(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104641034 A
(43)申请公布日 2015.05.20

(21)申请号 201380050222.8
(22)申请日 2013.07.15
(30)优先权数据
61/676398 2012.07.27 US
13/795167 2013.03.12 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/050468 2013.07.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/058494 EN 2014.04.17
(71)申请人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州
(72)发明人 H.G. 阿迪夫 R. 克莱因 J.A. 杨 T. 谭
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 赵苏林 徐厚才
(51)Int.Cl.
D06M 10/02(2006.01)
D06M 10/00(2006.01)

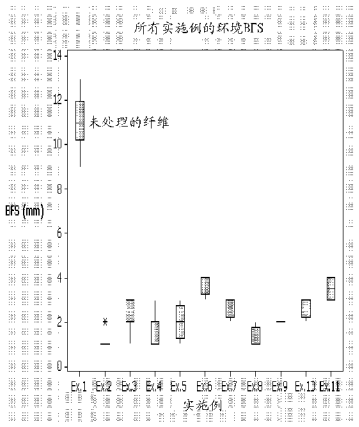
权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

新型UHMWPE纤维和制造方法

(57)摘要

制备超高分子量聚乙烯纱的方法，由其制成的纱和制品。使高定向纱的表面经历提高在纱表面的表面能的处理，并在处理后立即用保护性涂料涂布以提高处理的预期贮藏寿命。



CN 104641034 A

1. 一种方法，该方法包括：

a) 提供一根或多根高定向的纤维，所述高定向纤维的每一根具有大于 27 克 / 旦的韧度并具有基本被纤维表面整理剂覆盖的表面；

b) 从所述纤维表面脱除至少一部分的纤维表面整理剂以至少部分暴露出下面的纤维表面；

c) 在有效提高所述纤维表面的表面能的条件下处理所述暴露的纤维表面；和

d) 将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面上以由此形成涂布的、经处理的纤维。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 c) 的处理步骤包括电晕处理或等离子体处理。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述保护性涂料占纤维重量 + 保护性涂料重量的小于大约 5 重量 %。

4. 权利要求 1 的方法，进一步包括将该涂布的、经处理的纤维通过一个或多个干燥器以干燥该涂布的、经处理的纤维上的涂料。

5. 权利要求 1 的方法，其中该方法包括提供多根在步骤 d) 中制成的涂布的、经处理的纤维，任选将聚合粘合剂材料施加到至少一部分所述纤维上，和由所述多根纤维制造织造或非织造织物。

6. 由权利要求 5 的方法制成的纤维复合材料。

7. 一种方法，该方法包括：

a) 提供一根或多根高定向的纤维，所述高定向纤维的每一根具有大于 27 克 / 旦的韧度并具有至少部分暴露的表面区域，所述表面区域至少部分不具有纤维表面整理剂；

b) 在有效提高所述纤维表面的表面能的条件下处理该暴露的纤维表面；和

c) 将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面上以由此形成涂布的、经处理的纤维。

8. 权利要求 7 的方法，其中步骤 b) 的处理步骤包括电晕处理和等离子体处理。

9. 权利要求 7 的方法，其中该方法包括提供多根在步骤 c) 中制成的涂布的、经处理的纤维，任选将聚合粘合剂材料施加到至少一部分所述纤维上，和由所述多根纤维制造织造或非织造织物。

10. 一种方法，该方法包括：

a) 提供一根或多根经处理的高定向的纤维，其中所述经处理的高定向的纤维的表面在有效提高所述纤维表面的表面能的条件下进行处理；其中所述经处理的高定向的纤维的每一根具有大于 27 克 / 旦的韧度；和

b) 将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面上以由此形成涂布的、经处理的纤维，其中在提高所述纤维表面的表面能的处理后立即将所述保护性涂料施加到该经处理的纤维表面上。

新型 UHMWPE 纤维和制造方法

[0001] 对相关申请的交叉引用

本申请要求 2012 年 7 月 27 日提交的共同待审的美国临时申请序号 No. 61/676,398 的权益，其公开内容全文经此引用并入本文。

[0002] 发明背景。

发明领域

[0003] 本发明涉及制备超高分子量聚乙烯（“UHMW PE”）纱的方法、由其制成的纱和制品。

[0004] 相关技术描述

由包含高强度合成纤维的复合材料制成的防弹制品是公知的。许多类型的高强度纤维是已知的，且每种类型的纤维具有其自身的独特特征和性质。就此而言，纤维的一个定义性特征是纤维与表面涂料，如树脂涂料粘合或粘着的能力。例如，超高分子量聚乙烯纤维是天然惰性的，而芳族聚酰胺纤维具有含有极性官能团的高能表面。相应地，树脂通常对芳族聚酰胺纤维表现出比对惰性 UHMW PE 纤维更强的亲合力。但是，合成纤维也通常已知天然倾向于静电积聚并因此通常要求施加纤维表面整理剂 (finish) 以利于进一步加工成可用的复合材料。纤维整理剂用于降低静电积聚，在无捻或非缠结纤维的情况中，有助于保持纤维内聚力和防止纤维缠结。整理剂还润滑纤维表面，保护纤维免受设备破坏和保护设备免受纤维破坏。

[0005] 本领域教导了用于多种工业的许多类型的纤维表面整理剂。参见例如美国专利 5,275,625、5,443,896、5,478,648、5,520,705、5,674,615、6,365,065、6,426,142、6,712,988、6,770,231、6,908,579 和 7,021,349，它们教导了用于纺成纤维的纺丝整理剂组合物。但是，典型的纤维表面整理剂不是普遍合意的。一个重要原因是因为纤维表面整理剂会干扰聚合粘合剂材料在纤维表面，包括芳族聚酰胺纤维表面上的界面粘结或粘合。聚合粘合剂材料的强粘合在防弹织物，尤其是非织造复合材料，如 Honeywell International Inc. of Morristown, NJ 生产的非织造 SPECTRA SHIELD® 复合材料的制造中是重要的。聚合粘合剂材料在纤维表面上的粘合不足可能降低纤维 - 纤维粘合强度和纤维 - 粘合剂粘合强度并由此使结合的纤维互相分离和 / 或使粘合剂从纤维表面上层离。在尝试将保护性聚合组合物施加到机织物上时也认识到类似的粘合问题。这有害地影响此类复合材料的防弹性质（防弹性能）并造成灾难性的产品失效。

[0006] 从共同待审的申请序号 61/531,233; 61/531,255; 61/531,268; 61/531,302; 61/531,323; 61/566,295 和 61/566,320（其每一个经此引用并入本文）已知，当施加材料直接与纤维表面粘合而非施加在纤维整理剂之上时，其在纤维上的粘合强度提高。此直接施加能够通过在纤维上施加此材料，例如聚合粘合剂材料前和在将纤维结合为纤维层或织物前至少从纤维部分脱除预存在的纤维表面整理剂实现。

[0007] 从上述共同待审的申请还已知，可以用多种表面处理，例如等离子体处理或电晕处理来处理纤维表面，以提高纤维表面处的表面能并由此提高材料粘合到纤维表面的能力。所述表面处理当直接实施在暴露的纤维表面上而非纤维整理剂之上时是特别有效的。

结合的整理剂脱除和表面处理减低了当用于防弹复合材料中时纤维彼此层离和 / 或从纤维表面涂层层离的趋势。但是，已知这些表面处理的效果是具有贮藏寿命。随着时间推移，附加的表面能衰减且处理的表面最终返回到其最初的达因水平。当处理的纤维不是立即制成复合材料而是贮藏用于将来的用途时，这种处理的衰减是特别明显的。因此，在本领域中存在保存表面处理并由此提高经处理纤维的贮藏寿命的方法的需要。

[0008] 发明概述

本发明提供了一种方法，该方法包括 ：

a) 提供一根或多根高定向的纤维，所述高定向纤维的每一根具有大于 27 克 / 旦的韧度并具有基本被纤维表面整理剂覆盖的表面 ；

b) 从所述纤维表面脱除至少一部分的纤维表面整理剂以至少部分暴露出下面的纤维表面 ；

c) 在有效提高所述纤维表面的表面能的条件下处理所述暴露的纤维表面 ；和

d) 将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面上以由此形成涂布的、经处理的纤维。

[0009] 本发明还提供一种方法，该方法包括 ：

a) 提供一根或多根高定向的纤维，所述高定向纤维的每一根具有大于 27 克 / 旦的韧度并具有至少部分暴露的表面区域，所述表面区域至少部分不具有纤维表面整理剂 ；

b) 在有效提高所述纤维表面的表面能的条件下处理该暴露的纤维表面 ；和

c) 将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面上以由此形成涂布的、经处理的纤维。

[0010] 本发明进一步提供了一种方法，该方法包括 ：

a) 提供一根或多根经处理的高定向的纤维，其中所述经处理的高定向的纤维的表面在有效提高所述纤维表面的表面能的条件下进行处理 ；其中所述经处理的高定向的纤维的每一根具有大于 27 克 / 旦的韧度 ；和

b) 将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面上以由此形成涂布的、经处理的纤维，其中在提高所述纤维表面的表面能的处理后立即将所述保护性涂料施加到该经处理的纤维表面上。

[0011] 还提供由所述方法制成的纤维复合材料。

[0012] 附图的简要描述

图 1 是根据表 1 和 2 中的数据的实施例 1-11 的环境背衬凹陷深度(backface signature)性能的图示。

[0013] 图 2 是反映相对彼此在纤维处理和纤维加工时间上的差异的实施例 1-11 的环境背衬凹陷深度性能的图示。

[0014] 发明详述

提供处理和涂布高定向的、高强度纤维的方法。如在本文中所用，“高定向”纤维，或称作高定向纱，是已经经历一个或多个拉伸步骤的纤维(或纱)，所述拉伸步骤导致具有大于 27 克 / 旦的韧度的纤维的制造。在共同拥有的美国专利申请公开 2011/0266710 和 2011/0269359 (其在同此一致的程度上经引用并入本文) 中，描述了制造拉伸纤维，包括高定向纤维的合意方法。如在所述公开中描述的，高定向的纤维(纱)通常由凝胶纺丝法制造，

并与“部分定向”纤维(或“部分定向纱”)区别在于高定向纤维已经经历后－拉伸操作并因此具有比部分定向纤维更高的纤维韧度。参见例如美国专利6,969,553和7,370,395,和美国公开2005/0093200、2011/0266710和2011/0269359(其每个全文引入本文),其描述了在部分定向纱/纤维上实施以形成高定向纱/纤维的后－拉伸操作。在本发明的背景中,高定向纤维(纱)具有大于 27克/旦的纤维韧度,而部分定向的纤维(纱)具有小于或等于27克/旦的纤维韧度。根据本发明,提供一种方法,其中优选所有纤维拉制步骤在用保护性涂料涂布纤维前完成。

[0015] 本文所用的术语“韧度”是指以无应力试样的力(克)/单位线性密度(旦)表示的拉伸应力并通过ASTM D2256测量。纤维的“初始模量”是代表其抗形变性的材料性质。术语“拉伸模量”是指以克－力/旦(g/d)表示的韧度变化与以原始纤维长度的分数(in/in)表示的应变变化的比率。为进一步限定本发明,“纤维”是长度尺寸远大于宽度和厚度的横向尺寸的细长体。用于本发明的纤维的横截面可千差万别,它们的横截面可以是圆形、扁平或椭圆形。因此术语“纤维”包括具有规则或不规则横截面的丝、带、条等,但该纤维优选具有基本圆形横截面。本文所用的术语“纱”定义为由许多纤维构成的单束。单纤维可以由仅一根丝形成或由多根丝形成。由仅一根丝形成的纤维在本文中被称作“单一丝”纤维或“单丝”纤维,由多根丝形成的纤维在本文中被称作“复丝”纤维。

[0016] 通常对所有纤维施加纤维表面整理剂以促进其加工性。为允许纤维表面的直接等离子体或电晕处理,存在的纤维表面整理剂需要至少部分从纤维表面脱除,优选从将形成纤维复合材料的部分或全部组分纤维的全部或部分纤维表面基本完全脱除。纤维整理剂的这种脱除还将用于增强纤维－纤维摩擦和允许树脂或聚合粘合剂材料直接粘合到纤维表面上,由此提高纤维－涂料粘合强度。

[0017] 纤维表面整理剂的至少部分脱除最优选在所有纤维拉伸/拉制步骤一完成时就开始。洗涤纤维或以其它方式除去纤维整理剂的步骤除去足够的纤维整理剂以暴露出至少一部分下方纤维表面,尽管应该期望不同的脱除条件脱除不同量的整理剂。例如,洗涤剂的组成(例如水)、洗涤技术的机械属性(例如水接触纤维的力;洗涤浴的搅动等)之类的因素会影响除去的整理剂的量。对本文目的而言,用于实现纤维整理剂的最低限度脱除的最低限度加工通常暴露出至少10%的纤维表面积。优选除去纤维表面整理剂以使纤维主要不含纤维表面整理剂。本文所用的“主要不含”纤维表面整理剂的纤维是已除去其整理剂的至少50重量%,更优选除去其整理剂的至少大约75重量%的纤维。其甚至更优选基本不含纤维表面整理剂的纤维。“基本不含”纤维整理剂的纤维是已除去其整理剂的至少大约90重量%,最优选已除去其整理剂的至少大约95重量%的纤维,由此暴露出至少大约90%或至少大约95%的之前被纤维表面整理剂覆盖的纤维表面积。最优选地,任何残留整理剂会以占纤维重量 + 整理剂重量的小于或等于大约0.5重量%,优选小于或等于大约0.4重量%,更优选小于或等于大约0.3重量%,更优选小于或等于大约0.2重量%,最优选占纤维重量 + 整理剂重量的小于或等于大约0.1重量%的量存在。

[0018] 根据纤维整理剂组合物的表面张力,整理剂可能表现出在纤维表面上自分布的倾向,即使除去显著量的整理剂。因此,主要不含纤维表面整理剂的纤维可能仍有一部分表面积被纤维整理剂的极薄涂层覆盖。但是,这种残留纤维整理剂通常会作为整理剂的残留斑块而非连续涂层存在。相应地,具有主要不含纤维表面整理剂的表面的纤维优选具有至少

部分暴露出来并且未被纤维整理剂覆盖的其表面，其中优选小于 50% 的纤维表面积被纤维表面整理剂覆盖。如果纤维整理剂的脱除导致小于 50% 的纤维表面积被纤维表面整理剂覆盖，保护性涂料材料由此将与大于 50% 的纤维表面积直接接触。

[0019] 最优选地，从纤维上基本完全除去纤维表面整理剂并基本完全暴露出纤维表面。在这方面，基本完全除去纤维表面整理剂是除去至少大约 95%，更优选至少大约 97.5%，最优选除去至少大约 99.0% 的纤维表面整理剂，由此纤维表面至少大约 95% 暴露，更优选至少大约 97.5% 暴露，最优选至少大约 99.0% 暴露。理想地，除去 100% 的纤维表面整理剂，由此暴露出 100% 的纤维表面积。在除去纤维表面整理剂后，还优选在将聚合粘合剂材料、树脂或其它被吸附物施加到暴露的纤维表面上之前从纤维上清除任何脱除的整理剂颗粒。由于用于实现纤维整理剂的最低限度脱除的纤维加工通常暴露出至少大约 10% 的纤维表面积，尚未类似洗涤或处理以除去至少一部分纤维整理剂的相当纤维暴露出少于 10% 的纤维表面积——具有 0% 表面暴露或基本没有纤维表面暴露。

[0020] 用于除去纤维表面整理剂的任何传统已知的方法都可用于本发明的背景中，包括机械和化学技术手段。必要的方法通常取决于整理剂的组成。例如，在本发明的优选实施方案中，用仅用水就能洗掉的整理剂涂布纤维。通常，纤维整理剂会包含一种或多种润滑剂、一种或多种非离子乳化剂(表面活性剂)、一种或多种抗静电剂、一种或多种润湿和聚结剂和一种或多种抗微生物化合物的组合。本文中优选的整理剂制剂可以仅用水洗掉。也可以与化学试剂一起使用机械手段以改进化学脱除的效率。例如，可以通过控制水施加过程的力、方向、速度等提高使用去离子水除去整理剂的效率。

[0021] 最优选地，所述纤维用水洗涤和 / 或冲洗纤维，优选使用去离子水，在洗涤后任选干燥纤维，不使用任何其它化学品。在该整理剂不溶于水的另一些实施方案中，可以用例如擦洗剂、化学清洁剂或酶清洁剂除去或洗掉整理剂。例如，经此引用并入本文的美国专利 5,573,850 和 5,601,775 教导了使纱经过含有非离子表面活性剂(HOSTAPUR® CX，可购自 Clariant Corporation of Charlotte, N.C.)、磷酸三钠和氢氧化钠的浴，接着冲洗纤维。其它可用的化学剂非排他地包括醇，如甲醇、乙醇和 2- 丙醇；脂族和芳族烃，如环己烷和甲苯；氯化溶剂，如二氯甲烷和三氯甲烷。洗涤纤维还会除去任何其它表面污染物，以实现纤维与树脂或其它涂料材料之间的更密切接触。

[0022] 用水清洁纤维的优选方式无意受到限制，除了从纤维上基本除去纤维表面整理剂的能力。在优选方法中，通过包括使网或基本平行纤维的连续阵列经过加压喷水嘴以从纤维上洗涤(或冲洗)和 / 或物理除去整理剂的方法实现整理剂的脱除。任选在使纤维经过所述加压喷水嘴之前可将纤维预先浸泡在水浴中，和 / 或在使纤维经过所述加压喷水嘴之后浸泡，并也可任选在任何所述任选浸泡步骤之后通过使纤维经过附加的加压喷水嘴进行冲洗。洗涤 / 浸泡 / 冲洗过的纤维优选在洗涤 / 浸泡 / 冲洗完成后干燥。用于洗涤纤维的设备和方式无意受到限制，除了其必须能洗涤单独的复丝纤维 / 复丝纱而非织物，即在将它们织造或形成为非织造纤维层或层片之前。

[0023] 在将纤维表面整理剂脱除至所需程度(如果需要的话，干燥)后，该纤维经历有效提高纤维表面的表面能的处理。有用的处理非排他地包括电晕处理、等离子体处理、臭氧处理、酸蚀刻、紫外(UV)光处理或能够随时间老化或衰减的任何其它处理。还认识到，在纤维表面整理剂脱除后将保护性涂料施加到纤维上对纤维是有利的，即使它们未进行后续处理

或即使暴露的纤维表面用不改变纤维表面能的处理进行处理。这是因为公知合成纤维天然倾向于静电积聚和需要一些形式的润滑以保持纤维内聚力。保护性涂料对纤维表面提供足够的润滑，由此保护纤维免受设备破坏和保护设备免受纤维破坏。其还减低静电积聚和促进进一步加工成有用的复合材料。因此，并不改变纤维表面能和不具有处理老化或衰减风险的纤维表面处理也在本发明的范围内，因为保护性涂料具有许多益处。

[0024] 但是，最优选地，用有效提高纤维表面的表面能的处理来处理纤维，且最优选的处理是等离子体处理和电晕处理。等离子体处理和电晕处理都会在纤维表面改性纤维，由此增强随后在纤维表面上施加的保护性涂料的粘合。纤维整理剂的脱除能使这些附加工艺直接作用于纤维表面上而非作用于纤维表面整理剂或作用于表面污染物上。等离子体处理和电晕处理各自对于优化本体纤维(bulk fiber)与纤维表面涂料之间的相互作用以改进保护性涂料和后续施加的聚合 / 树脂粘合剂(聚合 / 树脂基质)涂料对纤维表面的锚固是特别合意的。

[0025] 电晕处理是使网形式或纤维的连续阵列形式的纤维经过电晕放电站，由此使纤维经过一系列提高纤维表面的表面能的高电压放电的方法。除了提高纤维表面的表面能外，电晕处理还可以使纤维表面凹陷和粗糙，例如通过在纤维表面中烧出小坑或孔，并且还可以通过部分氧化纤维表面将极性官能团引至表面。当电晕处理的纤维可氧化时，氧化程度取决于电晕处理的功率、电压和频率之类的因素。在电晕放电场内的停留时间也是一个因素，这可通过电晕处理机设计或通过该方法的线速度控制。合适的电晕处理单元可例如获自 Enercon Industries Corp., Menomonee Falls, Wis.，获自 Sherman Treaters Ltd, Thame, Oxon., UK 或获自 Softal Corona & Plasma GmbH & Co of Hamburg, Germany。

[0026] 在优选的实施方案中，使纤维经历大约 2 瓦特 /ft^2/min 至大约 100 瓦特 /ft^2/min，更优选大约 5 瓦特 /ft^2/min 至大约 50 瓦特 /ft^2/min，和最优选大约 20 瓦特 /ft^2/min 至大约 50 瓦特 /ft^2/min 的电晕处理。大约 1 瓦特 /ft^2/min 至大约 5 瓦特 /ft^2/min 的较低能量电晕处理也是可用的，但是效率会较低。

[0027] 在等离子体处理中，纤维经过充满惰性或非惰性气体，如氧气、氩气、氦气、氨或另外适当的惰性或非惰性气体，包括上述气体的组合的室中的电离气氛，由此使纤维与中性分子、离子、自由基以及紫外光的组合接触。在纤维表面，带电颗粒(离子)碰撞表面导致动能转移和电子交换等，由此提高纤维表面的表面能。表面与自由基之间的碰撞会导致类似的化学重排。经由通过受激原子和通过松弛至低能态的分子发射的紫外线轰击纤维表面也导致纤维基底的化学变化。由于这些相互作用，等离子体处理可以改变纤维的化学结构以及纤维表面的形貌。例如，类似于电晕处理，等离子体处理也可以向纤维表面添加极性和 / 或氧化纤维表面部分。等离子体处理也可用于降低纤维的接触角，提高纤维表面的交联密度，由此提高硬度、熔点和随后的涂料的锚固质量，并可以向纤维表面添加化学官能团和可能烧蚀纤维表面。这些效应同样取决于纤维化学，也取决于所用等离子体的类型。

[0028] 气体的选择对所需表面处理是重要的，因为使用不同的等离子气体不同地改变表面的化学结构。这由本领域技术人员决定。已知的是，例如，可以使用氨等离子体将胺官能团引至纤维表面，并可以使用氧等离子体引入羧基和羟基。相应地，反应性气氛可包含氩气、氦气、氧气、氮气、氨和 / 或已知适用于织物的等离子体处理的其它气体中的一种或多种。该反应性气氛可包含原子、离子、分子或自由基形式的这些气体中的一种或多种。例

如，在本发明的优选连续方法中，使网或纤维的连续阵列经过优选包含氩原子、氧分子、氩离子、氧离子、氧自由基以及其它痕量物类的受控反应性气氛。在一个优选实施方案中，该反应性气氛包含浓度为大约 90% 至大约 95% 氩和大约 5% 至大约 10% 氧的氩和氧，90/10 或 95/5 的氩 / 氧浓度是优选的。在另一优选实施方案中，该反应性气氛包含浓度为大约 90% 至大约 95% 氦和大约 5% 至大约 10% 氧的氦和氧，90/10 或 95/5 的氦 / 氧浓度是优选的。另一可用的反应性气氛是零气体气氛（zero gas atmosphere,），即包含大约 79% 氮、大约 20% 氧和少量其它气体的室内空气，其在一定程度上也可用于电晕处理。

[0029] 等离子体处理与电晕处理的区别主要在于，等离子体处理在受控的反应性气体气氛中进行，而在电晕处理中，反应性气氛是空气。等离子体处理机中的气氛容易控制和保持，从而以比电晕处理更可控和灵活的方式实现表面极性。放电是通过射频（RF）能量，其将气体离解成电子、离子、自由基和亚稳产物。等离子体中产生的电子和自由基碰撞纤维表面，以破坏纤维表面上的共价键并产生自由基。在间歇法中，在预定反应时间或温度后，切断工艺气体和 RF 能量并除去剩余气体和其它副产物。在本文中优选的连续法中，其是本文中优选的，使网或纤维的连续阵列经过包含所选反应性气体的原子、分子、离子和 / 或自由基以及其它痕量物类的受控反应性气氛。不断生成和补充反应性气氛，可能达到稳态组成，并且不切断或猝灭直至停止等离子体机。

[0030] 等离子体处理可以使用任何可用的市售等离子体处理机，如可获自 Softal Corona & Plasma GmbH & Co of Hamburg, Germany ;4th State, Inc of Belmont California ;Plasmatreat US LP of Elgin Illinois ;Enercon Surface Treating Systems of Milwaukee, Wisconsin 的等离子体处理机进行。等离子体处理可以在保持在真空下的室中或保持在大气条件下的室中进行。当使用大气体系时，完全封闭的室不是必须的。在非真空环境中，即在不是保持在完全或部分真空下的室内，等离子体处理或电晕处理纤维会提高纤维降解的潜力。这是因为反应性物类的浓度与处理压力成比例。增高的纤维降解潜力会通过减少处理室内的停留时间而抵消。在真空下处理纤维导致需要长处理停留时间。这不合意地导致大约 15% 至 20% 的纤维强度性能例如纤维韧度的典型损失。处理的破坏性 (aggressiveness) 可以通过减低处理的能通量减少，但这牺牲了增强涂料在纤维上的粘合的处理的效用。但是，当在至少部分脱除纤维整理剂后进行纤维处理时，纤维韧度损失低于 5%，典型地低于 2% 或低于 1%，通常不损失，且在一些情况中纤维强度性能实际上提高了，这是因为由于纤维表面的直接处理聚合纤维的增加的交联密度。当在至少部分脱除纤维整理剂后进行纤维处理时，处理有效得多并可以在不牺牲涂料粘合增强的情况下在多种能通量水平下在较少破坏性、非真空环境中进行。在本发明的最优选实施方案中，高韧度纤维在保持在大约大气压或高于大气压下的室内经历等离子体处理或电晕处理。作为次要益处，在大气压下的等离子体处理允许一次处理多于一根纤维，而在真空下的处理限于一次处理一根纤维。

[0031] 优选的等离子体处理法在约大气压，即 1 atm（760 mm Hg (760 torr)）下以大约室温（70 ℉ -72 ℉）的室的温度进行。等离子体室内的温度可能由于处理过程而改变，但温度通常在处理过程中不独立地冷却或加热，并且被认为不影响纤维处理，因为它们快速通过等离子体处理机。等离子体电极与纤维网之间的温度通常为大约 100℃。在优选具有受控 RF 功率设定的等离子体处理机中进行等离子体处理法。可用的 RF 功率设定通常取决于

等离子体处理机的尺寸且因此会改变。等离子体处理机的功率分布在等离子体处理区的宽度(或电极的长度)上,这一功率也以与纤维网经过等离子体处理机的反应性气氛的线速度成反比的速率分布在基底或纤维网的长度上。每单位面积每单位时间的这种能量(瓦特/平方英尺/分钟或 $W/ft^2/min$)或能通量是可用于比较处理水平的方式。能通量的有效值优选为大约 $0.5W/ft^2/min$ 至大约 $200W/ft^2/min$,更优选大约 1 $W/ft^2/min$ 至大约 $100W/ft^2/min$,甚至更优选大约 $1W/ft^2/min$ 至大约 $80W/ft^2/min$,甚至更优选大约 $2W/ft^2/min$ 至大约 40 $W/ft^2/min$,和最优选大约 $2W/ft^2/min$ 至大约 20 $W/ft^2/min$。

[0032] 作为例子,当使用具有相对窄的 30 英寸(76.2cm)的处理区宽度和设定在大气压下的等离子体处理机时,等离子体处理法优选在大约 0.5kW 至大约 3.5 kW,更优选大约 1.0kW 至大约 3.05kW 的 RF 功率设定下进行,最优选以设定于 2.0 kW 的 RF 功率进行。这种尺寸的等离子体处理机的总气体流速优选为大约 16 升/min,但无意严格限定。较大等离子体处理装置能够进行较高 RF 功率设定,例如 10kW、12kW 或甚至更高,并处于相对于较小等离子体处理机更高的气体流速下。

[0033] 由于总气体流速分布在等离子体处理区的宽度上,伴随等离子体处理机的等离子体处理区的长度/宽度增加,附加的气体流会是必需的。例如,具有 2x 的处理区宽度的等离子体处理机会需要与具有 1x 的处理区宽度的等离子体处理机相比多至 2 倍的气体流。纤维的等离子体处理时间(或停留时间)也与所用的等离子体处理机的尺寸相关并且无意严格限制。在优选的大气体系中,纤维暴露于等离子体处理大约½秒至大约 3 秒的停留时间,平均停留时间为大约 2 秒。这种暴露的更适当的度量是以随时间施加到每单位面积纤维上的 RF 功率计的等离子体处理量(也称作能通量)。

[0034] 在提高纤维表面的表面能的处理后,将保护性涂料施加到至少一部分的经处理纤维表面由此形成涂布的、经处理的纤维。在表面处理后立即涂布经处理的纤维表面是最优选的,因为这会导致纤维制造过程的最少破坏并会使纤维保持改性和未保护状态最短的时期。更重要地,因为已知表面能增高处理随时间衰减或老化和纤维最终返回其未处理的初始表面能水平,已经发现在表面处理后将聚合物或树脂涂料施加至经处理的纤维上对于保持由纤维处理得到的提高的能量水平是有效的。最优选地,在提高纤维表面的表面能的处理后立即将保护性涂料施加至至少一部分经处理的纤维表面上,以使纤维保持经处理的和未涂布状态最短的时间长度以最小化表面能衰减。

[0035] 保护性涂料可以是任何固体、液体或气体,包括任意单体、低聚物、聚合物或树脂,和任意的有机或无机聚合物和树脂。保护性涂料可以包含在防弹复合材料领域中传统用作聚合物基质或聚合物粘合剂材料的任何聚合物或树脂,但将保护性涂料施加至单独纤维而非纤维层或纤维层片并且以少量,即少于纤维重量+保护性涂料重量的大约 5 重量%施加。更优选地,保护性涂料占纤维重量+保护性涂料重量的大约 3 重量%或更少,再更优选大约 2.5 重量%或更少,再更优选大约 2.0 重量%或更少,再更优选大约 1.5 重量%或更少,最优选保护性涂料占纤维重量+保护性涂料重量的大约 1.0 重量%或更少。

[0036] 合适的保护性涂料聚合物非排他地包含低模量弹性体材料和高模量刚性材料,但最优选保护性涂料包含热塑性聚合物,特别地低模量弹性体材料。对于本发明的目的,低模量弹性体材料具有根据 ASTM D638 测试程序在大约 6,000 psi (41.4 MPa) 或更低下测量的拉伸模量。低模量弹性体材料优选具有大约 4,000 psi(27.6 MPa) 或更低,更优选大约

2400 psi (16.5 MPa) 或更低，再更优选 1200 psi (8.23 MPa) 或更低，和最优选大约 500 psi (3.45 MPa) 或更低的拉伸模量。弹性体的玻璃化转变温度 (Tg) 优选低于约 0℃，更优选低于约 -40℃，最优选低于约 -50℃。低模量弹性体材料还具有优选至少约 50%，更优选至少约 100% 的断裂伸长率，最优选具有至少约 300% 的断裂伸长率。

[0037] 代表性实例包括聚丁二烯、聚异戊二烯、天然橡胶、乙烯 - 丙烯共聚物、乙烯 - 丙烯 - 二烯三元共聚物、聚硫化物聚合物、聚氨酯弹性体、氯磺化聚乙烯、聚氯丁二烯、塑化的聚氯乙烯、丁二烯丙烯腈弹性体、聚 (异丁烯 - 共 - 异戊二烯)、聚丙烯酸酯、聚酯、聚醚、含氟弹性体、硅酮弹性体、乙烯的共聚物、聚酰胺(一些纤维类型可用)、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯及其组合，以及在低于纤维的熔点下可固化的其它低模量聚合物和共聚物。还优选的是不同弹性体材料的共混物，或弹性体材料与一种或多种热塑性材料的共混物。

[0038] 共轭二烯和乙烯基芳族单体的嵌段共聚物特别有用。丁二烯和异戊二烯是优选的共轭二烯弹性体。苯乙烯、乙烯基甲苯和叔丁基苯乙烯是优选的共轭芳族单体。包含聚异戊二烯的嵌段共聚物可氢化产生具有饱和烃弹性体链段的热塑性弹性体。该聚合物可以是 A-B-A 类型的简单三嵌段共聚物、$(AB)_n$ (n= 2-10) 类型的多嵌段共聚物或 $R-(BA)_x$ (x=3-150) 类型的放射构造共聚物；其中 A 是来自聚乙烯基芳族单体的嵌段且 B 是来自共轭二烯弹性体的嵌段。许多这些聚合物由 Kraton Polymers of Houston, TX 商业生产并描述在通报“Kraton Thermoplastic Rubber”, SC-68-81 中。以商标 PRINLIN® 出售并可购自 Henkel Technologies (位于 Düsseldorf, Germany) 的苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯 (SIS)嵌段共聚物的树脂分散体也可用。特别优选的低模量聚合粘合剂聚合物包含 Kraton Polymers 商业生产的以商标 KRATON® 出售的苯乙烯嵌段共聚物。特别优选的聚合粘合剂材料包含以商标 KRATON® 出售的聚苯乙烯 - 聚异戊二烯 - 聚苯乙烯 - 嵌段共聚物。

[0039] 还特别优选的是丙烯酸类聚合物和丙烯酸类共聚物。丙烯酸类聚合物和共聚物是优选的，因为它们的直的碳骨架提供了水解稳定性。丙烯酸类聚合物还是优选的，因为在可商业生产的材料中可得的宽范围的物理性能。优选的丙烯酸类聚合物非排他地包括丙烯酸酯，特别是衍生自单体例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸 2- 丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2- 丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2- 乙基己酯的丙烯酸酯。优选的丙烯酸类聚合物还特别包括衍生自单体例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸 2- 丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸 2- 丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、和甲基丙烯酸 2- 乙基己酯的甲基丙烯酸酯。由任意这些成分单体构成的共聚物和三元聚合物，以及还并入丙烯酰胺、正羟甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸和马来酸酐的那些也是优选的。还合适的是用非丙烯酸单体改性的改性丙烯酸类聚合物。例如，并入合适的乙烯基单体的丙烯酸类共聚物和丙烯酸类三元共聚物，所述乙烯基单体例如 (a) 烯烃，包括乙烯、丙烯和异丁烯；(b) 苯乙烯、N- 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶；(c) 乙烯基醚，包括乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基正丁基醚；(d) 脂族羧酸的乙烯基酯，包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和癸酸乙烯酯；和 (f) 卤乙烯，包括氯乙烯、偏二氯乙烯、乙撑二氯和氯丙烯。同样合适的乙烯基单体是马来酸二酯和富马酸二酯，尤其具有 2 至 10 个碳原子，优选 3 至 8 个碳原子的一元烷醇的马来酸二酯和富马酸二酯，包括马来酸二丁酯、马来酸二己酯、马来酸二辛酯、富马酸二丁酯、富马酸二己酯和富马酸二辛酯。

[0040] 最尤其优选的是极性树脂或极性聚合物，特别是在拉伸模量为大约 2,000 psi（13.79 MPa）至大约 8,000 psi（55.16 MPa）的柔性和刚性材料范围内的聚氨酯。优选的聚氨酯作为最优选无助溶剂的水性聚氨酯分散体使用。这包括水性阴离子聚氨酯分散体、水性阳离子聚氨酯分散体和水性非离子聚氨酯分散体。特别优选的是水性阴离子聚氨酯分散体，最优选的是水性阴离子型脂族聚氨酯分散体。这包括水性阴离子聚酯基聚氨酯分散体；水性脂族聚酯基聚氨酯分散体；和水性阴离子型脂族聚酯基聚氨酯分散体，所有这些都优选是无助溶剂的分散体。这还包括水性阴离子聚醚聚氨酯分散体；水性脂族聚醚基聚氨酯分散体；和水性阴离子型脂族聚醚基聚氨酯分散体，所有这些都优选是无助溶剂的分散体。类似优选的是水性阳离子和水性非离子分散体的所有相应的变体（聚酯基；脂族聚酯基；聚醚基；脂族聚醚基等）。最优选的是具有大约 700 psi 或更大的在 100% 伸长下的模量的脂族聚氨酯分散体，特别优选的范围是 700 psi 至大约 3000 psi。更优选的是具有大约 1000 psi 或更大，再更优选大约 1100 psi 或更大的在 100% 伸长下的模量的脂族聚氨酯分散体。最优选的是具有 1000 psi 或更大，优选 1100 psi 或更大的模量的脂族聚醚基阴离子聚氨酯分散体。

[0041] 使用本领域技术人员容易确定的任何合适的方法将保护性涂料直接施加到经处理的纤维表面上，并且术语“涂布的”无意限制将其施加到纤维上的方法。所用方法必须至少部分将各处理的纤维涂布以保护涂层，优选基本涂布或包封各单独纤维，由此用保护性涂料覆盖全部或基本全部丝 / 纤维表面积。保护性涂料可以同时或相继施加至单根纤维或多根纤维，其中多根纤维可以阵列形式并列布置并作为阵列涂布以保护涂层。

[0042] 在本文中处理的纤维优选是在等离子体 / 电晕处理之前具有大于 27 克 / 旦的韧度的高强度高拉伸模量的聚合纤维。更优选地，高定向、涂布的、经处理的纤维具有至少大约 30 克 / 旦的韧度，再更优选具有至少大约 37 克 / 旦的韧度，再更优选具有至少大约 45 克 / 旦的韧度，再更优选具有至少大约 50 克 / 旦的韧度，再更优选具有至少大约 55 克 / 旦的韧度，最优选具有至少大约 60 克 / 旦的韧度。所有在本文中确定的韧度测量在环境室温下测量。本文所用的术语“旦”是指等于每 9000 米纤维或纱的质量（以克计）的线性密度的单位。该方法还包括将涂布的、经处理的高定向纤维卷绕成线轴或包以贮藏用于后续用途的最后步骤。作为此方法的主要有益特征，当纤维保持在贮存待用（例如制成防弹复合材料）中时，施加至纤维的涂料允许纤维表面保持在经处理的、表面能提高的状态，由此改进纤维处理法的商业可量测性（scalability）。

[0043] 形成纤维的聚合物优选是适用于制造防弹复合材料 / 织物的高强度高拉伸模量纤维。特别适用于形成防弹复合材料和制品的特别合适的高强度高拉伸模量纤维材料包括聚烯烃纤维，包括高密度和低密度聚乙烯。特别优选的是伸展链聚烯烃纤维，如高定向的高分子量聚乙烯纤维，特别是超高分子量聚乙烯纤维和聚丙烯纤维，特别是超高分子量聚丙烯纤维。芳族聚酰胺纤维也合适，特别是对芳族聚酰胺纤维、聚酰胺纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、聚萘二甲酸乙二醇酯纤维、伸展链聚乙烯醇纤维、伸展链聚丙烯腈纤维、聚苯唑纤维，如聚苯并噁唑（PBO）和聚苯并噻唑（PBT）纤维、液晶共聚酯纤维和刚性杆纤维，如 M5® 纤维。这些纤维类型各自是本领域中传统已知的。上述材料的共聚物、嵌段聚合物和共混物也适用于制造聚合纤维。

[0044] 防弹织物的最优选的纤维类型包括聚乙烯，特别是伸展链聚乙烯纤维、芳族聚酰

胺纤维、聚苯唑纤维、液晶共聚酯纤维、聚丙烯纤维，特别是高定向的伸展链聚丙烯纤维、聚乙烯醇纤维、聚丙烯腈纤维和刚性杆纤维，特别是 M5® 纤维。最特别优选的纤维是聚烯烃纤维，特别地聚乙烯和聚丙烯纤维类型。

[0045] 在聚乙烯的情况下，优选的纤维是分子量为至少 500,000，优选至少 1 百万，更优选 2 百万至 5 百万的伸展链聚乙烯。这样的伸展链聚乙烯（ECPE）纤维可以如经此引用并入本文的美国专利 4,137,394 或 4,356,138 中所述在溶液纺丝法中生长，或可以如也经此引用并入本文的美国专利 4,551,296 和 5,006,390 中所述由溶液纺丝以形成凝胶结构。用于本发明的特别优选的纤维类型是由 Honeywell International Inc 以商标 SPECTRA® 出售的聚乙烯纤维。SPECTRA® 纤维是本领域中公知的并描述在例如美国专利 4,413,110; 4,440,711; 4,535,027; 4,457,985; 4,623,547; 4,650,710 和 4,748,064 以及共同待审的申请公开 2011/0266710 和 2011/0269359 中，所有这些在同此一致的程度上经此引用并入本文。除聚乙烯外，另外可用的聚烯烃纤维类型是聚丙烯（纤维或带），如可购自 Milliken & Company of Spartanburg, South Carolina 的 TEGRIS® 纤维。

[0046] 芳族聚酰胺（芳香族聚酰胺）或对芳族聚酰胺纤维也特别优选。这些可购得并描述在例如美国专利 3,671,542 中。例如，DuPont 以商标 KEVLAR® 商业生产可用的聚（对苯二甲酰对苯二胺）丝。DuPont 以商标 NOMEX® 商业生产的聚（间苯二甲酰间苯二胺）纤维和 Teijin 以商标 TWARON® 商业生产的纤维；Kolon Industries, Inc. of Korea 以商标 HERACRON® 商业生产的芳族聚酰胺纤维；*Kamensk Volokno JSC of Russia* 商业生产的对芳族聚酰胺纤维 SVM™ 和 RUSAR™ 和 JSC Chim Volokno of Russia 商业生产的 ARMOS™ 对芳族聚酰胺纤维也可用于实施本发明。

[0047] 适用于实施本发明的聚苯唑纤维可购得并公开在例如美国专利 5,286,833、5,296,185、5,356,584、5,534,205 和 6,040,050 中，各自经此引用并入本文。适用于实施本发明的液晶共聚酯纤维可购得并公开在例如美国专利 3,975,487；4,118,372 和 4,161,470 中，各自经此引用并入本文。合适的聚丙烯纤维包括如经此引用并入本文的美国专利 4,413,110 中所述的高定向的伸展链聚丙烯（ECPP）纤维。例如在经此引用并入本文的美国专利 4,440,711 和 4,599,267 中描述了合适的聚乙烯醇（PV-OH）纤维。例如在经此引用并入本文的美国专利 4,535,027 中公开了合适的聚丙烯腈（PAN）纤维。这些纤维类型各自是传统已知的并可广泛购得。

[0048] M5® 纤维由吡啶并双咪唑 -2,6- 二基 (2,5- 二羟基 - 对亚苯基）形成，由 Magellan Systems International of Richmond, Virginia 制造并描述在例如美国专利 5,674,969、5,939,553、5,945,537 和 6,040,478 中，其各自经此引用并入本文。所有上述材料的组合也合适，所有这些都可购得。例如，可以由芳族聚酰胺纤维、UHMWPE 纤维（例如 SPECTRA® 纤维）、碳纤维等以及玻璃纤维和其它性能更低的材料中的一种或多种的组合形成纤维层。但是，本发明的方法主要适合于聚乙烯和聚丙烯纤维。

[0049] 一旦经涂布，该涂布的、经处理的纤维优选经过一个或多个干燥器以将涂布的、经处理的纤维上的涂料干燥。当使用多个烘箱时，它们可以以水平系列彼此相邻布置，或它们可以垂直堆叠在彼此之上，或其组合。每个烘箱优选是保持在大约 125℃至大约 160℃的温度下的强制对流空气烘箱。如本领域技术人员可确定的，也可以使用干燥涂料的其它装置。也可允许涂料空气干燥。一旦涂料被干燥，可以将涂布的经处理的纤维卷绕成线轴或包以

贮藏用于后续用途。作为此方法的主要有益特征，当纤维保持在贮存待用（例如制成防弹复合材料）中时，施加至纤维的涂料允许纤维表面保持在经处理的、表面能提高的状态，由此改进纤维处理方法的商业可量测性。

[0050] 根据本发明的方法制备的经处理的纤维可以制成具有优异的抗弹药穿透性的织造和 / 或非织造纤维材料。为本发明目的，具有优异抗弹药穿透性的制品描述呈现优异的抗可变形射弹（例如子弹）和抗碎片（例如榴霰弹）穿透性能的那些。“纤维”材料是由纤维、丝和 / 或纱制成的材料，其中“织物”是一种类型的纤维材料。

[0051] 优选通过将无规定向纤维（例如毡或垫）或单向排列的平行纤维的一个或多个纤维层片堆叠，和然后将该堆叠体固结以形成纤维层来形成非织造织物。本文所用的“纤维层”可包含单层片的非织造纤维或多个非织造纤维层片。纤维层还可包含机织物或多个固结的机织物。“层”描述具有外顶面和外底面的大致平面布置。单向定向纤维的“单层片”包含以单向基本平行阵列排列的通常非重叠纤维的布置，在本领域中也已知为“单带（unitape）”、“单向带”、“UD”或“UDT”。本文所用的“阵列”描述纤维或纱的有序排列，这是机织物独有的，“平行阵列”描述纤维或纱的有序平行排列。就“定向纤维”背景下所用的术语“定向”是指与纤维拉伸相反的纤维排列。

[0052] 本文所用的“固结”是指，在或不在聚合粘合剂材料的帮助下，将多个纤维层结合成单一整体结构。可通过干燥、冷却、加热、压力或它们的组合实现固结。热和 / 或压力可能不是必要的，因为纤维或织物层可以仅胶粘在一起，如湿层合法的情况中那样。术语“复合材料”是指纤维与至少一种聚合粘合剂材料的组合。

[0053] 本文所述的“非织造”织物包括不通过织造形成的所有织物结构。例如，非织造织物可包含多个单向带，它们至少部分用聚合粘合剂材料涂布，堆叠 / 重叠并固结成单层整体元件以及包含优选被聚合粘合剂组合物涂布的非平行无规定向纤维的毡或垫。

[0054] 最典型地，由非织造织物形成的防弹复合材料包含用聚合或树脂粘合剂材料（在本领域中也公知为“聚合基质”材料）涂布或浸渍的纤维。这些术语是本领域中传统已知的并描述通过其固有的粘合特性或在经受公知的热和 / 或压力条件后将纤维粘合在一起的材料。这种“聚合基质”或“聚合粘合剂”材料还可以为织物提供其它合意的性质，如耐磨性和对有害环境状况的耐受性，因此即使当其粘合性质不重要（如对机织物而言），也可希望用这种粘合剂材料涂布纤维。

[0055] 聚合粘合剂材料部分或基本涂布纤维层的单独纤维，优选基本涂布或包封各纤维层的各单独纤维 / 丝。合适的聚合粘合剂材料包含低模量材料和高模量材料。低模量聚合基质粘合剂材料通常具有根据 ASTM D638 测试程序大约 6,000 psi (41.4 MPa) 或更低的拉伸模量，并通常用于制造软的挠性装甲，例如防弹背心。高模量材料通常具有高于 6,000 psi 的初始拉伸模量并通常用于制造刚性的硬装甲制品如头盔。

[0056] 优选的低模量材料包括上述用于保护涂层的所有那些。优选的高模量粘合剂材料包括聚氨酯（醚和酯基）、环氧树脂、聚丙烯酸酯、酚类 / 聚乙烯醇缩丁醛（PVB）聚合物、乙烯酯聚合物、苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物，以及聚合物，如乙烯酯与邻苯二甲酸二烯丙酯，或酚醛与聚乙烯醇缩丁醛的混合物。用于本发明的特别优选的刚性聚合粘合剂材料是热固性聚合物，优选可溶于碳 - 碳饱和溶剂，如甲乙酮并在固化时具有通过 ASTM D638 测得的至少大约 $1x10^6$ psi（6895 MPa）的高拉伸模量。特别优选的刚性聚合粘合剂材料是美国专利

6,642,159 中描述的那些，其公开内容经此引用并入本文。由本发明的复合材料形成的制品的刚性、冲击和防弹性质受涂布纤维的聚合粘合剂聚合物的拉伸模量影响。该聚合粘合剂，无论是低模量材料还是高模量材料，还可包括填料，如炭黑或二氧化硅，可以用油增量，或可以如本领域中公知的那样用硫、过氧化物、金属氧化物或辐射固化体系硫化。

[0057] 与保护性涂料类似，该聚合粘合剂可以同时或相继施加到排列为纤维网（例如平行阵列或毡）的许多纤维上以形成涂布网，施加到机织物上以形成涂布的机织物，或作为另一布置，由此用粘合剂浸渍纤维层。本文所用的术语“浸渍”与“嵌入”以及“涂布”或以其它方式施加涂料同义，其中粘合剂材料扩散到纤维层中而非简单位于纤维层表面上。可以将聚合粘合剂材料施加到各纤维的整个表面积上或仅施加到纤维的部分表面区域上，但是最优选将聚合粘合剂材料施加到构成本发明的纤维层的各单纤维的基本整个表面区域上。如果纤维层包含多根纱，优选用聚合粘合剂材料涂布构成单股纱的各纤维。

[0058] 也可以将该聚合材料施加到不是纤维网的一部分的至少一排纤维上，接着将这些纤维织造成机织物或接着配制非织造织物。形成机织物的技术在本领域中是公知的，且可以使用任何织物组织，例如平纹组织、四经破缎纹（crowfoot）组织、方平组织、缎纹组织、斜纹组织等。平纹组织是最通常的，其中纤维以正交 0° /90° 定向织造在一起。还可用的是 3D 织造方法，其中通过将经线和纬线水平和垂直织造制成多层织造结构。

[0059] 用于形成非织造织物的技术在本领域中是公知的。在典型的方法中，将多根纤维排列成至少一个阵列，通常排列成包含以基本平行的单向阵列排列的多根纤维的纤维网。然后用粘合剂材料涂布纤维，和将涂布的纤维形成为非织造纤维层片，即单向带。然后将许多这些单向带彼此重叠并固结成多层片、单层的整体元件，最优选其中，相对于各单层片的纵向纤维方向，各单层片的平行纤维与各相邻单层片的平行纤维正交布置。尽管正交）/90 纤维定向是优选的，相邻层片可相对于另一层片的纵向纤维方向实际上以在大约 0° 和大约 90° 之间的几乎任何角度排列。例如，五层非织造结构可具有以 0°/45°/90°/45°/0° 或其它角度定向的层片。这样的旋转单向排列描述在例如美国专利 4,457,985 ;4,748,064 ;4,916,000 ;4,403,012 ;4,623,574 ;和 4,737,402 中，所有这些都在不与本文冲突的程度上经此引用并入本文。

[0060] 然后，重叠的非织造纤维层片的堆叠体在热和压力下，或通过将单个纤维层片的涂层彼此粘合固结，以形成非织造复合材料织物。最典型地，非织造纤维层或织物包括 1 至大约 6 个相邻的纤维层片，但可以视各种用途的需要包括多达大约 10 至大约 20 个层片。较大的层片数意味着较大防弹性，但也意味着较大重量。

[0061] 通常，聚合粘合剂涂料是有效合并，即固结多个非织造纤维层片所必需的。当希望将多个堆叠的机织物固结成复杂复合材料时，用聚合粘合剂材料涂布机织物是优选的，但也可以通过其它手段，例如用传统粘合剂层或通过缝合将机织物的堆叠体接合。

[0062] 固结纤维层片以形成纤维层和复合材料的方法是公知的，如通过美国专利 6,642,159 中描述的方法。可通过干燥、冷却、加热、压力或它们的组合实现固结。热和 / 或压力可能不是必要的，因为纤维或织物层可以仅胶粘在一起，如湿层合法的情况中那样。通常，通过在足以使这些层片合并成整体织物的热和压力条件下将各纤维层片互相叠加布置来进行固结。固结可以在大约 50℃至大约 175℃，优选大约 105℃至大约 175℃的温度下和在大约 5 psig（0.034 MPa）至大约 2500 psig（17 MPa）的压力下进行大约 0.01 秒至

大约 24 小时，优选大约 .02 秒至大约 2 小时。在加热时，可以使聚合粘合剂涂料发粘或流动而不完全熔融。但是，通常，如果使聚合粘合剂材料熔融，需要相对较小的压力形成复合材料，而如果仅将粘合剂材料加热至发粘点，通常需要更大压力。如本领域中传统已知的那样，可以在轧光辊组（calender set）、平板层合机、压机或高压釜中进行固结。固结也可以通过在设置在真空下的模具中真空模塑材料来进行。真空模塑技术在本领域中是公知的。最通常，用粘合剂聚合物将多个正交纤维网“胶粘”在一起并经过平板层合机运行以改进粘合的均匀性和强度。此外，固结和聚合物施加 / 粘合步骤可包含两个单独的步骤或单个固结 / 层合步骤。

[0063] 或者，可以通过在合适的模制装置中在热和压力下模制实现固结。通常，在大约 50 psi（344.7 kPa）至大约 5,000 psi（34,470 kPa），更优选大约 100 psi（689.5 kPa）至大约 3,000 psi（20,680 kPa），最优选大约 150 psi（1,034 kPa）至大约 1,500 psi（10,340 kPa）的压力下进行模制。或者可以在大约 5,000 psi（34,470 kPa）至大约 15,000 psi（103,410 kPa），更优选大约 750 psi（5,171 kPa）至大约 5,000 psi，更优选大约 1,000 psi 至大约 5,000 psi 的更高压力下进行模制。模制步骤可花费大约 4 秒至大约 45 分钟。优选的模制温度为大约 200 ℉（~93℃）至大约 350 ℉（~177℃），更优选在大约 200 ℉至大约 300 ℉的温度下，最优选在大约 200 ℉至大约 280 ℉的温度下。模制本发明的纤维层和织物复合材料的压力对所得模制品的刚性或挠性具有直接影响。特别地，它们进行模制的压力越高，刚性越高，反之亦然。除模制压力外，纤维层片的量、厚度和组成以及聚合粘合剂涂料类型也直接影响由该复合材料形成的制品的刚性。

[0064] 尽管本文所述的各模制和固结技术类似，但各方法不同。特别地，模制是间歇法，固结是大致连续法。此外，模制通常涉及使用模具，如成型模具或在形成平板时为配套模具（match-die mold），并且不一定产生平面产品。通常在平板层合机、轧光咬送辊组（calendar nip set）中或作为湿层合进行固结以制造软质（柔性）防弹衣织物。模制通常用于制造硬装甲，例如刚性板。在任一方法中，合适的温度、压力和时间通常取决于聚合粘合剂涂料的类型、聚合粘合剂含量、所用方法和纤维类型。

[0065] 本发明的织物 / 复合材料也可以任选地包含一个或多个接合至其一个或两个外表面的热塑性聚合物层。适用于该热塑性聚合物层的聚合物非排他地包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯（特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和 PET 共聚物）、聚氨酯、乙烯基聚合物、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯辛烷共聚物、丙烯腈共聚物、丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、含氟聚合物等以及它们的共聚物和混合物，包括乙烯乙酸乙烯酯（EVA）和乙烯丙烯酸。天然和合成橡胶聚合物也可用。其中，聚烯烃和聚酰胺层是优选的。优选的聚烯烃是聚乙烯。可用的聚乙烯类的非限制性实例是低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、线性中密度聚乙烯（LMDPE）、线性极低密度聚乙烯（VLDPE）、线性超低密度聚乙烯（ULDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）和它们的共聚物和混合物。可购自 Spunfab, Ltd, of Cuyahoga Falls, Ohio 的 SPUNFAB® 聚酰胺网（Keuchel Associates, Inc. 的注册商标）以及可购自 Protechnic S.A. of Cernay, France 的 THERMOPLAST ™和 HELIOPLAST ™网、网络和膜也可用。该热塑性聚合物层可以使用公知技术，如热层合粘合到织物 / 复合材料表面上。通常，通过在足以使这些层合并成整体结构的热和压力条件下将各层互相叠加布置来进行层合。层合可以在大约 95℃至大约 175℃，优

选大约 105℃至大约 175℃的温度下、在大约 5 psig（0.034 MPa）至大约 100 psig（0.69 MPa）的压力下进行大约 5 秒至大约 36 小时，优选大约 30 秒至大约 24 小时。如本领域技术人员会理解的，此热塑性聚合物层可以可替代地用热胶或热熔融纤维粘合至所述外表面。

[0066] 织物 / 复合材料的厚度对应于单纤维 / 带的厚度和并入织物 / 复合材料中的纤维 / 带层片或层的数量。例如，优选的机织物具有每层片 / 层大约 25 微米至大约 600 微米，更优选大约 50 微米至大约 385 微米，最优选每层片 / 层大约 75 微米至大约 255 微米的优选厚度。优选的两层片非织造织物具有大约 12 微米至大约 600 微米，更优选大约 50 微米至大约 385 微米，最优选大约 75 微米至大约 255 微米的优选厚度。任何热塑性聚合物层优选非常薄，具有大约 1 微米至大约 250 微米，更优选大约 5 微米至大约 25 微米，最优选大约 5 微米至大约 9 微米的优选层厚度。不连续网，如 SPUNFAB® 非织造网优选具有 6 克 / 平方米（gsm）的基重。尽管这些厚度是优选的，但要理解的是，可以制造其它厚度以满足特定需要，但仍落在本发明的范围内。

[0067] 为了制造具有充足防弹性质的织物制品，粘合剂 / 基质涂料的总重量优选占纤维重量 + 涂料重量的大约 2 重量 % 至大约 50 重量 %，更优选大约 5% 至大约 30%，更优选大约 7% 至大约 20%，最优选大约 11% 至大约 16 重量 %，其中对非织造织物而言 16% 是最优选的。较低粘合剂 / 基质含量适合机织物，其中大于 0 但小于纤维重量 + 涂料重量的 10 重量 % 的聚合粘合剂含量通常最优选。这无意构成限制。例如，酚类 /PVB 浸渍的机织芳族聚酰胺织物有时以大约 20% 至大约 30% 的更高树脂含量制造，尽管大约 12% 含量通常优选。

[0068] 本发明的织物可用于多种用途以使用公知技术形成多种不同的防弹制品，包括柔性软质装甲制品以及刚性硬质装甲制品。例如，适用于形成防弹制品的技术描述在例如美国专利 4,623,574、4,650,710、4,748,064、5,552,208、5,587,230、6,642,159、6,841,492 和 6,846,758，所有这些都在不与本文冲突的程度上经此引用并入本文。该复合材料特别可用于形成硬质装甲和在制造硬质装甲制品的过程中形成的成型或未成型的局部组装件中间体。“硬质”装甲是指具有充足机械强度以在经受显著量应力时保持结构刚性并能自立而不扁塌的制品，如头盔、军用车辆的板或防护屏。这样的硬质制品优选，但不是必须使用高拉伸模量粘合剂材料形成。

[0069] 可以将该结构切割成许多分立的片并堆叠以形成制品，或可以将它们成型成前体，其随后用于形成制品。这样的技术是本领域中公知的。在本发明的一个最优选的实施方案中，提供多个纤维层，各自包含固结的多个纤维层片，其中在固结多个纤维层片的固结步骤之前、之中或之后将热塑性聚合物膜粘合到各纤维层的至少一个外表面上，其中随后通过将多个纤维层固结成装甲制品或装甲制品的局部组装件（sub-assembly）的另一固结步骤合并多个纤维层。

[0070] 如在上述共同待审的申请序列号 61/531,233; 61/531,255; 61/531,268; 61/531,302; 和 61/531,323 中描述的，在由于射弹冲击的防弹复合材料的背衬凹陷深度和防弹复合材料的组分纤维彼此层离和 / 或从纤维表面涂层层离的趋势之间存在直接的联系。背衬凹陷深度在本领域中也已知为背衬变形（backface deformation）、创伤凹陷深度（trauma signature）或“钝力伤（blunt force trauma）”，衡量由于子弹冲击造成的防弹衣变形深度。当子弹被复合装甲挡住时，可能造成的钝伤有可能像子弹穿透装甲并进入身体时那样对个体是致命的。这尤其在头盔装甲领域中发生，其中由挡住的子弹造成的瞬时

凸出仍穿过穿戴者颅骨的平面并造成使人衰弱或致命的脑损伤。

[0071] 处理例如等离子体或电晕处理改进涂料吸附、粘附或粘合至纤维表面的能力，由此减低纤维表面涂层层离的趋势。因此发现该处理减低由于射弹冲击的复合材料背衬变形，这是合意的。本文所述的保护性涂料保持了表面处理以致不必立即将经处理的纱制成复合材料，而是可以贮藏用于将来使用。根据本发明方法处理的纤维还保持了可加工性，尽管去除了纱整理剂，并且在处理后保持了相对于未处理纤维的纤维物理性质。

[0072] 下面的实施例用于示例本发明。

实施例

[0073] 在本文提出的实施例 1-11 的每个中，形成多个 2- 层片预浸料坯，其中使用相同的水性阴离子型脂族聚酯基聚氨酯分散体进行所有聚合物涂布步骤。在各实施例中，将在各分别实施例中形成的多个 2- 层片预浸料坯堆叠并在热和压力下模制以形成 2.0 psf (lb/ft^2) (9.76 kg/m^2 (ksm)) 板。按照 National Institute of Justice (NIJ) 0101.04 测试标准测试各分别 2.0 psf 板针对符合形状、尺寸和重量的 9 mm Full Metal Jacket (FMJ) 子弹的背衬凹陷深度。背衬凹陷深度测试条件在下文详细描述。在表 1 和 2 中提出的 BFS 数据也在图 1-2 中图解说明。

[0074] 实施例 1（对比）

将具有 39 克 / 旦韧度的多根 1100 旦高定向 UHMW PE 纱安装到单向浸渍涂布机的退绕经轴架上。退绕纱并用 17 重量 % 的水性阴离子型脂族聚酯基聚氨酯分散体在线涂布。在施加聚氨酯涂料前，纱未被洗涤、等离子体处理或经历任何其它表面处理。在 120℃下干燥聚氨酯涂料，并将纱形成为具有 53 g/m^2 的面密度的 2- 层片单向预浸料坯。在此实施例 1 中，将 76 个这些 2- 层片预浸料坯堆叠在一起并在 270 ℉和 2700psi 下模制成 2.0 psf (lb/ft^2) (9.76 kg/m^2 (ksm)) 板。如在下面表 1 中所示，在实施例 1 中在纱处理和涂布工序以形成单向预浸料坯之间没有延迟。

[0075] 实施例 2-4（对比）

将具有 39 克 / 旦韧度的多根 1100 旦高定向 UHMW PE 纱安装到单向浸渍涂布机的退绕经轴架上。退绕纱并用去离子水洗涤以基本去除其预先存在的纤维表面整理剂。干燥经洗涤的纱，和然后在保持在 760 mm Hg 下的大气压等离子体处理机中在线处理，其中它们在包含 90% 氩气和 10% 氧的气氛中经历 67 Watts/ft^2/ 分钟的等离子体 - 处理通量。然后用与在实施例 1 中使用的相同水性阴离子型脂族聚酯基聚氨酯分散体在线涂布经等离子体处理的纱，在等离子体处理和聚氨酯涂布工序之间没有延迟。在各实施例中，用 17 重量 % 的聚氨酯涂布纱以产生单向预浸料坯。在 120℃下干燥聚氨酯涂料。

[0076] 在实施例 2 中，将纱形成为具有 53g/m^2 面密度的 2- 层片单向预浸料坯，并将 76 个这些 2- 层片预浸料坯堆叠在一起并在 270 ℉和 2700psi 下模制成 2.0 psf (lb/ft^2) (9.76 kg/m^2 (ksm)) 板。

[0077] 在实施例 3 中，将纱形成为具有 35g/m^2 面密度的 2- 层片单向预浸料坯，并将 118 个这些 2- 层片预浸料坯堆叠在一起并在 270 ℉和 2700psi 下模制成 2.0 psf (lb/ft^2) (9.76 kg/m^2 (ksm)) 板。

[0078] 在实施例 4 中，将纱形成为具有 35g/m^2 面密度的 2- 层片单向预浸料坯，并将 118

个这些 2- 层片预浸料坯堆叠在一起并在 280 ℉和 2700psi 下模制成 2.0 psf (lb/ft^2) (9.76 kg/m^2 (ksm)) 板。

[0079] 然后根据下述条件测试各分别 2.0 psf 板针对 9mm FMJ 子弹的背衬凹陷深度。如在下表 1 中所示，对于各实施例 2-4，在纱处理和涂布工序之间没有延迟以形成单向预浸料坯。

[0080] 实施例 5-11

步骤 1

将具有 39 克 / 旦韧度的多根 1100 旦高定向 UHMW PE 纱安装到独立纤维处理生产线的退绕经轴架上，而非如实施例 1-4 安装在单向浸渍涂布机中。退绕纱并用去离子水洗涤以基本去除其预先存在的纤维表面整理剂。干燥洗涤的纱，和然后在保持在 760 mm Hg 下的大气压等离子体处理机中处理，其中它们在包含 90% 氩气和 10% 氧的气氛中经历如在表 2 中指定的等离子体 - 处理通量。然后在纤维处理生产线中用少量，即大约 2 重量 % 的如在实施例 1-4 中使用的相同水性阴离子型脂族聚酯基聚氨酯分散体涂布经等离子体处理的纱。然后在 120℃下干燥纱上的聚氨酯涂料，然后该干燥的经涂布的纱被卷绕回线轴 (每个纱尾 (yarn end) 一个线轴)，代替直接将它们形成为单向预浸料坯。

[0081] 步骤 2

在 2 周或 8 周的延迟后，将在步骤 1 中形成的各涂布纱安装到如在实施例 1 中的单向浸渍涂布机的退绕经轴架上。各实施例的延迟时间在表 2 中指定。退绕纱并用附加的 15 重量 % 的相同水性阴离子型脂族聚酯基聚氨酯分散体在线涂布。然后在 120℃下干燥聚氨酯涂料，其中纱形成为具有 53 g/m^{2}面密度的 2- 层片单向预浸料坯。

[0082] 在各这些分别的实施例中，将 76 个各 2- 层片预浸料坯堆叠在一起并在 270 ℉ 和 2700 psi 下模制成 2.0 psf (lb/ft^2) (9.76 kg/m^2 (ksm)) 板。

[0083] 实施例 8、9 和 10 分别与实施例 5、6 和 7 相同，只是处理纤维和将其转化为涂布的 2- 层片预浸料坯之间的延迟期间不同。实施例 9 与实施例 6 相同，除了在实施例 9 中在纱处理和 UD 涂布工序之间的延迟更长。实施例 11 与实施例 6 相同，除了在实施例 11 中在模制 2.0psf 板和背衬凹陷深度测试之间的延迟更长。

[0084] 然后根据下述条件测试各分别的 2.0psf 板针对 9mm FMJ 子弹的背衬凹陷深度。

[0085] 背衬凹陷深度测量

通过 NIJ Standard 0101.04, 类型 IIIA 描述了测量软质装甲的 BFS 的标准方法，其中装甲样品与可变形粘土背衬材料的表面接触放置。该 NIJ 方法通常用于获得实际 BFS 的合理概算和预测，其可以在直接停留或非常接近使用者的身体的装甲在现场使用的弹药事件过程中被预期。但是，对于并非直接停留或非常接近使用者的身体或头的装甲，通过使装甲与可变形粘土背衬材料的表面间隔开来获得实际 BFS 的更佳概算或预测。因此，表 1 和 2 中确定的背衬凹陷深度数据没有根据 NIJ Standard 0101.04, Type IIIA 的方法测量。相反，利用与 NIJ Standard 0101.04, Type IIIA 的方法类似的新设计的方法，不是将复合材料制品直接放在平粘土块上，而是通过在复合材料制品与粘土块之间插入定制加工的铝间隔件使该复合材料与粘土块隔开 ½ 英寸 (12.7 毫米)。定制加工的间隔件包含具有边界和由所述边界划定的内腔的元件，其中透过该内腔暴露出粘土，且其中间隔件与粘土的正面直接接触布置。射弹在与该间隔件的内腔对应的目标位置射向该复合材料制品。射弹在

与间隔件的内腔对应的位置冲击复合材料制品，且每次射弹冲击造成粘土中的可测量的凹进。表 1 和 2 中的所有 BFS 测量仅是指根据这种方法在粘土中的凹进深度并且不考虑间隔件的深度，即表中的 BFS 测量不包括复合材料与粘土之间的实际距离。此方法更彻底地描述在 2011 年 9 月 6 日提交的美国临时专利申请序列号 61/531,233 中，其公开内容全文经此引用并入本文。所有背衬凹陷深度测试在大约 72 ℉ 的环境室温下进行。

[0086] 表 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
等离子通量 ($W/ft^2/min$)	N/A	67	67	67
处理和UD涂布工序之间的延迟（周）	0	0	0	0
UD涂布工序和模制之间的延迟（周）	4	4	4	4
模制和测试之间的延迟（周）	4	4	4	4
纤维面密度 (FAD) g/m^2	53	53	35	35
射弹速度范围 (ft/sec)	1414-1439	1399-1443	1426-1448	1427-1451
平均射弹速度 (ft/sec)	1420.5	1424.75	1434.875	1438.67
BFS范围 (mm)	9.0-13.0	1.0-2.0	1.0-3.0	1.0-3.0
平均BFS (mm)	11.125	1.125	2.25	1.5

[0087] 表 2

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
等离子通量 ($W/ft^2/min$)	53	16	27	53	16	27	16
处理和UD涂布工序之间的延迟（周）	2	2	2	8	8	8	2
UD涂布工序和模制之间的延迟（周）	4	4	4	4	4	4	4
模制和测试之间的延迟（周）	4	4	4	4	4	4	16
纤维面密度 (FAD) g/m^2	53	53	53	53	53	53	53
射弹速度范围 (ft/sec)	1419-1441	1427-1458	1429-1446	1411-1424	1406-1429	1423-1445	1419-1446
平均射弹速度 (ft/sec)	1431.25	1437.25	1435.5	1417.25	1417.5	1434.5	1435.75
BFS范围 (mm)	1.0-3.0	3.0-4.0	2.0-3.0	1.0-2.0	2.0-2.0	2.0-3.0	3.0-4.0
平均BFS (mm)	2.0	3.75	2.75	1.25	2.0	2.75	3.50

[0088] 结论

由于纱洗涤和等离子体处理，以及保护等离子体处理免于随时间衰减的涂布，预期由该处理的纱制成的复合材料会提供与由未涂布的类似洗涤和等离子体处理的纱形成但在等离子体处理纱后立即制成复合材料的复合材料相同的益处。这些益处特别包括由其形成的复合材料的背衬凹陷深度的改进。

[0089] 在表 1 和 2 中所示的 BFS 数据证明，标准在线纱处理、纱涂布和预浸料坯转化两周前的离线处理和纱涂布和预浸料坯转化至少八周（在实施例 11 中 20 周）前的离线处理中的每一个，都导致等同的防弹性能。经比较，对比实施例 1 的未处理的纤维样品清除地具有相对于所有其它样品较差的背衬凹陷深度性能。因此，可以得出结论为根据本发明方法处

理和涂布的纤维可以贮存数周以用于将来使用，并预期表现出与在等离子体处理后立即转化为防弹复合材料的纤维相同的性能。除保持处理的这些益处外，保护性涂料还通过防止或减少纤维表面上的静电积聚、提高纤维束内聚力和提供良好的纤维润滑来改进纤维加工性。

[0090] 尽管已参照优选实施方案特别显示和描述了本发明，但本领域普通技术人员容易认识到，可以在不背离本发明的精神和范围的情况下作出各种变动和修改。权利要求书旨在被解释为涵盖所公开的实施方案、上文已论述的那些备选方案和它们的所有等同物。

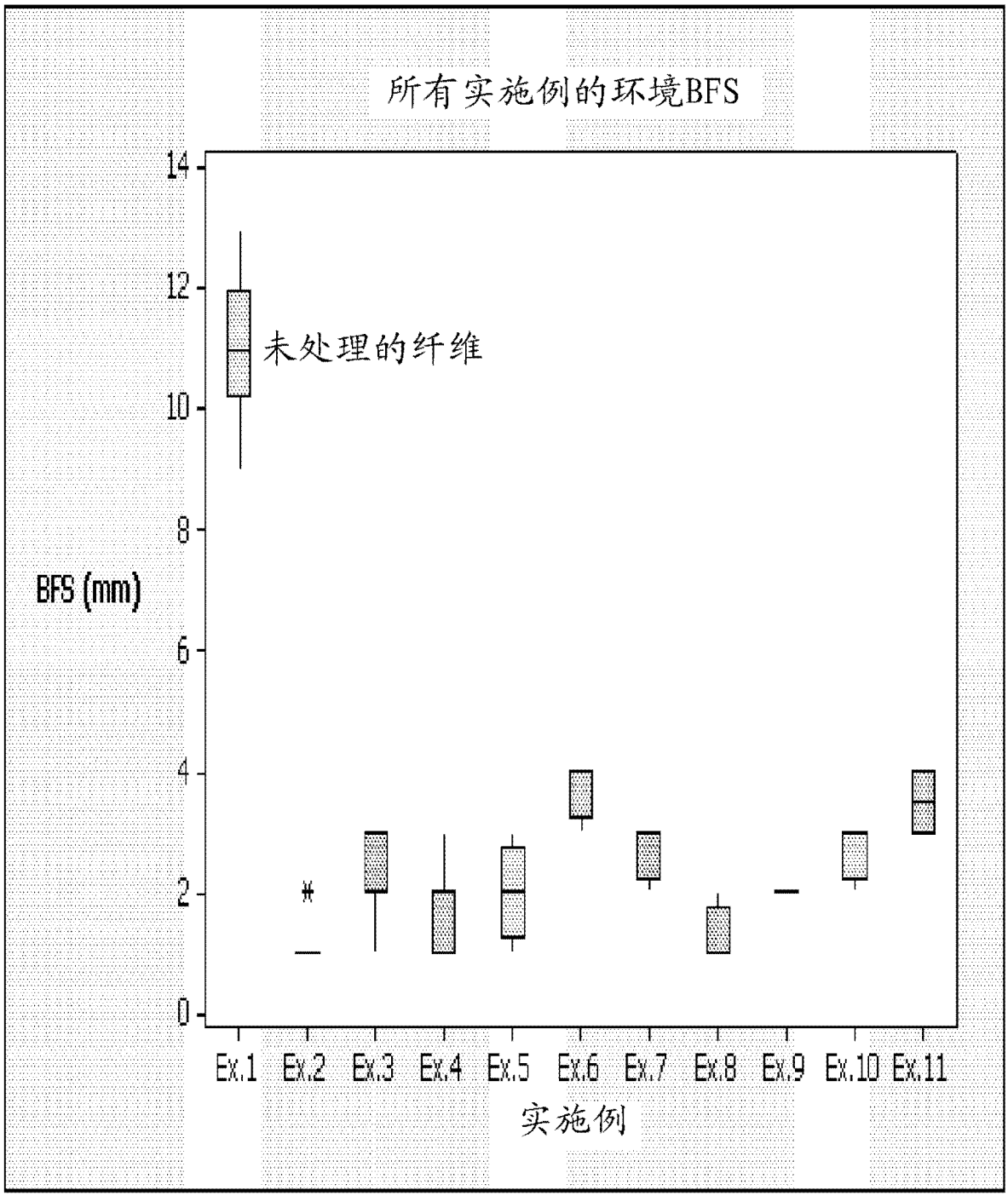

所有实施例的环境BFS
14
12
10
8
6
4
2
0
BFS (mm)
未处理的纤维
Ex.1
Ex.2
Ex.3
Ex.4
Ex.5
Ex.6
Ex.7
Ex.8
Ex.9
Ex.10
Ex.11
实施例

图 1

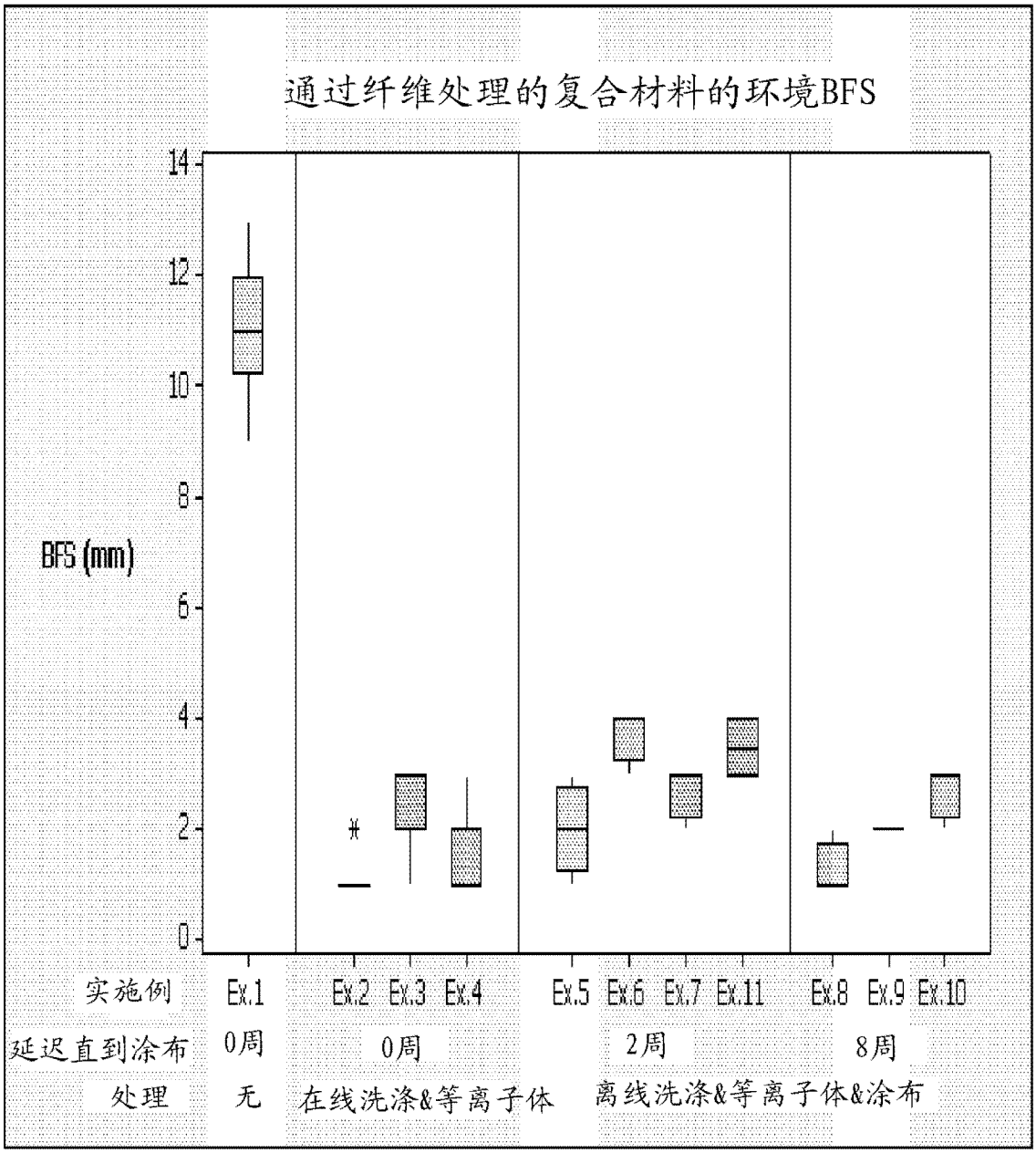

通过纤维处理的复合材料的环境BFS
BFS (mm)
14
12
10
8
6
4
2
0
实施例
Ex.1
Ex.2
Ex.3
Ex.4
Ex.5
Ex.6
Ex.7
Ex.11
Ex.8
Ex.9
Ex.10
延迟直到涂布
0周
0周
2周
8周
处理
无
在线洗涤&等离子体
离线洗涤&等离子体&涂布

图 2