República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0613354-1 A2**

BRPI0613354A2

(22) Data de Depósito: 21/06/2006
(43) Data da Publicação: 04/01/2011
(RPI 2087)

(51) Int.Cl.:
B23B 5/26
C08J 5/00
C08K 7/02
C08K 9/08
D06M 15/19
F41H 5/04

(54) Título: **ARTIGOS RESISTENTES À PENETRAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 21/06/2005 US 11/159,364

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es): Benedict Bryan Sauer, Kalika Ranjan Samant, Minshon J. Chiou

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006024004 de 21/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/002105de 04/01/2007

(57) Resumo: ARTIGOS RESISTENTES À PENETRAÇÃO. A presente invenção refere-se a um artigo resistente à penetração com uma densidade de área inferior a 7323,6 g/m^2 (1,5 lb/ ft^2), feito de uma pluralidade de camadas de tecido fibroso que foram aplicadas ao mesmo, cerca de 1 a 8% em peso de um polímero possuindo uma temperatura de transição vítrea no intervalo de -40 a cerca de 0°C e uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 2 x 10^6 a cerca de 10^{13} poise a 20°C.

PI0613354-1

"ARTIGOS RESISTENTES À PENETRAÇÃO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a tecidos que possuem uma estrutura de fibra, a qual são aplicados adesivos poliméricos viscosos de baixa temperatura de transição vítrea.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os sistemas de coletes a prova de balas maleáveis atuais feitos a partir de tecidos requerem alta densidade de peso por unidade de área, parcialmente a fim de obter menos do que 44 mm de deformação da face de trás (BDF) conforme requerido pelo padrão NIJ 0101.04 Rev. A. O BDF é um indicador de traumatismo contuso, quanto menor o BDF, melhor a proteção contra o traumatismo contuso. Embora muitas construções de colete a prova de balas maleáveis possam parar adequadamente projeteis balísticos, o choque associado ao traumatismo contuso ainda pode causar danos substanciais ou a morte. Conseqüentemente, as vestes leves sofisticadas utilizam tipicamente os híbridos de tecidos com quantidades substanciais de estruturas laminadas não tecidas, tais como Honeywell's Goldflex® ou Spectrashield®.

A patente US 5.776.839 descreve a aplicação de pós secos dilatantes, com uma composição típica que consiste em negro de fumo, sílica defumada (nano-sílica) e um pequena quantidade de "cola" adesiva para as fibras e tecidos balísticos.

O documento US 5.229.199 considera compósitos rígidos de tecidos de aramida tecida revestida com um modificador de adesão e fixa em uma resina matriz. A fricção reduzida e as interfaces enfraquecidas levam a um desempenho balístico aprimorado. Se a fricção for muito alta em um tecido, ou se a matriz fórmula muito rígida, a resistência balística será severamente comprometida.

Lee, Y. S. et al., (*N. J. Advanced Body Armor Utilizing Shear Thickening Fluids*, 23th Army Science Conference, 2002) considera as suspensões cisalhadas- espessadas de partículas em conjunto com fibras balísticas.

O documento US 4.678.702 descreve um laminado protetor formado por camadas ligantes de tecido de Kevlar® junto com camadas de Surlyn® sob calor e pressão para fazer o Surlyn® fluir para dentro e encapsular o fio do tecido de Kevlar®.

Os tecidos impregnados com adesivos sólidos, tais como filmes de polietileno, em sistemas monolíticos, poderiam levar a uma perda significativa de resistência à penetração devido a uma combinação de elevada rigidez, as condições de processamento necessárias para a impregnação e de ausência de alguns dos materiais de balística significativa, tal como Kevlar®, uma poliaramida disponível pela E. I. Du Pont de Nemours e Co, Wilmington, DE (DuPont).

Um tecido com base em coletes a prova de balas maleáveis exibem tipicamente um grande BDF, requerendo desta forma maior peso de base para o cumprimento do padrão NIJ 0101.04 Rev. A. Por exemplo, as vestes atuais feitas de 100% de tecido Kevlar® podem pesar mais do que 1,0 psf para obter o nível II de proteção sob o padrão NIJ. Alguns tecidos impregnados de filme, (tais como aqueles com filme de polietileno) são tipicamente utilizados em conjunto com camadas de tecido não tratadas, com as camadas impregnadas colocadas mais próxima do corpo para controlar o BFD. Tais sistemas híbridos são necessários a fim de compensar o ganho de peso associado à laminação do filme e de minimizar a rigidez total do conjunto. Todavia, tais soluções freqüentemente comprometem de maneira significativa a resistência balística.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção está direcionada a um artigo resistente à penetração feito a partir de uma pluralidade de camadas de tecido que incluem as fibras e a um polímero que possui uma temperatura de transição vítrea no intervalo de - 40 a cerca de 0°C e uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 2 x 10^6 a cerca de 10^{13} poise a 20°C e o artigo possui uma densidade de área inferior a 90,5 g/ m^2 (1,5 lb/ ft^2) e o polímero está em 1 a cerca de 8% em peso do tecido.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece para a redução significativa da densidade de área dos sistemas de tecido para sistemas de coletes a prova de balas maleáveis pela incorporação de polímeros líquidos viscosos responsivos à tensão, tal como descrito no pedido de patente US de direitos da DuPont, designado internamente como KB-4800. Tais sistemas possuem um balanço superior de V_{50} e BFD.

Uma redução de cerca de 20% no peso de base de cerca de 1 libra por pé quadrado (psf) (60,3 g/m^2) a cerca de 0,84 psf (50,7 g/m^2) foi demonstrado com a presente invenção. E m adição ao BDF reduzido bem abaixo de 44 mm, V_{50} permanece relativamente não afetado, apesar de utilizar menos camadas de Kevlar® de balística significante, permitindo assim a redução do peso de base. V_{50} é a velocidade crítica em metros por segundo (m/s), onde metade das balas são paradas completamente por um painel e metade penetram através do painel.

Além disso, por causa da natureza responsiva às tensões dos tecidos revestidos, as vestes por exemplo, permanecem flexíveis e confortáveis durante a utilização normal, se tornando localmente rígida apenas no impacto nas taxas de tensão balísticas. Sem estar restrito a qualquer teoria específica, acredita-se que os "ligamentos" de polímero

adesivo que estão presentes nos cruzamentos dos fios são quebrados e regenerados já que o polímero viscoso é capaz de fluir e recriar tais "ligamentos". Entretanto, os adesivos sólidos, tal como Kraton®, não exibem esta auto-cura, mais provavelmente porque ele não exibe endurecimento de tensão como os polímeros da presente invenção. Os dados de estiramento diagonal na Tabela 1 demonstram esta diferença. Foi ainda mostrado pela análise dos projeteis recuperados a partir dos testes balísticos que os tecidos revestidos com os a matéria de polímeros responsivos à tensão, tais como copolímero de etileno/ acrilato de metila, poli(vinil propionato) e poli(hexil metacrilato) enrijecem de maneira significativa sob o impacto balístico. Além disso, as imagens de corte transversal dos projéteis capturados indicam embotamento e danos no projétil significativamente maior utilizado o sistema inventivo, que atesta adicionalmente o melhor desempenho BFD.

A presente invenção utiliza pequenas quantidades de polímero líquido viscoso responsivo à tensão com peso molecular apropriado e T_g conforme descrito em KB-4800. Tais polímeros, quando aplicados em pequenas quantidades de acordo com a presente invenção, fornecem um sistema flexível que possui um balanço superior de BFD e V_{50} em um peso de base menor do que o atualmente possível. Conforme notado acima, estes sistemas produzem um grau significativamente maior de danos e embotamento do projétil que são freqüentemente característicos dos sistemas não tecidos, tais como Goldflex® o u Spectrashield®, mas com melhor conforto.

A resistência balística dos tecidos da fibra é um problema extremamente complexo por causa da interação de um número muito grande de variáveis e do tempo extremamente curto (cerca de 100 microsegundos) do evento. Selecionar um polímero responsivo à tensão apropriado que terá um desempenho satisfatório em um grande número de critérios é bastante

desafiador, especialmente uma vez que tais propriedades do material não são tipicamente obtidas em tais taxas de tensão. Os desafios adicionais surgem no tecido impregnado e, finalmente, designando uma veste de baixo peso de base com o balanço necessário de resistência à penetração e de proteção do traumatismo contuso.

EXEMPLOS

As vantagens são ainda exemplificadas nos exemplos abaixo. As peças de tecido simples de fio de 840 denier (930 dtex) de poli (tereftalamida de *para*-fenileno) disponíveis pela DuPont com o nome comercial de Kevlar® foram tecidas a 26 x 26 extremidades por polegada (10,2 x 10,2 extremidades por centímetro) para o uso como tecido de base.

O copolímero que possui um MW elevado de cerca de 100.000 g/ mol e uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 1 x 10^7 Poise (Po) a 20°C medido pelo viscosímetro em capilar é referido como "E/ MA – elevado". Ele está disponível como Vamac® VCD 6200 pela DuPont. Um etileno/ acrilato de metila (38/ 62% em p/p) com uma temperatura de transição vítrea de -32°C, possuindo um meio Mw de cerca de 40.000 g/mol e uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 6 x 10^6 Po a 20°C e é referido como "E/ MA – médio". Este é um grau experimental feito pela DuPont.

Os testes balísticos foram realizados contra uma bala magno 0.357, com base no protocolo teste para o NIJ nível II, conforme descritos no padrão NIJ 0101.04 intitulado *Ballistic Resistance of Personal Body Armor*. A deformação da face de trás de não mais do que 44 mm, é requerida para satisfazer as exigências de desempenho. Os resultados dos testes balísticos, incluindo ambos o V_{50} e a deformação da face de trás foram mostrados na Tabela I.

EXEMPLOS DE 1 A 4

20 camadas para cada uma das seguintes camadas de tecido para os Exemplos de 1 a 4 foram feitas em várias estruturas compósitas de

cerca de 15" x 15" (38 cm por 38 cm) de tamanho com uma densidade de área de cerca de 4,1 Kg/ sq m.

O Exemplo 1 foi preparado pela lavagem industrial, isto é, múltiplos enxágües com água para remover o óleo de acabamento (conforme descrito no pedido de patente, também depositado pela DuPont e designado internamente como KB-4805) e, então, pelo revestimento do tecido de base com cerca de 4,7% em peso de E/MA – médio de solução a 7% em tolueno.

O Exemplo 2 foi preparado pela lavagem e, então, pelo revestimento do tecido de base com cerca de 4,9% em peso de E/MA – médio de solução a 20% em tolueno.

O Exemplo 3 foi preparado pela lavagem e, então, pelo revestimento do tecido de base com cerca de 4,7% em peso com a % em peso de E/MA – elevado de solução a 20% em tolueno.

O Exemplo 4 foi preparado pela lavagem e, então, pelo revestimento do tecido de base com cerca de 4,5% em peso de E/MA – médio de solução a 15% em tolueno.

Nota-se que, com uma densidade de área de cerca de 4,1 Kg por metro quadrado, todos os Exemplos de 1 a 4 mostraram boa balística V_{50} e baixa deformação da face de trás, isto é, de 31 a 39 mm frente a exigência da deformação da face de trás NIJ inferior a 44 mm.

EXEMPLO COMPARATIVO A

Neste Exemplo Comparativo, 21 camadas da camada do tecido de base foram feitas em uma estrutura compósita de cerca de 15 polegadas x 15 polegadas (38 cm por 38 cm) de painéis com uma densidade de área de cerca de 4,1 Kg sqm. Os testes balísticos foram realizados, com base no mesmo protocolo de teste empregado para os Exemplos de 1 a 4 para o Nível II NIJ.

Os resultados, conforme mostrados na Tabela I, indicam que enquanto sua balística V_{50} era aceitável, as deformações da face de trás, eram marginais frente a exigência da deformação da face de trás NIJ.

EXEMPLO COMPARATIVO B

Este Exemplo Comparativo foi preparado pela lavagem e revestimento do tecido de base com cerca de 8,5% em peso de E/MA – médio a partir de uma solução a 7% em tolueno. 19 camadas do tecido de base foram feitas em uma estrutura compósita de cerca de 15" x 15" (38 cm por 38 cm) de painéis com uma densidade de área de cerca de 4,1 Kg/ sqm. Os testes balísticos foram realizados, com base no mesmo protocolo de teste empregado para os Exemplos de 1 a 4 para o Nível II NIJ.

Nota-se que o painel mostrou um baixo valor V_{50} de balística, que resultou em uma penetração, pela bala magna de 0.357 quando testada a 436 ± 10 m/s.

EXEMPLO COMPARATIVO C

Este Exemplo Comparativo foi preparado pela laminação da camada do tecido base com uma camada de filme Surlyn® de cerca de 23 µm de espessura sob a condição de pressão de cerca de 127°C e 100 psi por cerca de 20 minutos. O Surlyn® está disponível pela DuPont. 17 camadas foram feitas em uma estrutura compósita de cerca de 15" x 15" de tamanho de painel com uma densidade de área de cerca de 4,1 Kg/ sqm. Os testes balísticos foram realizados, com base no mesmo protocolo de teste empregado para os Exemplos de 1 a 4 para o Nível II NIJ.

Os resultados, conforme mostrados na Tabela 1, indicam que as camadas de tecido laminado com filme Surlyn® mostraram uma balística V_{50} ruim, que resultou em uma penetração, pela bala magna de 0.357 quando testada a 436 ± 10 m/s.

TABELA 1

Exemplo N°	N° de camadas	Densidade da área	BFD	V_{50} m/s
1	20	4,1	33; 37	479
2	20	4,1	32; 38	467
3	20	4,1	39; 31	482
4	20	4,1	32; 35	476
Comp. A	21	4,1	40; 38; 41; 44	488
Comp. B	19	4,1	Penetrou	439
Comp. C	17	4,1	Penetrou	431

BFD foi medido em mm com base na bala magno 0, 357 a 436 ± 10 m/ s.

EXEMPLOS DE 5 A 9

Os exemplos de tecidos de poliaramida tecida foram revestidos com diversas quantidades de E/ MA – médio ou E/ MA elevado. Para o Exemplo Comparativo, o tecido foi revestido com Kraton®, um adesivo sóiido disponível pela Kraton Polymers Co., Houston TX. As amostras teste mediam 6 cm x 6 cm e eram estiradas ao segurar nos cantos diagonais opostos. O teste determina essencialmente as propriedades de deformação cisalhamento no plano em baixas taxas de tensão (0,2 polegadas/ min (0,5 cm/ min)), com a tensão aplicada em um ângulo de 45 graus nas direções da trama e da urdidura. O teste é terminado em baixa força com relação à força do tecido a fim de proteger o elemento de carga e também pata prevenir danos na fibra do tecido, tal que múltiplos ciclos poderiam ser aplicados à mesma amostra. Sem pretender estar restrito a qualquer teoria específica, acredita-se que inicialmente os Exemplos Comparativos e os Exemplos operantes se comportam de maneira similar. Com o aumento da carga, ocorre um grande afastamento à medida que os "ligamentos" dos adesivos poliméricos dos Exemplos inventivos são torcidos e estirados, enquanto no Exemplo

comparativo, ocorre a livre torção e deslizamento dos maços de fibras. Finalmente em maiores níveis de extensão, "os ligamentos" se tornam super estirados e quebram progressivamente até o tecido em si começar a se tornar substancialmente carregado em maiores tensões. Os dados de estiramento diagonal são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2

Exemplo	Revestimento	Pico de força, gm	
5	4,4% de E/ MA – elevado	1°ciclo	190
		2°ciclo	125
		3°ciclo (após 48 hrs)	160
6	6% de E/ MA – elevado	1°ciclo	290
		2°ciclo	170
		3°ciclo (após 48 hrs)	290
7	3,1% de E/ MA – médio	1°ciclo	200
		2°ciclo	110
		3°ciclo (após 48 hrs)	120
8	6% de E/ MA – médio	1°ciclo	220
		2°ciclo	160
		3°ciclo (após 48 hrs)	210
9	10% de E/ MA – médio	1°ciclo	250
		2°ciclo	145
		3°ciclo (após 48 hrs)	225
D	7% de Kraton®	1°ciclo	900
		2°ciclo	210
		3°ciclo (após 48 hrs)	230

Os tecidos impregnados com os copolímeros de etileno/ acrilato de metila mostram uma auto-cura significativa conforme indicado pela manutenção das forcas do pico através de ciclos de estiramento. Por outro lado, o adesivo sólido conforme representado pelo Exemplo Comparativo D

não recupera as forças do pico do primeiro ciclo nos ciclos subseqüentes, indicando assim uma falta de alto-cura. Os resultados ilustram a vantagem prática dos adesivos líquidos como materiais de endurecimento à tensão que enrijecem no impacto balístico e podem se auto-reparar.

REIVINDICAÇÕES

1. ARTIGO RESISTENTE À PENETRAÇÃO, caracterizado pelo fato de que compreende uma pluralidade de camadas de tecido, em que pelo menos uma camada compreende fibras e um polímero, em que o polímero possui uma temperatura de transição vítrea no intervalo de -40 a cerca de 0°C, e uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 2×10^6 a cerca de 10^{13} poise a 20°C, em que o artigo possui uma densidade de área inferior a 90,5 g/m^2 (1,5 lb/ ft^2) e o polímero está em 1 a cerca de 8% em peso do tecido.

2. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as fibras das camadas de tecido são selecionadas a partir do grupo que consiste em poliamida aromática, poliolefina, polibenzoxazol, polibenzotiazol, poli{2,6-diimidazo[4,5-b4',5'-e]piridinileno-1,4(2,5-diidróxi)fenileno}, poliarenoazóis, polipiridazóis, polipiridobisimidazóis, e suas misturas.

3. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é selecionado a partir do grupo que consiste em etileno/ acrilato de metila, propionato de polivinila, poli(metacrilato de hexila) e suas misturas.

4. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que possui de 10 a 60 camadas.

5. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é revestido sobre o tecido.

6. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é pelo menos impregnado parcialmente na estrutura do tecido.

7. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o polímero é o etileno/acrilato de metila.

8. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada revestida é autocurada e exibe pelo

menos 50% de recuperação na força do pico associada à tensão no plano do tecido.

9. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a deformação da face de trás é inferior a 44 mm quando testada em conformidade com o padrão NIJ 0101.04.

10. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o polímero compreende de 1 a 8% em peso no tecido.

11. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende uma pluralidade de camadas de tecido, pelo menos uma camada compreende as fibras e um polímero que está em 8% em peso ou inferior da camada, em que o artigo possui uma melhora de pelo menos 10% na deformação da face de trás comparado a um artigo de construção idêntica que não possui o polímero quando testado em conformidade com o padrão NIJ 0101.04.

12. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tecido é tecido.

RESUMO

"ARTIGOS RESISTENTES À PENETRAÇÃO"

A presente invenção refere-se a um artigo resistente à penetração com uma densidade de área inferior a 7323,6 g/m^2 (1,5 lb/ ft^2), feito de uma pluralidade de camadas de tecido fibroso que foram aplicadas ao mesmo, cerca de 1 a 8% em peso de um polímero possuindo uma temperatura de transição vítrea no intervalo de -40 a cerca de 0°C e uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 2 x 10^6 a cerca de 10^{13} poise a 20°C.