



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 694**

51 Int. Cl.:

**D02J 1/18** (2006.01)

**D04H 3/04** (2006.01)

**D04H 3/12** (2006.01)

**D04H 13/00** (2006.01)

**B32B 5/26** (2006.01)

**F41H 5/04** (2006.01)

**B29C 70/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07854651 .2**

96 Fecha de presentación : **15.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2082084**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54

Título: **Procedimiento para formar estructuras de fibras orientadas unidireccionalmente.**

30

Prioridad: **16.11.2006 US 600456**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.06.2011**

73

Titular/es: **Honeywell International Inc.**  
**101 Columbia Road P.O. Box 2245**  
**Morristown, New Jersey 07960, US**

72

Inventor/es: **Arvidson, Brian D.;**  
**Bhatnagar, Ashok;**  
**Ardiff, Henry G.;**  
**Klein, Ralf y**  
**Wagner, Lori L.**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 694 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para formar estructuras de fibras orientadas unidireccionalmente

ANTECEDENTES DE LA INVENCION5 Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para formar estructuras fibrosas que incluyen fibras orientadas unidireccionalmente, así como estructuras de materiales compuestos basadas en tales estructuras fibrosas.

Descripción de la Técnica Relacionada

10 Se conocen diversas estructuras de fibras orientadas unidireccionalmente. Estas estructuras comprenden una pluralidad de fibras alineadas normalmente que se extienden en una relación coplanar general. Tales estructuras formadas de fibras de tenacidad elevada han encontrado un uso significativo en aplicaciones balísticas, estructurales y en otras aplicaciones. En una estructura típica, una pluralidad de estructuras de fibras orientadas se conforman en un material compuesto de múltiples capas, en el que las capas contiguas se orientan formando un ángulo con respecto a cada una de las otras. Dos o más de las capas adyacentes se pueden laminar entre sí, y una pluralidad de tales capas laminadas se conforman en una estructura compuesta.

15 Las estructuras de fibras orientadas se revisten o impregnan típicamente con una resina matriz, que puede ser un material termoplástico, termoendurecible o elastomérico. Tales estructuras de material compuesto se han usado con éxito en productos resistentes balísticos tales como chalecos para el cuerpo, paneles estructurales, y similares.

20 El documento JP1139837 describe un método para expandir de forma discontinua haces de fibras a la vez que evita la generación de pelusas y la ruptura de filamentos individuales impregnando una sustancia viscosa en los haces de fibras alimentados continuamente bajo una tensión, expandiendo a presión los haces de fibras impregnados, y eliminando después la sustancia viscosa.

25 El documento WO 02/14408 A2 describe un material compuesto rígido resistente a impactos y un método para su producción, comprendiendo el método impregnar una primera y una segunda láminas de red fibrosa de filamentos de gran resistencia con una resina matriz, seguido de la aplicación de un material elastomérico a al menos una superficie de las láminas de la red fibrosa, y combinar después las láminas primera y segunda para formar un material compuesto de dos capas y subsiguientemente formar capas de múltiples materiales compuestos de dos capas curando la resina matriz.

30 El documento GB-A-2086444 describe un procedimiento para la producción de láminas dispuestas unidireccionalmente, que comprende las etapas de distribuir una pluralidad de haces de fibras unidireccionalmente en paralelo entre sí, en el que los haces están en un disolvente o en un estado humedecido, y se aplica tensión a los haces mientras están en contacto con una superficie curva de un cuerpo distribuidor para distribuir los haces de fibras, y después secar las fibras distribuidas.

35 Sería deseable proporcionar una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente que tenga uniformidad mejorada, que pueda dar como resultado propiedades balísticas o estructurales mejoradas.

SUMARIO DE LA INVENCION

Según esta invención, se proporciona un procedimiento para formar una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente que comprende fibras de gran tenacidad, comprendiendo el procedimiento:

- 40 (a) suministrar una pluralidad de hilos que comprenden una pluralidad de las fibras de tenacidad elevada, estando dispuestos los hilos unidireccionalmente entre sí;
- (b) revestir los hilos con un líquido que tiene una viscosidad de 5 a 600 centipoises;
- (c) aplicar tensión a los hilos;
- (d) hacer pasar los hilos a través de un dispositivo distribuidor de fibras; y
- (e) secar los hilos;

45 con lo que los hilos se reducen en grosor y aumentan en anchura después de hacerlos pasar a través del dispositivo distribuidor de fibras tras dicha etapa de revestimiento (b) y antes de dicha etapa de secado (e), y las fibras que forman los hilos se separan para proporcionar una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente que tiene un

grosor de 9 a 76  $\mu\text{m}$ .

5 Se ha encontrado que la viscosidad del líquido es un factor clave para lograr una distribución mejorada de las fibras en los hilos. Al distribuir las fibras, la estructura de fibras orientadas unidireccionalmente es más delgada, puesto que hay menor número de fibras que descansan sobre otra fibra en un hilo. El resultado es un producto de cinta de fibras que tiene un número reducido de fibras que no son coplanares, y de este modo se proporciona un producto más delgado.

10 Puesto que muchos productos hechos a partir de materiales preimpregnados unidireccionales están hechos de múltiples capas del material preimpregnado que se colocan en capas cruzadas a diversos ángulos, la uniformidad del producto acabado está relacionada con la uniformidad de la cinta revestida o impregnada unidireccional. Además, algunos productos acabados se potencian mediante más estratificación en el producto de material compuesto acabado. Cuanto mayor sea la distribución de las fibras, más delgadas son las capas, lo que aumenta el número de capas en el producto de material compuesto acabado de un peso dado. Este factor es importante en aplicaciones tales como aplicaciones balísticas, a fin de mejorar el comportamiento balístico de estructuras de materiales compuestos de múltiples capas.

### 15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Esta invención se entenderá mejor y serán manifiestas ventajas adicionales con referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención y los dibujos que se acompañan, en los que:

la FIG. 1 es una representación esquemática de un procedimiento para obtener una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente;

20 la FIG. 2 es una gráfica de la distribución de las fibras frente a la viscosidad de un hilo de aramida;

la FIG. 3 es una gráfica de la distribución de las fibras frente a la viscosidad para un hilo de polietileno de peso molecular elevado; y

la FIG. 4 es una gráfica de la distribución de las fibras frente a la viscosidad para un hilo de PBO.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 Para los fines de la presente invención, una fibra es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. En consecuencia, el término "fibra" incluye monofilamento, multifilamento, cinta, tira, mecha y otras formas de fibra picada, cortada o discontinua, y similar, que tiene secciones transversales regulares o irregulares. El término "fibra" incluye una pluralidad de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos.

30 Un hilo es una hebra continua que comprende muchas fibras o filamentos. Preferiblemente, los hilos usados en esta invención no están retorcidos, y no están enmarañados de ninguna manera.

Las secciones transversales de las fibras útiles aquí pueden variar ampliamente. Pueden tener una sección transversal circular, plana u oblonga. También pueden tener una sección transversal multilobular irregular o regular, que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares que se proyectan desde el eje lineal o longitudinal de las fibras.

35 Se prefiere que las fibras sean de sección transversal sustancialmente circular, plana u oblonga, más preferiblemente sustancialmente circular.

40 Como se usa aquí, la expresión "fibras de gran tenacidad" significa fibras que tienen tenacidades iguales o mayores que 7 g/d. Preferiblemente, estas fibras tienen módulos de tracción iniciales de al menos 150 g/d y energías en la ruptura de al menos 8 J/g, según se mide mediante ASTM D2256. Como se usa aquí, las expresiones "módulo de tracción inicial", "módulo de tracción" y "módulo" significan el módulo de elasticidad según se mide mediante ASTM 2256 para un hilo, y mediante ASTM D638 para un material matriz o elastomérico.

Preferiblemente, las fibras de gran tenacidad tienen tenacidades iguales o mayores que 10 g/d, más preferiblemente iguales o mayores que 16 g/d, incluso más preferiblemente iguales o mayores que 22 g/d, y lo más preferible igual o mayor que 28 g/d.

45 Los hilos útiles en las capas fibrosas pueden ser de cualquier denier adecuado, tales como de 50 denier a 3000 denier, más preferiblemente de 75 a 2000 denier. Todavía más preferiblemente, los hilos tienen un denier de 200 a 2000, más preferiblemente de 650 a 1500 denier. Lo más preferible, los hilos tienen de 650 denier a 1500 denier. La selección está gobernada por consideraciones de eficacia balística y coste. Los hilos más finos son más costosos de fabricar, pero pueden producir mayor eficacia balística por unidad de peso.

50 El número de fibras que comprende los hilos puede variar ampliamente, y también depende del denier deseado del hilo. Los hilos pueden estar formados a partir de 30 a 2000 fibras, más preferiblemente a partir de 90 a 2000 fibras, y

lo más preferiblemente a partir de 120 a 2000 fibras. Lo más preferible, las fibras están en forma de monofilamentos.

Las fibras de resistencia elevada útiles en los hilos y tejidos de la invención incluyen fibras poliolefinicas de peso molecular elevado muy orientadas, particularmente fibras de polietileno y fibras de polipropileno de módulo elevado, fibras de aramida, fibras de polibenzazol tales como polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de polialcohol vinílico, fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de copoliéster de cristal líquido, fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de basalto o de otro mineral, así como fibras poliméricas de varillas rígidas, y mezclas y masas de las mismas. Las fibras de resistencia elevada preferidas útiles en esta invención incluyen fibras de poliolefina, fibras de aramida y fibras de polibenzazol, sus mezclas y masas de las mismas. Las más preferidas son fibras de polietileno de peso molecular elevado, fibras de aramida y fibras de polibenzoxazol, y masas y mezclas de las mismas. Los hilos pueden comprender un solo tipo de fibra, o mezclas de dos o más fibras. Adicionalmente, los hilos que forman la estructura de fibras pueden ser del mismo tipo o de diferentes tipos.

La patente U.S. nº 4.457.985 explica generalmente tales fibras de polietileno y polipropileno de peso molecular elevado.

En el caso de polietileno, las fibras adecuadas son aquellas de un peso molecular medio ponderal de al menos 150.000, preferiblemente al menos un millón, y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Tales fibras de polietileno de peso molecular elevado se pueden hilar en disolución (véanse la patente U.S. nº 4.137.394 y la patente U.S. nº 4.356.138), o un filamento hilado a partir de una disolución para formar una estructura en gel (véanse la patente U.S. nº 4.413.110, German Off. nº 3.004.699 y la patente GB nº 2051667), o las fibras de polietileno se pueden producir mediante un procedimiento de laminado y estirado (véase la patente U.S. nº 5.702.657). Como se usa aquí, el término polietileno significa un material de polietileno predominantemente lineal que puede contener cantidades minoritarias de ramificación de cadena o comonomeros que no exceden 5 unidades modificadoras por 100 átomos de carbono de la cadena principal, y que también puede contener, mezclado con él, no más de 50% en peso de uno o más aditivos poliméricos tales como polímeros de 1-alqueno, en particular polietileno, polipropileno o polibutileno de baja densidad, copolímeros que contienen monoolefinas como monómeros primarios, poliolefinas oxidadas, copolímeros de injerto de poliolefinas, y polioximetilenos, o aditivos de peso molecular bajo, tales como antioxidantes, lubricantes, agentes apantallantes de la luz ultravioleta, colorantes, y similares, que se incorporan de forma habitual.

Las fibras de polietileno de gran tenacidad (también denominadas como fibras de polietileno de cadena extendida o de peso molecular elevado) son fibras de poliolefina preferidas, y se venden con la marca SPECTRA® por Honeywell International Inc. de Morristown, New Jersey, U.S.A.

Dependiendo de la técnica de formación, de la relación de estirado y de las temperaturas, y de otras condiciones, se puede impartir a estas fibras una variedad de propiedades. La tenacidad de las fibras de polietileno es al menos 7 g/d, preferiblemente al menos 15 g/d, más preferiblemente al menos 20 g/d, todavía más preferiblemente al menos 25 g/d, y lo más preferible al menos 30 g/d. De forma similar, el módulo inicial de tracción de las fibras, según se mide mediante una máquina de ensayo de tracción Instron, es preferiblemente al menos 300 g/d, más preferiblemente al menos 500 g/d, todavía más preferiblemente al menos 1.000 g/d, y lo más preferible al menos 1.200 g/d.

Estos valores tan elevados para el módulo inicial de tracción y tenacidad son obtenibles generalmente sólo empleando procedimientos de crecimiento en disolución o de hilado en gel. Muchos de los filamentos tienen puntos de fusión mayores que el punto de fusión del polímero a partir del cual se forman. De este modo, por ejemplo, el polietileno de peso molecular elevado de 150.000, un millón y dos millones de peso molecular, tiene generalmente puntos de fusión en la masa de 138°C. Los filamentos de polietileno muy orientados hechos de estos materiales tienen puntos de fusión de 7°C a 13°C superiores. De este modo, un ligero incremento en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y la mayor orientación cristalina de los filamentos en comparación con el polímero de la masa.

De forma similar, se pueden usar fibras de polipropileno de peso molecular elevado muy orientadas, de peso molecular medio ponderal de al menos 200.000, preferiblemente al menos un millón, y más preferiblemente al menos dos millones. Tal polipropileno de cadena extendida se puede conformar en filamentos razonablemente bien orientados mediante las técnicas prescritas en las diversas referencias citadas anteriormente, y especialmente mediante la técnica de la patente U.S. nº 4.413.110. Puesto que el polipropileno es un material mucho menos cristalino que el polietileno y contiene grupos metilo colgantes, los valores de tenacidad logrables con polipropileno generalmente son sustancialmente menores que los valores correspondientes para polietileno. En consecuencia, una tenacidad adecuada es preferiblemente al menos 8 g/d, más preferiblemente al menos 11 g/d. El módulo inicial de tensión para polipropileno es preferiblemente al menos 160 g/d, más preferiblemente al menos 200 g/d. El punto de fusión del polipropileno se eleva generalmente varios grados por el proceso de orientación, de forma que el filamento de polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión principal de al menos 168°C, más preferiblemente al menos 170°C. Los intervalos particularmente preferidos para los parámetros descritos anteriormente pueden proporcionar ventajosamente un comportamiento mejorado en el artículo final. Empleando

fibras que tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 200.000, acoplado con los intervalos preferidos para los parámetros descritos anteriormente (módulo y tenacidad), se puede proporcionar ventajosamente un comportamiento mejorado en el artículo final.

5 En el caso de fibras de aramida, en la patente U.S. nº 3.671.542 se describen fibras adecuadas formadas a partir de poliamidas aromáticas. Las fibras de aramida preferidas tendrán una tenacidad de al menos 20 g/d, un módulo de tracción inicial de al menos 400 g/d, y una energía en la ruptura de al menos 8 J/g, y las fibras de aramida particularmente preferidas tendrán una tenacidad de al menos 20 g/d, y una energía en la ruptura de al menos 20 J/g. Las fibras de aramida más preferidas tendrán una tenacidad de al menos 23 g/d, un módulo de al menos 500 g/d, y una energía en la ruptura de al menos 30 J/g. Por ejemplo, los filamentos de poli(p-fenileno tereftalamida), que  
10 tienen valores de módulos y tenacidad moderadamente elevados, son particularmente útiles para formar materiales compuestos resistentes a balas. Los ejemplos son Twaron® T2000, de Teijin, que tiene un denier de 1000. Otros ejemplos son Kevlar® 29, que tiene 500 g/d y 22 g/d como valores del módulo de tracción inicial y de la tenacidad, respectivamente, así como Kevlar® 129 y KM2, que están disponibles en 400, 640 y 840 deniers, de du Pont. En esta invención también se pueden usar fibras de aramida de otros fabricantes. También se pueden usar copolímeros de poli(p-fenileno tereftalamida), tales como co-poli(p-fenileno tereftalamida 3,4' oxidifenileno tereftalamida). También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenileno isoftalamida), vendidas por du Pont con el nombre comercial Nomex®.

20 En la patente U.S. nº 4.440.711, de Kwon et al., se describen fibras de polialcohol vinílico (PV-OH) de peso molecular elevado que tienen un módulo de tracción elevado. Las fibras de PV-OH de peso molecular elevado deberían tener un peso molecular medio ponderal de al menos 200.000. Las fibras de PV-OH particularmente útiles deberían tener un módulo de al menos 300 g/d, una tenacidad preferiblemente de al menos 10 g/d, más preferiblemente de al menos 14 g/d, y lo más preferible de al menos 17 g/d, y una energía en la ruptura de al menos 8 J/g. La fibra de PV-OH que tiene tales propiedades se puede producir, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en la patente U.S. nº 4.599.267.

25 En el caso de poliacrilonitrilo (PAN), la fibra de PAN debería tener un peso molecular medio ponderal de al menos 400.000. La fibra de PAN particularmente útil debería tener una tenacidad de preferiblemente al menos 10 g/d y una energía en la ruptura de al menos 8 J/g. La fibra de PAN que tiene un peso molecular de al menos 400.000, una tenacidad de al menos 15 a 20 g/d y una energía en la ruptura de al menos 8 J/g es la más útil; y tales fibras se describen, por ejemplo, en la patente U.S. nº 4.535.027.

30 Las fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. nºs 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470.

Las fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. nºs 5.286.833, 5.296.185, 5.356.584, 5.534.205 y 6.040.050. Las fibras de polibenzazol están disponibles con el nombre de fibras Zylon®, de Toyobo Co.

35 Las fibras de varillas rígidas se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. nºs 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478. Tales fibras están disponibles con la denominación de fibras M5®, de Magellan Systems International.

El procedimiento global para formar estructuras de fibras orientadas unidireccionalmente se muestra en la Fig. 1(a). En las patentes U.S. nºs 6.642.159 y 5.552.208, por ejemplo, se describen procedimientos similares.

40 Como se muestra en la Fig. 1, los hilos 102 se suministran de una bobina y se hacen pasar a través de una estación peinadora 104 para formar la red de fibras unidireccionales. Preferiblemente se utiliza un dispositivo 103 de tensión para aplicar una tensión hacia atrás sobre la pluralidad de hilos 102. El dispositivo 103 de tensión se muestra como parte del portabobina 102, pero puede ser parte de la estación peinadora 104, o puede estar localizada de otro modo aguas arriba del tanque 108 de revestimiento. La red de fibras se lleva a un tanque 108 de revestimiento, en la que es revestida o impregnada con un líquido, como se describe más específicamente a continuación. Se pueden  
45 emplear otros dispositivos de revestimiento, tales como un revestidor de tipo salto de agua, un revestidor de tipo pulverizador, un revestidor de tipo rodillo, y similar.

La red de fibras revestida se hace pasar preferiblemente a través de un par de rodillos 110 que eliminan el líquido en exceso al exprimir la red, y distribuyen la composición líquida de forma sustancialmente uniforme sobre y entre los filamentos. Los hilos revestidos se hacen pasar a través de un dispositivo 105 distribuidor de hilos. El dispositivo 105 distribuidor se muestra como un par de barras 107, 109 distribuidoras. Se debería entender que se pueden emplear barras distribuidoras adicionales, y que se pueden usar otros dispositivos distribuidores. También, el dispositivo 105 distribuidor se puede colocar en otras localizaciones, tal como aguas arriba de un tanque 108 de revestimiento. Como se muestra, los hilos 102 se pueden hacer pasar por debajo de la primera barra 107 distribuidora, y después sobre la segunda barra 109 distribuidora. La red de fibras distribuidas se coloca entonces preferiblemente en una  
50 banda 106 portadora, que puede ser un sustrato de papel o de película o cualquier otro material adecuado que soporte la red de fibras y se pueda liberar preferiblemente de ella. Para controlar el grosor de la capa, se pueden usar rodillos 114 laminadores. La capa de red de fibras revestidas se seca, preferiblemente haciéndola pasar a  
55

través de un primer horno 112 caliente. Como alternativa, la red de fibras revestidas se puede secar al aire. En el horno 112, la capa de red de fibras revestidas (“unicinta”) se somete a un calor suficiente para volatilizar el líquido de los sólidos en la composición de revestimiento.

5 Las barras 107, 109 distribuidoras son preferiblemente barras fijas, pero pueden ser giratorias. Se pueden emplear otros dispositivos distribuidores, tales como rodillos que giran en una dirección contraria a la de los hilos, o rodillos que giran en la misma dirección que los hilos, pero que giran a una velocidad diferente de la de los hilos.

10 Si se desea, se puede aplicar un revestimiento de superficie a la superficie superior de la red de fibras, tal como pulverizando un material adecuado en una estación 116 de pulverización. No es necesario que la capa de revestimiento de la superficie sea continua. Puede estar formada de gotas discretas de pulverización, preferiblemente distribuidas de forma uniforme sobre la superficie de la red de fibras. Como alternativa a aplicarla por medio de una pulverización, la capa de revestimiento de la superficie también se puede aplicar haciendo pasar la red de fibras bajo un rodillo (no mostrado) en contacto con un depósito que contiene el material de revestimiento deseado, o se pueden usar otros dispositivos de revestimiento. Si se aplica un segundo revestimiento, la red de fibras se hace pasar a través de un segundo horno 118 caliente para volatilizar el líquido en la composición de revestimiento. Se pueden usar rodillos 120 laminadores para tirar de la banda portadora y de la unicinta a través del sistema. El sustrato y la unicinta consolidada se pueden bobinar entonces en una bobina continua en un rodillo 122, proporcionando los rodillos 120 laminadores o el rodillo 122 bobinador tensión a la estructura de fibras orientadas unidireccionalmente.

20 El dispositivo 103 de tensión puede estar en forma de un freno en el huso desbobinador del portabobinas, o puede ser cualquier otro dispositivo de tensión adecuado, tal como tensores de tipo disco, tensores de tipo púa, retroalimentación electrónica a los mecanismos del freno del huso, tensores de brazo oscilante, y similares. Se debería entender que se pueden emplear otros dispositivos tensores.

25 Como se señala anteriormente, en el procedimiento de la invención se aplica tensión a los hilos a medida que son revestidos, y preferiblemente durante todo el proceso. La cantidad de tensión que se aplica variaría dependiendo del tipo de fibras en los hilos, el denier de los hilos, la tenacidad, módulo, alargamiento, elasticidad, filamentos por hilo, denier por filamento, tendencia del hilo a separarse, y acabado del hilo. Típicamente, se desea tener una tensión global en cada hilo (según se mide en la barra distribuidora última) en el intervalo de 100 a 1000 gramos, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 800 gramos. Al proporcionar un dispositivo de tensión en el extremo frontal del proceso, que actúa como una retrotensión, es posible variar la tensión de la fibra entrante, lo que variará la tensión a través del dispositivo distribuidor para lograr una tensión en la última barra dentro del intervalo de tensión deseado. Se desea una tensión global menor para un menor daño de las fibras, menores costes del equipo, y un aumento de la eficiencia operacional. La presente invención hace posible lograr una mayor distribución de las fibras con menos tensiones en todo el sistema.

35 Como se usa aquí, el término “revestir” se usa en un sentido amplio para describir una red de fibras en la que las fibras individuales tienen una capa continua de la composición matriz que rodea a las fibras, una capa discontinua de la composición matriz sobre la superficie de las fibras. En el primer caso, se puede afirmar que las fibras están completamente embebidas en la composición matriz. Los términos revestir e impregnar se usan aquí de forma intercambiable.

40 Se ha encontrado que el tipo de líquido que se usa para revestir los hilos puede variar ampliamente. El líquido puede ser una resina termoplástica, termoendurecible, elastomérica, o una resina híbrida o mezclada de tales materiales. La viscosidad del líquido es más importante que la naturaleza del propio líquido.

45 Preferiblemente, el líquido de revestimiento también actúa como una resina matriz para la estructura de fibras unidireccionales, pero se puede aplicar en una segunda etapa una matriz de resina (tal como vía la estación 116 de revestimiento). El líquido de revestimiento puede estar en forma de una disolución, suspensión, dispersión, emulsión u otra forma física, y el contenido de los sólidos de la composición de revestimiento también puede variar ampliamente.

50 El revestimiento puede estar formado de una amplia variedad de materiales que tienen las características deseadas. En una realización, los materiales como resinas matrices poseen un módulo de tracción inicial (módulo de elasticidad) igual o menor que 6.000 psi (41,4 MPa), según se mide mediante ASTM D638. Más preferiblemente, el revestimiento tiene un módulo de tracción inicial igual o menor que 2.400 psi (16,5 MPa). Lo más preferible, el material de revestimiento tiene un módulo de tracción inicial igual o menor que 1.200 psi (8,23 MPa). Estos materiales resinosos tienen típicamente naturaleza termoplástica. Se debería observar que todos los módulos de tracción se determinan sobre una muestra seca de la composición de revestimiento.

55 Como alternativa, la matriz de resina se puede seleccionar para que tenga un módulo de tracción elevado cuando se cura, tal como al menos  $1 \times 10^6$  psi (6895 MPa). En la patente U.S. 6.642.159 mencionada anteriormente, se describen, por ejemplo, ejemplos de tales materiales.

Como se señala anteriormente, el líquido de revestimiento tiene una viscosidad que oscila de 5 a 600 cps (0,005 a 0,600 Pa.s), más preferiblemente de 10 a 300 cps, y lo más preferible de 10 a 250 cps (0,010 a 0,250 Pa.s). La viscosidad del líquido usado como el material de revestimiento puede variar de manera conocida en la técnica. Por ejemplo, se pueden añadir a una composición de revestimiento modificadores de la viscosidad o agentes espesantes. Como alternativa, el contenido de sólidos de la composición de revestimiento se puede variar para proporcionar el intervalo de viscosidad deseado. Adicionalmente, la temperatura de la composición de revestimiento se puede ajustar (ya sea calentar o enfriar) para proporcionar la viscosidad deseada.

Se puede utilizar una amplia variedad de materiales como composición de revestimiento (que es preferiblemente la matriz de resina para el material compuesto). Por ejemplo, se puede emplear cualquiera de los siguientes materiales elastoméricos: polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, policloruro de vinilo plastificado usando ftalato de dioctilo u otros plastificantes bien conocidos en la técnica, elastómeros de butadieno acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poliácridatos, poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, elastómeros termoplásticos, poliuretanos termoplásticos, y copolímeros de etileno. Los ejemplos de resinas termoendurecibles incluyen aquellas que son solubles en disolventes saturados de carbono-carbono, tales como metiletilcetona, acetona, etanol, metanol, alcohol isopropílico, ciclohexano, etilacetona, y sus combinaciones. Entre las resinas termoendurecibles están ésteres vinílicos, copolímeros de bloques de estireno-butadieno, ftalato de dialilo, fenol formaldehído, polivinilbutiral y sus mezclas, como se describe en la patente U.S. 6.642.159 mencionada anteriormente. Las resinas termoendurecibles preferidas incluyen al menos un éster vinílico, ftalato de dialilo, y opcionalmente un catalizador para curar la resina de éster vinílico.

Un grupo preferido de materiales son los componentes de bloques de dienos conjugados y copolímeros vinilaromáticos. Los elastómeros diénicos conjugados preferidos son butadieno e isopreno. El estireno, el viniltolueno y el t-butilestireno son también monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno se pueden hidrogenar para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos elastoméricos de hidrocarburos saturados. Los polímeros pueden ser copolímeros de tribloques simples del tipo R-(BA)<sub>x</sub> (x = 3-150), en los que A es un bloque de un monómero aromático polivinílico, y B es un bloque de un elastómero diénico conjugado. Una matriz de resina preferida es un copolímero de bloques de isopreno-estireno-isopreno, tal como Draton® DI 107, un copolímero de bloques de isopreno-estireno-isopreno disponible de Kraton Polymer LLC.

La matriz de resina puede ser un material termoplástico o termoendurecible, basado en si se desea un tipo "duro" o "blando" de material balístico u otro material.

Preferiblemente, la composición de revestimiento es una resina acuosa o una resina a base de disolventes. Como alternativa, la composición de revestimiento puede ser una cera u otro material que se calienta para proporcionar una masa fundida que entonces se reviste sobre los hilos. Además, los materiales en polvo también se podrían calentar hasta una masa fundida y después revestirlos sobre los hilos.

Tras la aplicación de la composición de revestimiento a los hilos, la red de fibras con resistencia elevada se consolida para formar una combinación de composición de matriz/fibras. Por "consolidar" se quiere decir que el material de matriz y la capa de red de fibras se combinan en una única capa unitaria. La consolidación se puede producir vía secado, enfriamiento, calentamiento, presión, o una combinación de los mismos.

La proporción del material de revestimiento a fibra en las capas de material compuesto puede variar ampliamente dependiendo del uso final, y de si el material de revestimiento está destinado a actuar como una resina matriz. El material de matriz de resina constituye preferiblemente 1 a 98 por ciento en peso, más preferiblemente de 5 a 95 por ciento en peso, y lo más preferible de 5 a 40 por ciento en peso, del peso total de las fibras y de la matriz de resina.

En la situación en la que el líquido de revestimiento no forma la matriz de resina, pero es deseable distribuir las fibras, entonces se pueden usar otros materiales. Los ejemplos de tales líquidos de revestimiento son agua con modificadores de la viscosidad o agentes espesantes apropiados, tales como almidones, poliácido acrílico, polialcohol vinílico y resinas celulósicas y similares. Otros materiales que se podrían usar son aceites de petróleo, disolventes viscosos tales como glicerina, disoluciones viscosas de materiales de peso molecular elevado en concentraciones bajas, o disolventes con agentes espesantes tales como materiales celulósicos, etc. Los anteriores se proporcionan como ejemplos pero de ningún modo son una lista completa de materiales que se pueden usar dentro del intervalo de viscosidad deseado.

Como se menciona d, el procedimiento de esta invención proporciona una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente relativamente delgada. Por "relativamente delgada" se quiere decir que las estructuras de fibras son más delgadas que estructuras similares formadas a partir de fibras que no se han distribuido. Preferiblemente, el grosor de cada estructura de fibras oscila desde el diámetro de un solo hilo hasta cinco veces el diámetro de un solo hilo. El grosor de cada capa de la estructura de fibras orientadas unidireccionalmente se puede escoger dependiendo del uso final deseado, así como del número de capas en el producto final. Por ejemplo, cada capa de

la estructura de fibras orientadas unidireccionalmente puede tener un grosor de 0,35 a 3 mils (9 a 76  $\mu\text{m}$ ), y más preferiblemente de 0,35 a 1,5 mils (9 a 38  $\mu\text{m}$ ).

5 Dependiendo de la aplicación de uso final deseada, el tejido no tejido unidireccional resultante se puede emplear como una capa en una configuración de múltiples capas. Preferiblemente, uno o más tejidos unidireccionales adicionales se consolidan con la una capa para formar una configuración de múltiples capas. Por ejemplo, un material compuesto de dos capas se puede formar colocando en capas cruzadas dos unidades de la estructura de una capa, o se puede formar un material compuesto de cuatro capas colocando en capas cruzadas tres unidades adicionales de la estructura de una capa. Los materiales compuestos formados a partir de las estructuras de fibras de esta invención tienen preferiblemente al menos dos capas de fibras de las fibras con tenacidad elevada.

10 Las capas sucesivas se giran preferiblemente entre sí, por ejemplo en ángulos de  $0^\circ/90^\circ$ ,  $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ$ , o  $0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$ , o en otros ángulos deseados. Estas capas se consolidan para formar una estructura de fibras de múltiples capas. Tales alineamientos unidireccionales girados se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. n<sup>os</sup> 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.574 y 4.737.402.

15 Las fibras en cada capa contigua pueden ser iguales o diferentes, aunque se prefiere que las fibras en las capas contiguas del material compuesto sean las mismas.

20 Si se desea, la una capa se puede combinar con una o más capas de un tipo diferente para formar la configuración de múltiples capas deseada. Tales otras capas pueden estar formadas de fibras con gran tenacidad en forma de estructuras tejidas, tricotadas, u otros tipos de estructuras no tejidas, tales como tejidos afieltrados. Si el tejido de las capas fibrosas está en forma de un tejido tejido, puede ser de cualquier patrón de tejedura, incluyendo ligamento tafetán, asargado, satinado, tejidos tejidos tridimensionales, y cualquiera de sus varias variaciones. Se prefieren los tejidos de ligamento tafetán, y son más preferidos los tejidos de ligamento tafetán que tienen un recuento igual de urdimbre y de trama. Los tejidos tejidos se pueden tejer con hilos que tienen diferentes fibras en las direcciones de urdimbre y de trama, o en otras direcciones.

25 Independientemente de la forma física de cada estructura de fibras, preferiblemente al menos 50% en peso de las fibras en cada capa son fibras con tenacidad elevada, más preferiblemente al menos 75% en peso de las fibras son fibras con tenacidad elevada, y lo más preferible sustancialmente todas las fibras son fibras con tenacidad elevada.

30 Dependiendo de la aplicación de uso final, se puede utilizar una o más películas plásticas en combinación con las estructuras de fibras para reducir la fricción entre materiales compuestos cuando se colocan varios, unos encima de otros. Esto es deseable en aplicaciones tales como una armadura para el cuerpo, a fin de proporcionar una armadura corporal que es más confortable de llevar. Se puede emplear cualquier película plástica adecuada, tales como películas hechas de poliolefinas. Los ejemplos de tales películas son películas de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), películas de poliéster, películas de nailon, películas de policarbonato, y similares. Estas películas pueden tener cualquier grosor deseable. Los grosores típicos oscilan de 0,1 a 1,2 mils (2,5 a 30  $\mu\text{m}$ ), más preferiblemente de 0,2 a 1 mil (5 a 25  $\mu\text{m}$ ), y lo más preferible de 0,3 a 0,5 mils (7,5 a 12,5  $\mu\text{m}$ ).

35 Se conocen diversas construcciones para materiales compuestos reforzados con fibras usados en artículos resistentes a impactos y a balas, tales como cascos, paneles, y chalecos. Estos materiales compuestos presentan grados variables de resistencia a la penetración por impacto a gran velocidad de proyectiles tales como balas, granada de metralla y fragmentos, y similares. Por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos 6.268.301; 6.248.676; 6.219.842; 5.677.029; 5.587.230; 5.552.208; 5.471.906; 5.330.820; 5.196.252; 5.190.802; 5.187.023; 40 5.185.195; 5.175.040; 5.167.876; 5.165.989; 5.124.195; 5.112.667; 5.061.545; 5.006.390; 4.953.234; 4.916.000; 4.883.700; 4.820.568; 4.748.064; 4.737.402; 4.737.401; 4.681.792; 4.650.710; 4.623.574; 4.613.535; 4.584.347; 4.563.392; 4.543.286; 4.501.856; 4.457.985; y 4.403.012 describen todas ellas materiales compuestos resistentes a balas, que incluyen fibras de resistencia elevada hechas de materiales tales como polietileno de peso molecular elevado, aramiditas y polibenzazoles. Se afirma que tales materiales compuestos son flexibles o rígidos, dependiendo de la naturaleza de su construcción y los materiales empleados.

45 La unicinta consolidada se puede cortar en láminas discretas y se puede colocar en un apilamiento para su conformación en el material compuesto de uso final, o se puede conformar en un precursor de submontaje, que se usa subsiguientemente para formar el material compuesto de uso final. Mediante "material compuesto de uso final" se quiere decir el material compuesto de múltiples capas integral, que es un artículo de la invención tal como un casco o una plancha de armadura para vehículos. Como se menciona previamente, el material compuesto más preferido es aquel en el que la red de fibras de cada capa está alineada unidireccionalmente y orientada de manera que las direcciones de las fibras en capas sucesivas están en una configuración  $0^\circ/90^\circ$ .

50 En una realización, dos capas de la red de fibras se colocan en capas cruzadas en la configuración  $0^\circ/90^\circ$  y después se moldean para formar el precursor del submontaje. Las dos capas de red de fibras se pueden colocar en capas cruzadas de forma continua, preferiblemente cortando una de las redes en longitudes que se pueden colocar sucesivamente a través de la anchura de la otra red en una orientación  $0^\circ/90^\circ$ . Las patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.173.138 y

5.766.725 describen un aparato para la colocación en capas de forma cruzada continua. El submontaje de dos capas continuo resultante se puede bobinar entonces en una bobina con una capa de material de separación entre cada capa. Cuando se está listo para formar el material compuesto de uso final, la bobina se desenrolla, y el material de separación se retira. El submontaje de dos capas se corta entonces en láminas discretas, se apila en múltiples capas, y después se somete a calor y presión a fin de formar la forma acabada y curar la resina matriz.

Las temperaturas y/o presiones a las que las redes de fibras se exponen para el moldeo varían dependiendo del tipo de fibra de resistencia elevada usada. El material compuesto de uso final para uso en paneles de armadura se puede obtener moldeando un apilamiento de submontajes de dos capas a una presión de 150 a 400 psi (1.030 a 2.760 kPa), preferiblemente 180 a 250 psi (1.240 a 1.720 kPa) y una temperatura de 104°C a 127°C. El material compuesto de uso final para uso en cascos se puede obtener moldeando un apilamiento de submontajes de dos capas a una presión de 1500 a 3000 psi (10,3 a 20,6 MPa) y una temperatura de 104°C a 127°C.

Las estructuras de fibras orientadas unidireccionalmente formadas mediante el método de esta invención se caracterizan por hilos que están aplanados y fibras que están separadas hasta una distancia deseada. Al separar las fibras, hay más espacio para que las fibras asuman una configuración más plana, dando como resultado una estructura de fibras más delgada. Para aplicaciones tales como aplicaciones balísticas, esto es importante puesto que hay menos fibras que están apiladas unas encima de otras. Esto da como resultado que haya más fibras disponibles para evitar la penetración de un proyectil balístico. La estructura más delgada también permite el uso de más capas de la estructura de fibras para proporcionar una mayor protección balística sin incrementar el grosor global de la vestimenta protectora o similar.

Los siguientes ejemplos no limitantes se presentan para proporcionar una comprensión más completa de la invención.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplos 1-9**

Se usó un hilo formado a partir de fibras de aramida con tenacidad elevada. El hilo tuvo un denier de 1000 y se formó a partir de 1000 filamentos de aramida (disponibles como Twaron 1100 dtex f1000 Tipo 2000 de Teijin). El hilo se alimentó desde un carrete en un recipiente que contiene una composición de revestimiento. Se aplicó un peso de 6 onzas (170 gramos) al uso del carrete alimentador. El hilo se sumergió en la composición de revestimiento y después se alimentó en una estación distribuidora que estaba formada de dos barras metálicas paralelas de acero inoxidable de 1 pulgada (25,4 mm) de diámetro y separadas 0,29 pulgadas (7,37 mm). El hilo se alimentó bajo una primera barra distribuidora y después sobre la segunda barra distribuidora. El hilo se bobinó en una bobinadora de tambor con una película de liberación en una cara. La anchura del hilo se midió en la segunda barra distribuidora, y la tensión se midió antes de las barras distribuidoras. La tensión se mantuvo en el hilo a medida que se hizo pasar en el recipiente de revestimiento y hasta la recogida.

Se realizó una serie de experimentos con diferentes composiciones de revestimiento y diferentes viscosidades. En algunos casos, se variaron los sólidos a fin de cambiar la viscosidad (como en resinas a base de disolventes, tales como Kratron/ciclohexano), y en otros casos se usaron aditivos para incrementar la viscosidad, mientras que se usó agua para reducir la viscosidad de resinas acuosas. Para cada composición y viscosidad de líquido, se midió la distribución de fibras sobre las barras.

En el Ejemplo 1 (comparativo), no se empleó ningún líquido, y las fibras se distribuyeron en aire. En los Ejemplos 2 y 3 (comparativos), el líquido fue agua y ciclohexano, respectivamente. En el Ejemplo 4 (comparativo), el líquido fue agua con 0,1 a 1,0 por ciento en peso de un modificador de la reología (Acrysol®).

En el Ejemplo 5, se emplearon diversas concentraciones de Kratron® D1107 (copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno) en ciclohexano, lo que dio como resultado diversas viscosidades. En el Ejemplo 6, el líquido fue una resina de poliuretano (Sancure® 12929), por sí sola y con 0,1 a 0,4 por ciento en peso de Acrysol®. En el Ejemplo 7, el líquido fue una resina de estireno-isopreno-estireno acuosa (Prinlin® B7137AL) con una cantidad variable de modificador Acrysol®. En el Ejemplo 8, el líquido fue una resina de poliuretano (Dispercoll® U53) con cantidades variables de modificador Acrysol®. En el Ejemplo 9, se usaron aceites de petróleo de diversas puntuaciones SAE.

Los resultados se muestran en la Tabla 1, a continuación, que resume el porcentaje de sólidos y la viscosidad respectiva de la resina líquida. Los resultados también se representan gráficamente en la Fig. 2.

Tabla 1

| Ejemplo          | Líquido                         | Porcentaje de composición | Tensión, g | Anchura media, pulg. (cm) | Viscosidad cP ( $10^{-3}$ Pa.s) |
|------------------|---------------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|---------------------------------|
| 1                | Aire                            | 100                       | 500        | 0,1282 (0,3256)           | 0,18                            |
| 2                | Agua                            | 100                       | 490        | 0,1226 (0,3114)           | 0,95                            |
| 3                | Ciclohexano                     | 100                       | 540        | 0,1239 (0,3417)           | 2,10                            |
| 4-1              | Agua + modificador <sup>a</sup> | 0,1                       | 620        | 0,1048 (0,2662)           | 0,98                            |
| 4-2              | Agua+ modificador <sup>a</sup>  | 0,5                       | 600        | 0,1117 (0,2972)           | 0,99                            |
| 4-3              | Agua + modificador <sup>a</sup> | 1,0                       | 620        | 0,1069 (0,2715)           | 1,03                            |
| 4-4              | Agua+ modificador <sup>a</sup>  | Media                     | 613        | 0,1078 (2738)             | 1,00                            |
| 5-1 <sup>b</sup> | Resina SIS <sup>b</sup>         | 4,0                       | 560        | 0,1273 (0,3233)           | 8,0                             |
| 5-2              | Resina SIS <sup>b</sup>         | 7,4                       | 520        | 0,1478 (0,3754)           | 25,3                            |
| 5-3              | Resina SIS <sup>b</sup>         | 11,5                      | 580        | 0,1535 (0,3899)           | 78,8                            |
| 5-4              | Resina SIS <sup>b</sup>         | 14,5                      | 580        | 0,1461 (0,3711)           | 173,2                           |
| 5-5              | Resina SIS <sup>b</sup>         | 17,5                      | 600        | 0,1371 (0,3482)           | 383,0                           |
| 5-6              | Resina SIS <sup>b</sup>         | 21,5                      | 580        | 0,1240 (0,3150)           | 784,0                           |
| 6-1              | Poliuretano <sup>c</sup>        | 0,0 ,                     | 640        | 0,1388 (0,3526)           | 16,5                            |
| 6-2              | Poliuretano <sup>c</sup>        | 0,1                       | 620        | 0,1455 (0,3696)           | 26,0                            |
| 6-3              | Poliuretano <sup>c</sup>        | 0,2                       | 600        | 0,1448 (0,3678)           | 41,5                            |
| 6-4              | Poliuretano <sup>c</sup>        | 0,3                       | 600        | 0,1416 (0,3597)           | 68,0                            |
| 6-5              | Poliuretano <sup>c</sup>        | 0,4                       | 660        | 0,1355 (0,3442)           | 106,0                           |
| 7-1              | Resina SIS <sup>d</sup>         | 0,5                       | 620        | 0,1421 (0,3609)           | 76,5                            |
| 7-2              | Resina SIS <sup>d</sup>         | 1,0                       | 620        | 0,1538 (0,3907)           | 117,5                           |
| 7-3              | Resina SIS <sup>e</sup>         | 0                         | 660        | 0,1579 (0,4011)           | 171,0                           |
| 7-4              | Resina SIS <sup>e</sup>         | 0,5                       | 600        | 0,1588 (0,4034)           | 251,5                           |
| 7-5              | Resina SIS <sup>e</sup>         | 1,0                       | 620        | 0,1539 (0,3909)           | 550,0                           |
| 8-1              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0                         | 660        | 0,1353 (0,437)            | 7,8                             |
| 8-2              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0,1                       | 620        | 0,1506 (0,3825)           | 11                              |
| 8-3              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0,2                       | 600        | 0,1532 (0,3891)           | 14,5                            |
| 8-4              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0,3                       | 580        | 0,1513 (0,3843)           | 26                              |
| 8-5              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0,4                       | 600        | 0,1507 (0,3828)           | 28,6                            |
| 8-6              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0,6                       | 620        | 0,1417 (0,3599)           | 83,2                            |
| 8-7              | Poliuretano <sup>f</sup>        | 0,8                       | 640        | 0,1402 (0,3561)           | 137                             |
| 8-8              | Poliuretano <sup>g</sup>        | 0,2                       | 620        | 0,1369 (0,3477)           | 204,5                           |

| Ejemplo | Líquido                  | Porcentaje de composición | Tensión, g | Anchura media, pulg. (cm) | Viscosidad cP ( $10^{-3}$ Pa.s) |
|---------|--------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|---------------------------------|
| 8-9     | Poliuretano <sup>g</sup> | 0,3                       | 640        | 0,1334 (0,3388)           | 434,0                           |
| 8-10    | Poliuretano <sup>g</sup> | 0,4                       | 660        | 0,1330 (0,3378)           | 875,0                           |
| 9-1     | SAE #10                  | 100                       | 600        | 0,1433 (0,3640)           | 65,0                            |
| 9-2     | SAE #20                  | 100                       | 580        | 0,1534 (0,3896)           | 125,0                           |
| 9-3     | SAE #30                  | 100                       | 640        | 0,1528 (0,3881)           | 200,0                           |
| 9-4     | SAE #40                  | 100                       | 760        | 0,1443 (0,3665)           | 319,0                           |
| 9-5     | SAE #90                  | 100                       | 800        | 0,1423 (0,3614)           | 590,0                           |

Notas:

a = El modificador es un modificador de la reología de tipo uretano a base de óxido de etileno Acrysol® RM-8W, de Rohm and Haas.

5 b = Copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno Kraton® D1107, de Kraton Polymers, por ciento en peso en ciclohexano.

c = Sancure® 12929, poliuretano acuoso de Noveon más Acrysol® RM-8W.

d = Dispersión acuosa Prinlin® B7137AL de resina de estireno-isopreno-estireno Kraton® D1107 (21% de sólidos) + Acrysol® RM-8W.

10 e = dispersión acuosa Prinlin® B7137AL de resina de estireno-isopreno-estireno Kraton® D1107 (35% de sólidos) + Acrysol® RM-8W.

f = Poliuretano acuoso Dispercoll® U53 de Bayer (28% de sólidos) más Acrysol® RM-8W.

g = Poliuretano acuoso Dispercoll® U53 de Bayer (45% de sólidos) más Acrysol® RM-8W.

Porcentaje de aditivos basado en el contenido de sólidos de resina en líquido.

15 SAE = Society of Automotive Engineers

La leyenda en la Fig. 2 es la siguiente: A = aire, B = agua, C = ciclohexano, D = agua con Acrysol, E = Kraton, F = Sancure con Acrysol, G = Prinlin con Acrysol, H = Dispercoll U53 con Acrysol, I = aceite de petróleo.

20 Se puede observar que el tratamiento de las fibras de aramida con un líquido que tiene una viscosidad en el intervalo de esta invención da como resultado que se logre una distribución de fibras significativa. El tratamiento de fibras de aramida con un líquido que tiene propiedades según esta invención proporciona una distribución mejorada de las fibras, en comparación con aire, así como con agua y otros líquidos que no tienen la viscosidad de la invención.

Ejemplos 10-15

25 Se repitieron los Ejemplos 1-9 usando un hilo de polietileno con gran tenacidad (1300 denier formado por 240 filamentos de fibra Spectra® 1000) de Honeywell International Inc. Los resultados se muestran en la Tabla 2 más abajo, y se representan gráficamente en la Fig. 3.

TABLA 2

| Ejemplo | Líquido | Porcentaje de composición | Tensión, g | Anchura media, pulg. (cm) | Viscosidad, cP ( $10^{-3}$ Pa.s) |
|---------|---------|---------------------------|------------|---------------------------|----------------------------------|
| 10      | Aire    | 100                       | 450        | 0,1968 (0,5000)           | 0,18                             |
| II      | Agua    | 100                       | 320        | 0,1433 (0,3640)           | 0,95                             |

|      |                          |      |     |                 |       |
|------|--------------------------|------|-----|-----------------|-------|
| 12   | Ciclohexano              | 100  | 290 | 0,1500 (0,3810) | 2,10  |
| 13-1 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,0  | 390 | 0,1477 (0,3752) | 7,8   |
| 13-2 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,1  | 370 | 0,1399 (0,3553) | 11    |
| 13-2 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,2  | 460 | 0,1463 (0,3716) | 14,5  |
| 13-3 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,3  | 390 | 0,1399 (0,3553) | 26    |
| 13-4 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,4  | 440 | 0,1463 (0,3716) | 28,6  |
| 13-5 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,6  | 420 | 0,1458 (0,3703) | 83,2  |
| 13-6 | Poliuretano <sup>a</sup> | 0,8  | 460 | 0,1493 (0,3792) | 137   |
| 14-1 | resina SIS <sup>b</sup>  | 4,0  | 360 | 0,1363 (0,3462) | 8,0   |
| 14-2 | resina SIS <sup>b</sup>  | 7,4  | 380 | 0,1489 (0,3782) | 25,3  |
| 14-3 | resina SIS <sup>b</sup>  | 11,5 | 360 | 0,1505 (0,3823) | 78,8  |
| 14-4 | resina SIS <sup>b</sup>  | 14,5 | 430 | 0,1480 (0,3759) | 173,2 |
| 14-5 | resina SIS <sup>b</sup>  | 17,5 | 440 | 0,1463 (0,3716) | 383,0 |
| 14-6 | resina SIS <sup>b</sup>  | 21,5 | 450 | 0,1492 (0,3790) | 784,0 |
| 15-1 | resina SIS <sup>c</sup>  | 0,0  | 520 | 0,1528 (0,3881) | 43,0  |
| 15-2 | resina SIS <sup>c</sup>  | 0,5  | 520 | 0,1545 (0,3924) | 76,5  |
| 15-3 | resina SIS <sup>c</sup>  | 1,0  | 490 | 0,1520 (0,3861) | 117,5 |
| 15-4 | resina SIS <sup>d</sup>  | 0,0  | 500 | 0,1504 (0,3820) | 171,0 |
| 15-5 | resina SIS <sup>d</sup>  | 0,5  | 480 | 0,1473 (0,3741) | 251,5 |
| 15-6 | resina SIS <sup>d</sup>  | 1,0  | 480 | 0,1508 (0,3830) | 550,0 |

#### Notas

a = Poliuretano acuoso Dispercoll® U53 de Bayer (28% de sólidos) más Acrysol® RM-8W.

5 b = Copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno Kraton® D1107, de Kraton Polymers, por ciento en peso en ciclohexano.

c = Dispersión acuosa Prinlin® B7137AL de resina de estireno-isopreno-estireno Kraton® D1107 (21% de sólidos) + Acrysol® RM-8W.

d = Dispersión acuosa Prinlin® B7137AL de resina de estireno-isopreno-estireno Kraton® D1107 (35% de sólidos) + Acrysol® RM-8W.

10 Porcentaje de aditivos basado en el contenido de sólidos de la resina en el líquido.

La leyenda en la Fig. 3 es la siguiente: A = aire, B = agua, C = ciclohexano, D = U53 con Acrysol, E = Kraton, F = Prinlin con Acrysol.

15 Se puede observar de los ejemplos anteriores que aunque los hilos de polietileno con tenacidad elevada se distribuyen mejor en aire, si se utiliza un medio líquido entonces es beneficioso usar viscosidades en el intervalo de alrededor de 5 a alrededor de 600 centipoises. El tratamiento de los hilos en un líquido es deseable especialmente cuando el líquido se usa como el medio para proporcionar una resina matriz a los hilos de polietileno con gran tenacidad.

#### Ejemplos 16-18

Los ejemplos 1-9 se repitieron usando un hilo de PBO (hilo de 1000 denier, 1110 dtex), disponible como Zylon®

A1110T de Toyobo Co. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación, y se representan gráficamente en la Fig. 4.

TABLA 3

| Ejemplo | Líquido | Porcentaje de composición | Tensión, g | Anchura media, pulg. (cm) | Viscosidad, cP ( $10^{-3}$ Pa.s) |
|---------|---------|---------------------------|------------|---------------------------|----------------------------------|
| 16      | Aire    | 100                       | 450        | 0,1269 (0,3223)           | 0,18                             |
| 17      | Agua    | 100                       | 370        | 0,1397 (0,3548)           | 0,95                             |
| 18-1    | SAE #10 | 100                       | 540        | 0,1499 (0,3807)           | 65,0                             |
| 18-2    | SAE #20 | 100                       | 540        | 0,1557 (0,3955)           | 125,0                            |
| 18-3    | SAE #30 | 100                       | 620        | 0,1516 (0,3851)           | 200,0                            |
| 18-4    | SAE #40 | 100                       | 660        | 0,1524 (0,3871)           | 319,0                            |
| 18-5    | SAE #90 | 100                       | 680        | 0,1475 (0,3747)           | 590,0                            |

5 La leyenda en la Fig. 4 es la siguiente: A = aire, B = agua, C = aceite de petróleo.

Se puede observar que el tratamiento de las fibras de PBO con un líquido que tiene una viscosidad en el intervalo de esta invención da como resultado que se logre una distribución de fibras significativa. Comparado con aire y agua, el tratamiento de las fibras de PBO con un líquido según esta invención proporciona una distribución mejorada de las fibras.

10 Se puede observar que la presente invención proporciona un procedimiento para mejorar la distribución de fibras con gran tenacidad revistiéndolas en primer lugar con una composición de revestimiento de un cierto intervalo de viscosidad. Se ha encontrado inesperadamente que cuando los hilos se revisten con un líquido de este intervalo de viscosidad, se mejora la distribución de fibras. Esto permite la producción de estructuras de fibras orientadas unidireccionalmente, más delgadas, a partir de los hilos distribuidos. Como resultado, en aplicaciones balísticas, por ejemplo, mejorará la interacción proyectil a fibra, aumentando de ese modo la capacidad balística del artículo final hecho de varias capas unidireccionales. Al proporcionar capas más delgadas, se pueden proporcionar más capas para el mismo peso, siendo el resultado mejores propiedades balísticas del artículo acabado.

Además, el revestimiento de los hilos con un líquido como se describe aquí permite distribuir las fibras a menores tensiones globales, reduciendo de ese modo la ruptura de las fibras así como aumentando la eficiencia operacional.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente que comprende fibras con gran tenacidad, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (a) suministrar una pluralidad de hilos que comprenden una pluralidad de dichas fibras con gran tenacidad, estando dispuestos dichos hilos unidireccionalmente con respecto a cada uno de los otros;
- (b) revestir dichos hilos con un líquido que tiene una viscosidad de 5 a 600 centipoises (0,005 a 0,600 Pa.s),
- (c) aplicar tensión a dichos hilos;
- (d) hacer pasar dichos hilos a través de un dispositivo distribuidor de fibras; y
- (e) secar dichos hilos;
- 10 con lo que dichos hilos se reducen en grosor y aumentan en anchura después de hacerlos pasar a través de dicho dispositivo distribuidor de fibras tras dicha etapa de revestimiento (b) y antes de dicha etapa de secado (e), y dichas fibras que forman dichos hilos se separan para proporcionar una estructura de fibras orientadas unidireccionalmente que tiene un grosor de 9 a 76  $\mu\text{m}$ .
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de bobinar dichos hilos después de secar dichos hilos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas fibras con gran tenacidad comprenden fibras de aramida.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas fibras con gran tenacidad se seleccionan del grupo que consiste en fibras de polietileno de peso molecular elevado, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, y sus mezclas.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye la etapa de aplicar retrotensión a dichos hilos durante las etapas (b) a (e).
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha viscosidad oscila desde 10 hasta 300 centipoises (0,010 a 0,300 Pa.s).
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha tensión oscila de 100 a 1000 gramos.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho líquido comprende sólidos que forman una resina matriz para dichas fibras en dicha estructura de fibras orientadas unidireccionalmente.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además las etapas de colocar en capas cruzadas al menos dos capas de dicha estructura de fibras orientadas unidireccionalmente.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho dispositivo distribuidor de fibras comprende una pluralidad de barras distribuidoras de fibras.

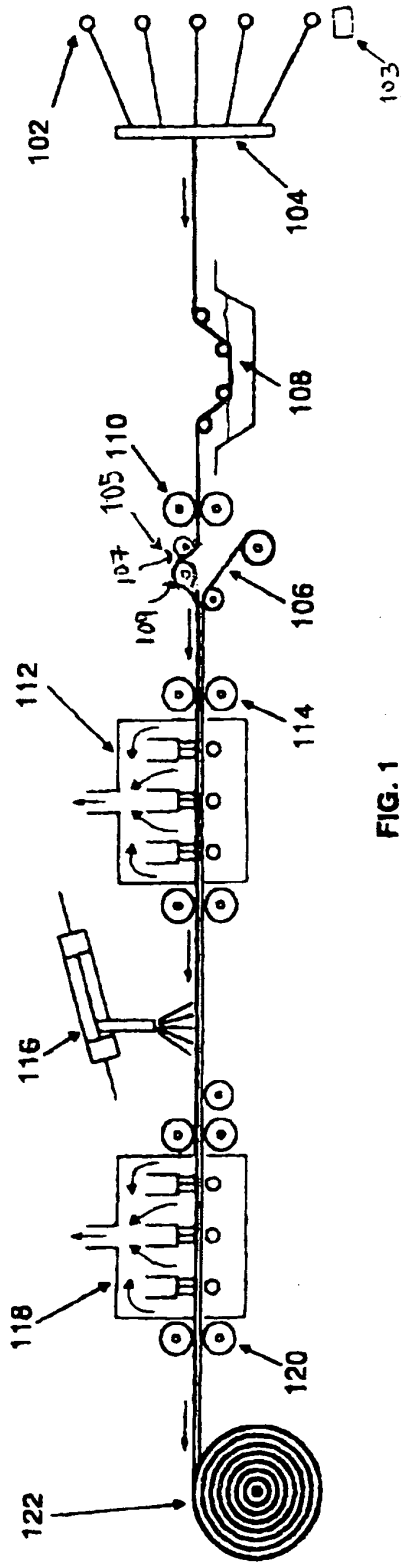


FIG. 1

Figura 2

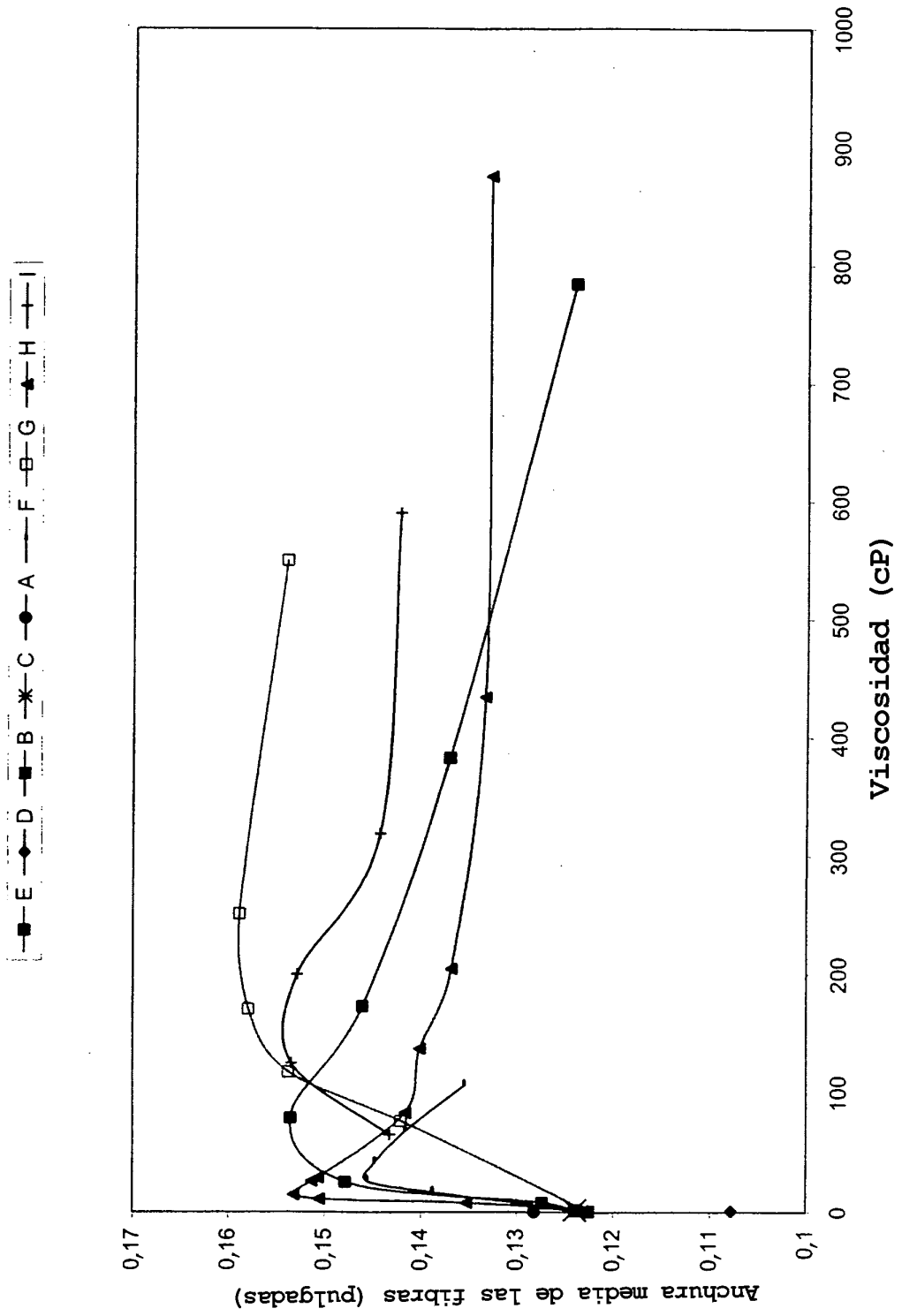


Figura 3

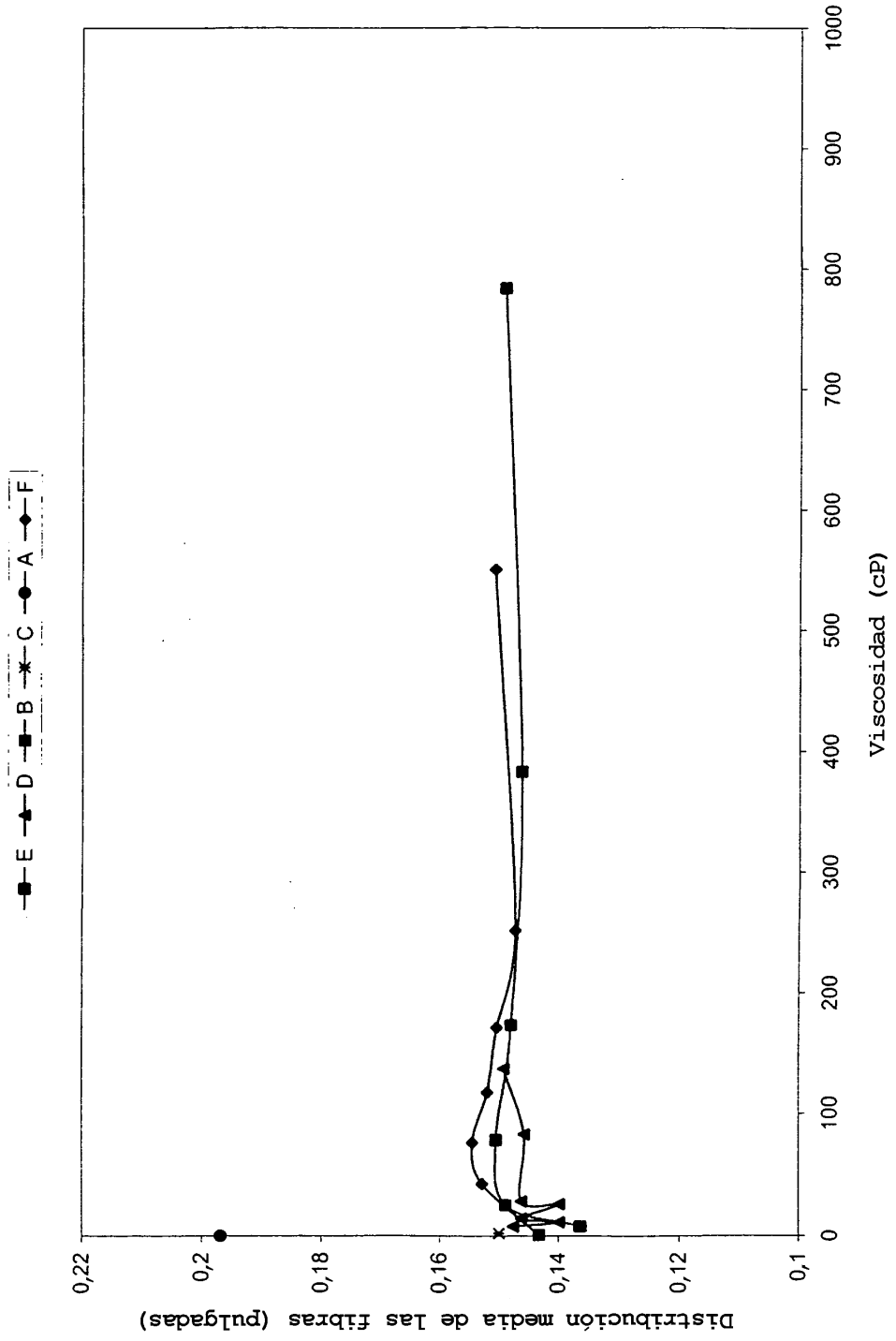


Fig. 4

