



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 200 846**

51 Int. Cl.:

B32B 5/08 (2006.01)

B29C 70/20 (2006.01)

F41H 1/02 (2006.01)

F41H 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **00914611 .9**

96 Fecha de presentación : **17.02.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1161341**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2001**

54

Título: **Artículo dotado de resistencia balística que comprende una tela flexible de tejido fibroso y matriz de dominios discontinuos.**

30

Prioridad: **19.02.1999 US 253245**

45

Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.03.2004**

45

Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **23.02.2010**

45

Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **23.02.2010**

73

Titular/es: **AlliedSignal Inc.**
101 Columbia Road P.O. Box 2245
Morristown, New Jersey 07962-2245, US

72

Inventor/es: **Harpell, Gary, Allan;**
Palley, Igor;
Gerlach, Max, Wilhelm y
Lobovsky, Alexander

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 200 846 T5

DESCRIPCIÓN

Artículo dotado de resistencia balística que comprende una tela flexible de tejido fibroso y matriz de dominios discontinuos.

5

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a sistemas continuos de capas de fibras integrados con dominios materiales que forman islas de matriz, y más particularmente a un método de fabricación de sistemas continuos de capas de fibras que se mantienen unidos con islas de matriz y composiciones de sistemas de capas de fibras continuos enmallados con islas de matriz. Los sistemas de capas de fibras de la presente invención proporcionan materiales compuestos de alta resistencia con características de flexión y resistencia especialmente útiles en artículos flexibles altamente resistentes al impacto.

15

Antecedentes de la invención

20 Los artículos designados para resistir impactos balísticos, tales como chalecos antibalas, cascos, equipos de protección corporal, blindajes y otro equipo de policía y militar, miembros estructurales de helicópteros, aeronaves, buques, y paneles de vehículos y maletines que contienen fibras de alta resistencia, son conocidos. Las fibras de alta resistencia conocidas incluyen fibras de aramida, fibras tales como poli(fenilenediamina-tereftalamida), polietileno de peso molecular ultra-elevado, fibras de grafito, fibras cerámicas, fibras de nailon, fibras de vidrio y análogas. Las fibras están generalmente encapsuladas o empotradas en una estructura continua de material matriz y, en algunos casos, están unidas con capas refrentadas rígidas para formar estructuras complejas de material compuesto. El blindaje debería proporcionar protección contra los proyectiles balísticos tales como balas y otros objetos penetrantes similares o proyectiles de la técnica anterior. Sin embargo, los equipos de protección corporal, los chalecos antibalas, etc. pueden ser rígidos y restringir el movimiento de usuario.

30 Artículos de materiales compuestos dotados de resistencia balística han sido descritos en las Patentes U.S. de Harpell *et al.* Núms. 4.403.012; 4.501.856 y 4.563.392. Estas patentes describen estructuras celulares de fibras de alta resistencia en matrices compuestas de polímeros y copolímeros olefinicos, resinas poliéster insaturadas, resinas epoxi, y otras resinas susceptibles de curado por debajo del punto de fusión de la fibra. Si bien tales materiales compuestos proporcionan resistencia balística eficaz, A.L. Lastnik *et al.*: "The Effect of Resin Concentration and Laminating Pressures on Kevlar Fabric Bonded with Modified Phenolic Resin", Informe Técnico NATICK/TR-84/030, 8 de junio de 1984, ha descrito que una resina intersticial, que encapsula y une las fibras de una tela, reduce la resistencia balística del artículo compuesto resultante. Por consiguiente, existe necesidad de mejorar la estructura de los materiales compuestos para utilizar eficazmente las propiedades de las fibras de alta resistencia.

40 La Patente U.S. No. 4.623.574, de Harpell *et al.*, presentada el 14 de enero de 1985, y cedida al mismo cesionario de la presente invención, describe materiales compuestos sencillos que comprenden fibras de alta resistencia embebidas en una matriz elastómera. Sorprendentemente, la estructura de material compuesto sencillo exhibe protección balística destacada en comparación con un material compuesto sencillo que utilice matrices rígidas, cuyos resultados se describen en dicho documento. Son particularmente eficaces materiales compuestos sencillos que emplean polietileno y polipropileno de pesos moleculares ultra-elevados tales como se describen en la Patente U.S. N°. 4.413.110.

50 Materiales compuestos que tienen dominios continuos se describen en la técnica, restringiéndose generalmente el porcentaje de resina de modo que sea al menos 10% en volumen del contenido de fibras. La Patente U.S. No. 4.403.012 describe una matriz en el intervalo preferido de 10-50% en peso de fibras. La Patente U.S. No. 4.501.856 describe un contenido de la estructura celular de fibras preferido de 40 a 85 por ciento en volumen del material compuesto. La Patente U.S. No. 4.563.392 no describe intervalo alguno para las cantidades de un componente de matriz. Es deseable mantener un porcentaje de fibras en volumen y/o peso tan alto como sea posible dentro de un material compuesto resultante para mejorar la resistencia balística.

55 Las Patentes U.S. Núms. 5.061.545 y 5.093.158, cedidas ambas al mismo cesionario de la presente invención, describen un material compuesto fibra/polímero con matriz de polímero distribuida de modo no uniforme, y un método de fabricación del material compuesto. Estas patentes están dirigidas a un tejido fibroso que tiene una estructura celular de fibras uni-direccionales, y una composición matriz distribuida de modo no uniforme, pero continuo, en el plano mayor del tejido fibroso. El tejido fibroso queda encerrado en la composición de matriz, y aunque no está distribuida uniformemente, la composición de matriz se mantiene como un todo continuo, que está unido a todos los miembros de fibras del tejido fibroso. Las patentes describen composiciones de polímero distribuidas de modo no uniforme junto con un tejido fibroso de tal manera que existe una superficie ajustada a un patrón, que hace que ciertas porciones del tejido combinado resultante tengan mayores cantidades de polímero que otras porciones. De este modo se reducía la cantidad total de polímero necesaria para mantener la integridad del tejido impregnado con polímero. Las patentes describían adicionalmente que las áreas gruesas que proporcionan la integridad de la capa de polímero proporcionan preferiblemente un área continua a lo largo de la superficie del material compuesto fibroso/polímero.

65

ES 2 200 846 T5

Otras patentes, tales como la Patente U.S. No. 4.623.574, han demostrado la dificultad en la preparación de un material compuesto hecho de un tejido de tela dentro de una matriz de polímero. En la Tabla 6 muestra 12, cuando se utilizó una cantidad elevada de fibra, la muestra carecía de consolidación y no pudo someterse a los ensayos.

5 La Patente U.S. No. 3.686.048 describe un material compuesto que comprende una pluralidad de fibras paralelas que se mantienen unidas por puentes de resina entre dos o más filamentos adyacentes.

El coste y la calidad de la tela afectan también a la disponibilidad de blindaje. El coste de una tela convencional aumenta espectacularmente a medida que disminuye el denier del hilo. Adicionalmente, tanto la eficiencia balística como la flexibilidad mejoran a medida que disminuye la densidad superficial de las capas individuales.

Sumario de la invención

15 La presente invención es un artículo designado para resistir impactos balísticos, seleccionado entre un chaleco antibalas, un casco y equipos de protección corporal, como se define en la reivindicación 1. La matriz de dominios proporciona islas de matriz fijas, o puntos de anclaje, dentro del tejido fibroso, que unen porciones del tejido fibroso en una estructura unitaria. Las islas de matriz pueden unir tan pocos como dos filamentos en el tejido fibroso, o pueden unir tantos como la totalidad de los filamentos de tejido fibroso, incluyendo su conformación como un cordón continuo (dominio muy alargado). Con número, tamaño, forma y distribución suficientes de las islas de matriz, los filamentos
20 individuales dentro del tejido fibroso forman una estructura unitaria.

Un tejido fibroso es una capa definida por una pluralidad de fibras. Típicamente, la capa es delgada y define una superficie, teniendo una profundidad de al menos un filamento. El tejido fibroso es una cinta o capa en la cual las fibras son uni-direccionales. Por uni-direccional se entiende que las fibras son paralelas unas a otras dentro del tejido,
25 o que las fibras se extienden a lo largo de un eje direccional dado, sin superponerse. Las islas de matriz se definen como puntos de anclaje que retienen, y preferiblemente unen, dos o más filamentos entre sí, formando cada isla de matriz separada, o discontinua de otras islas de matriz una distribución espacial. Colectivamente, las islas de matriz constituyen una matriz de dominios que une el tejido fibroso como una estructura flexible unitaria. Las islas de matriz pueden estar distribuidas dentro de la matriz de dominios en patrones regulares y/o aleatorios. La cantidad de material polímero de la matriz de dominios es suficientemente pequeña para hacer que estén presentes áreas de fibras sin matriz (en lo sucesivo “fibra sin recubrimiento” o “filamentos sin recubrimiento”). Los tejidos de fibras pueden estar doblados en cruz para formar paneles flexibles.

35 El material compuesto utilizado en la presente invención comprende una pluralidad de fibras, dispuestas preferiblemente a lo largo de un solo eje direccional, en el cual la pluralidad de fibras son esencialmente paralelas unas a otras, e islas de matriz que cortan al menos una porción de la pluralidad de fibras suficiente para retener, y preferiblemente unir, la pluralidad de fibras en una estructura unitaria, en la cual la pluralidad de fibras posee una flexibilidad fuera del plano.

40 Adicionalmente, el material compuesto utilizado en la presente invención puede estar fabricado mediante un método que comprende los pasos de disponer una pluralidad de fibras en una capa, y colocar una pluralidad de islas de matriz dentro de la pluralidad de fibras a fin de que cada isla de matriz corte una porción suficiente de la pluralidad de fibras a fin de retener, y preferiblemente unir, la pluralidad de fibras en una estructura unitaria.

45 El material compuesto utilizado en la presente invención puede formar una cinta flexible, uni-direccional (a la que se hace referencia también como “uni-cinta”) que puede utilizarse como precursor en procesos textiles convencionales de extensión de cintas o arrollamiento de filamentos. Las formas de la sección transversal del material compuesto pueden variar con el uso, tal como una forma de cinta plana, formas elípticas, formas circulares, y formas especiales que son preferibles para procesos textiles dados tales como trenzado y tejido de punto. Pueden combinarse capas de material preimpregnado flexible para formar productos doblados en cruz.
50

El material compuesto de tejido fibroso y dominios de matriz utilizado en la presente invención mantiene la integridad del tejido pero da como resultado un material compuesto con avances significativos en la relación volumétrica de fibra a polímero en comparación con la conocida previamente en la técnica. Estas estructuras son balísticamente eficientes y muy flexibles, con capacidad para dejar pasar el vapor de agua.
55

Breve descripción de los dibujos

60 La Fig 1 es una vista desde arriba de un tejido fibroso preferido con islas de matriz aleatorias que forman una estructura uni-direccional;

la Fig 1A ilustra la matriz de dominios de Fig. 1;

65 la Fig 2 es una vista desde arriba de una matriz de dominios de islas de matriz no aleatorias que unen filamentos en una estructura uni-direccional;

la Fig 3 ilustra una vista desde arriba de la forma de las islas de matriz a lo largo de la longitud de dos cintas uni-direccionales dobladas en cruz de 90° de Fig. 1;

la Fig 3A ilustra una vista desde arriba de la forma de una isla de matriz sencilla;

la Fig 4A muestra una vista isométrica en despiece ordenado de una estructura de material compuesto 0/90 doblada en cruz de dos capas de la estructura de Fig. 1;

la Fig 4B muestra una vista desde arriba de Fig. 4A;

la Fig 4C muestra una vista lateral de Fig. 4A;

la Fig 5A muestra una vista lateral de Figs. 4A-4C con una capa de película externa;

la Fig 5B muestra una vista isométrica en despiece ordenado de Fig. 5A;

la Fig. 6 muestra una vista desde arriba de una estructura doblada en cruz de las cintas uni-direccionales;

la Fig 7 es un ilustración de un método preferido de fabricación del material compuesto de la presente invención; y

la Fig. 8 es una ilustración de un método de fabricación preferido alternativo del material compuesto de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a un artículo como se define en la reivindicación 1. El material compuesto contiene una pluralidad de filamentos en forma de fibras paralelas, a las que se hace referencia como un conjunto de filamentos paralelos, fijado en la matriz de dominios. La matriz de dominios está constituida por una pluralidad de islas de matriz, hechas preferiblemente de material polímero, distribuidas espacialmente dentro de la matriz de dominios. Las islas de matriz anclan y mantienen juntos los filamentos del tejido fibroso como una estructura unitaria. Estas anclajes fijan posicionalmente los filamentos individuales del tejido fibroso en relación mutua, si bien permiten que la combinación pueda doblarse. El volumen total de las islas de matriz a lo largo de un área dada de tejido fibroso tomado como una fracción del volumen de fibras define la densidad de relación volumétrica de la matriz de dominios (V_m/V_f).

Las islas de matriz de la matriz de dominios no están conectadas físicamente unas con otras, excepto por el material de filamentos. Como tal, la matriz de dominios comprende un material polímero discontinuo, o "isla". Sin embargo, dado que las islas de matriz anclan permanentemente localizaciones de fibras específicas, la matriz de dominios es una estructura fija. La estructura discontinua de la matriz de dominios permite un mayor porcentaje en volumen de fibras en el material compuesto que lo haría una composición de matriz continua. Adicionalmente, se crea una estructura robusta, es decir que la matriz de dominios fija las fibras de una estructura unitaria que se maneja fácilmente sin tendencia a separarse o dispersarse.

La estructura discontinua de la matriz de dominios produce dominios aislados dentro del material preimpregnado y productos fabricados a partir de ellos. Los dominios aislados, que dejan secciones importantes de fibras sin recubrimiento, o sin material de matriz, son necesarios para mejorar el doblamiento del material compuesto. Las cantidades de la matriz de dominios utilizadas tienen que ser suficientemente pequeñas para proporcionar un segmento de filamentos sin recubrimiento en el material preimpregnado y los productos resultantes, y pueden incluir aquellas cantidades que promueven áreas exentas de matriz. La relación volumétrica (V_m/V_f) puede ser tan alta como 0,5 siempre que las fibras y el material polímero produzcan de modo compatible áreas de filamentos sin recubrimiento; sin embargo, la matriz de dominios está presente preferiblemente en cantidades expresadas en relación volumétrica comprendidas entre aproximadamente 0,4 o menos, de modo más preferible aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,02, y de modo muy preferible aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,05. Proporcionando una distribución espacial de las islas de matriz, pueden incorporarse volúmenes extremadamente altos de fibra para formar una estructura que tiene integridad física mejorada durante el procesamiento y el uso, tal como la manipulación y el corte del material compuesto, y la superposición de cinta de material preimpregnado uni-direccional. La estructura de tejido fibroso resultante mantiene la flexibilidad de las fibras sin recubrimiento combinadas dentro del tejido fibroso. Por la expresión mantenimiento de su integridad y aptitud para la manipulación, se entiende que el material compuesto de polímero fibroso retiene su estructura sin separación de los hilos durante el procesamiento y el uso. Más de una capa del tejido fibroso unido con resina puede acumularse para formar una diversidad de estratificados multicapa, tales como 0/90, +45/-45, +30/-30, 0/60/120, 0/45/90/135, etc. Se ha encontrado que estos estratificados de material compuesto multicapa son resistentes al impacto, y más específicamente resistentes a impactos balísticos.

Cada sección de tejido fibroso del material compuesto de la presente invención tiene una distribución espacial de polímero, o islas de matriz, que retiene (preferiblemente una) dos o más filamentos del tejido fibroso juntos, proporcionando áreas con y sin material polímero.

La Fig. 1 ilustra un material compuesto 10 que comprende un tejido fibroso 12 y una matriz de dominios 14. El tejido fibroso 12 está hecho de filamentos 16 que están orientados uni-direccionalmente. La matriz de dominios 14, que se muestra separadamente en Fig. 1A y que comprende islas de matriz individuales 18, está estructurada dentro del tejido fibroso 12, y definida en el mismo por el tejido fibroso 12. Como se ve en las Figs. 1 y 1A, aunque la matriz

ES 2 200 846 T5

de dominios 14 une los filamentos individuales 16 unos con relación a otros, es la localización de los filamentos 16 la que define la localización de las islas de matriz 18.

5 Como se ha expuesto previamente, la matriz de dominios 14 se forma por la combinación de las islas de matriz 18 y existe como una matriz discontinua de material polímero. Los filamentos sin recubrimiento 16 fijados por las islas de matriz 18 permiten la flexibilidad dimensional del material preimpregnado como conocida previamente. La estructura de la presente invención permite la transmisión de gases y líquidos.

10 En una realización, las islas de matriz 18 están espaciadas aleatoria y/o irregularmente dentro del tejido fibroso 12, en toda la longitud del tejido fibroso 12. Cada isla de matriz 18 retiene las posiciones relativas de al menos dos filamentos 16, y puede retener las posiciones relativas de hasta todos los filamentos 16 en la cinta uni-direccional. Las islas de matriz 18 están dimensionadas preferiblemente de modo que no sean más gruesas que un haz de filamentos 16 dentro de un tejido 12, dado que el material polímero adicional tendería a llenar las áreas vacías del tejido fibroso 12. Colectivamente, la distribución aleatoria de las islas de matriz 18 proporciona una matriz de dominios soportante 15 14 que retiene el tejido fibroso 12 en una configuración estructural unitaria. Diferentes secciones del tejido fibroso 12 pueden poseer cantidades variables de material polímero, en tamaño y/o densidad espacial de las islas de matriz 18. Sin embargo, un tejido fibroso 12 dado posee generalmente un tamaño medio, distribución de tamaños, distancia media entre las islas de matriz 18 y otras características estadísticas de las islas de matriz 18 en toda la longitud del material compuesto que proporcionan propiedades específicas. Los tamaños de las islas de matriz 18 deberían ser también 20 relativamente pequeños en relación al tamaño del proyectil impactante, dado que las islas de matriz 18 de tamaño más pequeño controlan mejor localmente la posición espacial diseñada de filamentos paralelos espaciados estrechamente en la escala de los proyectiles impactantes. Las islas de matriz 18 deberían ser pequeñas en comparación con el radio de curvatura deseado de una tela específica. Los filamentos sin recubrimiento 16 entre las islas de matriz 18 permiten la flexibilidad del tejido fibroso 12, mientras que las áreas que constituyen las islas de matriz 18 permanecen como puntos 25 de anclaje que mantienen los filamentos múltiples dentro del tejido fibroso 12 en una relación fija unos con respecto a otros. El tamaño medio de las islas de matriz es menor que aproximadamente 5 mm en al menos una dirección, de modo más preferible menor que aproximadamente 3 mm, de modo todavía más preferible menor que aproximadamente 2 mm, y muy preferiblemente menor que 1 mm. Aunque las áreas con la composición de polímero no son tan flexibles como las áreas exentas de matriz, las áreas con la composición de polímero imparten preferiblemente flexibilidad al 30 tejido fibroso 12. La mayor parte de las longitudes 16 de los filamentos están preferiblemente exentas de matriz, y por consiguiente el tejido fibroso 12 de la presente invención puede moverse más fácilmente que un tejido en el cual las fibras están totalmente encerradas en una matriz.

35 En otra realización, que se muestra en Fig. 2, las islas de matriz 18 están espaciadas uniformemente en el tejido fibroso 12 dentro de áreas de matriz de dominios discretas 14, a todo lo largo de la longitud del tejido fibroso 12. En longitudes extendidas iguales, representadas como la longitud A, del tejido fibroso 12, la densidad espacial de las islas de matriz 18 se mantiene generalmente constante. Sin embargo, en longitudes menores del tejido fibroso 12, representadas como la longitud B, la densidad espacial de las islas de matriz 18 puede variar notablemente. Las matrices de dominios 14 pueden ser continuas de un lado al otro de una cinta uni-direccional, como se muestra en Fig. 2.

40 La forma de las islas de matriz 18 sigue generalmente la línea de la superficie de las fibras, como se muestra en Fig. 3, con la isla de matriz 18 en el filamento de la capa superior 16 representada en trazo continuo y la isla de matriz 18 en el filamento de la capa del fondo 20 representada en línea imaginaria. El tamaño de las islas de matriz 18 entre los filamentos 16, como promedio, es una cantidad suficiente para unir capas adyacentes y mantener la integridad 45 estructural durante el uso. El tamaño, la forma y la densidad espacial de las islas de matriz 18 dentro del tejido fibroso, o material preimpregnado, dictan la formación de filamentos sin recubrimiento en un producto final. La forma de las islas de matriz 18 proporciona el grado de flexión tolerable para una sección dada de tejido fibroso 12, mientras que retiene todavía atributos funcionales como puntos de anclaje para los filamentos individuales 16. La distribución espacial de las islas de matriz 18 proporciona la integridad estructural en una distorsión perpendicular o de otro ángulo 50 a la dirección de los filamentos 16, mientras que la densidad espacial proporciona características diferenciadas del tejido fibroso unificado 12.

55 Como se ve en Fig. 3, la forma de la isla de matriz individual 18 es alargada, avanzando su dimensión longitudinal en el mismo sentido de, o paralela a, la longitud del filamento 16. La forma alargada de las islas de matriz 18 está causada por un fenómeno de mojado, cuando las gotitas de matriz (suspensión de látex en agua o solución de matriz) tocan los filamentos. La gotita se dispersa luego en el espacio entre los filamentos, tratando de reducir la energía superficial. La relación de dimensiones, o proporciones de longitud y anchura (l/w) que se muestra en Fig. 3A, de las islas de matriz 18 puede ser útil a lo largo de una extensa gama de cantidades dirigidas para usos particulares, que incluyen de modo no exclusivo relaciones de aproximadamente 35:1 a aproximadamente 1:1, aproximadamente 20:1 a aproxima- 60 damente 1:1, aproximadamente 10 a aproximadamente 1:1, y/o desde aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. Aunque las formas alargadas son las más comunes, pueden utilizarse formas regulares e irregulares, ejemplos de las cuales incluyen, sin limitación, formas regulares tales como donuts o atolones, rectángulos, cuadrados, círculos, elipses, etc., y formas irregulares tales como islas asimétricas. Con los filamentos cruzados 20 utilizados en una estructura de material compuesto doblada en cruz 30, la isla de matriz 18 avanza a lo largo de la longitud y se fija a ambos fila- 65 mentos 16 y 20. El diámetro de la isla de matriz 18 en el punto de intersección 22 entre el filamento 16 y el filamento cruzado 20 determina la adhesión de los paneles uni-direccionales (o tejidos fibrosos) cuando están conformados en configuraciones de capas cruzadas. Las formas de uni-cinta y dobladas en cruz de la presente invención proporcionan estructuras porosas sumamente flexibles. Cuando la cinta uni-direccional que tiene un material polímero que sobresale

por un lado se dobla en cruz con una segunda cinta uni-direccional, las partículas individuales del material polímero se comprimen en ambas cintas uni-direccionales. La resina, que fluye preferentemente a lo largo de la dirección de la fibra de cada cinta uni-direccional, forma una figura en cruz. En cada superficie de un dominio alargado, el dominio alargado está formado con el eje mayor paralelo a la dirección de la fibra. Con un panel 0/90 o +45/-45, los dominios alargados están superpuestos y orientados en ángulo recto uno con respecto a otro.

Las Figs. 4A-4C ilustran una realización preferida de las cintas uni-direccionales de Fig. 1 formadas en una configuración de capas cruzadas. Como se ve en Fig. 4A, las cintas 32 y 34 está estratificadas con sus filamentos respectivos perpendiculares entre sí, v.g., en una disposición 0/90, +30/-60, o +45/-45. Las islas de matriz 18, que forman una matriz de dominios 14, unen los filamentos 16 en cintas uni-direccionales 32 y 34, uniendo al mismo tiempo las cintas 32 y 34 entre sí. Pueden disponerse cintas adicionales en uno o ambos lados de las cintas 32 y 34 con la misma u otra orientación, tal como en una configuración -45/+45. La Fig. 4B es una vista desde arriba de Fig. 4A que muestra la cinta superior 32 con islas de matriz 18 en un patrón discontinuo en ellas. La Fig. 4C es una vista lateral de Fig. 4A que muestra los filamentos 16 en la cinta superior 32 y la cinta inferior 34 unidos por islas de matriz 18.

Como se ve en las Figs. 5A y 5B, en algunos casos es deseable tener una película superficial en los paneles para reducir la posibilidad de que se enganchen las fibras o filamentos simples y el deterioro de los paneles durante su manipulación normal. La Fig. 5A muestra una vista lateral de una cinta superior 32 y una cinta inferior 34 hechas de filamentos 16 dispuestas entre dos películas 100 y 102. Las cintas 32 y 34 y las películas 100 y 102 está unidas entre sí por islas de matriz 18, que forman colectivamente una matriz de dominios del material compuesto. La Fig. 5B es una vista isométrica en despiece ordenado de Fig. 5A, mostrando las cintas 32 y 34 fijadas por las islas de matriz 18, con las películas superior 100 e inferior 102 fijadas también por las islas de matriz 18. Para flexibilidad máxima, las películas son preferiblemente delgadas y están unidas por puntos a las cintas.

La Fig. 6 muestra una estructura doblada en cruz con las islas de matriz 18 extendiéndose a través de la anchura de la cinta 34. Las islas de matriz 18 extendidas se mantienen discontinuas unas con respecto a otras incluso con la aplicación de una segunda cinta 32. Los dominios de matriz estrechos muy alargados 14 que se cruzan como líneas rectas en toda la multitud de fibras paralelas en la cinta uni-direccional son perpendiculares al conjunto de fibras o están dispuestos en un ángulo (φ), con preferencia desde aproximadamente 10° a aproximadamente 170°, con mayor preferencia desde aproximadamente 30° a aproximadamente 150°, o como líneas curvas que incluyen patrones creados por círculos, elipses, óvalos, o figuras geométricas múltiples.

Las fibras de alta resistencia de la presente invención tienen preferiblemente un módulo de tracción de al menos aproximadamente 160 g/denier y una tenacidad de al menos aproximadamente 7 g/denier en una matriz polímera o de dominio 14 adecuada. La composición de polímero de la matriz de dominios 14 puede comprender un elastómero, elastómero termoplástico, material termoplástico, material termoendurecible, y/o combinaciones o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la composición de polímero comprende un material de matriz elastómero. La fibra se ensaya de acuerdo con ASTM D 2256 utilizando pinzas 4D de llanta y cordón, en una máquina de ensayos Instron RTM, para una elongación de 100%/minuto. Se prefiere tener una composición elastómera con un módulo de tracción menor que 20.000 psi (138.000 kPa) preferiblemente menor que 6.000 psi (41.400 kPa) medido de acuerdo con ASTM D 638-84 a 25°C.

Los filamentos 16 de la presente invención son cuerpos alargados de dimensión longitudinal considerable en relación a sus dimensiones transversales de anchura y espesor. El término fibra incluye de modo no exclusivo un monofilamento, multifilamento, hilo, cinta, banda, y estructuras análogas que tienen áreas de sección transversal regular o irregular. El tejido fibroso 12 para los propósitos de la presente invención comprende cualquier grupo de fibras útiles para fabricar cinta uni-direccional o estructuras de capas cruzadas. El tejido fibroso 12 preferido comprende fibra de polietileno de peso molecular ultra-elevado altamente orientada, fibra de polipropileno de peso molecular ultra-elevado altamente orientada, fibra de aramida, fibra de poli(alcohol vinílico), fibra de poliacrilonitrilo, fibra de polibenzoxazol (PBZO), fibras de polibenzotiazol (PBZT) o combinaciones de las mismas. Se entiende generalmente que los polietilenos de peso molecular ultra-elevado incluyen pesos moleculares desde aproximadamente 500.000 o más, de modo más preferible desde aproximadamente 1 millón o más, y de modo muy preferible mayores que aproximadamente 2 millones, hasta una magnitud de aproximadamente 5 millones. El módulo de tracción de las fibras, tal como se mide por una máquina de ensayos de tracción Instron, es por lo general al menos aproximadamente 300 g/denier, de modo preferible al menos aproximadamente 1000 g/denier y de modo muy preferible al menos aproximadamente 1500 g/denier. La tenacidad de las fibras es por lo general al menos aproximadamente 15 g/denier, de modo más preferible al menos aproximadamente 25 g/denier, de modo todavía más preferible al menos aproximadamente 30 g/denier, y de modo muy preferible al menos aproximadamente 35 g/denier. Los polipropilenos de peso molecular ultra-elevado tienen un peso molecular medio ponderal que va desde aproximadamente 750.000 o más, de modo más preferible desde aproximadamente 1 millón o más, y de modo muy preferible mayor que aproximadamente 2 millones. Como el polipropileno es un material mucho menos cristalino que el polietileno y contiene grupos metilo colgantes, los valores de tenacidad que pueden alcanzarse con polipropileno son por regla general sustancialmente más bajos que los valores correspondientes para polietileno. Una tenacidad adecuada para polipropileno puede alcanzar desde al menos aproximadamente 8 g/denier, siendo una tenacidad preferida al menos 11 g/denier. El módulo de tracción para polipropileno es al menos aproximadamente 160 g/denier, de modo preferible al menos aproximadamente 200 g/denier. El punto de fusión para polipropileno aumenta en general varios grados por el proceso de orientación, de tal manera que la fibra de polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión principal de al menos aproximadamente 168°C, de modo más preferible al menos aproximadamente 170°C.

ES 2 200 846 T5

La fibra de aramida está formada principalmente por poliamidas aromáticas. Fibras de poliamidas aromáticas que tienen un módulo de al menos aproximadamente 400 g/denier y tenacidad de al menos aproximadamente 18 g/denier son útiles para incorporación en los materiales compuestos de esta invención. Fibras de aramida ilustrativas incluyen fibras de poli(fenilendiamina-tereftal-amida) producidas comercialmente por DuPont Corporation de Wilmington, Delaware bajo los nombres comerciales de Kevlar® 29, Kevlar® 49 y Kevlar® 129.

Las fibras de poli(alcohol vinílico) (PV-OH) son útiles para pesos moleculares medios ponderales de al menos aproximadamente 100.000, con preferencia al menos 200.000, de modo más preferible entre aproximadamente 5.000.000 y aproximadamente 4.000.000, y de modo muy preferible entre aproximadamente 1.500.000 y aproximadamente 2.500.000. Las fibras utilizables de PV-OH deberían tener un módulo de al menos aproximadamente 60 g/denier, con preferencia al menos aproximadamente 200 g/denier, con más preferencia al menos aproximadamente 300 g/denier, y una tenacidad de al menos aproximadamente 7 g/denier, con preferencia al menos aproximadamente 10 g/denier, más preferentemente al menos aproximadamente 14 g/denier y muy preferentemente al menos aproximadamente 17 g/denier. Las fibras de PV/OH que tienen un peso molecular medio ponderal de al menos aproximadamente 500.000, una tenacidad de al menos aproximadamente 200 g/denier y un módulo de al menos aproximadamente 10 g/denier son particularmente útiles en la producción de materiales compuestos dotados de resistencia balística. Fibras de PV-OH que tienen dichas propiedades pueden producirse, por ejemplo, por el proceso descrito en la Patente U.S. No. 4.559.267, otorgada a Kwon *et al.*, cedida al mismo cesionario de la presente invención.

Detalle acerca de los filamentos de polibenzoxazoles (PBZO) y polibenzotiazoles (PBZT), puede encontrarse en "The Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II, High Technology Fibers", Parte D, editada por Menachem Lewin, que se incorpora en esta memoria por referencia.

Pueden emplearse también fibras de poliacrilonitrilo (PAN) que tienen un peso molecular de al menos aproximadamente 400.000, y preferiblemente al menos 1.000.000. Son particularmente útiles fibras de PAN que tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 10 g/denier y una energía de rotura de al menos aproximadamente 22 joule/g. Una fibra de PAN que tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 400.000, una tenacidad de al menos aproximadamente 15-20 g/denier y una energía de rotura de al menos aproximadamente 22 joule/g es sumamente útil en la producción de artículos con resistencia balística, describiéndose fibras de este tipo, por ejemplo, en el documento U.S. Pat. No. 4535027.

Para los propósitos de esta invención, una capa fibrosa comprende al menos un tejido fibroso de fibras aisladas o con una matriz. Las fibras incluyen uno o más filamentos 16. Fibra denota un cuerpo alargado, cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. De acuerdo con ello, el término fibra incluye monofilamento, multifilamento, cinta, banda, fibra corriente y otras formas de fibra picada, cortada o discontinua y similares que tienen secciones transversales regulares o irregulares. El término fibra incluye una pluralidad de una cualquiera o una combinación de las anteriores.

Las secciones transversales de los filamentos para uso en esta invención pueden variar ampliamente. Las fibras pueden ser circulares, planas u oblongas en sección transversal. Las mismas pueden ser también de sección transversal multilobular irregular o regular, teniendo uno o más lóbulos regulares o irregulares que sobresalen del eje lineal o longitudinal de las fibras. Particularmente, se prefiere que los filamentos sean de sección transversal sustancialmente circular, plana u oblonga, muy preferiblemente la primera.

Las fibras están alineadas uni-direccionalmente de tal manera que las mismas son sustancialmente paralelas unas a otras a lo largo de una dirección de fibras común. Son muy preferidas las fibras de longitud continua, aunque fibras que están orientadas y tienen una longitud de aproximadamente 3 a 12 pulgadas (aproximadamente 7,6 a aproximadamente 30,4 cm) son también aceptables y se consideran "sustancialmente continuas" para los propósitos de esta invención.

En la presente invención se pueden utilizar partículas de resina tanto termoendurecibles como termoplásticas, solas o en combinación. Los materiales termoendurecibles preferidos incluyen epóxidos, poliésteres, acrílicos, poliimidas, fenólicos, y poliuretanos. Los termoplásticos preferidos incluyen nailons, polipropileno, poliésteres, policarbonatos, acrílicos, poliimidas, polieterimidas, poliaril-éteres, y copolímeros de polietileno y etileno. Los polímeros termoplásticos poseen resistencia ambiental, tenacidad a la fractura y resistencia al impacto mejoradas en comparación con los materiales termoendurecibles. Los materiales preimpregnados que tienen matrices de dominios termoplásticos tienen una vida útil prolongada, y mayor resistencia a los problemas de almacenamiento ambientales. La alta viscosidad de los polímeros termoplásticos no afecta a la aplicación discontinua del material polímero en el tejido fibroso 12. Incluso para cantidades significativamente incrementadas, los materiales preimpregnados termoplásticos de la presente invención son estructuras flexibles. Los materiales preimpregnados que contienen matrices de dominios termoendurecibles 14 son relativamente flexibles y adherentes antes de la reacción.

Las matrices de dominios pueden contener material polímero procedente de polvos de polímero, soluciones de polímero, emulsiones de polímero, filamentos picados, sistemas de resina termoendurecible, y combinaciones de los mismos. Las aplicaciones de estos materiales polímeros pueden ser por pulverización, gotitas, emulsión, etc. Cuando se utilizan filamentos picados, pueden utilizarse calor y/o presión para consolidar la uni-cinta y/o un panel multicapa, y los filamentos picados deberían fundir a una temperatura inferior a la de los filamentos 16 en la uni-cinta. Por ejemplo, puede prepararse una estructura flexible utilizando un tejido fibroso 12 de fibra Spectra® 1000 de 215 denier junto con

ES 2 200 846 T5

un polvo de, o bien Kraton® D1650 o con un polvo de LDPE (polietileno de baja densidad) o LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) realizándose el moldeo a 120°C. La necesidad de película de polietileno, utilizada comúnmente con elementos sencillos comerciales, puede eliminarse como tal.

5 Las fibras, premoldeadas en caso deseado, pueden recubrirse previamente con un material polímero (preferiblemente un elastómero) antes de disponerlas en una estructura celular como se ha descrito anteriormente. El material elastómero que puede utilizarse también como la matriz tiene un módulo de tracción, medido a aproximadamente 23°C, menor que aproximadamente 20.000, preferiblemente menor que 6.000 psi (41.400 kPa). Preferiblemente, el módulo de tracción del material elastómero es menor que aproximadamente 5.000 psi (34.500 kPa) y de modo muy
10 preferible es menor que 2.500 psi (17.250 kPa) para proporcionar una eficiencia aún más mejorada. La temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero del material elastomérico (tal como se evidencia por una caída brusca en la ductilidad y elasticidad del material) se mantiene flexible en el campo de las condiciones de trabajo, que incluye temperaturas menores que aproximadamente 25°C, o menores que aproximadamente 0°C. El valor T_g del elastómero puede ser menor que aproximadamente -40°C, o menor que aproximadamente -50°C, en caso deseado. El elastómero
15 debería tener una elongación a la rotura de al menos aproximadamente 50%. Preferiblemente, la elongación a la rotura es al menos aproximadamente 100%, y de modo más preferible, es aproximadamente 150%.

Cualquier material elastómero adecuado para la creación de matrices de dominios puede ser utilizado para la presente invención. Ejemplos representativos de elastómeros adecuados del material elastomérico tienen sus estructuras, propiedades, y formulaciones junto con los procedimientos de reticulación resumidos en la Encyclopedía of Polymer
20 Science, Volumen 5, "Elastomers-Synthetic" (John Wiley and Sons Inc., 1964). Por ejemplo, se puede emplear cualquiera de los materiales siguientes: polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros etileno-propileno, terpolímeros etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizando ftalato de dioctilo u otros plastificantes bien conocidos
25 en la técnica, elastómeros butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos), poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, elastómeros termoplásticos, y copolímeros de etileno. Elastómeros particularmente útiles son copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros vinil-aromáticos. Butadieno e isopreno son elastómeros de dienos conjugados preferidos. Estireno, vinil-tolueno y t-butil-estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse
30 para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómeros hidrocarbonados saturados. Los polímeros pueden ser copolímeros tri-bloque simples del tipo A-B-A, copolímeros multibloque del tipo (AB) n ($n = 2-10$) o copolímeros de configuración radial del tipo R-(BA) x ($x = 3-150$); donde A es un bloque de un monómero poli(vinil-aromático) y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros son producidos comercialmente por la Shell Chemical Co. y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber",
35 SC-68-81.

Muy preferiblemente, el material elastómero contiene uno o más de los elastómeros indicados anteriormente. El material elastomérico de módulo bajo puede incluir también cargas tales como negro de carbono, sílice, micro- balones de vidrio, etc. hasta una cantidad que no exceda de aproximadamente 300% en peso de elastómero, con preferencia
40 que no exceda de aproximadamente 100% en peso, y puede extenderse con aceites y vulcanizarse utilizando sistemas de curado de azufre, peróxidos, óxidos metálicos o radiación, empleando métodos bien conocidos por los técnicos en caucho que poseen experiencia ordinaria. Pueden utilizarse mezclas de diferentes materiales elastoméricos juntos o pueden mezclarse uno o más materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos. El polietileno de alta densidad, baja densidad, y lineal de baja densidad puede reticularse para obtener un material de propiedades apropiadas, sea solo
45 o en forma de mezclas.

La proporción (porcentaje en volumen) de material polímero a las fibras o telas varía de acuerdo con la rigidez, forma, resistencia térmica, resistencia al desgaste, resistencia a la inflamabilidad y otras propiedades deseadas. Otros factores que afectan a estas propiedades incluyen la densidad espacial de la matriz de dominios, el porcentaje de poros
50 dentro del tejido fibroso, la aleatoriedad de las islas de matriz, y que otras variables de este tipo relacionadas con la situación, el tamaño, la forma, el posicionamiento y la composición de los materiales polímeros y las fibras.

Un método específico y preferido para fabricar el material compuesto de la presente invención se ilustra en Fig. 7. Éste es un método de fabricación de un material compuesto que comprende un tejido fibroso en el cual las fibras están orientadas uni-direccionalmente. Los filamentos 16 se enrollan sobre una película de polietileno 102 para formar un tejido fibroso 12. Un látex de elastómero, elastómero termoplástico, o precursor termoplástico para una matriz de dominios 14 se pulveriza sobre el tejido fibroso 12. Una vez pulverizado, el tejido fibroso 12 con el precursor de la matriz de dominios 14 se alimenta a un horno 50 para proporcionar unión entre el tejido fibroso 12 y el precursor de la matriz de dominios 14. Después de enfriar, se forma una cinta uni-direccional 52. Pueden utilizarse soluciones polímeras de manera similar. Pueden pulverizarse resinas termoendurecibles y monómeros sobre el tejido fibroso 12 y hacerse reaccionar subsiguientemente. Se pueden utilizar máscaras o plantillas para controlar el patrón de las matrices de dominios 14, por ejemplo utilizando una serie de alambres paralelos para seleccionar longitudes continuas que tengan una anchura estrecha inferior a 200 μm . Adicionalmente, se puede emplear la geometría utilizada para crear estructuras flexibles por el uso de tres series de costuras paralelas, como se describe en las Patentes U.S. Núms. 5.316.820 y 5.362.527, cuyas descripciones se incorporan por referencia. Sin embargo, puede utilizarse cualquier método con cualquier tejido fibroso.
65

ES 2 200 846 T5

Alternativamente, se puede aplicar un látex polímero sobre el tejido fibroso 12 y unirse subsiguientemente al tejido fibroso 12 con calor y/o presión. El tejido de fibras 12 puede ponerse en contacto con rodillos de presión 200 que se alimentan desde recipientes 202 de látex 208, como se demuestra en Fig. 8. El tejido fibroso 12 se hace pasar por el estrechamiento entre los rodillos de presión 200. Los rodillos de presión 200 están sumergidos en los recipientes 202, y el látex 208 se adhiere a los patrones, tales como líneas 204 ininterrumpidas o puntos 206, en los rodillos de presión 200. A medida que la cinta uni-direccional se pone en contacto con los patrones recubiertos de látex 208 de los rodillos de presión 200, el polímero se transfiere al tejido fibroso 12 para formar las islas de matriz 18. El tejido fibroso 12, con las cintas de matriz 18 fijadas, puede calentarse luego, en caso deseado.

Cantidades limitadas de polímeros se recogen en el tejido fibroso 12. Las cantidades son tales que se forman áreas exentas de polímero en el material preimpregnado, o cinta, y el producto final obtenido a partir del mismo. Por lo general, la cantidad de polímero varía desde aproximadamente 50% o menos, con preferencia aproximadamente 20% o menos, y de modo más preferible aproximadamente 20% a aproximadamente 2%, de modo todavía más preferible aproximadamente 15% a aproximadamente 5%, y de modo muy preferible aproximadamente 10% a aproximadamente 5% del área superficial de los filamentos 16 en el tejido fibroso 12.

La distribución discontinua de la composición de matriz puede alcanzarse por otros medios. Por ejemplo, la presente invención incluye la estratificación por puntos de un tejido fibroso con al menos una capa de polímero discontinua. Esta podría aplicarse por alimentación del polímero sobre la primera capa de una manera discontinua o por utilización de una capa perforada o patrón en la cual existen áreas sin polímero y áreas con polímero, es decir orificios. La capa de polímero discontinua puede estratificarse con el tejido fibroso bajo la acción de calor y presión para dar como resultado una matriz de dominios discontinua en el tejido fibroso. Esto da como resultado que el tejido fibroso sea fijado posicionalmente por la matriz de dominios de tal manera que se forman islas de matriz discretas con áreas vacías entre ellas. El material compuesto puede contener tan poco como 2 por ciento en volumen de resina (matriz) distribuida suficientemente para permitir que el tejido fibroso mantenga su integridad a pesar del alto porcentaje en volumen de fibra, o tanto como 50 por ciento en volumen de resina distribuida suficientemente para dejar espacios vacíos entre los filamentos del tejido fibroso.

La matriz se puede aplicar al tejido fibroso de diversas maneras, tales como en forma líquida, en forma de un sólido adherente o de partículas en suspensión, o como un lecho fluidizado. Alternativamente, la matriz se puede aplicar como una solución o emulsión en un disolvente adecuado que no afecta desfavorablemente a las propiedades del tejido fibroso. Aplicaciones adecuadas de la matriz incluyen estampación, pulverización, lodo líquido, polvos por métodos electrostáticos y/u otras aplicaciones de matriz adecuadas, pudiendo determinarse el tipo de aplicación de una situación particular por los expertos en la técnica. Si bien puede utilizarse cualquier líquido capaz de disolver o dispersar el polímero de la matriz, grupos de disolventes preferidos incluyen agua, aceites parafínicos, cetonas, alcoholes, disolventes aromáticos o disolventes hidrocarburoados con inclusión de aceite de parafina, xileno, tolueno y octano. Las técnicas utilizadas para disolver o dispersar los polímeros de matriz en los disolventes serán las empleadas convencionalmente para el recubrimiento de materiales elastómeros similares sobre una diversidad de sustratos.

Se pueden utilizar otras técnicas para aplicar el polímero (matriz) a las fibras, con inclusión del recubrimiento del precursor de alto módulo (fibra de gel) antes de las operaciones de estirado a temperatura alta, sea antes o después de la eliminación del disolvente de la fibra. La fibra puede estirarse luego a temperaturas elevadas para producir las fibras recubiertas. La fibra de gel puede hacerse pasar a través de una solución del polímero de recubrimiento apropiado (el disolvente puede ser aceite de parafina, un disolvente aromático o un disolvente alifático) en condiciones adecuadas para alcanzar el recubrimiento deseado. La cristalización del polietileno de peso molecular alto en la fibra de gel puede haber tenido lugar o no antes que el tejido de fibras pase a la solución de enfriamiento.

Las fibras y las estructuras celulares producidas a partir de ellas se conforman en materiales compuestos como el precursor o material preimpregnado para preparar los artículos de material compuesto. Los materiales preimpregnados de baja densidad superficial de la presente invención se pueden utilizar para crear paneles consolidados que proporcionan una protección balística excelente. El término material compuesto tiene por objeto significar combinaciones de fibra o tela con material polímero en la forma de islas de matriz, que pueden incluir otros materiales tales como cargas, lubricantes o análogos como se ha indicado anteriormente en esta memoria.

Métodos adicionales para fijar las matrices de dominios 14 pueden incluir, sin limitación, fusión en caliente, solución, emulsión, lodo líquido, polimerización en superficie, compenetración de fibras, intercalación de películas, electrochapado, y/o técnicas de polvo seco.

Los materiales compuestos se pueden construir y disponer en una diversidad de formas. Es conveniente caracterizar las geometrías de tales materiales compuestos por las geometrías de las fibras. Una disposición adecuada de este tipo es una pluralidad de capas de estratificados en la cual las fibras recubiertas están dispuestas en un sistema laminar y alineadas paralelamente unas a otras a lo largo de una dirección común de las fibras. Capas sucesivas de tales fibras uni-direccionales recubiertas pueden estar giradas con respecto a la capa previa. Un ejemplo de tales estructuras de estratificado son materiales compuestos con las capas segunda, tercera, cuarta y quinta giradas +45°, -45°, 90°, y 0°, con respecto a la primera capa, pero no necesariamente en dicho orden. Otros ejemplos incluyen materiales compuestos con capas alternantes giradas 90° unas con respecto a otras, v.g., 0/90, +45/-45, +30/-60, etc. La presente invención incluye materiales compuestos que tienen una pluralidad de capas. Pueden existir de 1 a 500, preferiblemente 2 a 100 y más preferiblemente 2 a 75 capas.

ES 2 200 846 T5

La técnica normal para formar estratificados incluye los pasos de disponer fibras recubiertas en una estructura celular deseada, y consolidar y calentar luego la estructura global para hacer que el material de recubrimiento fluya y ocupe una porción de los espacios vacíos, produciendo así una matriz continua. Otra técnica consiste en disponer capas u otras estructuras de fibra recubierta o no recubierta adyacentes a y entre diversas formas, v.g. películas, del material matriz y consolidar y endurecer luego por calentamiento la estructura global. En los casos anteriores, es posible que la matriz pueda pegarse o fluir sin fundir por completo. En general, si el material de la matriz se calienta solamente hasta un punto de adhesión, se requerirá generalmente más presión. Asimismo, la presión y el tiempo para endurecer el material compuesto y alcanzar las propiedades óptimas dependerán generalmente de la naturaleza del material de la matriz (composición química y peso molecular) y de la temperatura de procesamiento. Para los propósitos de la presente invención, debe quedar un volumen vacío (exento de matriz) sustancial.

Cintas múltiples que contienen el material compuesto 10 de la presente invención pueden combinarse unas con otras. Las patentes U.S. Núms. 5.061.545 y 5.093.158 describen diversas combinaciones de materiales compuestos de dos capas en las cuales las fibras de cada capa son fibras uni-direccionales. Las fibras de capas adyacentes se describen como formando un ángulo de 45° a 90° unas con respecto a otras, siendo el ángulo preferido entre las fibras en las capas adyacentes aproximadamente 90° de una a otra. Las descripciones de las patentes U.S. Núms. 5.061.545 y 5.093.158 se incorporan en esta memoria por referencia.

Los materiales compuestos de la presente invención pueden poseer un contenido de fibras extraordinariamente alto de 90 a 98 por ciento en volumen y tienen eficiencia balística mejorada en comparación con materiales compuestos que tienen una matriz polímera continua.

Procedimientos experimentales

25 Paso A

Preparación de tejidos de fibras secas

Se devanó un hilo sobre un tambor rotativo de una devanadora de filamentos. El tambor tenía 30 pulgadas (76 cm) de diámetro, 48 pulgadas (122 cm) de longitud, y estaba cubierto con película Halar®, un copolímero de cloro-trifluoro-etileno y etileno, un producto fabricado por AlliedSignal Specialty Films de Pottsville, Pennsylvania, antes del devanado. Se aplicaron tiras de cinta adhesiva doble de 2 pulgadas (5,08 cm) de anchura paralelamente al eje del tambor a intervalos de 10 pulgadas (25,4 cm), de centro a centro. El hilo se devanó encima de la cinta. Se aplicó cinta de enmascaramiento adhesiva simple (recubierta) sobre la cinta adhesiva doble cubierta con el hilo para asegurar que todos los filamentos se mantuvieran su lugar. La película Halar® cubierta con el hilo se desprendió del tambor y se cortó a lo largo de la línea de centros de cada cinta. El resultado fue un suministro de hilos secos paralelos, de 8 pulgadas (20,3 cm) de longitud, reforzados por película Halar® y mantenidos en su lugar por cinta de 1 pulgada (2,45 cm) de anchura en cada extremo.

40 B. Preparación de los paneles de protección experimentales

Las secciones de 8 pulgadas (20,3 cm) de longitud del paso A anterior, se pusieron encima de una chapa metálica y se fijaron en su lugar con cinta adhesiva para mantener los hilos rectos. Se aplicó una resina matriz (véanse los ejemplos para detalles), y se puso una segunda sección de 8 pulgadas (20,3 cm) sobre la primera sección de 8 pulgadas (20,3 cm), la cual se hizo girar 90 grados con respecto a la orientación de las fibras, con la película Halar® en la parte superior. Una chapa de aluminio de 1/8 de pulgada (0,3175 cm) de espesor, de 7,5 pulgadas x 7,5 pulgadas (19 cm x 19 cm), se centró sobre los hilos y el conjunto se puso en una prensa hidráulica a 120°C, con una fuerza de 3 toneladas, durante 10 minutos. La chapa metálica actuaba como espaciador para liberar los platos de la prensa de las cintas que rodeaban los tejidos de fibras.

50 C. Medida de la Flexibilidad de los Paneles

Para aplicación en equipos de protección corporal, los paneles de la presente invención deberían tener una flexibilidad similar a o mayor que las estructuras de tela con resistencia balística convencionales. Un ensayo sencillo para determinar una medida de la flexibilidad consiste en poner un panel cuadrado sobre una superficie plana y dejar que un lado sobresalga por un borde (con el lado del panel paralelo al borde) en una longitud (l). Se mide la distancia vertical (h) para la superficie plana hasta el lado no soportado del panel, y se calcula el valor (h/l). Cuando h/l es igual a 1, el panel es muy flexible, y cuando h/l es igual a cero, el panel es muy rígido. Para comparar la flexibilidad de un panel con la de una tela de control, se calcula la flexibilidad porcentual como:

$$100\% \times (h/l)_{\text{panel}} / (h/l)_{\text{tela}} = \% \text{ flexibilidad.}$$

Para equipos de protección corporal, es deseable que los paneles tengan una flexibilidad porcentual desde aproximadamente 50% a aproximadamente 150% de la tela tejida con resistencia balística de control sin matriz, con preferencia desde aproximadamente 70% a aproximadamente 150%, y de modo más preferible desde aproximadamente 85% a aproximadamente 150%, como se describe más adelante en el ejemplo 10.10. Preferiblemente, el valor h/l es de aproximadamente 0,7 o mayor, de modo más preferible desde aproximadamente 0,85 o mayor.

ES 2 200 846 T5

Ejemplo 1

Fibras de Spectra® 1000 (215 denier, 60 filamentos por punta), disponibles comercialmente de AlliedSignal Inc. de Petersburg, Virginia (40 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,00376 g/cm²), y una resina matriz de caucho Kraton® tipo G1650, granular, fabricada por Shell Chemical Co. de Houston, Texas (las partículas se hicieron pasar a través de un tamiz #30, de 600 micrómetros o 0,0234 pulgadas) se utilizaron en el procedimiento experimental indicado anteriormente. La resina matriz se utilizó con 7,5% en peso (total) dispersado sobre el tejido del fondo antes del doblado en cruz. Después del moldeo, la resina matriz se convirtió en islas de filamentos conectadas por puntos dentro del cordón de fibras, y entre los cordones de fibras. El panel era inicialmente semejante a un papel, pero se semejava a la flexibilidad de una tela después de rizado y flexión.

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con una resina matriz de 15% en peso. Los resultados fueron los mismos que en el Ejemplo 1; sin embargo, el panel era más robusto y más resistente a la des-estratificación.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 con una resina matriz de 20% en peso y una capa añadida de película de polietileno, de 0,00035 pulgadas (0,000889 cm) de espesor, fabricada por Raven Industries de Sioux City, South Dakota, se aplicó en el exterior de ambas bandas de fibra (se retiró la película Halar®, y se puso un papel de desprendimiento sobre la película de PE antes de prensarla). El papel tenía una estructura robusta con flexibilidad satisfactoria.

Ejemplo 4

Se utilizaron en el procedimiento experimental indicado anteriormente fibras de Spectra®, 1000/215/60 (40 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,00376 g/cm²) y una resina matriz de Prinlin B7137X-1, una dispersión acuosa de caucho Kraton® D1107, fabricada por Pierce & Stevens de Buffalo, Nueva York. Ambas bandas de fibra se pulverizaron con gotitas finas de Prinlin y se secaron antes del moldeo, dando 85 por ciento en peso de fibra. El panel era inicialmente semejante a un papel, pero se asemejava en flexibilidad a una tela después de rizado y flexión.

Ejemplo 5

Se utilizaron en el procedimiento experimental indicado anteriormente fibras de Spectra® 1000/215/60 (40 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,00376 g/cm²) y una resina matriz diluida de 3 partes de agua y 1 parte de Prinlin B7137X-1, en el procedimiento experimental indicado anteriormente. Ambas bandas de fibra se pulverizaron con gotitas finas de Prinlin que se secaron antes del moldeo, dando 95 por ciento en peso de fibra. El panel era inicialmente semejante a un papel, pero se asemejava en flexibilidad a una tela después del rizado y flexión. El panel era menos robusto que el panel del Ejemplo 4.

Ejemplo 6

Se utilizaron en el procedimiento experimental indicado anteriormente fibras de Spectra® 1000/215/60 (40 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,00376 g/cm²) y una resina matriz de polvo de roto-moldeo de polietileno S3DSBK, 120 μm/finos, fabricado por PFS Thermoplastic Powder Coatings Inc. de BigSpring, Texas. Se espolvoreó por sacudidas el PE sobre la banda de fibra inferior antes del doblado en cruz, estimándose la cantidad de PE después del moldeo como 14% en peso del peso total. El panel era inicialmente semejante a un papel, pero se volvió semejante a una tela con la manipulación. Se produjo una superficie de baja fricción.

Ejemplo 7

Fibras de Spectra® 1000/215/60 (40 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,00376 g/cm²) y una película simple de polietileno, de 0,00035 pulgadas (0,000889 cm) de espesor, fabricada por Raven Industries, se puso entre las dos bandas de fibra para servir como control para el Ejemplo 6. El panel era menos flexible que el panel del Ejemplo 6, pero se consideró útil.

Ejemplo 8

Se utilizaron fibras de Spectra® 1000/215/60 (40 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,00376 g/cm²) sin resina matriz alguna. Después del moldeo, el panel exhibía una calidad semejante a papel, y se desprendía cuando se manipulaba.

ES 2 200 846 T5

Ejemplo 9

Fibras de Spectra® 1000/1300, de 240 filamentos por punta, un producto de AlliedSignal Inc., (9,25 puntas por pulgada (EPI) y densidad superficial nominal (AD) de 0,005266 g/cm²), se pulverizaron con una resina matriz de Prinlin B7137X-1 y se procesaron de acuerdo con el procedimiento experimental indicado anteriormente, con secado antes del moldeo, para dar 78 por ciento en peso de fibra. El panel era significativamente más flexible que productos de matriz de fibra continua similares, que tenían una densidad superficial de fibras equivalente.

10 Ejemplo 10

Ejemplos 10.1-10.3

Se crearon monofilamentos elastómeros termoplásticos por extrusión de una mezcla de dos elastómeros termoplásticos (Kraton® G1652 y 1657) en la relación de peso de 2:1. Se conformaron fibras elastómeras de 650 y 1300 denier en cintas uni-direccionales como sigue: Se dispuso película Halar® en un tambor con cinta adhesiva de doble cara de 2 pulgadas (5,08 cm) de anchura fijada a intervalos de 19 pulgadas (48,26 cm), de centro a centro, a lo largo de la dirección longitudinal. Las fibras elastómeras termoplásticas se devanaron para dar 4,6 puntas por pulgada (1,81 puntas/cm) de anchura. Se dispuso cinta adhesiva de una sola cara sobre la posición de la cinta de doble cara para anclar los puntas de la fibra en su lugar. Las cintas de anclaje se cortaron por la mitad, dando bandas de 17 pulgadas (43,18 cm) de longitud de esterilla de fibras uni-direccional utilizable en la cual los filamentos se mantenían unidos por tiras de caucho aisladas. Las bandas se cortaron a intervalos de 17 pulgadas (43,18 cm) a lo largo de la dirección longitudinal para producir cuadrados de 17 pulgadas (43,18 cm) de esterilla de fibras uni-direccional que tenían una separación considerable entre monofilamentos. Se prepararon cintas de fibra Spectra® uni-direccional de la misma manera, excepto que se devanó el material Spectra® 1000 de 1300 denier con 2,6 puntas por pulgada (1,02 puntas/cm) sobre el tambor. Se prepararon paneles compuestos estabilizados por doblado en cruz de una esterilla de caucho con una cinta Spectra® y moldeo de los mismos juntos a 100°C durante 5 minutos a una presión de 10 toneladas por pie cuadrado (1,076 x 10⁵ kg/m²). Los paneles estabilizados se doblaron en cruz, se retiró la película Halar®, y se moldearon luego los paneles juntos (en las mismas condiciones utilizadas para construir la cinta uni-direccional estabilizada), con los lados ricos en resina de la cinta uni-direccional estabilizada enfrentados uno a otro. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1

Eficiencia balística comparativa del blindaje flexible para una densidad superficial de 1 kg/m² contra balas de plomo de calibre 0,38 - refuerzo de rejilla de caucho

Muestra	Matriz (kg/m ²)	Fibra % p	No. de Paneles	V ₅₀ (ft/s) (m/s)	SEAT (Jm ² /kg)
#10.1 (4,6 puntas/pulgada)	1,04	81	8	890 (271,3)	377
#10.2 (2,3 puntas/pulgada)	1,05	80	8	807 (246,0)	295
#10.3 (4,6 puntas/pulgada)	1,24	66	8	802 (244,4)	247

La comparación de 10.1 y 10.2 muestra que la rejilla de fibras es más eficaz para el mismo porcentaje en peso de rejilla elastómera. Una cantidad adicional de rejilla elastómera hace que los paneles se vuelvan rígidos y menos eficaces balísticamente (10.3). Los resultados indican que el porcentaje en peso y el tamaño de la rejilla precisan optimizarse para una protección óptima contra una amenaza específica.

10.4: Ejemplo comparativo

Un ejemplo comparativo de una banda de fibras paralelas (un producto de AlliedSignal y vendido bajo el nombre comercial de elemento simple Spectra Shield®, hilo de 1300 denier de fibras Spectra® 1000, 240 filamentos por hilo) se recubre con una solución de Kraton® D1107 en ciclohexano. Dicho material recubre uniformemente la banda de fibras paralelas que pasa a través de una cámara de secado para eliminar el disolvente a fin de producir un material de cinta uni-direccional. Este material se somete a doblado en cruz y se estratifica película de polietileno sobre las superficies superior e inferior a fin de evitar que los paneles se peguen entre sí. La densidad superficial del panel, la fibra, la matriz, y la película de PE eran 0,147, 0,105, 0,0262, 0,0157 kg/m², respectivamente. La película de PE tenía un punto de fusión de 114°C.

ES 2 200 846 T5

10.5

Una película Halar[®], fabricada por AlliedSignal Specialty Films, se devanó alrededor de un tambor de 4 pies (121,92 cm) de longitud y 30 pulgadas (76,2 cm) de diámetro. El tambor se hizo girar y se envolvió fibra Spectra[®] 1000 (1300 denier) a 9,26 puntas por pulgada (3,65 puntas/cm). La banda de fibras se pulverizó con un látex (Kraton[®] D1107:resina en relación de peso 3:1 marca Prinlin B7137X-1, un producto de Pierce y Stevens). Esta cinta unidireccional, junto con el respaldo de Halar, se cortó en cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm) y se dobló en cruz 0/90 con el látex en el interior. El panel se moldeó luego a 125°C durante 15 minutos a 10 toneladas/ft² (1,076 x 10⁵ kg/m²) dando 81 por ciento en peso de fibra. Se retiró la película Halar[®] y se aplicó la película de polietileno (la misma que se utilizó en el Ejemplo 10.4) en el exterior del panel 0/90, y el conjunto total se moldeó como se ha descrito previamente, excepto que el tiempo de moldeo fue de 2 minutos.

10.6

Esta muestra se construyó paralelamente al Ejemplo 10.5, excepto que se envolvió una película de polietileno (idéntica a la película aplicada sobre los paneles del Ejemplo 10.5) sobre un tambor metálico (4 pies (121,92 cm) de longitud y 30 pulgadas (76,2 cm) de diámetro) y se pulverizó un látex sobre su superficie en dominios circulares de elastómero que tenían una anchura de banda de 125 a 250 μm y que cubrían aproximadamente 25% de la superficie de la película. El proceso de pulverización se llevó a cabo con un instrumento Wagner Power Painter - Modelo 3.10, utilizando una boquilla de 0,8 mm. La pulverización comenzó en un extremo del tambor rotativo y avanzó hacia el otro extremo, produciendo dominios circulares individuales de Kraton D1107. La fibra Spectra 1000 se devanó de manera idéntica a la descrita en el Ejemplo 10.5. Se produjo una cinta unidireccional robusta. Se moldearon una serie de paneles 0/90 que tenían la fibra de polietileno en la superficie. El moldeo se llevó a cabo a 80°C, 95°C, 105°C y 130°C, durante 15 minutos a 10 toneladas/pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). A medida que aumentaba la temperatura de moldeo, los paneles se hacían más semejantes a papel y menos semejantes a tela en flexibilidad. Se moldeó un panel 0/90 contra un conjunto de arandelas (0,075 pulgadas (0,191 cm) de espesor, diámetro exterior 0,87 pulgadas (2,21 cm), y diámetro interior 0,37 pulgadas (0,94 cm)). Se estamparon en los paneles las formas de las arandelas completamente consolidadas. Esto demostró que pueden generarse patrones de consolidación a partir de los paneles de esta invención. Pueden construirse estructuras de dominios útiles para proporcionar líneas continuas que se doblan fácilmente (tales como conjuntos de triángulos equiláteros). Ocho paneles, moldeados a 95°C, se designaron como Ejemplo 10.6 y se ensayaron contra balas de plomo de calibre 0,38. Adicionalmente, se dispuso un panel en un molde de unión por puntos que tenía una rejilla cuadrada con sección circular realizada en las intersecciones de rejilla. Las secciones circulares eran de 1,0 mm de diámetro y la distancia de centro a centro era de 7 mm. El panel se colocó en una prensa a aproximadamente 500 psi (3.450 kPa) y se moldeó durante 150 segundos a 115°C. El panel se mantenía flexible. Evidentemente, pueden crearse una gran diversidad de patrones por esta técnica de moldeo.

10.7

Esta muestra se creó de la misma manera que el Ejemplo 10.6, excepto que se devanó fibra de aramida de 1500 denier, fibra Twaron (un producto de Akzo, hilo de 1450 denier, de 1,5 denier por filamento, resistencia a la tracción 24,4 g/denier, módulo 805 g/denier) sobre el tambor rotativo, 8,03 puntas por pulgada (3,16 puntas/cm). Se crearon dominios circulares en la película de polietileno análogamente a los del Ejemplo 10.6. Los dominios creados por pulverización sobre la banda de fibras se distorsionaron también de la misma manera que en el Ejemplo 10.6. La microscopía electrónica de barrido indicó que los dominios recubiertos eran discontinuos. Los dominios eran mucho más largos en la dirección paralela a la longitud de las fibras (l), con dimensiones que variaban desde 150 μm a 500 μm en esta dirección. La relación L/D variaba desde 3 a 1 hasta 25 a 1 para estos dominios.

10.8

Se crearon fibras elastómeras termoplásticas por extrusión de una mezcla de Kraton[®] G1652 y 1657 en la relación de peso de 2:1. Se formaron cintas unidireccionales fabricadas con fibras elastómeras (650 denier) de la manera siguiente:

Se crearon monofilamentos elastómeros termoplásticos por extrusión de una mezcla de dos elastómeros termoplásticos (Kraton[®] G1652 y 1657) en la relación de peso de 2:1. Se conformaron fibras elastómeras de 650 y 1300 denier en cintas unidireccionales como sigue: Se dispuso película Halar[®] sobre un tambor con cinta adhesiva de doble cara de 2 pulgadas (5,08 cm) de anchura fijada a intervalos de 19 pulgadas (48,26 cm), de centro a centro, a lo largo de la dirección longitudinal. Las fibras elastómeras termoplásticas se devanaron para dar 4,6 puntas por pulgada (1,81 puntas/cm) de anchura. Se fijó cinta adhesiva de una sola cara sobre la posición de la cinta de dos caras para anclar las puntas de la fibra en su lugar. Las cintas de anclaje se cortaron por la mitad dando bandas con 17 pulgadas (43,18 cm) de longitud de fibra unidireccional utilizable, en la cual los filamentos se mantienen unidos por tiras de caucho aisladas. Las bandas se cortaron a intervalos de 17 pulgadas (43,18 cm) a lo largo de la dirección longitudinal para producir cuadrados de 17 pulgadas (43,18 cm) de esterilla de fibra de caucho unidireccional que tenían un espaciado considerable entre monofilamentos. Se prepararon cintas de fibra Spectra[®] unidireccional de la misma manera, excepto que se devanó el material Spectra[®] 1000 de 1300 denier de 2,6 puntas por pulgada (1,02 puntas/cm) sobre el tambor. Se

ES 2 200 846 T5

prepararon paneles compuestos estabilizados por doblado en cruz de una esterilla de caucho con una cinta Spectra® y moldeo de los mismos juntos a 100°C durante 5 minutos a una presión de 10 toneladas por pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). Los paneles estabilizados se doblaron luego en cruz, se retiró la película Halar®, y se moldearon posteriormente los paneles juntos (en las mismas condiciones que se utilizaron para construir la cinta uni-direccional estabilizada) con los lados ricos en resina de la cinta uni-direccional estabilizada enfrentados uno a otro.

Se prepararon de la misma manera cintas de fibra Spectra® uni-direccional, excepto que el material Spectra® 1000 de 1300 denier se devanó a 9,26 puntas por pulgada (3,65 puntas/cm) sobre el tambor.

Se prepararon paneles de cinta uni-direccional estabilizada por doblado en cruz de un panel de caucho con un panel Spectra® y moldeo de los mismos juntos a 100°C durante 5 minutos a 10 toneladas por pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). Estas uni-cintas estabilizadas se doblaron en cruz, se retiró la película Halar®, y se moldearon luego juntos los paneles utilizando las mismas condiciones que las utilizadas para construir la uni-cinta estabilizada, con los lados ricos en resina de la cinta uni-direccional estabilizada uno contra otro.

10.9: Transmisión del vapor de agua

La capacidad relativa para transmitir el vapor de agua a través de un panel de esta invención (Ejemplo 10.3), comparada con la del material Spectra Shield®, se determinó poniendo 15 gramos de agua en un frasco de boca ancha de 2 onzas (59 ml) (diámetro interior 42 mm) y registro de la pérdida de peso en 24 horas a la temperatura ambiente y 50 por ciento de humedad relativa. Los paneles se fijaron a los frascos utilizando cinta adhesiva doble alrededor de los frascos. Se ensayó también una tela balística Spectra® 1000 (Style 955-215 denier, de ligamento liso de 55 x 55 puntas/pulgada (21,7 x 21,7 puntas/cm)). Las estructuras de la presente invención transmiten claramente el vapor de agua a tasas similares a la tela. Los datos se muestran a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Comparación de la pérdida de agua

Muestra	Pérdida de peso	Pérdida de peso, %*
Control - abierto por arriba	8,05 g	100
Elemento simple (ej. 10.4)	0,01 g	0,12
Reforzado con rejilla (ej. 10.3)	1,6 g	20
Tela Spectra	2,39 g	30

*La pérdida de peso en % está dada $100 \times W_s/W_c$, que son la pérdida de peso para la muestra en consideración y la del envase abierto, respectivamente.

10.10: Flexibilidad

10.10: Flexibilidad

Se realizó la comparación de la flexibilidad del elemento comercial simple, el panel reforzado con rejilla (Ejemplo 10.3) y una tela tejida comercial Spectra® 1000 (Spectra® 1000/45 x 45 puntas/pulgada (17,32 x 17,72 puntas/cm) de 215 denier de tejido plano, un producto de Clark Schwebel). La muestra se puso sobre una superficie plana y se dejó colgar del borde en una longitud (l) de 13 cm. Se determinó la distancia (h) por debajo de la superficie plana del lado libre. Cuanto mayor es la distancia (h) tanto más flexible es la estructura. Como se puede ver por la Tabla 3 siguiente, el panel no tejido con la rejilla era aún más flexible que una tela balística tejida de Spectra® 1000. Las muestras se flexionaron antes de someterlas al ensayo para simular agotamiento físico ("distressing").

ES 2 200 846 T5

TABLA 3

Comparación de la flexibilidad de los paneles

5	Muestra	Longitud		Altura (h)	h/l	% flexibilidad
		(l)	(cm)	(cm)		
	Elemento simple	13		4	0,3077	36
	Tela balística	13		11,0	0,8462	100
10	Panel reforzado con rejilla	13		11,5	0,8846	104

Ejemplo 11

11.1

15

Una película Halar[®], fabricada por AlliedSignal Specialty Films, se devanó alrededor de un tambor de 4 pies (121,92 cm) de longitud y 30 pulgadas (76,2 cm) de diámetro. Se aplicaron tiras de cinta adhesiva doble de 2 pulgadas (5,08 cm) de anchura a lo largo de la longitud del tambor a intervalos de 8 pulgadas (20,32 cm). El tambor se hizo girar y se devanó fibra Spectra[®] 1000 (1300 denier) a 9,26 puntas por pulgada (3,65 puntas/cm). Después del devanado del hilo Spectra[®] 1000, se aplicaron tiras de 2 pulgadas (5,08 puntas/cm) de anchura de cinta de enmascaramiento sobre las áreas recubiertas por la cinta adhesiva doble a fin de anclar firmemente las fibras en su lugar. Las cintas adhesivas, junto con la película Halar[®] y la fibra Spectra[®], se cortaron a lo largo de la línea de centros de la cinta adhesiva para producir esterillas con longitudes de fibra de 8 pulgadas (20,32 cm) y anchura de 48 pulgadas (121,92 cm). Las esterillas se cortaron ulteriormente a tamaños convenientes para utilización con las fibras elastómeras. Se preparó una fibra elastómera de monofilamentos de Kraton[®] G1650 (2212) denier por extrusión del polímero a través de una hilera de 0,02 pulgadas (0,051 cm) a 260°C utilizando un reómetro capilar Instron. La banda de fibras paralelas, de 8 pulgadas (20,32 cm) en cuadro, se pegó con cinta adhesiva a una placa metálica y se aplicó cinta adhesiva doble en ambos lados de la banda con la longitud de la cinta paralela a la dirección longitudinal de las fibras. Las fibras de Kraton[®] G1650 se extendieron perpendicularmente a la dirección de la fibra y se anclaron a la cinta por ambos lados de la banda a intervalos de 1 cm.

20

25

30

Se prepararon cintas uni-direccionales robustas por moldeo entre placas metálicas con película Halar[®] en un lado y retirada posterior de la misma después del moldeo a 125°C a baja presión en una prensa hidráulica. Las cintas se doblaron en cruz y se moldearon de nuevo para crear paneles 0/90 que tenían una densidad total de área de 0,154 kg/m² y 32 por ciento en peso de matriz. La anchura de la fibra Kraton[®] G1650 deformada era aproximadamente 3 mm, correspondiente a una cobertura del área de 49 por ciento. Después de cierta flexión inicial, se creó un panel suave de baja fricción. Durante el proceso de moldeo se produjo deformación de las fibras Spectra[®], se eliminaron los poros, y la rigidez inicial era alta, en comparación con el material flexionado.

35

40

11.2

Esta muestra era idéntica al Ejemplo 11.1, excepto que la fibra Kraton[®] se desmenuzó en largos de 3 cm que se dispusieron aleatoriamente sobre la banda de fibras. Ésta se moldeó luego para producir una cinta uni-direccional. El flujo del material Kraton[®] G1650 causó una deformación significativa en la banda de fibra, una característica indeseable.

45

11.3

Esta muestra era similar al Ejemplo 11.1, excepto que la fibra elastómera era Kraton[®] G1651 de 275 denier, que se extruyó a través de una hilera de 0,007 pulgadas a 260°C. Tanto la cinta uni-direccional como el panel 0/90 doblado en cruz resultante tenían 5,5 por ciento en peso de matriz. La densidad superficial del panel 0/90 era 0,1113 kg/m². La fibra elastómera se ensanchó a menos de 1 mm, dando como resultado que el 20 por ciento del área del panel tenía cobertura elastómera.

50

55

11.4

Esta muestra era similar al Ejemplo 11.1, excepto que las fibras elastómeras (Kraton[®] G1651 de 811 denier) estaban orientadas a 45 grados respecto de la dirección longitudinal de las fibras Spectra[®]. La fibra elastómera se extruyó a través de una hilera de 0,012 pulgadas (0,0305 cm) a 260°C. Tanto la cinta uni-direccional como el panel 0/90 doblado en cruz resultante tenían 20 por ciento en peso de matriz. Eran posibles dos estructuras diferentes, con las fibras elastómeras formando una figura de diamante o una serie de líneas paralelas a 45° respecto a la longitud de las fibras Spectra[®]. Cuando los lados ricos en resina se prensaron juntos, el panel moldeado final era coherente y tenía muy baja fricción.

60

65

ES 2 200 846 T5

Ejemplo 12

Se prepararon cintas de la manera siguiente: Se aplicó sobre un tambor película de PE, de 0,00035 pulgadas (0,000889 cm) de espesor, fabricada por Raven Industries of Sioux City, South Dakota; el tambor se hizo girar y se pulverizó látex sobre la superficie de la película formando una dispersión de gotitas estáticamente uniforme. Se devanó luego sobre el tambor fibra Spectra® 1000/650 denier, 240 filamentos por punta, y la banda de fibra Spectra® se pulverizó con el látex.

Estas cintas eran suficientemente robustas para ser manipuladas a fin de preparar un panel doblado en cruz final adecuado para aplicaciones de chalecos antibala. Cintas uni-direccionales se doblaron en cruz (0/90) y se moldearon en condiciones diferentes. Los paneles doblados en cruz mostraban generalmente una combinación de flexibilidad satisfactoria con eficiencia balística satisfactoria. Los paneles doblados en cruz demostraron que el control de la cantidad de matriz, la consolidación y la distribución pueden adaptarse con las propiedades para aplicarlos a un uso particular.

12.1

Una banda de fibras paralelas se recubrió uniformemente con una solución de Kraton® D1107 en ciclohexano, y se hizo pasar luego a través de una cámara de secado para eliminar el disolvente a fin de producir un material de cinta uni-direccional. Este material se dobló en cruz y se estratificó película de polietileno, de 0,00035 pulgadas (0,000889 cm) de espesor, fabricada por Raven Industries of Sioux City, South Dakota, sobre las superficies superior e inferior a fin de prevenir que los paneles se pegaran entre sí. Las condiciones de moldeo fueron 120°C durante 10 minutos. La densidad superficial del panel, la fibra, la matriz, y la película de PE eran 0,147, 0,105, 0,0262 y 0,0157 kg/m², respectivamente. La película de PE tenía un punto de fusión de 114°C. La película de polietileno aportaba peso y rigidez sobre la matriz de Kraton® D1107, por sí sola.

12.2: Matriz presente como dominios termoplásticos discretos

Una película Halar® (un producto de AlliedSignal Specialty Films de Pottsville, PA) se devanó alrededor de un tambor (de 4 pies (121,92 cm) de longitud por 30 pulgadas (76,2 cm) de diámetro). El tambor se puso en rotación y se devanó fibra Spectra® 1000 (1300 denier), a 9,26 puntas por pulgada (3,65 puntas/cm). La banda de fibras se pulverizó con un látex (Kraton® D1107 y Prinlin B7137X-1, un producto de Pierce y Stevens en relación de peso 3:1). Esta cinta uni-direccional, junto con el respaldo de Halar® se cortó en cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm) y se dobló en cruz 0/90 con la cinta en el interior. El material doblado en cruz se moldeó luego a 125°C durante 15 minutos a 10 toneladas/pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). Se retiró la película Halar® y se aplicó una película de polietileno (idéntica a la película utilizada en el Ejemplo 12.1) en las superficies exteriores del panel 0/90, y el conjunto total se moldeó de manera idéntica al primer moldeo, excepto que el tiempo de moldeo fue 2 minutos. Se superpusieron juntos 8 paneles cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm), se inmovilizaron y se ensayaron contra un respaldo de arcilla utilizando balas de plomo de calibre 0,38 (158 granos) (10,24 g). El valor V₅₀ era 824 pies/s (251,2 m/s).

12.3

Kraton® D1107 y dominios de matriz Prinlin con película de PE (los dominios de matriz se pulverizaron) 8 paneles, % en peso de fibra a 81 por ciento ADT = 1,04 kg/m²

Esta muestra se construyó de modo similar al Ejemplo 12.2, excepto que se devanó una película de polietileno (idéntica a la película aplicada sobre la superficie de los paneles del Ejemplo 12.2) sobre un tambor metálico (de 4 pies de longitud y 30 pulgadas de diámetro) y se pulverizó un látex sobre su superficie (la densidad superficial del material Kraton®/Prinlin pulverizado sobre la superficie era 0,0019 kg/m²). Se crearon dominios circulares de elastómero dentro del plano de la cinta en el intervalo de tamaños de 125 a 250 μm y que cubrían aproximadamente el 25 por ciento de la superficie de la película. Se llevó a cabo el proceso de pulverización con un instrumento Wagner Power Painter - Modelo 310 utilizando una boquilla de 0,8 mm. La pulverización se inició por un extremo del tambor rotativo y avanzó hacia el otro extremo, produciendo dominios de matriz circulares individuales. La fibra Spectra® 1000 se devanó de manera idéntica a la descrita en el Ejemplo 12.2, y la esterilla de fibras se pulverizó también de manera similar al Ejemplo 12.2. Esto produjo una cinta uni-direccional robusta con la eliminación de un respaldo de desprendimiento. Se moldearon una serie de paneles 0/90 con la película de polietileno en la superficie. El moldeo se llevó a cabo a 80°C, 95°C, 105°C y 130°C durante 15 minutos a 10 toneladas/pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). A medida que aumentaba la temperatura de moldeo, los paneles se volvían más semejantes a papel y menos semejantes a tela en flexibilidad. El panel moldeado a 95°C se flexionó unas cuantas veces y se evaluó respecto a flexibilidad de una manera como la descrita en el Ejemplo 10.10. El panel tenía una flexibilidad de 0,96 y un porcentaje de flexibilidad de 114 por ciento comparado con la tela balística (véase el Ejemplo 10.10).

Se moldeó un panel 0/90 contra un conjunto de arandelas (0,075 pulgadas (1,91 mm) de espesor, diámetro exterior 0,87 pulgadas (22,1 mm) y diámetro interior 0,37 pulgadas) (9,40 mm). Se estamparon en el panel figuras de arandela totalmente consolidadas. Esto demostró que pueden generarse patrones de consolidación a partir de los paneles de

ES 2 200 846 T5

esta invención. Pueden construirse fácilmente estructuras de dominios útiles, que proporcionan líneas continuas que pueden doblarse fácilmente (tales como conjuntos de triángulos equiláteros).

Ocho de los paneles moldeados a 95°C se ensayaron contra balas de plomo de calibre 0,38. Adicionalmente, se dispuso un panel en un molde de unión por puntos que tenía una rejilla cuadrada con dominios circulares realzados en las intersecciones de la rejilla (las secciones circulares eran de 1,0 mm de diámetro y la distancia de centro a centro era de 7 mm). El panel se dispuso en una prensa a aproximadamente 500 psi (3.450 kPa) y se moldeó durante 150 segundos a 115°C. Los dominios circulares se consolidaron (aproximadamente 1,6 por ciento del área) y las áreas restantes se mantenían sin consolidar. El panel se mantenía flexible.

12.4

Esta muestra se preparó como se describe en el Ejemplo 12.3.

TABLA 4

Eficiencia balística comparativa del blindaje flexible contra balas de plomo de calibre 0,38

Muestra	ADT (kg/m ²)	Fibra %p	V ₅₀ (ft/s) [m/s]	SEAT (Jm ² /kg)	Dominios
12.1	1,05	72	720 [219,5]	234	No
12.2	1,04	81	824 [251,2]	310	Sí
12.3	1,24	81	789 [240,5]	296	Sí
12.4	1,04	78	858 [261,5]	327	Sí

Ejemplo 13

Se investigaron las estructuras siguientes:

A. Material Spectra Shield® de elemento simple

Esta estructura, que incorpora material preimpregnado 0/90, requiere película de PE en las partes superior e inferior para prevenir la fusión de los paneles debida a la adhesividad de la matriz (Kraton® D1107). Los paneles son coherentes y tienen un % en peso de fibra relativamente bajo (72 por ciento). La construcción de tipo sándwich impide la flexibilidad, como se muestra en la Tabla 5.

B. Modificación menor del elemento simple para eficacia mejorada

La idea básica es emplear dominios de matriz en sustitución de la disposición de matriz continua en el producto comercial A, a fin de conseguir más flexibilidad. Esto se hizo pulverizando un látex de Kraton® D1107 a través de un pulverizador de pintura sobre una banda de fibras en un tambor rotativo, dando una distribución estadísticamente uniforme. El proceso era muy simple produciendo dominios en la superficie de la esterilla de fibras. Las superficies ricas en resina se adaptaron, y se aplicó película de PE en la parte superior y en la parte inferior. El conjunto se moldeó para producir paneles flexibles que se superpusieron para fabricar dianas balísticas, dando un 81 por ciento en peso de fibra. Con referencia a la Tabla 5, se observará que la eficiencia balística (SEAT) es aproximadamente 1,3 veces la del control comercial (A), y que el porcentaje en peso de fibra es sustancialmente mayor que para el producto comercial.

C. Matriz-Polvo de PE diseñado para moldeo rotativo

Los resultados balísticos óptimos se obtuvieron con este sistema. Un polvo de polietileno lineal de baja densidad (T_m = 105°C) se bombeó en forma de lodo líquido sobre una esterilla de fibras en un tambor rotativo. El panel 0/90 fabricado a partir de ello era flexible y tenía una baja fricción superficial. Las ventajas de los polvos de PE eran su bajo coste y procesos de fabricación sin disolventes. Con referencia a la Tabla 5, la eficiencia balística (SEAT) era excelente en comparación con la muestra de control A.

D(1)-D(2). Matriz EPDM/polvo de PE en relación de peso 1:4

Se encontraron algunas dificultades en la fabricación de bandas de fibras paralelas con polvo de PE debido a que el polvo no se adhería a la fibra sobre el tambor y tendía a desprenderse. Se descubrió que un lodo líquido de polvo de PE en una solución de EPDM se adhería perfectamente a la esterilla de fibras en el tambor rotativo. Sin embargo, la eficiencia balística no era tan satisfactoria como la obtenida cuando se utilizó exclusivamente el polvo de PE.

ES 2 200 846 T5

La Tabla 5 resume la eficacia balística de estos materiales experimentales, basada en valores SEAT.

TABLA 5

Eficiencia balística comparativa del blindaje flexible contra balas de plomo de calibre 0,38

Muestra	ADT	Fibra %p	V_{50} (ft/s) [m/s]	SEAT (Jm ² /kg)	Dominios
A (control)	1,05	72	720 [219,5]	234	No
B	1,04	81	824 [251,2]	310	Sí
C	0,981	88	854 [260,3]	353	Sí
D(1)	1,00	85	774 [235,9]	283	Sí
D(2)	1,04	80	750 [228,6]	257	Sí

Ejemplo 14

Se preparó una diana flexible reforzada con fibra de aramida como se describe en el Ejemplo 12.3. Se empleó fibra Twaron (un producto de Akzo, hilo de 1450 denier, 1,5 denier por filamento, resistencia a la tracción 24,4 g/denier, módulo 805 g/denier) en sustitución del hilo Spectra® 1000 y se devanó sobre el tambor a 8,3 vueltas por pulgada (3,27 vueltas/cm). La diana, que tenía 7 paneles 0/90 con ADT = 0,995 kg/m², se ensayó balísticamente contra una bala de plomo 0,38. El valor V_{50} era 924 ft/s (281,6 m/s) y el valor SEAT era 408 J-Kg/m². La estructura proporcionaba una protección balística satisfactoria.

Ejemplo 15

15.1

Una película Halar® (un producto de AlliedSignal Specialty Films, Pottsville, PA) se devana alrededor de un tambor de 4 pies (121,92 cm) de longitud por 30 pulgadas (76,2 cm) de diámetro. El tambor se pone en rotación y se devanó fibra PBZO (1300 denier) con 9,26 puntas por pulgada (3,65 puntas/cm). La banda de fibras se pulveriza con un látex (Kraton® D1107 y Prinlin B7137X-1, un producto de Pierce y Stevens en relación de peso 3:1). Esta cinta unidireccional, junto con el respaldo de Halar®, se corta en cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm) y se dobla en cruz 0/90 con la cinta del interior. EL material doblado en cruz se moldea luego a 125°C durante 15 minutos a 10 toneladas/pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). La película Halar® se retira y se aplica una película de poli-etileno sobre las superficies exteriores del panel 0/90, y se moldea el montaje total. Se superponen 8 paneles cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm) juntos, se inmovilizan y se ensayan contra un respaldo de arcilla utilizando balas de plomo de calibre 0,38 (158 granos) (10,24 g). Es de esperar que el valor V_{50} sea mayor que una cantidad similar de fibra PBZO en un producto convencional de estilo Shield.

Ejemplo 16

16.1

Una película Halar® (un producto de AlliedSignal Specialty Films, Pottsville, PA) se devana alrededor de un tambor, de 4 pies (121,92 cm) de longitud por 30 pulgadas (76,2 cm) de diámetro. El tambor se hace girar y se devanó fibra de PBZT (1300 denier) con 9,26 puntas por pulgada (3,65 puntas/cm). La banda de fibra se pulveriza con un látex (Kraton® D1107 y Prinlin B7137X-1, un producto de Pierce y Stevens en relación de peso 3:1). Esta cinta unidireccional, junto con el respaldo de Halar® se corta en cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm) y se dobla en cruz 0/90 con la cinta en el interior. El material doblado en cruz se moldea luego a 125°C durante 15 minutos a 10 toneladas/pie² (1,076 x 10⁵ kg/m²). La película Halar® se retira y se aplica una película de polietileno sobre las superficies exteriores del panel 0/90, y se moldea el conjunto total. Se superponen 8 paneles cuadrados de 15 pulgadas (38,1 cm) juntos, se inmovilizan y se ensayan contra un respaldo de arcilla utilizando balas de plomo de calibre 0,38 (158 granos) (10,24 g). Es de esperar que el valor V_{50} sea mayor que una cantidad similar de fibra PBZT en un producto convencional de estilo Shield.

El sumario, la descripción, los ejemplos y los dibujos de la invención que anteceden no deben interpretarse como limitantes, sino que son únicamente ilustrativos de las características de la invención que se definen en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

5 1. Un artículo designado para resistir impactos balísticos, seleccionados entre un chaleco antibalas, un casco y
equipos de protección corporal, que comprende un material compuesto (10) que comprende un tejido fibroso que es
una capa de una pluralidad de filamentos (16) uni-direccionales y una pluralidad de islas de matriz (18), conectando
cada una de dichas islas de matriz (18) al menos dos filamentos (16), manteniendo dichas islas de matriz (18) juntos
la pluralidad de filamentos (16) en una estructura unitaria, **caracterizado** porque cada una de dichas islas de ma-
triz (18) tiene un tamaño medio menor que aproximadamente 5 mm y en el cual los filamentos (16) son filamentos
10 seleccionados del grupo constituido por polietileno de peso molecular ultraelevado, polipropileno de peso molecular
ultraelevado, aramida, poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, polibenzoxazol, polibenzotiazol y combinaciones de los
mismos.

15 2. El artículo de la reivindicación 1, en el cual la relación en volumen de islas de matriz (18) a la pluralidad de
filamentos (16) es aproximadamente 0,4 o menos.

3. El artículo de la reivindicación 2, en el cual la relación en volumen de islas de matriz (18) a la pluralidad de
filamentos (16) es aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,02.

20 4. El artículo de la reivindicación 3, en el cual la relación en volumen de islas de matriz (18) a la pluralidad de
filamentos (16) es aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,05.

5. El artículo de la reivindicación 1, en el cual la matriz de dominio proporciona una estructura de filamentos
robusta.

25 6. El artículo de la reivindicación 1, en el cual el tamaño medio de las islas de matriz (18) es menor que 3 mm en
una dimensión planar.

30 7. El artículo de la reivindicación 1, en el cual el tamaño medio de las islas de matriz (18) es menor que 1 mm en
una dimensión planar.

35

40

45

50

55

60

65

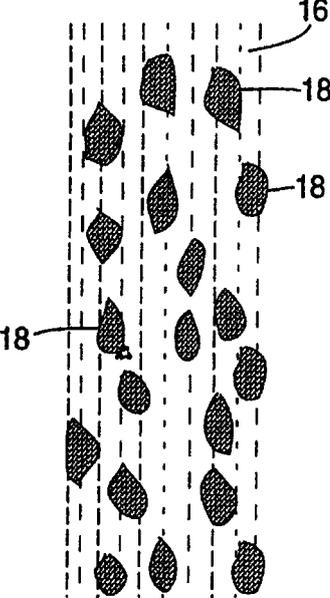


FIG. 1A

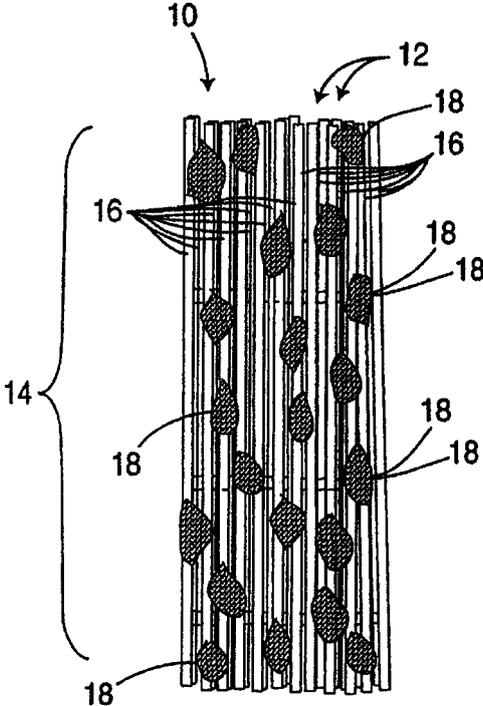


FIG. 1

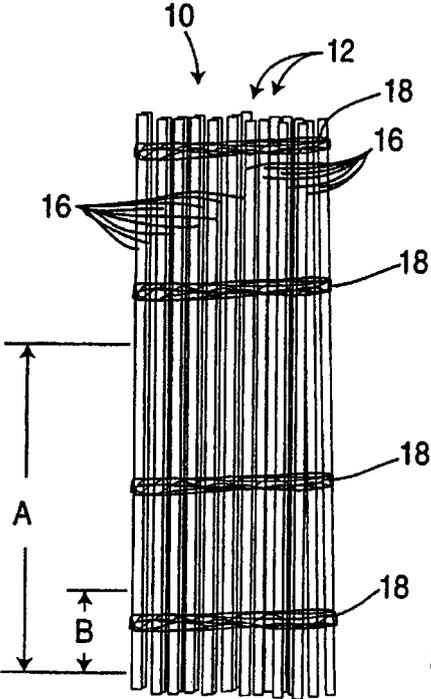


FIG. 2

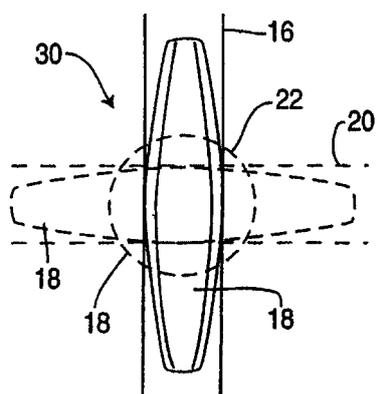


FIG. 3

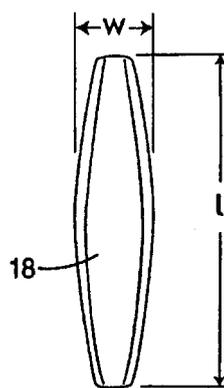


FIG. 3A

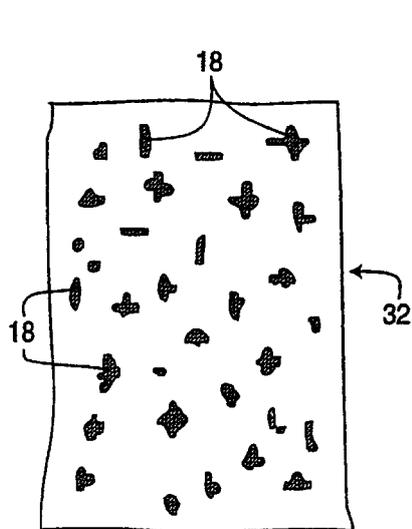


FIG. 4B

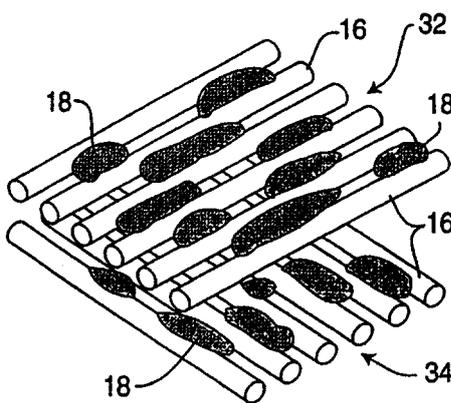


FIG. 4A

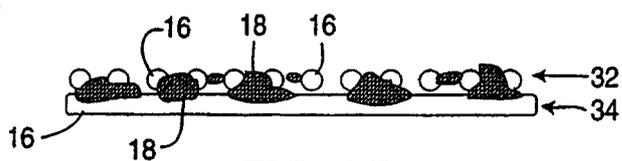


FIG. 4C

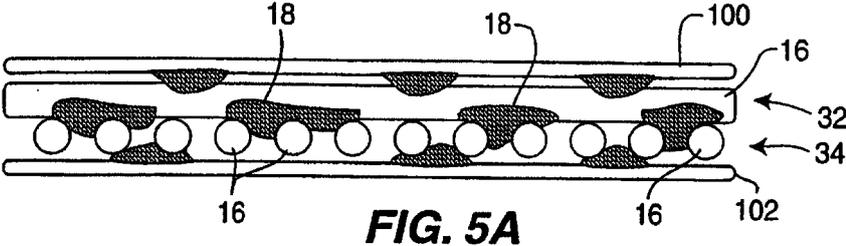


FIG. 5A

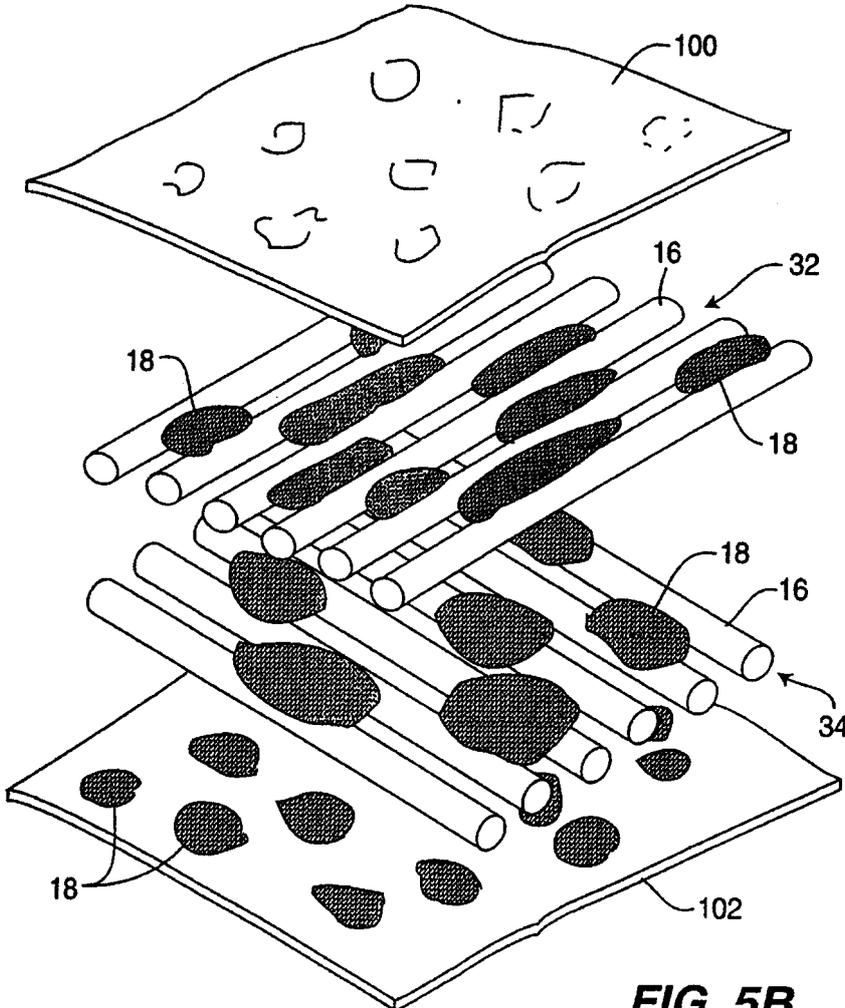


FIG. 5B

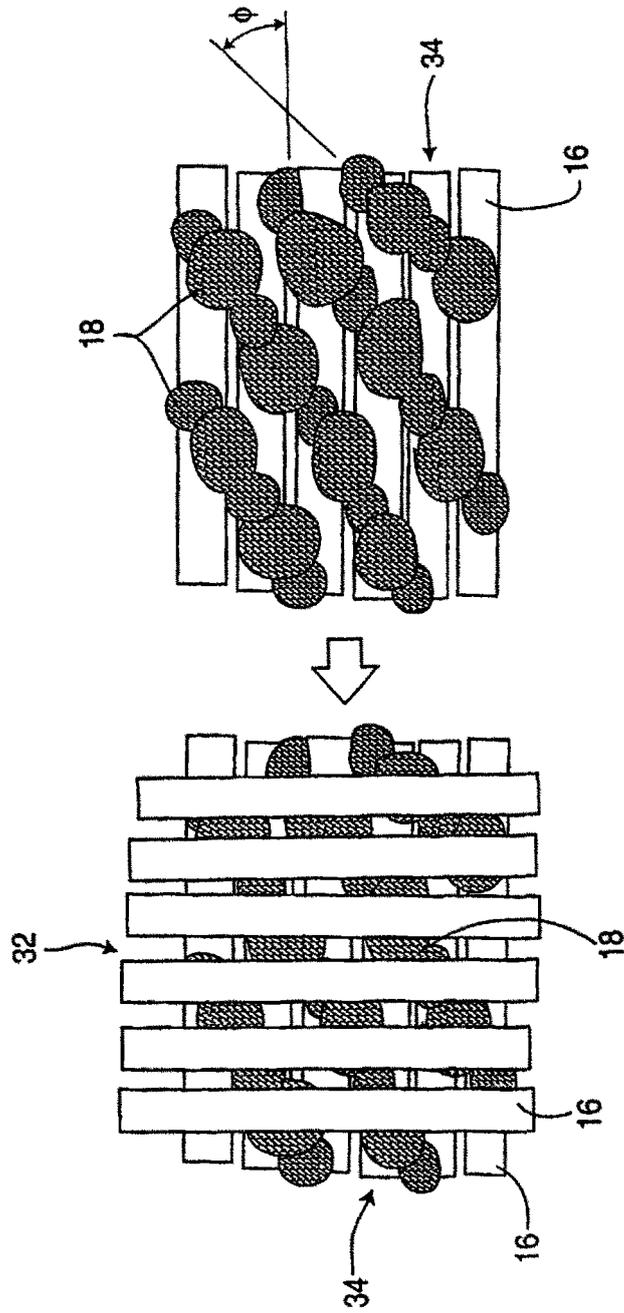


FIG. 6

