) 또는 Softal Corona & Plasma GmbH & Co(Hamburg, Germany)로부터 입수 가능하다.

[0035] 바람직한 양태에서, 섬유들은 약 2 Watts/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 100 Watts/ft<sup>2</sup>/min, 보다 바람직하게 약 5 Watts/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 50 Watts/ft<sup>2</sup>/min, 가장 바람직하게 약 20 Watts/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 50 Watts/ft<sup>2</sup>/min으로 코로나 처리된다. 또한, 약 1 Watts/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 5 Watts/ft<sup>2</sup>/min의 보다 낮은 에너지의 코로나 처리는 유용하지만 덜 효과적일 수 있다.

[0036] 플라즈마 처리에서, 섬유들은 산소, 아르곤, 헬륨, 암모니아와 같은 불활성 또는 비-불활성 가스, 또는 상기 가스들의 조합을 포함하는 다른 적절한 불활성 또는 비-불활성 가스로 채워진 챔버에서 이온화 분위기를 통해 통과하여, 섬유들을 중성 분자, 이온, 자유 라디칼 및 자외선의 조합과 접촉시킨다. 섬유 표면에서, 하전된 입자(이온)와 표면의 충돌은 운동 에너지의 전달 및 전자의 교환 등을 모두 일으키며, 이에 의해 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시킨다. 또한, 표면과 자유 라디칼 사이의 충돌은 유사한 화학 재배열을 일으킨다. 또한, 여기된 원자 및 보다 낮은 상태로 릴렉싱(relaxing)되는 분자에 의해 방출된 자외선에 의해 섬유 표면에 충격을 가하여 섬유 기질에 화학적 변화를 일으킨다. 이러한 상호작용의 결과로서, 플라즈마 처리는 섬유의 화학 구조 및 섬유 표면의 토포그래피 모두를 개질시킬 수 있다. 예를 들어, 코로나 처리와 같이, 플라즈마 처리 역시 섬유 표면에 극성을 부가하고 그리고/또는 섬유 표면부를 산화시킬 수 있다. 또한, 플라즈마 처리는 섬유의 접촉 각을 감소시키고, 섬유 표면의 가교 밀도를 증가시키고, 이에 의해 후속적인 코팅의 경도(hardness), 용융점 및 질량 앵커리지(mass anchorage)를 증가시키고, 그리고 섬유 표면에 화학적 작용기를 부가하고, 잠재적으로 섬유 표면을 제거할 수 있다. 이러한 효과는 마찬가지로 섬유 화학에 따라 달라지며, 또한 이용된 플라즈마의 타입에 따라 달라진다.

[0037] 가스의 선택은 표면의 화학 구조가 다른 플라즈마 가스를 이용하여 다르게 개질되기 때문에 원하는 표면 처리를 위해 중요하다. 이는 당해 기술분야의 통상의 기술자에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 아민 작용기가 암모니아 플라즈마를 이용하여 섬유 표면에 도입될 수 있으며, 한편 카르복시기 및 히드록시기는 산소 플라즈마를 이용하여 도입될 수 있는 것이 알려져 있다. 따라서, 반응 분위기는 아르곤, 헬륨, 산소, 질소, 암모니아, 및/또는 폐브릭의 플라즈마 처리에 적절한 것으로 알려진 다른 가스 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 반응 분위기는 이러한 가스들 중 하나 이상을 원자, 이온, 분자 또는 자유 라디칼 형태로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 바람직한 연속 공정에서, 섬유의 웹 또는 연속 배열은 바람직하게는 아르곤 원자, 산소 분자, 아르곤 이온, 산소 이온, 산소 자유 라디칼 뿐만 아니라 다른 미량 종들을 포함하는 조절된 반응 분위기를 통해 통과한다. 바람직한 양태에서, 반응 분위기는 아르곤 및 산소 모두를 약 90% 내지 약 95% 아르곤 및 약 5% 내지 약 10% 산소의 농도로 포함하며, 아르곤/산소의 90/10 또는 95/5 농도가 바람직하다. 다른 바람직한 양태로, 반응 분위기는 헬륨 및 산소 모두를 약 90% 내지 약 95% 헬륨 및 약 5% 내지 10% 산소의 농도로 포함하며, 헬륨/산소의 90/10 또는 95/5 농도가 바람직하다. 다른 유용한 반응 분위기는 제로 가스 분위기, 즉, 약 79% 질소, 약 20% 산소 및 소량의 기타 가스를 포함하는 실내 공기이며, 이는 또한 코로나 처리에 일부 정도로 유용하다.

[0038] 플라즈마 처리는 조절된 반응 가스 분위기에서 수행되나, 코로나 처리는 반응 분위기가 공기인 점에서, 주로 플라즈마 처리는 코로나 처리와 다르다. 플라즈마 처리기에서 분위기는 쉽게 조절 및 유지되어, 표면 극성이 코로나 처리에 비해 더 조절가능하고 유연한 방식으로 달성되도록 한다. 전기 방전은 가스를 전자, 이온, 자유 라디칼 및 준안정 산물로 해리하는 무선 주파수(RF) 에너지에 의해 이루어진다. 플라즈마에서 생성된 전자와 자유 라디칼은 섬유 표면과 충돌하여, 공유 결합을 파괴하고 섬유 표면에 자유 라디칼을 생성한다. 배치 공정으로, 미리 정해진 반응 시간 또는 온도 후에, 공정 가스 및 RF 에너지는 꺼지고, 남은 가스들 및 다른 부산물들은 제거된다. 본 발명에서 바람직한 연속 공정으로, 섬유의 웹 또는 연속 배열은 선택된 반응 가스들의 원자, 분자, 이온 및/또는 자유 라디칼 뿐만 아니라 다른 미량 종을 포함하는 조절된 반응 분위기를 통해 통과한다.

다. 반응 분위기는 일정하게 생성되고, 보충되고, 안정한 상태의 조성에 쉽게 도달하고, 플라즈마 장치가 정지할 때까지 꺼지거나 퀸칭(quenching)되지 않는다.

[0039] 플라즈마 처리는 Softal Corona & Plasma GmbH & Co(Hamburg, Germany); 4<sup>th</sup> State, Inc(Belmont California); Plasmatrete US LP(Elgin Illinois); Enercon Surface Treating Systems(Milwaukee, Wisconsin)으로부터 입수 가능한 플라즈마 처리기와 같은 어느 유용한 상업적으로 입수 가능한 플라즈마 처리기를 이용하여 수행될 수 있다. 플라즈마 처리는 진공 하에 유지된 챔버에서 또는 대기 조건으로 유지되는 챔버에서 수행될 수 있다. 대기 시스템이 사용되는 경우, 완전히 폐쇄된 챔버가 필수적인 것은 아니다. 비-진공 환경에서, 즉 완전한 또는 부분적인 진공으로 유지되지 않는 챔버에서 섬유를 플라즈마 처리 또는 코로나 처리하는 것은, 섬유 열화(degradation)의 잠재성을 증가시킬 수 있다. 이것은 반응 종의 농도가 처리 압력에 비례하기 때문이다. 섬유 열화에 대한 이러한 증가된 잠재성은 처리 챔버에서의 체류 시간을 감소시킴으로써 상쇄될 수 있다. 진공 하에서 섬유를 처리하는 것은 처리의 긴 체류 시간을 필요로 하게 된다. 이는 바람직하지 않게 대략 15% 내지 20%의 섬유 인성과 같은 섬유 강도 특성의 일반적인 손실을 일으킨다. 처리의 에너지 플럭스를 감소시킴으로써 처리의 공격성(aggressiveness)이 감소될 수 있지만, 이것은 섬유 상에 코팅의 결합을 강화시키는 처리의 효율성을 희생시킨다. 그러나, 섬유 마감재를 적어도 부분적으로 제거한 후 섬유 처리를 수행한 경우, 섬유 인성 손실은 5% 미만, 일반적으로 2% 미만 또는 1% 미만이거나, 종종 손실이 전혀 없고, 일부 경우 섬유 강도 특성이 실제로 증가하며, 이는 섬유 표면의 직접 처리로 인해 폴리머 섬유의 가교 밀도가 증가되기 때문이다. 섬유 마감재를 적어도 부분적으로 제거한 후 섬유 처리를 수행하는 경우, 처리는 훨씬 더 효과적이고, 코팅 결합 증진의 희생없이 에너지 플럭스의 다양한 레벨에서 덜 공격적이고, 비-진공 환경에서 수행될 수 있다. 본 발명의 가장 바람직한 양태에서, 고 인성 섬유는 약 대기압 또는 대기압 이상으로 유지된 챔버에서 플라즈마 처리 또는 코로나 처리가 수행된다. 또 다른 이점으로서, 대기압 하에서의 플라즈마 처리는 한 번에 하나 이상의 섬유를 처리할 수 있으며, 한편 진공 하에서의 처리는 한 번에 하나의 섬유의 처리로 제한된다.

[0040] 바람직한 플라즈마 처리 공정은 약 실온(70°F-72°F)의 챔버 온도로 약 대기압, 즉, 1atm(760 mm Hg(760 torr))에서 수행된다. 플라즈마 챔버의 내부 온도는 처리 공정에 기인하여 잠재적으로 변할 수 있으나, 온도는 일반적으로 처리 중에 독립적으로 냉각되거나 가열되지 않으며, 플라즈마 처리기를 통해 신속히 통과함에 따라 섬유의 처리에 영향을 주지 않는 것으로 여겨진다. 플라즈마 전극과 섬유 웹 사이의 온도는 전형적으로 약 100°C이다. 플라즈마 처리 공정은 바람직하게 제어 가능한 RF 전력 설정을 갖는 플라즈마 처리기 내에서 수행된다. 유용한 RF 전력 설정은 일반적으로 플라즈마 처리기의 치수에 따라 달라져서 다양할 것이다. 플라즈마 처리기로부터의 전력은 플라즈마 처리 구역의 폭(또는 전극의 길이)에 걸쳐 분포하며, 또한 이러한 전력은 섬유 웹이 플라즈마 처리기의 반응 분위기를 통해 통과하는 라인 속도에 역비례하는 속도로 기질 또는 섬유 웹의 길이에 걸쳐 분포한다. 단위 시간당 단위 면적당 이러한 에너지(와트/평방 피트/분 또는 W/ft<sup>2</sup>/min) 또는 에너지 플럭스는 처리 수준을 비교하는데 유용한 수단이다. 에너지 플럭스에 대한 유효값은 바람직하게 약 0.5 W/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 200 W/ft<sup>2</sup>/min, 보다 바람직하게 약 1 W/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 100 W/ft<sup>2</sup>/min, 보다 바람직하게 약 1 W/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 80 W/ft<sup>2</sup>/min, 보다 바람직하게 약 2 W/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 40 W/ft<sup>2</sup>/min, 그리고 가장 바람직하게 약 2 W/ft<sup>2</sup>/min 내지 약 20 W/ft<sup>2</sup>/min이다.

[0041] 일 예로서, 30 inches(76.2 cm)의 비교적 좁은 처리 구역 폭을 갖고 대기압으로 설정된 플라즈마 처리기를 이용하는 경우, 플라즈마 처리 공정은 바람직하게 약 0.5kW 내지 약 3.5kW에서, 보다 바람직하게 약 1.0kW 내지 약 3.05kW의 RF 전력 설정에서 수행되며, 그리고 가장 바람직하게 2.0kW로 설정된 RF 전력으로 수행된다. 이러한 크기의 플라즈마 처리기에 대한 총 가스 유속은 바람직하게 대략 16 liters/min이지만, 이는 엄격하게 제한하고자 하는 것은 아니다. 보다 큰 플라즈마 처리 유닛은, 보다 작은 플라즈마 처리기에 비해 보다 높은 가스 유속에서 10kW, 12kW 이상과 같은 보다 높은 RF 전력 설정을 가능하게 한다.

[0042] 총 가스 유속이 플라즈마 처리 구역의 폭에 걸쳐 분산됨에 따라, 플라즈마 처리기의 플라즈마 처리 구역의 길이

/폭으로 증가하는 추가적인 가스 흐름이 필요할 수 있다. 예를 들어, 2x의 처리 구역 폭을 갖는 플라즈마 처리기는 1x의 처리 구역 폭을 갖는 플라즈마 처리기에 비해 2배 많은 가스 흐름이 필요할 수 있다. 섬유의 플라즈마 처리 시간(또는 체류 시간)은 또한 사용되는 플라즈마 처리기의 치수와 관련되고, 엄격히 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 바람직한 대기 시스템에서, 섬유는 약 1/2초 내지 약 3초의 체류 시간으로, 대략 2 초의 평균 체류 시간으로, 플라즈마 처리기에 노출된다. 이러한 노출의 보다 더 적절한 측정은 시간에 따른 단위 면적당 섬유에 적용된 RF 전력의 관점에서 플라즈마 처리의 양이며, 또한 에너지 플럭스라고 칭하여 진다.

[0043] 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는 처리 이후, 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 보호 코팅이 적용되고, 이에 의해 코팅 처리 섬유를 형성한다. 표면 처리 직후 처리된 섬유 표면을 코팅하는 것이 섬유 제조 공정에 최소의 중단을 일으키며, 섬유를 최단 기간 동안 개질 및 비보호 상태로 두기 때문에 가장 바람직하다. 보다 중요하게, 표면 에너지 향상 처리는 시간이 지남에 따라 감소 또는 노화하고, 섬유는 결국 그것의 처리되지 않은, 본래의 표면 에너지 레벨로 돌아가는 것으로 알려져 있기 때문에, 표면 처리 이후 처리된 섬유 상에 폴리머 또는 수지 코팅을 적용하는 것은 섬유 처리에 의한 향상된 에너지 레벨을 보존하는데 효과적인 것으로 밝혀졌다. 가장 바람직하게, 표면 에너지 감소를 최소화하도록 섬유를 최단 기간 동안 처리되고 코팅되지 않은 상태로 두기 위해서, 섬유 표면의 표면 에너지를 향상시키는 처리 직후 처리된 섬유 표면의 적어도 일부 상에 보호 코팅이 적용된다.

[0044] 보호 코팅은 임의의 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 수지, 및 임의의 유기 또는 무기 폴리머 및 수지를 포함하는 임의의 고체, 액체 또는 가스일 수 있다. 보호 코팅은 통상적으로 방탄 복합체의 기술분야에서 폴리머 매트릭스 또는 폴리머 바인더 재료로서 사용되는 임의의 폴리머 또는 수지를 포함할 수 있지만, 보호 코팅은 패브릭 층 또는 섬유 겹이 아닌 개별 섬유에 적용되고, 소량으로, 즉 섬유의 중량과 보호 코팅의 중량을 기초로 약 5중량% 미만의 양으로 적용된다. 보다 바람직하게, 보호 코팅은 섬유의 중량과 보호 코팅의 중량을 기초로 약 3중량% 이하, 보다 바람직하게 약 2.5 중량% 이하, 보다 바람직하게 약 2.0 중량% 이하, 보다 바람직하게 약 1.5 중량% 이하로 포함되며, 가장 바람직하게 보호 코팅은 섬유의 중량과 보호 코팅의 중량을 기초로 약 1.0중량%로 포함된다.

[0045] 적합한 보호 코팅 폴리머는 비제한적으로 저 모듈러스, 탄성 재료 및 고 모듈러스, 강성 재료 모두를 포함하지만, 가장 바람직하게 보호 코팅은 열가소성 폴리머, 특히 저 모듈러스 탄성 재료를 포함한다. 본 발명의 목적상, 저 모듈러스 탄성 재료는 ASTM D638 시험법에 따라 약 6,000psi(41.4MPa) 이하에서 측정되는 인장 모듈러스를 갖는다. 저 모듈러스 탄성 재료는 바람직하게 약 4,000psi(27.6MPa) 이하, 보다 바람직하게 약 2400psi(16.5MPa) 이하, 보다 바람직하게 1200psi(8.23MPa) 이하, 그리고 가장 바람직하게 약 500psi(3.45MPa) 이하의 인장 모듈러스를 갖는다. 상기 엘라스토머의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게 약 0°C미만, 보다 바람직하게 약 -40°C미만, 그리고 가장 바람직하게 약 -50°C미만이다. 또한, 저 모듈러스 탄성 재료는 적어도 약 50%의 바람직한 파단 신율(elongation to break)을 가지며, 보다 바람직하게 적어도 약 100%의 파단 신율을 갖고, 그리고 가장 바람직하게 적어도 약 300%의 파단 신율을 갖는다.

[0046] 대표적인 예는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 천연 고무, 에틸렌-프로필렌 코폴리머, 에틸렌-프로필렌-디엔 터폴리머(terpolymer), 폴리설피드 폴리머, 폴리우레탄 엘라스토머, 클로로설포네이트드 폴리에틸렌, 폴리클로로프렌, 가스화된 폴리비닐클로라이드, 부타디엔 아크릴로니트릴 엘라스토머, 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌), 폴리 아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르, 플루오로엘라스토머, 실리콘 엘라스토머, 에틸렌의 코폴리머, 폴리아미드(일부 섬유 타입으로 유용한), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리카보네이트 및 이의 조합, 뿐만 아니라 상기 섬유의 용융점 이하에서 경화가능한 다른 저 모듈러스 폴리머 및 코폴리머를 포함한다. 또한, 다른 탄성 재료의 블렌드, 또는 탄성 재료와 하나 이상의 열가소체의 블렌드가 바람직하다.

[0047] 권주게이트드 디엔과 비닐 방향족 모노머의 블록 코폴리머가 특히 유용하다. 부타디엔 및 이소프렌이 바람직한 권주게이트드 디엔 엘라스토머이다. 스티렌, 비닐 톨루엔 및 t-부틸 스티렌이 바람직한 권주게이트드 방향족 모노머이다. 폴리이소프렌을 포함하는 블록 코폴리머는 수소화되어 포화 탄화수소 엘라스토머 세그먼트를 갖는

열가소성 엘라스토머를 생성할 수 있다. 상기 폴리머는 타입 A-B-A의 단순한 트리-블록 코폴리머, 타입  $(AB)_n$  ( $n=2-10$ )의 다중-블록 코폴리머 또는 타입  $R-(BA)_x$  ( $x=3-150$ )의 방사상 형태 코폴리머일 수 있으며; 여기서 A는 폴리비닐 방향족 모노머의 블록이며, B는 키크제이티드 디엔 엘라스토머의 블록이다. 다수의 이러한 폴리머들은 Kraton Polymers(Houston, TX)에 의해 상업적으로 제조되며, 회보 "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81에 기재되어 있다. 또한, 상표명 PRINLIN®으로 판매되며 Henkel Technologies(Duseeldorf, Germany)로부터 상업적으로 구입가능한 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록 코폴리머의 수지 분산물이 유용하다. 특히 바람직한 저 모듈러스 폴리머의 바인더 폴리머는 상표명 KRATON®으로 판매되며, Kraton Polymers에 의해 상업적으로 제조되고 있는 스티렌 블록 코폴리머를 포함한다. 특히 바람직한 폴리머 바인더 재료는 상표명 KRATON®으로 판매되는 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-블록 코폴리머를 포함한다.

[0048]

또한, 아크릴 폴리머 및 아크릴 코폴리머가 특히 바람직하다. 아크릴 폴리머 및 코폴리머는 이들의 직선형 탄소 골격이 가수분해 안정성을 제공하기 때문에 바람직하다. 아크릴 폴리머는 또한 상업적으로 제조된 재료에서 사용가능한 물리적 특성의 넓은 범위 때문에 바람직하다. 바람직한 아크릴 폴리머는 비 제한적으로 아크릴산 에스테르, 특히 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 2-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 단량체로부터 유도된 아크릴산 에스테르를 포함한다. 또한, 바람직한 아크릴 폴리머는 특히, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 2-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트와 같은 단량체로부터 유도된 메타크릴산 에스테르를 포함한다. 또한, 이들과 함께 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산 및 말레산 무수물을 통합하여서, 이들 단량체 성분 중 어느 것으로부터 제조된 코폴리머 및 터폴리머가 바람직하다. 또한, 비 아크릴 모노머로 개질된 개질 아크릴 폴리머가 적합하다. 예를 들어, 아크릴 폴리머 및 아크릴 터폴리머는 (a) 에틸렌, 프로필렌 및 이소부틸렌을 포함하는 올레핀; (b) 스티렌, N-비닐피롤리돈 및 비닐피리딘; (c) 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 n-부틸 에테르를 포함하는 비닐 에테르; (d) 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 데카노에이트를 포함하는 지방족 카르복실산의 비닐 에스테르; 및 (f) 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드 및 프로페닐 클로라이드를 포함하는 비닐 할라이드와 같은 적합한 비닐 모노머를 통합한다. 마찬가지로 적합한 비닐 모노머는 디부틸 말레에이트, 디헥실 말레에이트, 디옥틸 말레에이트, 디부틸 푸마레이트, 디헥실 푸마레이트 및 디옥틸 푸마레이트를 포함하여, 특히 2 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 모노히드릭 알칸올의 말레산 디에스테르 및 푸마르산 디에스테르이다.

[0049]

극성 수지 또는 극성 폴리머, 특히 약 2,000psi(13.79MPa) 내지 약 8,000psi(55.16MPa) 범위의 인장 모듈러스에서 연성 및 강성 재료 모두의 범위내에 있는 폴리우레탄이 특히 가장 바람직하다. 바람직한 폴리우레탄은 수성 폴리우레탄 분산물로서 적용되며, 보조용매가 없는 것이 가장 바람직하다. 이러한 것들로는 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물, 수성 양이온성 폴리우레탄 분산물 및 수성 비이온성 폴리우레탄 분산물을 포함한다. 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물이 특히 바람직하며, 수성 음이온성 지방족 폴리우레탄 분산물이 가장 바람직하다. 이러한 것들로는 수성 음이온성 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물; 수성 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물; 및 수성 음이온성 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물을 포함하며, 이들 모두 바람직하게 보조 용매를 함유하지 않은 분산물이다. 또한, 이러한 것들로는 수성 음이온성 폴리에테르 폴리우레탄 분산물; 수성 지방족 폴리에테르계 폴리우레탄 분산물; 및 수성 음이온성 지방족 폴리에테르계 폴리우레탄 분산물을 포함하며, 이들 모두 바람직하게 보조 용매를 함유하지 않은 분산물이다. 마찬가지로, 수성 양이온 및 수성 비이온 분산물의 이에 상응하는 모든 변형물들(폴리에스테르계; 지방족 폴리에스테르계; 폴리에테르계; 지방족 폴리에테르계 등)이 바람직하다. 100% 신장률에서 약 700psi 이상의 모듈러스를 갖는 지방족 폴리우레탄 분산물이 가장 바람직하며, 700psi 내지 약 3000psi의 범위를 갖는 것이 특히 바람직하다. 100% 신장률에서 약 1000psi 이상, 그리고 보다 바람직하게 약 1100psi 이상의 모듈러스를 갖는 지방족 폴리우레탄 분산물이 보다 바람직하다. 1000psi 이상, 바람직하게 1100psi 이상의 모듈러스를 갖는 지방족 폴리에테르계 음이온 폴리우레탄 분산물이 가장 바람직하다.

[0050] 보호 코팅은 당해 기술분야에 통상의 기술자에 의해 쉽게 결정될 수 있는 임의의 적절한 방법을 사용하여 처리된 섬유 표면 상에 직접 적용되며, 용어 "코팅된(coated)"이란 섬유 상에 적용되는 방법을 한정하려는 의도는 아니다. 사용되는 방법은 각각의 처리된 섬유를 보호 코팅으로 적어도 부분적으로 코팅하여야 하며, 바람직하게 각각의 개별 섬유를 실질적으로 코팅하거나 캡슐화하고, 이에 의해 필라멘트/섬유 표면적의 모두 또는 실질적으로 모두를 보호 코팅으로 덮어야 한다. 보호 코팅은 단일 섬유 또는 복수의 섬유에 동시에 또는 순차적으로 적용될 수 있으며, 여기서 복수의 섬유는 배열(array)에서 나란히 배열될 수 있고, 배열로서 보호 코팅으로 코팅될 수 있다.

[0051] 본 명세서에서 처리된 섬유는 바람직하게 27 g/denier를 초과하는 플라즈마/코로나 처리 전의 인성을 갖는 고강도, 고 인장 모듈러스 폴리머 섬유이다. 보다 바람직하게, 고배향, 코팅 처리 섬유는 적어도 약 30 g/denier의 인성을 가지며, 보다 바람직하게 적어도 약 37 g/denier의 인성을 가지고, 보다 바람직하게 적어도 약 45 g/denier의 인성을 가지고, 보다 바람직하게 적어도 약 50 g/denier의 인성을 가지고, 보다 바람직하게 적어도 약 55 g/denier의 인성을 가지며, 가장 바람직하게 적어도 약 60 g/denier의 인성을 갖는다. 본 명세서에 나타낸 모든 인성 측정은 주위 실온에서 측정된 것이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "데니어(denier)"는 섬유 또는 양의 9000 미터당 그램의 질량과 동등한 선형 밀도의 단위를 칭한다. 또한, 공정은 코팅되고 처리된 고배향 섬유를 이후 사용을 위해 저장되도록 스펀 또는 패키지에 권취하는 최종 단계를 포함할 수 있다. 이러한 공정의 유의한 주된 특성으로서, 섬유에 적용된 코팅은 섬유가 탄도 복합체로의 제조와 같은 사용을 대기하는 저장 상태에 있는 동안, 섬유 표면이 처리된 표면 에너지 항상 상태로 유지될 수 있게 하고, 이에 의해 섬유 처리 공정의 상업적 확장성(scalability)을 향상시킨다.

[0052] 섬유를 형성하는 폴리머는 바람직하게 방탄 복합체/패브릭의 제조에 적절한 고강도, 고 인장 모듈러스 섬유이다. 방탄 복합체 및 물품의 형성에 특히 적절한 고강도, 고 인장 모듈러스 섬유 재료는, 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 폴리올레핀 섬유를 포함한다. 특히, 고배향, 고분자량 폴리에틸렌 섬유, 특히 초고분자량 폴리에틸렌 섬유, 및 폴리프로필렌 섬유, 특히 초고분자량 폴리프로필렌 섬유와 같은 확장된 사슬 폴리올레핀 섬유가 바람직하다. 또한, 아라미드 섬유, 특히 파라-아라미드 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 확장된 사슬 폴리비닐 알코올 섬유, 확장된 사슬 폴리아크릴로니트릴 섬유, 폴리벤조옥사졸(PBO) 및 폴리벤조티아졸(PBT)과 같은 폴리벤즈아졸 섬유, 액정 코폴리에스테르 섬유 및 M5® 섬유들과 같은 경질 막대 섬유가 적절하다. 각각의 이러한 섬유 타입은 통상적으로 당해 기술 분야에 알려져 있다. 또한, 폴리머 섬유를 제조하기 위해 코폴리머, 블록 폴리머 및 이들 물질의 블렌드가 적절하다.

[0053] 방탄 패브릭에 가장 바람직한 섬유 타입은 폴리에틸렌, 특히 확장된 사슬 폴리에틸렌 섬유, 아라미드 섬유, 폴리벤즈아졸 섬유, 액정 코폴리에스테르 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 특히 고배향 확장된 사슬 폴리프로필렌 섬유, 폴리비닐 알코올 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유 및 다른 경질 막대 섬유, 특히 M5® 섬유들을 포함한다. 특히 가장 바람직한 섬유는 폴리올레핀 섬유, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 섬유 타입이다.

[0054] 폴리에틸렌의 경우에, 바람직한 섬유는 적어도 500,000, 바람직하게 적어도 1백만 및 보다 바람직하게 2백만 내지 5백만의 분자량을 갖는 확장된 사슬 폴리에틸렌이다. 이러한 확장된 사슬 폴리에틸렌(extended chain polyethylene; ECPE) 섬유는 본 명세서에 참조로 편입되는 미국 특허 제4,137,394호 또는 제4,356,138호에 기재된 바와 같은 용액 스피닝 공정으로 성장될 수 있거나, 또는 본 명세서에 참조로 편입되는 미국 특허 제4,551,296호 및 제5,006,390호에 기재된 바와 같이 용액으로부터 스피닝되어 겔 구조를 형성할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 섬유 타입은 Honeywell International Inc.에서 제조한 상표명 SPECTRA®로 판매되고 있는 폴리에틸렌 섬유이다. SPECTRA® 섬유는 당해 기술분야에 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 미국 특허 제4,413,110호; 제4,440,711호; 제4,535,027호; 제4,457,985호; 제4,623,547호; 제4,650,710호 및 제4,748,064호, 뿐만 아니라 공동 계류 중인 출원 공개공보 제2011/0266710호 및 제2011/0269359호에 기재되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서와 일관되는 정도로 본 명세서에 참조로 통합된다. 폴리에틸렌에 부가적으로, 다른 유용한 폴리올레핀 섬유 타입은 Milliken & Company(Spartanburg, South Carolina)로부터 상업적으로 입

수가능한 TEGRIS® 섬유와 같은 폴리프로필렌(섬유 또는 테이프)이다.

[0055] 또한, 특히 아라미드(방향족 폴리아미드) 또는 파라-아라미드 섬유가 바람직하다. 이는 상업적으로 입수가능하며, 예를 들어, 미국 특허 제3,671,542호에 기재되어 있다. 예를 들어, 유용한 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 필라멘트는 상표명 KEVLAR®로 판매되며 DuPont으로부터 상업적으로 제조된다. 또한 본 발명의 실시예에 유용한 것은 상표명 NOMEX®로 판매되며 DuPont으로부터 상업적으로 제조되는 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 섬유 및 상표명 TWARON®로 판매되며 Teijin으로부터 상업적으로 제조되는 섬유들; 상표명 HERACRON®로 판매되며 Kolon Industries, Inc.(Korea)에서 상업적으로 제조되는 아라미드 섬유들; Kamensk Volokno JSC(Russia)에 의해 상업적으로 제조되는 p-아라미드 섬유 SVM™ 및 RUSAR™, 및 JSC Chim Volokno(Russia)에 의해 상업적으로 제조되는 ARMOS™ p-아라미드 섬유이다.

[0056] 본 발명의 실시예에 적절한 폴리벤즈아졸 섬유는 상업적으로 입수가능하며, 예를 들어, 미국 특허 제5,286,833호, 제5,296,185호, 제5,356,584호, 제5,534,205호 및 제6,040,050호에 기재되어 있으며, 이들 문헌은 본 명세서에 참조로 편입된다. 본 발명의 실시예에 적절한 액정 코폴리에스테르 섬유는 상업적으로 입수가능하며, 예를 들어, 미국 특허 제3,975,487호; 제4,118,372호 및 제4,161,470호에 기재되어 있으며, 이들 문헌은 본 명세서에 참조로 편입된다. 적절한 폴리프로필렌 섬유는 미국 특허 제4,413,110호에 기재된 바와 같은 고배향 확장된 사슬 폴리프로필렌(extended chain polypropylene; ECPP) 섬유를 포함하며, 상기 문헌은 본 명세서에 참조로 편입된다. 적절한 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol; PV-OH) 섬유는, 예를 들어, 미국 특허 제4,440,711호 및 제4,599,267호에 기재되어 있으며, 이들 문헌은 본 명세서에 참조로 편입된다. 적절한 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 섬유는 예를 들어, 미국 특허 제4,535,027호에 기재되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 편입된다. 각각의 이러한 섬유 타입들은 통상적으로 알려져 있으며, 상업적으로 널리 입수가능하다.

[0057] M5® 섬유는 피리도비스이미다졸-2,6-디일(2,5-디히드록시-p-페닐렌)으로부터 형성되며, Magellan Systems International(Richmond, Virginia)에 의해 제조되며, 예를 들어, 미국 특허 제5,674,969호, 제5,939,553호, 제5,945,537호, 및 제6,040,478호에 기재되어 있으며, 이들 문헌은 본 명세서에 참조로 편입된다. 또한, 상기 모든 재료들의 조합이 적절하며, 이들 모두는 상업적으로 입수가능하다. 예를 들어, 섬유층은 아라미드 섬유, UHMWPE 섬유(예, SPECTRA® 섬유), 탄소 섬유 등, 뿐만 아니라 섬유 유리 및 기타 저성능(lower-performing) 재료들 중 하나 이상의 조합으로부터 형성될 수 있다. 그러나, 본 발명의 공정은 폴리에틸렌 및 폴리 프로필렌 섬유에 주로 적합하다.

[0058] 코팅 처리 섬유는 바람직하게 상기 코팅 처리 섬유 상의 코팅을 건조하기 위해 하나 이상의 건조기를 통과한다. 다수의 오븐들이 사용되는 경우, 오븐들은 일련의 수평으로 서로 인접하게 배열될 수 있거나, 또는 오븐들은 서로의 상부에 수직으로 적층될 수 있거나, 또는 이들의 조합일 수 있다. 각 오븐은 바람직하게 약 125℃ 내지 약 160℃의 온도로 유지된 강제 대류 공기 오븐(forced convection air oven)이다. 코팅을 건조하는 다른 수단이 사용될 수 있고, 당해 기술분야에 통상의 기술자에 의해 결정될 것이다. 코팅은 또한 공기 건조될 수 있다. 코팅이 건조되면, 코팅 처리 섬유는 이후 사용을 위해 저장되도록 스펠 또는 패키지에 권취될 수 있다. 이러한 공정의 유익한 주된 특성으로서, 섬유에 적용된 코팅은 섬유가 탄도 복합체로의 제조와 같은 사용을 대기하는 저장 상태에 있는 동안, 섬유 표면이 처리된 표면 에너지 향상 상태로 유지될 수 있게 하고, 이에 의해 섬유 처리 공정의 상업적 확장성(scalability)을 향상시킨다.

[0059] 본 발명의 방법에 따라 제조되는 처리된 섬유는 우수한 탄도 관통 저항성(ballistic penetration resistance)을 갖는 직조 및/또는 부직의 섬유 재료로 제조될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 우수한 탄도 관통 저항성을 갖는 물품은 탄알과 같은 변형성 발사체에 대해 그리고 파편과 같은 조각의 관통에 대해 우수한 특성을 나타내는 것을 기재한다. "섬유(fibrous)" 재료는 섬유, 필라멘트 및/또는 얇은 판으로 제조될 수 있는 재료인 반면, "패브릭(fabric)"은 섬유 재료의 일 타입이다.

- [0060] 부직포(non-woven fabric)는 바람직하게 무작위로 배향된 섬유(예를 들어, 펠트 또는 매트) 또는 단방향으로 정렬된 평행한 섬유의 하나 이상의 섬유 겹을 적층한 다음, 섬유 층을 형성하기 위해 적층체를 컨솔리데이션 함으로써 형성된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "섬유층(fiber layer)"은 부직 섬유의 단일 겹(ply) 또는 복수의 부직 섬유 겹을 포함할 수 있다. 섬유 층은 또한 직조 패브릭 또는 복수의 컨솔리데이션된 직물을 포함할 수 있다. "층(layer)"은 일반적으로 외부 상부면 및 외부 하부면을 모두 갖는 평면 배열을 나타낸다. 단방향으로 배향된 섬유의 "단일-겹(single-ply)"은 단방향으로, 실질적으로 평행 배열로 정렬된 논-오버래핑 섬유들의 배열을 포함하며, 또한 "유니테이프(unitape)", "단방향 테이프(unidirectional tape)", "UD" 또는 "UD T"라고도 당해 기술분야에 알려져 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "배열(array)"은 직물을 제외한 섬유 또는 안의 정연된 배열을 나타내며, 그리고 "평행 배열(parallel array)"은 섬유 또는 안의 정연된 평행 배열을 나타낸다. "배향된 섬유(oriented fibers)"에 사용된 용어 "배향된(oriented)"은 섬유의 스트레칭과 반대되는 섬유의 배열을 칭한다.
- [0061] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "컨솔리데이팅(consolidating)"이란 폴리머 바인더 재료의 도움으로 또는 도움없이, 복수의 섬유 층이 단일의 일체형 구조로 결합되는 것을 나타낸다. 컨솔리데이션은 건조, 냉각, 가열, 압력 또는 이의 조합을 통해 일어날 수 있다. 섬유 또는 패브릭 층이 함께 접촉될 수 있기 때문에, 가열 및/또는 압력이 필요 없을 수 있으며, 이는 습식 라미네이션 공정의 경우에 해당된다. 용어 "복합체(composite)"는 섬유와 적어도 하나의 폴리머 바인더 재료의 조합을 칭한다.
- [0062] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "부직(non-woven)" 또는 위빙(weaving)에 의해 형성되지 않은 모든 패브릭 구조물을 포함한다. 예를 들어, 부직포는 스택킹된/오버랩된 그리고 단층의 일체식 성분으로 컨솔리데이션된 폴리머 바인더 재료로 적어도 부분적으로 코팅된 복수의 유니테이프, 뿐만 아니라 바람직하게 폴리머 바인더 조성물로 코팅된 비-평행의 무작위 배향된 섬유를 포함하는 펠트 또는 매트를 포함할 수 있다.
- [0063] 가장 일반적으로, 부직포로부터 형성된 방탄 복합체는, 당해 기술분야에서 통상 "폴리머 매트릭스(polymeric matrix)" 재료로도 알려져 있는, 폴리머 또는 수지 바인더 재료로 코팅되거나 함침된 섬유를 포함한다. 이러한 용어는 당해 기술분야에 통상적으로 알려져 있으며, 이의 고유 접착 특성에 의해 또는 잘 알려진 가열 및/또는 압력 조건에 적용된 후에 함께 섬유들을 바인딩하는 재료를 나타낸다. 이러한 "폴리머 매트릭스" 또는 "폴리머 바인더" 재료는 또한 내마모성 및 유해한 환경 조건에 대한 저항성과 같은 다른 원하는 특성들을 갖는 패브릭을 제공할 수 있어, 이에 따라, 직물과 같이 이의 바인딩 특성이 중요하지 않은 경우에도 이러한 바인더 재료로 섬유를 코팅하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0064] 폴리머 바인더 재료는 섬유 층의 개별 섬유를 부분적으로 또는 실질적으로 코팅하며, 바람직하게 각 섬유 층의 개별 섬유/필라멘트의 각각을 실질적으로 코팅 또는 캡슐화한다. 적절한 폴리머 바인더 재료는 저 모듈러스 재료 및 고 모듈러스 재료를 모두 포함한다. 저 모듈러스 폴리머 매트릭스 바인더 재료는 일반적으로 ASTM D638 시험법에 따라 약 6,000psi(41.4MPa) 이하의 인장 모듈러스를 가지며, 통상적으로 방탄 조끼와 같은 연질의 가요성 방호물의 제조에 사용된다. 고 모듈러스 재료는 일반적으로 6,000psi보다 큰 초기 인장 모듈러스를 가지며, 통상적으로 헬멧과 같은 경질의 강성 방호 물품의 제조에 사용된다.
- [0065] 바람직한 저 모듈러스 재료는 보호 코팅에 유용한 상술한 모든 것을 포함한다. 바람직한 고 모듈러서 바인더 재료는 폴리우레탄(에테르계 및 에스테르계 모두), 에폭시, 폴리아크릴레이트, 페놀릭/폴리비닐 부티랄(PVB) 폴리머, 비닐 에스테르 폴리머, 스티렌-부타디엔 블록 코폴리머, 뿐만 아니라 비닐 에스테르 및 디알릴 프탈레이트 또는 페놀 포름알데히드 및 폴리비닐 부티랄과 같은 폴리머들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 강성 폴리머 바인더 재료는 열경화성 폴리머, 바람직하게는 메틸에틸케톤과 같은 탄소-탄소 포화 용매에 가용성이며, 경화시 ASTM D638에 의해 측정될 경우에 적어도 약  $1 \times 10^6$  psi(6895MPa)의 고 인장 모듈러스를 갖는 열경화성 폴리머이다. 특히 바람직한 강성 폴리머 바인더 재료는 미국 특허 제6,642,159호에 기재된

것들이며, 그 개시내용은 본 명세서에 참조로 편입된다. 본 발명의 복합체로부터 형성된 물품의 강성, 충격 및 탄도 특성은 섬유를 코팅하는 폴리머 바인더 폴리머(polymeric binder polymer)의 인장 모듈러스에 의해 영향을 받는다. 폴리머 바인더는 저 모듈러스 재료이든지 고 모듈러스 재료이든지 관계없이, 또한 카본 블랙이나 실리카와 같은 필러를 포함할 수 있으며, 오일로 확장되거나, 또는 황, 과산화물, 금속 산화물 또는 당해 기술분야에 잘 알려진 방사선 경화 시스템에 의해 가황될(vulcanized) 수 있다.

[0066] 보호 코팅과 유사하게, 폴리머 바인더는 섬유 웹으로서 배열된 복수의 섬유들(예, 평행 배열 또는 펠트)에 동시에 또는 순차적으로 적용되어 코팅된 웹을 형성하고, 직물(woven fabric)에 적용되어 코팅된 직물을 형성하거나, 또는 다른 배열로서 섬유층들을 바인더로 함침할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "~로 함침되는(impregnated)"은 "~에 매립된(embedded in)" 및 "~로 코팅된(coated with)"과 동의어이거나, 그렇지 않으면 바인더 재료가 단순히 섬유층의 표면에 존재하는 것이 아니라 섬유층으로 확산하는 코팅으로 적용되는 것을 의미한다. 폴리머 바인더 재료는 개별 섬유의 전체 표면적 상에 적용되거나 섬유의 일부 표면적 상에만 적용될 수 있지만, 가장 바람직하게 폴리머 바인더 재료는 본 발명의 섬유 층을 형성하는 각 개별 섬유의 실질적으로 모든 표면적 상에 적용된다. 섬유층이 복수의 안을 포함하는 경우, 안의 단일 가닥을 형성하는 각각의 섬유는 바람직하게 폴리머 바인더 재료로 코팅된다.

[0067] 폴리머 재료는 또한 섬유 웹의 일부가 아닌 섬유의 적어도 하나의 배열 상에 적용된 이후, 섬유를 직물로 위빙(weaving)하거나 또는 부직포를 제조할 수 있다. 직물을 형성하는 기술은 당해 기술분야에 잘 알려져 있으며, 평직(plain weave), 크로우풋 위브(crowfoot weave), 바스켓 위브(basket weave), 주자직(satin weave), 능직(twill weave) 등과 같은 임의의 직물 위브가 사용될 수 있다. 평직이 가장 일반적이며, 여기서 섬유는 직교 0°/90° 배향으로 함께 위빙된다. 또한, 3D 위빙 방법이 유용하며, 여기서 다층 위빙된 구조물은 경사(warp thread) 및 위사(weft thread)를 수평으로 그리고 수직으로 위빙함으로써 제조된다.

[0068] 부직포를 형성하는 기술은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 일반적인 공정에서, 복수의 섬유들이 적어도 하나의 배열로 배열되고, 전형적으로 실질적으로 평행의 단방향 배열로 정렬된 복수의 섬유들을 포함하는 섬유 웹으로 배열된다. 그 다음, 섬유는 바인더 재료로 코팅되고, 코팅된 섬유는 부직 섬유 겹, 즉 유니테이프(unitape)로 형성된다. 그 다음, 이러한 복수의 유니테이프는 서로의 상부에 오버래핑되고, 다중 겹, 단일 층, 모노리스 요소로 컨솔리데이션되며, 각 단일 겹의 평행 섬유들은 각 겹의 세로길이 섬유 방향에 대해 각각 인접한 단일 겹의 평행 섬유들에 수직으로 배치되는 것이 가장 바람직하다. 직교의 0°/90° 섬유 배향이 바람직하지만, 인접한 겹은 다른 겹의 세로길이 섬유 방향에 대해 사실상 약 0° 내지 90° 사이의 어느 각도로 배열될 수 있다. 예를 들어, 5겹 부직 구조물은 0°/45°/90°/45°/0° 또는 다른 각도로 배향된 겹들을 가질 수 있다. 그러한 회전된 단방향의 배열은 예를 들어, 미국특허 제4,457,985호; 제4,748,064호; 제4,916,000호; 제4,403,012호; 제4,623,574호; 및 제4,737,402호에 기술되어 있으며, 이들 문헌은 모두 본 명세서와 일관되는 정도로 본 명세서에 참조로 편입된다.

[0069] 그 다음, 오버래핑 부직 섬유 겹의 이러한 스택은 가열 및 압력하에, 또는 개별 섬유 겹들의 코팅을 서로 부착시켜 부직 복합체 패브릭을 형성함으로써 컨솔리데이션된다. 가장 전형적으로, 부직 섬유층 또는 패브릭은 1 내지 약 6의 인접하는 섬유 겹을 포함하나, 다양한 적용에서 원하는 바에 따라 약 10겹 내지 약 20겹 정도로 많이 포함할 수 있다. 겹의 수가 많을수록, 더 우수한 방탄성으로 변환되지만, 또한 중량이 더 커진다.

[0070] 일반적으로, 폴리머 바인더 코팅은 복수의 부직 섬유 겹들을 효율적으로 결합, 즉 컨솔리데이션할 필요가 있다. 폴리머 바인더 재료로 직물을 코팅하는 것은, 복수의 적층된 직물을 콤플렉스 복합체(complex composite)로 컨솔리데이션을 원하는 경우 바람직하지만, 직물의 스택은 또한 종래의 접착층을 사용하는 것과 같은 다른 수단에 의해 또는 스티칭(stitching)에 의해 부착될 수 있다.

[0071] 섬유 겹들을 컨솔리데이션하여 섬유층 및 복합체를 형성하는 방법은, 미국 특허 제6,642,159호에 기재된 방법에

의한 것과 같이 잘 알려져 있다. 컨솔리데이션은 건조, 냉각, 가열, 압력 또는 이의 조합을 통해 일어날 수 있다. 가열 및/또는 압력은, 습윤 라미네이션 공정의 경우에서와 같이 섬유 또는 패브릭층이 함께 부착될 수 있으므로 불필요할 수 있다. 전형적으로, 컨솔리데이션은 겹들을 일원화 패브릭으로 합치기에 충분한 열 및 압력의 조건하에서 개별 섬유 겹들을 다른 개별 섬유 겹들상에 배치시킴으로써 수행된다. 컨솔리데이션은 약 50℃ 내지 약 175℃, 바람직하게 약 105℃ 내지 약 175℃의 범위의 온도에서, 그리고 약 5psig(0.034MPa) 내지 약 2500psig(17MPa)의 압력 범위에서 약 0.01초 내지 약 24시간 동안, 바람직하게는 약 0.02초 내지 약 2시간 동안 수행될 수 있다. 가열시, 폴리머 바인더 코팅은 완전히 용융되지 않고 끈적거리거나 흐르게 될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 폴리머 바인더 재료가 용융되는 경우에, 상대적으로 작은 압력이 복합체 형성에 필요하며, 한편으로 바인더 재료가 스틱킹 포인트(sticking point)로만 가열될 경우에, 보다 높은 압력이 전형적으로 필요하다. 통상적으로 당해 기술분야에 알려져 있는 바와 같이, 컨솔리데이션은 카렌더 세트, 플랫-베드 라미네이터(flat-bed laminator), 프레스 또는 오토클레이브에서 수행될 수 있다. 컨솔리데이션은 또한 진공 하에서 배치된 몰드에서 재료를 진공 몰딩함으로써 수행될 수 있다. 진공 몰딩 기술은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 가장 일반적으로, 복수의 직각 섬유 웹은 바인더 폴리머와 함께 "부착(glued)"되고, 플랫-베드 라미네이터를 통해 러닝되어 결합의 균일성 및 강도가 향상된다. 또한, 컨솔리데이션 및 폴리머 적용/결합 단계는 2개의 별도의 단계 또는 단일 컨솔리데이션/라미네이션 단계를 포함할 수 있다.

[0072] 변형적으로, 컨솔리데이션은 적절한 몰딩 장치에서 열 및 압력하에 몰딩함으로써 달성될 수 있다. 일반적으로, 몰딩은 약 50psi(344.7kPa) 내지 약 5,000psi(34,470kPa), 보다 바람직하게 약 100psi(689.5kPa) 내지 약 3,000psi(20,680kPa), 가장 바람직하게 약 150psi(1,034kPa) 내지 약 1,500psi(10,340kPa)의 압력에서 수행된다. 몰딩은 변형적으로 약 5,000psi(34,470kPa) 내지 약 15,000psi(103,410kPa), 보다 바람직하게 약 750psi(5,171kPa) 내지 약 5,000psi, 그리고 보다 바람직하게 약 1,000psi 내지 약 5,000psi의 보다 높은 압력에서 수행될 수 있다. 몰딩 단계는 약 4초 내지 약 45분 걸릴 수 있다. 바람직한 몰딩 온도는 약 200°F(~93℃) 내지 약 350°F(~177℃), 보다 바람직하게 약 200°F 내지 약 300°F의 온도에서, 그리고 가장 바람직하게 약 200°F 내지 약 280°F의 온도범위이다. 본 발명의 섬유층 및 패브릭 복합체가 몰딩되는 압력은 결과적으로 형성되는 몰딩 산물의 강성도 및 가요성에 직접적인 영향을 미친다. 특히, 보다 높은 압력에서의 몰딩은 보다 높은 강성도를 갖게 하며, 보다 낮은 압력에서의 몰딩은 보다 낮은 강성도를 갖게 한다. 몰딩 압력에 부가적으로, 섬유 겹 및 폴리머 바인더 코팅 타입의 양, 두께 및 조성이 또한 복합체로부터 형성되는 물품의 강성도에 직접적으로 영향을 준다.

[0073] 본 명세서에 기재된 각각의 몰딩 및 컨솔리데이션 기술은 유사하나, 각 공정은 다르다. 특히, 몰딩은 배치 공정이며, 컨솔리데이션은 일반적으로 연속 공정이다. 또한, 몰딩은 전형적으로, 평판을 형성하는 경우에 성형 몰드 또는 매치-다이 몰드와 같은 몰드의 사용을 포함하며, 반드시 평면 제품을 형성할 필요는 없다. 보통, 컨솔리데이션은 플랫-베드 라미네이터, 카렌더 닙 세트에서 수행되거나 습윤 라미네이션으로 수행되어 연성(가요성) 신체 방호 패브릭을 생성한다. 몰딩은 전형적으로 예를 들어, 강성 플레이트와 같은 경질 방호물의 제조를 위해 유지된다. 어떠한 공정에서, 적절한 온도, 압력 및 시간은 일반적으로 폴리머 바인더 코팅 재료의 타입, 폴리머 바인더 함량, 사용되는 공정 및 섬유 타입에 따라 달라진다.

[0074] 본 발명의 패브릭/복합체는 또한 선택적으로 그 외부 표면 중 하나 또는 모두에 부착된 하나 이상의 열가소성 폴리머층을 포함할 수 있다. 열가소성 폴리머층의 적절한 폴리머는 비제한적으로 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르(특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 PET 코폴리머), 폴리우레탄, 비닐 폴리머, 에틸렌 비닐 알코올 코폴리머, 에틸렌 옥탄 코폴리머, 아크릴로니트릴 코폴리머, 아크릴 폴리머, 비닐 폴리머, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 플루오로폴리머 등, 뿐만 아니라 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 및 에틸렌 아크릴산을 포함하는 이의 코폴리머 및 혼합물을 포함한다. 또한, 천연 및 합성 고무 폴리머가 유용하다. 이들 중, 폴리올레핀 및 폴리아미드 층이 바람직하다. 바람직한 폴리올레핀은 폴리에틸렌이다. 유용한 폴리에틸렌의 비제한적인 예는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 선형 중밀도 폴리에틸렌(LMDPE), 선형 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE), 선형 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 이의 코폴리머 및 혼합물이다. 또한, Spunfab, Ltd(Cuyahoga Falls, Ohio)로부터 입수가능한 SPUNFAB® 폴리아미드 웹(Keuchel Associates, Inc.에 의해 등록된 상표명), 뿐만 아니라 Protechnic

S.A.(Cernay, France)로부터 입수가 가능한 THERMOPLAST™ 및 HELIOPLAST™ 웹, 네트 및 필름이 유용하다. 이러한 열가소성 폴리머층은 열 라미네이션과 같이 잘 알려진 기술을 사용하여 패브릭/복합체 표면에 결합될 수 있다. 전형적으로, 라미네이팅은 개별층들을 일원화 구조물로 합치는데 충분한 열 및 압력의 조건하에 서로 위에 개별층들을 배치함으로써 수행된다. 라미네이션은 약 95℃ 내지 약 175℃, 바람직하게 약 105℃ 내지 약 175℃ 범위의 온도에서, 약 5psig(0.034MPa) 내지 약 100psig(0.69MPa) 범위의 압력에서, 약 5초 내지 약 36시간, 바람직하게 약 30초 내지 약 24시간 동안 수행될 수 있다. 변형적으로, 이러한 열가소성 폴리머층은 당해 기술분야의 통상의 기술자에 의해 이해될 수 있는 바와 같이 핫 글루(hot glue) 또는 핫 멜트(hot melt) 섬유로 상기 외부 표면에 결합될 수 있다.

[0075] 패브릭/복합체들의 두께는 개별 섬유/테이프의 두께 및 패브릭/복합체에 편입된 섬유/테이프 겹 또는 층의 수와 상응할 것이다. 예를 들어, 바람직한 직물은 겹/층당 약 25 $\mu$ m 내지 약 600 $\mu$ m, 보다 바람직하게 약 50 $\mu$ m 내지 약 385 $\mu$ m, 그리고 가장 바람직하게 겹/층당 약 75 $\mu$ m 내지 약 255 $\mu$ m의 바람직한 두께를 가질 것이다. 바람직한 2겹 부직포는 약 12 $\mu$ m 내지 약 600 $\mu$ m, 보다 바람직하게 약 50 $\mu$ m 내지 약 385 $\mu$ m, 그리고 가장 바람직하게 약 75 $\mu$ m 내지 약 255 $\mu$ m의 바람직한 두께를 가질 것이다. 어느 열가소성 폴리머층은 바람직하게 매우 얇으며, 약 1 $\mu$ m 내지 약 250 $\mu$ m, 보다 바람직하게 약 5 $\mu$ m 내지 약 25 $\mu$ m, 그리고 가장 바람직하게 약 5 $\mu$ m 내지 약 9 $\mu$ m의 바람직한 층 두께를 갖는다. SPUNFAB® 부직 웹과 같은 불연속 웹은 바람직하게 제공 미터당 6g(gsm)의 평량(basis weight)으로 적용된다. 이러한 두께가 바람직하나, 다른 두께가 특정 요구를 충족하는데 생성될 수 있으며, 이는 본 발명의 범위내에 여전히 포함되는 것으로 이해된다.

[0076] 충분한 방탄 특성을 갖는 패브릭 물품을 제조하기 위해, 바인더/매트릭스 코팅의 총 중량은 섬유와 코팅의 중량의 약 2중량% 내지 약 50중량%, 보다 바람직하게 약 5중량% 내지 약 30중량%, 보다 바람직하게 약 7중량% 내지 약 20%, 그리고 가장 바람직하게 약 11중량% 내지 약 16중량%이며, 여기서 16중량%가 부직포에 대해 가장 바람직하다. 보다 낮은 바인더/매트릭스 함량이 직물에 적절하며, 여기서 섬유와 코팅의 중량의 0 초과 내지 10중량% 미만의 폴리머 바인더 함량이 전형적으로 가장 바람직하다. 이는 한정하려는 것은 아니다. 예를 들어, 페놀릭/PVB 함침된 직조된 아라미드 패브릭은 종종 약 20% 내지 약 30%의 보다 높은 수지 함량으로 제조되나, 약 12% 함량이 전형적으로 바람직하다.

[0077] 본 발명의 패브릭은 잘 알려진 기술을 이용하여, 가요성, 연질 방호물 물품, 뿐만 아니라 강성, 경질 방호물 물품을 포함하는 다양한 여러 가지 방탄 물품을 형성하기 위해 다양한 적용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 방탄 물품을 형성하는 적절한 기술은 예를 들어, 미국 특허 제4,623,574호, 제4,650,710호, 제4,748,064호, 제5,552,208호, 제5,587,230호, 제6,642,159호, 제6,841,492호 및 제6,846,758호에 기재되어 있으며, 이들 문헌은 모두 본 명세서와 일관되는 정도로 본 명세서에 참조로 편입된다. 상기 복합체는, 특히 경질 방호물 및 경질 방호물 물품을 제조하는 공정에서 형성되는 성형 또는 비성형 소조립 중간체를 형성하는데 유용하다. "경질(hard)" 방호물은, 현저한 양의 응력을 받았을 경우에, 구조적 강도를 유지하도록 충분한 기계적 강도를 가지며, 붕괴되지 않고 프리스텐딩할 수 있는, 헬멧, 군사 차량용 패널 또는 보호막과 같은 물품을 의미한다. 이러한 경질 물품은 바람직하게, 이에 한정하는 것은 아니나 고 인장 모듈러스 바인더 재료를 사용하여 형성된다.

[0078] 구조물은 복수의 개별 시트로 잘려지고, 스택킹되어 물품으로 형성되거나, 또는 물품을 형성하는데 후속적으로 사용되는 전구체로 형성될 수 있다. 이러한 기술은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 본 발명의 가장 바람직한 양태에서, 각각 컨솔리데이션된 복수의 섬유 겹을 포함하는 복수의 섬유층이 제공되며, 여기서 열가소성 폴리머 필름이, 복수의 섬유 겹을 컨솔리데이션하는 컨솔리데이션 단계 전, 도중 또는 후에, 각 섬유층의 적어도 하나의 외부 표면에 결합되며, 복수의 섬유층은 복수의 섬유층을 방호물 물품 또는 방호물 물품의 소조립체로 컨솔리데이션하는 또 다른 컨솔리데이션 단계에 의해 후속적으로 합쳐진다.

[0079] 상술한 공동 계류 중인 출원 번호 61/531,233; 61/531,255; 61/531,268; 61/531,302; 및 61/531,323에 기재된

바와 같이, 방탄 복합체의 구성 섬유가 발사체 충격의 결과로서 서로 박리하고/박리하거나 섬유 표면 코팅으로부터 박리하는 경향과 방탄 복합체의 백페이스 시그니처 사이에 직접적인 관계가 있다. 당해 기술분야에서 "백페이스 변형(backface deformation)", "트라우마 시그니처(trauma signature)" 또는 "블런트 포스 트라우마(blunt force trauma)"로도 알려져 있는, 백페이스 시그니처는 발사체 충격으로 인한 신체 방호물의 편향 깊이(depth of deflection)의 척도이다. 발사체가 복합체 방호물에 의해 정지될 때, 잠재적으로 발생하는 블런트 트라우마 부상은 발사체가 방호물을 관통하여 신체에 들어가는 것처럼 개인에게 치명적일 수 있다. 이것은, 정지된 발사체에 의해 발생한 과도 돌출부(transient protrusion)가 여전히 착용자의 두개골의 평면을 지나가서 쇠약 또는 심각한 뇌 손상을 일으킬 수 있는, 헬멧 방호물의 맥락에서 특히 필연적이다.

[0080] 플라즈마 또는 코로나 처리와 같은 처리는 코팅이 섬유 표면에 흡착, 접촉 또는 결합하는 능력을 향상시키고, 이에 의해 섬유 표면 코팅이 박리하는 경향을 감소시킨다. 따라서, 상기 처리는 원하는 발사체 충격시 복합체 백페이스 변형을 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 본 명세서에 기술된 보호 코팅은 표면 처리를 보존하므로, 처리된 안을 즉시 복합체로 제조할 필요가 없으며, 향후 사용을 위해 저장될 수 있다. 본 발명의 방법에 따라 처리된 섬유는 또한 안 마감재의 제거에도 불구하고 가공성을 유지하며, 비처리된 섬유에 대해 처리 후의 섬유 물리적 특성을 유지한다.

[0081] 하기 예가 본 발명을 설명하는데 제공된다.

[0082] 예

[0083] 본 명세서에서 제시된 예 1-11 각각에서, 복수의 2겹 프리프레그를 형성하였으며, 모든 폴리머 코팅 단계는 동일한 수성 음이온, 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물을 사용하여 수행하였다. 각각의 예에서, 각 개별 예에서 형성된 복수의 2겹 프리프레그를 가열 및 압력 하에서 적층하고 몰딩하여, 2.0 psf (lb/ft<sup>2</sup>) (9.76 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) 플레이트를 형성하였다. 그 다음, 국제사법연구소(National Institute of Justice ; NIJ) 0101.04 시험 표준에 따라, 형상, 크기 및 중량에 부합하는 9mm Full Metal Jacket(FMJ) 발사체에 대한 백페이스 시그니처("BFS")에 대해, 각각의 개별 2.0 psf 플레이트를 시험하였다. 백페이스 시그니처 시험 조건은 아래에 상세하게 설명된다. 표 1 및 표 2에 제시된 BSF 데이터는 또한 도 1-2에 그래프로 도시되어 있다.

[0084] 예 1(비교예)

[0085] 39 g/denier의 인성을 갖는 복수의 1100 denier의 고배향 UHMW PE 안을 단방향 함침 코팅기의 언 와인드 크릴(unwind creel) 상에 설치하였다. 안을 풀어서, 17중량%의 수성, 음이온성, 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물로 인라인 코팅하였다. 폴리우레탄 코팅의 적용 전에, 안에 세정, 플라즈마 처리 또는 임의의 다른 표면 처리를 적용하지 않았다. 폴리우레탄 코팅을 120℃에서 건조시키고, 안을 53 g/m<sup>2</sup>의 면적 밀도를 갖는 2겹 단방향 프리프레그로 형성하였다. 예 1에서, 이러한 2겹 프리프레그의 76을 함께 적층하고, 270°F 및 2700 psi에서 2.0 psf (lb/ft<sup>2</sup>) (9.76 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) 플레이트로 몰딩하였다. 하기 표 1에 나타내는 바와 같이, 단방향 프리프레그를 위해 안 처리와 코팅 공정 사이에 예 1에서의 지연은 없었다.

[0086] 예 2-4 (비교예)

[0087] 39 g/denier의 인성을 갖는 복수의 1100 denier의 고배향 UHMW PE 안을 단방향 함침 코팅기의 언 와인드 크릴(unwind creel) 상에 설치한다. 안을 풀어서, 탈이온수로 세정하여 기존의 섬유 표면 마감재를 실질적으로 제거한다. 세정된 안을 건조한 다음, 760 mm Hg로 유지된 대기압 플라즈마 처리기에서 인라인 처리하며, 여기서

90%의 아르곤 가스 및 10%의 산소를 포함하는 분위기에서 67 Watts/ft<sup>2</sup>/minute의 플라즈마 처리 플럭스가 적용된다. 그 다음, 플라즈마 처리된 얇을, 플라즈마 처리와 코팅 공정 사이의 지연 없이, 예 1에서 사용된 것과 동일한 수성, 음이온성, 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물로 인라인 코팅한다. 각각의 예에서, 얇은 폴리우레탄의 17중량%로 코팅되어, 단방향 프리프레그를 생성한다. 폴리우레탄 코팅은 120℃에서 건조된다.

[0088] 예 2에서, 얇을 53 g/m<sup>2</sup>의 면적 밀도를 갖는 2겹 단방향 프리프레그로 형성하였으며, 이러한 2겹 프리프레그의 76을 함께 적층하고, 270°F 및 2700 psi에서 2.0 psf (lb/ft<sup>2</sup>) (9.76 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) 플레이트로 몰딩하였다.

[0089] 예 3에서, 얇을 35 g/m<sup>2</sup>의 면적 밀도를 갖는 2겹 단방향 프리프레그로 형성하였으며, 이러한 2겹 프리프레그의 118을 함께 적층하고, 270°F 및 2700 psi에서 2.0 psf (lb/ft<sup>2</sup>) (9.76 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) 플레이트로 몰딩하였다.

[0090] 예 4에서, 얇을 35 g/m<sup>2</sup>의 면적 밀도를 갖는 2겹 단방향 프리프레그로 형성하였으며, 이러한 2겹 프리프레그의 118을 함께 적층하고, 280°F 및 2700 psi에서 2.0 psf (lb/ft<sup>2</sup>) (9.76 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) 플레이트로 몰딩하였다.

[0091] 그 다음, 각각의 개별 2.0 psf 플레이트를 아래에 설명되는 조건에 따라 9mm FMJ 발사체에 대한 백페이스 시그니처에 대해 시험하였다. 아래의 표 1에 나타내는 바와 같이, 예 2-4 각각에 대해, 단방향 프리프레그를 위해 얇은 처리와 코팅 공정 사이에 지연은 없었다.

[0092] 예 5-11

[0093] 단계 1

[0094] 39 g/denier의 인성을 갖는 복수의 1100 denier의 고배향 UHMW PE 얇을, 예 1-4에서와 같이 단방향 함침 코팅기에 설치하지 않고, 독립형 섬유 처리 라인(stand-alone fiber treating line)의 언 와인드 크릴(unwind creel) 상에 설치한다. 얇을 풀어서, 탈이온수로 세정하여 기존의 섬유 표면 마감재를 실질적으로 제거한다. 세정된 얇을 건조한 다음, 760 mm Hg로 유지된 대기압 플라즈마 처리기에서 처리하며, 여기서 90%의 아르곤 가스 및 10%의 산소를 포함하는 분위기에서 표 2에 명시된 바와 같은 플라즈마 처리 플럭스가 적용된다. 그 다음, 플라즈마 처리된 얇을, 예 1-4에서 사용된 것과 동일한 수성, 음이온성, 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물의 소량, 즉 대략 2중량%로 섬유 처리 라인에서 코팅한다. 얇은 상의 폴리우레탄 코팅은 120℃에서 건조된 다음, 건조 코팅된 얇은 단방향 프리프레그를 직접 형성하는 대신에, 스폴(얇은 단부 당 하나의 스폴)로 다시 권취된다.

[0095] 단계 2

[0096] 2주 또는 8주의 지연 후, 단계 1에서 형성된 각각의 코팅된 얇을 예 1에서와 같이 단방향 함침 코팅기의 언 와인드 크릴 상에 설치한다. 각각의 예에 대한 지연 시간은 표 2에 명시되어 있다. 얇을 풀어서, 동일한 수성, 음이온성, 지방족 폴리에스테르계 폴리우레탄 분산물의 추가 15중량%로 인라인 코팅한다. 그 다음, 폴리우레탄 코팅은 120℃에서 건조되고, 여기서 얇은 53 g/m<sup>2</sup>의 면적 밀도를 갖는 2겹 단방향 프리프레그로 형성된다.

[0097] 이러한 개별 예들의 각각에서, 2겹 프리프레그의 76을 함께 적층하고, 270°F 및 2700 psi에서 2.0 psf (lb/ft<sup>2</sup>) (9.76 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) 플레이트로 몰딩하였다.

[0098] 예 8, 9 및 10은, 섬유를 처리하는 것과 섬유를 코팅된 2겹 프리프레그로 변환하는 것 사이의 지연 시간을 제외하고, 각각 예 5, 6 및 7과 동일하다. 예 9는, 예 9에서 안 처리와 UD 코팅 공정 사이의 지연이 더 길었던 것을 제외하고, 예 6과 동일하다. 예 11은, 예 11에서 2.0 psf 플레이트를 몰딩하는 것과 백페이스 시그니처 시험 사이의 지연이 더 길었던 것을 제외하고, 예 6과 동일하다.

[0099] 그 다음, 각각의 개별 2.0 psf 플레이트를 아래에 설명되는 조건에 따라 9mm FMJ 발사체에 대한 백페이스 시그니처에 대해 시험하였다.

[0100] 백페이스 시그니처 측정

[0101] 연질 방호물의 BFS 측정을 위한 스탠다드 방법은 NIJ Standard 0101.04, Type IIIA에 요약되어 있으며, 여기서 방호물 샘플은 변형가능한 클레이 배킹 재료의 표면과 접촉하여 배치된다. NIJ이 방법은, 사용자의 신체에 직접 또는 매우 근접하게 배치되는 방호물의 사용 분야에서, 탄도 발생 동안 예상될 수 있는 실제 BFS의 합리적인 근사치 또는 예측을 얻기 위해, 통상적으로 사용된다. 그러나, 사용자의 신체 또는 머리에 직접 또는 매우 근접하게 배치되지 않는 방호물의 경우, 실제 BFS의 보다 우수한 근사치 또는 예측은 변형가능한 클레이 배킹 재료의 표면으로부터 방호물에 간격을 뒀으로써 얻어진다. 따라서, 표 1 및 표 2에 나타난 백페이스 시그니처 데이터는 NIJ Standard 0101.04, Type IIIA의 방법에 의해 측정되지 않았다. 그 대신에, NIJ Standard 0101.04, Type IIIA의 방법과 유사한 새로운 설계의 방법이 사용되었으며, 복합체 물품과 클레이 블록 사이에 커스텀 머신드 알루미늄 스페이스 요소(custom machined aluminum spacer element)을 삽입함으로써, 복합체가 클레이 블록으로부터 1/2 인치(12.7 mm)의 이격되는 평평한 클레이 블록 상에, 복합체 물품을 직접 배치하는 것이다. 커스텀 머신드 스페이스 요소는 보더(border)를 갖는 요소 및 상기 보더에 의해 한정된 내부 캐비티(interior cavity)를 포함하였고, 클레이는 캐비티를 통해 노출되고, 스페이스는 클레이의 전면(front surface)과 직접 접촉하여 배치되었다. 스페이스의 내부 캐비티에 대응하는 목표 위치에서 복합체 물품에 발사체를 발사하였다. 발사체는 스페이스의 내부 캐비티에 대응하는 위치에서 복합체 물품에 충격을 가하고, 각 발사체 충격은 클레이에서 측정가능한 디프레션(depression)을 일으켰다. 표 1 및 표 2에서의 모든 BFS 측정은 단지 이 방법에 따라 클레이에서 디프레션의 깊이를 나타내는 것이고, 스페이스 요소의 깊이를 고려하지 않은 것이며, 즉 표에서의 BFS 측정은 복합체와 클레이 사이의 실제 거리를 포함하지 않는다. 이 방법은 2011년 9월 6일에 출원된 미국 특허출원 번호 제61/531,233호에 보다 상세하게 기재되어 있으며, 그 개시내용은 전체로 본 명세서에 참조로 편입된다. 모든 백페이스 시그니처 시험은 대략 72°F의 주변 실온에서 수행되었다.

표 1

	예 1	예 2	예 3	예 4
플라즈마 플럭스 (W/ft <sup>2</sup> /min)	N/A	67	67	67
처리와 UD 코팅 공정 사이의 지연 (Weeks)	0	0	0	0
UD 코팅 공정과 몰딩 사이의 지연 (Weeks)	4	4	4	4
몰딩과 시험 사이의 지연 (Weeks)	4	4	4	4
섬유 면적 밀도 (FAD) g/m <sup>2</sup>	53	53	35	35
발사체 속도 범위 (ft/sec)	1414-1439	1399-1443	1426-1448	1427-1451

평균 발사체 속도 (ft/sec)	1420.5	1424.75	1434.875	1438.67
BFS 범위 (mm)	9.0-13.0	1.0-2.0	1.0-3.0	1.0-3.0
평균 BFS (mm)	11.125	1.125	2.25	1.5

표 2

[0103]

	예 5	예 6	예 7	예 8	예 9	예 10	예 11
플라즈마 플럭스 (W/ft <sup>2</sup> /min)	53	16	27	53	16	27	16
처리와 UD 코팅 공정 사이의 지연 (Weeks)	2	2	2	8	8	8	2
UD 코팅 공정과 몰딩 사이의 지연 (Weeks)	4	4	4	4	4	4	4
몰딩과 시험 사이의 지연 (Weeks)	4	4	4	4	4	4	16
섬유 면적 밀도 (FAD) g/m <sup>2</sup>	53	53	53	53	53	53	53
발사체 속도 범위 (ft/sec)	1419-1441	1427-1458	1429-1446	1411-1424	1406-1429	1423-1445	1419-1446
평균 발사체 속도 (ft/sec)	1431.25	1437.25	1435.5	1417.25	1417.5	1434.5	1435.75
BFS 범위 (mm)	1.0-3.0	3.0-4.0	2.0-3.0	1.0-2.0	2.0-2.0	2.0-3.0	3.0-4.0
평균 BFS (mm)	2.0	3.75	2.75	1.25	2.0	2.75	3.50

[0104]

결론

[0105]

안 세정 및 플라즈마 처리, 뿐만 아니라 시간에 따른 감쇠로부터 플라즈마 처리를 보호하는 코팅의 결과, 처리된 안으로 제조된 복합체는, 안을 플라즈마 처리한 후 코팅되지 않고 즉시 복합체로 제조되는, 유사하게 세정 및 플라즈마 처리된 안으로 형성되는 복합체와 동일한 이점을 제공할 것으로 예상된다. 이러한 이점은 특히 이로부터 형성된 복합체의 백페이스 시그니처의 향상을 포함한다.

[0106]

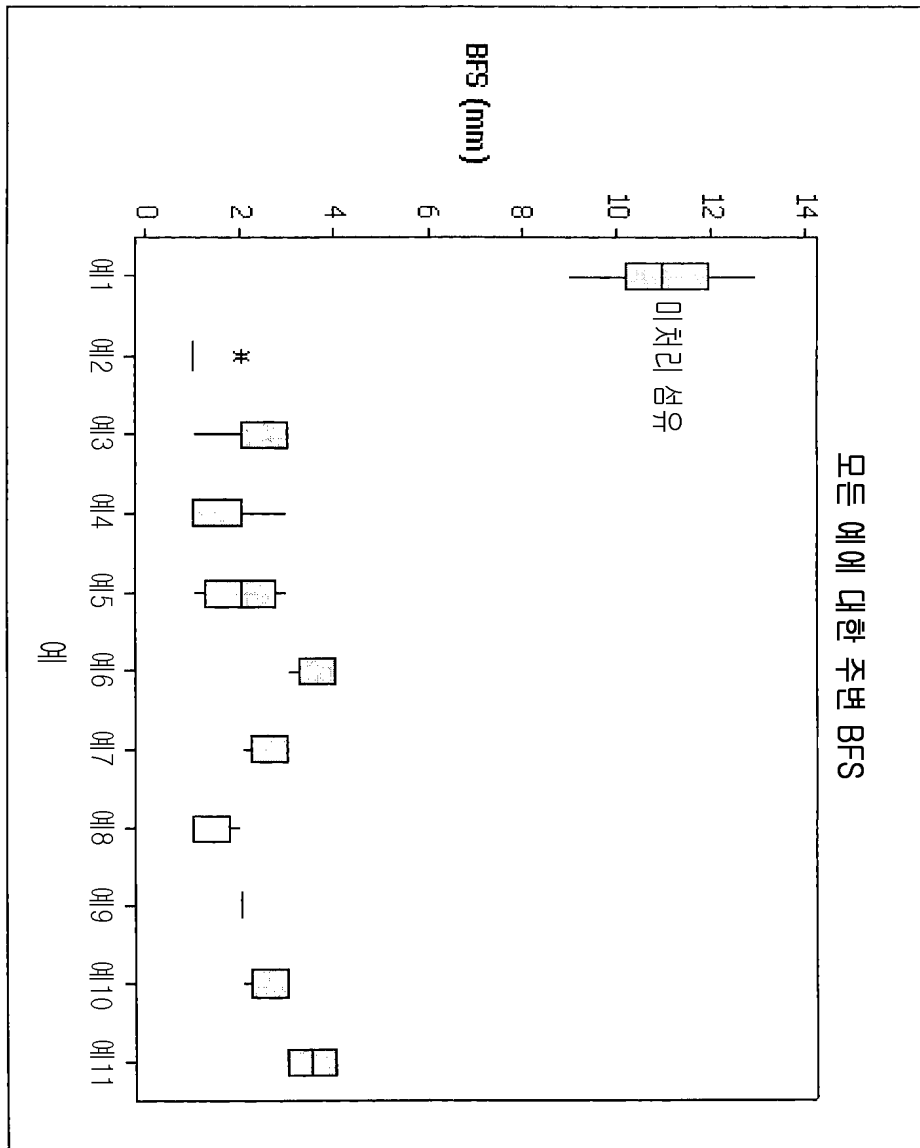
표 1 및 표 2에 제시된 BFS 데이터는, 각각의 스탠다드 인라인 안 처리, 오프라인 처리의 2주후 안 코팅과 프리프레그 변환, 및 오프라인 처리의 적어도 8주후(예 11에서 20주) 안 코팅과 프리프레그 변환이 모두 동등한 탄도 성능을 가져오는 것을 나타낸다. 이에 비해, 비교예 1의 미처리 섬유 샘플은 명백하게 다른 모든 샘플보다 열등한 백페이스 시그니처 성능을 갖는다. 따라서, 본 발명의 공정에 따라 처리되고 코팅된 섬유는 향후 사용을 위해 여러 주 동안 저장될 수 있고, 플라즈마 처리 후 즉시 방탄 복합체 재료로 변환되는 섬유와 동일하게 수행하도록 예측될 수 있는 것으로 결론 지을 수 있다. 이러한 처리의 이점을 보존하는 것 이외에, 보호 코팅

은 또한 섬유 표면 상의 정전기 축적을 방지 또는 감소하고, 섬유 다발의 응집력을 향상시키고, 양호한 섬유 운 활성을 제공함으로써, 섬유 가공성을 향상시킨다.

[0107] 본 발명은 바람직한 실시예를 참조하여 구체적으로 나타내고 설명하였지만, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않는 다양한 변경 및 변형이 이루어질 수 있다는 것을 당업자는 쉽게 이해할 것이다. 특허청구범위는 개시된 실시예, 상기 논의된 이들의 대체물 및 이에 대한 모든 등가물을 포함하는 것으로 해석되도록 의도된다.

도면

도면1



도면2

