(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 102666088 A
(43)申请公布日 2012.09.12

(21)申请号 201080052012.9
(22)申请日 2010.11.10
(30)优先权数据
12/619799 2009.11.17 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.05.16
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2010/056130 2010.11.10
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/062816 EN 2011.05.26
(71)申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 B·B·索尔 J·A·汉克斯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅 李炳爱
(51)Int.Cl.
B32B 5/26(2006.01)
B32B 5/28(2006.01)
F41H 5/04(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54)发明名称

耐冲击复合制品

(57)摘要

本发明公开了一种耐冲击复合制品，所述复合制品具有至少两层或更多层纤维织物层和设置在至少一些所述织物层之间的聚合层。在500psi和160℃下挤压30分钟后，在20℃测得的所述织物层和邻近聚合层之间的剥离强度小于1kg/cm，并且其中聚合树脂相对于所述树脂加织物的重量百分比大于5%。

CN 102666088 A

1. 一种耐冲击复合制品，所述复合制品包括两层或更多层纤维织物层和设置在至少一些织物层之间的聚合层，其中在 500psi 和 160℃下挤压 20 分钟后，在 20℃下测得的所述织物层和邻近聚合层之间的剥离强度小于 1kg/cm，并且其中聚合树脂相对于所述树脂加织物的重量百分比介于 8％和 15％之间，并且其中所述聚合层包含选自热塑性材料、热塑性材料共混物、热固性材料、热固性材料共混物以及它们的混合物的材料；并且其中所述聚合层不含热塑性材料和热固性材料。

2. 权利要求 1 的复合制品，其中聚合树脂相对于所述树脂加织物的重量百分比介于 10％和 13％之间。

3. 权利要求 1 的复合制品，其中所述织物层至少部分地被织造。

4. 权利要求 1 的复合制品，其中所述织物层包含选自芳族聚酰胺、UHMWPE、UHMWPP、聚乙烯醇、聚唑以及它们的组合或共混物的聚合物。

5. 权利要求 3 的复合制品，其中所述织物包含聚对苯二甲酰对苯二胺。

6. 权利要求 1 的复合制品，其包含设置在至少两层所述织物层之间的酸性乙烯共聚物。

7. 权利要求 6 的复合制品，其中所述乙烯共聚物用选自钠、钾、锂、银、汞、铜 (I)、铍、镁、钙、锶、钡、铜 (II)、镉、汞、锡、铅、铁、钴、镍、锌、铝、钪、铁、钇、钛、锆、铪、钒、钽、钨、铬、铈、铁以及它们的混合物的离子进行中和。

8. 权利要求 1 的复合制品，其中所述织物已进行防护剂涂布。

9. 权利要求 1 的复合制品，其中所述织物至少部分地经过氟化材料处理。

10. 权利要求 9 的复合制品，其中所述氟化材料选自氟化丙烯酸共聚物和氟化甲基丙烯酸共聚物。

11. 权利要求 1 的复合制品，其中所述聚合物层还包括选自表面活性剂、增塑剂、以及它们的混合物或组合的材料。

12. 权利要求 11 的复合制品，其中所述表面活性剂为 1- 癸醇。

13. 面板，包括权利要求 1 的复合制品。

14. 头盔，包括权利要求 1 的复合制品。

耐冲击复合制品

发明领域

[0001] 本发明涉及包含酸共聚物和含有耐冲击纤维的织物的轻型防弹板复合结构。

[0002] 发明背景

[0003] 含有高强度纤维的防弹制品诸如防弹背心、头盔、直升机的结构构件和其他军事装备、汽车面板、公文包、雨衣和雨伞是已知的。通常所使用的纤维包括芳族聚酰胺纤维，例如聚（苯二胺对苯二甲酰胺）、石墨纤维、尼龙纤维、陶瓷纤维、玻璃纤维等等。对于许多应用，诸如背心或背心的部件，在织造或针织织物中使用纤维。纤维可被封装或嵌入到基质材料中。

[0004] 酚醛树脂或改性聚酯也可被加入到这些高应变防弹织物中以形成复合材料，其中树脂仅用于防水。通常加入非键合橡胶胶乳以提高高应变、高韧度纤维（诸如 Kevlar®）的非键合程度，以使得高应变纤维在受到冲击时能挣脱复合材料基质并且立即沿其长度方向扩张，从而将冲击载荷扩散至尽可能大的区域。使得防弹织物叠层的阻止能力增加。

[0005] 在防弹纤维中已采用离聚物以形成复合材料。U.S.4,879,165 公开了包括多个区域的防弹板结构或高冲击结构，其中至少一个区域包含挤出离聚物树脂。例如，‘165 发明的一种离聚物或离聚物树脂通过结合乙烯 - 甲基丙烯酸或乙烯 - 丙烯酸和聚胺的共聚物而获得，该聚胺包含至少一个 R--CH_2--NH_2 基团，并且 R 可包含 :(--CH_2NH_2)$_x$、(--NH_2)$_x$、或 (R′ R″ NH)$_y$，其中 x ＝ 1 或更高，并且 y ＝ 0 或更高。R′ 和 R″ 可为任意有机基团。

[0006] 本发明人已经发现了相比本领域现有技术在防弹性能方面表现出了显著改善的组合物。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及耐冲击复合制品，该制品包括两层或更多层纤维织物层和设置在至少一些织物层之间的聚合层。在 500psi 和 160℃下挤压 20 分钟后，在 20℃测得的织物层和聚合层之间的剥离强度小于 1kg/cm，并且其中聚合树脂相对于树脂加织物的重量百分比介于 8％和 15％之间，并且优选地介于 10％和 13％之间。聚合层包含选自热塑性材料、热塑性材料共混物、热固性材料以及热固性材料共混物的材料，并且其中聚合层不含热塑性材料和热固性材料。

[0009] 发明详述

[0010] 在发明详述中，术语“纤维织物”和“织物”为同义词。“复合制品”是指任何类型的构造，诸如本发明描述的无论平坦或不平坦的面板。复合制品也可包括根据本发明加工或模塑的产品，例如头盔。

[0011] 本发明涉及包括两层或更多层纤维织物层和设置在至少一些织物层之间的聚合层的耐冲击复合制品，其中在 500psi 和 160℃下挤压 20 分钟后，在 180 度角 (ASTM D 1876-08) 和 20℃下测得的织物层和聚合层之间的剥离强度小于 1kg/cm，并且其中聚合树脂相对于树脂加织物的重量百分比介于 8％和 15％之间，并且优选地介于 10％和 13％之间。聚合层包含选自热塑性材料、热塑性材料共混物、热固性材料以及热固性材料共混物的材料，并且其中聚合层不含热塑性材料和热固性材料。

[0012] 本发明采用的织物包含可被织造或非织造的纤维，并且还可包含芳族聚酰胺、甚至聚对苯二甲酰对苯二胺或超高分子量高密度聚乙烯(UHMWPE)。非织造是指在一些实施方案中，织物可为单向织物、多轴织物或三维织物，它们含有或不含粘合剂。多轴织物可具有纱线取向相对于邻近层成角度的层，并且这些层可包含单向排列的纱线。三维织物也可包含单向排列的纱线。

[0013] 出于本发明的目的，纤维为延长体，其长度尺寸远大于宽度和厚度的横向尺寸。相应地，术语“纤维”包括单丝纤维、复丝纤维、带式纤维、条状纤维，任何一个或它们的组合等等，其具有规则或不规则的横截面。

[0014] 本发明的复合制品可包括纤维网络，其包含高取向超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE)、高取向超高分子量聚丙烯纤维(UHMWPP)、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯醇纤维、聚唑纤维或组合或共混物，包括由不同材料制成的纤维的混合物或一种纤维中不同聚合物的共混物。美国专利号4,457,985一般讨论了取向超高分子量聚乙烯和聚丙烯纤维，其公开的内容以引用的方式并入本文，引用的程度不至于与本文相抵触。就聚乙烯而言，适当的纤维是那些具有至少约500,000重均分子量的高取向纤维，重均分子量优选地为至少约100万，以及更优选地介于约200万和约600万之间。称为伸展链聚乙烯(ECPE)纤维，此类纤维可由例如，在Meihuzen等人提交的美国专利号4,137,394或Kavesh等人提交的美国专利号4,356,138中所述的聚乙烯溶液纺丝工艺产生，或如德国专利3,004,699、英国专利号2051667、以及特别地在Kavesh等人于1981年4月30日提交的专利申请序列号259,266和专利申请序列号359,019(专利申请序列号259,266的部分继续申请)(参见1982年11月10日发布的EPA 64,167)所述的由溶液纺丝以形成凝胶结构。

[0015] 如本文所用，术语“聚乙烯”是指线性聚乙烯占主导的，可包含少量支链或每100主链碳原子不超过5个修饰单元的共聚单体，并且还可包含与其混合的不超过约25重量%的一种或多种聚合添加剂(诸如烯烃-1-聚合物)，具体地讲为低密度聚乙烯、聚丙烯或聚丁烯、含有单烯烃作为主要单体的共聚物、氧化聚烯烃、接枝聚烯烃共聚物和聚甲醛、或低分子量添加剂诸如抗氧化剂、润滑剂、紫外线遮蔽剂、着色剂等等的材料，一般已并入本文。

[0016] 根据纤维形成技术、拉伸比率和温度、以及其他条件，可赋予这些纤维多种特性。纤维的韧度通常为至少约15克/旦尼尔，优选地为至少约20克/旦尼尔，更优选地为至少约30克/旦尼尔，并且最优选地为至少约40克/旦尼尔。类似地，由Instron拉伸试验机测得的纤维拉伸模量通常为至少约300克/旦尼尔，优选地为至少约500克/旦尼尔，更优选地为至少约1,000克/旦尼尔，并且最优选地为至少约1,500克/旦尼尔。拉伸模量和韧度的这些最高值通常仅能通过采用溶纺或凝胶纤维工艺获得。此外，许多ECPE纤维具有高于形成它们的聚合物的熔点。因此，例如，分子量为50万、100万和200万的多数超高分子量聚乙烯的熔点为134℃，而由这些材料制成的ECPE纤维具有145℃或更高的熔点。与本体聚合物相比，熔点的增加反映出纤维的更高结晶取向。

[0017] 当采用重均分子量为至少约500,000、模量至少为约500以及韧度至少为约15克/旦尼尔的聚乙烯纤维时，即可形成耐冲击性更好的制品。参阅John V.E.Hansen和Roy C.Laible，“Flexible Body Armor Materials”，美国化学会纤维领域会议，1974年6月10日-12日(耐冲击高强度纤维必须具有高熔点和高耐切割或剪切性能)；Roy C.Laible，Ballistic Materials and Penetration Mechanics，1980年(注意，由于熔点较低，尼龙和

聚酯的防弹效力有限）；以及“The Application of High Modulus Fibers to Ballistic Protection”，R.C.Laible 等人，J.Macromel.Sci.Chem.，第 295-322 页，1973 年（高耐热度的重要性再次被讨论）。

[0018] 就聚丙烯而言，可采用重均分子量为至少约 750,000，优选地为至少约 100 万并且更优选地为至少约 200 万的高取向聚丙烯纤维。采用上文引用的多个参考文献，并且特别是 Kavesh 等人于 1981 年 4 月 30 日提交的美国专利申请序列号 259,266 及其部分延续申请所描述的技术，可将超高分子量聚丙烯制成适度高取向的纤维。因为聚丙烯的结晶能力远不及聚乙烯，并且含有侧甲基，聚丙烯可达到的韧度值一般来讲基本上低于相应的聚乙烯所能达到的韧度值。相应地，适当的韧度为至少约 8 克 / 旦尼尔，优选的韧度值为至少约 11 克 / 旦尼尔。聚丙烯的拉伸模量为至少约 160 克 / 旦尼尔，优选地为至少约 200 克 / 旦尼尔。通过取向工艺进行处理后，聚丙烯的熔点通常会提高几度，使得聚丙烯纤维优选地具有至少约 168℃，更优选地具有至少约 170℃的主熔点。采用重均分子量为至少约 750,000 的纤维，并使上述参数（模量和韧度）处于优选范围内，可大幅提高最终制品尤其是耐冲击制品的性能。C.f.Laible，Ballistic Materials and Penetration Mechanics，上卷，第 81 页（未开发出使聚丙烯的耐冲击性能达到预测的纱线应力 - 张力性能水平的成功处理方法）；以及 NTIS 出版物 ADA018 958 的相对效果，“New Materials in Construction for Improved Helmets”，L.Alesi 等人［对其中被称为“XP”的多层高取向聚丙烯薄膜材料（无基质）与芳族聚酰胺纤维（具有酚醛树脂 / 聚乙烯醇缩丁醛树脂基质）进行了对比评估；芳族聚酰胺系统被判定为可用于战斗头盔开发的、具有优越的性能和最少的问题的最具潜力的组合］。

[0019] 芳族聚酰胺纤维主要由芳族聚酰胺制成。具有至少约 400 克 / 旦尼尔模量和至少约 18 克 / 旦尼尔韧度的芳族聚酰胺纤维特别适合加入到本发明的复合材料中。例如，由 E.I.du Pont de Nemours & Company 商业生产的商品名为 Kevlar®29 和 Kevlar®49 并且具有适度高模量和韧度值的聚（苯二胺对苯二甲酰胺）纤维在形成耐冲击复合材料中特别有用。(Kevlar®29 和 Kevlar®49 分别具有 500 克 / 旦尼尔和 22 克 / 旦尼尔以及 1000 克 / 旦尼尔和 22 克 / 旦尼尔的模量和韧度值）。

[0020] 就聚乙烯醇 (PV-OH) 而言，重均分子量为至少约 500,000，优选地为至少约 750,000，更优选地介于约 1,000,000 和约 4,000,000 之间，并且最优选地介于约 1,500,000 和约 2,500,000 之间的 PV-OH 纤维可用于本发明。可用的纤维应具有至少约 160 克 / 旦尼尔，优选地具有至少约 200 克 / 旦尼尔，更优选地具有至少约 300 克 / 旦尼尔的模量，以及至少约 7 克 / 旦尼尔，优选地至少约 10 克 / 旦尼尔，更优选地至少约 14 克 / 旦尼尔以及更优选地至少约 17 克 / 旦尼尔的韧度。具有至少约 500,000 的重均分子量，至少约 200 克 / 旦尼尔的韧度以及至少约 10 克 / 旦尼尔的模量的 PV-OH 纤维在耐冲击复合材料的生产中特别有用。具有此性能的 PV-OH 纤维可由（例如）Kwon 等人于 1984 年 1 月 11 日提交并共同转让的美国专利申请序列号 569,818 所公开的方法生产。

[0021] 就聚唑而言，聚唑的一些优选实施方案为聚芳烃吡咯，诸如聚苯并唑和聚吡啶并唑。合适的聚唑包括均聚物和共聚物。添加剂可与聚唑一起使用，并且最多多达 10 重量％的其他聚合材料可与聚唑共混。还可使用的共聚物具有多达 10％或更多的用于替代聚唑单体的其他单体。合适的聚唑均聚物和共聚物可以用已知的工序制备。

[0022] 优选的聚苯并唑为聚苯并咪唑、聚苯并噻唑和聚苯并噁唑，并且更优选地为可以形成为具有 30 克 / 分特或更大的韧度的纱线的纤维的聚合物。如果聚苯并唑为聚苯并噻唑，则优选为聚（对亚苯基苯并二噻唑）。如果聚苯并唑为聚苯并噁唑，则优选为聚（对亚苯基苯并双噁唑），并且更优选为称为 PBO 的聚（对亚苯基 -2,6- 苯并双噁唑）。

[0023] 优选的聚吡啶并唑为聚吡啶并咪唑、聚吡啶并噻唑和聚吡啶并噁唑，并且更优选地为可以形成为具有 30 克 / 分特或更大的韧度的纱线的纤维的聚合物。在一些实施方案中，优选的聚吡啶并唑为聚吡啶并二唑。优选的聚（吡啶并二氧杂唑）为聚 (1,4-(2,5- 二羟基）亚苯基 -2,6- 吡啶并 [2,3-d:5,6-d′] 二咪唑），其称为 PIPD。包括聚吡啶并二唑在内的合适的聚吡啶并唑可以用已知的工序制备。

[0024] 本发明采用的纤维可任选地用防护剂材料处理。“防护剂材料”指可抵抗被含水介质润湿的疏水材料，优选的是包含氟和碳原子的试剂。例如，纤维可至少部分地涂覆有氟化材料。作为另外一种选择，氟化材料选自包含氟化甲基丙烯酸酯共聚物的 Zonyl®D 织物氟化剂或包含氟化丙烯酸酯共聚物的 Zonyl®8300 织物保护剂。用此类氟化聚合物和低聚物处理织物在行业中是常见的，而且并不限于这些化学品。本领域的技术人员有能力选择合适的处理剂。

[0025] 本发明所用的斥水涂层可大体上为排斥水和溶剂的任何试剂。可采用多种方法将处理剂施加到纤维。一种方法是将纯树脂涂覆材料以液体、粘性固体或悬浮颗粒的形式或以流化床的形式施加到拉伸的高模量纤维。作为另外一种选择，处理剂可以合适溶剂中的溶液或乳液形式被施加，其中溶剂在施加温度下不会对纤维的性质产生不利影响。尽管可使用能够溶解或分散涂层聚合物的任何液体，但优选的溶剂组包括水、石蜡油、芳族溶剂或烃溶剂，其中例证性的具体溶剂包括石蜡油、二甲苯、甲苯和辛烷。如果纤维仅在伸长操作或其他操作方法（例如溶剂交换、干燥等等）后取得其最终特性，则预期处理剂可被施加到前体材料上。在此实施方案中，期望和优选的纤维的韧度、模量和其他特性应根据对纤维前体的持续操作方法（以与施加于最终纤维前体的持续操作方法向对应的方式）进行判断。因此，例如，如果涂层被施加于 Kavesh 等人的美国申请序列号 572,607 所描述的干凝胶纤维上，并且涂布的干凝胶纤维随后在一定的温度和拉伸比率条件下被拉伸，则可施用的纤维韧度和纤维模量值应为以类似手段进行拉伸的未涂布干凝胶纤维测量值。

[0026] 优选的涂层技术形成网络层，然后将网络浸入含有涂覆材料的溶液浴中。以蒸发方式去除溶剂从而得到成品织物。可根据在纤维上涂层的期望放置量要求重复浸渍步骤。

[0027] 本发明所用的拒水涂层可大体上为排斥水并可被施用到芳族聚酰胺纤维的任何试剂，优选的是包含氟和碳原子的试剂。本发明优选的拒水涂层为包含含氟聚合物，尤其是氟化丙烯酸酯聚合物混合物（例如 OLEOPHOBOL SM®，得自 Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH, Langweid, Germany）的涂层。

[0028] 拒水剂可另外包含防静电剂，例如得自 CLARIANT GmbH, Textile Leather Products Division, Textile Chemicals BU, Frankfurt Main, Germany 的 LEOMIN AN®。

[0029] 施加于本发明芳族聚酰胺纤维的防水处理剂，如果其满足上述准则，则可以其纯品形式被使用。然而，为了便于向纤维施加指定量的防水剂，以溶液或分散体或优选地为水乳液（水乳液中拒水剂的浓度优选地为 20-300g/L）的形式将拒水剂施加于芳族聚酰胺纤维是有利的。

[0030] 原则上可使选择制剂中的防水剂分布在纤维表面上的任何方法都适用于将防水处理剂施加到芳族聚酰胺纤维。例如，可将防水剂制剂以薄膜的形式施加到辊上，然后使芳族聚酰胺纤维经过薄膜。作为另外一种选择，可将防水剂制剂喷射到芳族聚酰胺纤维上。也能够用泵和销、狭缝或块施用装置将防水剂制剂施加到纤维。

[0031] 优选地通过将芳族聚酰胺纤维经过浸渍在包含防水剂水乳液（乳液优选地具有范围在 15-35℃的温度）浴的辊筒来完成处理剂的施用过程。

[0032] 在施用处理剂后，在足以确保芳族聚酰胺纤维在随后的卷绕工序中不粘结的温度范围和干燥时间内，对芳族聚酰胺纤维进行干燥。还根据所选择涂覆方法的要求来确定温度的参数范围和干燥时间。例如，如果在芳族聚酰胺纤维纺丝工艺过程中将防水剂施加到芳族聚酰胺纤维上，则在纤维离开洗涤浴之后，按照纺丝设备的纺丝速度和结构特征来确定温度范围和干燥时间。如果由步骤 b) 得到的芳族聚酰胺纤维在 130-210℃的温度范围内进行干燥，并且持续时间在 5-15 秒范围内，则干燥将取得优异的效果，因此上述范围为优选范围。

[0033] 优选地在织物的吸水率减少后，再对成品织物进行热处理。热处理所需的持续时间和温度范围基本上取决于适用于涂覆步骤中的防水剂。在许多情况下，120-200℃的温度范围和 30-120 秒的持续时间足以完成热处理过程。

[0034] 防水剂比例在每克织物 0.001-0.02 克的范围内，并且尤其是在每克织物 0.006-0.015 克的范围内时，在干和湿状态下均可获得极高的疏水效率以及高耐冲击效率。

[0035] 本发明中所用的聚合层可包含热塑性树脂或其共混物，或热固性树脂或其共混物，但不同时包含热塑性和热固性树脂。聚合物层的聚合物可为提供织物所需粘附力水平的任何聚合物。例如可采用带有酸单体的乙烯共聚物，或者可采用聚酰胺的任何聚酯。本领域的技术人员将能够用小型实验确定合适的聚合物。

[0036] 可用于本发明的乙烯共聚物可用选自钠、钾、锂、银、汞、铜等等的离子以及它们的混合物进行中和。可用的二价金属离子包括但不限于：铍、镁、钙、锶、钡、铜、镉、汞、锡、铅、铁、钴、镍、锌等的离子，以及它们的混合物。可用的三价金属离子包括但不限于：铝、钪、铁、钇等的离子，以及它们的混合物。可用的多价金属离子包括但不限于：钛、锆、铪、钒、钽、钨、铬、铈、铁等的离子，以及它们的混合物。需要注意的是，当金属离子为多价时，可包含络合剂，例如硬脂酸盐、油酸盐、水杨酸盐和苯酚盐基团，如美国专利 3,404,134 中所公开的。本文所用的金属离子优选地为一价或二价金属离子。更优选地，本文所用的金属离子选自钠、锂、镁、锌的离子以及它们的混合物。然而更优选地，本文所用的金属离子选自钠、锌的离子以及它们的混合物。本发明的母体酸共聚物可按照美国专利 3,404,134 所公开的方法进行中和。

[0037] “中和度”指具有抗衡离子的乙烯共聚物上酸性基团的摩尔百分比。用一种或多种选自钾、钠、锂、镁、锌的离子以及它们两种或更多种的混合物的金属离子，将本发明所用的乙烯酸性共聚物中和至约 70％至稍微高于 100％的水平（基于酸性共聚物的总羧酸含量计）。

[0038] 共聚物也可以分散体的形式施用到织物表面，并且共聚物可用乙烯酸性共聚物涂敷。共聚物也可被塑化。可由本领域的技术人员选择任何合适的增塑剂，例如增塑剂选自脂肪酸或脂肪醇。

[0039] 本发明的复合制品也可包含一层或多层高强度聚烯烃纤维复合材料，诸如得自 DSM Co.(Netherlands) 的交叉叠层单向聚乙烯纤维复合材料 Dyneema HB26。

[0040] 复合材料中采用的纤维可包含杂合体，例如芳族聚酰胺和碳；芳族聚酰胺和玻璃；芳族聚酰胺、碳和玻璃；碳、玻璃和伸展链聚乙烯；等等。对纤维进行杂合不仅可以降低成本，而且在许多情况下可以提高防弹板结构的性能。已知芳族聚酰胺纤维和碳显著地轻于玻璃纤维。芳族聚酰胺特定弹性模量几乎两倍于玻璃，而典型的高拉伸强度等级碳纤维的强度是复合材料中玻璃强度的三倍以上。然而，芳族聚酰胺纤维的压缩强度低于碳或玻璃，而碳则不如芳族聚酰胺耐冲击。因此，将两种材料进行杂合可得到具有以下特点的复合材料：(1) 重量轻于可比较的玻璃纤维强化的塑料；(2) 模量、压缩强度和挠曲强度高于全采用芳族聚酰胺的复合材料；以及 (3) 抗冲击性能和断裂韧度高于全采用碳的复合材料。

[0041] 在一个实施方案中，将增塑剂、表面活性剂或助湿剂加入到含水分散体和乳液中，以防止斥水芳族聚酰胺织物的去湿。可采用十二烷基磺酸钠 (SDS)、Alkanol 6112(DuPont, Wilmington, DE.)、Zonyl®FSA(DuPont, Wilmington, DE.)、1- 癸醇、Surfynol®440(Air Products, Co., Allentown, PA)、Environgen 360®(Air Products, Co)、Dynol®607(Air Products,Co)、Aerosol OT-DG(Cytec,Co.)、Ethal EH-5(Ethox Co.)、Foryl 5999(Pulcra, Co)、Genapol X080(Clariant Co.) 和多种其他表面活性剂。

[0042] 还可在分散体和乳液中使用增稠剂诸如高分子量 (MW = 6×10^6g/mol) 聚环氧乙烷、纤维素、明胶和多种其他聚合物、二氧化硅和粘土，以有利于干燥过程中防水芳族聚酰胺织物上的涂层均匀性。其他可商购获得的增稠剂包括得自 Rohm 和 Haas,Co. 的 Acrysol ASE-75 和 Acrysol RM-6000。如本领域内的技术人员所熟知的，这些增稠剂可与表面活性剂混合。

[0043] 在下示研究中应用的某些 Kevlar®织物含有防护剂碳氟化合物处理剂。本文研究的织物经过氟化丙烯酸酯共聚物或甲基丙烯酸酯共聚物处理。得自 DuPont 的 Zonyl®D 是一个实例，并且这些经过防护剂碳氟化合物处理的 Kevlar®织物以 S751-F 出售。此处还采用未经处理的非防护剂 Kevlar®织物 (S751-G)。所有的织物均可得自 JPS Composites, Co.(Greenville SC)。剥离测试在 20℃、90 或 180 度剥离角条件下进行。使用包括 ASTM D 1876-08 在内的方法得到报告值。

实施例

[0044] 对于所有实施例和除比较实施例 3 之外的比较实施例，均将水基树脂涂层施加到在堆积层之前的织物的一侧，并且将它们压入多层复合制品中以用于防弹测试。

[0045] 用表 1 和表 2 中指示的聚合物含水分散体或乳液对十二英寸宽的织造织物条进行棒涂。根据固体，采用这些方法施加厚液层，然后在各种条件下对其进行干燥。对于此处的实施例，在 20℃下置于工作台上过夜，但在其他情况下，在 100℃至 150℃的干燥炉内放置几分钟。通过选择不同的棒尺寸和涂覆溶液的稀释水平来调节液层的厚度。然后根据 Kevlar®织物的含量可以得到准确的固体涂层重量分数。许多其他标准液体涂覆方法也适用，包括狭槽冲模、喷涂、辊涂、转移涂布、graviere、浸渍涂布以及相关的方法。可涂覆织物的一侧或两侧。

[0046] 对于描述实施例 1 和比较实施例 2-5 的表 1，使用 Tokorev 发射物对在

500psi(352,000kg/m2) 和 160℃下挤压 20 分钟的 1.6psf(1127kg/m2) 面密度复合制品进行防弹测试。

[0047] 实施例 1 由 Michem 4983(Michelman Co.，Ohio) 的涂层组成，Michem 4983 为乙烯－丙烯酸 (E-AA) 共聚物 (Michem 4983 包含 20mol％的 AA 共聚单体）的含水分散体。干燥后的 Michem 4983 树脂的重量百分比为 13 重量％（基于 Kevlar*S751-F 织物计），并且足够低以得到低剥离强度。（表 1）其为未经过金属离子中和的低熔点、低结晶度树脂 (Tm ＝ 72℃）。

[0048] 比较实施例 2 由 Michem 4983(Michelman Co.，Ohio) 的涂层组成。干燥后 Michem 4983 树脂的重量百分比为 18 重量％（基于 Kevlar*S751-F 织物计），此值较高，因此剥离强度相应较高。

[0049] 比较实施例 3 由在初期阶段形成的 PVB- 酚醛树脂热固性树脂的固体膜组成。将这些膜插入 Kevlar*S758 织物层之间，并且在 160℃ /500psi 下压入复合制品中 15 分钟。

[0050] 比较实施例 4 由 Sancure 20025 聚氨酯乳液 (Lubrizol Co.）组成。这是可热固化的热固体并且可得到强弹性体的、低玻璃化转变温度的膜。

[0051] 比较实施例 5 由 Permax 200 聚氨酯乳液 (Lubrizol Co.）组成。这是热固化的热固体并且可得到强弹性体的、低玻璃化转变温度的膜。

[0052] 对于表 2 中的其他测试，采用 17 砂目碎片。剥离测试在 20℃下进行。

[0053] 表 1 示出了本文研究的实施例和比较实施例的 V50 结果。较低的剥离强度与较高的 V50 相关联。V50 是表示测定 50％（相对于其他 50％的非穿透）射击次数的子弹或碎片穿透防弹板设备的平均速度的统计学量度。测得的参数为 0 度的 V50，其中角度是指发射物相对于目标的倾斜度。

[0054] 表 1.

[0055] 将 1.6psf 的复合制品在 160℃ /500psi 下挤压 15 分钟，并用 Tokorev 发射物射击的 V50 结果

[0056]

项目	织物	织物层的数目	树脂	剥离强度 (千克/厘米)	V50 （英尺/秒）
实施例 1	S751-F	43	Michem 4983 (13%)	0.8	1875
比较实施例 2	S751-F	40	Michem 4983 (18%)	1.5	1734
比较实施例 3	S758	17	PVB-酚醛树脂薄膜(12%)	1.5	1718
比较实施例 4	S751-F	44	Sancure 20025 (18%)	1.8	1760
比较实施例 5	S751-F	43	Permax 200 (13%)	2.0	1660

[0057] 对于表 2 中的实施例和比较实施例，采用了不同的发射物，并且对更厚的复合制品进行了研究。17 砂目碎片模拟发射物被冲击进入许多 2.1 至 2.2 磅 / 平方英尺 (psf) 的包含 55 至 64 层在 500psi 下挤压而成的织物的复合制品中。然后将 V50 结果归一化为恰好 2.2psf，以便在表 2 中进行比较和总结。实施例 6 包含 Michem 4983 的涂层，其在

Kevlar*S751-F 织物上具有重量百分比为 12 重量%的干燥涂层。因为此树脂和在 160℃下挤压复合制品后对经过氟化处理的 S751-F 织物的较弱的粘附性，可以观察到被挤压复合制品中层的较低的剥离强度。（表 2）。

[0058] 实施例 7 包含 Permax 200 聚氨酯乳液 (Lubrizol Co.) 的涂层，其在 Kevlar*S751-F 织物上具有重量百分比为 11 重量%的干燥涂层。因为此热固性树脂由于较低的挤压温度 (126℃) 和对经过氟化处理的 S751-F 织物的较弱的粘附性而不完全固化，因此可以观察到被挤压复合制品中层的较低的剥离强度。（表 2）。

[0059] 比较实施例 8 包含 Michem 4983 的涂层，在 Kevlar*S751-G 织物上具有重量百分比为 13 重量%的干燥涂层。因为此树脂和在 160℃挤压复合制品后对非防护剂 S751-G 织物的良好的粘附性，可以观察到被挤压复合制品中层的较高的剥离强度。（表 2）。

[0060] 比较实施例 9 包含 Permax 200 的涂层，在 Kevlar*S751-G 织物上具有重量百分比为 13 重量%的干燥涂层。因为此树脂和在 160℃挤压复合制品后对非防护剂 S751-G 织物的良好的粘附性，可以观察到被挤压复合制品中层的较高的剥离强度。（表 2）。

[0061] 实施例 10 包含涂覆在 S-751-F 上的乙烯 - 丙烯酸 (E-AA) 共聚物 (10mol%的 AA 共聚物）的 Michem 2960(Michelman Co.，Ohio) 分散体，并且在 500psi 下挤压进入 2.2psf 的复合制品中。2960 中的抗衡离子为钾，从而使得此树脂成为离聚物。树脂固体基于织物重量计为 9.7 重量%。

[0062] 从表 2 中可以看到，向挤压的复合制品中加入 S751-F 织物所导致的低剥离强度使 V50 升高；而使用具有相同树脂的 S751-G 所导致的高剥离强度相应地使 V50 降低。

[0063] 表 2

[0064] 在 2.2psf 复合制品上的 17 砂目发射物测试。

[0065]

样品	剥离强度 千克/厘米	V50 英尺/秒
实施例 6	0.80	2560
实施例 7	0.65	2607
比较实施例 8	1.2	2231
比较实施例 9	1.3	2300
实施例 10	0.77	2830