



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102149533 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 200980117078. 9

(22) 申请日 2009. 05. 14

(30) 优先权数据

12/152, 398 2008. 05. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/043933 2009. 05. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02010/036406 EN 2010. 04. 01

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 Y·巴德 N·蓬特 L·P·罗兰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

B29C 70/46(2006. 01)

B32B 37/26(2006. 01)

F41H 5/04(2006. 01)

F41H 1/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1269287 A, 2000. 10. 11,

CN 1758012 A, 2006. 04. 12,

US 2003/0199215 A1, 2003. 10. 23,

WO 2007/136433 A2, 2007. 11. 29,

US 2007/0194490 A1, 2007. 08. 23,

CN 1033820 A, 1989. 07. 12,

WO 2006/136761 A2, 2006. 12. 28,

CN 1072226 A, 1993. 05. 19,

CN 1374498 A, 2002. 10. 16,

审查员 王燕翔

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

制造防刺和防弹复合结构的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造纤维复合材料的方法,所述纤维复合材料被热塑性树脂浸渍以用作防刺和防弹复合结构。与现有技术的制造工艺相比,根据本发明的方法使得能够通过降低生产机械的复杂性以更加有效的方式和更低的成本来制造防刺和防弹复合结构。

1. 制备防刺和防弹复合结构的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供芳族聚酰胺织物层;
 - b) 提供多层结构,所述多层结构包括至少一个基于热塑性树脂的热塑性层和至少一个其熔融温度显著高于所述热塑性层的熔融温度的隔离层;
 - c) 获得由以相互交替顺序定位的至少一个芳族聚酰胺织物层和至少一个多层结构制成的堆叠件,其中所述多层结构的热塑性层与所述芳族聚酰胺织物层物理接触;
 - d) 通过热压在 c) 中获得的所述堆叠件以使得所述热塑性树脂能够升华以及所述至少一个芳族聚酰胺织物层被所述热塑性树脂浸渍,来获得所述防刺和防弹复合结构,其中所述热压在基本不改变所述隔离层的化学和物理性质的温度和压力下发生;
 - e) 从在步骤 d) 中获得的所述防刺和防弹复合结构中移除所述至少一个隔离层。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述隔离层的熔融温度高于所述热塑性层的熔融温度至少 20℃。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 c) 中的所述堆叠件由一个或多个夹心构型制成,所述夹心构型由定位在两个多层结构之间的至少一个芳族聚酰胺织物层制成,所述热塑性层的每一个在所述芳族聚酰胺织物层的每一面上与所述芳族聚酰胺织物层物理接触。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述芳族聚酰胺织物层为对位芳族聚酰胺织物层。
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述热塑性树脂选自离聚物、聚乙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚醚酮、酚醛改性树脂以及它们的混合物。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述热塑性树脂由一种或多种离聚物制成。
7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述至少一个热塑性层为着色的。
8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述至少一个隔离层选自聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯以及它们的混合物。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述隔离层为聚酯。

制造防刺和防弹复合结构的方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及制造纤维复合材料的方法,该纤维复合材料用热塑性树脂浸渍以用作防刺和防弹复合结构。

[0004] 2. 发明背景

[0005] 众所周知的是在多层结构中使用高强纤维例如聚对苯二甲酰对苯二胺来提供对多种威胁的防护。已知由此类织造芳族聚酰胺纤维制成的制品可防刀刺(例如镐)和弹道射弹。

[0006] 为了进一步改善防护制品的防刺和防弹性,已开发出了基于树脂和芳族聚酰胺织物的复合结构。WO2001/037691 公开了一种包括多个单独的柔性层的防护材料,每层包含许多高强度纤维和由树脂制成的支撑材料。通过被嵌入到树脂中,在穿着者遭受冲击时纤维的相对运动被减弱,从而导致耐钝伤性增强。

[0007] 用于制造此类复合材料的常规方法涉及首先为层合步骤,其次为树脂升华步骤。

[0008] 层合步骤包括将树脂挤压成膜,然后将该膜层合到由高强度纤维制成的织物上,以便在膜与织物之间具有足够的粘附力并形成复合组件。该方法要求使用通常由硅油纸制成并设置在膜与层合辊之间的抗粘层以防止由此制造的复合组件粘附到受热的辊上。这些抗粘层的使用根据织物是在一面上还是两面上浸渍而要求生产机械具有三根辊或更多根辊。这意味着更加复杂的张紧系统和操作程序并会降低整个制造过程的速度。

[0009] 在树脂升华步骤中,通过层合步骤获得的复合组件在热压机中经受热和压力(热压处理)以便使树脂通过织物基质升华并因此将织物浸渍。树脂浸渍改善了最终复合结构的防护效果。升华步骤通常为批量方法,其中在层合步骤中制造的复合组件的片材被压到一起。

[0010] 为了增高在树脂升华步骤中的产率,已知的是将层合步骤获得的复合组件尽量多的层装入热压机中。然而,在这种情况下,就必须在两个复合组件层的每个之间插入如上所述的抗粘层,以防止它们在热压处理过程中粘到一起。该多层堆叠件的制备通过常规机器制造,其可选择地沉积抗粘层和复合组件,并可切割堆叠件的边界以匹配热压机的尺寸。在压制和冷却堆叠件后,最终必须将每个如此浸渍的复合结构之间的抗粘层移除。

[0011] 在层合步骤和升华步骤期间,抗粘层的使用增加了整个制造过程的复杂性和成本。此外,上述抗粘材料价格昂贵,不能使用超过一个生产周期,并且通常难以处理,尤其是由硅油纸制成时。与硅油纸厚度相关的能耗增加还加重了环境顾虑。

[0012] 因此,需要更加简单和更加有效的方法来制造如上所述的防刺和防弹复合结构。

发明内容

[0013] 已发现上述问题可通过一种制造防刺和防弹复合结构的方法来加以解决,该方法包括以下步骤:

[0014] a) 提供芳族聚酰胺织物层;

[0015] b) 提供多层结构,该多层结构包括至少一个基于热塑性树脂的热塑性层和至少一个熔融温度显著高于热塑性层的熔融温度的隔离层;

[0016] c) 获得由以相互交替顺序定位的至少一个芳族聚酰胺织物层和至少一个多层结构制成的堆叠件,其中多层结构的热塑性层与芳族聚酰胺织物层物理接触;

[0017] d) 通过热压在 c) 中获得的堆叠件以使得热塑性树脂能够升华以及所述至少一个芳族聚酰胺织物层被热塑性树脂浸渍,来获得防刺和防弹复合结构,其中热压处理在基本上不会改变隔离层的化学和物理性质的温度和压力下发生。

[0018] e) 从在步骤 d) 中获得的防刺和防弹复合结构中移除所述至少一个隔离层;

[0019] 在步骤 d 中完成树脂升华和芳族聚酰胺织物层浸渍后,化学和物理特性基本上未改变的隔离层可轻易地从由此获得的防刺和防弹复合结构上剥离。

[0020] 与上述常规制造工艺相比,根据本发明的方法能够以更加有效的方式和更低的成本制备防刺和防弹复合结构。将常规工艺的两个独立的层合和升华步骤通过提供预组合结构形式的热塑性层和隔离层而合并成单个步骤,这降低了生产机械和整个制造过程的复杂性。

[0021] 通过避免使用如上述常规工艺中所用的硅油纸,降低了产品成本和能源消耗,从而降低了最终防刺和防弹复合结构的整体制造成本。

[0022] 发明详述

[0023] 用于根据本发明的防刺和防弹复合结构的芳族聚酰胺织物层由纤维构成的纱线制成。为了本文的目的,术语“纤维”被定义为相对柔韧的、宏观上均匀的并且在垂直于其长度方向的横截面上具有高长宽比的主体。纤维横截面可为任何形状,但通常为圆形。在本文中,术语“长丝”可与术语“纤维”互换使用。

[0024] 所谓“芳族聚酰胺”是指其中至少 85% 的酰胺 ($-\text{CONH}-$) 键合直接连接到两个芳环上的聚酰胺。合适的芳族聚酰胺纤维见述于“Man-Made Fibers-Science and Technology”,第 2 卷,题目为“Fiber-Forming Aromatic Polyamides”的章节,第 297 页, W. Black 等人, Interscience Publishers, 1968。芳族聚酰胺纤维及其制造还在美国专利 4,172,938、3,869,429、3,819,587、3,673,143、3,354,127 和 3,094,511 中有所公开。优选的对位芳族聚酰胺为称为 PPD-T 的聚对苯二甲酰对苯二胺。

[0025] 用于根据本发明的方法的多层结构为至少一个热塑性层和至少一个隔离层的预组合结构。这两层通过单个过程组合到一起,该过程可包括将热塑性树脂层合或挤压涂布到隔离层上或共挤出这两层。当使用挤压涂布时,通过常规方法制备隔离层,例如吹塑薄膜挤出、浇铸薄膜挤出或浇铸片材挤出。

[0026] 本发明方法中所用的多层结构的热塑性层以之为基础的热塑性树脂可选自本领域熟知的多种树脂,例如离聚物、聚乙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚醚酮、酚醛改性树脂以及它们的混合物。优选地,热塑性树脂由一种或多种离聚物制成。

[0027] 离聚物为除了聚合物的有机主链外还包含金属离子的热塑性树脂。离聚物为烯烃例如乙烯与部分中和的 α, β -不饱和 C_3-C_8 羧酸的离子共聚物。优选地,酸性共聚物为丙烯酸 (AA) 或甲基丙烯酸 (MAA)。优选的中和剂为钠、钾、锌、镁、锂、以及它们的组合。用于本发明的离聚物的酸性基团的中和程度为 1.0 至 99.9%, 优选 20 至 75%。离聚物任选地可包含至少一种可与乙烯共聚的软化共聚单体。离聚物及其制造方法在美国专利 3,264,272

中有所描述。适用于本发明的离聚物可以商标 **Surlyn[®]** 购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, USA)。

[0028] 所述至少一个热塑性层的厚度可根据最终用途应用通过改变柔性度和防刺和/或防弹性而进行选择。热塑性层的最佳厚度依赖于必须用热塑性树脂浸渍的芳族聚酰胺织物的数量和厚度。如果芳族聚酰胺织物层只有一面必须浸渍,那么所述至少一个热塑性层的厚度优选为 10 至 200 μm 。如果芳族聚酰胺织物层的两面都必须浸渍,那么所述至少一个热塑性层的每一个的厚度应优选为 20 至 150 μm ,更优选为 25 至 100 μm 。所述至少一个热塑性层厚度的该优选差异的主要原因在于,应有足够的热塑性树脂来进行适当的芳族聚酰胺织物层浸渍,以便形成基本上由热塑性树脂包围的互穿纤维网络。在所得的防刺和防弹复合结构中,所述至少一个热塑性层已升华到芳族聚酰胺织物层中并且不再以明显层的形式存在,而是成为包围芳族聚酰胺织物层的热塑性树脂连续体。

[0029] 所述至少一个隔离层的熔融温度显著高于热塑性层的熔融温度,以便使隔离层在升华工艺期间保持物理和化学完整性,以及最终易于从浸渍后的芳族聚酰胺织物层上剥离。优选地,隔离层的熔融温度高出热塑性层的熔融温度至少 20 $^{\circ}\text{C}$,更优选高出至少 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0030] 适合用作隔离层的聚合物的实例包括聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯以及它们的混合物。优选地,用于隔离层中的材料为聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PPT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯 (PCT) 或聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN),优选聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

[0031] 所述至少一个隔离层还可包含各种添加剂,例如滑爽添加剂、抗粘连添加剂、颜料或着色剂、无机填料例如碳酸钙或滑石粉以及发泡剂。为了使隔离层可见,它可包含颜料或着色剂。

[0032] 所述至少一个隔离层的厚度将取决于热塑性层的厚度。隔离层必须足够厚以使得它能够从热塑性层上剥离以及使得它在升华工艺期间不会受到机械损伤。通常,隔离层具有在约 1 至约 50 μm 范围内,优选在约 5 至约 30 μm 范围内的厚度。

[0033] 堆叠件经受热和压力(热压处理),通常通过使用热压机,其包括不同层的加热器以便在升华期间维持恒定的温度。堆叠件为由相互交替设置的至少一个芳族聚酰胺织物层和至少一个多层结构制成,其中多层结构的热塑性层与芳族聚酰胺织物层物理接触。堆叠件的制备可例如通过两台机器交替递送芳族聚酰胺织物层和一个或多个多层结构来完成。这样的机器还可包括用来切割此类不同层的系统以适配热压机的尺寸。堆叠件的不同层在热压机中在一段时间内同时受热,其压力和温度足以保证热塑性树脂升华、饱和和包封芳族聚酰胺织物层的纤维而基本上不会改变隔离层的化学和物理性质。

[0034] 通常,将堆叠件在介于 2 和 100bar 之间的压力下、更优选介于 10 和 40bar 之间的压力下压制。温度通常为超过热塑性层的熔点至少约 30 $^{\circ}\text{C}$ 以使得热塑性树脂能够适当地升华。热压处理时间优选介于 20 和 60 分钟之间并取决于堆叠件的不同层的数量。将浸渍后的复合结构冷却到通常为 50 $^{\circ}\text{C}$,同时保持恒定的压力,然后在环境条件下冷却到室温。最后,通过从浸渍的复合结构剥离隔离层而从堆叠件获到最终产品。

[0035] 用根据本发明的方法制造的防刺和防弹复合结构可用于所有的防护目的,例如制造用来防护射弹、刀或其他尖锐器械冲击的防刺制品或防弹制品。

[0036] 根据优选的实施方案,在根据本发明方法的步骤 c) 中的堆叠件由一个或多个夹

心构型制成,而夹心构型由至少一个置于两个多层结构之间的芳族聚酰胺织物层构成,每个热塑性层在芳族聚酰胺织物层的每一面上与芳族聚酰胺织物层物理接触。这样,就可以在两面上同时浸渍芳族聚酰胺织物层,从而进一步改善通过本发明的方法最终获得的复合结构的整体防刺和防弹性。

[0037] 根据本发明的另一个优选实施方案,所述至少一个热塑性层通过向热塑性树脂中加入颜料和 / 或着色剂而着色。优选地,通过加入着色母料将颜料和 / 或着色剂掺入到热塑性树脂中,其中载体树脂与热塑性层的热塑性树脂相容。当使用时,着色母料的量优选为制备热塑性层的热塑性树脂总重的 0.5 重量%至 5 重量%,更优选为 1 重量%至 2 重量%。用于本发明的基于乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 树脂的合适着色母料可从 Elain (Oyonnax, France) 商购获得。

[0038] 着色热塑性层的使用使得人们能够建立可靠的质量控制检验,用来评估通过本发明的方法获得的复合结构的同质性。它允许评估芳族聚酰胺织物的浸渍程度以及与其相关的任何厚度不均匀性。

[0039] 这在个人防护领域是非常关键的,因为复合结构的不均匀性会导致由其制成的防护服或物品性能发生变化。现今,对最终复合结构进行质量控制相当困难。在复合结构本身的制造过程中,某些问题无法检测,如由于热量或压力分布不佳而造成的升华各向异性,或由于膜的一致性不佳而导致的树脂含量不均匀。

[0040] 此外,不同的颜色可用来区分复合结构的厚度和浸渍程度。使用者可根据具体的应用快速地选择他所需要的结构。

[0041] 当将着色剂、颜料、着色母料和 / 或其他添加剂加入所述至少一个热塑性层以之为基础的热塑性树脂中时,这样的组合物可通过使用本领域已知的任何熔融混合方法将聚合组分和非聚合成分组合而获得。

实施例

[0042] 使用以下材料来制备根据本发明的样品:

[0043] 芳族聚酰胺织物层:将可以商品名 **Kevlar®** 1K1533 从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, USA) 商购获得的 1100 分特的聚对苯二甲酰对苯二胺纱线编织成平纹织物。该编织织物每厘米具有 8.5 根经线、8.5 根纬线、和 185g/m² 的干比重。

[0044] 多层结构:通过以下方式制备双层聚合结构:将

[0045] a) 蓝色离聚物组合物,其包含

[0046] a1) 乙烯和 19 重量%的 MAA (甲基丙烯酸) 的共聚物,其中 45% 的可用羧酸部分被钠阳离子中和 (由 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) 提供的产品,商标为 **Surlyn®**)

[0047] a2) 基于 EVA 基质的 1.1 重量%的着色母料,由 Elain (Oyonnax, France) 提供,参考编号为 M197328

[0048] 挤压涂布到

[0049] b) 23 μm 厚的作为隔离层的聚酯膜 (DuPont Teijin Films 提供的产品,商标为

Mylar[®]) 上。

[0050] 根据 176℃、199℃、221℃、240℃和 259℃的温度分布,将挤出机的温度设为相同长度的五个挤出机区。将模头(63cm 宽)和连接管的温度设在 260℃。将冷却辊的温度设在 12℃。线速度为 30m/min。制备一卷宽为 50cm、长为 200m 的膜。最终的多层结构由挤出涂布到 23 μ m 聚酯层(作为隔离层)上的 55 μ m 蓝色离聚物层构成。

[0051] 根据本发明的复合结构通过以下方法制备:

[0052] 通过手工方式彼此叠放 30 个夹心结构制备堆叠件,每个夹心结构具有以下结构:隔离层/热塑性层//芳族聚酰胺层//热塑性层/隔离层。然后在热压机中通过以下循环处理堆叠件(得自 SATIM 的 50 吨压机):a) 在 105℃下将压机加热 21 分钟;b) 插入堆叠件;c) 在 135℃和 10bar 下热压处理堆叠件 10 分钟;d) 在 135℃和 20bar 下热压处理堆叠件 20 分钟;e) 在 20bar 的压力下将堆叠件冷却到 50℃维持 20 分钟,f) 从堆叠件回收在 c) 和 d) 中通过热压工艺获得的各浸渍复合结构;g) 将各浸渍复合结构冷却到室温以及 h) 从各浸渍复合结构上剥离隔离层。

[0053] 检测由 15 个浸渍复合结构制成的样品的防刺性。在根据得自 United Kingdom Home Office, Police Science and Development Branch (PSDB) HOSDB07 标准“PSDB Body Armor standards for UK Police, Part 3, Knife and Spikeresistance”的 HOSDB 07 标准使用 P1B 测试刀片、24 焦耳的攻击能量、由泡沫制成的背衬材料和同一刀片的 5 次下落进行测试前,将此样品在室温下保持 24 小时。

[0054] 根据上述标准测量用根据本发明的方法获得的样品的刀片刺入为 15.8mm。该值与用常规两步法获得的相同复合结构的刀片刺入相当。

[0055] 以结合的热塑性层和隔离层的形式,使用预组合多层结构可降低生产机械和整个生产过程的复杂性。此外,由如上所述的那些聚合物制成的隔离层易于回收利用,因而它们的使用构成了环境友好的硅油纸替代方案。