

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
F41H 5/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780046968.6

[43] 公开日 2009年12月23日

[11] 公开号 CN 101611288A

[22] 申请日 2007.12.17

[21] 申请号 200780046968.6

[30] 优先权

[32] 2006.12.18 [33] US [31] 11/640,694

[86] 国际申请 PCT/US2007/025738 2007.12.17

[87] 国际公布 WO2008/076411 英 2008.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.18

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·N·辛格莱塔里 D·W·考卡

J·C·小斯万

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 孙秀武

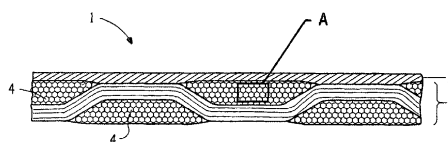
权利要求书2页 说明书23页 附图4页

[54] 发明名称

适于刚性防弹应用的涂覆织物和层压体及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及涂覆织物(1)及其制备方法,以及包含所述涂覆织物(1)的层压体和制品。所述织物(1)包含具有至少70%纤维体积分数的织造基底(2)和具有通过压实所述织造基底(2)而形成的具有角形截面的不熔性刚棒高强度长丝。所述涂覆织物(1)和层压体在刚性防弹品应用中尤其有用。



1. 适用于加强刚性制品以抵御弹道冲击的涂覆织物，所述涂覆织物包含：
 - a) 具有至少 70% 纤维体积分数的织造基底，所述纤维作为包含不溶性刚棒长丝的压实的丝束存在，所述丝束具有至少 15 克/旦尼尔（13.6 克/分特）的韧度，所述长丝具有角形截面，以及
 - b) 所述织造基底上的涂层，所述涂层以按重量计不超过所述织造基底和涂层的总组合重量的 25% 的量存在。
2. 权利要求 1 的涂覆织物，其中所述织造基底具有至少 75% 的纤维体积分数。
3. 权利要求 1 的涂覆织物，其中所述涂层按重量计不超过所述织造基底和涂层的总组合重量的 25%。
4. 权利要求 2 的涂覆织物，其中所述涂层按重量计不超过所述织造基底和涂层的总组合重量的 20%。
5. 权利要求 1 的涂覆织物，其中所述涂层是聚合物涂层。
6. 权利要求 1 的涂覆织物，其中所述涂层是单体、低聚物、或未固化的聚合物。
7. 权利要求 1 的涂覆织物，其中不含所述涂层的、包含具有角形截面的长丝的压实丝束的织造基底的 Gurley 孔隙率为相同重量的包含具有圆形截面的长丝的未压实丝束的织造基底的至少五倍。
8. 权利要求 1 的涂覆织物，其中所述不溶性刚棒纤维选自聚(对苯二甲酸对亚苯基酯)、聚(对亚苯基苯并双噁唑)、聚(苯并双噁唑)、聚{2,6-二咪唑并[4,5-b,4',5'-e]亚吡啶基-1,4(2,5-二羟基)亚苯基}以及它们的共聚物和混合物。
9. 包含至少两层权利要求 1 的涂覆织物的层压体。
10. 用权利要求 1 的涂覆织物加强的制品。
11. 权利要求 10 的制品，其中所述制品选自头盔、车辆防弹防碎保护装置、陶瓷面的防弹背心、车辆防弹板和防暴盾牌。
12. 制备涂覆织物的方法，所述方法包括以下步骤：

- (a) 使用热量和压力来压缩包含圆形的、不熔性刚棒长丝束的织造基底以压平所述丝束,所述丝束具有至少 15 克/旦尼尔(13.6 克/分特)的韧度;
- (b) 继续压缩所述基底,以使所述长丝的圆形截面进一步变形成角形截面并形成具有至少 70% 纤维体积分数的压实的基底; 以及
- (c) 使所述压实的基底的表面与涂覆材料接触。
13. 权利要求 12 的方法,所述方法还包括将所述涂覆材料在所述压实的基底上固化或聚合的步骤。
14. 权利要求 12 的方法,其中压缩所述织造基底通过在两个辊之间的辊隙中压延所述基底来完成。
15. 权利要求 14 的方法,所述方法还包括在压延之前或期间对所述织造基底施加热。
16. 权利要求 12 的方法,其中所述涂覆材料是聚合物、单体、低聚物或未固化的聚合物。
17. 权利要求 12 的方法,其中压缩所述基底,直到形成具有至少 75% 纤维体积分数的压实的基底。
18. 权利要求 12 的方法,其中所述不熔性刚棒纤维选自聚(对苯二甲酸对亚苯基酯)、聚(对亚苯基苯并双噁唑)、聚(苯并双噁唑)、聚{2,6-二咪唑并[4,5-b,4',5'-e]亚吡啶基-1,4(2,5-二羟基)亚苯基}以及它们的共聚物。

适于刚性防弹应用的涂覆织物和层压体及其制备方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及涂覆织物及其制备方法，并且涉及包含该涂覆织物的层压体和制品。所述织物包含具有至少 70% 纤维体积分数的织造基底和具有通过压实织造基底而形成的具有角形截面的不熔性刚棒高强度长丝。所述涂覆织物和层压体在刚性防弹品应用中尤其有用。

2. 背景技术

刚性防弹 (ballistic) 制品中使用的织造织物通常具有 70% 或更小的纤维体积分数；也就是说，它们具有至少 30% 的空气体积。就方形填充来讲，单轴取向、大小相等的圆柱体（其接近最高强度纤维）的最大理论填充密度为约 78%。由于织造织物在多个方向上取向并有交叉点，而且必然有一些褶皱，因此织造织物加强体中的实际纤维体积分数要低得多。

织物密度可用织物基重除以织物厚度计算得出。实际纤维密度可从纤维制造商处轻易获得，因此可通过用织物密度除以纤维密度而得到织物中的纤维体积分数。使用指定的标称基重、厚度和纤维制造商的纤维密度数据，典型防弹织物具有小于 65% 的纤维体积分数，大部分具有小于 55% 的体积分数。

本领域中已知，纤维加强的塑料防弹板的耐冲击性往往随着纱线拉伸强度的降低而降低。因此，制造商已采取措施来避免在制造和处理复丝、织物和/或防弹制品的过程中不熔性刚棒聚合物的长丝变形或降解。例如，本领域中已熟知，在用此类刚棒纤维制造防弹织物和制品时，应小心谨慎，以避免在编织以及后续织物处理和加工过程中损坏单条长丝。已经认识到，对长丝的任何损坏均会降低纤维强度和断裂伸长率，本领域一直认为这两个指标与织物防弹性 (ballistic resistance) 的下降有关。

此外还已知，高强度刚棒纤维的拉伸强度随着所被暴露于其中的温度的增高而降低。例如，对位芳族聚酰胺纤维的拉伸强度在暴露于 250℃ 以上

的温度时会降低。因此，防弹品制造商一般避免对防弹纤维进行过度加热或使织物中产生摩擦热的任何处理。

Brown 等人的美国专利 5,958,804 和 5,788,907 中公开了具有改善的防弹性能的织物，该织物包括由高强度长丝形成的加固复丝网络。纱的至少一部分高强度长丝暂时锁定在一起，以形成纱的基本上稳定的平坦截面构型。如专利中所公开，加固过程中施加到织物上的压力和温度不能太高，以免显著改变纱的纤维性质。换句话说讲，纱被压平了，但单条长丝未被明显改变。

Coppage 的美国专利 5,660,913 中公开了由第一非织造织物外层、织造织物中层和第二非织造织物内层组成的复合织物。非织造层由多个单独的非织造材料次层组成，这些次层中的每一个通常由树脂键合的基本上单向的非织造防弹纤维 (ballistic fiber) 组成。织造织物中层由多个单独的常规防弹纤维 (纱) 的织造材料次层组成。各次层未缝合，或换句话说讲它们在全面积上均未彼此接合，但可通过在多个位置将它们钉在一起而使其稳定。将大量次层压延在一起，使织造纱的单个纤维展开，以部分地覆盖编织物中的间隙并覆盖更大的面积。这样，Coppage 试图仅通过基本上横向地将单条长丝滑进织物中的空隙来重新排列单条长丝。

刚性防弹制品的防弹性能的任何改善都有可能拯救生命，因此期望进行改善。

发明概述

本发明涉及适用于加强刚性制品以防御弹道冲击的涂覆织物，并且涉及包含该涂覆织物的层压体和制品。涂覆织物包含具有至少 70% 纤维体积分数的织造基底和位于织造基底上的涂层，其中纤维作为包含不熔性刚棒长丝的压实的丝束存在，所述丝束具有至少 15 克/旦尼尔 (13.6 克/分特) 的韧度，长丝具有角形截面，并且织造基底上的涂层以按重量计不超过织造基底和涂层的总组合重量的 25% 的量存在。

本发明还涉及制备涂覆织物的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 使用热量和压力压缩包含圆形不熔性刚棒长丝束的织造基底以压平该丝束，所述丝束具有至少 15 克/旦尼尔 (13.6 克/分特) 的韧度；

- (b) 继续压缩基底，以使长丝的圆形截面进一步变形成角形截面，并形成具有至少 70% 纤维体积分数的压实的基底；以及
- (c) 使压实的基底的表面与涂覆材料接触。

附图说明

图 1 为涂覆织物的一个图示。

图 1a 为显示织造基底中长丝的角形截面的剪切图。

图 2 为包含 5 层涂覆织物的层压体的一个图示。

图 3a 和 3b 为数字照片复印件，用于比较包含具有圆形截面的长丝的未压实的织造基底与包含具有角形截面的长丝的压实的织造基底的横截面。

图 4 为显示纤维体积分数对防弹性能影响的图表。

发明详述

本发明以一项发现为前提，即包含不熔性刚棒长丝的织造基底的涂覆织物在经过超出长丝弹性极限的压缩后，也就是说，直到长丝中形成永久缺陷时，在用于防弹板品时出乎意料地显著提高防弹性。

在不受理论约束的情况下，据信因为织造基底与涂层之间的粘附表面积减小，所以本发明提高了防弹性。这在弹击事件过程中促使粘结失效分层，从而使层压体防弹性的提高大于因压缩过程中对长丝的机械/热损害而可能造成的损失。

本发明涉及用于加强刚性制品的涂覆织物，该织物由包含具有角形截面的不熔性刚棒长丝的压实的织造基底和位于基底上的涂层构成，其中织造基底上的涂层以按重量计不超过织造基底和涂层的总组合重量的 25% 的量存在。图 1 为具有压实的织造基底 2 和树脂的表面涂层 3 的涂覆织物 1 的端视图。压实的织造基底 2 由压平的长丝丝束 4 构成；所示为经线束。束中的长丝 5 具有角形截面，图 1a 以剪切图放大示出了长丝。长丝不是圆形的，而是沿其长度具有一个或多个锐角、边缘或特征。

本发明还涉及包含该涂覆织物的层压体；图 2 为由 5 层涂覆织物 1 构成的层压体 6 的例示。涂覆织物与涂层交互层叠。织造基底 2 上的涂层 3 为

涂覆织物之间提供粘附，使得无需另外的树脂即可将涂层织物层压在一起。尽管此图中所示为5层，但可在层压体中使用任意数量的层。

本发明包含具有至少70%纤维体积分数的织造基底，纤维作为包含不溶性刚棒长丝的压实的丝束存在，丝束具有至少15克/旦尼尔（13.6克/分特）的韧度，长丝具有角形截面。在本文中，术语“长丝”可与术语“纤维”互换使用。所谓“织造基底”是指自持型纤维结构，包括织造或编织结构。所谓织造材料是指任何织物组织，例如平织、四经破缎纹织、方平织、缎面织、斜纹织等。最常用的是平织。织造时，据信织物的覆盖系数或紧密度不是特别重要，只是织造基底不应编织得太紧，以免因编织过密而破坏纱纤维；织造基底也不应编织得太松而使得织造基底变得难以处理。在一些优选的实施方案中，编织结构包括多轴强化的编织。在一些实施方案中，织造基底的面密度为67至670g/m²。在一些实施方案中，织造基底的面密度为200至450g/m²。

织造基底由长丝的束制成。在许多实施方案中，“长丝束”为连续的复丝。就本文的目的而言，术语“长丝”被定义为相对柔韧、宏观上均匀并且在沿其长度方向竖直的横截面上具有较高的长宽比的主体。在一些实施方案中，长丝具有约0.5分特至约4分特的线密度。在一些优选的实施方案中，长丝的线密度为约0.7分特至约2.0分特。在压缩织造基底之前，长丝的横截面通常为圆形或基本上为圆形。压缩之后，大部分圆形截面的长丝具有角形截面；也就是说，它们具有因超过长丝的弹性极限而形成的尖锐锐角。在一些优选的实施方案中，70%或更多的长丝具有角形截面。角形截面的锐度在织造基底经纱与纬纱交叉的点处会更明显，这些点也称为“交叉点”。然而，全部经纱和纬纱在压缩之后达到70%的纤维体积，经光学显微镜测定，大部分长丝具有角形截面。

丝束具有至少15克/旦尼尔（13.6克/分特）至55克/分特的韧度。在一些优选的实施方案中，韧度为至少20克/旦尼尔，更优选为22克/旦尼尔。在一些实施方案中，纱的线密度为约100分特至约3300分特。在一些实施方案中，线密度为约200分特至约1700分特。在一些优选的实施方案中，线密度为约200分特至约660分特。在一些实施方案中，纱表现出至少1.5%的断裂伸长率，优选为约2.0%至约10%。在一些实施方案中，纱表现

出至少 200 克/分特的杨氏模量 (Young's modulus) 或弹性模量, 优选为约 270 克/分特至约 3000 克/分特。

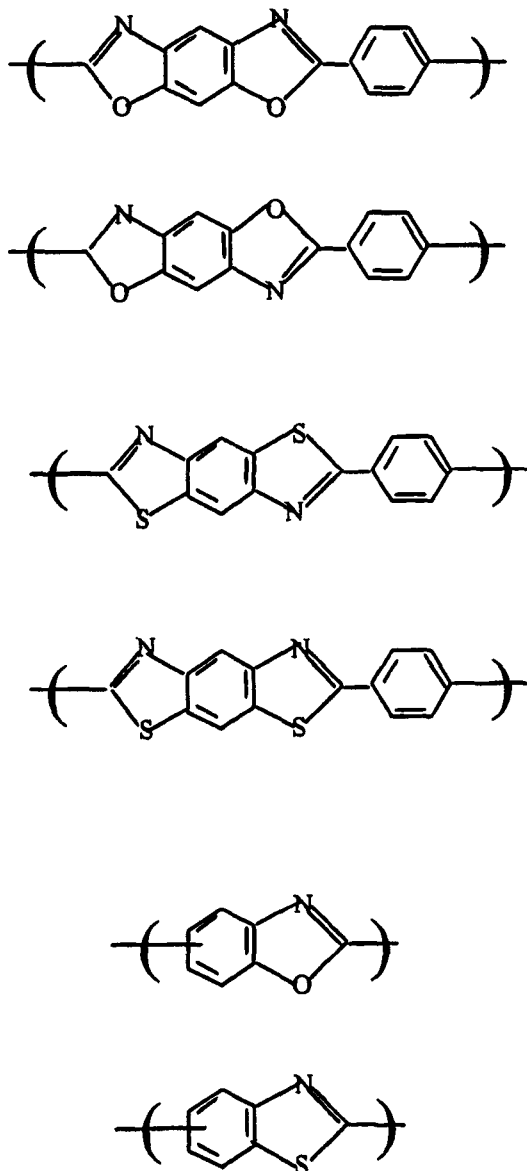
织造基底中使用不溶性刚棒长丝。在一些实施方案中, 所谓“不溶性”是指长丝具有至少 250°C 的熔点。在一些优选的实施方案中, 长丝具有至少 300°C 的熔点。在一些最优选的实施方案中, 它是指长丝中的聚合物在其熔融之前基本分解。

在一些实施方案中, 刚棒长丝包括芳族聚酰胺纤维、聚苯并噁唑纤维、聚苯并噻唑纤维、聚(2,6-二咪唑并[4,5-b4',5'-e]亚吡啶基-1,4(2,5-二羟基)亚苯基) (PIPD) 纤维、聚吡啶并唑纤维、或它们的混合物。优选的是, 纤维由对位芳族聚酰胺制成。所谓“芳族聚酰胺”是指其中至少 85% 的酰胺(-CO-NH-)键直接连接到两个芳族环上的聚酰胺。合适的芳族聚酰胺纤维在 *Man-Made Fibers - Science and Technology*, 第 2 卷标题为“Fiber-Forming Aromatic Polyamides”的部分第 297 页, W. Black 等人, Interscience Publishers, 1968 中有所描述。芳族聚酰胺纤维还在美国专利 4,172,938、3,869,429、3,819,587、3,673,143、3,354,127 和 3,094,511 中有所公开。

添加剂可以与芳族聚酰胺一起使用, 并且已发现, 可将最多 10 重量% 的其他聚合物材料与芳族聚酰胺共混, 或者可使用具有最多 10% 的其他二胺(其取代了芳族聚酰胺的二胺)或最多 10% 的其他二酰氯(其取代了芳族聚酰胺的二酰氯)的共聚物。

优选的对位芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺(PPD-T)。PPD-T 是指由对苯二胺和对苯二甲酰氯的等摩尔比聚合反应(mole-for-mole polymerization)所得的均聚物, 以及少量其他二胺与对苯二胺和少量其他二酰氯与对苯二甲酰氯所得的共聚物。作为一般原则, 其他二胺和其他二酰氯的使用量最多可为对苯二胺或对苯二甲酰氯的约 10 摩尔%, 或者可能略高, 唯一的前提条件是其他二胺和二甲酰氯不含干扰聚合反应的活性基团。PPD-T 也指由其他芳族二胺和其他芳族二酰氯结合所得的共聚物, 所述二酰氯为例如 2,6-萘二甲酰氯或者氯代或二氯对苯二甲酰氯或 3,4'-二氨基二苯醚。

聚苯并噁唑 (PBO) 和聚苯并噻唑 (PBZ) 均是合适的, 例如 WO 93/20400 中所述。聚苯并噁唑和聚苯并噻唑优选由下列结构的重复单元构成:



虽然显示的接合到氮原子上的芳族基团可以为杂环, 但是它们优选为碳环; 并且虽然它们可以为稠合或未稠合的多环体系, 但是它们优选为单一的六元单环。当双唑主链中所示的基团为优选的对亚苯基时, 该基团可用不干扰聚合物制备的任何二价有机基团替代, 或根本不用基团取代。例如, 该基团可为最多十二个碳原子的脂族、甲苯基、亚联苯基、双亚苯基醚等等。

用于制备本发明的纤维的聚苯并噁唑和聚苯并噻唑应具有至少 25 个，并且优选至少 100 个重复单元。这些聚合物的制备和这些聚合物的纺丝方法在前述国际公布 WO 93/20400 中有所公开。

已知刚棒纤维的实例包括聚(对苯二甲酸对亚苯基酯)纤维 (E. I. du Pont de Nemours and Company 以商品名 Kevlar[®] 销售, Teijin Fibers 以商品名 Twaron[®] 销售)、聚(对亚苯基苯并双噁唑)纤维 (Toyobo 以商品名 Zylon[®] 销售)、聚(苯并双噻唑)纤维、聚(2,6-二咪唑并[4,5-b,4',5'-e]亚吡啶基-1,4(2,5-二羟基)亚苯基)纤维 (已知 Magellan LLC 的商品名 M5[®])。

这些刚棒纤维的组合可用于织造基底，或者只要所得的压缩织造基底具有压实的丝束，而压实的丝束包含具有因压缩织造基底而形成的角形截面的长丝，则少量的其他纤维也可与织造基底中的不熔性刚棒纤维组合。

如前文所述，要求织造基底被压缩至织造基底中的纤维体积分数达到至少 70%。在一些更优选的实施方案中，压实的织造基底中的纤维体积分数为至少 75%。在一些更优选的实施方案中，压实的织造基底中的纤维体积分数为 80% 或更高。纤维体积分数的计算方法为：先用织造基底的基重除以其厚度，再用这个商除以织造基底中的纤维密度。对于具有一种以上（例如 n 种）纤维类型的织造基底，纤维体积分数可用以下公式确定：

$$\text{(纤维体积分数)} = \frac{\text{(织造基底的面密度)}}{\text{(织造基底的厚度)}} \times 100 / X$$

$$\text{其中 } X = \sum_{i=1}^n \rho_i m_i$$

其中 $i = \{1, 2, \dots, n\}$ ρ_i 为纤维 i 的密度，并且 m_i 为纤维类型 i 的质量与纤维总质量的比率。

在一些实施方案中，不含涂层的压实的织造基底的渗透性低于未压实的织造基底的渗透性。在一个优选实施方案中，压实的织造基底具有这样的渗透性，通过 Gurley 孔隙率度量，该渗透性比原始未压实的织造基底的高

五倍以上。更优选地，压实的织造基底具有的 Gurley 孔隙率比原始未压实织造基底的孔隙率高十倍以上。

具有至少 70% 纤维体积分数和具有角形截面的刚棒长丝的织造基底具有涂层，所述涂层以按重量计不超过织造基底和涂层的总组合重量的 25% 的量存在。涂层具有至少两种功能。涂层可在处理涂覆织物时使压实的织造基底的长丝保持在原位，只有很少移动或无移动，并且提供树脂，使得涂覆织物粘附在一起以形成包括层压体的制品。在一些实施方案中，涂层存在的量按重量计不超过 20%。在一些优选的实施方案中，涂层存在的量按重量计在 10 至 20% 的范围内。据信，涂层按重量计大大超过 25%，例如 40%，只会增加涂覆织物的重量，而不会使防弹性能有任何可观的提升；而且可能会降低防弹性能。

在一些实施方案中，涂层可为聚合物，并且可由熔融物或溶液形式施加。聚合物的类型被认为不是特别重要，只要具有所需的表现即可。然而，可用作涂层的一些聚合物包括酚醛树脂、聚酯、乙烯基酯聚合物 (vinylesters)、环氧树脂 (epoxies)、聚乙烯、乙烯共聚物 (例如乙烯-乙酸乙烯酯、离聚物和三元共聚物橡胶)、聚丙烯、丙烯酸酯、热塑性双烯橡胶、聚乙烯醇缩丁醛 (polyvinylbutyral) 和尼龙，以及它们中任意的混合物或改性形式，例如橡胶相或阻燃剂。在一些优选的实施方案中，涂层为酚醛树脂和增韧剂的共混物。在一些优选的实施方案中，选择的涂层要具有足够的粘度，不会明显渗入织造基底结构中；也就是说，织造基底中的纤维类型和涂层优选那些施加时涂层流入压实织造基底中最少的。

在一些实施方案中，涂层可以是可聚合的材料，例如单体、低聚物或未固化的聚合物。在该实施方案中，可聚合的涂层施加在压实织造基底上，随后在涂覆到织造基底上时涂层在适当位置聚合。使用聚合物涂层时，可聚合材料的类型被认为不太重要，只要它具有所需的表现即可，并且任何单体、低聚物或未固化的聚合物，例如前文列出的聚合物均可用作涂层。

尽管涂层可以作为液体施加到织造基底上，但在许多实施方案中，据信由于织造基底中具有较大的纤维体积分数并且长丝具有角形截面，因此涂层基本上只能存在于织造基底的表面上。换句话讲，据信对织造基底进行压实不仅在该层上将丝束压紧在一起，而且会使长丝变形并在无需将长丝固定

在一起来的情况下更好地压紧在一起。据信压紧单条长丝可防止涂层在织造基底中的长丝与丝束之间大量渗透。不受理论的约束，据信用这些涂覆织物制成的层压体的防弹性的提高归因于织造基底与涂层之间可供粘附的表面积的减小。这种可供粘附的表面积的减小在弹击事件过程中可促进粘合失效分层。层压体防弹性的提高大于因制造涂覆织物的压缩过程中对长丝的机械/热损害而造成的损失。

本发明还涉及制备涂覆织物的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 使用热量和压力压缩包含圆形不熔性刚棒长丝束的织造基底，以压平该长丝的束，该长丝束具有至少 15 克/旦尼尔（13.6 克/分特）的初度。
- (b) 继续压缩基底，以使长丝的圆形截面进一步变形成角形截面，并形成具有至少 70% 纤维体积分数的压实的基底；以及
- (c) 使压实的基底的表面与涂覆材料接触。

压缩织造基底，以首先压平丝束，然后使横截面变形，这些操作可以连续的步骤在两个或更多个压缩装置上完成，也可在一个装置上完成。在一些优选的实施方案中，压缩步骤是在一组压延辊的辊隙中完成的。当织造基底进入辊隙时，丝束被压平，当基底进一步在辊隙中移动时，长丝横截面随即变形。据信，只有丝束被压平同时长丝横截面转变为角形截面时，才能达到所需的 70% 或更高的纤维体积分数。

在一些实施方案中，织造基底在压缩之前被加热，或在受热表面（如辊）之间压缩。在一些实施方案中，优选该温度为 200℃ 或更高，在一些优选的实施方案中，该温度为 250℃ 或更高。如果长丝具有高于 250℃ 的熔点，那么基底最多可加热至熔点的约 20℃ 以内；一般来讲，加热和压缩相结合不应导致长丝流动和熔融。在一些优选的实施方案中，长丝基本没有熔点，并且聚合物在纤维中聚合物的任何实质流动之前降解。在一些实施方案中，通过使织造基底以 6 至 12 米/分钟的速度通过加热至平均温度高于 300℃ 的坚硬金属压延辊之间，来获得热分解温度高于 400℃ 的对位芳族聚酰胺纤维织造基底所期望的压实度，其中辊隙中的线性压力大于 500,000 N/m。

用来压实织造基底的设备或装置的类型被认为不太重要，只要设备或装置能将织造基底压实为至少纤维体积分数为至少 70% 并且圆形长丝横截

面能转变为角形截面即可。可以使用多种时间、温度和压力的组合以及多种加热和加压方法的组合来得到要涂覆的最终压实织造基底所需的 70% 或更高的纤维体积分数。

织造基底被压实之后，织造基底的表面与涂层接触。在一些实施方案中，涂层可为聚合物。在一些实施方案中，涂层可为可聚合的材料，例如单体、低聚物或未固化的聚合物。可以任何液体或薄膜形式施加涂层，但通常以熔融或溶液形式施加。如前文所述，在许多实施方案中，由于纤维体积分数较高并且长丝具有角形截面，因此涂层基本上保留在压实的织造基底的表面上。

在一个实施方案中，通过将液体涂层直接施加在支撑基底上来使织造基底的表面与涂层接触。可采用本领域已知的散布法来施加此类涂层，例如用橡胶刮粉刀或用狭缝挤出机进行施加。然后在接触织造基底的表面时冷却、干燥、固化或交联涂层，以形成可在织造基底表面上形成连续层的涂层。

在另一个实施方案中，织造基底的表面与一种薄膜接触，该薄膜在加热和/或加压之后可使薄膜发粘从而变成涂层，并且在涂层冷却之后附着到织造基底的表面上。此类涂层也可在织造基底表面上形成连续的层。

在另一个实施方案中，对于前文所述的液体涂层，使用所公开的此类方法，通过将可聚合的涂层施加到压实的织造基底上来使织造基底与涂层接触。随后，涂层在织造基底表面的合适位置聚合。在许多实施方案中，通过在涂层接触织造基底表面时加热涂层以固化、交联或聚合来实现这种聚合，从而在织造基底表面上形成连续的聚合物层。

涂覆织物可用于制造刚性防弹板，包括平的和弯曲的防弹板。这一点通常如下实现：将具有涂层的涂覆织物层与织造基底层交替层叠，从而形成包含涂覆织物的层压体。然后使涂覆织物层热粘结以形成层压体，可使用包括热压和压光等在内的任何已知方法；或通过对各层加热并随后在不另外加热的情况下，将它们压在一起。

因为压实的织造基底中的长丝未实际锁定在一起，所以应小心谨慎，以防止涂覆织物在变成层压体或其他最终用途制品前失去压实性。例如，在压实之后向织造基底施加较大张力或将其扭曲，或者在压实和涂覆之后向涂

覆织物施加较大张力或将其扭曲，据预期这样会降低织造基底的压实度，从而降低最终用途制品的防弹性。

一种此类刚性防弹应用是在头盔制造中使用涂覆织物。通常通过在匹配的金属模具中压缩模塑多层涂覆织物来制成此类头盔。典型的防弹性要求和头部承受重量限制通常将头盔限制为具有 5 至 12kg/m^2 的平均面密度。此类头盔的一个实例在 MIL-H-44099A 中有所描述。

另一种防弹应用是在用来防弹的大型平坦或成型面板中使用涂覆织物。可在一定热量和压力下利用多层涂覆织物来模制出此类面板。面板的面密度取决于防弹性要求和重量限制，但通常介于 3 和 40kg/m^2 之间。MIL-DTL-62474D(AT) 中给出了几个如何构造此类面板的实例。许多应用可使用被压在一起从而形成层压体的多层涂覆织物；此类应用包括但不限于车辆防剥落防弹板、车辆防弹板、个人防弹衣、盾牌、成型板等。

测试方法

可通过 V_{50} ，即给定条件下给定发射物恰好穿透给定靶所需的平均速度，来确定防弹性，如 MIL-STD-662F 中所述，使用的是来自 40m/s 射程内的三次穿透性射击和三次非穿透性射击的平均冲击速度。

根据 ASTM D1907-97 和 D885-98 中所描述的步骤，通过称量已知长度的纱或纤维来确定纱或纤维的线密度。分特或“dtex”被定义为以克表示的 10,000 米纱和纤维的重量。

拉伸特性。根据 ASTM D885-98 中所述的步骤，为要测试的纤维设置条件，然后进行拉伸测试。通过在 Instron 试验机使测试纱断裂来确定韧度（抗断韧度）、断裂伸长率和弹性模量。

通过测量选定尺寸（如 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ ）的每个单层的重量来确定织造基底层的面密度。通过各个层的面密度之和来确定复合结构的面密度。

通过 TAPPI T 460 om-02 来确定 Gurley 孔隙率。

通过 ASTM D 1777 来确定织造基底的厚度。

通过 ASTM D790 来确定挠曲强度和硬度。通过 ASTM D 2344 确定短梁剪切强度。通过 [Tarnopol'skii and Kincis 1985, 第 5 章] 中所述的方法来确定实际挠曲模量和实际层间剪切模量，其在以下实施例 4 中有所描述。

实施例

在以下实施例中，除非另外指明，否则所有份数和百分比均按重量计，并且温度为摄氏度。实施例和比较实施例均使用表 1 中的织造基底。

表 1

Hexcel 样式编号	纱型	旦尼尔	构造	经纬密 (End & Pick Count)		干燥基重	
				(纱/英寸)	(纱/cm)	(盎司/码 ²)	(g/m ²)
762	Kevlar [®] 129	1410	2×2 的 方平组织	32.5	12.8	11.8	396
745	Kevlar [®] 29	3000	平织	17	6.7	13.1	439
747	Kevlar [®] 29	3000	平织	10	3.9	7.6	255
758	Kevlar [®] 129	2820	平织	16.3	6.4	11.8	396

实施例 1

本实施例举例说明了利用具有涂层的高度压实织造基底来实现弹性的提高。将四个 Hexcel 织造织物样式 762 的样本，即所指定的项目 1 至 4，在具有加热的金属辊的压延机辊隙中压实。此外，保留一个织造基底样本作为对照物，即所指定的项目 A，其不通过压延进行压实。在表 2 中给出的多种温度条件下以超过 500kN/m 的压力压延项目 1-4。根据压延后测得的厚度（最终织造基底厚度）和测得的未压延项目 A 的厚度（初始织造基底厚度）计算项目 1 至 4 的压实百分比，结果示于表 2 中。

还要测试项目的 Gurley 孔隙率、纱的抗断韧性和织造基底的拉伸特性。为了获得纱的韧度，小心地以纬向从压延的织造基底中梳理出纱，捻至 1.1 的捻系数，然后进行测试。还要测试织造基底样本项目 A 和项目 4 中要断开尺寸为 2.5×25cm 的单轴带所需的最大力。所有这些织造基底的特性均示于表 3 中。还要将织造基底样本项目 A 和项目 4 放入环氧树脂 (epoxy) 中进行抛光，直至去除因切断而形成的损坏，然后以 400 倍放大率在反射光中成像。图 3a 示出了具有未变形圆形截面的长丝的未压实的对照物项目 A 的织造基底横截面的显微照片，图 3b 对比示出了具有永久变形和角形截面的长丝的压实项目 4 的织造基底横截面的显微照片。

然后将得自 Vonroll (New Haven, CT) 的标称厚度为 0.05mm 的韧化的酚醛树脂薄膜 X18906-C 涂覆在所有项目的一面上。形成涂覆织物, 基于总预浸 (prepreg) 重量计, 该涂覆织物具有 $12 \pm 1\%$ 的标称树脂含量。然后以经线平行和涂覆面面对相同方向的形式将 18 层涂覆的项目 1 至 4 和 A 层叠在一起。然后根据 MIL-DTL-62474D(AT) 类型 2 在热压机中压各自项目的 18 层, 从而制备每个项目的层压体。根据 MIL-P-46593A 测试每个项目的两个至四个层压体对 0.22 口径、2 类碎片模拟发射体的 V_{50} 。在 20-25°C 和 40-65% 的相对湿度下, 以基本平行于靶中平面法线的方向冲击面板。利用 V_{50} 和标称发射物质量来计算平均吸收能量。表 3 汇总了弹道冲击的结果。

表 3 显示, 织造基底的压延会降低并且在某些情况下会严重降低纱和织造基底的拉伸特性; 然而, 所得的涂覆层压体令人惊讶地提高了防弹性。据认为, 机械特性的降低是由于热降解, 压实过程中长丝的极度变形因涂层和长丝更好的分离而获得了防弹性能的提高。织造基底因压实而变得密闭或紧密, 使得长丝更好地压紧, 同时由于施加了高压, 使得大量圆形截面的长丝呈现出角形截面。据认为, 这些长丝会更好地贴合在一起, 并防止涂层进入长丝结构。

表 2

项目	织物样式	压延温度 (C)	辊隙压力 (kN/m)	纤维体积分数
A	762	56
1	762	顶部为 340/底部为 175	578	83
2	762	顶部和底部均为 340	578	81
3	762	顶部和底部均为 365	578	83
4	762	顶部和底部均为 400	578	85

表 3

项目	Gurley 孔隙率 (s)	所抽出纬纱的抗断力 (N)	抗断力的变化的百分比	织造基底特性的最终载荷 (kN)	织造基底特性的百分比变化	防弹性, V50 (m/s)	防弹性, 提高的百分比	防弹性, V50 下的平均吸收能量 (J)	防弹性, 提高的百分比
A	2.2	293	...	7.4 (经线) 7.9 (纬线)	615	...	208	...
1	14.9	276	-6	--	--	623	1.3	214	2.6
2	11.9	200	-32	--	--	635	3.3	222	6.8
3	38.9	191	-35	--	--	636	3.4	222	6.9
4	50.6	164	-44	4.9 (经线) 4.6 (纬线)	- 34% - 41%	650	5.7	232	11.6

图 3a

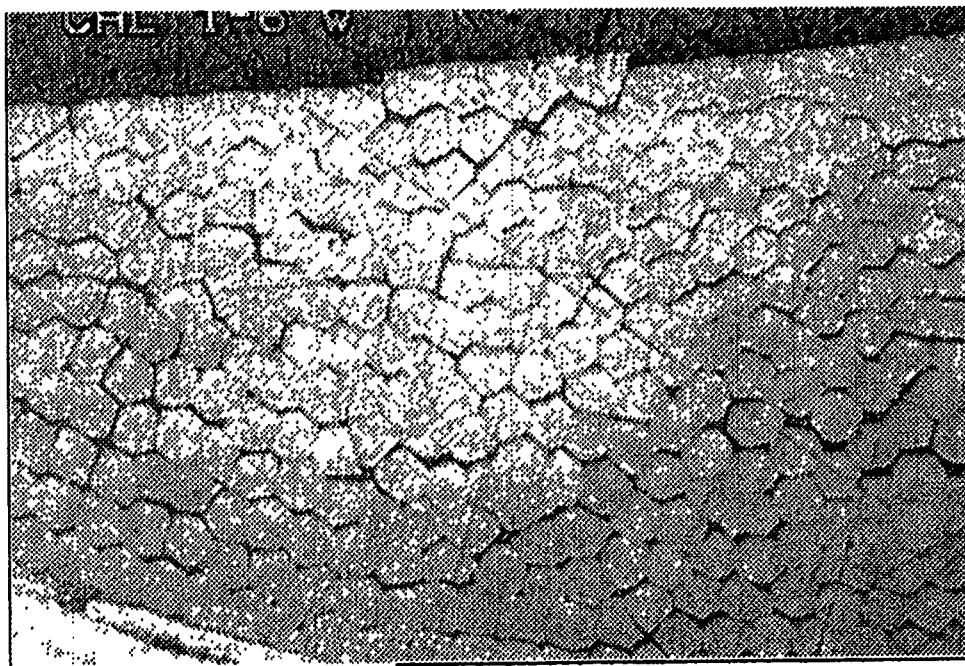
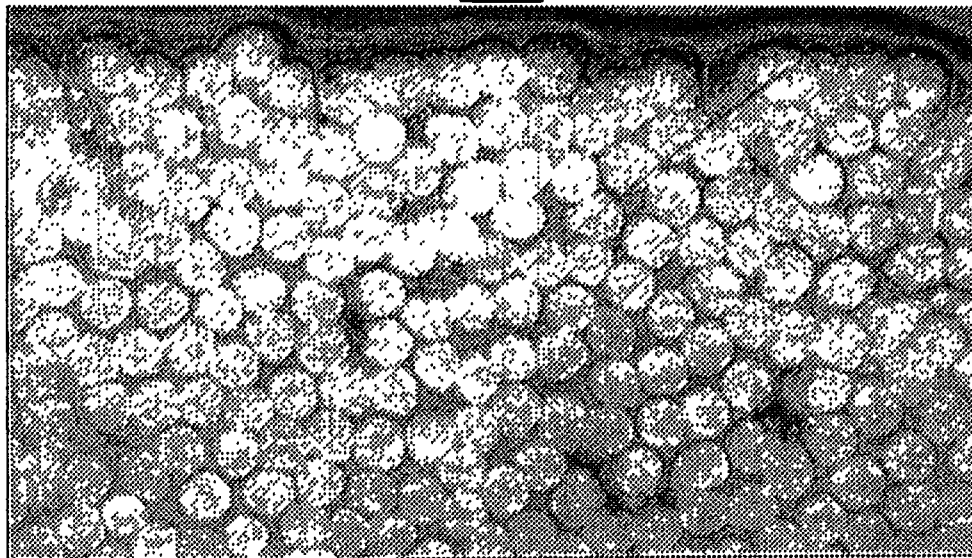


图 3b

实施例 2

本实施例举例说明了简单压平底部织造基底中的纱束以减小织造基底厚度不会使防弹性能得到足够的提高。如前文所述，在多种条件下压实

Hexcel 织造织物样式 762 织造基底，同时不压实被指定为项目 B 的织造基底样本以作为对照物。

项目 C 和 D 在硬金属辊与较软的纤维辊之间的辊隙中被压延，以缓解压力的有害作用。将金属辊温度设为 200℃以避免热降解。项目 B 不进行压延，项目 C 通过压延机辊隙一次，项目 D 通过压延机辊隙两次。如实施例 1 所述，压实之后小心地从织造基底中梳理出纱，捻至 1.1 的捻系数，然后测试抽出的纱的抗断力和 Gurley 孔隙率。作为尝试在不会引起显著热降解的情况下改善层压体防弹性的额外努力，使用较低的辊面温度 (175℃) 在实施例 1 所述的设备上压实项目 E。所有这些织造基底在压延之后均具有较小的织造基底厚度，这表示纱束在压延过程中被压平。

如实施例 1 所述，随后在织造基底样本的一面上进行涂覆并将 18 层层压体进行层叠、模制，然后根据 MIL-STD-662F 测试 V_{50} 。压延条件、机械特性数据和防弹数据汇总于表 4 和表 5 中。

表 5 显示，简单压平纱束和减小织造基底的厚度不足以提高防弹性能。据信，只有通过压实过程中使织造基底中的长丝变形才能显著提高防弹性能。

表 4

样本	初始厚度 (mm)	最终厚度 (mm)	辊温度 (C)	纤维体积分数	Gurley 孔隙率 (s)
B	0.57	0.57	...	48	< 1
C	0.57	0.52	200	53	< 1
D	0.57	0.52	200	53	< 1
E	0.57	0.44	175	62	< 1

表 5

样本	通过次数	所抽出的经纱的抗断力 (N)	所抽出的纬纱的抗断力 (N)	百分比变化 经纱抗断力	百分比变化 纬纱抗断力	防弹性, V50 (m/s)	防弹性, 提高的百分比	防弹性, V50 下的平均吸收能量 (J)	防弹性, 提高的百分比
B	无	294	289	646	...	230	0
C	1	252	239	- 14	- 17	638	- 1.4	224	- 3
D	2	212	212	- 28	- 27	640	- 1.0	226	- 2
E	1	---	324	---	11	618	0.6	211	1

实施例 3

用与实施例 1 相同的设备和条件压实紧密编织的织造基底 (Hexcel 样式 745) 样本和粗织孔或疏松编织的织造基底 (Hexcel 样式 747) 样本。涂覆之前未压实的对照物 (项目 F-H) 和压实的 (项目 5-7) 织造基底的物理特性数据示于表 6 中。然后如实施例 1 所述将初化的酚醛树脂薄膜涂覆在织造基底样本的一面上, 不同的是标称树脂含量占总预浸重量的 $11 \pm 2\%$ 。然后将涂覆的织造基层压体以经线平行的方式进行层叠, 树脂涂层全部面向同一方向, 然后根据 MIL-DTL-62474D(AT) 在热压机中进行模制, 不同的是另一半面板在 3.4 巴下模制, 而另一半在 34 巴下模制。根据 MIL-STD-662F 来测试层压板的 V_{50} , 方法是使用三对根据 MIL-P-46593A 在 40m/s 的射程内的 0.30 口径碎片模拟发射物, 以及三对两格令重 (0.130 克) 的标称硬度为 Rc 30 ± 2 、标称冲击端面面积 A_p 为 0.0625cm^2 的直立钢圆柱体。这样便得到 $0.14 < AD A_p / m_p < 0.42$ 的射程, 其中 AD 为靶面密度, 并且 m_p 为发射物质量。碎片模拟发射物尺寸与层压体厚度的比率范围是防弹品的关注点。

对由织造基底样式、压实状况 (压实层压体与对照物) 以及发射物类型的每种组合形成的两个层压体进行测试。在 20-25°C 和 40-65% 的相对湿度下以基本平行于靶中平面法线的方向冲击层压体。利用 V_{50} 和标称发射物质量来计算平均吸收能量。平均结果示于表 7 中。与织造基底对照物相比, 本发明的织造基底具有较高的压实度 (纤维密度 $> 75\%$), 而且 Gurley 孔隙率有所提高。在所选的织造基底覆盖系数、模制压力和发射物范围内, 本发明的模制层压体具有一致地较高的防弹性。

表 6

样本	Hexcel 织物样式	初始厚度 (mm)	最终厚度 (mm)	纤维 体积分数	初始 Gurley 孔隙率 (s)	Gurley 孔隙率的 提高程度
F	747	0.36	...	49	< 1	...
5	747	0.36	0.22	80	5.5	> 5.5X
G	747	0.36	...	49	< 1	...
6	747	0.36	0.22	80	5.5	> 5.5X
H	745	0.59	...	52	7	...
7	745	0.59	0.41	75	18.9	2.7X

表 7

样本	涂层重量 百分比	层压体中 的层数	模制 压力 (巴)	威胁	防弹性 V50 (m/s)	防弹性 提高的 百分比	防弹性 平均吸收 能量 (J)	防弹性 提高的 百分比
F	13	30	3.4	0.30 口径碎片	495	...	349	...
5	13	30	3.4	0.30 口径碎片	524	5.9	391	12
G	13	30	34	0.30 口径碎片	443	...	279	...
6	13	30	34	0.30 口径碎片	491	10.9	343	23
H	9	18	34	0.30 口径碎片	533	...	405	...

7	9	18	34	0.30 尺寸碎片	542	1.7	419	3
F	13	30	3.4	2 格令重的直立圆柱 体	1002	...	65	...
5	13	30	3.4	2 格令重的直立圆柱 体	1059	5.7	73	11.8
G	13	30	34	2 格令重的直立圆柱 体	972	...	61	...
6	13	30	34	2 格令重的直立圆柱 体	1000	2.8	65	5.7
H	9	18	34	2 格令重的直立圆柱 体	1003	...	65	...
7	9	18	34	2 格令重的直立圆柱 体	1021	1.8	68	3.6

实施例 4

如实施例 3 所述, 制备涂覆样式 747 织物的 30 层层压体的对照物和压实物, 涂层重量百分比为 13%, 不同的是根据 MIL-DTL-62474D 2 类 (非高压釜) 在 13.6 巴的压力下对其进行模制。利用水喷对其进行机加工。根据 ASTM D 790 以纵横比 8、16 和 54 来测试样本三点弯曲的弯曲硬挺度, 根据 ASTM D790 以纵横比 8 和 16 来测试挠曲强度, 根据 ASTM D 2344 以纵横比 4 来测试短梁剪切刚度。对每个测试、纵横比和材料重复进行六至十次。通过根据 [Tarnopol's kii and Kincis 1985, 第 5 章] 中所提出的方法测得的表观刚度来确定挠曲模量和实际层间剪切模量: 在坐标 (弯曲硬挺度)⁻¹ / (纵横比)⁻² 中绘制 ASTM D790 和 ASTM D 2344 的结果, 并进行线性回归拟合。实际挠曲模量为回归截距的倒数, 实际层间剪切模量为 1.2 除以回归的斜率。

表 8 列出了层压体机械特性的平均值。令人惊讶的是, 本发明具有较高的挠曲强度、实际挠曲模量和实际层间剪切模量, 而所有这些都是更坚固更耐用制品所需的特性。这与有关织物强化型防弹品层压体的文献 [Lastnik 等人 1984 年、Harpell 等人 1986 年、Vasudev 及 Mehlman 1987 年、Arndt 及 Coltman 1990 年] 相抵触, 这些文献一致发现这些特性下降时层压体的防弹性会提高。因此, 本发明提供了同时改善防弹性和刚性防弹制品结构完整性的可能性, 而这是现有技术未曾预见的事情。

本发明的制品还比较薄, 这是较小体积部件所期望的。

应注意的是, 面板的抗弯刚度与 (实际挠曲模量) × (板厚度)³ 成比例。由于本发明在类似模制条件下可得到比传统未压实的加强件更致密、更薄的制品, 因此期望本发明可提高实际挠曲模量, 使得厚度的减小不会导致面板抗弯刚度的降低。如表 8 所示, 本发明与对照物相比, 面板的抗弯刚度有所提高。

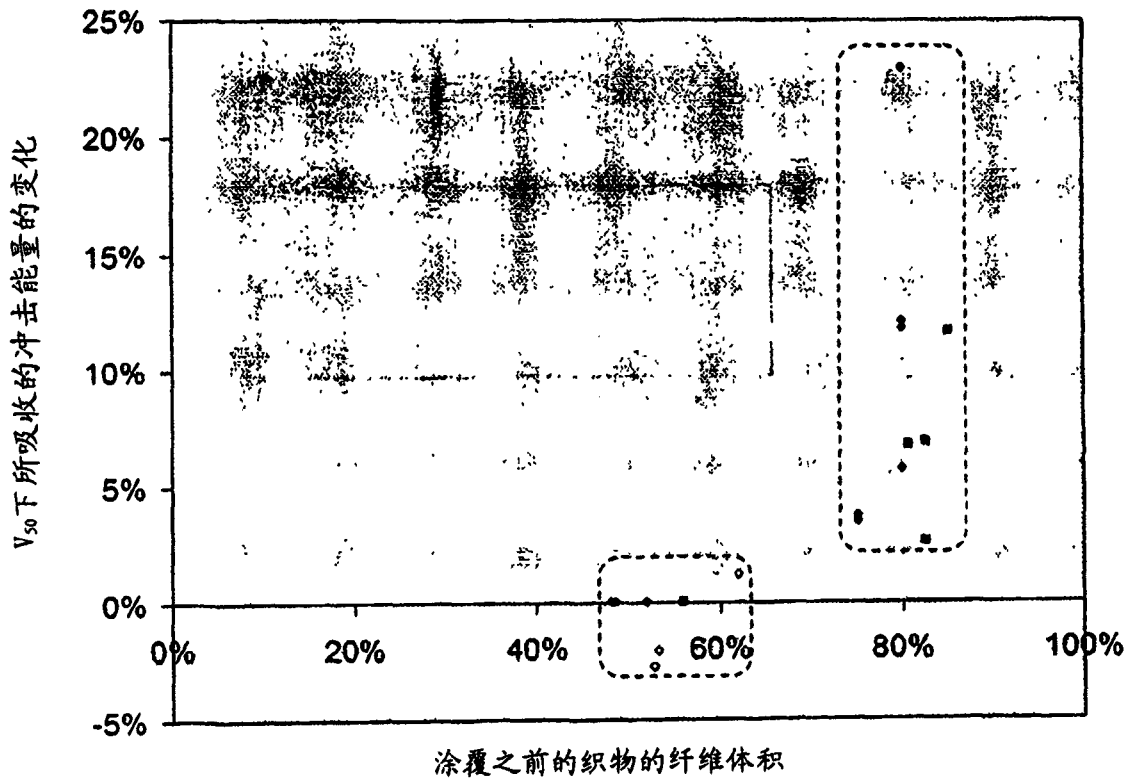
表 8

样本	纤维 体积分数	厚度 (mm)	挠曲 强度 (8:1) (MPa)	挠曲 强度 (16:1) (MPa)	实际 挠曲 模量 (GPa)	层间 剪切 模量 (MPa)	抗弯刚度中的 百分比改善
对照物	49	7.0	24.1	27.3	8.1	23.6	...
压实物	80	6.2	32.0	31.8	17.2	73.0	54

实施例 5

图 4 为相对于 V_{50} 下对照物平均吸收能量的百分比变化与所有压实的材料实施例 1 至 3 涂覆树脂之前的纤维体积分数的关系图表。鉴于实施例涉及具有不同预期性能的不同加强件，并用不同的发射物进行了测试，因此图线中有散点。然而，结果仍分为两种情况。纤维体积分数小于 70% 时，显示层压体的防弹性并未稳定提高。纤维体积分数为至少 70% 的纤维密度时，显示随着压实度提高和压缩压延温度升高，层压体的防弹性一致提高。

图 4



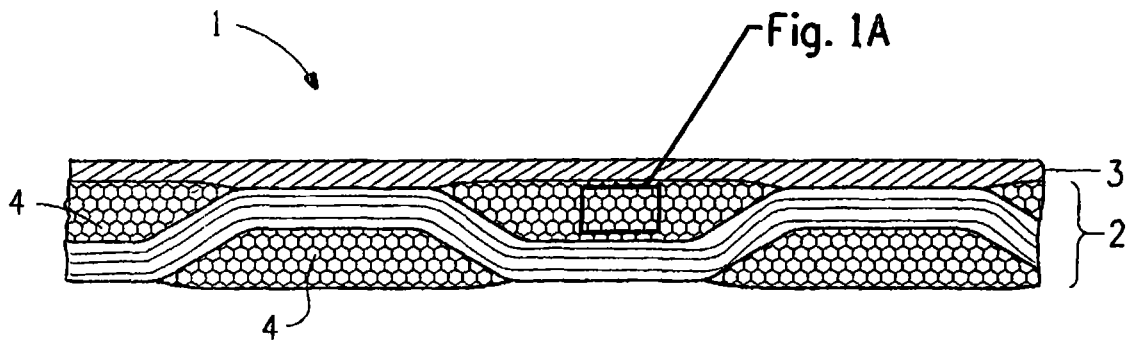


图1

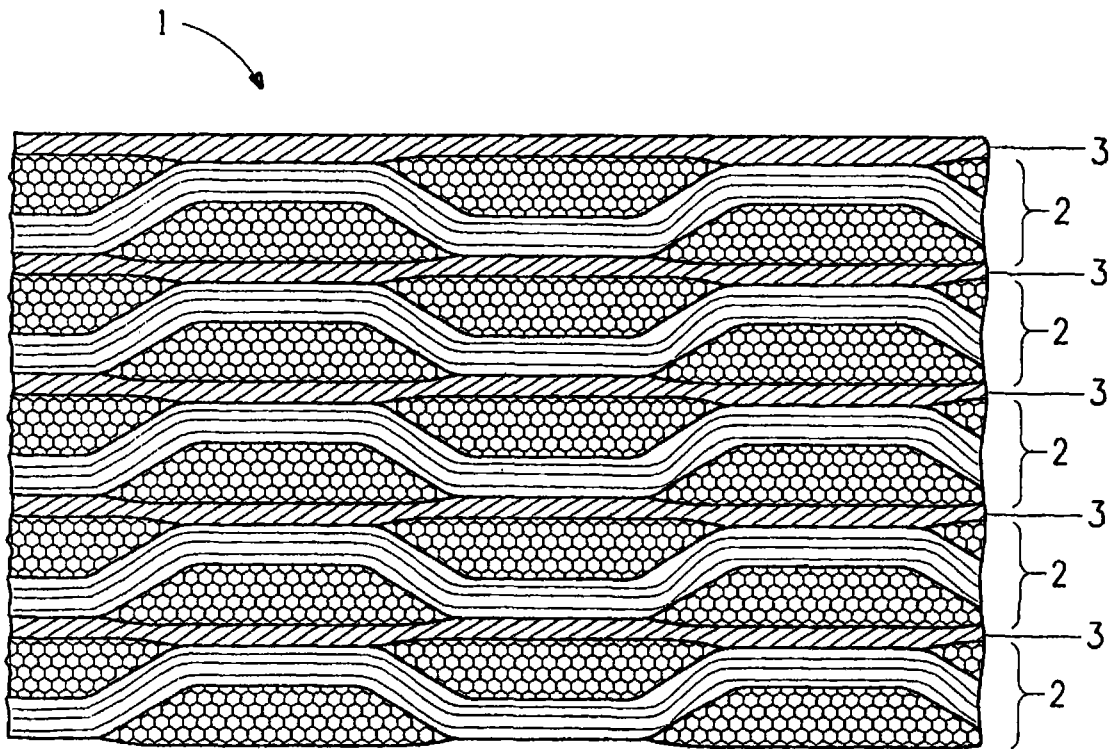


图2

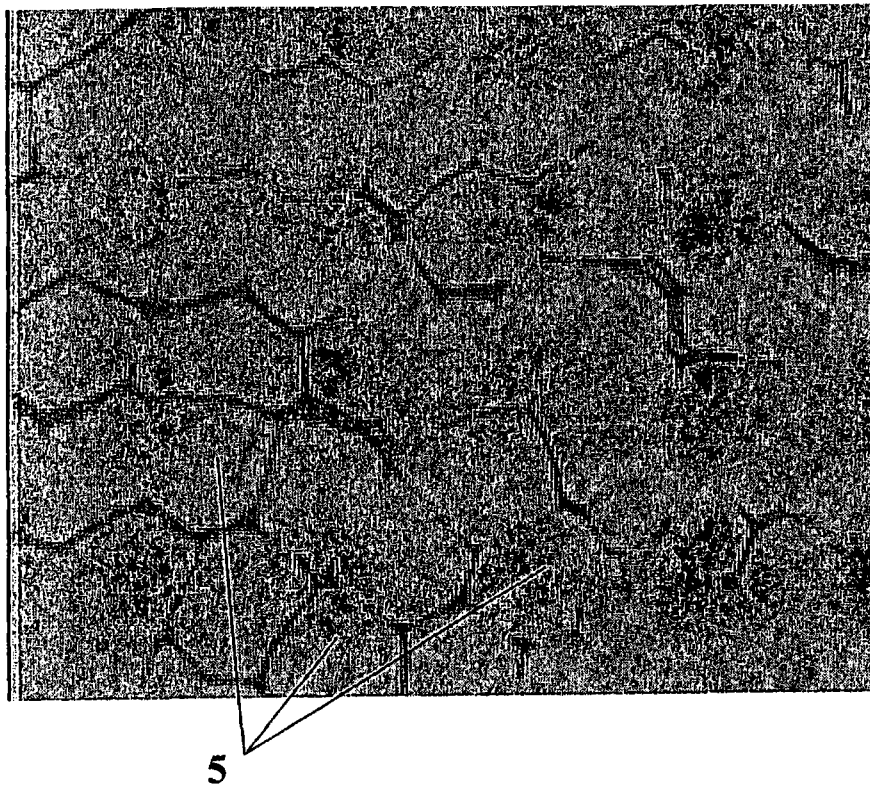


图1A

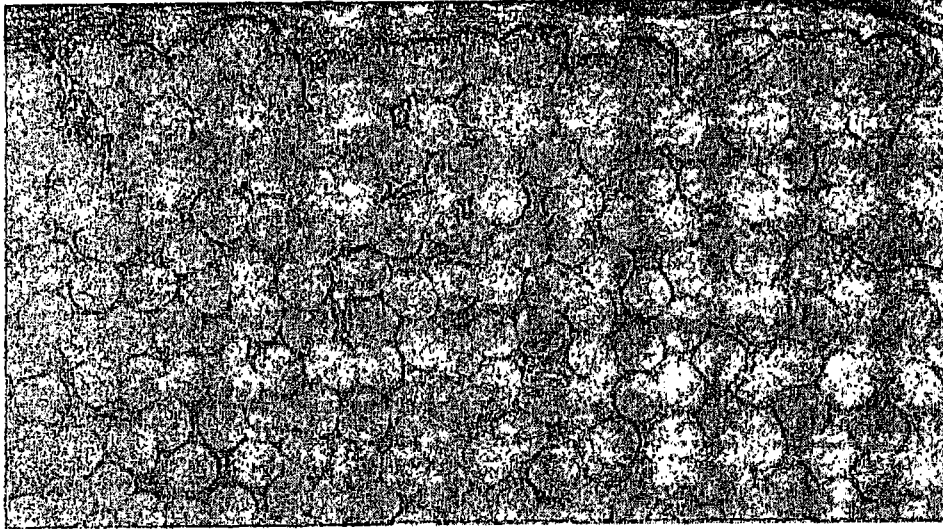


图 3A

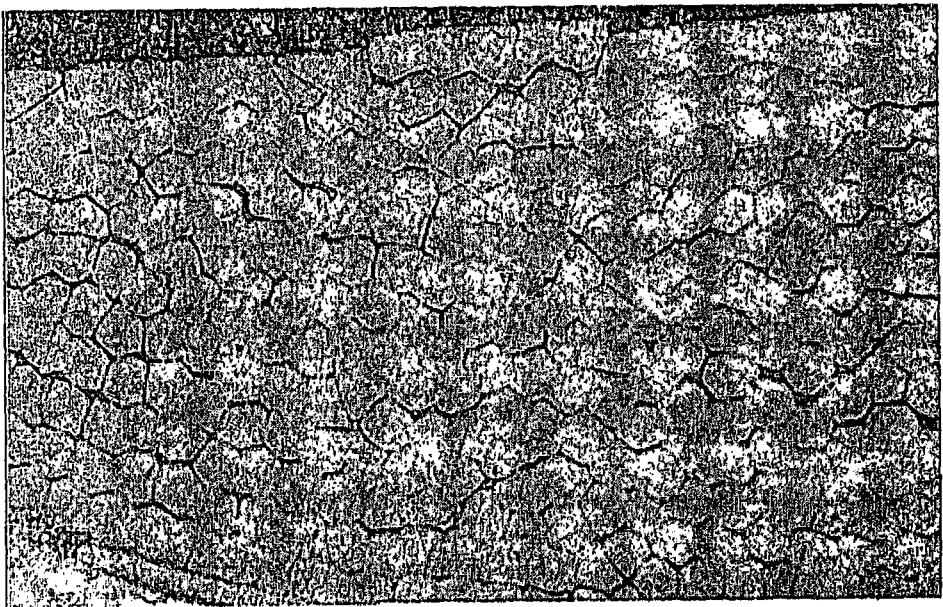
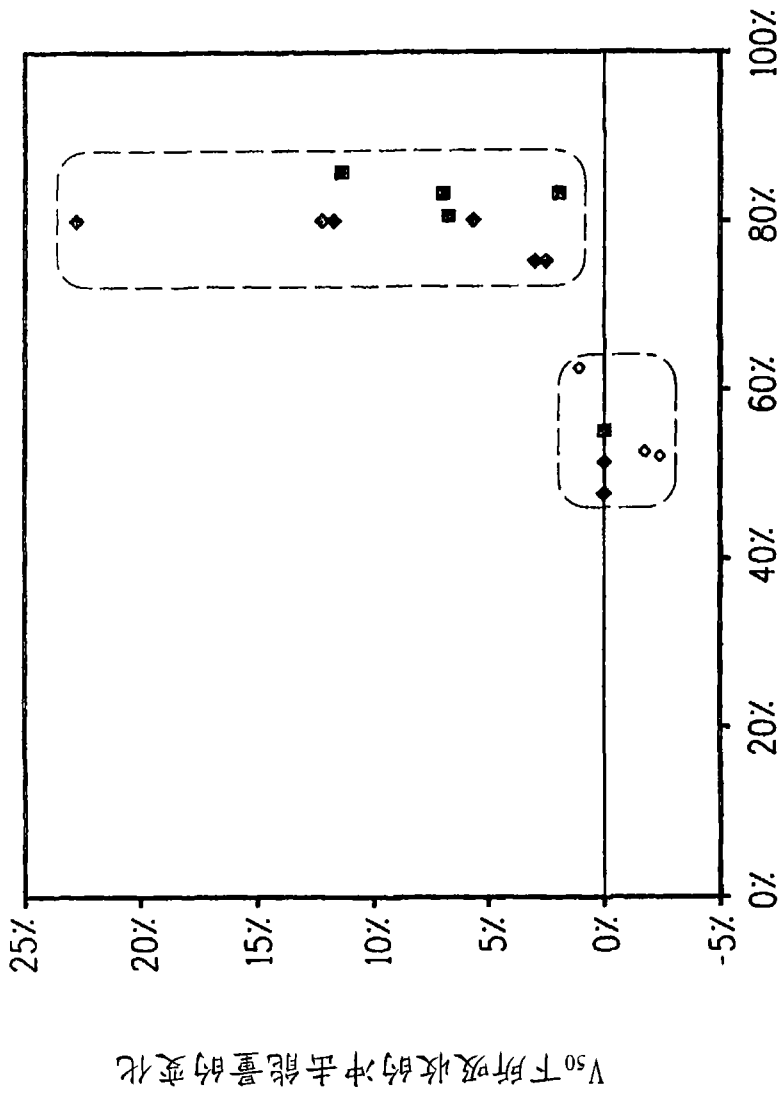


图 3B



涂覆之前的织物的纤维体积

图4