



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101326050 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680046311. 5

B32B 5/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 12. 07

D04H 13/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

F41H 5/04 (2006. 01)

60/749, 146 2005. 12. 08 US

D04H 3/04 (2012. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

D04H 3/007 (2012. 01)

2008. 06. 10

D04H 3/009 (2012. 01)

(86) PCT申请的申请数据

D04H 3/011 (2012. 01)

PCT/US2006/061736 2006. 12. 07

B29C 70/22 (2006. 01)

B29C 70/24 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

审查员 戴妮

W02007/067949 EN 2007. 06. 14

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·乔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 范赤

(51) Int. Cl.

B32B 5/12 (2006. 01)

D04H 3/10 (2012. 01)

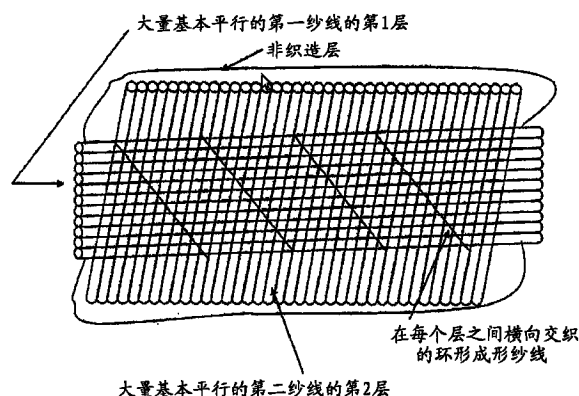
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

多轴向织物

(57) 摘要

本发明涉及多轴向织物,其包含:至少一个非织造织物、热塑性薄膜或热固性薄膜的层,包含在第一方向上基本平行的大量第一纱线的第一层,包含在第二方向上基本平行并相对于第一纱线歪斜或偏置的大量第二纱线的第二层,以及在所述层内横向交织的横向纱线,其中每个层可以以任意顺序布置并任选地涂覆有高粘度聚合物,该聚合物具有在约 -40 至约 0°C 范围内的 T_g,并在 20°C 下具有约 2×10⁶ 至约 10¹³ 泊的零剪切熔体粘度。



1. 一种多轴向耐弹道冲击织物,所述织物包含:
至少一个非织造织物、热塑性薄膜或热固性薄膜的层,
包含在第一方向上基本平行的大量第一纱线的第一层,
包含在第二方向上基本平行并相对于第一纱线歪斜或偏置的大量第二纱线的第二层,
在层内横向交织并为所述层提供机械支撑的横向纱线;
其中每个层可以任意顺序布置;和
至少一个层涂覆有包含高粘度聚合物的涂层,该聚合物具有在约 -40 至约 0℃ 范围内的 T_g ,并在 20℃ 下具有约 2×10^6 至约 10^{13} 泊的零剪切熔体粘度,所述涂层在非弹道冲击条件下处于流体状态,而在弹道冲击条件下处于非流体状态。
2. 权利要求 1 的织物,其中所述至少一种大量纱线包含芳族聚酰胺纤维。
3. 权利要求 1 的织物,其中所述至少一种大量纱线包含聚芳烃吡咯、聚吡啶吡咯、聚苯撑吡啶并双咪唑和聚芳族聚酰胺纤维。
4. 权利要求 3 的织物,其中每种大量纱线包含聚(2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑)。
5. 权利要求 1 的织物,其中所述至少一个非织造织物、热塑性或热固性薄膜的层为芳族聚酰胺毡。
6. 权利要求 5 的织物,其中所述芳族聚酰胺毡包含聚(对苯二甲酰对苯二胺)常产纤维。
7. 权利要求 1 的织物,其中所述横向纱线包含聚酯、聚乙烯、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚芳烃吡咯、聚吡啶吡咯或聚苯撑吡啶并双咪唑的纤维。
8. 权利要求 1 的织物,所述织物还包含在第三方向上基本平行并相对于第一纱线和第二纱线歪斜或偏置的大量第三纱线的第三纱线层。
9. 权利要求 8 的织物,其中所述至少一种大量纱线包含芳族聚酰胺纤维。
10. 权利要求 8 的织物,其中所述至少一种大量纱线包含聚苯撑吡啶并双咪唑纤维。
11. 权利要求 10 的织物,其中所述聚苯撑吡啶并双咪唑是聚(2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑)。
12. 权利要求 8 的织物,其中所述至少一个非织造织物、热塑性或热固性薄膜的层为芳族聚酰胺毡。
13. 权利要求 8 的织物,所述织物还包含在第四方向上基本平行并相对于第一、第二和第三纱线歪斜或偏置的大量第四纱线的第四纱线层。
14. 权利要求 13 的织物,其中所述至少一种大量纱线包含芳族聚酰胺纤维。
15. 权利要求 13 的织物,其中所述至少一种大量纱线包含聚苯撑吡啶并双咪唑纤维。
16. 权利要求 15 的织物,其中所述聚苯撑吡啶并双咪唑是聚(2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑)。
17. 权利要求 12 的织物,其中所述至少一个非织造织物、热塑性或热固性薄膜的层为芳族聚酰胺毡。
18. 一种衣服,其包含权利要求 1 的织物。
19. 一种制品,其包含权利要求 1 的织物。
20. 一种制造耐弹道冲击织物的方法,该方法包括:

使非织造织物、热塑性薄膜或热固性薄膜的层与包含在第一方向上基本平行的大量第一纱线的第一层接触，

使所述第一层与第二层接触，所述第二层包含在第二方向上基本平行并相对于第一纱线歪斜或偏置的大量第二纱线；和

使纱线与所述层横向交织形成多轴向织物；

其中至少一个层可任选涂覆有含高粘度聚合物的涂层，该聚合物具有在约 -40 至约 0℃范围内的 T_g ，并在 20℃下具有约 2×10^6 至约 10^{13} 泊的零剪切熔体粘度，所述涂层在非弹道冲击条件下处于流体状态，而在弹道冲击条件下处于非流体状态。

多轴向织物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2005 年 12 月 8 日提交的美国申请 No. 60/749146 的权益, 本文引入其公开内容作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及用于弹道应用的多轴向织物。

[0004] 发明背景

[0005] 人体防弹衣尤其是背心、头盔和其它制品通常由用于阻止子弹或其它射弹和强有力地施加到防弹板上的任何其它物体如刀具穿透的材料形成。这些制品主要用于武装部队, 但也有警察和平民应用。对提高战斗环境中士兵和警察所用的防弹系统的耐磨损性和整体有效性有不断增长的需要。防弹系统的总厚度和重量可影响耐磨损性, 但在目前已知的系统中减小这些参数可降低防弹板抵抗穿透的有效性。

[0006] 用于弹道应用的织物包括具有单向纤维的至少二个层使得第二层中的纤维斜交到第一层中的纤维上的那些是已知的。参见例如美国专利申请号 2002/0164911、2003/0228815 和 2005/0081571。

[0007] 已用粘合剂浸渍一些弹道构造。参见美国专利申请号 2004/0045428 和美国专利 6238768。美国专利 5160776 公开了一种复合材料, 其具有作为基质材料中某些高强度纤维网络的至少一个层。美国专利 4183993 公开了单向增强织物中层压材料的使用, 所述增强织物包括由大量纬编接缝和大量在纬编织物中固定的平行纵向延伸经纱嵌花 (warp inserts) 形成的纬编纱线织物。

[0008] 美国专利 5935678 公开了片形式的弹道叠层结构, 其包含单向取向纤维束的第一和第二阵列。该纤维束的第二阵列与纤维束的第一阵列以一定角度正交 (cross-plyed)。在这种构造中, 聚合物薄膜存在于纤维束的第一和第二正交阵列之间, 以便粘着纤维束的第一和第二阵列到一起而基本上没有薄膜渗透入纤维束内。美国专利 5677029 公开了具有至少一个纤维层和至少一个聚合物层的弹道制品, 其中所述聚合物层与全部或部分纤维层接触并结合。

[0009] 同时包含织造和非织造层的某些织物也是已知的。参见美国专利申请 2004/0132368。

[0010] 需要一种具有提高的性能的弹道织物和制品。

[0011] 发明概述

[0012] 提供多轴向织物, 该织物包含:

[0013] 至少一个非织造织物、热塑性薄膜或热固性薄膜的层,

[0014] 包含在第一方向上基本平行的大量第一纱线的第一层,

[0015] 包含在第二方向上基本平行并相对于第一纱线歪斜或偏置的大量第二纱线的第二层,

[0016] 在层内横向交织并为所述层提供机械支撑的横向纱线;

[0017] 其中每个层可以任意顺序布置并任选地涂覆有高粘度聚合物,该聚合物具有在约 -40 至约 0°C 范围内的 T_g ,并在 20°C 下具有约 2×10^6 至约 10^{13} 泊的零剪切熔体粘度。

[0018] 还提供包含这种织物的衣服和制品以及制造这类织物的方法。

[0019] 上面的概述和下面的详述都仅仅是示例性和解释性的,不限制本发明,其由所附权利要求所限定。

[0020] 附图简述

[0021] 附图中图示了实施方案以提高对本文提供的概念的理解。

[0022] 图 1 包含在多轴向织物的构造中使用多个单向层和横向纤维的图例说明。

[0023] 技术人员能认识到,图中的物体为了简洁和清楚而被示出,没有必要按比例描绘。例如,图中一些物体的尺寸可相对于其它物体被放大以帮助提高对实施方案的理解。

[0024] 示例性实施方案详述

[0025] 在一些实施方案中,本发明涉及多轴向织物,所述织物包含:

[0026] 至少一个非织造织物、热塑性薄膜或热固性薄膜的层,

[0027] 包含在第一方向上基本平行的大量第一纱线的第一层,

[0028] 包含在第二方向上基本平行并相对于第一纱线歪斜或偏置的大量第二纱线的第二层,

[0029] 在层内横向交织并为所述层提供机械支撑的横向纱线;

[0030] 其中每个层可以任意顺序布置并任选地涂覆有高粘度聚合物,该聚合物具有在约 -40 至约 0°C 范围内的 T_g ,并在 20°C 下具有约 2×10^6 至约 10^{13} 泊的零剪切熔体粘度。

[0031] 在一些实施方案中,至少一种大量纱线包含芳族聚酰胺纤维。

[0032] 在一些实施方案中,至少一种大量纱线包含聚芳烃吡咯 (polyareneazole)、聚吡啶吡咯 (polypyridazole)、聚苯撑吡啶并双咪唑 (polypyridobisimidazole) 和聚芳族聚酰胺纤维。一种优选的聚苯撑吡啶并双咪唑是聚 (2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑)。

[0033] 在一些实施方案中,至少一个非织造织物、热塑性或热固性薄膜的层为芳族聚酰胺毡。一些芳族聚酰胺毡包括聚 (对苯二甲酰对苯二胺) 常产纤维。

[0034] 合适的横向纱线包括聚酯、聚乙烯、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚芳烃吡咯、聚吡啶吡咯或聚苯撑吡啶并双咪唑的纤维。

[0035] 在一些实施方案中,所述织物还包含第三纱线层,该第三纱线层包含在第三方向上基本平行并相对于第一纱线和第二纱线歪斜或偏置的大量第三纱线。在一些实施方案中,所述织物包含第四纱线层,该第四纱线层包含在第四方向上基本平行并相对于第一、第二和第三纱线歪斜或偏置的大量第四纱线。

[0036] 本发明还涉及包含本文所述织物的衣服或制品。

[0037] 还提供制造织物的方法,其包括:

[0038] 使非织造织物、热塑性薄膜或热固性薄膜的层与包含在第一方向上基本平行的大量第一纱线的第一层接触,

[0039] 使所述第一层与第二层接触,所述第二层包含在第二方向上基本平行并相对于第一纱线歪斜或偏置的大量第二纱线;和

[0040] 使纱线与所述层横向交织形成多轴向织物;

[0041] 其中每个层可任选地涂覆有高粘度聚合物,该聚合物具有在约 -40 至约 0°C 范围

内的 T_g , 并在 20°C 下具有约 2×10^6 至约 10^{13} 泊的零剪切熔体粘度。

[0042] 通过参考以下详细描述的成本公开一部分的说明性和优选实施方案可更容易地理解本发明。应认识到, 权利要求的范围不限于本文描述和 / 或示出的具体设备、方法、条件或参数, 本文使用的术语仅仅用于举例描述特定实施方案之目的, 而无意于限制所要求的发明。另外, 说明书包括附加权利要求中使用的单数形式“一个”和“这个”包括复数, 对具体数值的提及包含至少这个具体值, 除非上下文以其它方式清楚指明。当表示数值范围时, 另一实施方案包含一个具体值和 / 或到另一个具体值。类似地, 当数值被表示为近似值时, 通过使用先行词“约”, 应认识到, 具体数值形成另一种实施方案。包括并可组合所有范围。

[0043] 本文使用的术语“偏置”简单地指不直接在上面。当提到两种多数纱线时, 术语“歪斜”指多数纱线彼此位于不同角度。可使用提供可接受性能的任何角度。本领域技术人员能确定具体构造的最佳歪斜。例如, 对于二个层, 多数可在 0° 和 90° 度处。其它实例实例中为 $0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}$ 度和 $0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}$ 度。

[0044] 用于所述层中的合适纤维的实例包括由聚合物制成的那些, 该聚合物如聚烯烃 (例如, 聚乙烯或聚丙烯)、聚酰亚胺、聚酯、聚 (乙烯醇)、聚吡咯如聚苯并咪唑 (PBI)、聚芳族聚酰胺如 E. I. Du Pont de Nemours and Company (DuPont), Wilmington, DE 以商标名 KEVLAR[®] 出售的聚 (对苯二甲酰对苯二胺), 和聚吡啶吡咯, 如可从 Magellan Systems International, Richmond VA 以商标名 M5[®] 得到的聚苯撑吡啶并双咪唑。纤维的强度按照 ASTM D-885 应为至少约 900MPa 以便提供良好的弹道透过阻力。优选地, 纤维还具有至少约 10GPa 的模量。

[0045] 当所述聚合物为聚酰胺时, 芳族聚酰胺是优选的。“芳族聚酰胺”是指其中至少 85% 的酰胺 ($-\text{CO}-\text{NH}-$) 键直接连接到两个芳环上的聚酰胺。合适的芳族聚酰胺纤维描述在 Man-Made Fibers Science and Technology, Volume 2, 章节标题 Fiber-Forming Aromatic Polyamides, 297 页, W. Black 等, Interscience Publishers, 1968。芳族聚酰胺纤维还公开在美国专利 4172938、3869429、3819587、3673143、3354127 和 3094511 中。可与芳族聚酰胺一起使用添加剂, 并已发现可将最多至 10wt% 的其它聚合物材料与芳族聚酰胺共混, 或可使用具有多至 10% 的用于取代芳族聚酰胺的二胺的其它二胺的共聚物, 或具有多至 10% 的用于取代芳族聚酰胺的二酰氯 (diacid chloride) 的其它二酰氯的共聚物。

[0046] 优选的芳族聚酰胺为对芳族聚酰胺, 聚 (对苯二甲酰对苯二胺) (PPD-T) 是优选的对芳族聚酰胺。PPD-T 是指由对苯二胺和对苯二酰氯的大约摩尔对摩尔聚合产生的均聚物, 以及由少量其它二胺结合对苯二胺和少量其它二酰氯结合对苯二酰氯得到的共聚物。通常, 其它二胺和其它二酰氯的使用数量可最多至对苯二胺或对苯二酰氯的约 10mol%, 或者可能稍微高些, 只要其它二胺和二酰氯没有干扰聚合反应的反应性基团即可。PPD-T 还指由结合其它芳族二胺和其它芳族二酰氯得到的共聚物, 如例如 2,6-萘酰氯或氯-或二氯对苯二酰氯或 3,4'-二氨基二苯基醚。

[0047] 当聚合物为聚烯烃时, 聚乙烯或聚丙烯是优选的。聚乙烯是指优选分子量超过 1 百万的主要为直链聚乙烯材料, 其可包含少量链支化或每 100 个主链碳原子不超过 5 个改性单元的共聚单体, 其还可包含与其混合的不超过约 50wt% 的一种或多种聚合物添加剂如烯烃-1-聚合物, 尤其是低密度聚乙烯、聚丙烯等, 或低分子量添加剂如常被加入的抗氧化

剂、润滑剂、紫外掩蔽剂、着色剂等。一种这类聚合物常被称为伸直线型聚乙烯 (ECPE)。同样,聚丙烯优选为分子量超过 1 百万的主要直链聚丙烯材料。高分子量直链聚烯烃纤维可在商业上得到。聚烯烃纤维的制备描述在美国专利 4457985 中。

[0048] 可通过使干成分的混合物与多磷酸 (PPA) 溶液反应制备聚芳烃吡咯聚合物如聚吡咯和聚吡啶吡咯。所述干成分可包含吡咯形成单体和金属粉末。通过利用至少一些本发明的优选实施方案可得到这些干成分的精确称量批料。

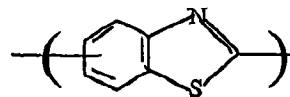
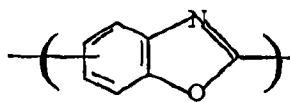
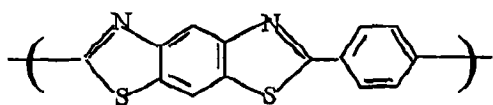
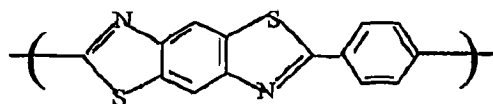
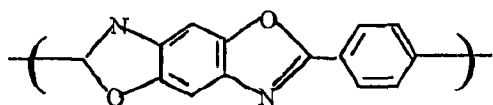
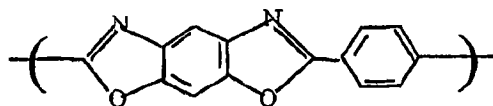
[0049] 示例性吡咯形成单体包括 2,5-二巯基-对-苯二胺、对苯二甲酸、双-(4-苯甲酸)、氧-双-(4-苯甲酸)、2,5-二羟基对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-吡啶并二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,6-喹啉二羧酸、2,6-双(4-羧基苯基)吡啶并双咪唑、2,3,5,6-四氨基吡啶、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、1,4-二氨基-2,5-二硫苯或它们的任意组合。优选地,吡咯形成单体包括 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸。在一些实施方案中,优选吡咯形成单体为磷酸化的。优选地,在多磷酸和金属催化剂存在下聚合磷酸化的吡咯形成单体。

[0050] 可利用金属粉末帮助构造最终聚合物的分子量。金属粉末一般包括铁粉末、锡粉末、钒粉末、铬粉末和它们的任意组合。

[0051] 混合吡咯形成单体和金属粉末,然后使混合物与多磷酸反应形成聚芳烃吡咯聚合物溶液。如果需要,可向聚合物溶液中加入另外的多磷酸。一般通过模或喷丝嘴挤出或纺成聚合物溶液来制备或纺成纤维。

[0052] 聚苯并噁唑 (PBO) 和聚苯并噻唑 (PBZ) 是两种合适的聚吡咯聚合物。这些聚合物描述在 PCT 申请 W093/20400 中。聚苯并噁唑和聚苯并噻唑优选由以下结构的重复单元组成:

[0053]



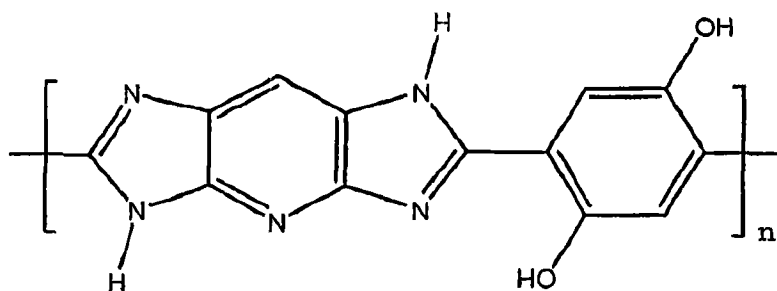
[0054] 尽管连接到氮原子上的所示芳族基团可为杂环,但它们优选为碳环;并且尽管它们可为稠合或未稠合的多环体系,但它们优选为单个六元环。尽管双吡咯主链中所示的基团为优选的对亚苯基基团,但该基团可被不干扰聚合物制备的任何二价有机基团取代,或完全没有基团。例如,所述基团可为至多 12 个碳原子的脂肪族基、甲代亚苯基、二亚苯基、双亚苯基醚等。

[0055] 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 个和优选至少 100 个重复单元。聚合物的制备和那些聚合物的纺纱公开在上述 PCT 专利申请 W093/20400 中。

[0056] 由聚(吡啶吡咯)聚合物制备的纤维适用于本发明。这些聚合物包括聚(吡啶咪唑)、聚(吡啶并噻唑)、聚(吡啶噁唑)、聚(吡啶并双咪唑)、聚(吡啶并双噻唑)和聚(吡啶并双噁唑)。

[0057] 聚(吡啶并双咪唑)为具有高强度的刚棒聚合物。聚(吡啶并双咪唑)纤维可具有至少 20dl/g 或至少 25dl/g 或至少 28dl/g 的特性粘度。这类纤维包括 PIPD 纤维(也称为 M5[®]纤维和由聚[2,6-二咪唑并[4,5-b:4,5-e]-吡啶基-1,4(2,5-二羟基)]亚苯基制备的纤维)。PIP D 纤维基于以下结构:

[0058]



[0059] 聚(吡啶并双咪唑)纤维可被区分为众所周知的市售PBI纤维或聚(苯并咪唑)纤维,其中聚(苯并咪唑)纤维是聚(双苯并咪唑)。聚(双苯并咪唑)纤维不是刚棒聚合物,与聚(吡啶并双咪唑)纤维相比具有低的纤维强度和低的拉伸模量。

[0060] PIPD纤维被报道具有平均模量为约310GPa(2100克/旦)和平均强度最高约5.8GPa(39.6克/旦)的潜力。这些纤维已被描述在Brew等, Composites Science and Technology 1999, 59, 1109; Van der Jagt和Beukers, Polymer 1999, 40, 1035; Sikkema, Polymer 1998, 39, 5981; Klop和Lammers, Polymer, 1998, 39, 5987; Hageman等, Polymer 1999, 40, 1313中。

[0061] 所述织物、制品、衣服等可具有附加的层或可具有靠近其它织物或片的本文描述的织物。高性能纤维结构可呈现多种形式,如编织织物、纺织织物、单织(uniweave)结构、单向片、多向片(例如,具有以约20和90度之间的角度交叉的纤维的那些)、非织造层(例如毡)或甚至单纤维。纤维结构可采用本发明的独立纤维结构的超过10、20、40或60个层的形式。

[0062] 一些层可用聚合物处理。处理的层可被放在远离冲击点的背面,或可被放在中间,或以为优化防弹衣性能的任何其它方式放置。对于每个处理的层,聚合物浓度可相同,或可在层与层之间变化以在整个包上提供所需的劲度变化。处理的层可用于由层与层之间可以变化的织物结构类型组成的包中。

[0063] 保护性防弹衣是本发明的一个主要应用。可通过标准背心制造方法如缝合将高性能纤维结构制造成防弹衣。防弹衣由生产商构造以便满足耐穿透、钝伤和National Institute of Justice通过NIJ 100-98确定的其它要求。根据NIJ 100-98,弹道板被组装成单一单元的方式,其在生产商之间彼此不同。在一些情况下,多个层被围绕所述板的整个边缘斜线缝合;在其它情况下,所述层在几个不同的位置处被粗缝在一起。一些生产商大量垂直或水平缝合行组装纤维;一些可能甚至缝合整个弹道板。没有证据表明缝合会损害所述板的耐冲击性能。事实上,缝合往往提高整体性能,尤其在钝伤情况下,取决于所用织物的类型。

[0064] 在本发明的一些实施方案中,将具有低玻璃化转变温度的一种或多种高粘度聚合物粘合剂涂覆到或浸渍到纤维结构。高粘度聚合物粘合剂可不同地被称作聚合物或粘合剂。另外,当使用术语浸渍时,应认识到也旨在包括涂敷。在提高耐钝伤性的同时也保留了优异的耐冲击性。背面变形(BFD)是钝伤的指示,即BFD越低,穿戴保护设备的人支撑外伤越少。以低含量浸渍到纤维结构内的液体粘合剂被认为在弹道冲击条件下基本通过改变织物中纤维的滑动摩擦用作摩擦增强剂。此外,这类材料使得背面变形减少,同时保持或稍微提高制品如防弹衣内对穿透的耐冲击性。BFD以毫米(mm)表示。

[0065] 在一些实施方案中,本发明还为一种制品,其包含用约1-15wt%的Tg在约-40℃

和 0℃ 之间的高粘度粘合剂浸渍（或涂敷）的高性能纤维结构的一个或多个层。以 10℃ / min 加热速度使用差示扫描量热法 (DSC) 测量玻璃化转变温度。选择转变的中心点作为 T_g 。在整个说明书中, T_g 以℃表示。

[0066] 通常,液体粘合剂优于固体粘合剂。固体粘合剂基质可导致降低的耐冲击穿透性,就象其它较硬添加剂以及由于约 15wt% 或更多粘合剂添加剂存在而导致太硬或摩擦太高的体系一样。如下面所述,当高速射弹冲击多个层时,浸渍织物中非常高的摩擦和刚性期望这类行为。

[0067] 关于冲击过程中具有低 T_g 粘合剂的织物的响应,重要的是考虑这些系统的应变率相关性。用实验理解这一点的一种方法是施加频率相关的动态力学方法。为了测试,用聚(乙烯基丙酸酯) (PVP) 或用聚(甲基丙烯酸己酯) (PHM) 浸渍惰性玻璃载体织物。用甲苯使 PHM 从溶液中沉淀出来并除去甲苯。在频率相关的动态力学分析 (DMA) 中使用这些样品。试验和设备都是标准的,描述在“Use of a Dynamical Mechanical Analyzer to Study Supported Polymers” Starkweather, H. W., Giri, M. R., J. Appl. Polym. Sci. 1982, 27, 1243 中。频率相关的玻璃化转变被作为损失信号中的最大值来解决。取频率极值,在 0.1Hz 和 30Hz, PHM 的 T_g 分别从 -18.5℃ 到 -2℃。在相同频率范围内, PVP 的 T_g 为 3℃ 到 12.5℃。这分别对应于 PHM 和 PVP 的活化能为 40kcal/mol 和 65kcal/mol。弹道事件(event) 的非常高的应变率有助于高的变形等效频率 ($>> 10^5$ Hz)。这种升高的应变率容易将 PVP 和 PHM 从液体转变到玻璃态固相。例如,在 10^5 Hz 下,基于 PHM 这种活化能的 T_g 将变换到 25℃。这个值表明,在弹道冲击引起的高应变率下,即使 PHM 在室温下也能很好地到玻璃相。

[0068] 本发明中使用的高粘度粘合剂的 T_g 在约 -40 至约 0℃ 的范围内,优选在约 -35 至约 -10℃ 的范围内。对于这些材料,来自弹道事件的高应变率足以变换这种频率相关的 T_g 超过室温,将粘性粘合剂转变成刚性玻璃态固体。由于低的 T_g 和“流体”特性,这些粘合剂提供了用于制备静态条件下舒适的防护背心的柔性织物。如果玻璃化转变在约 -40℃ 以下,则应变率不能高到足以将该体系转变到玻璃相。

[0069] 如上所述,在一些优选实施方案中,粘合剂应为高粘度聚物流体。它们不应是弹性固体、非常高分子量的聚合物、半结晶弹性固体或交联弹性固体。如这些的聚合物可减小穿透阻力并更硬,从而导致舒适性降低。此外,以低水平施加的固体粘合剂尤其不能自复原,一旦织物变形很大就会失去有效性。

[0070] 这些高粘度粘合剂提供中等至相对高的摩擦。对于 T_g 在约 -40℃ 至约 0℃ 范围内的高粘度粘合剂,在干织物对照样品上的提高的摩擦与 BFD 很好关联并有助于性能优势。浸渍添加剂的粘度还与织物劲度相关。

[0071] 除了 T_g 外,本发明中使用的粘合剂特征还可在于它们的分子量 (M_w) 和粘度。分子量为重均值,一般通过凝胶渗透色谱法测定。粘性流体聚合物的分子量可在例如约 20000-400000g/mol (在一些实施方案中 20000-100000) 的范围内。粘性流体聚合物的所需粘度范围为约 2×10^6 到约 10^{13} 泊。一般在室温下测量粘度,但通常,本文提供的目标粘合剂的粘度在室温下太高而难以通过标准技术测量。在这种情况下,通过由高温熔体粘度、熔体流动指数特征或其它定性流变学特性外推估计。用于聚物流体零剪切粘度表征的一种典型方法是锥板流变测定法或毛细管测粘法。在上述范围以外的低粘度一般会降低性能,如在具有低 T_g 的硅氧烷流体的情况下,即使具有高 M_w 的那些。这些材料由于润滑减少

摩擦。这与差的弹道性能有关,如 Briscoe, B. J., Motamedi, F. 在“Theballistic impact characteristics of aramid fabrics:the influence of interfacefriction”, Wear 1992 158(1-2), 229 中所公开。

[0072] 具有适宜性质的液体粘合剂可通过多种方式形成,包括悬浮液、乳液或熔体聚合,并以共混物或共聚物的形式。用作本文高粘度粘合剂的聚合物的实例包括聚(乙烯基丙酸酯)、聚(甲基丙烯酸己酯)、聚(丙烯酸异丙酯)和乙烯/丙烯酸甲酯共聚物(其中乙烯含量为 38wt%,丙烯酸甲酯含量为 62wt%)。

[0073] 将流动和模量性质明显不同于固体弹性体的高粘度粘合剂浸渍到弹道织物内。在聚芳族聚酰胺织物中约 1 至约 15wt%添加剂水平范围内,发现理想的高水平的耐冲击穿透性和背面变形(钝伤度量),这取决于处理了多少层。认为与在目前使用的织物背心中提供令人满意的钝伤保护所需要的面积密度相比,这类体系能提供约 20-30%的重量节约。本发明中使用的高粘度粘合剂具有能使它们在本发明中提供理想的液体粘合剂性能的玻璃化转变温度 T_g ,并通过纤维结构中的粘度和摩擦效应控制背面变形。

[0074] 对于本文之目的,术语“纤维”被定义为在垂直于其长度的横截面上具有高的长度对宽度比的相对柔性的宏观均匀体。纤维横截面可为任何形状,但一般为圆形。本文中的术语“纤丝”或“连续纤丝”与术语“纤维”互换使用。

[0075] 本文中使用的术语“常产纤维”指被切割至所需长度的纤维或与纤丝相比在垂直于其长度的横截面上自然存在或自然具有低的长度对宽度比的纤维。所述长度可为约 0.1 英寸到几英尺。在一些实施方案中,长度为约 0.1 英寸至约 8 英寸。将人造常产纤维切至适合在棉、羊毛或精纺毛纱纺纱设备上加工的长度。

[0076] 常产纤维可具有 (a) 基本均匀的长度, (b) 可变或随机长度,或 (c) 常产纤维的亚型具有基本均匀长度以及其它亚型中的常产纤维具有不同长度,亚型中的常产纤维混合到一起形成基本均匀的分布。

[0077] 在一些实施方案中,合适的常产纤维具有 1-30 厘米的长度。通过短纤维工艺制造的常产纤维产生 1-6 厘米的纤维长度。

[0078] 常产纤维可通过任何工艺来制造。常产纤维可通过拉断连续纤维来形成具有变形截面用作卷边的常产纤维。可使用旋转切割机或截切机由连续直纤维切割常产纤维,产生直(即不卷曲)的常产纤维,或另外由沿常产纤维长度具有锯齿状卷边的卷曲连续纤维切割常产纤维,卷曲(或重复弯曲)频率不超过 8 次卷曲/厘米。

[0079] 拉断常产纤维可通过在拉断操作中折断一拖(tow)或一束连续纤丝来制造,拉断操作具有一个或多个规定距离的折断区域,形成具有由折断区域调整控制的平均切断长度的随机可变纤维团。

[0080] 可使用本领域中众所周知的传统长和短纤维环锭纺纱工艺将本发明的常产纤维转变成纱线。对于短纤维,一般使用 3/4 英寸到 2-1/4 英寸(即 1.9-5.7cm)的棉体系纺纱纤维长度。对于长纤维,一般使用不超过 6-1/2 英寸(即 16.5cm)的精纺或羊毛体系纺纱纤维。但是,这无意于限制于环锭纺纱,因为还可使用气流喷射纺纱、自由端纺纱和能将常产纤维转变成可使用纱线的许多其它类型纺纱来纺纱线。

[0081] 拉断常产纤维一般具有不超过 7 英寸(即 17.8cm)长的长度,使用传统拉断拖到顶部纤维工艺可达到 15。通过例如在 PCT 专利申请 W00077283 中描述的工艺,具有最高约

20 英寸（即 51cm）的最大长度的常产纤维也是可能的。通过使用利用气流喷射的纤维缠结将纤维固结成纺纱线，这样制得的纱线具有在 3-7 克 / 分特的强度。这些纱线可具有二次缠绕，即它们可在形成后被缠绕以赋予纱线更高的强度，在这种情况下，强度可在 10-18 克 / 分特（即 9-17 克 / dtex）范围内。拉断常产纤维通常不需要卷曲，因为所述过程赋予纤维一定程度的卷曲。

[0082] 术语连续纤维指具有相对小直径并且其长度比常产纤维所指示长度长的柔性纤维。可通过本领域技术人员熟知的工艺将连续纤维纤维转变成多纤维纱线。

[0083] 本发明的织物可采取大量构造，包括但不限于编织或织造织物或非织造结构。这类织物构造对于本领域技术人员来说是众所周知的。

[0084] “非织造”织物指纤维网络，包括单向（如果包含在基质树脂内）、毡、纤维棉絮等。

[0085] “织造”织物指使用任何织物织法如平织、爪纹织（crowfoot）、方平织、缎面织、斜纹织等的织造织物。平织和斜纹织被认为是商业中最常用的织法。

[0086] 通过下面的实施例举例说明本发明，这些实施例不用于限制本发明的范围。

[0087] 实施例

[0088] 对比实施例 1

[0089] 在对比实施例 1 中，用 1570 分特高强度的聚（对苯二甲酰对苯二胺）连续长丝纱线制造多轴向织物的层，该连续长丝纱线具有 1.66 分特 / 纤维的线密度，可从 E. I. DuPont de Nemours and Company 以商标 Kevlar® 129 得到。所述织物的每个层都由四组平行纱线构成，纱线每英寸有 20 经纱，以不同角度排列，并通过一组低旦和低强度的成圈聚乙烯纱线束缚到一起，如图 1 中。每个多轴向层的面密度为约 0.52kg/m²。多轴向织物中使用的四组纱线的拉伸强度为 24.3 克 / 分特，纤维的密度为 1.44 克 / cm³。多轴向织物层的稳定性相对差。多轴向织物层中的纱线可因尖物体穿透而被扭曲和推开。

[0090] 将约 15"×15" 大小的多轴向织物的九个层围绕边缝合到一起，并用交叉缝合形成总面密度为约 4.7kg/m² 的复合结构。然后，按照用于 Level II 的 NIJ 弹道标准 0101.01 对着 9mm 子弹测试组件的弹道 V50 和背面变形。由于织物层的低结构稳定性，该实施例的复合结构的结果尤其是背面变形是差的。

[0091] 实施例 1

[0092] 在本发明的实施例 1 中，用 1570 分特高强度的聚（对苯二甲酰对苯二胺）连续长丝纱线和可从 Tex Tech Industries 得到的芳族聚酰胺毡的层制造多轴向织物的层，所述连续长丝纱线具有 1.66 分特 / 纤维的线密度，可从 E. I. DuPont de Nemours and Company 以商标 Kevlar® 129 得到。织物的每个层都由四组平行纱线构成，纱线每英寸有 20 经纱，以不同角度排列，并通过一组低强度的成圈聚乙烯纱线将织物的每个层和芳族聚酰胺毡的层束缚到一起，如图 1 中。本发明的每个多轴向层的面密度为约 0.69kg/m²。多轴向织物中使用的四组纱线的拉伸强度为 24.3 克 / 分特，纤维的密度为 1.44 克 / cm³。本发明的多轴向织物层的稳定性非常好。

[0093] 将约 15"×15" 大小的本发明的多轴向织物的七个层围绕边缝合到一起，并用交叉缝合形成总面密度为约 4.8kg/m² 的复合结构。然后，按照用于 Level II 的 NIJ 弹道标准 0101.01 对着 9mm 子弹测试组件的弹道 V50 和背面变形。本发明的该实例的复合结构的结果尤其是背面变形大大好于对比实施例 1 中描述的现有技术的结果。

[0094]

实施例 2

[0095] 在本发明的实施例 2 中,用 1570 分特高强度的聚(对苯二甲酰对苯二胺)连续长丝纱线和可从 E. I. DuPont de Nemours and Company 得到的约 38 微米厚度的 Surlyn® 薄膜的二个层制造多轴向织物的层,该连续长丝纱线具有 1.66 分特/纤丝的线密度,可从 E. I. DuPont de Nemours and Company 以商标 Kevlar® 129 得到。织物的每个层都由四组平行纱线、在第一和第二组平行纱线之间一个 Surlyn® 薄膜层和在第三和第四组纱线之间的一个 Surlyn® 薄膜层构造成,纱线每英寸有 20 经纱,以不同角度排列。通过一组低强度的成圈聚乙烯纱线将整个结构束缚到一起,并在一次操作中产生,如图 1 中。本发明的每个多轴向层的面密度为约 0.596kg/m^2 。多轴向织物中使用的四组纱线的拉伸强度为 24.3 克/分特,纤维的密度为 1.44克/cm^3 。在 100°C 和 0.5MPa 压力下在挤压下进一步固结每个层约 10 分钟。本发明的固结多轴向织物层的稳定性非常好。

[0096] 将约 $15'' \times 15''$ 大小的本发明的固结多轴向织物的八个层在角处粗缝形成总面密度为约 4.8kg/m^2 的复合结构。然后,按照用于 Level II 的 NIJ 弹道标准 0101.01 对着 9mm 子弹测试组件的弹道 V50 和背面变形。本发明的该实例的复合结构的结果尤其是背面变形大大好于对比实施例 1 中描述的现有技术的结果。

[0097]

实施例 3

[0098] 在本发明的实施例 3 中,用 1570 分特高强度的聚(对苯二甲酰对苯二胺)连续长丝纱线和可从 Tex Tech Industries 得到的芳族聚酰胺毡的层制造多轴向织物的层,该连续长丝纱线具有 1.66 分特/纤丝的线密度,可从 E. I. DuPont de Nemours and Company 以商标 Kevlar® 129 得到。织物的每个层都由四组平行纱线和芳族聚酰胺毡的层构造成,纱线每英寸有 20 经纱,以不同角度排列,并通过一组低强度的成圈聚乙烯纱线将织物的每个层束缚到一起,如图 1 中。本发明的每个多轴向层的面密度为约 0.69kg/m^2 。多轴向织物中使用的四组纱线的拉伸强度为 24.3 克/分特,纤维的密度为 1.44克/cm^3 。利用约 2wt% 的高粘度聚合物将多轴向织物的层进一步涂到织物外层(与毡相对)上,所述高粘度聚合物具有在 -40°C 至约 10°C 范围内的 T_g ,在 20°C 下的零剪切熔体粘度为 2×10^6 至约 10^{13} 泊,并具有约 20000–100000 的分子量。本发明的多轴向织物层的稳定性非常好。将约 $15'' \times 15''$ 大小的本发明的多轴向织物的七个层围绕边缝合到一起,并用交叉缝合形成总面密度为约 4.9kg/m^2 的复合结构。然后,按照用于 Level II 的 NIJ 弹道标准 0101.01 对着 9mm 子弹测试组件的弹道 V50 和背面变形。本发明的该实例的复合结构的弹道 V50 和背面变形尤其是后者大大好于对比实施例 1 中描述的现有技术的结果。

[0099] 应认识到,在单独的实施方案上下文中为了清楚描述的某些特征还可组合提供在单个实施方案中。相反,为了简洁而在单个实施方案上下文中描述的各种特征也可单独或以任意子组合来提供。

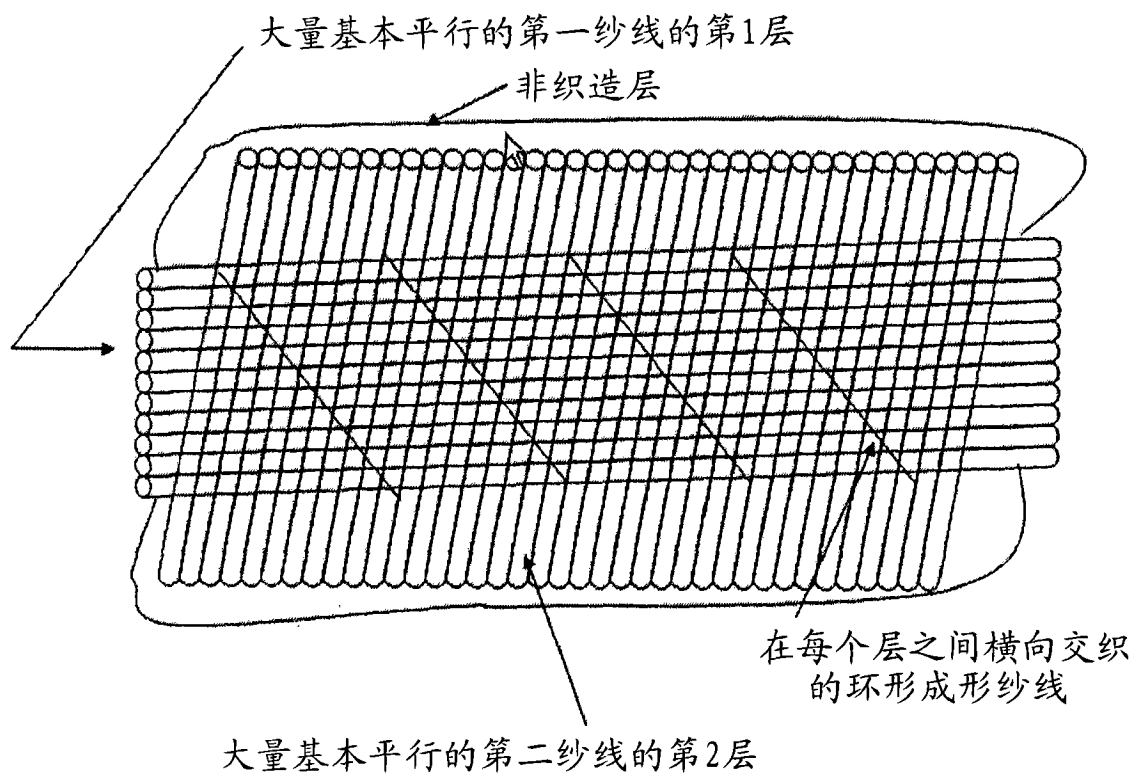


图 1