

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620574-7 A2**



(22) Data de Depósito: 07/12/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)

(51) *Int.Cl.:*
B32B 5/26
F41H 5/04
D06M 15/263
A41D 31/00
C08J 5/00
C08K 7/02
C08K 9/08

(54) **Título:** TECIDOS MULTIAXIAL, VESTIMENTA, ARTIGO E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM TECIDO

(30) **Prioridade Unionista:** 08/12/2005 US 60/749,147

(73) **Titular(es):** E.I. Du Pont de Nemours and Company

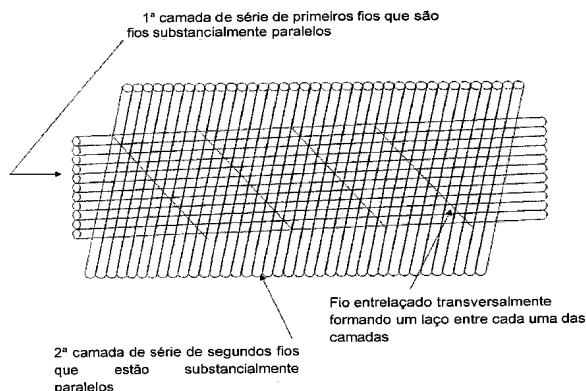
(72) **Inventor(es):** Minshon J. Chiou

(74) **Procurador(es):** Kátia Jane Ferreira Evangelista -
API/OAB: 1825

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006061739 de
07/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/067950de
14/06/2007

(57) **Resumo:** TECIDO MULTIAXIAL, VESTIMENTA, ARTIGO E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM TECIDO. A presente invenção se refere a tecidos multiaxiais que compreendem uma primeira camada que compreende uma série de primeiros fios que está substancialmente paralela na primeira direção, uma segunda camada que compreende uma série de segundos fios que está substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios, um fio transversal entrelaçado transversalmente dentro das camadas para manter as camadas juntas; em que cada camada é revestida com um polímero de alta viscosidade que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40° C a cerca de 0° C, e uma viscosidade de cisalhamento zero de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20° C.



“TECIDO MULTIAXIAL, VESTIMENTA, ARTIGO E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM TECIDO”

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO

O pedido de patente reivindica o benefício do Pedido de Patente
5 US 60/749.147, depositado em 8 de dezembro de 2005, a descrição do qual é
incorporação no presente como referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um tecido multiaxial útil nas
aplicações balísticas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As armaduras corporais balísticas, em particular, os coletes,
capacetes e outros artigos, são formados, em geral, de materiais que servem
para evitar a penetração de uma bala ou outro projétil, e qualquer outro objeto
que é aplicado à força à armadura, tal como uma faca. Estes artigos são
15 utilizados principalmente pelas forças armadas, mas também possuem
aplicações na polícia e nos civis. Há uma demanda crescente para aprimorar a
capacidade de uso e a eficácia dos sistemas armados utilizados pelos soldados.
e pelas delegacias em ambientes de combate. A espessura total e o peso dos
sistemas de armadura podem afetar a capacidade de utilização, mas a redução
20 destes parâmetros nos sistemas atualmente conhecidos pode comprometer e
eficácia da armadura contra a penetração.

Os tecidos conhecidos pelas aplicações balísticas incluem
aqueles que possuem pelo menos duas camadas possuindo fibras
unidirecionais, tal que as fibras na segunda camada são inclinadas nas fibras
na primeira camada. Vide, por exemplo, o pedido de patente US
25 2002/0164911, US 2003/0228815 e US 2005/0081571.

Construções similares foram impregnadas com um material
ligante. Vide, o pedido de patente US 2004/0045428 e US 6.238.768. A patente

US 5.160.776 descreve um compósito que possui pelo menos uma camada que é rede de certos filamentos de alta resistência em um material matriz. A patente US 4.183.993 descreve a utilização de laminados em um tecido de reforço unidirecional que inclui um tecido de fio tricotado na trama (*weft knit*) formado de uma multiplicidade de pontos tricotado na trama e uma multiplicidade de inserções da urdidura que se estendem longitudinalmente paralelas mantidas no tecido tricotado na trama.

A patente US 5.935.678 descreve uma estrutura laminada balística na forma de folha que inclui um primeiro e segundo arranjo de feixes de fibra orientadas unidirecionalmente. O segundo arranjo de feixes de fibras é transversal em um ângulo em relação ao primeiro conjunto de feixes de fibras. Nesta construção, um filme polimérico reside entre o primeiro e o segundo arranjo transversal dos feixes de fibra de modo a aderir o primeiro e o segundo conjunto de feixes de fibras juntos, sem penetração substancial do filme dentro dos feixes de fibras. A patente US 5.677.029 descreve um artigo balístico que possui pelo menos uma camada fibrosa e pelo menos uma camada polimérica que está em contato e ligada a toda camada fibrosa ou a uma porção da mesma.

Certos tecidos contendo ambas as camadas tecidas e não tecidas também são conhecidas. Vide, por exemplo, o pedido de patente US 2004/01323368.

Há uma necessidade por tecidos balísticos e artigos com desempenho aprimorado.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

São fornecidos tecidos multiaxiais que compreendem:

- uma primeira camada que compreende uma série de primeiros fios que está substancialmente paralela em uma primeira direção,
- uma segunda camada que compreende uma série de segundos

fios que está substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios,

- um fio transversal entrelaçado de modo transversal dentro das camadas para manter as camadas juntas;

5 - em que cada camada é revestida com um polímero de viscosidade elevada que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40°C a cerca de 0°C , e uma viscosidade de cisalhamento zero de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20°C .

Também são fornecidos as vestimentas e os artigos que
10 compreendem tais tecidos e métodos de fabricação de tais tecidos.

A seguinte descrição geral e a seguinte descrição detalhada são exemplares e explicativas apenas e não são restritivas da presente invenção, conforme definido nas reivindicações em anexo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

15 As realizações são ilustradas nas figuras concomitantes para aprimorar a compreensão dos conceitos conforme apresentado no presente.

A Figura 1 inclui uma ilustração da utilização de camadas unidirecionais múltiplas e as fibras transversais na construção de um tecido multiaxial.

20 Os técnicos no assunto reconhecem que os objetos na figura são ilustrados por motivos de simplicidade e clareza e não foram necessariamente desenhados em escala. Por exemplo, as dimensões de alguns dos objetos na figura podem ser exageradas com relação aos outros objetos para auxiliar na melhor compreensão das realizações.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 Em algumas realizações, a presente invenção se refere a um tecido multiaxial que compreende:

- uma primeira camada que compreende uma série de primeiros

fios que está substancialmente paralela em uma primeira direção,

- uma segunda camada que compreende uma série de segundos fios que está substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios,

5 - um fio transversal entrelaçado de modo transversal dentro das camadas para manter as camadas juntas;

- em que cada camada é revestida com um polímero de viscosidade elevada que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40° C a cerca de 0° C, e uma viscosidade de cisalhamento zero de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20° C.

Em algumas realizações, pelo menos uma série de fios compreende a fibra de aramida. Em certas realizações, pelo menos uma série de fios compreende a fibra de poli-bis-piridazol. Um polibispiridazol preferido é o poli[2,6-diimidazo[4,5-b:4,5-e]-piridinileno-1,4(2,5-di-hidróxi)fenileno].

15 Os polímeros de alta viscosidade apropriada incluem um ou mais adesivos de cianoacrilato, adesivo de uretano, resina epóxi de amina alifática, uma resina epóxi de amina aromática, poli(propionato de vinila), poli(metacrilato de hexila), poli(acrilato de isopropila) e copolímero de etileno/acrilato de metila.

20 Em algumas realizações, o fio transversal compreende a fibra de poliéster, polietileno, poliamida, aramida, poliarenoazóis, polipiridazóis ou polipiridobisimidazol.

Em certas realizações, o tecido compreende adicionalmente uma terceira camada de fio que compreende uma série de terceiros fios que está substancialmente paralela em uma terceira direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios e aos segundos fios. Em algumas realizações, o tecido compreende adicionalmente uma quarta camada de fio que compreende uma série de quartos fios que está substancialmente paralelos em uma quarta direção

e inclinada ou deslocada em relação ao primeiro, segundo e terceiro fios.

Também são fornecidos artigos e vestimentas que compreendem um tecido descrito no presente.

A presente invenção também se refere a um método de produção de um tecido que compreende:

- colocar em contato uma primeira camada que compreende uma série de primeiros fios que está substancialmente paralela em uma primeira direção com uma segunda camada, dita segunda camada compreende uma série de segundos fios sendo substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios, e

- entrelaçar o fio de modo transversal com as camadas para formar um tecido multiaxial;

em que cada camada é revestida com um polímero de alta viscosidade que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40°C a cerca de 0°C , e uma viscosidade de cisalhamento zero de cerca de 2×10^6 ($2 \times 10^5 \text{ Pa.s}$) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20°C .

A presente invenção pode ser entendida mais rapidamente com referência a seguinte descrição detalhada das realizações preferidas e ilustrativas que formam uma parte desta descrição. Deve ser entendido que o escopo das reivindicações não é limitado aos dispositivos específicos, métodos, condições ou parâmetros descritos e/ou mostrados no presente, e que a terminologia utilizada no presente é para o propósito de descrever as realizações particulares apenas como meio de exemplo e não pretende ser limitante da presente invenção reivindicada. Da mesma forma, conforme utilizado no presente relatório descritivo incluindo as reivindicações em anexo, as formas singulares "um", "uma", "a" e "o" incluem o plural, e a referência a um valor numérico particular inclui pelo menos aquele valor particular, a menos que o contexto declare claramente o contrário. Quando um intervalo de valores é

expresso, outra realização inclui de um valor particular e/ou para outro valor particular. De modo similar, quando os valores são expressos como aproximações, pela utilização do antecedente “cerca de”, será entendido que o valor particular forma outra realização. Todos os intervalos são inclusivos e combináveis.

Conforme utilizado no presente, o termo “deslocado” simplesmente significa não diretamente em cima. O termo “inclinado” quando se refere a duas séries de fio significa que as séries permanecem em ângulos diferentes com relação entre si. Quaisquer ângulos que apresentam desempenho aprimorado podem ser utilizados. Um técnico no assunto é capaz de determinar a inclinação ótima para uma construção particular. Por exemplo, com duas camadas, as séries podem ser a 0° e 90°. Outros exemplos são o 0°/45°/90° e 0°/90°/45°.

A presente invenção se refere a tecidos multiaxiais que compreendem uma primeira camada que compreende uma série de primeiros fios que está substancialmente paralela em uma primeira direção, e uma segunda camada que compreende uma série de segundos fios que está substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada em relação aos primeiros fios. Os tecidos utilizam fios entrelaçados transversalmente dentro das camadas. As camadas podem ser arranjadas em qualquer ordem seqüencial e podem ser opcionalmente revestidas com um polímero de alta viscosidade que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40° C a cerca de 0° C, um peso molecular de cerca de 20.000 a 100.000, e uma viscosidade de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20° C.

A presente invenção também pode compreender camadas adicionais. Tais camadas incluem uma terceira camada de fio que compreende uma série de terceiros fios que está substancialmente paralela em uma terceira direção e inclinada em relação aos primeiros fios e segundos fios. Outras

camadas incluem uma quarta camada de fio que compreende uma série de quartos fios que está substancialmente paralela em uma quarta direção e inclinada em relação ao primeiro, segundo e terceiro fios.

Os exemplos das fibras apropriadas para a utilização nas camadas incluem aqueles fabricados a partir de um polímero, tal como uma polielefina (por exemplo, polietileno ou polipropileno), poliimida, poliéster, poli(álcool vinílico), polibenzazóis, tais como a polibenzimidazol (PBI), poliamida, tal como poli(parafenileno tereftalamida) comercializada pela E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont), Wilmington, DE com o nome comercial de Kevlar®, e polipiridazóis, tais como o polipiridobisimidazol disponível pela Magellan Systems International, Richmond VA, com o nome comercial de M5®. A tenacidade de uma fibra deve ser de pelo menos cerca de 900 MPa, de acordo com a norma ASTM D-885 de modo a fornecer uma resistência de penetração balística superior. De preferência, uma fibra também possui um módulo de pelo menos cerca de 10 GPa.

Quando o polímero é a poliamida, a aramida é preferida. Por "aramida" entende-se uma poliamida em que pelo menos 85% das ligações amida (-CO-NH-) são ligadas diretamente a dois anéis aromáticos. As fibras de aramida apropriadas são descritas em *Man-Made Fibers - Science and Technology*, Volume 2, Section intitulada *Fiber-Forming Aromatic Polyamides*, pág 297, W. Black et al., Interscience Publishers, 1968. As fibras de aramida são, também, descritas nos documentos de patentes US 4.172.938; US 3.869.429; US 3.819.587; US 3.673.143; US 3.354.127; e US 3.094.511. Os aditivos podem ser utilizados com a aramida e foi revelado que até tanto quanto 10% em peso de outro material polimérico pode ser misturado com a aramida ou que os copolímeros podem ser utilizados possuindo tanto quanto 10% de outra diamina substituída pela diamina da aramida ou tanto quanto 10% de outros cloreto diácido substituído pelo cloreto diácido ou a aramida.

A aramida preferida é a para-aramida e o poli (*p*-fenileno tereftalamida) (PPD-T) é a para-aramida preferida. Por PPD-T entende-se que o homopolímero que resulta da polimerização aproximada mol-por-mol do *p*-fenileno diamina e do cloreto de tereftaloíla e, também, dos copolímeros que resultam da incorporação de pequenas quantidades de outras diaminas com o *p*-fenileno diamina e de pequenas quantidades de outros cloretos diácidos com o cloreto de tereftaloíla. Como regra geral, outras diaminas e outros cloretos diácidos podem ser utilizados em quantidades de até tanto quanto cerca de 10% em mol de *p*-fenileno diamina ou de cloreto de tereftaloíla, ou talvez levemente maior, contanto que as outras diaminas e cloretos diácidos não possuam grupos reativos que interfiram com a reação de polimerização. O PPD-T, também, significa copolímeros que resultam da incorporação de outras diaminas aromáticas e outros cloretos diácidos aromáticos, tais como, por exemplo, o cloreto de 2,6-naftaloíla ou o cloreto de cloro- ou diclorotereftaloíla ou o 3,4'-diaminodifeniléter.

Quando o polímero é a poliolefina, o polietileno ou o polipropileno são preferidos. Por polietileno entende-se um material de polietileno predominantemente linear, preferencialmente, de peso molecular de mais de 1.000.000 que pode conter quantidades traço de ramificação de cadeia ou comonômeros não excedendo 5 unidades de modificação por 100 átomos de carbono cadeia principal, e que também pode conter misturado ao mesmo não mais do que cerca de 50% em peso de um ou mais aditivos poliméricos, tais como polímeros de 1-alqueno, em particular, polietileno de baixa densidade, propileno e similares, ou aditivos de baixo peso molecular, tais como antioxidantes, lubrificantes, agentes de filtro ultra-violeta, colorantes e similares que são comumente incorporados. Um de tal polímero é comumente conhecido como o polietileno de cadeia estendida (ECPE). De maneira similar, o polipropileno é, de preferência, um material de polipropileno

predominantemente linear de peso molecular superior a 1.000.000. As fibras de poliolefona de alto peso molecular linear estão disponíveis comercialmente. A preparação das fibras de poliolefina é discutida no documento de patente US 4.457.985.

5 Os polímeros de poliarenoazol, tais como os polibenzazóis e polipiridazóis, podem ser fabricados pela reação de uma mistura de ingredientes secos com uma solução de ácido polifosfórico (PPA). Os ingredientes secos podem compreender os monômeros de formação de azóis e pós metálicos. As bateladas precisamente pesadas destes ingredientes secos
10 podem ser obtidas através do emprego de pelo menos algumas das realizações preferidas da presente invenção.

Os monômeros formadores de azol exemplares incluem o 2,5-dimercapto-*p*-fenileno diamina, ácido tereftálico, bis-(ácido 4-benzóico), oxi-bis-(ácido 4-benzóico), ácido 2,5-dihidroxitereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-
15 piridodicarboxílico, ácido 2,6-naptalenodicarboxílico, ácido 2,6-quinolinodicarboxílico, 2,6-bis(4-carboxifenil) piridobisimidazol, 2,3,5,6-tetraaminopiridina, 4,6-diaminoresorcinol, 2,5-diaminohidroquinona, 1,4-diamino-2,5-ditiobenzene ou qualquer combinação dos mesmos. De preferência, os monômeros formadores de azóis incluem o 2,3,5,6-
20 tetraaminopiridina e o ácido 2,5-dihidroxitereftálico. Em certas realizações, é preferível que os monômeros formadores de azóis sejam fosforilados. De preferência, os monômeros formadores de azóis fosforilados são polimerizados na presença do ácido polifosfórico e um catalisador metálico.

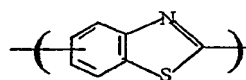
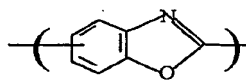
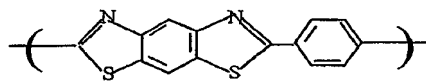
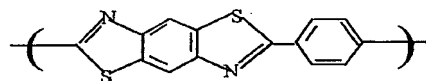
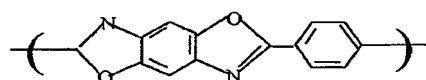
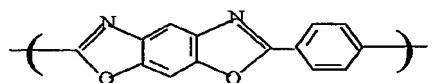
Os pós metálicos podem ser empregados para ajudar a construir
25 o peso molecular do polímero final. Tipicamente, os pós metálicos incluem o pó de ferro, pó de estanho, pó de vanádio, pó de cromo e qualquer combinação dos mesmos.

Os monômeros formadores de azóis e os pós metálicos são

misturados e, então, a mistura é reagida com o ácido polifosfórico para formar uma solução polimérica de poliarenoazol. O ácido polifosfórico adicional pode ser adicionado à solução polimérica caso desejado. A solução polimérica é tipicamente extrusada ou fiada através de um molde ou fieira para preparar ou

5 fiar o filamento.

O polibenzoxazol (PBO) e o polibenzotiazol (PBZ) são dois polímeros de polibenzazol apropriados. Estes polímeros são descritos no pedido de patente WO 93/20400. O polibenzoxazol e o polibenzotiazol são, de preferência, constituídos de unidades repetitivas das seguintes estruturas:



10

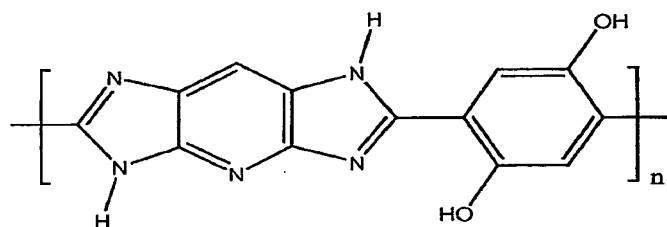
Enquanto os grupos aromáticos mostrados unidos aos átomos de nitrogênio podem ser heterocíclicos, eles são, de preferência, carbocíclicos; e enquanto eles podem ser sistemas policíclicos fundidos ou não fundidos, eles são, de preferência, anéis de seis membros únicos. Enquanto o grupo mostrado na cadeia principal do bis-azol é o grupo de *para*-fenileno preferido,

este grupo pode ser substituído por qualquer grupo orgânico divalente que não interfere na preparação do polímero, ou no grupo todo. Por exemplo, o grupo pode ser alifático até 12 átomos de carbono, tolileno, bifenileno, bis-fenileno éter e similares.

5 O polibenzoxazol e o polibenzotiazol utilizados para fabricar fibras da presente invenção devem possuir pelo menos 25 e, de preferência, pelo menos 100 unidades repetitivas. A preparação dos polímeros e a fiação dos polímeros são descritas no pedido de patente mencionado acima WO 93/20400.

10 As fibras fabricadas a partir dos polímeros de poli(piridazol) são apropriadas para o uso na presente invenção. Estes polímeros incluem o poli(piridimidazol), poli(piridotiazol), poli(piridoxazol), poli(piridobisimidazol), poli(piridobistiazol) e poli(piridobisoxazol).

O poli(piridobisimidazol) é um polímero em bastão rígido que é de
15 resistência elevada. A fibra de poli(piridobisimidazol) pode possuir uma viscosidade inerente de pelo menos 20 dL/g ou pelo menos 25 dL/g ou pelo menos 28 dL/g. Tais fibras incluem a fibra PIPD (também conhecida como fibra M5[®] e a fibra fabricada a partir do poli[2,6-diimidazo[4,5-b:4,5-e]-piridinileno-1,4(2,5-dihidróxi)fenileno). A fibra de PIPD é baseada na estrutura:



20 A fibra de poli(piridobisimidazol) pode ser distinguida a partir da fibra de PBI bem conhecida, disponível comercialmente, ou a fibra de poli(benzimidazol) em que a fibra de poli(benzimidazol) é um poli(bibenzimidazol). A fibra de poli(bibenzimidazol) não é um polímero de bastão rígido e possui baixa resistência da fibra e baixo módulo de tensão

quando comparado ao poli(piridobisimidazol).

As fibras de PIPD foram relatadas como possuindo o potencial de ter um módulo médio de cerca de 310 GPa (2.100 g/denier) e as tenacidades médias de até cerca de 5,8 GPa (39,6 g/denier). Estas fibras foram descritas por
5 Brew, et al., *Composites Science and Technology* 1999, 59, 1109; Van der Jagt and Beukers, *Polymer* 1999, 40, 1035; Sikkema, *Polymer* 1998, 39, 5981; Klop and Lammers, *Polymer*, 1998, 39, 5987; Hageman, et al., *Polymer* 1999, 40, 1313.

Os tecidos, artigos, vestimentas e similares podem possuir camadas adicionais ou podem possuir tecidos descritos no presente,
10 adjacentes a outros tecidos ou folhas. As estruturas de fibra de alto desempenho podem assumir muitas formas, tal como um tecido tricotado, tecido, estruturas unitecidas, folhas unidirecionais, folhas multidirecionais (aqueles, por exemplo, possuindo fibras que atravessam em um ângulo entre cerca de 20 e 90°), uma camada não tecida (por exemplo, o feltro), ou até
15 como fibras. Uma estrutura da fibra pode assumir a forma de mais de 10, 20, 40 ou 60 camadas de estruturas de fibra individuais da presente invenção.

Algumas camadas podem ser tratadas com um polímero. As camadas tratadas podem ser colocadas atrás, longe do ponto de impacto, ou podem ser colocadas no meio ou de qualquer outra forma de modo a otimizar o
20 desempenho na armadura. A concentração do polímero pode ser a mesma para cada uma das camadas tratadas ou pode variar de camada para camada de modo a fornecer uma variação desejada de rigidez através da embalagem. As camadas tratadas podem ser utilizadas em uma embalagem que consistem de tipos de estruturas de tecido que pode variar de camada para camada.

25 A armadura protetora é uma aplicação principal para a presente invenção. A estrutura de fibra de alto desempenho pode ser fabricada em uma armadura por um processo de fabricação de vestimenta padrão, tal como costura. A armadura é construída pelos fabricantes de modo a satisfazer a

resistência à penetração, traumatismo e outras exigências conforme estabelecido pelo National Institute of Justice por meio do NIJ 100-98. De acordo com o NIJ 100-98, a maneira em que os painéis balísticos são reunidos em uma única unidade difere de um fabricante para outro. Em alguns casos, as

5 múltiplas camadas são costuradas enviesadas ao redor de toda a extremidade do painel; de outra maneira, as camadas são alinhavadas juntas em diversos locais. Alguns fabricantes reuniram os tecidos com uma série de linhas de costuras verticais e horizontais; alguma pode até forrar todo o painel balístico. Não existe

10 evidência que a costura prejudique as propriedades de resistência balística de um painel. Ao invés, a costura tende a melhorar o desempenho geral, em especial, nos casos de traumatismo, dependendo do tipo de tecido utilizado.

Em algumas realizações da presente invenção, um ou mais dos adesivos de polímero de alta viscosidade com baixas temperaturas de transição vítrea são revestidos ou impregnados em uma estrutura de fibra. O

15 adesivo de polímero de alta viscosidade pode ser referido de diversas maneiras como um polímero ou adesivo. Também, quando o termo impregnado é utilizado, deve ser entendido que ele também pretende englobar o revestimento. A excelente resistência balística é preservada enquanto a resistência ao trauma é melhorada. A deformação da face traseira (BDF) é um

20 indicador do trauma, isto é, quanto menor o BDF, menos trauma sofre uma pessoa utilizando um dispositivo protetor. Acredita-se que um adesivo líquido impregnado em uma estrutura da fibra em baixos níveis age essencialmente como um melhorador da fricção ao modificar a fricção de escorregamento dos filamentos na trama sob condições de impacto balístico. Além disso, tais

25 materiais fornecem uma redução na deformação da face traseira, enquanto retém ou melhora levemente a resistência balística de penetração em um artigo, tal como a armadura corporal. O BFD é expresso em milímetros (mm).

Em algumas realizações, a presente invenção também é um

artigo que compreende um ou mais camadas de uma estrutura em fibra de alto desempenho impregnada (ou revestida) com cerca de 1 a 15% em peso de um adesivo de alta viscosidade com uma T_g entre cerca de -40°C a 0°C . As temperaturas de transição vítrea foram medidas utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC) em velocidades de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O ponto central da transição foi selecionado como T_g . A T_g é expressa em $^\circ\text{C}$ por todo o relatório descritivo.

Em geral, os adesivos líquidos são preferidos para os adesivos sólidos. As matrizes adesivas sólidas podem resultar na resistência à penetração balística reduzida, assim como outros aditivos mais rígidos e bem como sistemas que são muito rígidos ou de fricção muito elevada devido à presença de cerca de 15% em peso ou mais do aditivo adesivo. Conforme discutido abaixo, tal comportamento é esperado para fricção e rigidez muito alta em tecidos impregnados, como quando as camadas múltiplas são impactadas por projéteis de alta velocidade.

Com relação à resposta dos tecidos com adesivos de baixa T_g durante o impacto, é importante considerar a dependência da taxa de tensão destes sistemas. Um meio de entender isto experimentalmente é aplicar os métodos mecânicos dinâmicos dependentes da frequência. Para testar, os tecidos suporte de vidro inerte são impregnados com poli(propionato de vinila) (PVP) ou com poli(metacrilato de hexila) (PHM). O PHM é depositado fora da solução com tolueno e o tolueno é removido. Estas amostras são utilizadas na análise mecânica dinâmica dependente de frequência (DMA). O experimento e o equipamento são padrões e são descritos em *Use of a Dynamical Mechanical Analyzer to Study Supported Polymers*, Starkweather, H. W., Giri, M. R., J. Appl. Polym. Sci. 1982, 27, 1243. As transições vítreas dependentes de frequência são resolvidas como máximas no sinal de perda. Partindo dos extremos da frequência, a 0,1 Hz e 30 Hz, a T_g no PHM varia de $-18,5^\circ\text{C}$ para

-2° C, respectivamente. Sob o mesmo intervalo de frequência, a Tg para o PVP varia de 3° C para 12,5° C. Isto corresponde à energia de ativação de 40 kcal/mol e 65 kcal/mol para o PHM e PVP, respectivamente. As taxas de tensão muito altas do evento balístico contribuem para uma alta frequência equivalente de deformação ($>>10^5$ Hz). Esta taxa de tensão elevada converte facilmente o PVP e o PHM do líquido para a fase sólida vítrea. Por exemplo, a 10^5 Hz, a Tg com base nesta energia de ativação para o PHM seria trocado a 25° C. Este valor mostra que até o PHM fica satisfatório na fase vítrea à temperatura ambiente, sob as taxas de tensão elevadas induzidas pelo impacto balístico.

A Tg do adesivo de alta viscosidade utilizado na presente invenção se encontra no intervalo de cerca de -40° C a cerca de 0° C e, de preferência, no intervalo de cerca de -35° C a cerca de -10° C. Para estes materiais, as taxas de tensão elevadas do evento balístico são suficientes para mudar esta Tg dependente de frequência acima da temperatura ambiente, convertendo os adesivos viscosos em sólidos vítreos rígidos. Por causa da baixa Tg e da natureza "fluida", estes adesivos fornecem tecidos flexíveis para a fabricação de vestimentas protetoras que são confortáveis em condições estáticas. Se a transição vítrea estiver abaixo de cerca de -40° C, as taxas de tensão não são altas o suficiente para converter o sistema em uma fase vítrea.

Conforme mencionado acima, em algumas realizações preferidas, os adesivos deveriam ser fluidos de polímeros de alta viscosidade. Eles não devem ser sólidos elásticos, polímeros de peso molecular muito alto, sólidos elásticos semi-cristalinos, ou sólidos elásticos reticulados. Os polímeros, tais como estes, podem reduzir a resistência à penetração e serão mais rígidos, causando, deste modo, uma redução no conforto. Além disso, os adesivos sólidos aplicados em baixos níveis, em especial, não serão auto-reestabelecidos e irão perder a eficácia uma vez que o tecido é substancialmente deformado.

Estes adesivos de viscosidade elevada proporcionam fricção moderada a relativamente alta. Para os adesivos de viscosidade elevada que possuem uma Tg no intervalo de cerca de -40° C a cerca de 0° C, a fricção elevada em uma amostra controle de tecido seco se correlaciona bem com o BDF e contribui para uma vantagem no desempenho. A viscosidade do aditivo impregnado também se correlaciona com a rigidez do tecido.

Em adição a Tg, os adesivos utilizados na presente invenção também podem ser caracterizados por seu peso molecular (M_w) e viscosidade. Os pesos moleculares são a média em peso e, tipicamente, determinados pela cromatografia de permeação em gel. O peso molecular do polímero fluido viscoso pode, por exemplo, estar no intervalo de cerca de 20.000 a 400.000 g/mol (20.000 a 100.000 em algumas realizações). O intervalo de viscosidade desejado para os polímeros fluidos viscosos é de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s). A viscosidade é tipicamente medida à temperatura ambiente, mas em geral, as viscosidades de ditos adesivos conforme fornecidos no presente são muito altas à temperatura ambiente para serem medidas pelas técnicas padrão. Neste caso, a viscosidade é estimada pela extrapolação da viscosidade de fusão em alta temperatura, caracterização do índice de fluxo de fusão ou outra caracterização reológica qualitativa. Um método típico aplicado para a caracterização da viscosidade de cisalhamento zero dos fluidos poliméricos é a reometria cone-e-plano ou a viscometria capilar. Uma viscosidade baixa fora do intervalo acima irá, tipicamente, reduzir o desempenho, tal como no caso dos fluidos de siloxano com Tg baixa, até aqueles com M_w s elevados. Estes materiais reduzem a fricção devido à lubrificação. Isto foi correlacionado com o baixo desempenho balístico conforme descrito por Briscoe, B. J., Motamedi, F. *The ballistic impact characteristics of aramid fabrics: the influence of interface friction*, Wear 1992 158 (1-2), 229.

Os adesivos líquidos com propriedades apropriadas podem ser formados de muitas maneiras incluindo uma suspensão, emulsão ou polimerização por fusão e na forma de uma mistura ou um copolímero. Os exemplos de polímeros úteis como adesivos de alta viscosidade no presente incluem o poli(vinil propionato), poli(hexil metacrilato), poli(isopropil acrilato) e copolímero de etileno/ metil acrilato (em que o teor de etileno é 38% em peso e o teor de acrilato de metila é de 62% em peso).

Os adesivos de alta viscosidade com propriedades de fluxo e módulo distintamente diferentes dos elastômeros sólidos foram impregnados nos tecidos balísticos. Um nível desejavelmente elevado de ambas a resistência à penetração balística e a deformação da face traseira (uma medida do trauma) foi encontrada no intervalo de cerca de 1 a cerca de 15% em peso do nível de aditivo no tecido de poliaramida dependendo de como as muitas camadas foram tratadas. Acredita-se que este tipo de sistema forneceria cerca de 20 a 30% de economia de peso em comparação à densidade da área necessária para fornecer uma proteção ao traumatismo satisfatória nas vestimentas do tecido atualmente em uso. Os adesivos de alta viscosidade conforme utilizados na presente invenção possuem uma temperatura de transição vítrea T_g que permite a eles apresentar um desempenho adesivo do líquido desejável na presente invenção, e a deformação da face traseira através dos efeitos viscosidade e da fricção em uma estrutura da fibra.

Para os propósitos no presente, o termo "fibra" é definido como um corpo macroscopicamente homogêneo, relativamente flexível possuindo uma proporção elevada do comprimento e da largura através de sua área de seção transversal perpendicular ao seu comprimento. A seção transversal da fibra pode ser de qualquer formato, mas é tipicamente redonda. No presente, o termo "filamento" ou "filamento contínuo" é utilizado intercambiavelmente com o termo "fibra".

Conforme utilizado no presente, o termo “fibras descontínuas” se refere às fibras que são cortadas em um comprimento desejável ou às fibras que ocorrem naturalmente ou que possuem naturalmente uma baixa proporção do comprimento para a largura através de sua área de seção transversal perpendicular ao seu comprimento quando comparada com os filamentos. O comprimento pode variar de cerca de 0,1 polegada (0,25 cm) a diversos pés (cm). Em algumas realizações, o comprimento é de 0,1 polegada (0,25 cm) a cerca de 8 polegadas (20,52 cm). As fibras descontínuas fabricadas são cortadas em um comprimento apropriado para o processamento em algodão, lã ou equipamento de fiação do fio de lã.

As fibras descontínuas podem possuir (a) comprimento substancialmente uniforme, (b) comprimento variável ou aleatório, ou (c) os subconjuntos de fibras descontínuas possuem comprimento substancialmente uniforme e as fibras descontínuas nos outros subconjuntos possuem comprimentos diferentes, com as fibras descontínuas nos subconjuntos misturadas juntas, formando uma distribuição substancialmente uniforme.

Em algumas realizações, as fibras descontínuas apropriadas possuem um comprimento de 1 a 30 centímetros. As fibras descontínuas fabricadas por processos descontínuos curtos resultam em um comprimento da fibra de 1 a 6 centímetros.

As fibras descontínuas podem ser fabricadas por qualquer processo. As fibras descontínuas podem ser formadas por fibras contínuas quebradas por tensão resultando em fibras descontínuas com seções deformadas que agem como dobras. As fibras descontínuas podem ser cortadas das fibras lineares contínuas utilizando um cortador giratório ou um cortador de guilhotina resultando em uma fibra descontínua linear (isto é, não dobrada) ou, adicionalmente, cortada das fibras contínuas dobradas possuindo uma dobra no formato de dente de serra ao longo do comprimento da fibra

descontínua, com uma freqüência de dobra (ou curvatura repetida) de não mais de 8 dobras por centímetro.

As fibras descontínuas quebradas por tensão podem ser fabricadas pela quebra de uma estopa ou um feixe de filamentos contínuos durante uma operação de quebra por tensão possuindo uma ou mais regiões de quebra que são uma distância prescrita, criando uma massa variável aleatória de fibras, possuindo um comprimento de corte médio controlado pelo ajuste da região de quebra.

As fibras descontínuas da presente invenção podem ser convertidas em fios utilizando os processos de fiação do anel descontínuo longo e curto tradicionais, que são bem conhecidos no estado da técnica. Para o descontínuo curto, o comprimento da fibra na fiação do sistema de algodão de $\frac{3}{4}$ polegada para $1\frac{1}{4}$ de polegada (isto é, 1,9 a 5,7 cm) é tipicamente utilizado. Para o descontínuo longo, na fiação do sistema de lã penteada ou lã, as fibras até $6\frac{1}{2}$ polegada (isto é, 16,5 cm) são tipicamente utilizadas. Entretanto, isto não pretende ser limitante à fiação do anel porque os fios também podem ser fiados utilizando a fiação por jato de ar, fiação de extremidade aberta e muitos outros tipos de fiação que converte a fibra descontínua em fios utilizáveis.

As fibras descontínuas quebradas por tensão possuem, tipicamente, o comprimento de até 7 polegadas (isto é, 17,8 cm) de comprimento e podem ser de 15 polegadas (38,1 cm) fabricados utilizando os processos tradicionais descontínuos estopa-para-cima quebrada por tensão. As fibras descontínuas que possuem os comprimentos máximos de até cerca de 20 polegadas (isto é, 51 cm) são possíveis através dos processos conforme descrito, por exemplo, no pedido de patente WO 0.077.283. Os fios são, deste modo, fabricados pelas fibras consolidadas em fio fiado utilizando o entrelaçamento com jatos de ar possuindo uma tenacidade no intervalo de 3 a

7 gramas por decitex. Estes fios podem possuir torção secundária, isto é, eles podem ser torcidos após a formação para proporcionar mais tenacidade ao fio, em cujo caso a tenacidade pode estar no intervalo de 10 a 18 gramas por denier (isto é, 9 a 17 gramas por dtex). As fibras descontínuas quebradas por tensão, normalmente, não requerem dobras porque o processo proporciona um grau de dobra dentro da fibra.

O termo filamento contínuo se refere a uma fibra flexível possuindo um diâmetro relativamente pequeno e cujo comprimento é mais longo do que aquele indicado para as fibras descontínuas. As fibras contínuas podem ser convertidas em fios multifilamentares pelos processos bem conhecidos pelos técnicos no assunto.

Os tecidos da presente invenção podem assumir numerosas configurações, incluindo, mas não limitados a, tecidos tricotados ou tecidos ou estruturas não tecidas. Tais configurações de tecido são bem conhecidas pelos técnicos no assunto.

Por tecido "não tecido" entende-se uma rede de fibras, incluindo unidirecional (se contido dentro de uma resina de matriz), feltro, aglomerado de fibra e similares.

Por tecido "tecido" entende-se um tecido que foi tecido utilizando qualquer trama do tecido, tal como a trama simples, trama curta, trama em cesta, trama cruzada e similares. Acredita-se que as tramas simples e cruzadas sejam as tramas mais comuns utilizadas no comércio.

A presente invenção é exemplificada pelos seguintes exemplos que não pretendem limitar o escopo da presente invenção.

EXEMPLOS

EXEMPLO COMPARATIVO 1

No Exemplo Comparativo 1, as camadas do tecido multiaxiais são fabricadas a partir da alta tenacidade de 930 dtex do fio de filamento contínuo

de poli(*p*-fenileno tereftalamida) com uma densidade linear de 1,66 dtex por filamento, disponível pela E. I. DuPont de Nemours and Company com o nome comercial Kevlar® 129. Cada camada de tecido é construída com quatro conjuntos de fios paralelos em 18 extremidades por polegada arranjadas em diferentes ângulos e ligadas juntas por um conjunto de baixo denier e baixa tenacidade de fio de polietileno formador de laço. A densidade da área de cada camada de tecido multiaxial é de cerca de 0,27 kg/m². A resistência à tensão dos quatros conjuntos de fios utilizados no tecido multiaxial é de 24,3 g/dtex e a densidade da fibra é de 1,44 g/cm³. A estabilidade da camada do tecido multiaxial é pobre. Os fios na camada de tecido multiaxial podem ser distorcidos e repelidos pela penetração de um objeto pontiagudo. As 17 camadas do tecido multiaxial de cerca de 15" x 15" de tamanho são unidos ao redor da extremidade e com uma costura cruzada para formar uma estrutura compósita com uma densidade arcal total de cerca de 4,6 kg/m². O conjunto é então testado contra 357 mag de balas por padrão balístico NIJ 0101.04 para o Nível II para ambas a deformação balística V50 e da face traseira. Os resultados, em especial, a deformação da face traseira da estrutura compósita são ruins devido à baixa estabilidade da estrutura das camadas de tecido.

EXEMPLO 1

No Exemplo 1 da presente invenção, as camadas do tecido multiaxiais são fabricadas a partir da alta tenacidade de 930 dtex do fio de filamento contínuo de poli(*p*-fenileno tereftalamida) com uma densidade linear de 1,66 dtex por filamento, disponível pela E. I. DuPont de Nemours and Company com o nome comercial Kevlar® 129. Cada camada de tecido é construída com quatro conjuntos de fios paralelos em 18 extremidades por polegada arranjadas em diferentes ângulos e ligadas juntas por um conjunto de baixo denier e baixa tenacidade de fio de polietileno formador de laço. A densidade da área de cada camada de tecido multiaxial é de cerca de 0,27

kg/m². A resistência à tensão dos quatros conjuntos de fios utilizados no tecido multiaxial é de 24,3 g/dtex e a densidade da fibra é de 1,44 g/cm³. A camada do tecido multiaxial é ainda revestida com cerca de 5% de um polímero de alta viscosidade possuindo uma Tg no intervalo de -40° a cerca de 10° C com uma viscosidade de fusão de cisalhamento zero de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20° C, e um peso molecular de cerca de 20.000 a 100.000. A densidade da área de cada camada de tecido multiaxial revestida é cerca de 0,284 kg/m². A estabilidade da estrutura da camada de tecido multiaxial da presente invenção é muito boa.

As 16 camadas de tecido multiaxial revestidos da presente invenção com cerca de 15" x 15" de tamanho são unidos ao redor da extremidade e com uma costura cruzada para formar uma estrutura compósita com uma densidade arcal total de cerca de 4,5 kg/m². O conjunto é então testado contra 357 mag de balas por padrão balístico NIJ 0101.04 para o Nível II para ambas a deformação balística V50 e da face traseira. Os resultados, em especial, a deformação da face traseira da estrutura compósita do exemplo estão abaixo de 11 mm e muito melhor do que o estado da técnica descrito no Exemplo Comparativo 1.

Deve ser avaliado que certas características são, para clareza, descritas no presente no contexto das realizações separadas, e podem também ser fornecidas em combinação em uma única realização. Inversamente, diversas características que são, para brevidade, descritas no contexto de uma única realização, também pode ser fornecidas separadamente ou em qualquer sub-combinação.

REIVINDICAÇÕES

1. TECIDO MULTIAXIAL, caracterizado pelo fato de que compreende:

- uma primeira camada que compreende uma série de primeiros
5 fios que está substancialmente paralela em uma primeira direção,

- uma segunda camada que compreende uma série de segundos
fios que está substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada
ou deslocada em relação aos primeiros fios,

- um fio transversal entrelaçado de modo transversal dentro das
10 camadas para manter as camadas juntas;

- em que cada camada é revestida com um polímero de
viscosidade elevada que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40°C a cerca
de 0°C , e uma viscosidade de cisalhamento zero de cerca de 2×10^6 (2×10^5
Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20°C , em que o referido polímero de
15 alta viscosidade apropriada inclui um ou mais adesivo de cianoacrilato, adesivo
de uretano, resina epóxi de amina alifática, uma resina epóxi de amina
aromática, poli(propionato de vinila), poli(metacrilato de hexila), poli(acrilato de
isopropila) e copolímero de etileno/ acrilato de metila.

2. TECIDO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que pelo menos uma série de fios compreende fibra de aramida.

3. TECIDO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que pelo menos uma série de fios compreende a fibra de
polibispiridazol.

4. TECIDO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado
25 pelo fato de que o polibispiridazol é o poli[2,6-diimidazo[4,5-b:4,5-e]-
piridinileno-1,4(2,5-di-hidróxi)fenileno).

5. TECIDO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o fio transversal compreende fibra de poliéster, polietileno,

poliamida, aramida, poliarenoazóis, polipiridazóis ou polipiridobisimidazol.

6. TECIDO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente uma terceira camada de fio que compreende uma série de terceiros fios que está substancialmente paralela em uma terceira direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios e aos segundos fios.

7. TECIDO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma série de fios compreende fibra de aramida.

8. TECIDO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma série de fios compreende fibra de polibispiridazol.

9. TECIDO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o polibispiridazol é poli[2,6-diimidazo[4,5-b:4,5-e]-piridinileno-1,4(2,5-di-hidróxi)fenileno).

10. TECIDO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o polímero de alta viscosidade é um ou mais do adesivo de cianoacrilato, adesivo de uretano, resina epóxi de amina alifática, uma resina epóxi de amina aromática, poli(propionato de vinila), poli(metacrilato de hexila), poli(acrilato de isopropila) e copolímero de etileno/ acrilato de metila.

11. TECIDO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente uma quarta camada de fio que compreende uma série de quartos fios que está substancialmente paralelos em uma quarta direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiro, segundo e terceiro fios.

12. TECIDO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma série de fios compreende fibra de aramida.

13. TECIDO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma série de fios compreende a fibra de

polibispiridazol.

14. TECIDO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o polibispiridazol é o poli[2,6-diimidazo[4,5-b:4,5-e]-piridinileno-1,4(2,5-di-hidróxi)fenileno).

5 15. TECIDO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o polímero de alta viscosidade é um ou mais de adesivo de cianoacrilato, adesivo de uretano, resina epóxi de amina alifática, uma resina epóxi de amina aromática, poli(propionato de vinila), poli(metacrilato de hexila), poli(acrilato de isopropila) e copolímero de etileno/ acrilato de metila.

10 16. VESTIMENTA, caracterizada pelo fato de que compreende o tecido conforme descrito na reivindicação 1.

17. ARTIGO, caracterizado pelo fato de que compreende o tecido conforme descrito na reivindicação 1.

15 18. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM TECIDO, caracterizado pelo fato de que compreende:

- colocar em contato uma primeira camada que compreende uma série de primeiros fios que está substancialmente paralela em uma primeira direção com uma segunda camada, em que dita segunda camada compreende uma série de segundos fios que está substancialmente paralela em uma
20 segunda direção e inclinada ou deslocada em relação aos primeiros fios, e

- entrelaçar o fio de modo transversal com as camadas para formar um tecido multiaxial;

em que cada camada é revestida com um polímero de alta viscosidade que possui uma Tg no intervalo de cerca de -40°C a cerca de 0°C,
25 e uma viscosidade de cisalhamento zero de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20° C.

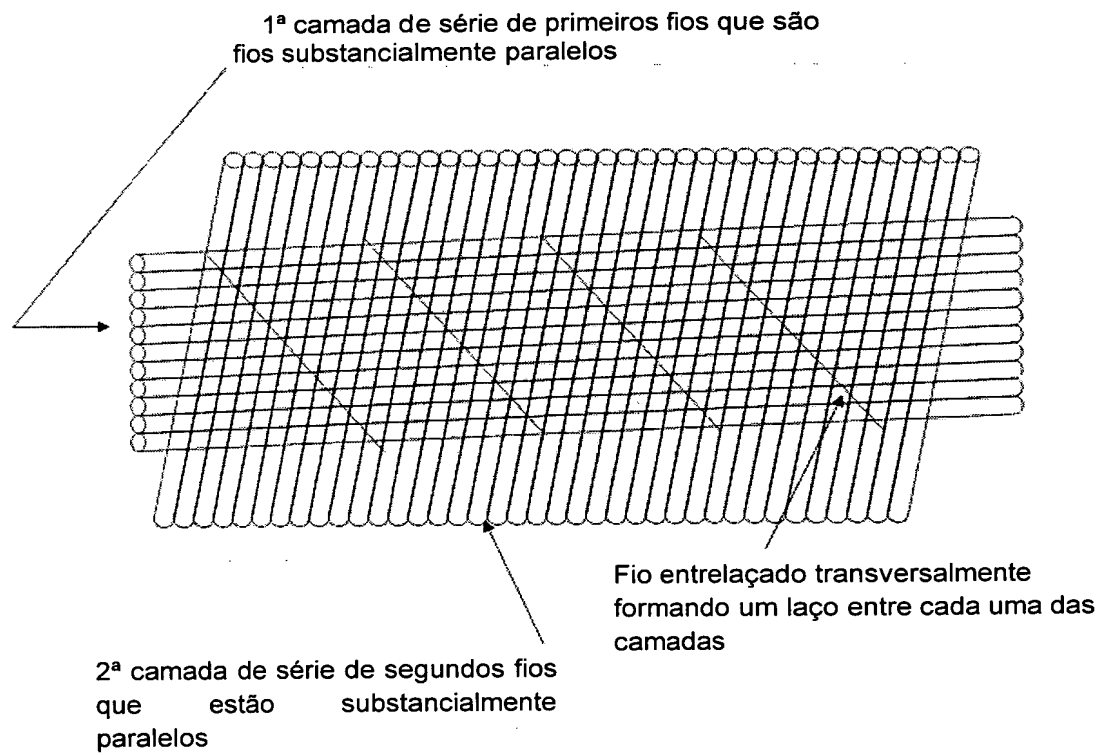


Fig. 1

RESUMO**"TECIDO MULTIAXIAL, VESTIMENTA, ARTIGO E MÉTODO PARA A
PRODUÇÃO DE UM TECIDO"**

A presente invenção se refere a tecidos multiaxiais que
5 compreendem uma primeira camada que compreende uma série de primeiros
fios que está substancialmente paralela na primeira direção, uma segunda
camada que compreende uma série de segundos fios que está
substancialmente paralela em uma segunda direção e inclinada ou deslocada
em relação aos primeiros fios, um fio transversal entrelaçado transversalmente
10 dentro das camadas para manter as camadas juntas; em que cada camada é
revestida com um polímero de alta viscosidade que possui uma Tg no intervalo
de cerca de -40° C a cerca de 0° C, e uma viscosidade de cisalhamento zero
de cerca de 2×10^6 (2×10^5 Pa.s) a cerca de 10^{13} poise (10^{12} Pa.s) a 20° C.