

(11) Número de Publicação: **PT 2197664 E**

(51) Classificação Internacional:
B32B 3/10 (2011.01) **B32B 5/02** (2011.01)
F41H 5/04 (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.10.07	(73) Titular(es): NOVAMEER B.V. KENNEDYLAAN 10 5466 AA VEGHEL NL
(30) Prioridade(s): 2007.10.09 EP 07019742	
(43) Data de publicação do pedido: 2010.06.23	(72) Inventor(es): BART CLEMENS KRANZ NL JAN ADOLPH DAM BACKER NL BENJAMIN SLAGER NL
(45) Data e BPI da concessão: 2011.05.18 135/2011	(74) Mandatário: LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MATERIAIS ANTI-BALÍSTICOS AVANÇADOS**

(57) Resumo:

É PROPORCIONADA UMA PILHA DE CAMADAS COMPREENDENDO PELO MENOS UMA CAMADA DE TIRAS E PELO MENOS UMA CAMADA DE FIOS COM FILAMENTOS MÚLTIPLOS.

RESUMO

"MATERIAIS ANTI-BALÍSTICOS AVANÇADOS"

É proporcionada uma pilha de camadas compreendendo pelo menos uma camada de tiras e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos.

DESCRIÇÃO**"MATERIAIS ANTI-BALÍSTICOS AVANÇADOS"**

A invenção diz respeito a uma pilha de camadas que compreende pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos, em especial para aplicações anti-balísticas. São já conhecidas combinações em que são utilizadas camadas de fios com filamentos múltiplos para atingir performances anti-balísticas, por exemplo a partir do documento US 2005/0153098. Esta publicação faz a divulgação de camadas empilhadas sob a forma de um estrato cruzado ("crossply") de camadas de fios com filamentos múltiplos. A fim de proteger os filamentos relativamente à deterioração por fricção ou desgaste, são aplicadas películas de PET e de PC sobre o lado de fora desta pilha de camadas.

Embora as camadas empilhadas de fios com filamentos múltiplos da tecnologia antecedente manifestem boas performances anti-balísticas, os respectivos preços de custo são frequentemente muito elevados, ao mesmo tempo que os processos para fabricação dos necessários fios são complicados, e representam simultaneamente um significativo consumo de tempo e dinheiro.

Como consequência, sente-se uma certa necessidade para a existência de alternativas que sejam mais baratas e mais fáceis de fabricar, devendo tais alternativas

apresentar ainda propriedades que as tornem utilizáveis em aplicações anti-balísticas.

De forma algo surpreendente, o objectivo da invenção pode ser conseguido com uma pilha de pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos e pelo menos uma camada de tiras.

Ao longo de toda esta descrição, a expressão "fios com filamentos múltiplos", que também aparece no que se segue sob a simples designação de "fios", diz respeito a estruturas lineares constituídas por dois ou mais filamentos, em princípio com um comprimento interminável. Tais filamentos múltiplos já fazem parte do conhecimento de pessoas especialistas nesta tecnologia. Em princípio, não existe qualquer restrição acerca do número de filamentos individuais que integram um fio com filamentos múltiplos. Os filamentos múltiplos correspondem geralmente a valores compreendidos entre 10 e 500 filamentos, que frequentemente se situam entre 50 e 300 filamentos.

Os fios com filamentos múltiplos para aplicações anti-balísticas são geralmente fios obtidos a partir de polietileno com peso molecular ultra elevado ("ultra high molecular weight polyethylene - UHMWPE") ou do tipo aramida (poli parafenileno tereftalamida), podendo no entanto também ser aplicadas outras fibras de alta performance como as que serão adiante mencionadas.

No decurso da presente descrição da invenção, a expressão "uma camada de fios com filamentos múltiplos" deve ser entendida como dizendo respeito a uma camada de fios com múltiplos filamentos (espalhados) segundo uma dada direcção.

Relativamente à expressão "estrato cruzado", ela deve ser entendida como dizendo respeito a pelo menos duas camadas, em que essas camadas apresentam direcções que divergem entre si de um ângulo situado entre 0° e 90° , ou seja, as camadas não são paralelas uma à outra.

Por outro lado, com o termo "laminado" quer-se significar uma combinação de pelo menos dois estratos cruzados de uma maneira flexível, nomeadamente fazendo a combinação de dois ou mais estratos cruzados por intermédio de, por exemplo, uma costura. Em contraste com este, o termo "painel" ou "placa" quer significar combinações de dois ou mais estratos cruzados de uma maneira rígida, a qual pode ser conseguida, por exemplo, por intermédio da aplicação de pressão e temperatura à pilha de estratos cruzados.

Com o termo "tira" quer-se significar uma película rasgada em tiras altamente estiradas, um monopolímero extrudido, ou películas estiradas rasgadas em tiras extrudidas de dois componentes, ou "monofilamentos" de multicamadas co-extrudidas, uma película altamente estirada designada por SSE (solid state extruded)

comercialmente conhecida por exemplo como Tensylon, Pamaco, e outras equivalentes. Será importante que a resistência de tira se situe entre 50 cN/tex e 500 cN/tex, e apresente uma razão "espessura/largura" situada entre 1:2 e 1:100 000, de preferência entre 1:10 e 1:10 000. No documento WO 2006/107197 e nos Pedidos de patente não publicados do Requerente com os Números PCT/EP2007/008495, PCT/EP2007/008500, PCT/EP2007/008499 e PCT/EP2007/008498 são divulgados adequados exemplos de tiras.

Com a simbologia "UD-0" (unidireccional com um ângulo de 0°) quer-se significar uma camada de tiras planas paralelamente posicionadas, por exemplo posicionadas umas ao lado das outras (ombro a ombro, ou lado a lado).

Uma camada identificada por "UD-brick" consiste em duas camadas do tipo "UD-0" paralelas, posicionadas uma por cima da outra com um desalinhamento de aproximadamente 50% da largura da tira.

Nessas circunstâncias, uma estrutura cruzada de "UD-brick" consiste numa pilha de camadas de 0° a 90° com pelo menos duas camadas de "UD-brick's", em que tais camadas apresentam direcções divergentes entre si segundo um ângulo de 0° a 90°, ou seja as camadas são não paralelas uma à outra.

Para as tiras serão de preferência usados polímeros, tais como PP, PE, HDPE, PET, PA, PPS, PBO, HDPP,

UHMWPE, UHMWPP, HDPA, UHMWPA. Os polímeros mais comuns para estas tiras são o polietileno, polipropileno, PET (tereftalato de polietileno), PEN (naftalato de polietileno), poliamida, PPS e/ou as respectivas misturas.

No âmbito da invenção, HDPE pode ser definido como o polietileno estirado com um peso molecular inferior a 1 000 000, de preferência produzido por extrusão por via de fusão ("meltspinning").

O polímero UHMWPE pode ser definido como polietileno com um peso molecular superior a 1 000 000.

A invenção consiste em disponibilizar pilhas de camadas de fios com filamentos múltiplos e de tiras, em todas as combinações possíveis.

De preferência, a pilha de camadas da invenção será composta por mais de duas camadas individuais.

Num modelo de realização preferido, a pilha de camadas é composta por uma camada individual de tiras, a que se segue uma camada de fios com filamentos múltiplos, e depois uma nova camada de tiras, ou seja, vão-se alternando camadas de tiras e de fios com filamentos múltiplos.

Num outro modelo de realização preferido, a pilha de camadas da invenção é composta por um pequeno número de camadas de tiras de um determinado tipo, a que se segue um

pequeno número de camadas de um ou mais tipos de fios com filamentos múltiplos. No âmbito da presente invenção, a expressão "pequeno número de camadas" deve ser interpretada com dizendo respeito a 2 a 20 camadas, de preferência a um número de camadas situado entre 3 e 15, e com maior grau de preferência a um número situado entre 5 e 10 camadas. O pequeno número de camadas de tiras pode ser diferente do pequeno número de camadas de fios com filamentos múltiplos. De preferência, existirá um número igual de camadas de tiras e de camadas de fios com filamentos múltiplos.

São também consideradas combinações dos modelos de realização anteriormente descritos.

A camada de tiras pode estar presente na sua forma "UD-0", ou sob a forma "UD-brick". Tanto a(s) camada(s) de fios com filamentos múltiplos como a(s) camada(s) de tiras podem estar presentes sob a forma de estratos cruzados de dupla camada e/ou de múltiplas camadas.

As camadas de fios com filamentos múltiplos podem fazer parte da família de fios com filamentos múltiplos em para-aramida, conhecida e comercializada sob marcas registradas tais como, a título de exemplo, Twaron, Kevlar, Heracron, Pycap ou Artec, fios com filamentos múltiplos em polietileno de alta resistência, tais como Dyneema, Spectra, ou os diversos fios com filamentos múltiplos em UHMWPE chineses, fios com múltiplas fibras de vidro de alta

resistência conhecidos pelas designações E-glass, R-glass e S-glass. Além destes, podem ser aplicados outros fios com filamentos múltiplos de alta performance, tais como: (i) fios com múltiplas fibras de carbono, fios com múltiplas fibras de basalto HS; (ii) fios com filamentos múltiplos de polibenzoxazolo (PBZO), fios com filamentos múltiplos de polibenzotiazolo (PBZT), fios com filamentos múltiplos de HDPA, fios com filamentos múltiplos de UHMWPA, fios com filamentos múltiplos de UHMWPP, fios com filamentos múltiplos de HDPP, fios com filamentos múltiplos de PEAD, etc.; (iii) basicamente, qualquer fio com filamentos múltiplos de alta resistência, com uma resistência acima dos 60 cN/tex, tal como são usados nesta indústria anti-balística e de "protecção de vidas", ou na indústria de compósitos.

Será no entanto preferível que os filamentos individuais tenham um pequeno diâmetro, situado de preferência entre 3 micrometros (μm) e 50 micrometros (μm), e com um maior grau de preferência entre 5 e 30 micrometros. Por outro lado, pode ser conjuntamente usada uma ou mais combinações destes fios com filamentos múltiplos, em uma ou mais das camadas de fios com filamentos múltiplos.

Uma característica da pilha de camadas de acordo com a invenção está na adesão relativamente baixa entre as várias camadas, e/ou no seu seio, devida a um reduzido conteúdo de cola ou resina nas camadas, que se situa entre

2% e 30%, e com um maior grau de preferência entre 5% e 12%, do peso total da pilha, deixando alguns dos filamentos - ou melhor, a maior parte dos filamentos - "não colados" no seio da pilha, mesmo quando submetidos ao calor e a altas pressões, por exemplo a uma pressão de cinco MPa ou mais e a uma temperatura de 100 °C ou mais, durante a fabricação do estrato cruzado, laminado ou painel.

Como exemplos de colas ou resinas preferidas têm-se as malhas de Kraton, PU, acrílicos, mas também dispersões de EAA, EMA, EVA, OBC (Olefin Block Copolymer) (Infuse®DOW), etc., ou diversas colas com base em solventes / base em água com cloropreno e afins. Outras colas adequadas podem ser seleccionados dentro do grupo que consiste em polietileno, polietileno com peso molecular ultra elevado, polipropileno, poliamida, tereftalato de polibutadieno e tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, álcool polivinílico, sulfureto de polifenilo ("polyphenylidensulfide"), os copolímeros destes polímeros e respectivas misturas. Além destes, podem ser utilizados o copolímero de acrilato de alquil-etileno ("ethylene alkyl acrylate copolymer - EAA"), copolímero de acetato de venil-etileno ("ethylene vinyl acetate copolymer - EVA"), copolímero de acrilato de butil-etileno ("ethylene-butyl acrylate copolymer - EBA"), copolímero de acrilato de metil-etileno ("ethylenemethyl acrylate copolymer - EMA"), polietileno linear de baixa densidade ("linear low density polyethylene - LLDPE), polietilenos de alta densidade ("high density polyethylenes - HDPE"), polietilenos de

baixa densidade ("low density polyethylenes - LDPE"). Também é possível usar poli-isobuteno (PIB) ou poliuretano (PU) e misturas dos mesmos. A cola ou material em resina pode consistir num dos materiais enumerados, ou em misturas desses materiais.

A razão volumétrica das camadas de fios com filamentos múltiplos e das camadas de tiras deve situar-se entre (1:99) % e (99:1) %, preferencialmente entre (30:70) % e (70:30) %, e com maior grau de preferência entre (33:67) % e (67:33) %, dependendo ela da performance balística pretendida e do peso máximo permitido, e ainda, como é evidente, do custo por unidade.

Outros modelos de realização preferidos para a presente invenção serão as pilhas de camadas a seguir mencionadas, que poderão em última análise ser transformadas em estratos cruzados, em laminados ou em painéis.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de tiras em HDPE e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de aramida.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de tiras em HDPE e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de UHMWPE.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de

tiras em UHMWPE e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de aramida.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de tiras em HDPE e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de aramida, e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de UHMWPE.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de tiras em UHMWPE e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de aramida, e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos de UHMWPE.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de tiras em HDPE e pelo menos uma camada de fios com múltiplas fibras de basalto.

Uma pilha que compreende pelo menos uma camada de tiras em UHMWPE e pelo menos uma camada de fios com múltiplas fibras de basalto.

As pilhas de camadas da presente invenção, assim como os painéis ou laminados delas resultantes, representam uma melhoria de performance e/ou melhoria de custos relativamente aos materiais da tecnologia antecedente, uma vez que as tiras - em particular as que são extrudidas por fusão, mas também as outras - podem ser produzidas a custos mais baixos do que os fios com filamentos múltiplos.

As pilhas de acordo com a invenção, e os laminados e painéis delas resultantes, podem ser utilizadas em aplicações anti-balísticas bem como em aplicações de materiais compósitos, por si só ou em combinação com outros materiais. Os laminados podem ser usados em aplicações anti-balísticas ligeiras, por exemplo coletes e artigos semelhantes.

Os painéis podem ser utilizados para finalidades de balística mais exigentes, como os painéis em carros ou caminhões, as peças de inserção e outras aplicações deste tipo. Estes painéis também podem ser usados por trás de uma superfície resistente ao embate ("hard strike"), por exemplo feita de metais, ligas metálicas, fibras de basalto e vidro, fibras de vidro, e materiais cerâmicos como é o caso do óxido de alumínio e carboneto de boro.

Duas ou mais camadas de superfícies resistentes ao embate (por exemplo feitas em materiais cerâmicos ou aço) também podem ser combinados com dois ou mais dos painéis, por exemplo ensanduichando as camadas da superfície resistente ao embate por intermédio dos painéis.

O baixo teor de cola na pilha de camadas em conformidade com a invenção - que tem por natureza uma área específica relativamente elevada devido à grande quantidade de filamentos com diâmetros muito pequenos - em combinação com a relativamente pequena área específica das tiras, ajuda a absorver a energia por delaminação após o impacto.

Os fios com filamentos múltiplos e as tiras separam-se uns dos outros quando são atingidos por uma bala, por exemplo, o que permite que a energia seja absorvida e dissipada.

Uma alternativa possível consiste em ligar as camadas umas às outras por intermédio da fusão superficial do material no seio da pilha de camadas, com a mais baixa temperatura de fusão necessária para conseguir uma colagem das camadas na pilha.

Os fios com filamentos múltiplos de alta performance como os de UHMWPE e para-aramida tendem a ser mais dispendiosos do que, por exemplo, as tiras de película rasgada em tiras altamente estiradas, pelo que, em certas aplicações de "baixo custo", a razão volumétrica irá tender para o maior conteúdo de camadas de tiras, reduzindo o preço global da pilha, e do painel ou laminado dela resultante.

As performances mecânicas das tiras de HDPE com uma resistência à tracção de 1700 MPa (conforme se mostra no exemplo seguinte) são mais baixas do que as propriedades mecânicas dos fios com filamentos múltiplos como a aramida (com 2800 MPa). No entanto, podem ser alcançados efeitos anti-balísticos idênticos ou muito semelhantes aos que são obtidos com os materiais antecedentes consistindo em 100% de fios com filamentos múltiplos.

EXEMPLO

Um painel com uma razão em peso de 50/50, de camadas de tiras "UD-brick" de HDPE e de estratos cruzados feitos de fios com filamentos múltiplos de aramida (espalhados), pode suportar praticamente a mesma energia do impacto de uma bala que um painel com igual peso de fios com filamentos múltiplos todos de aramida, devido ao efeito de deslizamento e à favorável dissipação de energia do painel.

A pilha de camadas foi construída com a sequência seguinte:

Pilha:

Cola 4 μm

"UD-brick" de HDPE (camada de 80 gr, 35 μm de HDPE 0°, 8 μm de cola, 35 μm de HDPE 0°)

Cola 4 μm

Aramida 90-0 (camada de 80 gr, 38 gr de aramida 90°, 4 μm de cola, 38 gr de aramida 0°)

Cola 4 μm

"UD-brick" de HDPE (camada de 80 gr, 35 μm de HDPE 90°, folha de 8 μm , 35 μm de HDPE 90°)

Cola 4 μm

Aramida 0-90 (camada de 80 gr, 38 gr de aramida 0°, 4 μm de cola, 38 gr de aramida 90°).

Lisboa, 11 de Julho de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Uma pilha de camadas integrando pelo menos uma camada de tiras e pelo menos uma camada de fios com filamentos múltiplos segundo uma dada direcção, em que a camada de tiras se encontra presente sob a sua forma UD-0, e em que a pilha apresenta um teor de cola situado entre 2% e 30%, preferivelmente entre 5% e 12%, do peso total da pilha, deixando alguns ou a maior parte dos filamentos não colados no seio da pilha.

2. A pilha de camadas de acordo com a reivindicação 1, em que a pilha é composta por uma camada individual de tiras, a que se segue uma camada de fios com filamentos múltiplos, e de novo uma camada de tiras.

3. A pilha de camadas de acordo com a reivindicação 1, em que a pilha é composta por um pequeno número de camadas de tiras de um tipo, a que se segue um pequeno número de camadas de um ou mais tipos de fios com filamentos múltiplos.

4. A pilha de camadas de acordo com a reivindicação 2 ou 3, em que a pilha é composta por um igual número de camadas de tiras e camadas de fios com filamentos múltiplos.

5. A pilha de camadas de acordo com qualquer

uma das reivindicações precedentes, em que os polímeros para as tiras são seleccionados a partir de um grupo consistindo em polietileno, HDPE, UHMWPE, polipropileno, HDPP, UHMWPP, PET (tereftalato de polietileno), PEN (naftalato de polietileno), poliamida, HDPA, UHMWPA, PPS, PBO e/ou misturas dos mesmos.

6. A pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que as camadas de fios com filamentos múltiplos consistem em fios com filamentos múltiplos de aramida, preferencialmente fios com filamentos múltiplos de para-aramida, seleccionados a partir de um grupo composto por Twaron, Kevlar, Heracron, Pycap ou Artec, fios com filamentos múltiplos em polietileno de alta resistência, tais como Dyneema, Spectra, ou aos diversos fios com filamentos múltiplos em UHMWPE chineses, fios com múltiplas fibras de vidro de alta resistência conhecidos pelas designações E-glass, R-glass e S-glass, fios com múltiplas fibras de carbono, fios com múltiplas fibras de basalto HS, fios com filamentos múltiplos de polibenzoxazolo (PBZO), fios com filamentos múltiplos de polibenzotiazolo (PBZT), fios com filamentos múltiplos de HDPA, fios com filamentos múltiplos de UHMWPA, fios com filamentos múltiplos de UHMWPP, fios com filamentos múltiplos de HDPP, fios com filamentos múltiplos de HDPE, ou combinações dos mesmos.

7. A pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a camada de tiras se encontra presente sob a sua forma de "UD-brick".

8. A pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a(s) camada(s) de fios com filamentos múltiplos e a(s) camada(s) de tiras se encontram presentes sob a forma de estratos cruzados de dupla camada e/ou múltiplas camadas.

9. A pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que as colas são seleccionadas a partir de um grupo consistindo em malhas de Kraton, PU, acrílicos, dispersões de EAA, EMA, EVA, OBC (Olefin Block Copolymer) (Infuse®DOW), ou em diversas colas com base em solventes / base em água com cloropreno e afins, polietileno, polietileno com peso molecular ultra elevado, polipropileno, poliamida, tereftalato de polibutadieno, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, álcool polivinílico, sulfureto de polifenilo ("polyphenylidensulfide"), copolímero de acrilato de alquil-etileno ("ethylene alkyl acrylate copolymer - EAA"), copolímero de acetato de venil-etileno ("ethylene vinyl acetate copolymer - EVA"), copolímero de acrilato de butil-etileno ("ethylene-butyl acrylate copolymer - EBA"), copolímero de acrilato de metil-etileno ("ethylenemethyl acrylate copolymer - EMA"), polietileno linear de baixa densidade ("linear low density polyethylene - LLDPE), polietilenos de alta densidade ("high density polyethylenes

- HDPE”), polietilenos de baixa densidade (“low density polyethylenes - LDPE”), poli-isobuteno (PIB), poliuretano (PU), copolímeros deste polímeros e/ou misturas dos mesmos.

10. Um estrato cruzado compreendendo uma pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

11. Um laminado compreendendo uma pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

12. Um painel compreendendo uma pilha de camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

13. Utilização dos laminados de acordo com a reivindicação 11 para aplicações de anti-balística ligeira, tais como coletes.

14. Utilização do painel de acordo com a reivindicação 12 para finalidades anti-balísticas mais exigentes, onde seja necessária uma placa ou painel rígido.

15. Utilização do painel de acordo com a reivindicação 12 em aplicações de materiais compósitos.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na descrição**. US 20050153098 A****-WO 2006107197 A****. EP 2007008495 W****. EP 2007008500 W****. EP 2007008499 W****. EP 2007008498 W**