



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105745511 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201480062998.6

专利权人 奇特里奥兄弟股份公司

(22)申请日 2014.11.17

(72)发明人 Y.巴德 F.西特里奥

(65)同一申请的已公布的文献号

G.C.西特里奥

申请公布号 CN 105745511 A

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(43)申请公布日 2016.07.06

代理人 王伦伟 李炳爱

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

13425150.3 2013.11.18 EP

F41H 1/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 5/02(2006.01)

2016.05.18

B32B 5/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B32B 5/12(2006.01)

PCT/US2014/065907 2014.11.17

B32B 5/26(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B32B 7/12(2006.01)

W02015/119696 EN 2015.08.13

审查员 李湘颖

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

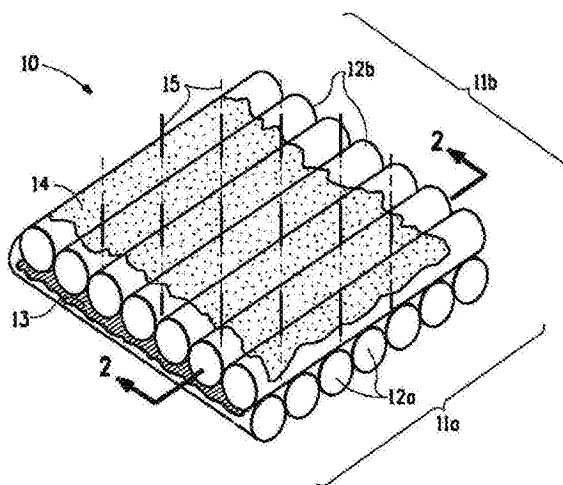
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

复合材料和包含所述复合材料的防弹护甲制品

(57)摘要

本发明公开了一种防弹复合材料,其包括(1)包括彼此相互平行布置的芳族聚酰胺纱线的第一单向层,包括彼此相互平行布置的芳族聚酰胺纱线的第二单向层,所述第一层的纱线的取向在方向上不同于所述第二层的纱线的取向,(ii)将所述第一层和第二层结合在一起的至少一个接结纱线,所述接结纱线横交于所述第一层和第二层的平面,(iii)定位于所述第一单向层与第二单向层之间的粘结树脂,以及(iv)涂层,其位于所述多根第一纱线和所述多根第二纱线的外表面的至少部分上并填充所述多根第一纱线和所述多根第二纱线中的长丝之间的一些空间,其中所述涂层包含粘弹性树脂、水基含氟聚合物和封端异氰酸酯。



1. 一种可用于防弹护甲制品中的复合材料,其包括:

(a) 70.0重量%至90.0重量%的第一单向层以及第二单向层,所述第一单向层包括包含连续长丝的芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,其中所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线彼此相互平行布置,所述第二单向层包括包含连续长丝的芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,其中所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线彼此相互平行布置,所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的取向在方向上不同于所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的取向,其中所述第一单向层以及第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线具有10克/分特至65克/分特的纱线韧度以及3.0%至5.0%的断裂伸长率,

(b) 将所述第一单向层和所述第二单向层结合在一起的至少一个接结纱线,所述接结纱线横交于所述第一单向层和所述第二单向层的平面,

(c) 3.0重量%至12.0重量%的热固性或热塑性粘结树脂,其定位于所述第一单向层与所述第二单向层之间,并且涂覆所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的内表面的至少部分并填充在介于所述第一单向层和所述第二单向层之间的界面区域中的所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线中的长丝之间的一些空间,以及

(d) 6.0重量%至10.0重量%的涂层,其位于所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的外表面的至少部分上并填充在所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线中的长丝之间的一些空间,

其中

(i) 将(a)、(c)和(d)的重量百分比表示成相对于所述复合材料的总重量计,

(ii) 所述第一单向层或所述第二单向层的最大厚度与所述第一单向层或所述第二单向层中的长丝的当量直径的比率分别为至少13,并且

(iii) 所述涂层包含

- 粘弹性树脂,其占所述涂层的40重量%至70重量%,
- 水基含氟聚合物,其占所述涂层的0重量%至40重量%,
- 封端异氰酸酯,其占所述涂层的10重量%至20重量%,以及
- 不含氟的疏水性树脂,其占所述涂层的0重量%至8重量%。

2. 一种可用于防弹护甲制品中的复合材料,其包括:

(a) 70.0重量%至90.0重量%的第一单向层以及第二单向层,所述第一单向层包括包含连续长丝的芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,其中所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线彼此相互平行布置,所述第二单向层包括包含连续长丝的芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,其中所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线彼此相互平行布置,所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的取向在方向上不同于所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的取向,其中所述第一单向层以及第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺

纱线具有10克/分特至65克/分特的纱线韧度以及3.0%至5.0%的断裂伸长率,

(b) 将所述第一单向层和所述第二单向层结合在一起的至少一个接结纱线,所述接结纱线横交于所述第一单向层和所述第二单向层的平面,

(c) 3.0重量%至12.0重量%的热固性或热塑性粘结树脂,其定位于所述第一单向层与所述第二单向层之间,并且涂覆所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的内表面的至少部分并填充在介于所述第一单向层和所述第二单向层之间的界面区域中的所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线中的长丝之间的一些空间,以及

(d) 6.0重量%至10.0重量%的涂层,其位于所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的外表面的至少部分上并填充在所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线中的长丝之间的一些空间,

其中

(i) 将(a)、(c)和(d)的重量百分比表示成相对于所述复合材料的总重量计,

(ii) 所述第一单向层或所述第二单向层的最大厚度与所述第一单向层或所述第二单向层中的长丝的当量直径的比率分别为至少13,并且

(iii) 所述涂层包含

- 粘弹性树脂,其占所述涂层的40重量%至70重量%,
- 水基含氟聚合物,其占所述涂层的0重量%至40重量%,
- 封端异氰酸酯,其占所述涂层的10重量%至20重量%,以及
- 聚乙二醇醚硫酸盐,其占所述涂层的小于2重量%。

3. 一种可用于防弹护甲制品中的复合材料,其包括:

(a) 70.0重量%至90.0重量%的第一单向层以及第二单向层,所述第一单向层包括包含连续长丝的芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,其中所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线彼此相互平行布置,所述第二单向层包括包含连续长丝的芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,其中所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线彼此相互平行布置,所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的取向在方向上不同于所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的取向,其中所述第一单向层以及第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线具有10克/分特至65克/分特的纱线韧度以及3.0%至5.0%的断裂伸长率,

(b) 3.0重量%至12.0重量%的热固性或热塑性粘结树脂,其定位于所述第一单向层与所述第二单向层之间,并且涂覆所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的内表面的至少部分并填充在介于所述第一单向层和所述第二单向层之间的界面区域中的所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线中的长丝之间的一些空间,以及

(c) 6.0重量%至10.0重量%的涂层,其位于所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线

或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的外表面的至少部分上并填充在所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线中的长丝之间的一些空间，

其中

(i) 将(a)、(b)和(c)的重量百分比表示成相对于所述复合材料的总重量计，

(ii) 所述第一单向层或所述第二单向层的最大厚度与所述第一单向层或所述第二单向层中的长丝的当量直径的比率分别为至少13,并且

(iii) 所述涂层包含

- 粘弹性树脂,其占所述涂层的40重量%至70重量%,
- 水基含氟聚合物,其占所述涂层的0重量%至40重量%,
- 封端异氰酸酯,其占所述涂层的10重量%至20重量%,以及
- 不含氟的疏水性树脂,其占所述涂层的0重量%至8重量%。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述第一单向层以及第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线具有20克/分特至40克/分特的韧度。

5.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述涂层的含氟聚合物组分具有链长为C₆的全氟化的侧链。

6.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述第一单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线和所述第二单向层中的所述芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线的弹性模量为100克/分特至3500克/分特。

7.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述芳族聚酰胺为对位芳族聚酰胺。

8.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述粘弹性树脂为聚丁烯。

9.根据权利要求1或2所述的复合材料,其中所述至少一个接结纱线包含多根选自聚酯长丝、聚乙烯长丝、聚酰胺长丝、芳族聚酰胺长丝、聚芳唑长丝、聚吡啶并唑长丝、聚吡啶长丝、或它们的混合物的长丝。

10.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述粘结树脂为聚氨酯。

11.根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料,其中所述粘结树脂占所述复合材料的7.0重量%至9.0重量%。

12.一种防弹护甲制品,其包括多个根据权利要求1-3中任一项所述的复合材料。

13.根据权利要求12所述的制品作为软质身体护甲中的部件的用途。

复合材料和包含所述复合材料的防弹护甲制品

背景技术

[0001] 1. 技术领域

[0002] 本发明涉及复合材料和包含所述复合材料的防弹护甲制品。复合材料包含高韧度纱线的层。

[0003] 2. 相关领域描述

[0004] Citterio的美国专利6,990,886公开了粗加工的多层结构,其用于制成成品多层防弹复合材料。粗加工的多层结构包括叠加的彼此相互平行的第一线层,以及在彼此相互平行的至少第二线层上交织的粘结层。第一层的线相对于第二层的线设定为多个方向。两层还通过由热塑性或热固性材料或者水溶性或可溶于适宜溶剂的材料制得的扎缚线来连接。

[0005] Chiou等人的PCT专利申请公开号2012/145051公开了适用于防弹制品中的涂覆织物,所述防弹制品包括织物、含氟聚合物,粘弹性树脂以及热固性或热塑性粘结层,所述织物包含至少第一层彼此相互平行布置的高韧度纱线诸如对位芳族聚酰胺和至少第二层彼此相互平行布置的高韧度纱线,所述第一层的纱线的取向在方向上不同于所述第二层中的纱线的取向,所述粘结层位于所述第一层纱线和第二层纱线之间。还公开了使用非极性有机溶剂制备不含表面活性剂的涂覆织物的方法。

[0006] Miner等人的美国专利5,229,199教导了刚性复合材料,其包含用连续的对位芳族聚酰胺长丝的织造织物增强的聚酯树脂、酚醛树脂或聚酰胺树脂基体,所述织造织物涂覆有约0.2至5重量%的固体粘合改性剂以减小所述树脂基体与嵌入其中的所述对芳族聚酰胺长丝之间的粘合性,所述粘合改性剂选自2-全氟烷基乙基酯、石蜡以及它们的组合。

[0007] 欧洲专利申请号1 396 572 A1涉及通过用防水剂处理芳族聚酰胺纱线,对纱线进行干燥、由纱线制备织造织物并加热织造织物来制备用于防弹应用的防水芳族聚酰胺织物。

[0008] 但仍然需要为身体护甲提供多层防弹结构,其将提供而不会损害防弹性、增强的防水性和柔韧性。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种可用于防弹护甲制品中的复合材料,该复合材料包括芳族聚酰胺或芳族共聚酰胺纤维的织物以及在织物的外表面上部分浸渍入织物中的涂层,其中所述涂层进一步包含:

[0010] (i) 粘弹性树脂,其占涂层的40至70重量%,

[0011] (ii) 水基含氟聚合物,其占涂层的0至40重量%,以及

[0012] (iii) 封端异氰酸酯,其占涂层的10至20重量%

[0013] 本发明还涉及一种可用于防弹护甲制品中的复合材料,该复合材料包括:

[0014] (a) 70.0至90.0重量%的第一单向层以及第二单向层,所述第一单向层包括包含连续长丝的多根第一芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,所述多根第一纱线彼此相互平

行布置,所述第二单向层包括包含连续长丝的多根第二芳族聚酰胺纱线或芳族共聚酰胺纱线,所述多根第二纱线彼此相互平行布置,第一层的多根第一纱线的取向在方向上不同于第二层中的多根第二纱线的取向,其中所述多根第一纱线和所述多根第二纱线具有10至65克/分特的纱线韧度以及3.0至5.0%的断裂伸长率,

[0015] (b) 将所述第一层和第二层结合在一起的至少一个接结纱线,所述接结纱线横交于所述第一层和第二层的平面,

[0016] (c) 3.0至12.0重量%的热固性或热塑性粘结树脂,其定位于所述第一单向层与第二单向层之间,并且涂覆所述多根第一纱线和所述多根第二纱线的内表面的至少部分并填充介于两层之间的界面区域中的所述多根第一纱线和所述多根第二纱线中的长丝之间的一些空间,以及

[0017] (d) 6.0至10.0重量%的涂层,其位于所述多根第一纱线和所述多根第二纱线的外表面的至少部分上并填充所述多根第一纱线和所述多根第二纱线中的长丝之间的一些空间,

[0018] 其中

[0019] (i) (a)、(c) 和 (d) 的重量百分比表示成相对于所述复合材料的总重量,

[0020] (ii) 所述第一层或第二层的最大厚度与所述第一层或第二层中长丝的当量直径的比率分别为至少13,并且

[0021] (iii) 所述涂层包括

[0022] • 粘弹性树脂,其占涂层的40至70重量%,

[0023] • 水基含氟聚合物,其占涂层的0至40重量%,以及

[0024] • 封端异氰酸酯,其占涂层的10至20重量%。

附图说明

[0025] 图1示出了用于制备防弹护甲制品的复合材料的透视平面图。

[0026] 图2示出了沿图1中的线2-2截取的截面图。

具体实施方式

[0027] 复合材料包括织物以及在织物外表面上部分浸渍入织物中的涂层。

[0028] 1. 织物

[0029] 本发明的织物可为织造织物、单向织物、多轴向织物或非织造织物。织造织物、单向织物和多轴向织物包括连续长丝的纱线。多轴向织物还可包括非织造织物。在本发明的上下文中,非织造织物为包含无规取向短纤维的织物。非织造织物一个示例是毡。织造织物的示例为平织、缎纹编织、四经破缎纹织、方平织、纱罗组织和斜纹组织。

[0030] 单向织物为其中织物的一个层内的所有纱线均以一个方向排列的织物。多轴向织物是无卷曲织物,其包括多个单向织物层,其中连续层之间的纱线以不同的方向取向。常见的多轴向织物包括两个、四个或六个层。Citterio的美国专利申请号6,000,055描述了适用于防弹制品中的多轴向层。

[0031] 多个相邻的单向织物层通过横向上经过单向层的平面进行缝编或由置于相邻层之间的聚合物粘结基底保持在一起。在一些实施方案中,可使用横向纱线缝编和聚合物粘

结基底两者的组合。

[0032] 所有以上织物类型都是纺织领域为人们所熟知的。

[0033] 单向层

[0034] 在一个实施方案中,复合材料包括两个单向层,所述两个单向层占复合材料的70.0至90.0重量%。在一些实施方案中,两个单向层占复合材料的75.0至85.0重量%或80至85重量%。第一单向层包括第一多根第一纱线,所述纱线被布置成彼此相互平行。第二单向层包括第二多根第二纱线,所述纱线被布置成彼此相互平行。

[0035] 复合材料的第一单向层中的纱线的取向不同于第二单向层中的纱线的取向。图1以标号10大体示出了包含增强纱线12a和12b的两个单向层11a和11b的复合材料。复合材料的第一层11a中的多根第一纱线12a的取向不同于第二层11b中的多根第二纱线12b的取向。例如,第一层中的纱线的取向可为零度,即在纵向上取向,而第二层中的纱线可取向为相对于第一层中的纱线的取向成90度的角度。纵向是复合材料的平面内的长方向,即,其中制备复合材料的方向。其它取向角度的示例为相对于纵向的+45度和-45度。在一个优选的实施方案中,单向复合材料的连续层中的纱线取向为相对于彼此成零度和90度。其它实施方案包括邻近层中的纱线之间的其它交叉合股角度。

[0036] 各个单向层具有30至1000gsm或甚至30至800g/m²的基重。在一些优选的实施方案中,各个层的基重为45至500g/m²。在一些其它实施方案中,各个层的基重为55至300g/m²。在另一些其它实施方案中,复合材料的纤维层全部具有相同的标称基重。

[0037] 纱线

[0038] 纱线优选具有10至65克/分特的纱线韧度,以及400至3000克/分特的模量。此外,纱线具有100至3,500分特的线密度,以及2.0至5.0%,优选3.0至5.0%的断裂伸长率。在一个实施方案中,纱线具有300至1800分特的线密度,以及24至50克/分特的韧度。在另一些其它实施方案中,纱线具有100至1200分特的线密度,其中400至1000分特的范围是特别有用的。在另一个实施方案中,纱线具有3.2至4.5百分比的断裂伸长率。成品纱线也可通过将具有更低线密度的两种前体纱线组装或粗纺在一起来制备。例如,具有850分特线密度的两种前体纱线可被组装成具有1700分特线密度的成品纱线。

[0039] 可使用无捻纱线和加捻纱线这两者。无捻纱线是优选的,因为它们提供比加捻纱线更高的防弹性,并且因为它们铺展至比加捻纱线更宽的纵横比,使得在整个层上的纤维覆盖百分比更一致。

[0040] 在一些实施方案中,用于这些层中的纱线形成基本上平整的长丝阵列,其中难以检测到单独纱束。在这个实施方案中,长丝均匀地排列于层中,意指平整阵列的厚度差值小于20%。一根纱线的长丝移动并配合于邻近纱线附近,在整个层上形成连续长丝阵列。

[0041] 在可供选择的实施方案中,纱线可设置成使得平整的纱束之间存在小间隙,或纱线可设置成使得纱束相对于其它纱束彼此对接,同时保持明显的纱线结构。在其它实施方案中,多根第一长丝和多根第二长丝作为基本不同的纱线存在于多个第一层和多个第二层中。

[0042] 据信使用具有3.0至5.0%的断裂伸长率的纱线允许使用复合材料中的较厚层而无防弹性能的显著损失。具有如下特征的复合材料与纱线一起可使得成品由较少的层组装而成,而仍然达到性能要求:该复合材料包括至少两个单向层,且任意一个层的厚度与构成

该层的长丝的当量直径的比率为至少13,该纱线构成断裂伸长率为3.0%至5.0%并且韧度为至少24克/分特的层。这可使组件加工过程的生产力和质量提高。

[0043] 在复合材料的一些实施方案中,任何层的厚度与构成层的长丝的当量直径的比率为至少13,更优选地至少16,并且最优选地至少19。所谓长丝的“当量直径”是指,其中横截面积等于构成该层的长丝的平均横截面积的圆的直径。该比率通过以下方法计算:首先确定复合材料中层的厚度,通常通过测量最终复合材料的平均厚度确定,然后除以层的数目,再除以层中使用的长丝的当量直径。通常,所有层具有相同的基重,并且所有层具有相同的长丝。

[0044] 长丝

[0045] 为了本文的目的,术语“长丝”被定义为相对柔韧、宏观上均匀的并且在其垂直于其长度的横截面积上具有高的长宽比的主体。长丝横截面可以是任何形状,但是通常是圆形的或豆形的。纱线的横截面也可圆形、豆形状或椭圆形。长丝可以具有任何长度。优选地长丝是连续的。在卷装中旋绕到线轴上的复丝包含多根连续长丝。在该公开的上下文中,术语长丝和纤维可互换使用。

[0046] 本发明的纱线可用芳族聚酰胺的长丝制成。一种优选的芳族聚酰胺为对位芳族聚酰胺。如本文所用,术语对位芳族聚酰胺长丝是指由对位芳族聚酰胺聚合物制成的长丝。术语芳族聚酰胺是指其中至少85%的酰胺键(-CONH-)直接连接到两个芳族环的聚酰胺。合适的芳族聚酰胺纤维在Man-Made Fibres-Science and Technology,第2卷的标题为“Fibre-Forming Aromatic Polyamides”的章节中(第297页,W.Black等人,Interscience Publishers,1968)有所描述。芳族聚酰胺纤维和它们的制备还公开于美国专利3,767,756;4,172,938;3,869,429;3,869,430;3,819,587;3,673,143;3,354,127和3,094,511。

[0047] 一种优选的对位芳族聚酰胺是被称为PPD-T的聚(对苯二甲酰对苯二胺)。所谓PPD-T,是指由对苯二胺与对苯二甲酰氯的等摩尔比聚合反应产生的均聚物,以及由少量其它二胺与对苯二胺结合、少量其它二酰氯与对苯二甲酰氯结合所得的共聚物。作为一般原则,其它二胺和其它二酰氯的使用量可至多多达对苯二胺或对苯二甲酰氯的约10摩尔%,或者可能略高,前提条件是仅其它二胺和二酰氯不具有干扰聚合反应的反应性基团。PPD-T也指其它芳族二胺和其它芳族二酰氯结合所得的共聚物,诸如例如2,6-萘亚甲基酰氯或氯代对苯二甲酰氯或二氯对苯二甲酰氯或3,4'-二氨基二苯醚。在一些优选的实施方案中,复合材料的纱线只由PPD-T长丝组成;在一些优选的实施方案中,复合材料中的层只由PPD-T纱线组成;换句话说,在一些优选的实施方案中,复合材料中的所有长丝为PPD-T长丝。

[0048] 添加剂可与芳族聚酰胺一起使用,并且已发现,至多多达10重量%或更多的其它聚合物材料可与芳族聚酰胺共混。可使用共聚物,所述共聚物具有多达10%或更多的其它二胺(替代了芳族聚酰胺的二胺)或者多达10%或更多的其它二酰氯(替代了芳族聚酰胺的二酰氯)。

[0049] 另一种合适的纤维为基于芳族共聚酰胺的纤维,诸如通过对苯二甲酰氯(TPA)与50/50摩尔比的对苯二胺(PPD)和3,4'-二氨基二苯醚(OPE)的反应制备的。另一种合适的纤维为通过如下方式形成的纤维:两种二胺即对苯二胺和5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与这些单体的对苯二酸衍生物或酸酐衍生物或酰氯衍生物进行缩聚反应。

[0050] 层间粘结树脂

[0051] 在一些实施方案中,复合材料在单向层之间的界面区域中具有富含树脂的聚合物粘结层。粘结层可呈膜、液体、粉末、糊剂、非织造织物或细支纱的形式。细支纱类似于纬纱 (weft) 或纬纱 (fill yarn) 并且被定位成横跨单向纱线层,同时作为单向层位于相同平面中。在一些实施方案中,所述粘结树脂具有不大于6500psi的模量。在一些实施方案中,所述粘结树脂具有不大于6500psi,优选小于2000psi的模量。粘结剂树脂层以编号13示出在图1和2中。粘结层未完全浸渍入单向层的纱束中但是涂覆两个单向层之间的界面区域中的各个层中的纱线的内表面的至少部分,并且填充单向层内的长丝之间的一些空间。

[0052] 树脂可以为热固性材料或热塑性材料。用于粘结层的适宜膜材料包括聚烯烃膜、热塑性弹性体膜、聚酯膜、聚酰胺膜、聚氨酯膜以及它们的混合物。可用的聚烯烃膜包括低密度聚乙烯膜、高密度聚乙烯膜和线性低密度聚乙烯膜。优选地,基于复合材料的总重量计,所述粘结树脂层以3.0至12.0重量%的量存在于复合材料中。在一些实施方案中,基于复合材料的总重量计,所述粘结树脂层以6.0至10.0重量%的量存在于复合材料中。

[0053] 通过以下步骤施涂粘结树脂层:(i) 形成第一单向层,该第一单向层包括包含多根第一连续长丝的多根第一纱线,多根第一纱线被布置成彼此相互平行,(ii) 将树脂粘结层的第一表面定位在第一单向层的一个表面上,(iii) 形成第二单向层,该第二单向层包括包含多根第二连续长丝的多根第二纱线,多根第二纱线被布置成彼此相互平行,以及(iv) 将第二单向层定位到树脂粘结层的第二表面上,使得第二单向层中的纱线的取向在方向上不同于第一单向层中的纱线的取向。树脂粘结层可呈连续形式,诸如膜,或可呈不连续形式,诸如有孔膜或粉末。

[0054] 横向接结纱线

[0055] 在一些实施方案中,可存在扎缚线或扎缚纱线。线或纱线包含多根纤维(长丝)。以编号15示出在图1中的这些接结纱线经过所有单向层在横交(正交)于第一单向层和第二单向层的平面的方向上从复合材料的一侧至复合材料的另一侧进行缝编或针织。这也被称为z方向缝编。接结纱线还经过树脂粘结层进行缝编。任何适宜的接结纱线可特别适于同以下一起使用:聚酯纤维、聚乙烯纤维、聚酰胺纤维、芳族聚酰胺纤维、聚芳唑纤维、聚吡啶并唑纤维、聚吡啶纤维、以及它们的混合物。缝线行之间的间距可根据设计要求而变化。缝线可位于纱线之间或经过纱线。在一个实施方案中,行间隔5mm。

[0056] 2. 涂层

[0057] 涂层的第一组分-粘弹性树脂

[0058] 粘弹性树脂可为热塑性的或热固性的。合适的材料包括呈粘性或粘弹性液体形式的聚合物或树脂。优选的材料为聚烯烃,具体地为聚 α -烯烃或改性聚烯烃、聚乙烯醇衍生物、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚砜、聚硫化物、聚氨酯、聚碳酸酯、多氟烃、有机硅、二醇、液态嵌段共聚物、聚苯乙烯聚丁二烯-聚苯乙烯、乙烯共聚聚丙烯、聚丙烯酸类、环氧化物、酚醛树脂及液态橡胶。优选的聚烯烃为聚乙烯和聚丙烯。优选的二醇为聚丙二醇和聚乙二醇。优选的共聚物为聚丁二烯共聚聚丙烯腈。也可以使用树脂共混物。聚异丁烯或聚丁烯是优选的树脂。在一个优选的实施方案中,树脂涂层未完全浸渍纱线。优选地,粘弹性树脂以涂层的40至70重量%并且更优选涂层的44至67重量%的量存在于涂层中。如果树脂占涂层的小于40重量%,则复合材料具有较差的防弹性。如果树脂占涂层的大于70重量%,则会失去防水性能。优选地,粘弹性树脂以及因此涂层被

提供为含水分散体、乳液或溶液。

[0059] 涂层的第二组分-含氟聚合物

[0060] 优选地,含氟聚合物为阳离子氟代丙烯酸酯共聚物,诸如以商品名Phobol[®]CPC购自Huntsman Textile Effects (High Point,NC)。可选的含氟聚合物为Phobol[®]CPS,也购自Huntsman。优选地,含氟聚合物以涂层的0至40重量%并且更优选地涂层的20至35重量%的量存在于涂层中。如果含氟聚合物占涂层的大于40重量%,则复合材料具有较差的防弹性。含氟聚合物可基于链长为C₁₂、C₁₀、C₈或C₆的全氟化的侧链。在一个优选的实施方案中,全氟化的侧链长度为C₆。

[0061] 涂层的第三组分-封端异氰酸酯

[0062] 优选地,封端异氰酸酯为肟封端的多异氰酸酯,诸如以商品名Phobol[®]XAN购自Huntsman。异氰酸酯可为阳离子/非离子的。优选地,封端异氰酸酯以涂层的10至20重量%并且更优选涂层的11至18重量%的量存在于涂层中。如果异氰酸酯占涂层大于20重量%,则复合材料具有较差的防弹性。如果异氰酸酯占涂层小于10重量%,则会损失涂层的防水性。

[0063] 涂层的任选第四组分-疏水剂

[0064] 适宜的疏水剂为基于无氟有机硅的水性树脂乳液,其以商品名Phobotex[®]RSH购自Huntsman。优选地,疏水剂以涂层的0至8重量%并且更优选涂层的5至7重量%的量存在于涂层中。如果有机硅树脂占涂层大于8重量%,则复合材料具有较差的防弹性。当该组分用于软质身体护甲时会增强复合材料的柔韧性,并因此对使用者而言穿着起来更加舒适。

[0065] 涂层的任选第五组分-聚乙二醇醚硫酸盐稳定剂

[0066] 在一个实施方案中,聚乙二醇醚硫酸盐为两性的烷基胺聚乙二醇醚硫酸盐,诸如购自Huntsman的Albegal A。优选地,聚乙二醇醚硫酸盐以涂层的小于2重量%的量存在于涂层中。

[0067] 涂层至单向层的施涂

[0068] 用于将涂层施涂于纱线层的优选方法按顺序包括以下步骤:

[0069] (a) 用含水涂料溶液涂覆并浸渍复合材料,所述复合材料包含第一层彼此相互平行布置的纱线和第二层彼此相互平行布置的纱线、定位在纱线的第一纱线层和第二纱线层之间的粘结膜以及与所述层横向交织以将层保持在一起的扎缚线,所述第一层的纱线的取向在方向上不同于所述第二层中的纱线的取向,其中所述涂料溶液包含:

[0070] • 粘弹性树脂,其占涂层的40至70重量%,

[0071] • 水基含氟聚合物,其占涂层的0至40重量%,以及

[0072] • 封端异氰酸酯,其占涂层的10至20重量%。

[0073] (b) 除去水至一定含量,使得剩余量不大于所述涂覆复合材料重量的3重量%,以及

[0074] (c) 在热和压力下固结所述涂覆复合材料以将涂层进一步浸渍入纱线中。

[0075] 如果存在任选的第四和/或第五涂层组分,则应用相同方法。

[0076] 可通过浸没在树脂分散体浴中,然后使用计量辊量出所需量的树脂并接着在烘箱中除去水来涂覆织物。可供选择的方法是通过诸如辊式刮涂接着除去水的方法将所需量的

树脂溶液涂覆到复合材料的表面上。这些以及其它合适的方法在材料涂覆工业中为人们所熟知。优选地,涂覆复合材料中的残余水分不大于4重量%,更优选地不大于2重量%,并且最优选地不大于0.5重量%。在一些实施方案中,水占涂料溶液的50至95重量%。然后在热和压力下进一步固结干燥的涂覆复合材料以将涂层进一步浸渍入纱线中。这可经由热压延、挤压或相似方法来实现。热和压力的具体值需针对每种材料组合来确定。通常,温度在90至300℃,优选在100至200℃的范围内,并且压力在1至100巴,优选在5至80巴的范围内。优选地,温度和压力时间足以允许异氰酸酯组分与含氟聚合物充分交联。

[0077] 复合材料的用途

[0078] 如上述实施方案所描述,防弹软质身体护甲制品可通过组合多个复合材料而制得。软质护甲的示例包括防护服装,诸如保护身体部分免受射弹伤害的背心或夹套。优选的是复合材料以这样的方式设置在制品中,以保持整个成品组件中纱线的对准偏移。例如,制品的第二复合材料以这样的方式置于第一复合材料的顶部上,使得构成第二复合材料的底层的纱线的取向相对于构成第一复合材料的相邻顶层的纱线的取向偏移。所用复合材料的实际数目将根据所制备的每个制品的设计需要而变化。例如,防弹背心组合件的组件通常具有介于3.0至7.0kg/m²之间的总面密度。因此可对复合材料的数目进行选择,以达到数目通常为5至25的这个衡量目标。还可将其它组分诸如泡沫掺入护甲制品中。

[0079] 测试方法

[0080] 以下测试方法用于以下实施例中。

[0081] 线密度:根据ASTM D1907-97和D885-98中所述的步骤,通过称量已知长度的纱线或纤维来确定纱线或纤维的线密度。分特被定义为10,000米纱线或纤维的重量,以克为单位。旦尼尔(d)为9/10乘以分特。

[0082] 纱线的机械特性:调理待测试的纱线,然后根据ASTM D885-98中所述的步骤测试拉伸。韧度(抗断韧度)、弹性模量和断裂伸长率通过在Instron[®]万能测试机上使纱线断裂来测定。

[0083] 面密度:单向层的面密度通过测量该层的10cm×10cm样品的重量来确定。最终制品的面密度为该制品的10cm×10cm样品的重量。

[0084] 弹道侵彻性能:在干样品和湿样品两者上对防弹性进行测定。通过将防弹组合件浸入水中1小时,然后在射击前将该组合件竖直地悬挂3分钟而制成湿样品。防弹性能的统计量为V₅₀,它是50%的射击中,子弹或碎片侵彻护甲设备的平均速度,而另外50%的射击则未侵彻。该参数在射弹路径与靶标成零度倾斜角时测量。按照NIJ标准NIJ IIIA 0101.04,测试9mm和44马格南射弹的V₅₀防弹性能。

[0085] 防弹性能的进一步测量为背面变形(BFD)。这也根据NIJ IIIA0101.04进行测定。44mm或更小的BFD值被认为是传值。

[0086] 为了针对44马格南射弹进行测试,各个防弹组合件包括10层复合材料和单层闭孔型聚乙烯泡沫。泡沫为3mm厚,具有100gsm的面积重量并且以商品名Veolene获自Pigomma, Biassomo (Italy)防弹组合件被设置成在目标附近带有泡沫。为了对9mm射弹进行测试,除了仅存在九层复合材料之外,使用复合材料和泡沫的类似防弹组合件。防弹组合件的尺寸是50cm×50cm。

[0087] 层厚度和当量长丝直径可通过标准电子显微镜技术来确定。

[0088] 实施例

[0089] 以下给出的实例是对本发明进行说明,不应解释为以任何方式限制本发明。

[0090] 在本发明的实施例和比较例中,复合材料的织物包括两个单向层。所用纤维为得自E.I.DuPont de Nemours and Company (Wilmington,DE) 的1000旦尼尔KM2。各个单向纤维层具有240gsm的标称面积重量。第一单向层取向为相对于复合材料的纵向成+45度的角度。第二单向层取向为相对于复合材料的纵向成-45度的角度。

[0091] 在本发明的实施例和比较例中,位于第一单向层与第二单向层之间的粘结树脂是标称树脂重量为35gsm的聚氨酯。

[0092] 在本发明的实施例和比较例中,接结纱线为32头的83分特卷曲变形聚酯的长丝纱线。

[0093] 在本发明的实施例和比较例中,施涂于第一单向层和第二单向层的外表面的涂层具有55gsm的标称面积重量。

[0094] 比较例A

[0095] 在比较例A中,施涂于第一单向层和第二单向层的外表面的涂层包含80重量%聚丁烯和20%聚异丁烯的共混物。在浸没后复合材料的水吸收百分比为44%。防弹结果总结于表1中。

[0096] 实施例1

[0097] 在实施例1中,施涂于第一单向层和第二单向层的外表面的涂层包含三种组分。第一组分(涂层的47重量%)为聚丁烯的含水乳液。第二组分(涂层的18重量%)为含氟聚合物Phobol[®]CPC。第三组分(涂层的47重量%)为封端异氰酸酯Phobol[®]XAN。在浸没后复合材料的水吸收百分比为8.2%。防弹结果总结于表1中。

[0098] 实施例2

[0099] 实施例2类似于实施例1,不同的是第一组分、第二组分和第三组分的相对重量分别为67、22和11重量%。在浸没后复合材料的水吸收百分比为8.1%。防弹结果总结于表1中。

[0100] 实施例3

[0101] 在实施例3中,施涂于第一单向层和第二单向层的外表面的涂层包含四种组分。第一组分(涂层的44重量%)为聚丁烯的含水乳液。第二组分(涂层的33重量%)为含氟聚合物Phobol[®]CPS。第三组分(涂层的16重量%)为封端异氰酸酯Phobol[®]XAN。第四组分(涂层的6重量%)为无氟疏水的含水树脂Phobotex[®]RSH。在浸没后复合材料的水吸收百分比为8.4%。防弹结果总结于表1中。

[0102] 表1

[0103]

	比较例A	实施例1	实施例2	实施例3
44mag V ₅₀ 干 (m/s)	500	505	510	504
44mag V ₅₀ 湿 (m/s)	370	483	480	482
44mag V ₅₀ 保留 (%)	74	96	94	96
44mag BFD干 (mm)	38	35	35	38
44mag BFD湿 (mm)	ND	39	40	42

9mm V_{50} 干 (m/s)	502	490	473	508
9mm V_{50} 湿 (m/s)	396	472	447	488
9mm V_{50} 保留 (%)	79	96	95	96

[0104] ND=未测定

[0105] 与其中湿强度 V_{50} 保留为干强度的小于80%的比较例A相比,实施例1至3的结果示出湿强度 V_{50} 保留为干强度的至少96%。所有的背面变形结果是可接受的。当与其中水吸收高于40重量%的比较例A相比时,实施例1至3也具有占复合材料的小于10重量%的水吸收。

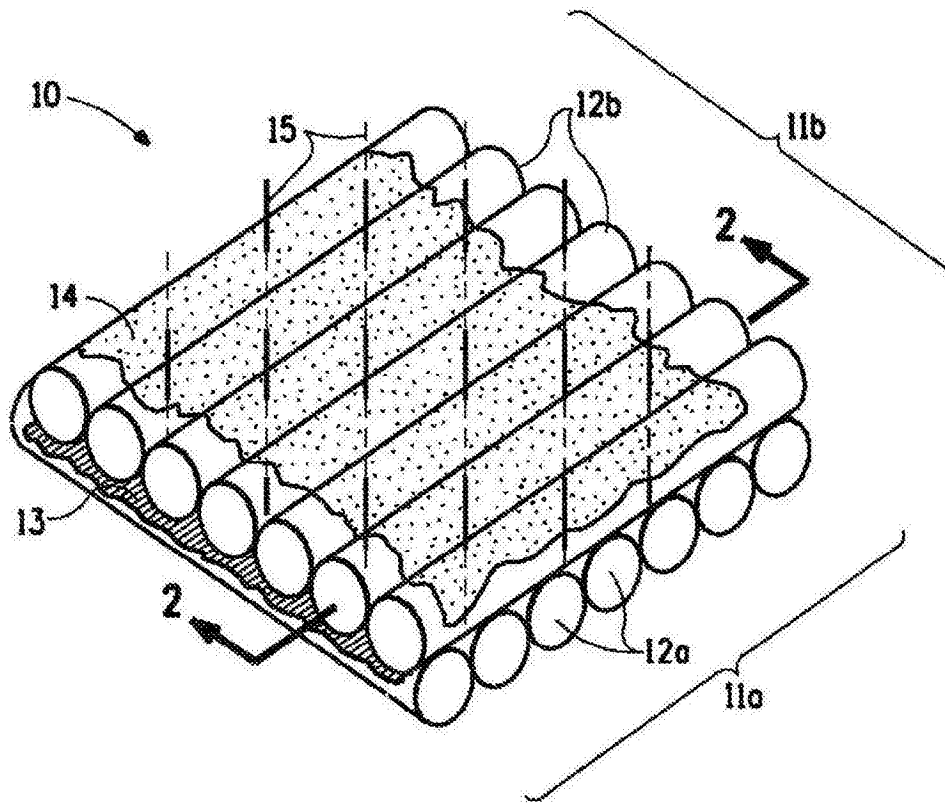


图1

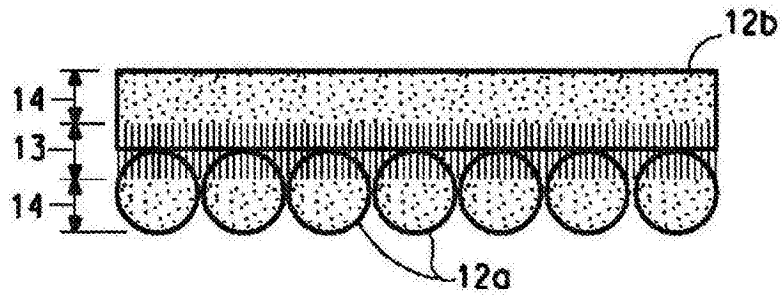


图2