



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103260868 B

(45)授权公告日 2019.10.25

(21)申请号 201180059845.2

(22)申请日 2011.12.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103260868 A

(43)申请公布日 2013.08.21

(30)优先权数据
10194966.7 2010.12.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/072645 2011.12.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/080274 EN 2012.06.21

(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 鲁洛夫·马里萨恩

科恩·普特恩·范

安托恩·玛丽亚·渥斯培根

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51)Int.Cl.
B32B 5/26(2006.01)
F41H 5/04(2006.01)

(56)对比文件
GB 1057444 A,1967.02.01,
CN 1398213 A,2003.02.19,
US 2007/0071941 A1,2007.03.29,
US 3526565 A,1970.09.01,
DE 19707125 C2,2000.02.03,
CN 101861508 A,2010.10.13,
CN 1034769 A,1989.08.16,

审查员 张巍

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

带以及含有该带的产品

(57)摘要

本发明涉及一种包含融合的聚合物纤维的纤维带,所述纤维带具有带厚度和带宽度,所述带的特征为,带厚度沿着整个带宽度的变化系数(CV)为至多6%。

1. 一种包含融合的单向排列的聚合物纤维的纤维带,其中至少75质量%的所述融合的单向排列的聚合物纤维沿着共同的方向基本平行地取向,所述纤维带具有带厚度和带宽度,所述带的特征为,所述带厚度沿着整个带宽度的变化系数为至多6%,所述带的厚度在1 μm 和200 μm 之间,所述聚合物纤维的拉伸强度为至少1.2GPa,所述带厚度的变化系数通过如下步骤计算得到:

- (i) 通过将所述带嵌入环氧树脂并切割嵌入的带-树脂体系以得到带的横截面;
- (ii) 用显微镜选择放大,从而使所述带的宽度约等于所述带厚度的40倍;
- (iii) 在分布均匀的、沿着所述带宽度的位置,5次测量所述带的局部厚度;
- (iv) 将如此获得的5个测量值的标准差除以5个测量值的平均值。

2. 如权利要求1所述的带,其中,所述带厚度沿着整个带宽度的变化系数为至多3%。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的带,其中,所述带的宽度与厚度之比为至少5:1。

4. 如权利要求1或权利要求2所述的带,其中,所述带的宽度在1mm和2000mm之间。

5. 如权利要求1或权利要求2所述的带,其中,所述聚合物纤维是聚烯烃纤维。

6. 如权利要求5所述的带,其中,所述聚合物纤维是超高分子量聚乙烯纤维。

7. 如权利要求1或权利要求2所述的带,其中,所述聚合物纤维的拉伸模量为至少5GPa。

8. 如权利要求1或权利要求2所述的带,其拉伸强度为至少1GPa。

9. 如权利要求1或权利要求2所述的带,其拉伸模量为至少60GPa。

10. 一种用于制备如前面任何一个权利要求所述的带的方法,其包括下列步骤:

a) 提供多根具有熔融温度 T_m 的聚合物纤维;

b) 形成包含聚合物纤维网络的层,其中至少75质量%的融合的单向排列的聚合物纤维沿着共同的方向基本平行地取向;

c) 将所述层引入压延机的辊隙中,并在低于所述聚合物纤维 T_m 的温度下以至少100N/mm的压延线压力压延所述层,形成包含融合聚合物纤维的带,所述带的厚度在1 μm 和200 μm 之间;并且

d) 将该带冷却。

11. 如权利要求10所述的方法,其中,为了得到包含邻接和单向排列的聚合物纤维的层所用的聚合物纤维被分组成几根纱线,每根纱线的纤度为至少220dtex。

12. 一种包含两个或更多个片材的叠层的板,所述片材包含含有权利要求1-9中任意一项所述的纤维带的单层。

13. 一种用于下列应用的产品:汽车应用、航海应用、航空领域、生命保护应用、建筑应用,其中所述产品包含权利要求1-9中任意一项所述的带或权利要求12所述的板。

14. 根据权利要求13所述的产品,其用于汽车应用,所述产品是汽车部件。

15. 根据权利要求13所述的产品,其用于航海应用,所述产品用于船或舰或板。

16. 根据权利要求13所述的产品,其用于航空应用,所述产品用于飞机、直升机或板。

17. 根据权利要求13所述的产品,其用于生命保护应用,所述产品用于弹道防护、防弹衣、防弹背心、盾牌、防弹头盔或防弹车辆的保护。

18. 根据权利要求13所述的产品,其用于建筑应用,所述产品用于窗户、门、墙壁、假墙壁、货物门、货物壁、雷达天线罩或防护罩。

带以及含有该带的产品

[0001] 本发明涉及一种包含融合在一起的聚合物纤维的纤维带。本发明还涉及一种用于制备所述带的方法以及包含所述带的各种产品。

[0002] 包含融合在一起的聚合物纤维的纤维带是已知的,例如从W02009/0056286中,其中公开了一种以单向方式排列纤维并机械融合相邻纤维而制备的带。相邻纤维的机械融合通过铺展纤维来进行,其使得相邻纤维直径存在至少一些重叠,在高压和低于纤维的熔融温度下压制所述纤维。在W02009/0056286的实施例中,通过下列方法来制备多层片材:沿着接收板卷绕纤维,使所述接收板旋转并卷绕纤维的相邻层,从而使相邻层中的纤维方向与之前层中的纤维方向成90度角。然后,通过将用丝线的多个层卷绕的接收板插入液压机而使多层结构中的纤维机械融合。

[0003] 虽然根据W02009/0056286制备的纤维带是高品质的和相对平的带,但这些带的性能甚至可以进一步提高。特别地,观察到,根据W02009/0056286所制的带的厚度沿着整个带宽显示出厚度变化,这些厚度变化可能会有害地影响带的性能。

[0004] 因此,本发明的目标是制备具有一定长度和厚度的带并且所述带的厚度沿着带宽显示出较少的变化。

[0005] 本发明提供了一种包含融合的聚合物纤维的纤维带,所述纤维带具有带厚度和带宽度,所述带的特征为,带厚度沿着整个带宽度的变化系数(CV)为至多6%。

[0006] 已观察到,本发明的纤维带的厚度沿着带的宽度显示出较少的变化。还观察到,本发明的带在包含该带的多种制品中的性能可以得到进一步改善。特别地,观察到,用于防弹产品时,与已知的纤维带相比,本发明的带可能具有增大的性能。

[0007] 优选地,本发明的带厚度的CV为至多5%,更优选至多4%,甚至更优选至多3%,最优选至多2%。就发明人所知,迄今为止从未制备过具有如此低CV的纤维带。

[0008] 本文中所述的术语“纤维带”理解为通过其中聚合物纤维作为前体材料的方法而得到的带。纤维带不同于非纤维带,非纤维带通常是通过压制聚合物粉末或纺丝溶液或聚合物粉末的熔体而得到,其中用显微镜观察纤维带的横截面时,融合成带的前体纤维的边界可以被识别出。

[0009] 本文中所述的术语“包含融合的聚合物纤维的纤维带”被理解为包括邻接的聚合物纤维的带,其中各聚合物纤维具有一定的纤维长度,其中所述邻接的聚合物纤维在邻接长度内彼此融合。优选地,邻接长度为纤维长度的至少50%,更优选至少70%,最优选至少90%。更优选的是,聚合物的邻接长度与纤维长度大致相同。其中邻接的聚合物纤维长度彼此融合的邻接长度是纤维融合程度的度量。可以调整纤维融合的程度,这在下文中将详细说明,可以用显微镜测量邻接长度,优选地该显微镜设有一个可调节的景深和/或对比度增强装置。两个(至少部分地)融合纤维和两个非融合的纤维之间的区别为,在使纤维保持紧密接触的融合部分,融合的纤维相互之间的移动被阻止。

[0010] 本文中“带”理解为具有宽度、厚度且纵横比(即宽度与厚度之比)优选为至少5:1、更优选至少20:1、甚至更优选至少100:1、还要甚至更优选至少1000:1的伸长体。优选地,纤维带的宽度为1mm到2000mm,更优选为10mm到1800mm,甚至更优选为30mm到1600mm,还要甚

至更优选为50mm到1400mm,最优选为70mm到1200mm。优选地,纤维带的厚度为1 μ m到200 μ m,更优选为5 μ m到100 μ m。“宽度”在本文中被理解为带的横截面周界上的两个点之间的最大尺寸,所述横截面垂直于带的长度。“厚度”在本文中被理解为横截面周界上的两个点之间的距离,所述距离垂直于带的宽度。带的宽度和厚度都可以通过现有技术中已知的方法测得,例如分别借助于尺子和显微镜或千分尺。

[0011] 本文中“纤维”理解为细长体,它们的长度远远大于横向尺寸。纤维可以具有规则的圆形横截面,例如椭圆形或圆形;或者具有不规则的横截面,例如叶状、C-型或U-型。纤维可以具有连续的长度(在本领域称之为丝线)或者不连续的长度(在本领域称之为短切纤维)。短切纤维通常是通过切割或拉断丝线而得到的。本发明目的中的纱线是含有许多纤维的细长体。优选地,纤维的纵横比小于5:1,更优选为至多3:1,所述纵横比是纤维的横截面周界上两点之间的最大尺寸与相同周界上两点之间的最小尺寸之比。

[0012] 适用于本发明的聚合物纤维的例子包括但不限于由一下材料制成的纤维:聚酰胺和聚芳酰胺,诸如聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)(例如Kevlar[®]);聚(四氟乙烯)(PTFE);聚{2,6-二咪唑并-[4,5b-4',5'e]吡啶-1,4(2,5-二羟基)苯撑}(亦称为M5);聚(对-苯撑-2,6-苯并二噁唑)(PBO)(亦称为Zylon[®]);聚己二酰己二胺(亦称为尼龙6,6)、聚(4-氨基丁酸)(亦称为尼龙6);聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸1,4-亚环己基二亚甲基酯;聚乙烯醇;热致液晶聚合物(LCP),如从例如US 4384016中已知的;聚烯烃,诸如聚乙烯和/或聚丙烯的均聚物和共聚物;及其组合。

[0013] 当聚合物纤维是聚烯烃纤维、更优选聚乙烯纤维时,得到非常好的结果。优选的聚乙烯纤维是超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维。可以通过本领域已知的任何技术来制备聚乙烯纤维,优选地通过熔融纺丝或凝胶纺丝工艺。最优选的纤维是凝胶纺丝的UHMWPE纤维,例如由DSM Dyneema,NL以商品名Dyneema[®]出售的那些。如果使用熔融纺丝工艺,用于制备纤维的聚乙烯原料的重均分子量优选地介于20000和600000g/mol之间,更优选地介于60000和200000g/mol之间。在EP 1350868(通过引用结合于此)中公开了熔融纺丝工艺的实例。如果使用凝胶纺丝工艺来制备所述纤维,优选使用特性粘度(IV)优选为至少3dl/g、更优选为至少4dl/g、最优选为至少5dl/g的UHMWPE。优选地,IV为至多40dl/g,更优选至多25dl/g,更优选至多15dl/g。优选地,UHMWPE每100个C原子具有小于1个侧链,更优选每300个C原子具有小于1个侧链。优选地,所述UHMWPE纤维根据多个出版物中描述的凝胶纺丝工艺来制备,所述出版物包括EP 0205960 A、EP 0213208 A1、US 4413110、GP 2042414A、GB-A-2051667、EP 0200547 B1、EP 0472114 B1、WO 01/73173 A1、EP 1699954和“Advanced Fibre Spinning Technology”,Ed.T.Nakajima,Woodhead Publ.Ltd(1994),ISBN 185573 182 7。

[0014] 优选地,聚合物纤维的拉伸强度为至少1.2GPa,更优选至少2.5GPa,最优选至少3.5GPa。聚合物纤维的拉伸模量优选地为至少5GPa,更优选至少15GPa,最优选至少25GPa。当聚合物纤维是拉伸强度为至少2GPa、更优选至少3GPa且拉伸模量为至少50GPa、更优选至少90GPa、最优选至少120GPa的UHMWPE纤维时,得到最好的结果。

[0015] 优选地,本发明的带的拉伸强度为至少1GPa,更优选至少2GPa,最优选至少3GPa。优选地,本发明的带的拉伸模量为至少60GPa,更优选至少80GPa,更优选至少100GPa,最优

选至少120GPa。本发明的带能实现如此可观的力学性能对于本发明人来说令人惊讶的，因为本领域已知，尺寸特性的改善通常以机械性能为代价。

[0016] 进一步观察到，本发明的带的机械性能与其制造所用的纤维的机械性能类似。这同样令人感到惊讶，因为迄今为止由聚合物纤维制成的带的机械性能通常远远低于聚合物纤维的机械性能。优选地，本发明的带的拉伸强度比用于制备该带的聚合物纤维的拉伸强度低至多20%，更优选低至多10%，最优选低至多5%。优选地，本发明的带的拉伸模量比用于制备该带的聚合物纤维的拉伸模量低至多20%，更优选低至多10%，最优选低至多5%。如果使用具有不同拉伸强度和模量的多根聚合物纤维来制备本发明的带，聚合物纤维的拉伸强度或模量被视为不同聚合物纤维的平均拉伸强度和模量。

[0017] 本发明进一步涉及一种用于制备本发明的带的方法，包括下列步骤：

[0018] a) 提供多根具有熔融温度 T_m 的聚合物纤维；

[0019] b) 形成包含聚合物纤维网络的层；

[0020] c) 将该层引入压延机的辊隙中，并在低于聚合物纤维 T_m 的温度下以至少100N/mm的压延线压力压延所述层，形成包含融合聚合物纤维的带；并且

[0021] d) 将该带冷却，优选地冷却至室温。

[0022] 观察到，通过本发明的方法，可以得到与已知的纤维带相比厚度变化降低的带。

[0023] 优选地，在本发明的方法的步骤a)中，多根聚合物纤维被集合在一起形成至少一根纱线，更优选成为多根纱线，可以是加捻或无捻的。

[0024] 聚合物纤维通常用熔融温度 T_m 来表征。如本领域公知的，在功率补偿的Perkin Elmer DSC-7仪(用钢和锡校准)上以10°C/min的加热速度通过DSC可以测定熔融温度。为了校准(两点温度校准)DSC-7仪器，使用了约5mg钢和约5mg锡，称重至至少两个小数位。钢被用于温度和热流校准；锡仅被用于温度校准。如果使用多根具有不同熔融温度的多种聚合物纤维，在本文中“熔融温度”被理解为多种聚合物纤维的最高熔融温度。

[0025] 根据本发明的方法，在步骤b)中使聚合物纤维形成纤维的网络。在本文中“网络”是指以各种类型的结构排列的纤维。例如，多根聚合物纤维可以形成毛毡、编织或纺织结构，例如平织、方平网眼、斜纹、破斜纹结构；或者形成无纺结构，其可以包含随机或有序取向的纤维(例如以平行方式排列)。最优选的纤维网络是单向网络，其中大部分纤维(例如占形成网络的纤维的总质量的至少50质量%、更优选至少75质量%、甚至更优选至少95质量%、最优选约100质量%)被排列成沿着共同的方向基本平行延伸。

[0026] 优选地，选择包含聚合物纤维网络的层的厚度，从而在压延步骤d)之后产生期望厚度的带。

[0027] 优选地，本发明的方法包括附加的步骤b1)，其中，在聚合物纤维用于形成包含纤维网络的层之前或之后，聚合物纤维在低于其 T_m 的温度下预热。可以通过将聚合物纤维在设为预热温度的烘箱中保持停留时间而进行预热。优选地，预热温度为 T_m 与 $T_m-15^\circ\text{C}$ 之间，更优选为 T_m 与 $T_m-10^\circ\text{C}$ 之间，最优选为 T_m 与 $T_m-5^\circ\text{C}$ 之间。优选地，停留时间为2到100秒，更优选为5到60秒，更优选为10到30秒。

[0028] 在本发明的方法的步骤c)中，包含聚合物纤维网络的层被引入压延机的辊隙来进行压延。优选地，所述层以至少1m/min的流线速度(inline speed)引入所述辊隙中，更优选至少2m/min，最优选至少3m/min。优选地，用于压延的线压(在上文和下文中亦被称为压延

线压)为至少100N/mm,更优选至少100N/mm,甚至更优选至少300N/mm,最优选至少500N/mm。观察到,线压越高,带的融合程度约高。本领域通常已知的是,压延机包含至少两个反向旋转的压延辊,其中形成辊隙,例如它们彼此邻接,通过向所述辊施加(优选恒定的)闭合力,所述辊隙保持恒定。一般通过测力计来测量闭合力。因此,通过用测力计测量的闭合力除以包含纤维网络的层的宽度可以很容易地确定压延线压。

[0029] 优选地,压延过程在低于聚合物纤维的 T_m 的温度下进行,更优选在介于 T_m 和 $T_m-15^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行,甚至更优选在介于 T_m 和 $T_m-10^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行,最优选在介于 T_m 和 $T_m-5^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行。可以通过使用加热的压延辊来设定进行压延过程的温度。本领域技术人员可以通过常规实验确定压延过程进行的温度。所述温度主要受到压延辊的直径、流线速度的影响,若可以的话,聚合物纤维在该温度下预热。优选地,所用压延辊的直径介于100mm和1000mm之间,更优选介于200mm和700mm之间,最优选介于300mm和500mm之间,本领域技术人员知道,压延辊被加热的温度越高并且所述压延辊的直径越大,可以使用越高的流线速度。

[0030] 在一个优选的实施方式中,本发明的方法包括下列步骤:

[0031] a) 提供多根聚合物纤维,优选聚乙烯纤维,更优选UHMWPE纤维,所述纤维具有熔融温度 T_m ;

[0032] b) 单向排列并铺展所述多根聚合物纤维以形成邻接且单向排列的聚合物纤维的层;

[0033] b1) 在进行步骤b)之前和/或之后在低于 T_m 的温度下预热所述聚合物纤维,优选在介于 130°C 和 150°C 之间的温度下,更优选在介于 135°C 和 149°C 之间的温度下,最优选在介于 140°C 和 147°C 之间的温度下;

[0034] c) 以至少3m/min的流线速度将邻接且单向排列的聚合物纤维的层引入压延机的辊隙中,以至少500N/mm的压延线压在低于 T_m 的温度下压延所述层,优选在介于 140°C 和 150°C 之间的温度下,更优选在介于 145°C 和 149°C 之间的温度下,以形成包含融合的聚合物纤维的带;并且

[0035] d) 冷却所述带,优选地冷却到室温。

[0036] 在上面所提到的步骤d)中,冷却所述带,从而使带的温度降低至少 25°C ,优选地将该带冷却至室温。

[0037] 聚合物纤维的单向排列可以通过本领域已知的且能产生基本直的单向排列纤维的行的多种标准技术而实现,从而使相邻的纤维重叠,并且优选地它们之间基本上没有间隙。这种技术的实例在WO 2009/0056286(通过引用结合在本文中)中有所描述,其中包含邻接且单向排列的聚合物纤维的层可以通过下列方法适当地形成:在拉伸张力下使聚合物纤维从退卷站(unwinding station)进料,穿过对准装置(例如簧片),随后穿过多个平压机。

[0038] 优选地,施加在聚合物纤维上的拉伸张力不超过在室温下计算的聚合物纤维的拉伸强度的50%,更优选不超过20%。在一个优选的实施方式中,在压延机之前纤维上的张力为至少0.3cN/dtex。优选地,在压延机之前纤维上的张力为至多10.0cN/dtex,更优选在压延机之前纤维上的张力为至多3.0cN/dtex,在另一个优选的实施方式中,在压延机之后纤维上的张力为至少0.3cN/dtex,更优选至少0.5cN/dtex,最优选至少0.7cN/dtex。优选地,在压延机之后纤维上的张力为至多10.0cN/dtex,更优选至多3.0cN/dtex。在另一个优选的

实施方式中,在压延机之前纤维上的张力和在压延机之后纤维上的张力为至少0.3cN/dtex且至多10.0cN/dtex,更优选至多3.0cN/dtex,其中在压延机之后的纤维上的张力高于在压延机之前的纤维上的张力。

[0039] 优选地,为了得到包含邻接和单向排列的聚合物纤维的层所用的聚合物纤维被集合分组成几根纱线,优选地,每根纱线的纤度为至少220dtex,更优选至少880dtex,最优选至少1760dtex。优选地,所述纱线的纤度为至多20000dtex,更优选至多10000dtex,最优选至多7000dtex。优选地,用至少0.3纱线/cm、更优选至少1.5纱线/cm、最优选至少5纱线/cm的箝号(reed count)来铺展纱线。优选地,所述箝号为至多25纱线/cm,更优选至多20纱线/cm,最优选至多15纱线/cm。

[0040] 优选地,包含邻接和单向排列的聚合物纤维的层的厚度是单根聚合物纤维厚度的至少1.0倍,更优选至少1.3倍,最优选至少1.5倍。如果使用具有不同厚度的聚合物纤维,在本文中“单根纤维的厚度”被理解为所用纤维的平均厚度。优选地,所述层的最大厚度不超过单根聚合物纤维厚度的20倍,更优选不超过10倍,甚至更优选不超过5倍,最优选不超过3倍。

[0041] 优选地,本发明的方法在压延步骤c)之后并且优选在冷却步骤d)之前进一步包括另一个拉伸步骤c1),其中带被拉伸至至少1.1的拉伸比,更优选至少1.5,最优选至少1.8。观察到,通过附加的拉伸步骤c1),可以得到性能进一步改善的纤维带。

[0042] 在一个优选的实施方式中,本发明的方法包括第二压延步骤c'),其优选在与步骤c)相同的压延条件下进行。如果本发明的方法还包括另一个拉伸步骤c1),步骤c')可以在其之前或之后,优选在步骤c1)之后进行。同样,在进行步骤c')之前,纤维带也可以被预热,优选在低于聚合物纤维 T_m 的温度下进行。在第二压延步骤c')之后,本发明的方法可以进一步包括另一个拉伸步骤c'1),其中带被拉伸至至少为1的拉伸比,更优选至少为2,最优选至少为3。观察到,根据本发明的这个实施方式,提供了性能甚至进一步改善的纤维带。

[0043] 此外,本发明的方法能够提供之前从未得到的带,即,具有独特的机械性能组合的带。更具体地,本发明提供了拉伸强度为至少2.6GPa且和拉伸强度/拉伸模量之比为至多 3.25×10^{-2} 的UHMWPE带。更优选地,这些新颖的带分别具有至少2.7GPa和至多 2.5×10^{-2} 的拉伸强度和拉伸强度/拉伸模量之比,最优选的,这些新颖的带分别具有至少2.9GPa和至多 2.2×10^{-2} 的拉伸强度和拉伸强度/拉伸模量之比。用于制备防弹产品时,这些带能产生优异的性能。根据防弹产品的开发中经常应用和参考的Cunnif理论,良好的防弹性能需要高强度与低模量的组合;或者对于恒定的强度来说,当模量低时得到更好的性能。本发明的新颖的带并不遵循该原则,但却令人惊讶地显示出高防弹性能。

[0044] 本发明进一步涉及包含本发明的纤维带的产品,特别地,本发明涉及一种包含两个或更多个片材的叠层的板,所述片材包含含有本发明的纤维带的单层,优选地,所述单层包含含有所述带的织物;优选地,所述单层包含含有单向排列的纤维带;更优选地,所述单层含有由纤维带制成的纺织织物。单层还可以包含粘合剂。粘合剂的目的是将所述纤维带固定在其位置,从而改善单层或包含单层的片材的操作方便性。在例如EP 0191306 B1、EP 1170925 A1、EP 0683374 B1和EP 1 144740 A1中描述了适宜的粘合剂。观察到,当单层或片材或板材不含任何粘合剂或用于将纤维带固定在一起的任何其他材料时,可以得到良好的结果。

[0045] 优选地,在基本上能产生无熔融粘合的压力、温度和时间的组合下,进行机械融合。

[0046] 优选地,没有能通过DSC (10°C/min) 检测到的可检测的熔融粘合。没有可检测的熔融粘合表示,样品被一式三份进行分析时,没有检测到与部分熔化再结晶的纤维相一致的可见的吸热效应。业已发现,在适当地低于纤维熔点的温度下施加高压,能够产生不存在可检测量的熔融再结晶的纤维,这与基本上不存在熔融粘合相一致。

[0047] “含有单向排列的纤维带的单层”在本文中理解为单层中大部分纤维带(例如占所述单层中纤维带的总质量的至少70质量%,更优选至少90质量%,最优选约100质量%)沿着共同的方向延伸。优选地,单层中纤维带的方向与相邻单层中纤维的方向成一定的角度,其中,优选地该角度介于5和90°之间,更优选介于45和90°之间,最优选介于75和90°之间。

[0048] 优选地,在低于聚合物纤维的 T_m 的温度、更优选在介于所述 T_m 和 $T_m-30^\circ\text{C}$ 之间的温度下以至少100bars、更优选至少150bars的压力压制本发明的板,以得到刚性板。

[0049] 本发明进一步涉及一种包含本发明的板材的装甲。装甲的实例包括但不限于,头盔、胸甲、车辆壳体和车门。

[0050] 本发明进一步涉及一种用于汽车应用(例如汽车部件)、航海应用(舰、船、板等)、航空领域(飞机、直升机、板等)、防御/生命保护应用(弹道防护、防弹衣、防弹背心、盾牌、防弹头盔、防弹车辆的保护等)、建筑应用(窗户、门、(假)墙壁、货物门、货物壁、雷达天线罩,防护罩等)的产品,其特征在于,所述产品包含本发明的带或板。

[0051] 借助于下面的实施例进一步解释本发明,但本发明不限于此。

[0052] 测试方法

[0053] • 根据ASTM D790-07测量板的弯曲强度。为了适应板的不同厚度,根据ASTM D790-07的7.3段,通过采用负载和为制品厚度两倍的支撑刀尖半径(nose radius)以及32的跨高比来进行测量。

[0054] • AD(面密度):通过测定优选为0.4m x 0.4m的样品的重量(误差为0.1g)来确定。

[0055] • 特性粘度(IV):根据方法PTC-179(Hercules Inc.Rev.Apr.29,1982)来测定聚乙烯的IV,测试条件为:在135°C下,十氢化萘中,溶解时间为16小时,采用用量为2g/1溶液的DBPC作为抗氧剂,将在不同浓度下测量的粘度外推得到零浓度下的粘度。

[0056] • 通过FTIR在2mm厚的压塑膜上测定聚乙烯或UHMWPE样品的侧链,使用基于NMR测量的校准曲线确定 1375cm^{-1} 处的吸收的量,如EP 0269151中所述。

[0057] • 拉伸性能:按照ASTM D885M的规定,使用名义标定长度为500mm的纱线、50%/min的十字头速度和Instron 2714夹具(Fibre Grip D5618C)来在多丝纱线上测定纤维的强度和模量。为了计算强度,将所测量的拉伸力除以纤度(通过称重10米的纤维来确定);例如对于UHMWPE纱线,假设聚乙烯的密度为 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 来计算GPa值。

[0058] • 带的拉伸性能:按照ASTMD882的规定,使用名义标定长度为440mm的纱线、50mm/min的十字头速度在25°C下在宽度为2mm的带上定义并测定拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率。

[0059] • 在功率补偿的Perkin Elmer DSC-7仪(用铟和锡校准)上以10°C/min的加热速度通过DSC来测定聚合物纤维或纤维带的熔融温度(亦被称为熔点)。为了校准(两点温度校准)DSC-7仪器,使用了约5mg铟和约5mg锡,都称重至至少两个小数位。铟被用于温度和热流

校准;锡仅被用于温度校准。

[0060] 用温度为4℃的水来冷却DSC-7的炉台。这样做是为了提供能产生更稳定的基线和良好的样品温度稳定性所需的恒定台温度,在开始第一次分析之前,炉台的温度应该稳定至少一小时。

[0061] 选取样品,从而获得适用于通过光学显微镜看到的相邻纤维的邻近外围纤维表面的代表性横断面。将带切成最大宽度和长度为5mm的小片,所取的样品重量为至少1mg (+/- 0.1mg)。

[0062] 将样品放入铝制的DSC样品盘(50 μ l)中,其用铝盖(圆形面朝上)盖住然后密封。在样品盘(或盖)上必须穿一个孔以避免压力积累(会导致样品盘变形并因而使热接触恶化)。

[0063] 将样品盘放入经校准的DSC-7仪中,同时在参比炉中放置一个空的样品盘。

[0064] 进行如下的温度程序:

[0065] 40℃下5分钟(稳定期)

[0066] 10℃/min的速度从40升高到200℃(第一加热曲线)

[0067] 200℃下5分钟

[0068] 从200降至40℃(冷却曲线)

[0069] 40℃下5分钟

[0070] 10℃/min的从40升高到200℃(第二加热曲线)。

[0071] 对放在DSC炉的样品侧中的包含空盘进行相同的温度程序(空盘测试)。

[0072] 使用第一加热曲线的分析。从样品曲线中减去空盘测试来校正基线弯曲。样品曲线斜率的校正通过如下进行:使峰前和峰后(对于UHMWPE来说例如在60℃和190℃处)的平滑部分的基线对准。峰高是基线到峰顶点的距离。例如,在UHMWPE的情况下,预期第一加热曲线有两个吸热峰,在这种情况下,测量两个峰的峰高并确定峰高的比例。应当指出的是,在聚合物纤维处于约束条件的情况下,其熔融温度可能会增加。例如,当载荷被施加到所述纤维时便是这种情况。要确定处于约束条件下的聚合物纤维的熔融温度,将纤维手动缠绕在直径为2毫米的铝杆上。

[0073] • 对于主熔融峰之前的吸热峰过渡的焓的计算,可以使用下面的程序。假设,吸热效应叠加在主熔融峰上。选择S形基线以符合主熔融峰曲线,使用PerkinElmer Pyris™软件通过绘制从峰过渡的左极限到右极限的切线来计算基线范围。所计算的焓是小的吸热峰过渡和S形基线之间的峰面积。为了使焓关联到重量%,可以使用校准曲线。

[0074] • 通过使用带的横截面测量带的厚度,来确定带沿着带的宽度上的厚度变化系数。通过将带嵌入环氧树脂并切割嵌入的带-树脂体系以得到带的横截面。在至少5个分布均匀的、沿着带宽度的位置,测量与每个位置相对应的局部厚度。可以用显微镜适当地进行这种厚度测量,其中选择放大从而使带的宽度约等于带厚度的40倍。沿着带的宽度进行5次测量。将如此获得的至少5个值平均并计算标准差。用标准差除以平均值来计算用%表示的变化系数。如果只能得到压制板,也可以在压制板上测定CV。样品的预处理与上述一样。在这种情况下,各个带仅仅是可见的层,按照上面提到的带的方法来处理这些层,在这样的层上进行5次测量。在横跨板的横截面且有规则间隔的5个带(或层)上进行CV测量,5个层的平均结果报道为CV。

[0075] • 根据ASTM D-638(84)在25℃下测量粘合剂和基质材料的拉伸模量。

[0076] • 根据NIJ 0101.04 level IIIA使用20mm FSP在内部射击模板上测试背面变形。

[0077] • 通过使装甲经受用标准的 (STANAG) 17毫米FSP和9毫米Parabellum进行的射击测试来测量防弹性能。第一次射击以弹丸速度 (V50) 开火, V50的弹丸速度是预计50%的射击将停止的速度。在冲击之前在很短的距离内测量实际的子弹速度。如果得到所述停止, 下一次射击将以比之前的速度高出10%的预期速度开火。如果发生穿孔, 下一次射击将以比之前的速度低10%的预期速度开火。实验获得的V50值的结果是两次最高停止和两次最低穿孔的平均。将子弹在V50的动能除以装甲的总的面密度得到所谓的Eabs值。Eabs反映了装甲相对其重量/厚度的阻滞力。Eabs越高, 装甲越好。

[0078] • 用与弹丸轨道垂直的一对DreIlo红外光 (IR) 屏 (型号LS19i3) 测量弹丸的速度。在弹丸穿过第一光屏的瞬间, 由于红外光束的干扰将产生第一电脉冲。当弹丸穿过第二光屏时, 将产生第二电脉冲。记录第一和第二电脉冲产生的时间, 并且知道第一光屏和第二光屏之间的距离, 可以立即确定弹丸的速度。

[0079] 实施例和对比实验

[0080] 实施例1

[0081] 用30纱线/10cm的箱号来铺展纤度为约1760dtex且包含UHMWPE纤维的40根纱线, 以产生单向排列且重叠的UHMWPE纤维的层, 所述层的厚度为约100 μm 。在铺展期间纱线上的张力为280cN。该纱线以 **Dyneema®SK76** 的商品名商购自DSM Dyneema。

[0082] 层中的纤维用红外灯预热到145 $^{\circ}\text{C}$, 并且将含有预热纤维的层引入有两个反向旋转的辊组成的压延机的辊隙中, 所述辊的直径均为400mm并且长度为800mm。两个辊均以3m/min的速度旋转。两个辊均被加热到156 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0083] 辊隙的宽度为800mm, 高度为约50 μm , 并且将约500N/mm的恒定线压施加到所述层上。在压延期间, 层中的纤维融合到一起, 从而产生120mm宽的带。随后将带冷却至室温 (约22 $^{\circ}\text{C}$)。所得到的带的性能在表1中给出。

[0084] 实施例2

[0085] 重复实施例1, 此外, 在压延步骤之后、冷却所述带之前, 立即将带引入温度设定为153 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中, 以约1.1的拉伸比拉伸。随后将带冷却到室温 (约22 $^{\circ}\text{C}$)。所得到的带的性能在表1中给出。

[0086] 实施例3

[0087] 重复实施例1, 此外, 所得到的的带在145 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下再次预加热, 并且在与实施例1相同的条件下再次压延。压延之后, 将带引入温度设定为153 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中, 并以约1.2的拉伸比拉伸。随后将带冷却到室温 (约22 $^{\circ}\text{C}$)。各条带的厚度为约45 μm 。所得到的带的性能在表1中给出。

[0088] 对比实验A

[0089] 重复W0 2009/0056286中的至少一个实施例。该样品通过下列方法制备: 将经过10平压机 (spreader bar) 引导的韧度为35.3cN/dtex且丝线厚度为约19微米的高强度聚乙烯纤维卷绕在铝接收板上。纤维沿着板卷绕, 以得到目标卷绕层厚度为约30 μm 的第一纤维层。卷绕纤维层中的纤维, 从而使纤维至少部分重叠或邻接。使接收板旋转, 从而使第二层中的纤维的取向与第一纤维层中纤维的方向成90 $^{\circ}$ 的角。总计产生114个纤维层, 各层中纤维的方向均与相邻纤维层成90 $^{\circ}$ 的角。

[0090] 将如此得到的具有纤维层的接收板在300bar和138℃下压制1小时,并冷却到80℃。如W0 2009/0056286的实施例中所提到,使压制的纤维层与接收板分离。称重所得到的压制产品,其面密度为2.6kg/m²。这表示压制产品中各纤维层的平均厚度为23μm。CV是遍及样品整个厚度的5个单独的层。在这5个层上测量的平均CV为22.7。

[0091] 结果在表1中给出。

[0092] 表1.

	厚度 (μm)	CV %	拉伸强度 (GPa)	拉伸模量 (GPa)
[0093] 实施例 1	47	2.2	2.5	60
实施例 2	46	2.3	2.7	120
实施例 3	45	2.2	2.9	132
对比实验 1	23	22.7		

[0094] 实施例4

[0095] 用根据实施例3的10个带形成单层,其中所述带以单向方式平行排列,从而使两个相邻的带彼此邻接但不重叠。要注意的是,使带之间的缝隙最小化。

[0096] 将63个单层以交叉的方式层叠,即,两个相邻单层中带的排列方向成90°角。

[0097] 单层的叠层在300bars的压力和约145℃的温度下压制30分钟,之后在压力下冷却到室温,从而得到刚性板。所得到的板的性能在表2中给出。

[0098] 实施例5

[0099] 按实施例4相同的方式,将根据实施例1得到的带制成刚性板。性能在表2中给出。

[0100] 对比实验A

[0101] 对来自对比实验A的板(根据W0 2009/0056286的实施例制备)进行防弹性能测试。结果在表2中给出。

[0102] 表2

	面密度 (kg/m ²)	Eabs 9 mm Parabellum (Jm ² /kg)	Eabs 17 mm FSP (Jm ² /kg)
[0103] 实施例 4	2.6	347	56
实施例 5	2.7		35
对比实验 A	2.6	279	26