



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101678637 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200880016322. 8

(22) 申请日 2008. 03. 18

(30) 优先权数据

11/726, 069 2007. 03. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/057339 2008. 03. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/115913 EN 2008. 09. 25

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 B·D·阿维森 H·G·阿迪夫

A·巴特纳加 D·A·赫尔斯特

L·L·沃纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李进 韦欣华

(51) Int. Cl.

B32B 5/26(2006. 01)

B23B 5/28(2006. 01)

F41H 5/04(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4536438 A, 1985. 08. 20, 权利要求 1.

US 4536438 A, 1985. 08. 20, 权利要求 1.

WO 2006/124825 A2, 2006. 11. 23, 权利要求

1.

CN 87102407 A, 1987. 11. 11, 全文.

审查员 张晓冬

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

斜交复合防弹物品

(57) 摘要

一种多层复合织物, 该复合织物包含含有第一和第二无纺单向定向纤维层的第一织物。每层纤维层都在树脂基体中, 纤维包含高韧度纤维。两层纤维层中的纤维相互之间成角排列。复合织物包括任选在树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物。第二织物也包含高韧度纤维。第一和第二织物粘合一起形成复合织物, 具有改善的防弹性能。可将塑料膜附着于第一织物的一个或两个外表面, 充当两织物之间的粘合剂。还描述制备复合织物的方法。

1. 一种多层复合织物,所述复合织物包含:

(a) 含有第一纤维层和第二纤维层的第一织物,第一纤维层将无纺单向定向纤维包含在第一树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,所述第一纤维层包含第一和第二表面,所述第二纤维层将无纺单向定向纤维包含在第二树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,所述第二纤维层包含第一和第二表面,所述第二纤维层的所述第一表面靠近所述第一纤维层的所述第二表面,所述第二纤维层中的所述纤维相对于所述第一纤维层的单向定向纤维的方向成角排列;和

(b) 在第三树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物,其中第二织物中的树脂基体是任选的,所述第二织物包含高韧度纤维,所述第二织物具有第一和第二表面,所述第二织物的所述第一表面靠近所述第二纤维层的所述第二表面,所述第二织物与所述第一织物直接或间接粘合,从而形成所述复合织物。

2. 权利要求1的复合织物,其中所述第二织物包含选自机织织物、针织织物、编织织物、毡合织物和纸织物的织物。

3. 权利要求1的复合织物,还包含至少一层塑料膜,所述塑料膜位于所述第一和所述第二纤维层之间,所述塑料膜将所述第一和第二织物粘合一起。

4. 权利要求3的复合织物,还包含粘合于所述第一纤维层的所述第一表面的塑料膜。

5. 权利要求1的复合织物,其中所述第一织物和所述第二织物的所述高韧度纤维包含高韧度聚乙烯纤维和/或芳族聚酰胺纤维。

6. 权利要求1的复合织物,其中所述第二织物采用机织织物形式。

7. 权利要求1的复合织物,其中所述第一和第二纤维层的布置方式使得所述第一纤维层的纤维方向相对于所述第二纤维层的所述纤维的纤维方向呈 90° 角。

8. 一种多层复合织物,所述复合织物包含:

(a) 含有第一纤维层和第二纤维层的第一织物,所述第一纤维层将无纺单向定向纤维包含在第一树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,所述第一纤维层包含第一和第二表面,所述第二纤维层将无纺单向定向纤维包含在第二树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,所述第二纤维层包含第一和第二表面,所述第二纤维层的所述第一表面靠近所述第一纤维层的所述第二表面,所述第二纤维层中的所述纤维相对于所述第一纤维层的单向定向纤维的方向成角排列;

(b) 任选,与所述第一织物的所述第一纤维层的所述第一表面粘合的第一塑料膜;

(c) 与所述第一织物的所述第二纤维层的所述第二表面粘合的第二塑料膜;和

(d) 在第三树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物,其中第二织物中的树脂基体是任选的,所述第二织物包含高韧度纤维,所述第二织物具有第一和第二表面,所述第二织物的所述第一表面与所述第二塑料膜粘合。

9. 包含权利要求1的多层复合织物的防弹物品。

10. 一种形成复合织物结构的方法,所述方法包括:

(a) 供应含有无纺单向定向纤维在第一树脂基体中的第一纤维层,所述纤维包含高韧度纤维,所述第一纤维层包含第一和第二表面;

(b) 供应含有无纺单向定向纤维在第二树脂基体中的第二纤维层,所述纤维包含高韧度纤维,所述第二纤维层包含第一和第二表面;

(c) 使所述第一和第二纤维层粘合一起以便所述第二纤维层的所述第一表面靠近所述第一纤维层的所述第二表面,所述第二纤维层中的所述纤维相对于所述第一纤维层单向定向纤维的方向成角排列;

(d) 任选将第一塑料膜施用于所述第一纤维层的所述第一表面;

(e) 将第二塑料膜施用于所述第二纤维层的所述第二表面;

(f) 供应在第三树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物,其中第二织物中的树脂基体是任选的,所述第二织物包含高韧度纤维,所述第二织物具有第一和第二表面;和

(g) 使所述第二织物的所述第一表面与所述第二塑料膜粘合从而形成所述复合织物。

11. 权利要求 1 的复合织物,其中所述第一织物的所述高韧度纤维包含高韧度聚乙烯纤维,并且所述第二织物的所述高韧度纤维包含高韧度聚乙烯纤维。

12. 权利要求 1 的复合织物,其中所述第二织物不含有基体树脂。

斜交复合防弹物品

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及可用于防弹及其它应用的复合材料,及其制备方法。

[0003] 相关领域的说明

[0004] 本领域已知防弹制品。它们可以是柔性或刚性类型。许多这些制品都以高韧度纤维为基础,用于例如防弹衣应用,如防弹背心。

[0005] 一种普通型防弹制品用单向定向的高韧度纤维如高韧度聚乙烯纤维或芳族聚酰胺纤维制备。虽然此类制品具有优良的防弹性能,但仍然需要提供具有增强性能的制品。

[0006] 因此,优选提供具有改善的防弹性能的防弹制品。

[0007] 发明概述

[0008] 根据本发明,提供多层复合织物,所述复合织物包含:

[0009] (a) 含有第一纤维层和第二纤维层的第一织物,第一纤维层将无纺单向定向纤维包含在第一树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,第一纤维层包含第一和第二表面,第二纤维层将无纺单向定向纤维包含在第二树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,第二纤维层包含第一和第二表面,第二纤维层的第一表面靠近第一纤维层的第二表面,第二纤维层中的纤维相对于第一纤维层的单向定向纤维的方向成角排列;和

[0010] (b) 任选在第三树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物,第二织物包含高韧度纤维,第二织物具有第一和第二表面,第二织物的第一表面靠近第二纤维层的第二表面,第二织物与第一织物直接或间接粘合,从而形成复合织物。

[0011] 根据本发明,还提供多层复合织物,所述复合织物包含:

[0012] (a) 含有第一纤维层和第二纤维层的第一织物,第一纤维层将无纺单向定向纤维包含在第一树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,第一纤维层包含第一和第二表面,第二纤维层将无纺单向定向纤维包含在第二树脂基体中,所述纤维包含高韧度纤维,第二纤维层包含第一和第二表面,所述第二纤维层的第一表面接触第一纤维层的第二表面,第二纤维层中的纤维相对于第一纤维层的单向定向纤维的方向成角排列;

[0013] (b) 任选地,第一塑料膜与所述第一织物的第一纤维层的第一表面粘合;

[0014] (c) 第二塑料膜与第一织物的第二纤维层的第二表面粘合;和

[0015] (d) 任选在第三树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物,第二织物包含高韧度纤维,第二织物具有第一和第二表面,第二织物的第一表面与第二塑料膜粘合。

[0016] 根据本发明,还提供形成复合织物结构的方法,所述方法包括:

[0017] (a) 供应含有无纺单向定向纤维在第一树脂基体中的第一纤维层,所述纤维包含高韧度纤维,第一纤维层包含第一和第二表面;

[0018] (b) 供应含有无纺单向定向纤维在第二树脂基体中的第二纤维层,所述纤维包含高韧度纤维,第二纤维层包含第一和第二表面;

[0019] (c) 使第一和第二纤维层粘合一起以便第二纤维层的第一表面与第一纤维层的第

二表面粘合,第二纤维层中的纤维相对于第一纤维层单向定向纤维的方向成角排列;

[0020] (d) 任选将第一塑料膜施用于第一纤维层的第一表面;

[0021] (e) 将第二塑料膜施用于第二纤维层的第二表面;

[0022] (f) 供应任选在第三树脂基体中含有多向定向纤维的第二织物,第二织物包含高韧度纤维,第二织物具有第一和第二表面;和

[0023] (g) 使所述第二织物的第一表面与第二塑料膜粘合从而形成复合织物。

[0024] 本发明提供包含相互之间成角排列(常称为“斜交(cross plied)”)的单向定向纤维的两纤维层的第一织物。第一织物与包含多向定向纤维的第二织物粘合。在复合结构中可存在其它层,如在第一织物的一个或两个表面上的塑料膜。当存在于第二纤维层的底面上时,塑料膜将第一和第二织物粘合一起。可使用其它层,可用几层复合织物形成所需制品,如防弹制品。

[0025] 令人惊奇地是,已发现复合结构与其中第一和第二织物不粘合一起的类似结构相比,具有改善的防弹性能。此外,已惊奇地发现通过将两织物层粘合一起可减少背面变形。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明包含用至少第一织物层和第二织物层形成的多层复合织物。第一和第二织物层中的纤维都包含高韧度纤维,所述层直接或间接粘合一起。

[0028] 为了用于本发明,所述纤维是长形体,其长度远大于宽度和厚度的横向尺度。因此,术语“纤维”包括单丝、复丝、带、条、短纤维及其它形式的短切、切断或不连续的纤维等,具有规则或不规则的横断面。术语“纤维”包括多种上述任何形式或其组合。纱线是由许多纤维或细丝组成的连续线股。纤维还可采用裂膜或带的形式。

[0029] 本文所用纤维的横断面可变化很大。它们的横断面可呈圆形、扁平或长方形。它们还可呈不规则或规则的多瓣横断面,从纤维的直线或纵轴伸出一个或多个规则或不规则的瓣。优选纤维基本呈圆形、扁平或长方形横断面,最优选圆形。

[0030] 用于本文时,术语“高韧度纤维”指韧度等于或大于约 7g/d 的纤维。优选这些纤维具有至少约 150g/d 的初始拉伸模量和至少约 8J/g 的断裂能,如 ASTM D2256 测定。用于本文时,术语“初始拉伸模量”、“拉伸模量”和“模量”指例如通过 ASTM 2256(纱线)和通过 ASTM D638(弹性体或基体材料)测量的弹性模量。

[0031] 高韧度纤维具有的韧度优选等于或大于约 10g/d,更优选等于或大于约 16g/d,甚至更优选等于或大于约 22g/d,最优选等于或大于约 28g/d。

[0032] 用于本发明纱线和织物的高强度纤维包括高度定向的高分子量聚烯烃纤维,特别是高模量(或高韧度)聚乙烯纤维和聚丙烯纤维,芳族聚酰胺纤维,聚氮茛(polybenzazole)纤维如聚苯并噁唑(PBO)和聚苯并噻唑(PBT),聚乙烯醇纤维,聚丙烯腈纤维,液晶共聚酯纤维,聚酰胺纤维,聚酯纤维,玻璃纤维,石墨纤维,碳纤维,玄武岩或其它矿物纤维,刚性棒状聚合物纤维,及其混合物和共混物。用于本发明的优选高强度纤维包括聚烯烃纤维(更优选高韧度聚乙烯纤维),芳族聚酰胺纤维,聚氮茛纤维,石墨纤维,及其混合物和共混物。最优选高韧度聚乙烯纤维和/或芳族聚酰胺纤维。

[0033] 美国专利号 4,457,985 全面讨论此类高分子量聚乙烯和聚丙烯纤维,该专利的公开因此通过引用以与本文不矛盾的程度结合到本文中。在聚乙烯的情况下,合适纤维的重均分子量为至少约 150,000,优选至少约 1 百万,更优选约 2 百万-约 5 百万。可

将此类高分子量聚乙烯纤维在溶液中纺丝（参阅美国专利号 4,137,394 和美国专利号 4,356,138），或从溶液中纺成细丝以形成凝胶结构（参阅美国专利号 4,413,110, German Off. No. 3,004,699 和英国专利号 2051667），或可通过轧制拉制法制备聚乙烯纤维（参阅美国专利号 5,702,657）。用于本文时，术语聚乙烯指主要为直链的聚乙烯材料，可包含少量链分支或共聚单体，每 100 个主链碳原子不超过约 5 个改性单元，还可包含与其混合的不超过约 50 重量百分数的一种或多种聚合物添加剂，如链烯-1-聚合物，特别是低密度聚乙烯、聚丙烯或聚丁烯，含有单烯烃作为主要单体的共聚物，氧化的聚烯烃，接枝聚烯烃共聚物和多聚甲醛，或低分子量添加剂如常加入的抗氧化剂、润滑剂、紫外线遮蔽剂、着色剂等。

[0034] 优选高韧度聚乙烯纤维（也称为伸展链或高分子量聚乙烯纤维），可购自例如 Honeywell International Inc. of Morhstown, New Jersey, U. S. A.，商标 SPECTRA® 的纤维和纱线。

[0035] 根据成形技术、拉伸比和温度及其它条件，可赋予这些纤维各种性能。聚乙烯纤维的韧度为至少约 7g/d，优选至少约 15g/d，更优选至少约 20g/d，还更优选至少约 25g/d，最优选至少约 30g/d。同样，如通过 Instron 拉力测试机测定，纤维的初始拉伸模量优选至少约 300g/d，更优选至少约 500g/d，还更优选至少约 1,000g/d，最优选至少约 1,200g/d。通常只有应用溶液生长或凝胶纺丝法才可获得初始拉伸模量和韧度的这些最高值。许多细丝的熔点高于形成它们的聚合物的熔点。因此，例如约 150,000、约 1 百万和约 2 百万分子量的高分子量聚乙烯散料的熔点通常为 138℃。用这些材料制备的高度定向聚乙烯细丝具有高约 7℃ - 约 13℃ 的熔点。因此，熔点轻微上升提示与散料聚合物相比，细丝的结晶完整性和更高的结晶定向。

[0036] 优选所用聚乙烯是每 1 千个碳原子少于约 1 个甲基、更优选每 1 千个碳原子少于约 0.5 个甲基且其它组分少于约 1 重量百分数的聚乙烯。

[0037] 同样，可使用重均分子量为至少约 200,000、优选至少约 1 百万且更优选至少约 2 百万的高度定向高分子量聚丙烯纤维。通过描述于上文提到的各种参考文献的技术，特别是通过美国专利号 4,413,110 的技术，可将此类伸展链聚丙烯形成定向相当好的细丝。因为聚丙烯是结晶性远小于聚乙烯的材料，包含悬挂的甲基，所以用聚丙烯可获得的韧度值通常显著低于聚乙烯的相应值。因此，合适韧度优选至少约 8g/d，更优选至少约 11g/d。聚丙烯的初始拉伸模量优选至少约 160g/d，更优选至少约 200g/d。用定向法使聚丙烯的熔点通常上升几度，以致聚丙烯细丝优选具有至少 168℃、更优选至少 170℃ 的主熔点。上述参数的具体优选范围可有利地将改良性能提供在成品中。应用具有重均分子量为至少约 200,000 以及优选范围的上述参数（模量和韧度）的纤维可有利地将改良性能提供在成品中。

[0038] 在伸展链聚乙烯纤维的情况下，制备和拉伸凝胶纺丝聚乙烯纤维的方法描述于各种公开，包括美国专利 4,413,110、4,430,383、4,436,689、4,536,536、4,545,950、4,551,296、4,612,148、4,617,233、4,663,101、5,032,338、5,246,657、5,286,435、5,342,567、5,578,374、5,736,244、5,741,451、5,958,582、5,972,498、6,448,359、6,969,553 和美国专利申请公开 2005/0093200，其公开通过引用以与本文不矛盾的程度清楚地结合到本文中。

[0039] 在芳族聚酰胺纤维的情况下，用芳族聚酰胺形成的合适纤维描述于例如美国专利

号 3, 671, 542, 其通过引用以与本文不矛盾的程度结合到本文中。优选芳族聚酰胺纤维将具有至少约 20g/d 的韧度, 至少约 400g/d 的初始拉伸模量, 和至少约 8J/g 的断裂能, 特别优选的芳族聚酰胺纤维将具有至少约 20g/d 的韧度和至少约 20J/g 的断裂能。最优选的芳族聚酰胺纤维将具有至少约 23g/d 的韧度, 至少约 500g/d 的模量和至少约 30J/g 的断裂能。例如, 具有合适的高模量和韧度值的聚(对苯二甲酰对苯二胺)细丝特别可用于形成防弹复合物。实例是具有 1000 登尼尔的购自 Teijin 的 **Twaron**[®] T2000。其它实例是 **Kevlar**[®] 29, 具有分别为 500g/d 和 22g/d 的初始拉伸模量和韧度值, 以及 **Kevlar**[®] 129 和 KM2, 从 du Pont 可获得 400、640 和 840 登尼尔。其它制造商的芳族聚酰胺纤维也可用于本发明。还可使用聚(对苯二甲酰对苯二胺)的共聚物, 如共聚的(对苯二甲酰对苯二胺 3,4'-氧基二亚苯基对苯二甲酰胺)。在实施本发明时还可使用聚(间苯二甲酰间苯二胺)纤维, 由 du Pont 以 **Nomex**[®] 的商品名销售。

[0040] 具有高拉伸模量的高分子量聚乙烯醇(PV-OH)纤维描述于授予 Kwon 等的美国专利号 4, 440, 711, 其公开通过引用以与本文不矛盾的程度结合到本文中。高分子量 PV-OH 纤维应具有至少约 200, 000 的重均分子量。特别有用的 PV-OH 纤维应具有至少约 300g/d 的模量, 优选至少约 10g/d、更优选至少约 14g/d 且最优选至少约 17g/d 的韧度, 和至少约 8J/g 的断裂能。具有此类性能的 PV-OH 纤维可以例如通过公开于美国专利号 4, 599, 267 的方法制备。

[0041] 在聚丙烯腈(PAN)的情况下, PAN 纤维应具有至少约 400, 000 的重均分子量。特别有用的 PAN 纤维应具有优选至少约 10g/d 的韧度和至少约 8J/g 的断裂能。具有至少约 400, 000 的分子量、至少约 15-20g/d 的韧度和至少约 8J/g 的断裂能的 PAN 纤维最有用; 此类纤维公开于例如美国专利号 4, 535, 027。

[0042] 用于实施本发明的合适的液晶共聚酯纤维公开于例如美国专利号 3, 975, 487、4, 118, 372 和 4, 161, 470。液晶共聚酯纤维可购自 Kuraray America Inc, **Vectran**[®] 纤维。

[0043] 用于实施本发明的合适的聚氮茛纤维公开于例如美国专利号 5, 286, 833、5, 296, 185、5, 356, 584、5, 534, 205 和 6, 040, 050。聚氮茛纤维可购自 Toyobo Co, **Zylon**[®] 纤维。

[0044] 刚性棒状纤维公开于例如美国专利号 5, 674, 969、5, 939, 553、5, 945, 537 和 6, 040, 478。此类纤维可购自 Magellan Systems International, **M5**[®] 纤维。

[0045] 优选第一织物层中的纤维选自高韧度聚烯烃纤维(更优选高韧度聚乙烯纤维)、芳族聚酰胺纤维、PBO 纤维、石墨纤维及其共混物。同样, 第二织物层中的纤维选自同一组纤维。

[0046] 本发明的织物层优选全部或基本全部用高韧度纤维形成。或者, 织物层中至少约 50% 重量的纤维是高韧度纤维, 更优选织物层中至少约 75% 重量的纤维是高韧度纤维。

[0047] 第一织物采用高韧度单向定向纤维的无纺布物形式。第一织物具有多个纤维层, 纤维层各自包括单向定向纤维。已知, 在此类排列中, 各层的单向定向纤维沿共同的纤维方向相互之间平行对齐。单向定向纤维层可包含少量材料, 为产物提供一些交叉方向稳定性; 此类材料可采用不完全是高韧度材料的纤维、纱线或粘附纱线的形式, 或树脂、粘附剂、膜等, 可沿单向定向纤维层的长度隔开但与其成角延伸。如果存在此类材料, 基于各纤维层

的总重量计,可占至多约 10%、更优选至多约 5%重量。

[0048] 可用各种方法构成第一织物。优选通过由筒子架供应高韧度细丝的纱束,使其穿过导向装置进入准直梳内,形成第一织物各纤维层。准直梳使细丝共面和以基本单向的方式对齐。然后可将纤维引入一个或多个平压机 (spreader bar) 内,其可能包括在涂层装置 (coating apparatus) 中或者位于涂层装置之前或之后。

[0049] 用基体树脂组合物涂布第一织物的纤维层。用于本文时,术语“涂层”用于广泛地描述纤维网络,其中单一纤维具有围绕纤维的连续的基体组合物层或者在纤维表面上具有不连续的基体组合物层。在前一种情况下,可认为纤维被完全包埋在基体组合物中。术语涂布和浸渍在本文互换使用。优选第一织物各纤维层的基体树脂具有相同或类似的化学结构,以便各层可以很容易地相互粘合。

[0050] 形成各纤维层的代表性方法描述于例如美国专利 5,552,208 和 6,642,159,其公开通过引用以与本文不矛盾的程度清楚地结合到本文中。

[0051] 以使各层的定向角度不同的方式合并第一织物的至少两纤维层。这些纤维层可通过本领域已知的方式斜交。例如,第一纤维层中的纤维优选从第二纤维层中的纤维扩展 90° 。各纤维层中纤维旋转的角度可以是任何选择的角度,如 $0^\circ/90^\circ$ 、 $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ$ 或 $0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$ 或其它角度。此类旋转单向对齐描述于例如美国专利 4,623,574、4,737,402、4,748,064 和 4,916,000。

[0052] 可通过任何所需技术将第一织物的第一和第二纤维层粘合一起。例如,可用两层的基体树脂作为粘合剂。或者,可通过粘附剂、塑料膜或任何其它合适方法粘合两纤维层。

[0053] 在一个优选实施方案中,使两纤维层以 $0^\circ/90^\circ$ 构型或约 $0^\circ/90^\circ$ 构型斜交,然后加固以形成第一织物层。可使两纤维网络层连续斜交,优选通过将其中一纤维层切成一定长度,使其能够以 $0^\circ/90^\circ$ 方向连续跨过另一网络的宽度放置。已知使纤维层连续斜交的设备,例如描述于美国专利 5,173,138 和 5,766,725。然后可将所得连续双层的第一织物卷成辊,优选在各毗邻的双层结构之间存在分离材料层。

[0054] 第一纤维层与第二纤维层的高韧度纤维可以是相同或化学上不同的纤维。为便于制作,各纤维层的高韧度纤维相同,但在一些构造中可能需要各纤维层具有不同的纤维,以便合并各纤维材料的不同特性。第一织物构造的实例包括用作两纤维层纤维的高韧度聚乙烯纤维,用作两纤维层纤维的芳族聚酰胺纤维,用作第一纤维层纤维的高韧度聚乙烯纤维和用作第二纤维层纤维的芳族聚酰胺纤维,用作第一纤维层纤维的芳族聚酰胺纤维和用作第二纤维层纤维的高韧度聚乙烯纤维,以及使用上述任何高韧度纤维的其它构造。

[0055] 如上所述,可用两个以上纤维层形成第一织物,可将任何所需纤维层数用于第一织物。例如,第一织物可以是四层结构,其中毗邻的纤维层相互之间优选以 90° 定向。

[0056] 关于第二织物,优选第二织物层不用基体树脂涂层。或者,可将第二织物用基体树脂涂层,该树脂优选与第一织物纤维层中的具有相同或类似的化学结构。

[0057] 可将基体树脂组合物作为溶液、分散液或乳液等涂在形成第一织物层的纤维层的纤维上。可通过任何所需技术如喷雾、浸渍、辊涂法、热熔融涂布法等涂布基体树脂。然后可使涂层织物层穿过烘箱进行干燥,其中它们经受充分热量以蒸发基体树脂组合物中的水或其它溶剂。

[0058] 第二织物层也用高韧度纤维形成,但织物中的纤维向多个方向定向。也就是说,第

二织物中的纤维多向定向。这意味着离开织物的主要方向,以第二方向延伸出足够纤维,以便为织物提供一定程度的交叉方向强度。术语“多向定向纤维”不同于“单向定向纤维”。

[0059] 第二织物可采用机织织物、针织织物、编织织物、毡合织物、纸织物等形式。优选第二织物采用机织织物形式。这种第二织物层也可称为防弹纺织制品。

[0060] 如上所述,第二织物层中的高韧度纤维选自上文关于第一织物层提到的同一组纤维。第二织物层中的纤维优选也选自高韧度聚烯烃纤维(更优选高韧度聚乙烯纤维)、芳族聚酰胺纤维、PBO 纤维、石墨纤维及其共混物。最优选此类纤维是高韧度聚乙烯纤维和/或芳族聚酰胺纤维。

[0061] 如果使用机织织物,可以是任何织造方式,包括平织、篮织、斜纹、缎纹、三维机织织物,及其任何几种变化。优选平织和篮织织物,更优选具有相等经线和纬线计数的此类织物。在如上所述的一个实施方案中,机织织物不包含树脂基体。在另一个实施方案中,机织织物可在与第一织物粘合之前包含树脂基体。

[0062] 可将机织织物的纱线扭曲、包裹或缠绕。第二织物可用在经线和纬线方向或其它方向具有不同纤维的纱线织造。例如,机织织物可用经线方向的芳族聚酰胺纤维和纬线方向的高韧度聚乙烯纤维形成,或反之亦然。

[0063] 如上所述,或者第二织物可采用针织织物形式。针织结构是由啮合环组成的构造,四种主要类型是经编、拉舍尔经编(raschel)、网状和定向结构。由于环结构的特性,前三类针织物不合适,因为它们没有充分利用纤维的强度。但是,定向针织结构使用直垫纱(inlaid yarn),用细旦针织缝线固定。该纱线笔直,不存在机织织物中的卷曲作用(由于对纱线的交错(interlacing)作用)。根据设计的需要,可将这些垫纱(laid in yarns)采用单轴、双轴或多轴方向定向。优选用于放置负载纱线的特定针织设备使纱不被穿透。

[0064] 或者第二织物可用无纺织物形成,如毛毡形式的织物,如针刺毛毡。毛毡是无规定向纤维的无纺网络,优选其中至少一种是不连续的纤维,优选长度为约 0.25 英寸(0.64cm)–约 10 英寸(25cm)的短纤维。这些毛毡可用本领域已知的几种技术形成,如梳理或流体成网、熔喷和纺丝成网。将纤维网络用例如针刺、编缝、水力缠结、气流缠结、纺粘、水刺等机械加固,用例如胶粘剂化学加固,或者用纤维热固化至点粘合或具有较低熔点的共混纤维。

[0065] 或者,第二织物可采用纸织物的形式,该织物可以例如通过将含有高韧度纤维的液体制浆形成。

[0066] 在另一个实施方案中,第二织物可采用多层复合织物形式,如包括第三层的织物,可以是单向定向织物或多向定向织物。第三层还优选高韧度纤维形成。

[0067] 用于各纤维层的纱线可为任何合适的登尼尔,各层的登尼尔可以相同或不同。例如,纱线可具有约 50–约 3000 登尼尔。根据防弹功效、其它所需特性和成本等进行选择。对于机织织物,虽然制造和编织较细纱线的费用较高,但每单位重量可产生更大的防弹功效。纱线优选约 200 登尼尔–约 3000 登尼尔。更优选纱线为约 400 登尼尔–约 2000 登尼尔。最优选纱线为约 500 登尼尔–约 1600 登尼尔。

[0068] 第一织物和第二或其它织物(如果存在)的纤维层的基体树脂可用具有所需特征的多种热塑性、热固性或弹性材料形成。在一个实施方案中,用于此类基体的弹性材料具有等于或小于约 6,000psi(41.4MPa)的初始拉伸模量(弹性模量),如 ASTM D638 测定。更优

选弹性体具有等于或小于约 2,400psi (16.5MPa) 的初始拉伸模量。最优选弹性材料具有等于或小于约 1,200psi (8.23MPa) 的初始拉伸模量。这些树脂材料通常为热塑性。

[0069] 或者,可选择在固化后具有高拉伸模量如至少约 1×10^5 psi (690MPa) 的基体树脂。此类材料实例公开于例如美国专利 6,642,159,其公开通过引用以与本文不矛盾的程度明确结合到本文中。

[0070] 在复合层中树脂基体材料与纤维的比例根据最终用途可变化很大。基于纤维和树脂基体的总重量计,树脂基体材料优选形成约 1-约 98%重量,更优选约 5-约 95%重量,还更优选约 5-约 40%重量,最优选约 10-约 25%重量。

[0071] 多种弹性材料可用作树脂基体。例如,可使用以下任何材料:聚丁二烯,聚异戊二烯,天然橡胶,乙烯-丙烯共聚物,乙烯-丙烯-二烯三聚体,多硫化物聚合体,聚氨酯弹性体,氯磺化聚乙烯,聚氯丁烯,使用本领域众所周知的邻苯二甲酸二辛酯或其它增塑剂增塑的聚氯乙烯,丁二烯丙烯腈弹性体,异丁烯-异戊二烯共聚物,聚丙烯酸酯,聚酯,聚醚,氟弹性体,硅酮弹性体,热塑弹性体,和乙烯的共聚物。热固性树脂的实例包括可溶于碳-碳饱和溶剂中的热固性树脂,所述溶剂如甲基乙基酮、丙酮、乙醇、甲醇、异丙醇、环己烷、乙基丙酮及其组合。热固性树脂有乙烯基酯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、邻苯二甲酸二烯丙酯、酚醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛及其混合物,如公开于上述美国专利 6,642,159。聚乙烯纤维织物的优选热固性树脂包括至少一种乙烯基酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和用于固化乙烯基酯树脂的任选催化剂。

[0072] 聚乙烯纤维织物的一类优选材料是共轭二烯与乙烯基芳族共聚物的嵌段共聚物。丁二烯和异戊二烯是优选的共轭二烯弹性体。苯乙烯、乙烯基甲苯和叔丁基苯乙烯是优选的共轭芳族单体。可将含聚异戊二烯和/或聚丁二烯的嵌段共聚物氢化以得到具有饱和烃弹性体链段的热塑弹性体。聚合物可以是 $R-(BA)_x$ ($x = 3-150$) 类型的简单三嵌段共聚物;其中 A 是来自聚乙烯基芳族单体的嵌段, B 是来自共轭二烯弹性体的嵌段,或者 A-B-A 型弹性体。优选树脂基体是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,如 **Kraton[®]** D1107 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,购自 Kraton Polymer LLC。

[0073] 芳族聚酰胺纤维的一种优选基体树脂是聚氨酯树脂,如水基聚氨酯树脂。

[0074] 在一个优选实施方案中,选择基体树脂以便复合织物有柔韧性,可用于例如柔软的防护制品等的应用。

[0075] 优选在第一织物各层粘合一起之后将第二织物与第一织物粘合。可使用任何合适方法将第一织物与第二织物粘合。例如,当第二织物直接附着于第一织物的一层纤维层时,可用纤维层的基体树脂作为将两织物粘合一起的材料。这可在合适的加热和/或压力下完成。或者,可通过单独的胶粘剂层粘合第一和第二织物,所述胶粘剂可与用于第一织物的基体树脂相似或不相似。可通过喷射、浸渍、辊涂法、作为膜施用、挤出涂层或任何其它合适方法应用此类胶粘剂。同样,可用加热和/或压力将两织物层粘合一起。而且,如果第二织物包括基体树脂,则树脂可以是两织物层附着的媒介。也可使用其它粘合技术。

[0076] 可将一种或多种塑料膜包含在复合结构中用于各种目的,例如允许不同的相邻复合层相互之间滑动。这便于形成身体形状和便于穿戴,以及其它所需性能。通常可将这些塑料膜粘附于第一织物的一个或两个表面。可使用任何合适的塑料膜,如用聚烯烃制备的膜。此类膜的实例是直链低密度聚乙烯 (LLDPE) 膜、超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 膜、聚

酯膜、尼龙膜、聚碳酸酯膜等。这些膜可为任何所需厚度。通常厚度为约 0.1–约 1.2 密耳 (2.5–30 μm)，更优选约 0.2–约 1 密耳 (5–25 μm)，最优选约 0.2–约 0.5 密耳 (5–12.5 μm)。最优选 LLDPE 膜。

[0077] 例如，粘合一起和斜交的两单向定向高韧度纤维层的一侧或优选两侧可铺上塑料膜。然后将内塑料膜与第二织物接触，用作将第一和第二织物粘合一起的材料。这可在加热和 / 或压力下完成。外塑料膜提供具有滑动度的结构，以便多个复合织物叠在一起时相互之间可以滑动。如果需要，还可将塑料膜施用于第二织物暴露的外表面上。

[0078] 将第一织物与第二织物粘合一起之后，可将它们切成所需形状或卷成辊进一步加工。

[0079] 可用大量复合织物结构层（无论是双织物层结构、三层织物结构、四层织物结构或具有附加层的结构）形成物品。存在于此类物品中的复合织物结构的层数取决于多种因素，包括应用类型、所需重量等。例如，在防弹物品如背心中，双织物复合结构的层数可为约 2–约 60，更优选约 8–约 50，最优选约 10–约 40。可以不按照常规方法将几层粘合一起，例如可只沿边缘缝合将这样的层合并。为形成此类物品，可将复合织物切成所需形状。

[0080] 可根据所需应用、弹道威胁和所需特性如阻燃性、耐用性和防水性等制备复合织物的各种构型。例如，可将芳族聚酰胺材料用于第二多向定向织物层，用于第一单向织物层的两层纤维层，或两种此类织物层的高韧度聚乙烯纤维。或者，可将高韧度聚乙烯纤维和芳族聚酰胺纤维以任何所需组合合并，如第一织物为芳族聚酰胺织物和第二织物为高韧度聚乙烯织物，或第一织物为高韧度聚乙烯织物和第二织物为芳族聚酰胺织物。在另一个实施方案中，可将第一石墨织物附着于高韧度聚乙烯纤维机织的第二织物，或可将第一种 PBO 织物附着于芳族聚酰胺机织的第二织物。可将这些材料以任何所需构型排列。可使用高韧度纤维的其它组合。

[0081] 如上所述，其它织物层可存在于复合织物中，此类层可为单向定向织物或多向定向织物。

[0082] 为了形成本发明的一种优选复合织物，优选方法包括供应各自包含无纺单向定向纤维在树脂基体中的第一和第二纤维层，各层的纤维都包含高韧度纤维。纤维可以是相同或不同的化学类型。将第二纤维层的第一表面与第一纤维层的第二表面粘合，使各层斜交，以便第二纤维层中的纤维相对于第一层中单向定向纤维的方向成角排列。

[0083] 可将塑料膜施用于第一和第二纤维层的外表面（即第一层的第一表面和第二层的第二表面）或只施用于第二纤维层的外表面。通过接触塑料膜的方式将含有多向定向、高韧度纤维的第二织物与第一织物粘合。结果，形成复合织物。第二织物也可包括树脂基体（第三树脂基体）。

[0084] 本发明的复合织物可用于各种应用，如防弹制品、结构制品、汽车和航空工业的元件等。优选应用是柔软或坚硬的防护制品，如防弹盔甲（背心等）、汽车仪表盘等。

[0085] 提供以下非限制性实施例以便更全面地理解本发明。用于举例说明本发明原理的具体技术、条件、材料、比例和报道的数据为例示性，不应视为限制本发明的范围。

实施例

[0086] 实施例 1

[0087] 用单向定向芳族聚酰胺纤维层和芳族聚酰胺机织织物形成复合物。单向定向无纺织物采用单向芳族聚酰胺纤维层斜交结构（以 0° / 90° 斜交）的形式。将各单向芳族聚酰胺层用拉伸模量为 200psi (1.4MPa) 的苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯弹性体 (Kraton[®] D1107) 涂布。将低密度聚乙烯的衬里膜附着于纤维层的外层。涂层的重量是 $16 \pm 2\%$ 。将纤维层斜交之后,在加热和压力下将聚乙烯膜层压在材料的两侧。每层膜重 7g/m^2 ,厚度为 7 微米。这种材料的总面密度是 124g/m^2 ,厚度为 0.004 英寸 (0.01cm)。

[0088] 用 29×29 根 / 英寸 (11.4×11.4 根 / cm) 重 4.5 盎司 / 平方码 (152.6g/m^2) 的平织芳族聚酰胺织物作为机织织物。不对芳族聚酰胺机织织物应用树脂。

[0089] 所有样品测量为 18×18 英寸 ($45.7 \times 45.7\text{cm}$)。

[0090] 使用两层单向定向纤维层,夹持机织芳族聚酰胺织物。在加热和压力下通过以下方式将层模塑 (mold),在模具中以 240°F (116°C) 预热 10 分钟,施加 500psi (3.5MPa) 的模压 10 分钟,在该压力下冷却 10 分钟,直至达到温度为 160°F (71°C),然后从模具中取出样品,让其冷却至室温。低密度聚乙烯膜将所有各层粘合一起。

[0091] 用 12 层复合织物制备用于防弹测试的样品。合并的结构具有理论面密度为 0.98psf (4.81kg/m^2),重量为 2.19 磅 (0.99kg)。用符合 MIL-P-46593A 的 17 格令碎片模拟弹 (FSP) 按照 MIL-STD-662E 测试样品的防弹性。结果在以下表 1 显示。

[0092] 用测试方法 MIL-STD-662E 测试复合物的弹道碎片 (fragment) 保护作用,所用碎片符合 MIL-P-46593A。这些碎片是 17 格令、22 口径、FSP 加硬碎片模拟装置。用 50% 射弹被停止时的冲击速度表示样品复合物的防护能力。将以英尺每秒为单位表示的这种速度指定为 V_{50} 。

[0093] 实施例 2 (比较的)

[0094] 用 39 层实施例 1 使用的单向定向芳族聚酰胺无纺织物形成样品。理论面密度是 0.99psf (4.85kg/m^2),重量是 2.22 磅 (1.01kg)。防弹结果也显示于以下表 1。

[0095] 实施例 3 (比较的)

[0096] 用 32 层实施例 1 使用的芳族聚酰胺机织织物层形成样品。理论面密度是 1.00psf (4.90kg/m^2),重量是 2.28 磅 (1.04kg)。防弹结果也显示于以下表 1。

[0097] 实施例 4 (比较的)

[0098] 用实施例 1 使用的单向定向芳族聚酰胺无纺织物与实施例 1 使用的芳族聚酰胺织物一起形成样品。将芳族聚酰胺织物夹在无纺织物层之间但不与其粘合。总计使用 12 层合并的 3 层结构。理论面密度是 0.98psf (4.81kg/m^2),重量是 2.22 磅 (1.01kg)。防弹结果也显示于以下表 1。

[0099] 表 1

[0100]

实施例	层数	17 格令 FSP V_{50} , fps (mps)
1	12	1917 (584.6)

2*	39	1762 (537.4)
3*	32	1983 (604.8)
4*	12	1862 (567.9)

[0101] * = 比较的实施例

[0102] 实施例 5

[0103] 用 12 层实施例 1 的合并织物制备样品。样品具有理论面密度为 0.98psf (4.81kg/m²), 重量为 2.20 磅 (1.00kg)。用 9mm 全金属外壳 (FMJ) 124 格令子弹按照 MIL-STD-662E 测试样品的防弹性能。测定 V50 等级和背面变形。防弹结果显示于以下表 2。

[0104] 实施例 6 (比较的)

[0105] 用 39 层实施例 5 使用的单向定向芳族聚酰胺无纺织物形成样品。理论面密度是 0.99psf (4.85kg/m²), 重量为 2.22 磅 (1.00kg)。防弹结果也显示于以下表 2。

[0106] 实施例 7 (比较的)

[0107] 用 32 层实施例 5 使用的芳族聚酰胺机织织物形成样品。理论面密度是 1.00psf (4.90kg/m²), 重量为 2.29 磅 (1.04kg)。防弹结果也显示于以下表 2。

[0108] 实施例 8 (比较的)

[0109] 用实施例 6 使用的单向定向芳族聚酰胺无纺织物与实施例 7 使用的芳族聚酰胺织物一起形成样品。将芳族聚酰胺织物夹在无纺织物层之间但不与其粘合。总计使用 12 层合并的 3 层结构。理论面密度是 0.98psf (4.81kg/m²), 重量是 2.22 磅 (1.01kg)。防弹结果也显示于以下表 2。

[0110] 表 2

[0111]

实施例	层数	9mm FMJ V50, fps (mps)	背面变形, mm
5	12	1715 (523.0)	34
6*	39	1640 (500.2)	36
7*	32	1669 (509.0)	45
8*	12	1635 (498.6)	36

[0112] * = 比较的实施例

[0113] 结果显示通过层压高韧度纤维的斜交单向无纺布物和高韧度纤维的机织织物,从 V50 来看令人惊奇地增加了防弹性能,减少了背面变形。

[0114] 本发明提供制作相对简单且具有优良防弹及其它所需特性的复合织物。将织物粘合一起得到改良的防弹性能。

[0115] 由此已经相当全面详细地描述本发明,应理解不需要严格遵循这样的细节,本领域技术人员可进行更多改变和修饰,全部落在附属权利要求书限定的本发明范围内。