(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111479672 A
(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 201880081303.7

(22)申请日 2018.12.12

(30)优先权数据
18151131.2 2018.01.11 EP
62/599,920 2017.12.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/084485 2018.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/121204 EN 2019.06.27

(71)申请人 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 约翰·范埃尔堡 马修·克雷格 詹姆斯·罗杰斯

(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 赵艳

(51)Int.Cl.
B29C 70/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

防弹弯曲成形制品

(57)摘要

本发明提供了一种用于制造防弹弯曲成形制品的方法,所述方法包括在模具中压制叠层,所述叠层包括:多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层;和多个粘结剂层的叠层,其特征在于对着所述叠层的至少一个表面使用用于分散压力的装置。还提供了一种防弹弯曲成形制品和实质上具有弯曲模具的形状的压制垫。

CN 111479672 A

1.一种用于制造防弹弯曲成形制品的方法,所述方法包括在模具中压制叠层,所述叠层包括:

多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层;和

多个粘结剂层的叠层,

其特征在于对着所述叠层的至少一个表面使用用于分散压力的装置。

2.如权利要求1所述的方法,其中,对着所述叠层的两个表面使用用于分散压力的装置。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述用于分散压力的装置是压制垫。

4.根据权利要求1所述的方法,其中,所述用于分散压力的装置在高压釜、液压釜或压膜式成型机的任一种中的流体。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述防弹弯曲成形制品包含至少一个填充层。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中,所述防弹弯曲成形制品是头盔壳体或天线罩。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,基于所述成形制品的总重量,存在于所述防弹弯曲成形制品中的粘结剂总量小于15.0重量%。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中,相对于邻接的单向排列聚烯烃纤维层的取向,所述单向排列的聚烯烃纤维的每层呈45°至135°的角度取向。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中,所述单向排列的聚烯烃纤维的每层与邻接的单向排列聚烯烃纤维层通过粘结剂层隔开。

10.通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法可获得的防弹弯曲成形制品。

11.一种防弹弯曲成形制品,其中,所述制品包含多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层以及多个粘结剂层,所述防弹弯曲成形制品具有至多11Kgm^{-2}的面密度以及对抗7.62×39毫米MSC(AK47)符合NIJ水平III^{+}性能。

12.根据权利要求11所述的防弹弯曲成形制品,其中,所述防弹弯曲成形制品包括至少一个填充层。

13.根据权利要求11或12所述的防弹弯曲成形制品,其中,所述防弹弯曲成形制品是头盔壳体或天线罩。

14.根据权利要求11至13中任一项所述的防弹弯曲成形制品,其中,基于所述成形制品的总重量,存在于所述防弹弯曲成形制品中的粘结剂总量小于15.0重量%,。

15.一种实质上具有弯曲模具的压制表面的形状的压制垫。

防弹弯曲成形制品

[0001] 本发明涉及一种用于制造防弹弯曲成形制品的方法,该制品包括多个单向排列的聚烯烃纤维层和多个粘结剂层;以及具有改进性能的防弹弯曲成形制品,例如头盔壳体。

[0002] 通过将埋入基质中单向排列的纤维叠层进行压制来制造防弹弯曲成形制品是在本领域中已知的。在本领域中还教导了为了改进在所提供的面密度下的防弹性能使所存在的结合基质的比例最小化。为此所提出的基本原理为虽然需要某些基质来对制品提供机械完整性,但结合基质不会有助于弹头拦截能力,因此应该最小化或甚至避免其存在。

[0003] 在防弹面板的制造中,已知含有低或甚至零基质含量的材料。例如,WO 2009/056286描述出一种不存在基质的单向排列聚合物纤维的材料片,而是通过对绕着板卷绕的纤维施加热和压力而使纤维熔合在一起。绕着板相继地卷绕多个垂直层;挤压卷绕有纤维层的板;然后,从板上取下所产生的两个固结层的片材。

[0004] 此外,WO 2013/131996描述出一种由热塑性聚合物带制成的复合面板,所述热塑性聚合物带例如由超高分子量聚乙烯纤维以及塑性体(作为粘结剂)来制造。通过压制由热塑性聚合物带所形成的片材来制造防弹成形制品。

[0005] 还已知在液压釜(hydroclave)中压制层压材料来制造防弹弯曲成形制品。WO 2008098771描述了一种通过使用液压釜对单向排列的纤维层的叠层与19重量%粘结剂施加等静压力来制造防弹头盔壳体的方法。在液压釜中的这种压制不会导致对抗7.62×39毫米MSC(AK47)威胁的V_{50}改进,但是与在常规压机中压制相比,V_{50}的标准偏差较低。此外,在对抗此威胁的弹道性能上的改进受到限制。

[0006] 如上所述的具有低结合基质量的材料的其他缺点是它们无法在整个制品上维持一致的良好防弹性能的同时被容易地压制成弯曲成形制品。

[0007] 因此,本发明的一个目标为提供一种防弹弯曲成形制品,该防弹弯曲成形制品具有改进的防弹性能的均一性。另一个目标是一种用于制造这种具有改进的弹道性能的均一性的防弹弯曲成形制品的改进方法。

[0008] 本发明人已发现,当用于压制叠层的压制条件均一时,由具有低基质含量的材料片材的叠层所制成的弯曲成形制品的防弹性能得到改进。此外,本发明提供了一种用于制造防弹弯曲成形制品的方法,该方法包括在模具中压制包括多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层与多个粘结剂层的叠层,其特征在于对着该叠层的至少一个表面使用用于分散压力的装置。

[0009] 本发明进一步提供一种防弹弯曲成形制品,该制品包括多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层以及多个粘结剂层,该防弹弯曲成形制品具有至多11Kgm^{-2}的面密度并且符合对抗7.62×39毫米MSC(AK47)的NIJ水平III^{+}性能。

[0010] 本发明进一步提供一种实质上具有弯曲模具的压制表面形状的压制垫(press-pad)。

[0011] 本发明进一步提供一种可通过如于本文中所定义的方法获得的防弹弯曲成形制品。

[0012] 如本文中所使用的,“弯曲”成形制品是一种非平面的成形制品。其具有三维而非

二维形式。该制品可具有单一或多重曲线。

[0013] 如本文中所使用的，“在模具中压制”意味着使用至少一个模具部件。因此，该术语包含对着一个模具部件，例如，公模具部件或母模具部件压制。该术语还包括在公模具部件与母模具部件之间压制。

[0014] 如本文中所使用的，术语“多个”意味着大于1的整数。

[0015] 如本文中所使用的，术语“单向排列”意味着层中的纤维在由该层所限定的平面中实质上彼此平行取向。

[0016] 如本文中所使用的，术语“实质上缺乏结合基质(bonding matrix)”意味着纤维层可包括痕量的结合基质，前提是该痕量在物质上不明显。实质上缺乏结合基质通常意味着该层包括至多1.0重量％的结合基质。换句话说，该层基本上无结合基质。优选地，实质上缺乏意味着缺乏。

[0017] 如本文中所使用的，术语“缺乏结合基质”意味着基于该层的重量包含0.0重量％的结合基质。因此，包括单向排列的聚烯烃纤维的层优选为不含结合基质；换句话说，完全缺乏结合基质。粘结剂层与单向排列拉伸的聚烯烃纤维层有区别。包括单向排列的聚烯烃纤维的层可包含机械熔合的单向排列聚烯烃纤维。

[0018] 如本文中所使用的，术语“结合基质”指与纤维自身不同的的物质，其作用为将纤维结合在一起。

[0019] 如本文中所使用的，术语“用于分散压力的装置”指用于将压力更均匀地或更均一地分布在叠层表面上的任何物理装置。特别地，用于分散压力的装置不包括模具部件。换句话说，术语“用于分散压力的装置”指与模具部件比较，用于将压力更均匀地或更均一地分布在叠层表面上的任何物理装置。用于分散压力的装置通常具有比模具部件低的Shore A硬度。

[0020] 如本文中所使用的，“对着至少一个表面使用”意味着将用于分散压力的装置被放置在所述表面处，但不必需与所述表面直接接触，使得压力透过该装置施加到表面上。用于分散压力的装置被设置在用于施加压力的装置与所述表面之间。

[0021] 如本文中所使用的，“填充层(filler ply)”意味着存在于叠层中的一层，该层不完全覆盖存在于弯曲防弹成形制品中的叠层的区域。例如，填充层的面积与并入到弯曲防弹成形制品中的叠层的面积相比更小。

[0022] 如本文中所使用的，术语“前驱片材”指合适于形成防弹成形制品的中间多层材料片。

[0023] 如本文中所使用的，“熔点”指纤维的差示扫描量热法(DSC)的二次加热曲线(以10℃/分钟的加热速率进行)的主波峰出现时的温度。

[0024] 在本申请的上下文中，纤维是长度尺寸远大于其宽度和厚度的细长体。因此，术语“纤维”包括单丝、多丝纱、缎带、条或带及其类似物。包括条或带的层可以邻接或重叠。纤维可具有任何截面形状。截面可沿着纤维长度变化。通常，纤维是单丝。通常，纤维的截面纵横比小于5:1，优选为至多3:1；更优选为小于2:1，所述截面纵横比被定义为在纤维截面外周的两点之间的最大尺寸与在同一外周上的两点之间的最小尺寸的比率。

[0025] 当聚烯烃纤维为聚乙烯纤维时可获得好的结果。合适的聚烯烃特别是乙烯与丙烯的共聚物和均聚物，其还可包括小量的一种或多种其它聚合物，特别是其它烯烃-1-聚合

物。优选的聚乙烯纤维是高分子量和超高分子量聚乙烯([U]HMWPE)纤维。

[0026] 聚乙烯纤维可通过在本领域中已知的任何技术制造,优选为通过熔融或凝胶纺丝法。最优选的纤维是凝胶纺丝UHMWPE纤维,例如,由DSM Dyneema(海尔伦,荷兰)以Dyneema®的名称出售的那些。如果使用熔融纺丝法,用于制造纤维的聚乙烯起始材料重均分子量优选在20,000至600,000g/mol之间,更优选为在60,000至200,000g/mol之间。熔融纺丝法的示例公开于EP 1,350,868,其以引用的方式并入本文中。如果使用凝胶纺丝法来制造所述纤维,优选使用特性粘度(IV,如根据ASTM 1601测定并且优选如关于实施例所描述的,在十氢萘的溶液中,在135℃下)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,更优选为至多25dl/g,更优选为至多15dl/g。优选地,UHMWPE中每100个C原子小于1条侧链,更优选地每300个C原子小于1条侧链。优选地,UHMWPE纤维按照如下许多公开文献中所描述的凝胶纺丝方法制造,包括EP 0205960 A、EP 0213208 A1、US 4413110、GB 2042414 A、GB-A-2051667、EP 0200547 B1、EP 0472114 B1、WO 01/73173 A1、EP 1,699,954;以及“Advanced Fiber Spinning Technology”(Ed.T.Nakajima,Woodhead Publ.Ltd(1994),ISBN 185573 182 7)。

[0027] 优选地,来自这些聚烯烃的纤维通过在合适温度下拉伸来进行高度定向从而获得经拉伸的聚烯烃纤维。拉伸通常在低于纤维熔点的高温下进行。聚烯烃纤维优选为经拉伸的聚烯烃纤维。

[0028] 聚烯烃纤维的拉伸强度优选为至少1.2GPa,更优选为至少2.5GPa,最优选为至少3.5GPa。聚烯烃纤维的拉伸模量优选为至少5GPa,更优选为至少15GPa,最优选为至少25GPa。当聚烯烃纤维是拉伸强度为至少2GPa,更优选为至少3Gpa并且拉伸模量优选为至少50GPa,更优选为至少90GPa,最优选为至少120Gpa的UHMWPE纤维时,获得最好的结果。

[0029] 实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层通常是由纤维的熔合形成的。熔合(fusing)优选为在产生实质上不熔融结合(melt bonding)的压力、温度和时间组合下实现。优选地,没有可检测的熔融结合,如通过DSC检测(10℃/分钟)。没有可检测的熔融结合意味着当以一式三份来分析样品时,没有检测到可见的与部分熔融再结晶的纤维一致的吸热效应。优选地,熔合是机械熔合。机械熔合被认为由纤维变形引起,由此导致平行纤维的机械联锁增加以及在纤维之间的范德华相互作用增加。相应地,在层内的纤维通常被熔合。因此,该层可以没有任何结合基质或粘结剂存在而具有好的结构稳定性。此外,它可以没有任何纤维熔融而具有好的结构稳定性。

[0030] 实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层可通过使细丝的平行阵列经受高温和压力而形成。用于施加压力的工具可以是压延机、平滑化设备、双带式压机或交替式压机。优选的施加压力的方式是将单向定向纤维的阵列引入到压延机的辊隙(nip),实质上如在WO2012/080274A1中所描述的。

[0031] 优选地,包括单向排列的聚烯烃纤维的层的厚度是单个聚烯烃纤维的粗度的至少1.0倍,更优选为至少1.3,最优选为至少1.5倍。如果使用具有不同粗度的聚烯烃纤维,那么单个纤维的粗度在这里理解为所使用的纤维的平均粗度。优选地,所述层的最大厚度不超过单个聚烯烃纤维的粗度的20倍,更优选为不超过10倍,甚至更优选为不超过5倍并且最优选为不超过3倍。

[0032] 本发明的单向排列的聚烯烃纤维层的机械性质通常类似于用来制造该层的纤维

的机械性质。单向排列的聚烯烃纤维层的拉伸强度优选为至少1GPa，更优选为至少2GPa，最优选为至少3GPa。单向排列的聚烯烃纤维层的拉伸模量优选为至少40GPa，更优选为至少80GPa，更优选为至少100GPa。

[0033] 通常，单向排列的聚烯烃纤维层具有10至200微米的厚度。优选地，厚度为25至120微米，更优选地厚度为35至100微米。层的厚度可例如使用显微镜采用三次测量的平均值来度量。

[0034] 由多个前驱片材形成叠层。叠层可仅包括相同的前驱片材，或可包括不同前驱片材的混合物。通常，基于叠层的重量，叠层中存在的粘结剂的总量小于12.0重量%。优选地，基于叠层的总重量，存在的粘结剂总量为6.0至11.0重量%。更优选地，基于叠层的总重量，存在的粘结剂总量为7.0至10.5重量%，更优选为7.5至10.0重量%，最优选为8.0至9.5重量%。

[0035] 术语“粘结剂”指将邻接的单向排列纤维层粘结在一起的材料。粘结剂对本发明的前驱片材提供结构刚度。它还用于改进在本发明的成形制品中的邻接的单向排列纤维层间的层间结合。在本发明的成形制品中，粘结剂在邻接的单向排列纤维层之间形成层。粘结剂可完全覆盖邻接的单向排列纤维层的表面或它可仅部分覆盖该表面。粘结剂可以多种形式和方法施加，例如，呈膜、呈横向结合条或横向纤维(相对于单向纤维呈横向)；或通过例如以聚合物熔融物或聚合物材料在液体中的溶液或分散液来涂布单向排列的纤维层。优选地，粘结剂均一地分布在纤维层的整体表面上，而结合条或结合纤维可局部施加。

[0036] 合适的粘结剂包括热固性聚合物或热塑性聚合物或二者的混合物。热固性聚合物包括乙烯基酯、不饱和聚酯、环氧化物或酚树脂。热塑性聚合物包括聚氨酯、聚乙烯类、聚丙烯酸类、聚烯烃、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)；或热塑性弹性体嵌段共聚物，诸如聚苯乙烯-聚丁烯-聚苯乙烯、或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物。来热固性聚合物组的乙烯基酯、不饱和聚酯、环氧化物或酚树脂是优选的。

[0037] 优选的热塑性聚合物包括乙烯的共聚物，其可包括一种或多种具有2至12个C原子的烯烃作为共单体，特别是乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、丙烯酸、甲基丙烯酸及醋酸乙烯酯。在聚合物树脂中缺乏共单体的情况下，可存在各种各样的聚乙烯，例如，线性低密度聚乙烯(LLDPE)、非常低密度聚乙烯(VLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)或其共混物。然而，高密度聚乙烯(HDPE)是优选的。

[0038] 一种特别优选的热塑性聚合物包括乙烯与丙烯酸的共聚物(乙烯丙烯酸共聚物)；或乙烯与甲基丙烯酸的共聚物(乙烯甲基丙烯酸共聚物)。优选地，所述粘结剂以水性悬浮液施用。

[0039] 另一种特别优选的热塑性聚合物为塑性体，其中所述塑性体是乙烯或丙烯与一种或多种C_2至C_{12}α-烯烃共单体的无规共聚物。更优选地，热塑性聚合物是乙烯和/或丙烯的均聚物或共聚物。

[0040] 粘结剂的熔点低于聚烯烃纤维的熔点。通常，粘结剂具有低于155℃的熔点。优选地，熔点为115℃至150℃。

[0041] 通常，在本发明的方法中，基于成形制品的总重，存在于防弹弯曲成形制品中的粘结剂总量小于15.0重量%。通常，基于成形制品的总重，存在于防弹弯曲成形制品中的粘结剂总量小于15.0重量%。优选地，基于成形制品的总重量，所存在的粘结剂总量小于12.0重

量％。更优选地，基于防弹面板的总重量，所存在的粘结剂总量为6.0至11.0重量％。还更优选地，基于防弹成形制品的总重量，所存在的粘结剂总量为7.0至10.5重量％，更优选为7.5至10.0重量％，最优选为8.0至9.5重量％。

[0042] 粘结剂通常并不实质上渗透到单向排列的聚烯烃纤维层中。优选地，粘结剂根本不渗透到单向排列的聚烯烃纤维层中。此外，粘结剂不用作在单向排列纤维的单层内的各纤维之间的结合剂。优选地，防弹成形制品包括多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层与多个粘结剂层。

[0043] 通常，防弹成形制品包括至少5个、优选为至少10个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层。通常，防弹成形制品包括至少5、优选至少10个粘结剂层。

[0044] 在本发明的防弹制品中，粘结剂层可包括完整层，例如膜；连续的部分层，例如膜片(web)；或分散的部分层，例如，粘结剂的点或岛。

[0045] 优选地，相对于邻接的单向排列聚烯烃纤维层的取向，每个单向排列聚烯烃纤维层呈角度45°至135°取向。优选角度为75°至105°，例如约90°。优选地，在步骤b)中，单向排列的聚烯烃纤维的每个层与邻接的单向排列聚烯烃纤维层通过粘结剂层隔开。

[0046] 通常，对着叠层的两个表面使用用于分散压力的装置。在使用包括公模具部件和母模具部件的弯曲模具的情况下，可以在公模具部件和包括多个层的叠层的一个表面和母模具部件以及包括多个层的叠层的相反表面的每一个之间放置压制垫。在使用高压釜、液压釜或压膜式成型机(diaphragm molding machine)的情况下，可以在一个模具部件与包括多个层的叠层的一个表面之间放置压制垫。对着包括多个层的叠层的相反边使用的用于分散压力的装置可以分别为高压釜、液压釜或压膜式成型机的气体、液体或隔膜(diaphragm)。

[0047] 通常，用于分散压力的装置是压制垫。本领域中已知压制垫用于压制压机中的平板。压制垫应当在压制后可以与材料片材分开。要使压制垫在压制条件下不太大地变形应该很难。压制垫应该在压制条件下不熔化。压制垫的典型Shore A硬度值为20至80。优选地，Shore A硬度值为30至70，更优选为40至60。最优选地，压制垫的Shore A硬度值约为50。可以使用任何合适的材料用于压制垫。典型的材料包括塑料和弹性聚合物。弹性体聚合物是优选的。用于压制垫的特别优选的材料是硅树脂。压制垫可单次使用或多次使用。也就是说，它会在压制工艺中损伤，或它可具有充足的性质而可使用数次。压制垫的合适厚度为1毫米至5毫米，例如，1.5毫米至3.5毫米，优选为至3毫米。

[0048] 本发明的压制垫实质上具有弯曲模具的压制表面的形状。这意味着压制垫至少非平面，并且在与模具的压制表面相同的方向上弯曲。优选地，压制垫具有与模具的压制表面对应的形状。压制垫可根据压制垫的材料而以任何合适的方法形成。例如，压制垫可被注塑在具有与将要使用的模具实质上相同形状的模具中，或实际上被注塑在将使用的模具中。可替代地，压制垫可悬垂在模具部件上并且可选地在加热下伸展。另一种形成压制垫的方法为切割并缝褶(dart)合适的材料平片。可替代地，其可以以液体或气溶胶形式施加在模具表面上。

[0049] 可替代地，用于分散压力的装置是在高压釜、液压釜或压膜式成型机的任何一种中的流体。如本文中所使用的，术语“流体”包括液体和气体。高压釜包括压力舱和泵，以使用气体来施加高温和压力。叠层对着被放置在高压釜中的模具部件放置，并且加压气体以

在叠层上实现压制。模具部件可以是公型或母型模具部件。由于气体的流体本质所以能在叠层的表面上施加均匀压力,因此,气体是一种用于分散压力的装置。

[0050] 液压釜使用液体而非气体。叠层对着被放置在高压釜中的模具部件放置,并且将液体泵入到液压釜中并且加压以在叠层上实现压制。模具部件可以是公型或母型模具部件。由于液体的流体本质所以能在叠层的表面上施加均匀压力,因此液体是用于分散压力的装置。液体可以是油或水。使用水实际上不会限制可获得的用于固结叠层的温度范围,因为固结是在高压至超高压下进行,水在此状态下的沸腾温度水平明显大于100℃。

[0051] 压膜式成型机使用加压的流体通过柔性隔膜、薄膜或囊以将压力施加到要成形的这些层的叠层上。叠层可保持在公或母模具中,使得隔膜、薄膜或囊分别形成模具的母或公组件。流体与柔性隔膜组合作用于对这些层的叠层施加均匀压力;因此,隔膜是用于分散压力的装置。

[0052] 高压釜和液压釜可指施加等静压力。此外,用于分散压力的装置可以是用于施加等静压力的装置。等静压力的意思是使这些层的叠层的压力至每边等压。通常,使用高压釜或液压釜时,叠层在减压下被密封在袋中。

[0053] 压制温度通常为低于聚烯烃的熔点至少3℃,更优选为低于聚烯烃纤维的熔点至少5℃,最优选为低于聚烯烃纤维的熔点至少10℃。聚烯烃纤维的熔点通过DSC按照本文中所描述的那样测定。优选地,压制压力为至少10MPa。更优选地,压制压力为至少12MPa,而更优选为至少15MPa。虽然理论压力的上限可较高,但是实际上,压制压力为至多30MPa。压制的叠层通常在压力下冷却。维持压力直到压制的叠层被冷却,以保证单向排列的聚烯烃纤维层良好地粘结。特别地,它防止层在压力降低时松弛。优选地,在压力下进行冷却至低于80℃。优选地,在冷却期间维持在压制期间所施加的压力。可替代地,可施加较低的压力。

[0054] 通常,在本发明的方法中,防弹弯曲成形制品包括至少一个填充层。填充层的面积可小于并入弯曲防弹成形制品中的叠层的面积。在使用深拉成形(deep-draw)技术来制造头盔时,通常使用填充层。通常加入一个或多个增强材料的填充层,填充层的面积小于并入头盔中的叠层的面积。通常,填充层实质上是圆形的。通常,在圆顶或头盔壳体的情况下,填充层被放置成使得它处于其顶冠处。因此,将填充层的边缘并入到防弹弯曲成形制品中。可使用填充层向成形制品赋予除改进的防弹性能之外的性质。例如,它可改进刚度或抗冲击性。可替代地或额外地,可加入填充层来提供增加的厚度。填充层可以是与纤维叠层不同的材料。例如,填充层可包括纤维补强树脂。典型的纤维是碳纤维或玻璃纤维。填充层可被用在任何防弹弯曲成形制品中。通常,防弹弯曲成形制品包括至少一层填充层。

[0055] 如上述提及,使用填充层会发生特别的问题,其中在填充层的边缘处叠层的面密度会逐层变化。这将导致这些层的叠层在成形期间所经历的压力发生变化。本发明的方法通过保证在要固结的区域表面上施加比由模具部件所施加的更均匀的压力来减轻此问题。因此,在填充层的边缘上所施加的压力被平顺化。

[0056] 本发明的或通过本发明的方法所制造的防弹弯曲成形制品具有硬质弹道材料的形式。它适于以嵌件使用在防弹织物中;或作为用于个人防护的头盔壳体;或用于车辆保护的盔甲;或作为天线罩。它还可适于作为防弹头盔的组件,例如,附饰物(appliqué)或下颚(mandible)。通常,在弹道织物中的嵌件在一个或两个方向上弯曲。例如,胸板嵌件可在两个方向上稍微弯曲。车辆盔甲可在一个或两个方向上弯曲。天线罩可在一个或两个方向上

弯曲，它可以是例如圆顶形状。头盔壳体在两个方向上大程度弯曲。通常，防弹弯曲成形制品是头盔壳体或天线罩。

[0057] 本发明的特别优选的实施方式是防弹头盔壳体，该头盔壳体包括多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层、多个粘结剂层以及至少一个填充层，该头盔壳体具有至多11Kgm^{-2}的面密度以及对抗7.62×39毫米MSC(AK47)符合NIJ水平III^{+}性能，并且其中基于该头盔壳体的总重量，存在于头盔壳体中的粘结剂总量小于15.0重量％。

[0058] 特别优选的是用于制造防弹头盔壳体的方法，该方法包括在模具中压制包括多个实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层与多个粘结剂层的叠层，其中基于该头盔壳体的总重量，存在于头盔壳体中的粘结剂总量小于15.0重量％；其特征在于压力经由压制垫施加至该叠层的至少一个表面，并且所施加的压力为至少8Mpa，并且在压制后在维持相同压力的同时冷却。

[0059] 通常，根据现有技术，在埋入基质中的多个纤维层的叠层固结期间，施加足以软化或(至少部分)熔化基质的热量。然后，基质绕着纤维流动以结合邻接层。此外，与在被压制的模具中的间隙相比，基质可以响应于材料中的不规则性所造成的不均匀压力而流动，即，基质将从高压区域流动至低压区域。不规则性可以从由在相同层中邻接的材料片材之间的间隙、由气泡造成的缺陷或仅仅是纤维的不规则面密度引起的。

[0060] 防弹成形制品的弯曲形状可以引起贯穿制品的表面所施加的压力不相等。若前驱片材的叠层具有低基质含量或者由纤维层隔开的粘结剂层，则基质无法适当地流动来均匀化所施加的压力。这使得叠层在压制期间经历不均匀压力，因此产生不均匀的固结。通过将成形制品放置在透光桌上可看见这种不均匀性。暗区域指示差的固结并且导致差的防弹性。

[0061] 在制造特定高度弯曲成形制品，例如，头盔壳体或圆顶形状天线罩时，基本上可以刻意引入两种类型的不均匀性。一种用来制造头盔壳体或圆顶形状天线罩的技术包括“花型切割(flower-cut)”设计，其中从圆形材料片材的外周制得v字形切割并且折叠片材而形成圆顶。第两种技术为“深拉成形”(deep draw)，其中将各层压制到模具中进行拉伸。这导致较薄的头盔壳体区域，例如，在顶冠处。通常，加入填充层以便增加在此区域处的厚度。在这两种设计中，在成形区域中存在填充层的边缘，这会在厚度上产生阶梯变化。在根据现有技术将纤维埋入基质中的材料中，基质通常将会流动而平坦化步阶并且能够实质上均等化所经历的压力。在加压材料时会发生不足的基质可获得流动的问题，这将引起不均匀压制和不均匀固结。在防弹制品中，这将会在较低固结点处产生较低的弹道性能。

[0062] 层的叠层可包括前驱片材的叠层。前驱片材包括至少一个聚烯烃纤维层和至少一个粘结剂层。通常，前驱片材包括相等数目的实质上缺乏结合基质的单向排列的聚烯烃纤维层和粘结剂层。通常，前驱片材包括2至8个单向排列的聚烯烃纤维层，优选为2或4层。通常，前驱片材包括2至8个粘结剂层，优选为2或4层。通常，前驱片材仅包括实质上缺乏结合剂的单向排列的聚烯烃纤维层和粘结剂层。优选地，相对于邻接的聚烯烃纤维层的单向排列的聚烯烃纤维的取向，单向排列的聚烯烃纤维的每层呈角度45°至135°取向。优选的角度为75°至15°，例如约90°。优选地，单向排列的聚烯烃纤维的每层与邻接的单向排列聚烯烃纤维层通过粘结剂层隔开。

[0063] 通常，前驱片材是通过如下制备的：将粘结剂层施加到实质上缺乏结合基质的单

向排列的聚烯烃纤维层。

[0064] 通常，包括一个聚烯烃纤维层和一个粘结剂层的前驱片材具有25至150gm^{-2}，优选为35至100gm^{-2}，更优选为45至75gm^{-2}的面密度。通常，包括两个聚烯烃纤维层和两个粘结剂层的前驱片材具有50至300gm^{-2}，优选为70至200gm^{-2}，更优选为90至150gm^{-2}的面密度。

[0065] 通常，本发明的弯曲成形制品包括20至480个的单向定向聚烯烃纤维层。优选地，其组合了60至360层，更优选为100至240层。所需要的层数根据应用和要防御对抗的弹道威胁而定。

[0066] 防弹弯曲成形制品的面密度将取决于层数目和所选择的层的面密度。通过本发明的方法制备的防弹弯曲成形制品的面密度通常为1至100Kgm^{-2}。优选地，弯曲成形制品具有5至50Kgm^{-2}的面密度。更优选地，其具有7至20Kgm^{-2}的面密度，最优选为8至15Kgm^{-2}。

[0067] 本发明的防弹弯曲成形制品可在一面或两面处包括膜。这种膜具有保护表面不被刮伤或磨损的性质。合适的膜包括例如小于20，小于15或甚至小于10微米厚的由热塑性聚合物制成的薄膜，所述热塑性聚合物例如为聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯或其共聚物；聚四氟乙烯；聚酯、聚酰胺或聚氨酯，包括所述聚合物的热塑性弹性体版本。然而，通常，所述防弹弯曲成形制品仅包括实质上缺乏结合剂的单向排列的聚烯烃纤维层和粘结剂层。

[0068] 本发明的防弹成形制品可具有改进的特定能量吸收(E_{abs}或SEA)、背衬变形或层离或其组合。特别地，已经发现成形制品对来复枪威胁，例如7.62×39毫米MSC(AK47)或SS109的特定能量吸收(E_{abs}或SEA)特别好。

[0069] 本发明的防弹成形制品具有至多11Kgm^{-2}的面密度，并且所述成形制品对抗7.62×39毫米MSC(AK47)符合NIJ水平III^{+}性能。更选地，本发明的防弹成形制品具有至多10Kgm^{-2}或甚至至多9Kgm^{-2}的面密度，并且所述成形制品对抗7.62×39毫米MSC(AK47)符合NIJ水平III+性能。

[0070] 根据本发明的防弹成形制品对抗7.62×39毫米MSC(AK47)通常具有至少205$JKg^{-1}m^{2}$的E_{abs}。然而，可制造出对抗7.62×39毫米MSC(AK47)E_{abs}为至少240$JKg^{-1}m^{2}$，更优选为至少280$JKg^{-1}m^{2}$，至少300$JKg^{-1}m^{2}$或甚至至少330$JKg^{-1}m^{2}$的防弹成形制品。E_{abs}通常在9.8Kgm^{-2}下测定。

[0071] 如于本文中所描述的防弹成形制品可与一种或多种另外的防弹材料层结合。这些另外的防弹材料包括聚合物防弹材料或无机防弹材料。聚合物防弹材料通常包括高强度纤维，例如对-芳族聚酰胺或超高分子量聚乙烯纤维。通常，如果存在聚合物防弹材料，将其放置在远离防弹成形制品的冲击面处。

[0072] 另外的防弹材料层可供选择地是选自于以下各项组成的组的无机材料片材：陶瓷、金属、金属合金、玻璃、石墨或其组合。特别优选为金属，例如，铝、镁、钛、铜、镍、铬、铍、铁和铜，包括其合金。无机片材的厚度可在广泛范围内变化并且优选为在1毫米至50毫米之间，更优选为在2毫米至30毫米之间。通常，如果存在无机防弹材料，那么将其置于防弹成形制品的冲击面处。

[0073] 另外的防弹材料可粘结到防弹成形制品上或者可以是单独的。粘结可以在存在或不存在另外的粘结剂的情况下通过压制来实现。这种粘结剂可以包括环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂或乙烯基酯树脂。在另一个优选的实施方案中，结合层可进一步包括无机纤维的织造或非织造层，所述无机纤维例如为玻璃纤维或碳纤维。

[0074] 本申请中所指的测试方法如下：

[0075] • IV:特性粘度如下测定:根据ASTM D1601方法,在135℃下,在十氢萘中,溶解时间为16小时,作为抗氧化剂的DBPC的量为2克/升溶液,通过对如在不同浓度下所测量的粘度外推至零浓度;

[0076] • 拉伸性能(在25℃下测量):拉伸强度(或强度)和拉伸模量(或模量)如在ASTM D885M中指定的复丝纱线上定义和测定,使用标称计量长度为500毫米的纤维,50%/分钟的十字头速度。以所测量的应力-应变曲线为基础,模量被测定为在0.3至1%应变之间的梯度。为了计算模量和强度,将所测量的拉力除以如通过称重10米纤维所测定的纤度;假设密度为0.97g/cm^3来计算以GPa计的值。根据ISO 1184(H)来测量薄膜的拉伸性能。

[0077] • 成形制品的弹道性能是通过如下测定的:在400毫米×400毫米的样品上,以散开模式(spread pattern)在每个样品上射击六发来计算V_{50}值,其中样品悬浮在空气中。射击是位于离样品边缘至少三英寸并且距离先前射击至少2英寸处。V_{50}是从4个样品计算的。所使用的弹药是7.62×39毫米MSC(AK47)。

[0078] • V_{50}是通过如下测定的:取最低的两个贯穿速度以及最高的两个非贯穿速度的平均值,如在Lightweight Ballistic Composites(Military and Law Enforcement Applications,Bhatnagar,2006,Woodhead Publishing Limited.Page 29)中所定义。

[0079] • E_{abs}是使用弹药质量和材料的面密度从V_{50}计算的。

实施例

[0080] 参照实验1a)和1b)

[0081] 对400mm×400mm的单向排列的纤维层的片材(可购自DSM Dyneema(海尔伦,荷兰)的HB210)进行堆叠,以形成具有13.0Kgm^{-2}的面密度的组件。所述片材各自都包括4层,每层都包括埋入17%的聚氨酯树脂基质中的单向排列的UHMWPE纤维,并且以纤维方向0°/90°/0°/90°的配置进行层叠。总共使用96片片材,其中整个叠层维持邻接层的交替0°/90°方向。在a)16.5MPa或b)31.7MPa下,压制片材组件40分钟,每种情况均在125℃下,接着在2MPa下经过20分钟的冷却时期。得到具有13.0Kgm^{-2}的面密度的成形制品。使用7.62×39毫米MSC(AK47)子弹来射击成形制品以测定E_{abs}。以下表1中列出了结果。

[0082] 参照实验2a)和2b)

[0083] 从40个Dyneema® SK76 1760dtex纱线(可购自DSM Dyneema,Heerlen,荷兰)制造前驱片材。在张力受控的纱架上,将纱线从线轴退绕并且使其通过钢筘(reed)。随后,通过将纱线进料到展纱单元上,将纱线展开以形成具有320毫米宽度的低间隙细丝床。然后,将展开的纱线进料至压延机中。该压延机的辊具有400毫米的直径并且所施加的线压力是2000N/cm。该线以8米/分钟的线速度并且在154℃的辊表面温度下操作。在压延机中,将纱线熔合成纤维带。通过第一辊架将纤维带从压延机移除。在压延机与第一辊架间放置粉末散布单元,粉末散布单元将7重量%的可购自Borealis(维也纳,奥地利)的Queo 1007粉末施加到带的上表面上。在高温下压延含有粉末的带并且将其卷绕到辊架上。

[0084] 获得宽度为320毫米和厚度为46微米的纤维带。该纤维带具有35.4cN/dTex的韧性以及1387cN/dTex的模量。

[0085] 五条所述带平行并且邻接排列以形成1600毫米宽的片材。在第一片材顶上形成相

同的五条带的第二片材，并且两个片材的粘结剂层面向上，但是邻接片材的纤维呈垂直排列。产生了面密度为95gm^{-2}的两层正交层叠的前驱片材。将此前驱片材切割成400毫米×400毫米的方形前驱片材。堆叠多片方形前驱片材，以保证维持所述带层呈交替的0°/90°方向。将前驱片材叠层加工成9.8Kgm^{-2}的成形制品。成形制品包括103个方形前驱片材(206层的单向排列带)。在a)16.5MPa或b)31.7MPa下，将前驱片材的叠层压制成成形制品，每种情况均在145℃下40分钟，接着在2MPa下经过20分钟的冷却时期。

[0086] 采用7.62×39毫米MSC(AK47)子弹射击成形制品以测定E_{abs}。

[0087] 比较实验A

[0088] 重复参考实验1(a)，不同之处在于，在堆叠4层片材之前，在所述4层片材的五个中切割出六个5cm×5cm的方形材，它们均匀分布在片材的2个边缘与纤维方向平行的区域。切割的方形在五个片材的每一个中均在相同位置处，使得当进行堆叠时，切割的方形被叠加。按照在参考实验1中所描述的方式对成形制品进行压制。以7.62×39毫米MSC(AK47)子弹射击成形制品以测定E_{abs}。每次在切割的方形之一的区域中心处对制品进行射击。表1中给出了所获得的E_{abs}，以参考实验1(a)的E_{abs}的百分比表示。

[0089] 比较实验B

[0090] 重复比较实施方案A，不同之处在于，压制在31.7MPa下进行。此外，在压制期间所使用的一侧上使用压制垫。压制垫由具有50+/-5的Shore A硬度和1.6毫米厚度的硅树脂制成。表1中给出了E_{abs}，以参考实验1(b)的E_{abs}的百分比表示。

[0091] 比较实验C

[0092] 重复参考实验2(a)，不同之处在于，在堆叠2层前驱片材之前，在所述2层前驱片材的六个中，切割出六个5cm×5cm的方形，它们均匀分布在片材的2个边缘与纤维方向平行的区域上。切割的方形在六个片材的每一个中均在相同位置处，使得当进行堆叠时，切割的方形被叠加。按照在参考实验2a)中所描述的方式对面板进行压制。以7.62×39毫米MSC(AK47)子弹射击成形制品以测定E_{abs}。每次在切割的方形的区域中心处对制品进行射击。表1中给出了所获得的E_{abs}，以参考实验2a)的E_{abs}的百分比表示。

[0093] 比较实验D

[0094] 重复比较实验C，不同之处在于，加压在31.7MPa下进行。此外，表1中给出了E_{abs}，以参考实验2a)的E_{abs}的百分比表示。

[0095] 实施例1

[0096] 重复比较实验D，不同之处在于，在压制期间在一侧上使用压制垫。压制垫由具有50+/-5的Shore A硬度的硅树脂制得，1.6毫米厚。表1中给出了V_{50}，以参考实验2b)的V_{50}的百分比表示。

[0097]

实施例编号	面密度 [Kgm^{-2}]	压力 [MPa]	增加均一性的装置	与参考实验比较	E_{abs} 性能 v 参考实验 (AK47) [%]
比较实验 A	13.0	16.5	无	参考实验 1a)	58
比较实验 B	13.0	31.7	2 mm 硅树脂压制垫	参考实验 1b)	92
比较实验 C	9.8	16.5	无	参考实验 2a)	25
比较实验 D	9.8	31.7	无	参考实验 2b)	41
实施例 1	9.8	31.7	2 mm 硅树脂压制垫	参考实验 2b)	92

[0098] 对抗7.62×39毫米MSC(AK47)威胁的结果显示出,当面密度改变时,E_{abs}发生明显降低,所述面密度改变通过将切割的方形引入到这些层的叠层中且与具有均匀面密度的材料比较来表现出。比较实验D,尤其是比较实验C的材料显示出与比较实验B相比更明显降低。当在31.7MPa下压制(实施例1和比较实验B)时,使用压制垫,使得切割的方形的区域的E_{abs}几乎和没有方形切割的相应材料(参考实验1b和2b)一样高。按比例地,实施例1(较之比较实验C)的这种改进与比较实验B(较之比较实验A)的这种改进相比更明显。