



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102933652 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201180028515. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 09

C08L 23/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 77/00 (2006. 01)

61/353, 882 2010. 06. 11 US

F41H 5/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/039758 2011. 06. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02012/118518 EN 2012. 09. 07

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 L. 布格 N. 蓬 S. 勒布瓦拉

L. P. 罗兰

(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

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

可用于防弹应用的聚合物共混物

(57) 摘要

本发明提供了热塑性组合物在制造防弹保护系统中的用途,其中所述热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中所述第二热塑性聚合物分散于所述第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中。此外,本发明提供了防弹保护系统,所述防弹保护系统包括 c) 至少一种防弹织物;和 d) 至少一种用于防弹应用的热塑性组合物,其中所述热塑性组合物如上文所示。

1. 用于制造防弹保护系统的热塑性组合物,其中所述热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中所述第二热塑性聚合物分散于所述第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中。

2. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二热塑性聚合物以球形颗粒、细长的类球体形状、椭圆体、支化长丝状结构的网络和/或复合夹杂物的形式存在。

3. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二热塑性聚合物的颗粒的直径在 $0.01\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的范围内,其中所述直径为在所述颗粒的限度内能够追溯到的最小特征直径。

4. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中基于所述热塑性组合物的总重量计,所述第二热塑性聚合物的重量百分比为1至65。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的热塑性组合物,其中基于所述热塑性组合物的总重量计,所述第二热塑性聚合物的重量百分比为30至55。

6. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第一热塑性聚合物具有在 75°C 至 400°C 范围内的熔点。

7. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二热塑性聚合物具有在 25°C 至 250°C 范围内的熔点。

8. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第一热塑性聚合物选自聚乙烯类、聚烯烃、缩聚物和/或它们的组合。

9. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第一热塑性聚合物选自聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚氨酯、聚氨酯共聚物、聚酯、聚醚-酯嵌段共聚物、聚酰胺、聚酰胺共聚物和/或它们的组合。

10. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第一热塑性聚合物选自聚丙烯、聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚酯聚合物或共聚物和/或它们的组合。

11. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二热塑性聚合物选自聚乙烯类、聚烯烃、缩聚物、热塑性弹性体嵌段共聚物和/或它们的组合。

12. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二热塑性聚合物选自聚氨酯、聚氨酯共聚物、聚丁烯、聚丁烯共聚物、热塑性弹性体嵌段共聚物、乙烯共聚物、聚乙烯和/或它们的组合。

13. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二热塑性聚合物能够选自热塑性弹性体嵌段共聚物、聚乙烯、聚乙烯共聚物和/或它们的组合。

14. 防弹保护系统,包括

a. 至少一种防弹织物;和

b. 至少一种用于防弹应用的热塑性组合物,其中所述热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中所述第二热塑性材料分散于所述第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中;

其中所述至少一种防弹织物与所述热塑性组合物组合。

15. 用于强化防弹织物的方法,包括将热塑性组合物施加到所述防弹织物上的步骤,其特征在于,所述热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中所述第二热塑性聚合物分散于所述第一热塑

性聚合物的连续相或共连续相中。

可用于防弹应用的聚合物共混物

发明领域

[0001] 本发明涉及包含聚合物共混物的材料,所述聚合物共混物具有制造旨在用于民用和 / 或军用保护系统的制品的实用性。

[0002] 发明背景

[0003] 芳族聚酰胺纤维是一类耐热且强韧的合成纤维。它们可用于高要求的应用,例如航空航天和军事应用、防弹保护、轮胎以及作为石棉替代品。

[0004] 在防弹保护应用中,芳族聚酰胺纤维通常以多个叠加的机织层存在。与大多数聚合物纤维不同的是,芳族聚酰胺纤维的高拉伸强度使其成为防弹保护系统尤其是遭遇艰苦环境条件时的首选材料。

[0005] 复合材料装甲广泛用于例如车辆应用中,以保护使用者免受子弹、碎片或任何其它类型的冲击或相关威胁。

[0006] 复合材料装甲结合了防弹纤维,例如芳族聚酰胺纤维与热固性、热塑性或橡胶类树脂的组合,以形成自立式面板或将与其它装甲组件联合使用的面板,以形成保护系统。

[0007] 为了实现最大可能的防弹保护性能,这些树脂不应通过例如降低防弹纤维变形和拉伸的能力而妨碍防弹纤维吸收防弹冲击能量的性能。

[0008] 此外,在车辆应用中,具体要求为暴露于低温和高温时的性能和耐久性。车辆、飞行工具或建筑物常长期停放在室外或位于室外,并且例如与太阳辐射相关的高环境温度可导致它们的表面和内部升温至超过 100℃ 的温度,参见 P. Schwarzer 等人的 Atlas Technical Conference for Accelerated Ageing and Evaluation, Bad Orb, 2002。

[0009] 此外,用于车辆、飞行工具或建筑物的材料例如钢、玻璃和混凝土的重要热容使得它们在太阳辐射停止和环境温度下降后仍较长时期地保持温热。

[0010] 在超过 100℃ 的温度下,具有良好防弹保护特性的热塑性聚合物的刚度和机械强度趋于显著地下降,这降低由其制得的复合材料的尺寸稳定性。这种尺寸稳定性的降低导致复合材料面板的紧固点弱化,这可导致对防弹威胁的保护作用损失。

[0011] 由于一些热塑性树脂的热灵敏性,交联的或部分地交联的树脂已使用多年并取得了巨大成功,其具有经过验证的耐久性。部分地交联的树脂例如氯丁橡胶树脂用于需要或优选面板具有一定柔韧性的情况,并且热固性树脂例如改性酚醛树脂用于更具刚性的面板。

[0012] 例如, MIL-DTL-62474F 中描述的 PVB- 酚醛树脂硬防弹面板已用于车辆防弹保护应用,其具有得到了过去 20 年验证的耐久性。

[0013] 然而,由于热塑性材料不存在可交联体系的一些缺点例如中间体的储存寿命有限,并且修复将更加容易,因此使用热塑性树脂将是有利的。另外,与可交联体系例如 PVB- 酚醛树脂相比,热塑性树脂不会释放有害的挥发性有机组分 (VOC),而这些组分则在储存、处理和加工过程中需要具有特别的安全性。

[0014] 尽管如此,目前为止热塑性树脂仅取得了有限的成功,因为在环境温度下显示出良好防弹保护的更软更柔的树脂对热敏感,并因此即使在低于 100℃ 的温度下也趋于发生

软化,从而导致复合材料面板的尺寸稳定性损失和高温下防弹保护的降低。

[0015] 存在显示出良好的耐热性并且即使在超过 100℃ 的温度下仍保持刚度和机械强度的热塑性树脂。然而,即使在超过 100℃ 的温度下仍保持刚度和机械强度的热塑性树脂在用于制造复合材料硬装甲时,提供的防弹保护仍较弱或有限。

[0016] 需要可用于防弹保护系统的热塑性组合物,所述热塑性组合物即使在 100℃ 或超过 100℃ 的温度下暴露一段时间或运行时,仍避免上述问题并提供轻型而有效的防弹保护系统。

[0017] 例如,WO2009048674 (A2) 涵盖了用热塑性基质材料加固的刚性装甲应用,但未涉及使用热塑性树脂共混物的优点,也没有解决耐热性方面的需求。此外,一种选定的树脂将不适于暴露在高于通常 60℃ 至 80℃ 的温度,在此温度下将发生软化和受应力的流动。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明提供了热塑性组合物在用于制造防弹保护系统中的用途,其中热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中第二热塑性聚合物分散于第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中。

[0020] 此外,本发明提供了防弹保护系统,所述防弹保护系统包括

[0021] a) 至少一种防弹织物;和

[0022] b) 至少一种用于防弹应用的热塑性组合物,其中热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中第二热塑性材料分散于第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中。

[0023] 此外,本发明提供了施加上述热塑性组合物来强化防弹织物的方法。

[0024] 使用根据本发明的热塑性组合物的优点在于,用所述热塑性组合物预浸渍的防弹织物的储存寿命几乎不受限制。在防弹保护系统中使用根据本发明的热塑性组合物的另一个优点在于,防弹系统可比使用其它热塑性树脂的其它防弹保护系统更轻,尤其是考虑到不同性质的威胁时,例如但不限于在车辆或个人铠装系统中。

[0025] 发明详述

[0026] 如下面的描述中所用,术语“共聚物”包括含有两个、三个或更多个共聚单体单元的聚合物。

[0027] 本发明通过提供用于制造防弹保护系统的热塑性组合物解决了发明背景部分中陈述的问题,其中热塑性组合物包含至少第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物具有的熔点高于第二热塑性聚合物的熔点,并且其中第二热塑性聚合物分散于第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中。

[0028] 如该描述中所用,术语“熔点”旨在表示根据 DIN 53765-B-10 通过 DSC (差示扫描量热法) 在 10K/ 分钟的加热速率下所测定的温度。然而,根据差异显著的曲线但更大的曲线范围,在本领域中已知的是一些聚合物性质的材料不会熔化,具体地讲例如一些非晶态聚合物和增容共混物,并且这包括在如该描述中所用的术语“熔点”中。

[0029] 举例说明,如该描述中所用的术语“连续相”是指可使用选择性溶剂选择性地溶解的不间断三维基质,其与以颗粒形式存在于或分散于连续相中的不连续相相反,所述不连续相不能够使用选择性溶剂选择性地溶解或萃取。

[0030] 举例说明并来源于 IUPAC 定义,如该描述中所用的术语“共连续相”是指这样的两

相,其可使用选择性溶剂萃取任一相,使另一相成为三维网络形式,例如互穿网络(IPN),或者是指多相中的一相,该相可被完全萃取,使另外一相或多相成为部分三维网络,例如半互穿网络(半IPN)。

[0031] 在使用反应性增容剂或反应性共聚物或非反应性共聚物来共混热塑性聚合物的情况下,溶解和萃取相的一者可能变得困难,但上述举例说明的相结构仍然有效。

[0032] 根据本发明的热塑性组合物包含第一热塑性聚合物,其提供所述热塑性组合物的连续相或共连续相。

[0033] 根据本发明的第一热塑性聚合物可选自:聚合物,例如但不限于聚乙烯类,聚烯烃和/或缩聚物,例如但不限于聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚丁烯、聚丁烯共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚酰亚胺、聚酯、聚氨酯、聚氨酯共聚物、聚乙烯类、聚丙烯酸类、聚丙烯腈类、聚砜、热塑性有机硅共聚物、热塑性弹性体嵌段共聚物,例如但不限于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚异丙烯-聚乙烯-丁烯-聚苯乙烯或聚苯乙烯-聚异丙烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚醚-酯嵌段共聚物、和/或它们的组合。

[0034] 适于本发明的第一热塑性聚合物优选地选自具有在75℃至400℃、更优选110℃至300℃并且最优选140℃至230℃范围内的熔点的上述聚合物。

[0035] 优选地,根据本发明的第一热塑性聚合物可选自聚丙烯、聚酰胺、聚酯聚合物或它们的共聚物和/或它们的组合。

[0036] 更优选地,根据本发明的第一热塑性聚合物可选自聚酰胺,例如但不限于脂族聚酰胺和/或半芳族聚酰胺。

[0037] 适于本发明的聚酰胺可为结晶、半结晶、非晶态聚酰胺和/或它们的组合。

[0038] 术语“结晶”、“半结晶”和“非晶态”为本领域的技术人员所熟知。非晶态聚酰胺是指那些不存在结晶度的聚酰胺,如根据ASTM D-3417以10K/分钟的加热速率通过DSC法测量时不存在吸热结晶熔融峰所示。

[0039] 本领域已知的是,可通过在聚合过程中调节二酸和二胺单体的比率而获得高胺端基含量或高酸端基含量聚酰胺。根据本发明,优选的聚酰胺为具有至少30%、更优选至少50%、最优选至少70%的胺端基含量的聚酰胺。

[0040] 优选地,合适的脂族聚酰胺可选自尼龙6、尼龙66、尼龙6/66、尼龙11、尼龙12、尼龙612、尼龙13、尼龙1010和/或它们的组合。

[0041] 最优选地,合适的脂族聚酰胺可选自尼龙6、尼龙11、尼龙12、尼龙612、尼龙13、尼龙1010和/或它们的组合。

[0042] 优选地,合适的半芳族聚酰胺可选自尼龙6T、尼龙6/6T、尼龙3T、尼龙6/3T、尼龙66/6T、尼龙10/6T、尼龙12/6T、尼龙10/3T、尼龙12/3T和/或它们的组合。

[0043] 基于聚酰胺的总重量计,非晶态聚酰胺可优选地以至多10重量%的范围使用。优选的是使用结晶、半结晶聚酰胺和/或它们的组合。

[0044] 根据本发明的第一热塑性聚合物可被选择成例如其具有的熔点高于预期工作温度峰值。预期工作温度峰值被定义为包含第一热塑性聚合物的本发明热塑性组合物在其使用过程中将暴露的最高温度。预期工作温度峰值将根据遭遇的气候条件、地理带和/或季节性波动以及与热源的接近度而变化。

[0045] 优选地,第一热塑性聚合物可被选择成例如其具有的熔点比预期工作温度峰值和

第二热塑性聚合物的熔点高至少 5°C。

[0046] 更优选地,第一热塑性聚合物可被选择成例如其具有的熔点比预期工作温度峰值和第二热塑性聚合物的熔点高至少 10°C。

[0047] 最优选地,第一热塑性聚合物可被选择成例如其具有的熔点预期工作温度峰值和第二热塑性聚合物的熔点高至少 20°C。

[0048] 只要工作温度峰值低于第一热塑性聚合物的熔点,第一热塑性聚合物就将为本发明的热塑性组合物提供必要的刚度和机械强度以保持其形状,即使是在工作温度峰值高于第二热塑性聚合物的熔点时。

[0049] 根据本发明的热塑性组合物包含第二热塑性聚合物,第二热塑性聚合物分散于所述热塑性组合物的连续相或共连续相中。

[0050] 分散的第二热塑性聚合物能够以颗粒形式存在于第一热塑性聚合物内,所述颗粒可为球形颗粒、细长的类球体形状、椭圆柱体、支化长丝状结构的网络和 / 或复合夹杂物。

[0051] 分散的第二热塑性聚合物的颗粒的合适直径为这样的直径,其小于与根据本发明的用于防弹应用的热塑性组合物联合使用的纤维的直径。

[0052] 优选地,分散的第二热塑性聚合物的颗粒的直径在 0.01 μm 至 15 μm 、优选 0.01 μm 至 5 μm 并且最优选 0.01 μm 至 1 μm 的范围内。

[0053] 在分散的第二热塑性聚合物以球形颗粒、细长的类球体形状、椭圆柱体、支化长丝状结构的网络和 / 或复合夹杂物的形式存在的情况下,所述直径为在颗粒即球形颗粒、类球体形状、椭圆柱体、支化长丝状结构网络和 / 或夹杂物的限度内能够追溯到的最小特征直径。

[0054] 根据本发明的第二热塑性材料必须进行选择或通过化学改性或通过使用反应性或非反应性增容剂或共聚物而定制,如例如以下描述中所述,例如与第一热塑性材料的相容性导致形成如上所述的特征性共混物。

[0055] 根据本发明的第二热塑性聚合物可选自聚合物,例如但不限于聚乙烯类、聚烯烃和 / 或缩聚物,例如但不限于聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚丁烯、聚丁烯共聚物、聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚酯、聚氨酯、聚氨酯共聚物、聚丙烯腈类、聚砜、热塑性有机硅共聚物、热塑性弹性体嵌段共聚物,例如但不限于丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯、聚异丙烯 - 聚乙烯 - 丁烯 - 聚苯乙烯或聚苯乙烯 - 聚异丙烯 - 聚苯乙烯嵌段共聚物、聚醚 - 酯嵌段共聚物、和 / 或它们的组合。

[0056] 适于本发明的第二热塑性聚合物优选地选自具有在 25°C 至 250°C 并且更优选地在 50°C 至 150°C 范围内的熔点的那些所提及的聚合物。

[0057] 优选地,根据本发明的第二热塑性聚合物可选自聚合物,例如但不限于热塑性聚氨酯、聚氨酯共聚物,热塑性弹性体嵌段共聚物,例如但不限于聚异丙烯 - 聚乙烯 - 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,或者例如但不限于聚烯烃,例如但不限于聚乙烯,例如但不限于低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯,和 / 或聚乙烯共聚物,例如但不限于乙烯 / α , β - 不饱和 C3-C8 羧酸共聚物和 / 或用金属盐部分中和的乙烯 / α , β - 不饱和 C3-C8 羧酸共聚物。

[0058] 更优选地,根据本发明的第二热塑性聚合物可选自聚乙烯共聚物,例如但不限于乙烯 / α , β - 不饱和 C3-C8 羧酸共聚物和 / 或用金属盐部分中和的乙烯 / α , β - 不饱和 C3-C8 羧酸共聚物。

[0059] 在第二热塑性聚合物为乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸共聚物的情况下, α , β -不饱和 C3-C8 羧酸可选自丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0060] 乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸共聚物优选地为乙烯、 α , β -不饱和 C3-C8 羧酸和 α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸的三元共聚物。

[0061] α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸可选自马来酸、马来酸酐、马来酸的 C1-C4 烷基半酯、富马酸、衣康酸和衣康酸酐。优选地, α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸可选自马来酸酐、马来酸单乙酯和马来酸单甲酯。最优选地, α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸为马来酸酐、马来酸单甲酯和/或它们的组合。

[0062] 乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸/ α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸聚合物还可包含至多 40 重量%的丙烯酸 C1-C8 烷基酯软化共聚单体,其优选地选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或(甲基)丙烯酸正丁酯、更优选地选自丙烯酸正丁酯或(甲基)丙烯酸乙酯。

[0063] 如该描述中所述,术语“软化共聚单体”为本领域的技术人员所熟知,并且是指例如上述丙烯酸 C1-C8 烷基酯的共聚单体。

[0064] 如该描述中所述,术语“(甲基)丙烯酸酯”相应地旨在表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0065] 在乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸/ α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸聚合物中, α , β -不饱和 C3-C8 羧酸能够以 2 重量%至 25 重量%的范围存在,并且 α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸能够以 0.1 重量%至 15 重量%的范围存在,前提条件是 α , β -不饱和 C3-C8 羧酸和 α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸以 4 重量%至 26 重量%存在,另一前提条件是包括丙烯酸 C1-C8 烷基酯软化共聚单体的共聚单体总含量不超过 50 重量%。

[0066] 最优选地,根据本发明的第二热塑性聚合物为用金属离子部分中和的乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸共聚物,通常将其称为“离聚物”。总中和百分比为离聚物的 5%至 90%,优选 10%至 70%,最优选介于 25%和 60%之间。

[0067] 在第二热塑性聚合物为用金属离子部分中和的乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸共聚物的情况下, α , β -不饱和 C3-C8 羧酸可选自丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0068] 用金属离子部分中和的乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸共聚物优选地为用金属离子部分中和的乙烯、 α , β -不饱和 C3-C8 羧酸和 α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸的三元共聚物。

[0069] α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸可选自己如上所述的相同组分。

[0070] 用金属离子部分中和的乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸/ α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸聚合物还可包含至多 40 重量%的丙烯酸 C1-C8 烷基酯软化共聚单体,其优选地选自己如上所述的相同组分。

[0071] 在用金属离子部分中和的乙烯/ α , β -不饱和 C3-C8 羧酸/ α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸聚合物中,该聚合物中 α , β -不饱和 C3-C8 羧酸单元总数的 5%至 90%被金属离子中和, α , β -不饱和 C3-C8 羧酸和 α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸能够以如上所述相同含量存在,关于 α , β -不饱和 C3-C8 羧酸和 α , β -不饱和 C3-C8 二羧酸具有相同的前提条件,关于包含丙烯酸 C1-C8 烷基酯软化共聚单体的共聚单体总含量具有相同的另一前提条件,如上所述。

[0072] 部分中和的乙烯 / α , β - 不饱和 C3-C8 羧酸共聚物是被金属离子部分中和的, 而金属离子可为元素周期表 I 族和 II 族的任何金属离子。但在实践中, 优选的金属离子为钠离子、锌离子、锂离子、镁离子、钙离子或任何这些离子的混合物。更优选的是钠离子、锌离子、锂离子和镁离子。最优选地, 离子为锌离子、锂离子和 / 或它们的组合。

[0073] 根据本发明的部分中和的乙烯 / α , β - 不饱和 C3-C8 羧酸共聚物可通过如 US 3264272 中所公开的标准中和技术来制备, 该专利据此以引用方式并入。所得的离聚物可具有 0.01 至 100 克 /10 分钟、优选 0.1 至 30 克 /10 分钟的熔融指数 (MI), 如使用 ASTM D-1238, 条件 E (190°C, 2160 克砝码) 所测得。

[0074] 上述离聚物可通过自由基共聚方法, 使用高压, 以本领域已知的连续方式运行而制得, 如 US 4351931、US 5028674、US 5057593、US 5859137 中所述。

[0075] 可通过如下方法制得根据本发明的热塑性组合物: 向第一热塑性聚合物中添加第二热塑性聚合物, 使得第二热塑性材料分散于第一热塑性材料的连续相或共连续相中。

[0076] 根据本发明的热塑性组合物在制造防弹保护系统中的成功应用主要依赖于以下事实: 具有制造防弹保护系统的实用性并具有如上所述熔点的第二热塑性聚合物分散于具有如上所述更高熔点的第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中。

[0077] 因此, 期望使第一热塑性聚合物的连续相或共连续相中第二热塑性聚合物的含量最大化以实现防弹保护系统中最大可能性的保护作用, 即使在超过第二热塑性聚合物熔融温度的可能工作温度峰值下也是如此。

[0078] US 5866658 公开了为离聚物与聚酰胺共混物的热塑性组合物。US5866658 以引用方式并入本文。

[0079] 根据本发明的热塑性组合物可包含 1 重量%至 65 重量%的第二热塑性聚合物, 该重量百分比是基于热塑性聚合物的总重量计的。优选地, 根据本发明的热塑性组合物包含 25 重量%至 55 重量%的第二热塑性聚合物。更优选地, 根据本发明的热塑性组合物包含 35 重量%至 55 重量%的第二热塑性聚合物。最优选地, 根据本发明的热塑性组合物包含 35 重量%至 55 重量%的第二热塑性聚合物。

[0080] 根据本发明的热塑性组合物可包含 35 重量%至 99 重量%的第一热塑性聚合物, 该重量百分比是基于热塑性聚合物的总重量计的。优选地, 根据本发明的热塑性组合物包含 45 重量%至 75 重量%的第一热塑性聚合物。更优选地, 根据本发明的热塑性组合物包含 45 重量%至 70 重量%的第一热塑性聚合物。最优选地, 根据本发明的热塑性组合物包含 45 重量%至 65 重量%的第一热塑性聚合物。

[0081] 此外, 热塑性组合物可任选地包含反应性添加剂或非反应性添加剂, 例如但不限于如本领域已知并可通过已知方法掺入的着色剂、稀释剂、加工助剂、抗紫外添加剂、阻燃剂、矿物质填料、有机填料、粘结添加剂、表面活性剂、芳族聚酰胺纸浆、抗氧化剂、抗静电剂、助滑剂、增粘剂和 / 或它们的组合。

[0082] 根据本发明的热塑性组合物可任选地包含至少一种增塑剂, 其可选自基于邻苯二甲酸酯的增塑剂、基于 1,2,4- 苯三酸酯的增塑剂、基于己二酸酯的增塑剂、基于癸二酸酯的增塑剂、基于马来酸酯的增塑剂、基于有机磷酸酯的增塑剂、基于磺酰胺的增塑剂、基于苯甲酸酯的增塑剂、环氧化植物油、聚 (环氧乙烷) 和 / 或它们的组合。优选地, 所述至少一种增塑剂为具有反应性基团的增塑剂, 例如环氧化植物油。更优选地, 所述至少一种增塑

剂可选自环氧化大豆油 (ESO)、环氧化亚麻籽油 (ELO)、环氧化树脂酸酯和 / 或它们的组合。最优选地,所述至少一种增塑剂为环氧化大豆油 (ESO) 或环氧化亚麻籽油 (ELO)。

[0083] 阻燃剂可选自溴化阻燃剂、红磷、石棉、三氧化铋、硼酸盐、金属水合物、金属氢氧化物、四(羟甲基)磷盐、碳氟化合物和 / 或它们的组合。

[0084] 根据本发明的热塑性组合物可通过共混第一热塑性聚合物和第二热塑性聚合物而获得,并且可形成各种形式,例如但不限于粒料、纤维、片材、织物、热熔体、粉末、液体和 / 或它们的组合。例如可通过使用捏合机或单螺杆或双螺杆挤出机,使用介于 80°C 至 420°C 之间的熔融温度,或在加热到介于 80°C 至 420°C 之间的温度的熔融混合机中进行共混。

[0085] 本发明还提供了防弹保护系统,所述防弹保护系统包括至少一种防弹织物和热塑性组合物,其中热塑性组合物包含至少第一热塑性材料,所述第一热塑性材料具有的熔点高于第二热塑性材料的熔点,并且其中第二热塑性材料分散于第一热塑性材料的连续相或共连续相中,如上所述,并且其中所述至少一种防弹织物与热塑性组合物组合。

[0086] 防弹织物可为机织的或无纺织的。

[0087] 机织织物包括但不限于用平纹、席纹、斜纹、缎纹和其它复杂编织物单独或组合编织的织物,复杂编织物包括但不限于单向、类似单向、多轴的编织物和三维材料。

[0088] 在单向织物中,纱线始终沿同一方向延伸。在类似单向织物中,纱线可沿多个方向延伸,但某些纱线可以不是完全平直的。如本文所用,“单向”包括单向和类似单向织物两者,除非上下文另有要求。

[0089] 无纺织物包括但不限于针刺毛毡、水刺毛毡、熔喷和 / 或纺粘织物。

[0090] 用于形成至少一种防弹织物的纤维材料可选自芳族聚酰胺纤维,例如但不限于聚对亚苯基对苯二甲酰胺(可以Kevlar[®]从DuPont de Nemours商购获得),聚间亚苯基对苯二甲酰胺(可以Nomex[®]从DuPont de Nemours商购获得),液晶聚合物和阶梯状聚合物纤维,例如但不限于聚苯并咪唑或聚苯并噁唑,尤其是聚对亚苯基-2,6-苯并二噁唑(PBO)、5-氨基-2-(对氨基苯基)-苯并咪唑或聚(2,6-二咪唑并[4,5-b-4,5-e]亚吡啶基-1,4-(2,5-二羟基)亚苯基)(PIPD;也称为M5)纤维,高度定向的聚烯烃纤维,例如但不限于高分子量聚乙烯(HMPE)纤维、聚丙烯纤维,防弹尼龙高强度矿物纤维,例如但不限于玻璃纤维、玄武岩纤维和 / 或它们的组合,前提条件是防弹织物满足如本领域的技术人员已知的防弹性能要求。

[0091] 优选地,纤维材料可选自高度定向的聚烯烃纤维、芳族聚酰胺纤维、聚苯并咪唑纤维、聚苯并噁唑纤维或玻璃纤维和 / 或它们的组合。

[0092] 更优选地,纤维材料为芳族聚酰胺纤维、聚苯并咪唑纤维、聚苯并噁唑纤维。

[0093] 根据本发明,所述至少一种防弹织物与已在本专利申请先前部分详细描述的热塑性组合物组合。

[0094] 与热塑性组合物的组合可通过强化完成。可通过以下方法实现用热塑性组合物对所述至少一种防弹织物的强化:使用本领域已知的方法将热塑性组合物施加到防弹织物,所述方法例如但不限于层压、压延、热压、粉末浸渍、液体浸渍等,例如使用热熔体、水性或溶剂配方、挤压涂布和 / 或它们的组合。优选地,通过层压实现用本发明的热塑性组合物对所述至少一种防弹织物的强化。

[0095] 根据本发明的热塑性组合物能够以各种形式来施加,例如但不限于片材、织物、热

熔体、粉末、液体和 / 或它们的组合。

[0096] 优选地,以具有至少 $5\mu\text{m}$ 厚度的片材形式施加热塑性组合物。更优选地,以厚度等于防弹织物的一种纤维的至少直径的片材形式来施加热塑性组合物。

[0097] 用热塑性组合物强化所述至少一种防弹织物的温度必须至少为或高于热塑性组合物的第一热塑性聚合物的熔点,从而通过例如但不限于使热塑性组合物渗透或粘附到防弹织物上以达到防弹性能所需的水平,来实现防弹织物与热塑性组合物之间合适的相互作用水平,如本领域的技术人员已知,并且实现保护系统在预期使用温度下的尺寸稳定性。

[0098] 在防弹织物由聚对亚苯基对苯二甲酰胺制成的情况下,第一热塑性聚合物的熔点应优选地不超过 230°C ,因为在施加热塑性材料共混物或加固多层复合材料面板的过程中,在超过 230°C 的温度下长时间暴露可破坏聚对亚苯基对苯二甲酰胺纤维并减弱所述至少一种防弹织物的反防弹特性。

[0099] 在防弹织物由高分子量聚乙烯 (HMPE) 纤维制成的情况下,第一热塑性聚合物的熔点不应超过 135°C ,因为在施加热塑性材料共混物的过程中,暴露于超过 135°C 的温度趋于破坏高分子量聚乙烯纤维并减弱所述至少一种防弹织物的反防弹特性。

[0100] 在所述至少一种防弹织物由 PBO 制成的情况下,第一热塑性聚合物的熔点不应超过 300°C ,因为在施加热塑性材料共混物的过程中,在超过 300°C 的温度下长时间暴露趋于破坏 PBO 纤维并减弱所述至少一种防弹织物的反防弹特性。

[0101] 在所述至少一种防弹织物由 PIPD 或玻璃纤维制成的情况下,第一热塑性聚合物的熔点不应超过 450°C ,因为在施加热塑性材料共混物的过程中,在超过 450°C 的温度下长时间暴露趋于破坏 PIPD 或玻璃纤维并减弱所述至少一种防弹织物的反防弹特性。

[0102] 根据本发明,可将多个强化防弹织物层组装成多层防弹保护系统。

[0103] 多层防弹保护系统还可包括多个未经处理的防弹织物层。所谓“未经处理的”是指防弹织物未用根据本发明的热塑性组合物强化。

[0104] 多层防弹保护系统的强化防弹织物层和 / 或未处理的防弹织物层可进一步彼此连接,从而通过插在外部覆盖材料中来加固多层防弹保护系统,方式为通过长丝、粘合剂、粘结剂、铆钉、胶水、Velcro 或连接一层或多层材料的任何其它方式。

[0105] 多层防弹保护系统甚至还可包括至少一层钢、铝、钛和它们的合金、陶瓷、玻璃、牺牲层、爆炸牺牲层、复合泡沫塑料、毛毡、橡胶、隔片或另一种防弹或结构纤维强化复合材料和 / 或它们的组合。

[0106] 多层防弹保护系统可用于寻求针对防弹威胁的保护的不同应用,即防护服应用、防弹衣组件和头盔,例如但不限于硬防弹面板、加固硬防弹面板,用于保护人、建筑、敏感区域、车辆、飞机、直升机和船,例如装甲板、个人铠装、房屋和建筑装甲和 / 或头盔。

[0107] 使用根据本发明的热塑性组合物的优点在于,与广泛用于防弹保护系统领域的用可固化热固性树脂预浸渍的防弹织物相比,用所述热塑性组合物预浸渍的防弹织物的储存寿命几乎不受限制,而前者的储存寿命则有限。用可固化热固性树脂预浸渍的防弹织物即使储存在低温下仍缓慢固化,这就是它们在预浸渍后需要迅速加工的原因。此外,本领域大量使用的热固性树脂例如酚醛树脂会释放 VOC(挥发性有机化合物),并且要求储存空间的附加通气,并且在加工过程中要求附加的安全措施。

[0108] 在防弹保护系统中使用根据本发明的热塑性组合物的另一个优点在于,防弹系统

可比使用其它热塑性树脂的其它防弹保护系统更轻,尤其是考虑到不同性质的威胁时,例如但不限于在车辆或个人铠装系统中。

[0109] 本发明将在下面的实施例中得到进一步阐述。应当理解,这些实施例仅是举例说明。

实施例

[0110] 参考实施例 R1 :

[0111] 通过以下方法预浸渍具有 $400\text{g}/\text{m}^2$ 的面积重量并且由具有 3140 分特线性质量的纤维组成的可以商标 Kevlar[®] 129 从 DuPont de Nemours, USA 商购获得的聚对亚苯基对苯二甲酰胺平纹织物;根据军用标准 MIL-DTL-62474F,将其与具有 $55\text{g}/\text{m}^2$ 面密度的 B 阶梯式 PVB/ 酚醛树脂膜一起压延成型,以得到预浸渍的聚对亚苯基对苯二甲酰胺织物。

[0112] 在平行板自动压机中,使用 10 巴的压力和 165°C 的温度持续 15 分钟,堆叠并压塑 18 层通过上述方法得到的聚对亚苯基对苯二甲酰胺预浸渍织物。

[0113] 从热压机取出所得 18 层堆叠件,然后将其冷却至室温。在进行防弹测试前,将通过上述方法得到的 18 层复合材料面板在 25°C 和 50% 相对湿度下调理 24 小时。

[0114] 结果总结于表 1 中。

[0115] 实施例 E1 :

[0116] 用于伞包的两种成分为 :

[0117] 1. 可以商标 Kevlar[®] 129 从 DuPont de Nemours, USA 商购获得的聚对亚苯基对苯二甲酰胺平纹织物,其具有 $400\text{g}/\text{m}^2$ 的面积重量并且由具有 3140 分特线性质量的纤维组成。

[0118] 2. 热塑性组合物的浇铸挤出片材,其具有 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度和 178°C 的熔点,并且基于热塑性组合物的重量计由 55 重量% 尼龙 12 和 45 重量% 锌离聚物组成,所述尼龙 12 具有 180°C 的熔点,可以商标 Rilsan AESNO 从 Arkema 商购获得;所述锌离聚物具有 95°C 的熔点,具有 60% 的中和百分比并且包含乙烯 (83 重量%)、甲基丙烯酸 (11 重量%) 和马来酸酐 (6 重量%)。

[0119] 伞包由与 18 层热塑性组合物的浇铸挤出片材组合的 18 层聚对亚苯基对苯二甲酰胺织物制成,方法为将 36 层织物和树脂片材交替堆叠。

[0120] 然后在平行板自动压机中,使用 10 巴的压力以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 100°C 加热至 190°C 压塑所得的 36 层堆叠件,然后在压力下保持 15 分钟,再在压力下以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 冷却至 50°C 。

[0121] 在进行防弹测试前,将所得的 36 层堆叠件在 25°C 和 50% 相对湿度下调理 24 小时。

[0122] 结果总结于表 1 中。

[0123] 实施例 E2 :

[0124] 用于伞包的两种成分为 :

[0125] 1. 可以商标 Kevlar[®] 129 从 DuPont de Nemours, USA 商购获得的聚对亚苯基对苯二甲酰胺平纹织物,其具有 $400\text{g}/\text{m}^2$ 的面积重量并且由具有 3140 分特线性质量的纤维组成。

[0126] 2. 热塑性组合物的浇铸挤出片材,其具有 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度和 178°C 的熔点,并且基于

热塑性组合物的重量计由 60 重量%尼龙 12 和 40 重量%锌离聚物组成,所述尼龙 12 具有 180℃的熔点,可以商标 Rilsan AESNO 从 Arkema 商购获得;所述锌离聚物具有 95℃的熔点,具有 60%的中和百分比并且包含乙烯(83 重量%)、甲基丙烯酸(11 重量%)和马来酸酐(6 重量%)。

[0127] 伞包由与 18 层热塑性组合物的浇铸挤出片材组合的 18 层聚对亚苯基对苯二甲酰胺织物制成,方法为将 36 层织物和树脂片材交替堆叠。

[0128] 然后在平行板自动压机中,使用 10 巴的压力以 5℃/分钟从 100℃加热至 190℃压塑所得的 36 层堆叠件,然后在压力下保持 15 分钟,再在压力下以 5℃/分钟冷却至 50℃。

[0129] 在进行防弹测试前,将所得的 36 层堆叠件在 25℃和 50%相对湿度下调理 24 小时。

[0130] 结果总结于表 1 中。

[0131] 比较实施例 C1 :

[0132] 用于伞包的两种成分为 :

[0133] 1. 可以商标 Kevlar® 129 从 DuPont de Nemours, USA 商购获得的聚对亚苯基对苯二甲酰胺平纹织物,其具有 400g/m² 的面积重量并且由具有 3140 分特线性质量的纤维组成。

[0134] 2. 热塑性组合物的吹塑膜片材,其具有 40 μm 的厚度并且基于热塑性组合物的总重量计由 100 重量%的尼龙 6 组成,所述尼龙 6 具有 210℃的熔点,可从 DuPont 商购获得。

[0135] 伞包由与 18 层热塑性组合物的吹塑膜组合的 18 层聚对亚苯基对苯二甲酰胺织物制成,方法为将 36 层织物和树脂片材交替堆叠。

[0136] 然后在平行板自动压机中,使用 10 巴的压力以 5℃/分钟从 100℃加热至 230℃压塑所得的 36 层堆叠件,然后在压力下保持 15 分钟,再在压力下以 5℃/分钟冷却至 50℃。

[0137] 在进行防弹测试前,将所得的 36 层堆叠件在 25℃和 50%相对湿度下调理 24 小时。

[0138] 结果总结于表 1 中。

[0139] 表 1

	R1	E1	E2	C1
[0140] 碎片模拟发射物 V50 (m/s)	636	633	629	614
9mm 全金属壳弹头 V50 (m/s)	540	539	547	538

[0141] 表 1 示出了各个实施例 (E1 和 E2)、参考实施例 (R1) 和比较实施例 (C2) 的测试堆叠件的防弹性能。

[0142] 根据 Stanag 2920 标准,针对具有 17 格令或 1.1 克重量的碎片模拟发射物 (FSP) 测试了四个样本。V50 值以米/秒给出。能够发现,用根据本发明的热塑性组合物强化的样本 (E1 和 E2) 显示出与用热固性 PVB/酚醛树脂强化的参考样品 (R2) 基本上相同的 V50 值。相比之下,用聚酰胺强化的比较样品 (C1) 与参考样品 (R1) 相比显示出减小的 V50 值。

[0143] 此外,根据 EN1522 标准,针对得自 Fiocchi (Boulder City, USA) 的具有 8 克射弹重量的 9mm 全金属壳弹头测试了四个样本。V50 值以米/秒给出。能够发现,与用热固性

PVB/ 酚醛树脂强化的参考样品 (R2) 相比, 用根据本发明的热塑性组合物强化的样本显示出基本上相同 (E1) 或甚至改善 (E2) 的 V50 值。相比之下, 用聚酰胺强化的比较样品 (C1) 与参考样品 (R1) 相比显示出大致相同的 V50 值。

[0144] 因此, 根据本发明的防弹保护系统在碎片模拟发射物测试中显示出与基于热固性树脂的防弹保护系统相同的性能, 同时在子弹测试中还显示出相同或增强的性能。因此, 包含 VOC 并且储存寿命有限的热固性树脂可被替换为根据本发明的热塑性组合物, 而不会在高温环境下损失刚度、尺寸稳定性或防弹保护。

[0145] 结果还显示, 通过适当地选择热塑性组合物的组成, 可针对所考虑的主要威胁类型来定制防弹性能。