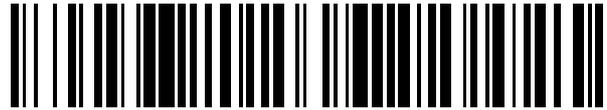


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 735**

51 Int. Cl.:

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 33/18 (2006.01)

C08L 33/20 (2006.01)

C08L 33/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2008 E 08866614 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2222910**

54 Título: **Material compuesto balístico medioambientalmente resistente basado en un aglutinante de caucho de nitrilo**

30 Prioridad:

21.12.2007 US 962533

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.12.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**ARDIFF, HENRY G.;
BHATNAGAR, ASHOK;
HURST, DAVID A.;
ARVIDSON, BRIAN D. y
WAGNER, LORI L.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 552 735 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto balístico medioambientalmente resistente basado en un aglutinante de caucho de nitrilo.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a artículos resistentes balísticos con excelente resistencia al deterioro debido a exposición a líquidos. Más en particular, la invención se refiere a géneros y artículos balísticos resistentes que retienen su realización de resistencia balística superior después de exposición a líquidos tales como agua salada y disolventes orgánicos, tales como gasolina y otros productos a base de petróleo.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Se conocen artículos de resistencia balística que contienen fibras de alta resistencia que presentan excelentes propiedades frente a los proyectiles. Los artículos tales como chalecos antibalas, cascos, paneles para vehículos y miembros estructurales de equipamiento militar se fabrican típicamente de géneros que comprenden fibras de alta resistencia. Las fibras de alta resistencia usadas convencionalmente incluyen fibras de polietileno, fibras de aramida tales como poli(fenilendiaminotereftalamida), fibras de grafito, fibras de nailon, fibras de vidrio y similares. Para
15 muchas aplicaciones, tales como chalecos o partes de chalecos, se pueden usar las fibras en un tejido o género de punto. Para otras aplicaciones, las fibras pueden estar encapsuladas o embebidas en un material de matriz polimérica para formar géneros rígidos o flexibles de tejido o de no tejido. Preferiblemente, cada una de las fibras individuales que forman los géneros de la invención está sustancialmente recubierta o encapsulada por el material aglutinante (matriz).

- 20 Se conocen diversas construcciones resistentes balísticas que son útiles para la formación de artículos de blindaje duros o blandos tales como cascos, paneles y chalecos. Por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 4.403.012; 4.457.985; 4.613.535; 4.623.574; 4.650.710; 4.737.402; 4.748.064; 5.552.208; 5.587.230; 6.642.159; 6.841.492; 6.846.758, describen materiales compuestos resistentes balísticos que incluyen fibras de alta resistencia fabricadas de
25 materiales tales como polietileno de peso molecular ultra-alto de cadena extendida. Estos materiales compuestos muestran grados variables de resistencia a la penetración por impacto de alta velocidad de proyectiles tales como balas, cartuchos, metralla y similares.

- Por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 4.623.574 y 4.748.064 describen estructuras de material compuesto simples que comprenden fibras de alta resistencia embebidas en una matriz elastomérica. La Patente de EE.UU. 4.650.710 describe un artículo flexible de fabricación que comprende una pluralidad de capas flexibles constituidas por fibras
30 de poliolefina de cadena extendida (ECP, por sus siglas en inglés), de alta resistencia. Las fibras de la red se recubren con un material elastomérico de bajo módulo. Las Patentes de EE.UU. 5.552.208 y 5.587.230 describen un artículo y método para fabricar un artículo que comprende al menos una red de fibras de alta resistencia y una composición de matriz que incluye un éster vinílico y ftalato de dialilo. La Patente de EE.UU. 6.642.159 describe un material compuesto rígido resistente al impacto con una pluralidad de capas fibrosas que comprende una red de
35 filamentos dispuestos en una matriz, con capas elastoméricas allí en medio. El material compuesto se une a una placa dura para mejorar la protección frente a proyectiles penetrantes de blindaje.

- La armadura dura o rígida proporciona buena resistencia balística, pero puede ser muy tiesa y voluminosa. De acuerdo con esto, las prendas para armadura, tales como chalecos resistentes balísticos, se forman preferiblemente
40 de materiales de blindaje flexibles o blandos. Sin embargo, mientras tales materiales flexibles o blandos presentan excelentes propiedades de resistencia balística, también presentan en general una resistencia deficiente a los líquidos, incluyendo agua dulce, agua salada y disolventes orgánicos, tales como petróleo, gasolina, lubricante para pistolas y otros disolventes derivados del petróleo. Esto es problemático debido a que se sabe en general que la realización de resistencia balística de tales materiales se deteriora cuando se exponen a, o se sumergen en,
45 líquidos. Además, mientras que se ha sabido aplicar una película protectora a una superficie de género para mejorar la durabilidad y resistencia a la abrasión del género, así como resistencia al agua o producto químico, estas películas añaden peso al género. De acuerdo con esto, sería deseable en la técnica proporcionar materiales resistentes balísticos flexibles, blandos, que realicen a estándares de resistencia balística aceptables después de que se pongan en contacto con, o se sumerjan en, una variedad de líquidos y también presenten una durabilidad superior sin el uso de una película superficial protectora además de un recubrimiento de aglutinante polimérico. La
50 presente invención proporciona una disolución para esta necesidad.

- Pocos materiales aglutinantes convencionales, comúnmente referidos en la técnica como materiales de "matriz" poliméricos, son capaces de proporcionar todas las propiedades deseadas discutidas en la presente memoria. Son deseables polímeros de caucho de nitrilo en otras técnicas debido a su resistencia a la disolución, penetración y/o
55 transpiración por agua salada y resistencia a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, tales como gasolina diésel, gasolina no diésel, lubricante para pistolas, petróleo y disolventes orgánicos derivados del petróleo. Se ha descubierto que los recubrimientos de caucho de nitrilo o que contienen caucho de nitrilo contribuyen ventajosamente a la retención de las propiedades de resistencia balística de un género resistente

balístico después de exposición prolongada a líquidos potencialmente perjudiciales, eliminándose la necesidad de una película superficial protectora para conseguir dichos beneficios, mientras se mantiene buena flexibilidad. También se han conseguido excelentes propiedades balísticas y medioambientales cuando se recubren materiales fibrosos resistentes balísticos con una composición que comprende una mezcla de un caucho de nitrilo o polímero que contiene caucho de nitrilo y un polímero que contiene flúor, que incluye oligómeros que contienen flúor y resinas que contienen flúor.

Sumario de la invención

La invención proporciona un género resistente balístico no tejido que comprende una pluralidad de fibras dispuestas en un haz, estando dichas fibras unidas y formando un género, teniendo dichas fibras una tenacidad de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más y teniendo dichas fibras un material aglutinante polimérico en las mismas que comprende un polímero de caucho de nitrilo, siendo dicho aglutinante resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, en el que el polímero de caucho de nitrilo presenta un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso y cuyo material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso del género.

La invención también proporciona un método para producir un género resistente balístico, comprendiendo el método la etapa I) o etapa II), en el que:

I) aplicar un material aglutinante polimérico sobre una pluralidad de fibras y después formar un género no tejido de dichas fibras; teniendo dichas fibras una tenacidad de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más; en el que dicho material aglutinante polimérico comprende un polímero de caucho de nitrilo, siendo dicho aglutinante resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, en el que el polímero de caucho de nitrilo presenta un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso y cuyo material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso del género u

II) organizar una pluralidad de fibras en al menos una capa de fibras, combinando después al menos una capa de fibras con un material aglutinante polimérico para formar un género no tejido; teniendo dichas fibras una tenacidad de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) más y un módulo de tracción de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más; en el que dicho material aglutinante polimérico comprende un polímero de caucho de nitrilo, siendo dicho aglutinante resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, en el que el polímero de caucho de nitrilo presenta un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 50 % en peso y cuyo material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso del género.

Descripción detallada de la invención

Los materiales y artículos resistentes balísticos de la invención se caracterizan por retener una resistencia a la penetración balística superior después de exposición a agua, en particular agua salada y disolventes orgánicos, en particular disolventes derivados del petróleo tales como gasolina. Los géneros y los artículos resistentes balísticos en la presente memoria se forman a partir de fibras de alta resistencia que están recubiertas con un material aglutinante polimérico que comprende un polímero de caucho de nitrilo y es resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua, tal como agua salada, y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, tales como gasolina diésel, gasolina no diésel, lubricante para pistolas, petróleo y disolventes orgánicos derivados de petróleo.

Para los fines de la invención, los artículos que presentan resistencia a la penetración balística superior describen aquéllos que presentan excelentes propiedades frente a proyectiles deformables y frente a penetración de fragmentos, tales como metralla. Los artículos de la invención presentan en particular alta retención de realización balística contra fragmentos, específicamente fragmentos de Cilindro Circular Derecho de grano 16 (RCC, por sus siglas en inglés), después de exposición a líquidos. Para los fines de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. Las secciones transversales de las fibras para uso de esta invención pueden variar extensamente. Pueden ser circulares, planas o rectangulares en sección transversal. De acuerdo con esto, el término fibra incluye filamentos, lazos, tiras y similares con sección transversal regular o irregular. También pueden ser de sección transversal multi-lobular irregular o regular con uno o más lóbulos regulares o irregulares proyectándose desde el eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean de un solo lóbulo y presenten una sección transversal sustancialmente circular.

En la realización preferida de la invención, los géneros resistentes balísticos de la invención son géneros no tejidos

que comprenden una pluralidad de hojas fibrosas no tejidas, que se superponen, que se consolidan en un elemento monolítico de una sola capa. En esta realización, cada hoja comprende una disposición de fibras que no se solapan que se alinean en un haz sustancialmente paralelo, unidireccional. Este tipo de disposición de fibras es conocido en la técnica como una "unibanda" (banda unidireccional) y se refiere en la presente memoria como una "hoja única".

5 Como se usa en la presente memoria, un "haz" describe una disposición ordenada de fibras o hilos y un "haz paralelo" describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. Una "capa" de fibras describe una disposición plana de fibras o hilos tejidos o no tejidos incluyendo una o más hojas. Como se usa en la presente memoria, una estructura de "capa única" se refiere a estructura monolítica constituida por una o más hojas de fibras individuales que han sido consolidadas en una única estructura unitaria. Por "consolidación" se quiere decir que el material
10 aglutinante polimérico, junto con cada hoja de fibras se combina en una sola capa unitaria. La consolidación puede tener lugar vía secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El término "material compuesto" se refiere a combinaciones consolidadas de fibras con el material aglutinante polimérico.

Un género no tejido preferido de la invención incluye una pluralidad de hojas superpuestas, apiladas, (pluralidad de unibandas) en el que las fibras paralelas de cada hoja sola (unibanda) se colocan de manera ortogonal ($0^{\circ}/90^{\circ}$) a las
15 fibras paralelas de cada hoja única adyacente relativa a la dirección de la fibra longitudinal de cada hoja sola. La pila de hojas de fibras de no tejido superpuestas se consolida bajo calor y presión o por adhesión de los recubrimientos de composición de resina polimérica de hojas de fibras individuales, para formar un elemento monolítico, de una sola capa, que también se ha referido en la técnica como red consolidada, de una sola capa, donde una "red consolidada" describe una combinación consolidada (fusionada) de hojas de fibras con un material aglutinante polimérico. También se refiere un material aglutinante polimérico como se usa en la presente memoria en la técnica
20 como una composición de matriz polimérica. Los términos "material aglutinante polimérico" y "composición de matriz polimérica" se usan de manera intercambiable en la presente memoria y describen un material que une las fibras entre sí mediante sus características adhesivas o después de ser sometido a condiciones de calor y/o presión conocidas.

25 Como se conoce convencionalmente en la técnica, se consigue excelente resistencia balística cuando las hojas de fibras individuales son de hoja transversal de manera que la dirección de alineamiento de las fibras de una hoja se rota en un ángulo con respecto a la dirección de alineamiento de las fibras de otra hoja. Lo más preferiblemente, las hojas de fibras se pliegan transversalmente de manera ortogonal en ángulos de 0° y 90° , pero las hojas adyacentes se pueden alinear en virtualmente cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto
30 a la dirección longitudinal de la fibra de otra hoja. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco hojas puede tener hojas orientadas a $0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}/0^{\circ}$ o a otros ángulos. Dichos alineamientos unidireccionales rotados se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.573 y 4.737.402.

Lo más típicamente, los géneros no tejidos incluyen de 1 a aproximadamente 6 hojas, pero pueden incluir tantos como aproximadamente 10 a aproximadamente 20 hojas como se puede desear para diversas aplicaciones. El mayor número de hojas se traduce en mayor resistencia balística, pero también mayor peso. De acuerdo con esto, el número de hojas de fibras que forman un género o un artículo de la invención varía dependiendo del uso último del género o artículo. Por ejemplo, en chalecos de blindaje personal para aplicaciones militares, para formar un material compuesto de artículo que consiga una densidad de área deseada de 1,0 libra por pie cuadrado ($4,9 \text{ kg/m}^2$), se puede requerir un total de aproximadamente 20 hojas (o capas) a aproximadamente 60 hojas individuales (o capas),
35 en los que las hojas/capas pueden ser géneros de tejido, de punto, afelpado o de no tejido (con fibras orientadas paralelas u otras disposiciones) formadas de las fibras de alta resistencia descritas en la presente memoria. En otra realización, los chalecos de blindaje personal para uso policial pueden presentar una serie de hojas/capas basadas en el Instituto Nacional de Justicia (NIJ) Nivel Amenaza. Por ejemplo, para un chaleco de Nivel Amenaza IIIA de NIJ, puede haber un total de 22 hojas/capas. Para un Nivel de Amenaza NIJ menor, se pueden emplear menos
40 hojas/capas.

Se pueden construir géneros de no tejido consolidados usando métodos conocidos, tales como por los métodos descritos en la Patente de EE.UU. 6.642.159. Además, las hojas de fibras de la invención pueden comprender
45 alternativamente hilos en vez de fibras, donde un "hilo" es un cordón que consta de múltiples filamentos. Las hojas de fibras de no tejidos pueden comprender alternativamente estructuras afelpadas que se forman usando técnicas convencionalmente conocidas, que comprenden fibras en orientación aleatoria en vez de haces paralelos. Los artículos de la invención también pueden comprender combinaciones de géneros de tejido, géneros de no tejido formados de hojas de fibras unidireccionales y géneros de fieltro de no tejido.

En otra realización de la invención, los géneros resistentes balísticos de la invención comprenden géneros de tejido. Se pueden formar géneros de tejido usando técnicas que son conocidas en la técnica usando cualquier tejido, tal
55 como tejido liso, tejido crochet, tejido de esterilla, tejido de satén, tejido de sarga y similares. El tejido liso es lo más común, donde las fibras se tejen entre sí en una orientación $0^{\circ}/90^{\circ}$ ortogonal. En otra realización, se puede ensamblar una estructura híbrida en el caso de que se combinen géneros tanto de tejido como de no tejido y se interconecten, tal como por consolidación. Previamente a tejido, las fibras individuales de cada material de género de tejido se pueden recubrir o no con el material aglutinante polimérico de la invención de un modo similar como los
60 géneros de no tejido.

Las fibras que forman los géneros de la invención comprenden fibras de alto módulo de tracción, de alta resistencia.

Como se usa en la presente memoria, una "fibra de alto módulo de tracción, de alta resistencia" es uno que presenta una tenacidad preferida de al menos aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más, un módulo de tracción preferido de al menos aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más, y preferiblemente una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g o más, cada uno de los dos como se mide por ASTM D2256. Como se usa en la presente memoria, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9.000 metros de fibra o hilo. Como se usa en la presente memoria, el término "tenacidad" se refiere a la tensión de tracción expresada como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra sin tensión. El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativo de su resistencia a deformación. El término "módulo de tracción" se refiere a la relación del cambio en tenacidad, expresado en gramos-fuerza por denier (g/d) al cambio en deformación, expresado como una fracción de la longitud de la fibra original (pulg/pulg).

Los materiales de fibras de alto módulo de tracción, de alta resistencia adecuados en particular incluyen fibras de poliolefina, en particular fibras de poliolefina de cadena extendida, tal como fibras de polietileno de alto peso molecular, altamente orientadas, en particular fibras de polietileno de ultra-alto peso molecular y fibras de polipropileno de ultra-alto peso molecular. También son adecuadas las fibras de aramida, en particular fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de tereftalato de polietileno, fibras de naftalato de polietileno, fibras de alcohol polivinílico de cadena extendida, fibras de poliacrilonitrilo de cadena extendida, fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido. Cada uno de estos tipos de fibras es conocido convencionalmente en la técnica.

En el caso de polietileno, las fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida con pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Dichas fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE, por sus siglas en inglés) se pueden cultivar en procedimientos de hilado en disolución tal como se describe en la Patente de EE.UU. 4.137.394 ó 4.356.138, que se incorporan en la presente memoria como referencia o puede ser hilado de una disolución para formar una estructura de gel, tal como se describe en la Patente de EE.UU. 4.551.296 y 5.006.390. Un tipo de fibra particularmente preferido para uso en la invención son fibras de polietileno vendidas con la marca registrada SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® son conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 4.623.547 y 4.748.064.

También son preferidas en particular las fibras de aramida (poliamida aromática) o para-aramida. Las mismas están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 3.671.542. Por ejemplo, los filamentos de poli(p-tereftalamida de fenileno) útiles se producen comercialmente por DuPont corporation bajo la marca registrada de KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenileno isoftalamida) producidas comercialmente por DuPont bajo la marca registrada NOMEX®, fibras producidas comercialmente por Teijin con la marca registrada TWARON®; fibras de aramida producidas comercialmente por Kolon Industries, Inc. de Korea con la marca registrada Heracron®; fibras de p-aramida SVM™ y Rusar™ que son producidas comercialmente por Kamensk Volokno JSC de Rusia y fibras de p-aramida Armos™ producidas comercialmente por JSC Chim Volokno de Rusia.

Las fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención están comercialmente disponibles y se describen por ejemplo en las Patentes de EE.UU. 5.286.833; 5.296.185; 5.356.584; 5.534.205 y 6.040.050. Las fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470.

Las fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena extendida altamente orientadas (ECP, por sus siglas en inglés) como se describe en la Patente de EE.UU. 4.413.110. Se describen fibras de alcohol polivinílico (PV-OH) adecuadas, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 4.440.711 y 4.599.267. Las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) adecuadas se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 4.535.027. Cada uno de estos tipos de fibras es convencionalmente conocido y extensamente comercialmente disponibles.

Los otros tipos de fibras adecuados para uso en la presente invención incluyen fibras de vidrio, fibras formadas de carbono, fibras formadas de basalto u otros minerales, fibras de varilla rígida tales como fibras M5® y combinaciones de todos los materiales anteriores, todos los cuales están comercialmente disponibles. Por ejemplo, las hojas fibrosas se pueden formar de una combinación de fibras SPECTRA® y fibras Kevlar®. Las fibras M5® son fibras de varilla rígida que comprenden piridobisimidazol-2,6-diil-(2,5-dihidroxi-p-fenileno) y se fabrican por Magellan Systems International of Richmond, Virginia y se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 5.674.969; 5.939.553; 5.945.537 y 6.040.478. Las fibras específicamente preferidas incluyen fibras M5®, fibras de polietileno SPECTRA®, fibras de aramida Kevlar® y fibras de aramida TWARON®. Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado, tal como, por ejemplo, 50 a aproximadamente 3.000 denier, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 3.000 denier, lo más preferiblemente de aproximadamente 650 a aproximadamente 1.500 denier.

Las fibras más preferidas para los fines de la invención son fibras de polietileno de cadena extendida de alto módulo de tracción, alta resistencia, o fibras de para-aramida de alto módulo de tracción, de alta resistencia. Como se indicó anteriormente, una fibra de alto módulo de tracción, de alta resistencia, es una que presenta una tenacidad preferida de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más, un módulo de tracción preferido de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más y una energía de rotura preferida de aproximadamente 8 J/g o más, cada uno como se

5 mide por ASTM D2256. En la realización preferida de la invención, la tenacidad de las fibras debería ser aproximadamente 15 g/denier o más, preferiblemente aproximadamente 20 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 25 g/denier o más y lo más preferiblemente aproximadamente 30 g/denier o más. Las fibras de la invención también presentan un módulo de tracción preferido de aproximadamente 300 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 400 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 500 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 1.000 g/denier o más y lo más preferiblemente aproximadamente 1.500 g/denier o más. Las fibras de la invención también presentan una energía de rotura preferida de aproximadamente 15 J/g o más, más preferiblemente aproximadamente 25 J/g o más, más preferiblemente aproximadamente 30 J/g o más y lo más preferiblemente presentan una energía de rotura de aproximadamente 40 J/g o más.

10 Estas propiedades de alta resistencia combinadas se pueden obtener empleando procedimientos conocidos. Las Patentes de EE.UU. 4.413.110; 4.440.711; 4.535.027; 4.457.985; 4.623.547; 4.650.710 y 4.748.064 en general discuten la formación de fibras de polietileno de cadena extendida, de alta resistencia preferidas, empleadas en la presente invención. Tales métodos, incluyendo procedimientos de crecimiento en disolución o de fibras de gel, son conocidos en la técnica. Los métodos para formar cada uno de los otros tipos de fibra preferidos, incluyendo fibras de para-aramida, también son convencionalmente conocidos en la técnica y las fibras están comercialmente disponibles.

15 Según la invención, cada una de las fibras presentes en los géneros de tejido o no tejido de la invención presentan una o más superficies y las superficies de las fibras están al menos parcialmente recubiertas con un material aglutinante polimérico que es resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución por uno o más disolventes orgánicos. En general, un recubrimiento de un material aglutinante polimérico es necesario para fusionar de manera eficaz, es decir, consolidar, una pluralidad de hojas de fibras. Lo más preferiblemente, la superficie externa de cada fibra se recubre sustancialmente con dicho material aglutinante polimérico resistente a agua y disolvente orgánico de manera que se cubre preferiblemente el 100% de la superficie de cada fibra individual mediante dicho material aglutinante polimérico. En el caso de que los géneros comprendan una pluralidad de hilos, cada fibra que forma un cordón único de hilo se recubre preferiblemente con el material aglutinante polimérico.

20 Como se indicó anteriormente, las fibras que comprenden los géneros resistentes balísticos se recubren con un material aglutinante polimérico, que también se refiere comúnmente en la técnica como un material de matriz polimérica. El material de aglutinante polimérico incluye uno o más componentes y facilita la consolidación, o fusión entre sí, de las fibras y hojas de fibras (es decir, unibandas múltiples). Las superficies de cada una de las fibras que forman dichas capas fibrosas se recubren al menos parcialmente con un material de matriz polimérica y cada una de las fibras que forman los géneros de la invención se recubre sustancialmente preferiblemente por el material aglutinante.

25 Las fibras de la invención se recubren con un material aglutinante que comprende un polímero de caucho de nitrilo, preferiblemente un caucho de nitrilo (no reticulado) no curado. Los cauchos de nitrilo curados o reticulados tienen un módulo mayor que los cauchos de nitrilo no curados y, de acuerdo con esto, son más rígidos que los materiales no curados, que es una preocupación en algunas aplicaciones de blindaje personal blando. Los polímeros de caucho de nitrilo son deseables en particular debido a que consiguen la resistencia deseada al agua, por ejemplo, agua salada y disolventes orgánicos tales como gasolina, al tiempo que imparten buena resistencia al despegue y flexibilidad para los géneros, ambas de las cuales son indicaciones de excelente durabilidad. Los polímeros de caucho de nitrilo son una familia de copolímeros insaturados de acrilonitrilo y butadieno y muchos tipos diferentes están disponibles con diferentes propiedades. Por ejemplo, la resistencia deseada a disolventes orgánicos tales como aceite y gasolina se pueden controlar y equilibrar con otras propiedades, tales como resistencia a temperaturas extremas, por regulación del contenido en acrilonitrilo del caucho de nitrilo frente al contenido en butadieno. Debido a su polaridad, un caucho de nitrilo con un contenido mayor en acrilonitrilo presenta mejor resistencia a aceites y gasolina que los cauchos de nitrilo con contenido en acrilonitrilo inferior y también aumenta la resistencia a la tracción. Los cauchos de nitrilo con un contenido menor en acrilonitrilo también presentan buena resistencia a aceites y gasolina, aunque no tan buena como los polímeros de contenido alto en acrilonitrilo, pero presentan excelentes flexibilidad y resiliencia, al tiempo que los polímeros de alto contenido de acrilonitrilo presentan mayor rigidez y menor flexibilidad. Para la presente invención, es importante alcanzar un equilibrio entre el acrilonitrilo y el butadieno dependiendo del tipo de género resistente balístico deseado.

30 En general, el aglutinante de caucho de nitrilo (o el componente de caucho de nitrilo del aglutinante) presenta un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso. Para aplicaciones de blindaje personal, el caucho de nitrilo presenta preferiblemente un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 30 % en peso. Para la formación de artículos de blindaje personal, flexibles, el caucho de nitrilo presenta preferiblemente un módulo de tracción bajo, en particular un módulo de tracción inicial medido a aproximadamente 6.000 psi (41,4 MPa) o menos a 37°C según procedimientos de ensayo ASTM D638. Preferiblemente, el módulo de tracción inicial del caucho de nitrilo para blindaje personal, flexible es aproximadamente 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente aproximadamente 2.400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente 1.200 psi (8,23 MPa) o menos y lo más preferiblemente es aproximadamente 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea (T_g) del caucho de nitrilo es preferiblemente menor que

aproximadamente 0°C, más preferiblemente menor que aproximadamente -40°C y lo más preferiblemente menor que aproximadamente -50°C. El caucho de nitrilo también presenta una elongación preferida en la rotura de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 100% y lo más preferiblemente presenta una elongación en la rotura de al menos aproximadamente 300%.

5 Para aplicaciones de blindaje duro, el caucho de nitrilo presenta preferiblemente un contenido en acrilonitrilo preferido de desde aproximadamente 31 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 50 % en peso. Los aglutinantes de caucho de nitrilo con un alto contenido en acrilonitrilo tienen en general un módulo de tracción mayor que los materiales de acrilonitrilo bajo y de acuerdo con esto son particularmente adecuados para aplicaciones de blindaje rígido. También, los cauchos de nitrilo reticulados presentan un módulo de tracción mayor que los cauchos no reticulados. Hay al menos tres mecanismos de reticulación distintos específicamente para caucho de nitrilo, uno más apropiado para blindaje duro (ZnO) y dos para blindaje blando (azufre y peróxido). Estos distintos mecanismos también se pueden combinar o manipular si se desea. Los materiales compuestos a base de caucho de nitrilo de módulo inferior son adecuados para un intervalo más amplio de usos, mientras los materiales de módulo mayor son más apropiados para la producción de aplicaciones de blindaje rígidas y duras. Como se usa por toda la presente memoria, el término módulo de tracción significa el módulo de elasticidad cuando se mide por ASTM 2256 para una fibra y por ASTM D638 para un material de composición polimérica.

En realizaciones preferidas de la invención, los polímeros de caucho de nitrilo comprenden terpolímeros de caucho de nitrilo que comprenden un monómero de acrilonitrilo, un monómero de butadieno y otro componente monomérico, tal como N-metilolacrilamida o un ácido carboxílico, tal como ácido metacrílico. Preferiblemente, el caucho de nitrilo comprende un terpolímero de caucho de nitrilo carboxilado (XNBR). Un terpolímero de XNBR preferido comprende preferiblemente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso del monómero de ácido carboxílico, más preferiblemente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso del monómero de ácido carboxílico. Estas cantidades no se destinan a ser limitantes. Los materiales aglutinantes que comprenden caucho de nitrilo carboxilado se prefieren debido a que producen géneros que tienen excepcional resistencia a la abrasión y excelente resistencia. Tales terpolímeros son conocidos en la técnica y están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Dow Reichhold Specialty Latex, LLC. de Research Triangle Park, NC, con la marca registrada TYLAC® 68073. También se describen terpolímeros de caucho de nitrilo carboxilados útiles, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 6.127.469, 6.548.604 y 7.030.193, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia. Otro terpolímero preferido comprende un monómero de acrilonitrilo, un monómero de butadieno y N-metilolacrilamida (NMA). Un ejemplo de este tipo de terpolímero es HYCAR® 1572X64, comercialmente disponible en Emerald Performance Materials de Akron, Ohio.

Otros terpolímeros útiles de este tipo se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 5.783.625 y la patente canadiense CA1190343, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia. Un terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/NMA preferido comprende preferiblemente de aproximadamente 0,3 % en peso a aproximadamente 10 % en peso del monómero de NMA, más preferiblemente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 4 % en peso del monómero de NMA. La Patente de EE.UU. 5.783.625 describe un intervalo útil de monómero de NMA autoreticulante de entre 0,3% y 10%. La patente canadiense CA1190343 proporciona composiciones de caucho que incluyen (A) 10-90% en peso de un terpolímero que consta de una diolefina conjugada, un nitrilo α , β -insaturado y un éster carboxílico α , β -insaturado, (B) 10-90% en peso de un caucho acrílico vulcanizable con azufre y (C) 0-40% en peso de un copolímero que consta de una diolefina conjugada y un nitrilo α , β -insaturado con un contenido en nitrilo α , β -insaturado combinado de 10-60% en peso. Esta composición de caucho presenta excelente procesabilidad, resistencia a los aceites y resistencia al calor.

Opcionalmente, los cauchos de nitrilo de la invención pueden ser hidrogenados para mejorar la durabilidad y la resistencia al medioambiente. En particular, los cauchos de nitrilo hidrogenados (HNBR) presentan excelentes propiedades mecánicas, termo-oxidativas y resistentes a los productos químicos y un excelente intervalo de temperatura de operación. Los cauchos de nitrilo hidrogenados son conocidos en la técnica.

50 En otra realización de la invención, el material aglutinante polimérico puede comprender una mezcla de un caucho de nitrilo y una resina de fluoropolímero y/o un fluorocarbono. Se ha encontrado que un material aglutinante polimérico que comprende una mezcla de un componente de caucho de nitrilo y uno o más componentes que contienen flúor presentan un % de retención de V_{50} significativamente mejorado después de inmersión en agua salada o gasolina, es decir, mayor que o igual a retención del 95 % como se ilustra en los ejemplos inventivos, comparado con géneros formados con ni caucho de nitrilo ni un material que contenga flúor. Como se usa en la presente memoria, un material "que contenga flúor" incluye fluoropolímeros y materiales que contienen fluorocarbono (es decir, resinas de fluorocarbono). Una "resina de fluorocarbono" se refiere en general a polímeros que incluyen grupos fluorocarbonados. Cuando se forman tales mezclas, no tiene lugar reacción entre el polímero de caucho de nitrilo y el fluoropolímero/resina de fluorocarbono. No se forma un copolímero, sólo una mezcla física. También se ha reconocido que el fluoropolímero/resina de fluorocarbono presentará normalmente un peso molecular menor que el caucho de nitrilo, tiende a concentrarse y organizarse en los límites, tal como en las superficies externas del género (es decir, la interfase aire a aglutinante, es decir, la superficie exterior, y la interfase fibra a

aglutinante, es decir, la superficie interior). Esta distribución de la resina fluorocarbonada en las superficies aumenta la eficacia de la resina fluorocarbonada en lo que concierne a mejorar la resistencia medioambiental (agua salada, gasolina, etc.) del material compuesto. En esta realización, el tipo de caucho de nitrilo no se limita y puede comprender, por ejemplo, XNBR, HNBR o caucho de nitrilo no hidrogenado.

5 Los materiales que contienen flúor, en particular fluoropolímeros y materiales de resinas fluorocarbonadas, son comúnmente conocidas por su excelente resistencia química y propiedades barrera de la humedad. Los materiales de fluoropolímeros y resinas fluorocarbonadas útiles en la presente memoria incluyen homopolímeros de fluoropolímero, copolímeros de fluoropolímeros o mezclas de los mismos como se conoce en la técnica y se describe en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. números 4.510.301; 4.544.721 y 5.139.878. Ejemplos de
10 fluoropolímeros útiles incluyen, pero no se limitan a, homopolímeros y copolímeros de clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxietileno, policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno) y copolímeros y mezclas de los mismos.

Los fluoropolímeros preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de policlorotrifluoroetileno. Se prefieren en particular materiales de PCTFE (homopolímero de policlorotrifluoroetileno) vendidos bajo la marca registrada ACLON™ y que están comercialmente disponibles en Honeywell International Inc. de Morristown, Nueva Jersey. Los fluoropolímeros o resinas fluorocarbonadas más preferidas incluyen polímeros modificados de fluorocarbono, en particular fluoro-oligómeros y fluoropolímeros formados por injerto, condensación o reacción de cadenas laterales de fluorocarbonos sobre o copolimerización de monómeros que contengan cadenas laterales de fluorocarbonos (tales como acrilato perfluorooctanoico) en poliéteres convencionales (es decir, poliéteres modificados de fluorocarbonos), poliésteres (es decir, poliésteres modificados de fluorocarbono), polianiones (es decir, polianiones modificados de fluorocarbono) tales como poli(ácido acrílico) (es decir, poli(ácido acrílico) modificado de fluorocarbono) o poliacrilatos (es decir, poliacrilatos modificados de fluorocarbono) y poliuretanos (es decir, poliuretanos modificados de fluorocarbono). Una resina fluorocarbonada preferida en particular es TTHU NUVA®, un copolimerizado
20 perfluoroalquilacrilico comercialmente disponible en Clariant International, Ltd. de Suiza. Estas cadenas laterales de fluorocarbono o perfluoro-compuestos se producen en general por un procedimiento de telomerización y se refieren como fluorocarbonos C₈. Por ejemplo, un fluoropolímero o resina fluorocarbonada puede proceder de la telomerización de un fluorocompuesto insaturado, formando un fluorotelómero, donde dicho fluorotelómero se modifica además para permitir reacción con un poliéter, poliéster, polianión, poli(ácido acrílico), poliacrilato o poliuretano y donde el fluorotelómero se injerta después en un poliéter, poliéster, polianión, poli(ácido acrílico), poliacrilato o poliuretano. También se pueden producir resinas fluorocarbonadas, por ejemplo, por la copolimerización de un monómero que contiene cadenas laterales de fluorocarbono con monómeros convencionales, tales como un oligómero formado por la copolimerización de acrilato de butilo o acrilato de etilo y acrilato perfluorooctanoico. Buenos ejemplos representativos de estos polímeros que contienen fluorocarbono son
30 productos de fluoropolímero NUVA®, comercialmente disponibles en Clariant International, Ltd. de Suiza. Otras resinas fluorocarbonadas, fluoro-oligómeros y fluoropolímeros que tienen cadenas laterales basadas en perfluoroácido, basadas en perfluoroacrilato y basadas en perfluoro-alcohol son también las más preferidas. Los fluoropolímeros y resinas fluorocarbonadas con cadenas laterales fluorocarbonadas de longitudes más cortas, tales como C₆, C₄ o C₂, son adecuadas también, tales como productos fluoroquímicos POLYFOX™, comercialmente disponibles en Omnova Solutions, Inc. de Fairlawn, Ohio. En general, pero no necesariamente el componente que contiene fluorocarbono y componente de caucho de nitrilo son los dos húmedos (es decir, en el estado fundido o líquido, dispersado o disuelto) cuando se mezclan para facilitar su miscibilidad y aptitud para ser mezclado, y se aplican a las fibras como una mezcla húmeda.

Mientras los fluoropolímeros y las resinas fluorocarbonadas aumentan las propiedades barrera medioambientales, tienden a carecer de propiedades de procesabilidad y flexibilidad óptimas, así como otras propiedades físicas consideradas en general útiles en materiales compuestos resistentes balísticos. Estas importantes propiedades se proporcionan por el componente de caucho de nitrilo, y juntas producen un material aglutinante superior.

En una mezcla, la proporción del componente de caucho de nitrilo al componente que contiene flúor se debería ajustar para permitir que las propiedades físicas de la composición de la matriz mezclada sean dominadas por las propiedades físicas del componente de caucho de nitrilo. Como mínimo, el componente de caucho de nitrilo debería estar en exceso del componente o los componentes que contienen flúor. Las propiedades físicas del componente o los componentes que contienen flúor son de importancia secundaria. El componente o los componentes que contienen flúor se elegirán debido a su capacidad para repeler agua y gasolina, así como su capacidad para ser mezclados en una emulsión/dispersión estable o mezclada útil con el componente de caucho de nitrilo.

55 En las realizaciones preferidas de la invención, el componente que contiene flúor comprende de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 50% en peso del material aglutinante polimérico que contiene caucho de nitrilo. Más preferiblemente, el componente que contiene flúor comprende de aproximadamente 3% a aproximadamente 35% en peso del material aglutinante polimérico que contiene caucho de nitrilo, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso del material aglutinante polimérico que contiene caucho de nitrilo. Las dispersiones de caucho de nitrilo usadas para producir la composición polimérica presentan preferiblemente un contenido en sólidos de desde aproximadamente 30% a aproximadamente 50%, aunque son posibles valores fuera de este intervalo. Las

dispersiones de resina fluorocarbonada usadas para producir la composición polimérica presentan preferiblemente un contenido en sólidos de desde aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, pero también son posibles valores fuera de este intervalo. Un aglutinante seco que incluye un fluoropolímero/resina fluorocarbonada incluye lo más preferiblemente un contenido en sólidos de fluoropolímero/resina fluorocarbonada de desde aproximadamente 8% a aproximadamente 12%, sólidos sobre sólidos. Por ejemplo, una mezcla que incluye 85 % en peso de una dispersión de caucho de nitrilo (a 40% en sólidos) y 15 % en peso de una dispersión de resina fluorocarbonada (a 25% en sólidos), incluiría 9,93% de resina fluorocarbonada seca si se seca para formar una mezcla seca.

Se ha encontrado que una composición polimérica que comprende una mezcla de al menos un material que contiene flúor y al menos un terpolímero de caucho de nitrilo es particularmente útil en la presente memoria. Cuando se forman dichas mezclas no tiene lugar reacción entre el polímero de caucho de nitrilo y el fluoropolímero/resina fluorocarbonada y no se forma un copolímero. No es solamente una mezcla física. El terpolímero de caucho de nitrilo es un copolímero fabricado de tres monómeros diferentes: un componente de monómero de acrilonitrilo, un componente de monómero de dieno y un tercer componente de monómero. El componente de monómero de dieno comprende preferiblemente butadieno. El tercer componente de monómero es preferiblemente un monómero auto-reticulante y preferiblemente comprende un ácido carboxílico o un éster de un ácido carboxílico insaturado. Se describen monómeros auto-reticulantes útiles, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 5.783.625, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. Más en particular, los ejemplos útiles para el tercer componente monómero incluyen no exclusivamente: N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N,N'-dimetilolacrilamida, N,N'-dimetilolmetacrilamida, acrilamida, metacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, N-etoximetilacrilamida N-etoximetilmetacrilamida, N-butoximetilacrilamida, N-butoximetilmetacrilamida y N,N'-metileno-bisacrilamida, N-(anilino-fenil)acrilamida, N-(anilino-fenil)metacrilamida, N-(anilino-fenil)cinamamida, N-(anilino-fenil)crotonamida, N-(anilino-fenil)amino-2-hidroxi-propil alil éter, N-(anilino-fenil)amino-2-hidroxi-propil metalil éter, acrilato de 5-N-(4-anilino-fenil)amino-2-hidroxi-pentilo y metacrilato de 5-N-(4-anilino-fenil)amino-2-hidroxi-pentilo. También son útiles acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de trifluoroetilo, metacrilato de trifluoroetilo, acrilato de tetrafluoropropilo, metacrilato de tetrafluoropropilo, itaconato de etilo, fumarato de butilo, maleato de butilo, acrilato de metoximetilo, metacrilato de metoximetilo, acrilato de etoxietilo, metacrilato de etoxietilo, acrilato de metoxietoxietilo y metacrilato de metoxietoxietilo; cianoalquil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como acrilato de cianometilo, metacrilato de cianometilo, acrilato de 2-cianoetilo, metacrilato de 2-cianoetilo, acrilato de 1-cianopropilo, metacrilato de 1-cianopropilo, acrilato de 2-etil-6-ciano-hexilo, metacrilato de 2-etil-6-ciano-hexilo, acrilato de 3-cianopropilo y metacrilato de 3-cianopropilo; fluoroalquil vinil éteres tales como fluoroetil vinil éter y vinilpiridina.

El componente de terpolímero de caucho de nitrilo de esta composición polimérica de caucho de nitrilo/fluoropolímero (fluorocarbono) incluye preferiblemente un contenido en acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 40 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso. El componente de terpolímero de caucho de nitrilo de este nuevo polímero incluye preferiblemente un contenido de butadieno de desde aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 84,9 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 55 % en peso a aproximadamente 84,5 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 66 % en peso a aproximadamente 83 % en peso. El componente de terpolímero de caucho de nitrilo de este nuevo polímero incluye preferiblemente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 5 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 4 % en peso de dicho tercer componente de monómero.

Lo más preferiblemente, el terpolímero de caucho de nitrilo comprende un terpolímero formado a partir de un componente de monómero de acrilonitrilo, un componente de monómero de butadieno y N-metilolacrilamida o un componente de monómero de ácido carboxílico. Un terpolímero de caucho de nitrilo lo más preferido comprende caucho de nitrilo carboxilado. El componente de terpolímero de caucho de nitrilo de este nuevo polímero comprende preferiblemente de aproximadamente 60 % en peso a aproximadamente 99 % en peso de dicha composición polimérica, más preferiblemente de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 97 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 85 % en peso a aproximadamente 95 % en peso. De acuerdo con esto, el componente que contiene flúor de este nuevo polímero comprende preferiblemente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 40 % en peso de dicha composición polimérica, más preferiblemente de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 25 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, sólidos en sólidos. Los materiales que contienen flúor, útiles, se describieron anteriormente.

Los materiales aglutinantes poliméricos comprenden además preferiblemente al menos un tensioactivo. Se ha encontrado inesperadamente que la adición de un tensioactivo a un aglutinante de la invención consigue uniformidad mejorada del recubrimiento de aglutinante sobre las fibras individuales. También se ha encontrado que la adición de un tensioactivo aumenta la estabilidad de una dispersión mezclada y aumenta la uniformidad de la distribución de una resina fluorocarbonada, si está presente, en las interfaces aire a aglutinante y fibra a aglutinante de una mezcla de caucho de nitrilo/resina fluorocarbonada. El tensioactivo puede estar incluido si está presente o no el fluoropolímero. Los tensioactivos adecuados incluyen no exclusivamente tensioactivos aniónicos, catiónicos,

anfóteros y no iónicos. En general, se prefieren tensioactivos no iónicos debido a que tienen la solubilidad la más limitada en agua y no forman sales con tensioactivos aniónicos. Además, los materiales aglutinantes poliméricos son muy sensibles a tensioactivos aniónicos y catiónicos debido a que la alta densidad de carga puede conducir a coagulación de las dispersiones. Los tensioactivos no iónicos no interfieren típicamente con la naturaleza de los polímeros dispersados (micelas que contienen sólidos) o presentan interferencia mínima. Los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen tensioactivos no iónicos basados en ácidos grasos y alcoholes grasos, en particular los que tienen valores de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB, por sus siglas en inglés) de 7 a 10. Un tensioactivo preferido en particular es un polietilenglicol-trimetilnonil éter, no iónico, tal como tensioactivo TMN-3 TERGITOL® comercialmente disponible en Dow Chemical Company de Midland, Michigan. TMN-3 TERGITOL® es preferido debido a que proporciona una tensión superficial baja a una concentración baja. Se desea baja tensión superficial para asegurarse de que la dispersión se extiende bien y cubre cada fibra individual. TMN-3 TERGITOL® presenta un valor de HLB de aproximadamente 8 y presenta ramificación de cadena carbonada que ayuda a reducir la tensión superficial. También son útiles los fluorotensioactivos no iónicos, tales como fluorotensioactivos Fluowet® de Clariant GmbH Corporation de Alemania, en particular OTN Fluowet®. Sin embargo, los fluorotensioactivos pueden no ser aceptables debido a preocupaciones medioambientales. También son útiles los tensioactivos de silicona junto con aceites de ricino etoxilados que están parcialmente taponados en el extremo con ácido oleico.

En la realización preferida de la invención, está presente un tensioactivo y comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso del material aglutinante polimérico, más preferiblemente de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 5% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2,5% en peso del material aglutinante polimérico. La composición polimérica también puede incluir cargas tales como negro de carbón o sílice, se puede extender con aceites, o se puede vulcanizar mediante azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación como es conocido en la técnica.

Para producir un artículo de género con suficientes propiedades de resistencia balística, la proporción de fibras que forman el género comprende preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 98% en peso de las fibras más el material aglutinante polimérico, más preferiblemente de aproximadamente 70% a aproximadamente 95% y lo más preferiblemente de aproximadamente 78% a aproximadamente 90% en peso de las fibras más el material aglutinante polimérico. Así, el material aglutinante polimérico comprende preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso del género, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% y lo más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 22% en peso del género, en el que lo más preferido es 16%.

La aplicación del material aglutinante polimérico se realiza previamente para consolidar hojas de fibras de no tejido y el recubrimiento de aglutinante se tiene que aplicar sobre la parte superior de cualquier acabado de fibra preexistente, tal como un acabado del hilado o se puede aplicar después de eliminación parcial o completa de cualquier acabado de fibra preexistente. Las fibras de la invención se pueden recubrir sobre, impregnar con, embeber en, o aplicar de otro modo con un material aglutinante polimérico aplicando la composición a las fibras, seguido por consolidación de las fibras recubiertas para formar un material compuesto. El material aglutinante se puede aplicar primero sobre una pluralidad de fibras seguido por formación de al menos una hoja de fibras de dichas fibras, donde las fibras individuales se recubren de manera secuencial o de manera concurrente. Alternativamente, al menos se puede formar una hoja de fibras primero seguido por aplicación del material aglutinante polimérico sobre dicha al menos una hoja de fibras.

Para los fines de la presente invención, el término "recubierto" no se destina a limitar el método por el que se aplica el material aglutinante polimérico sobre las superficies de las fibras y se puede utilizar cualquier método apropiado de aplicación de la composición polimérica sobre las superficies de las fibras. Por ejemplo, el material aglutinante polimérico se puede aplicar en disolución formada por pulverización o recubrimiento con rodillo de una disolución de la composición sobre superficies de fibras, en las que una porción de la disolución comprende el polímero o los polímeros deseados y una porción de la disolución comprende un disolvente capaz de disolver o dispersar el polímero o los polímeros, seguido por secado. Otro método es aplicar un polímero neto del material de recubrimiento a fibras como un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión o como un lecho fluidizado. Alternativamente, el recubrimiento se puede aplicar como una disolución, emulsión o dispersión en un disolvente adecuado que no afecte de manera perjudicial a las propiedades de la fibra a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, la fibra se puede transportar a través de una disolución del material de aglutinante polimérico para recubrir sustancialmente la fibra y después secado para formar una fibra recubierta. La fibra recubierta resultante se dispone después en la configuración deseada. En otra técnica de recubrimiento, las hojas de fibras o los géneros de tejido se pueden disponer primero, seguido por inmersión de las hojas o géneros en un baño de una disolución que contiene el material aglutinante polimérico disuelto en un disolvente adecuado, de manera que cada fibra individual se recubre al menos parcialmente con el material aglutinante polimérico, y después se seca por evaporación o volatilización del disolvente. El procedimiento de inmersión se puede repetir varias veces como se requiera para poner una cantidad deseada de material de aglutinante polimérico recubriendo las fibras, encapsulando preferiblemente cada una de las fibras individuales o cubriendo todo o sustancialmente todo de la superficie de la fibra con el material aglutinante polimérico.

Mientras se puede usar cualquier líquido capaz de disolver o dispersar un polímero, grupos preferidos de disolventes incluyen agua, aceites de parafina y disolventes aromáticos o disolventes hidrocarbonados, con disolventes

específicos ilustrativos incluyendo aceite de parafina, xileno, tolueno, octano, ciclohexano, metil etil cetona (MEK) y acetona. Las técnicas usadas para disolver o dispersar los polímeros de recubrimiento en los disolventes serán los usados convencionalmente para el recubrimiento de materiales similares sobre una variedad de sustratos.

5 Se pueden usar otras técnicas para aplicar el recubrimiento a las fibras, incluyendo recubrimiento del precursor de módulo alto (fibra de gel) antes de que las fibras se sometan a una operación de estiramiento a alta temperatura, antes o después de eliminación del disolvente de la fibra (si se usa una técnica de formación de fibras de hilado en gel). La fibra se puede estirar después a temperaturas elevadas para producir las fibras recubiertas. La fibra de gel se puede hacer pasar a través de una disolución del polímero de recubrimiento apropiado en condiciones para conseguir el recubrimiento deseado. La cristalización del polímero de alto peso molecular en la fibra de gel puede o no haber tenido lugar antes de que la fibra pase a la disolución. Alternativamente, las fibras se pueden extruir en un lecho fluidizado de un polvo polimérico apropiado. Además, si se realiza una operación de estiramiento u otro procedimiento manipulativo, por ejemplo, intercambio de disolvente, secado o similar, el recubrimiento se puede aplicar a un material precursor de las fibras finales. En la realización más preferida de la invención, las fibras de la invención se recubren primero con el material aglutinante polimérico, seguido por disposición de una pluralidad de fibras en un género de tejido o no tejido. Dichas técnicas son conocidas en la técnica.

20 Como se conoce bien en la técnica, se realiza consolidación colocando las hojas de fibras individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para producir que las hojas se combinen en un género unitario. La consolidación se puede realizar a temperaturas que oscilan de aproximadamente 50°C a aproximadamente 175°C, preferiblemente de aproximadamente 105°C a aproximadamente 175°C y a presiones que oscilan de aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) a aproximadamente 2.500 psig (17 MPa), para de aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 24 horas, preferiblemente de aproximadamente 0,02 segundos a aproximadamente 2 horas. Cuando se calienta, es posible que se pueda producir que el material aglutinante polimérico se adhiera o fluya sin fundir completamente. Sin embargo, en general, si se produce que el material aglutinante polimérico funda, se requiere relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que si sólo se calienta el material aglutinante polimérico a un punto de adherencia, se requiere típicamente más presión. La consolidación también se puede conseguir por una laminación húmeda de la primera banda fibrosa a la segunda banda fibrosa sin que se requiera calor y/o presión. Como se conoce convencionalmente en la técnica, se puede producir consolidación en un conjunto de calandrado, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave.

30 Alternativamente, se puede conseguir consolidación por moldeado bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. En general, se realiza moldeo a una presión de desde aproximadamente 50 psi (344,7 kPa) a aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa), más preferiblemente aproximadamente 100 psi (689,5 kPa) a aproximadamente 1.500 psi (10.340 kPa), lo más preferiblemente de aproximadamente 150 psi (1.034 kPa) a aproximadamente 1.000 psi (6.895 kPa). El moldeado se puede realizar alternativamente a presiones mayores de desde aproximadamente 500 psi (3.447 kPa) a aproximadamente 5.000 psi, más preferiblemente de aproximadamente 750 psi (5.171 kPa) a aproximadamente 5.000 psi y más preferiblemente de aproximadamente 1.000 psi a aproximadamente 5.000 psi. La etapa de moldeado puede llevar de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Las temperaturas de moldeado preferidas oscilan de aproximadamente 200°F (~93°C) a aproximadamente 350°F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°F a aproximadamente 300°F (~149°C) y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°F a aproximadamente 280°F (~121°C). La presión bajo la cual se moldean los géneros de la invención presenta un efecto directo sobre la rigidez o la flexibilidad del producto moldeado resultante. En particular, cuanto mayor la presión a la que se moldean los géneros, mayor la rigidez y viceversa. Además de la presión de moldeado, la cantidad, el espesor y la composición de las hojas de género y el tipo de material aglutinante polimérico también afectan directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los géneros inventivos.

45 Mientras cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en la presente memoria son similares, cada procedimiento es diferente. En particular, el moldeo es un procedimiento discontinuo y la consolidación es un procedimiento continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde de boquilla de igualación cuando se forma un panel plano y no da como resultado necesariamente un producto planar. Normalmente, la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, un conjunto de ranura de calandrado o como una laminación húmeda para producir géneros de blindaje personal blandos. El moldeo se reserva típicamente para la fabricación de blindaje duro, por ejemplo, placas rígidas. En el contexto de la presente invención, se prefieren las técnicas de consolidación y la formación de blindaje personal blando.

55 En cualquier procedimiento, las temperaturas, presiones y tiempos, adecuados, dependen en general del tipo de materiales de recubrimiento de aglutinante polimérico, contenido de aglutinante polimérico (de los recubrimientos combinados), procedimiento usado y tipo de fibra. Los géneros formados en la presente memoria pueden ser calandrados opcionalmente bajo calor y presión para suavizar o pulir sus superficies. Los métodos de calandrado son conocidos en la técnica.

60 El espesor de los géneros individuales corresponderá al espesor de las fibras individuales. Un género de tejido preferido presentará un espesor preferido de desde aproximadamente 25 µm a aproximadamente 500 µm por capa, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por capa. Un género de no tejido preferido, es decir, una red

consolidada, de capa única, de no tejido, presentará un espesor preferido de desde aproximadamente 12 μm a aproximadamente 500 μm , más preferiblemente de aproximadamente 50 μm a aproximadamente 385 μm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 μm a aproximadamente 255 μm , en el que una red consolidada, de capa única, incluye típicamente dos hojas consolidadas (es decir, dos unibandas), con la excepción del material compuesto COMPARATIVO A utilizado en los ejemplos comparativos, donde una capa única del material compuesto incluye cuatro hojas. Mientras se prefieren dichos espesores, se tiene que entender que se pueden producir otros espesores para satisfacer una necesidad particular y encontrarse aún dentro del alcance de la presente invención.

Los géneros de la invención presentarán una densidad de área preferida de desde aproximadamente 50 gsm/m^2 (0,01 lb/pie^2 (psf)) a aproximadamente 1.000 gsm (0,2 psf). Las densidades de área más preferibles para los géneros de esta invención oscilarán de aproximadamente 70 gsm (0,014 psf) a aproximadamente 500 gsm (0,1 psf). La densidad de área más preferida para los géneros de esta invención oscilará de aproximadamente 100 gsm (0,02 psf) a aproximadamente 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención, que constan de múltiples capas individuales de género apiladas una sobre la otra, presentarán además una densidad de área preferida de desde aproximadamente 1.000 gsm (0,2 psf) a aproximadamente 40.000 gsm (8,0 psf), más preferiblemente de aproximadamente 2.000 gsm (0,40 psf) a aproximadamente 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente de aproximadamente 3.000 gsm (0,60 psf) a aproximadamente 20.000 gsm (4,0 psf) y lo más preferiblemente de aproximadamente 3.750 gsm (0,75 psf) a aproximadamente 10.000 gsm (2,0 psf).

Las estructuras de la invención se pueden usar en diversas aplicaciones para formar una variedad de diferentes artículos resistentes balísticos usando técnicas conocidas. Por ejemplo, las técnicas adecuadas para formar artículos resistentes balísticos se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 4,623,574; 4,650,710; 4,748,064; 5,552,208; 5,587,230; 6,642,159; 6,841,492 y 6,846,758. Las estructuras son útiles en particular para la formación de artículos de blindaje blandos, flexibles, incluyendo prendas tales como chalecos, pantalones, sombreros, u otros artículos de ropa y cubiertas o mantas, usados por personal militar para vencer una serie de amenazas balísticas, tales como balas de cubierta de metal completa (FMJ, por sus siglas en inglés) de 9 mm y una variedad de fragmentos generados durante la explosión de granadas de mano, granadas de artillería, Dispositivos Explosivos Improvisados (IED, por sus siglas en inglés) y otros de tales dispositivos encontrados en misiones militares y de mantenimiento de la paz.

Como se usa en la presente memoria, blindaje "blando" o "flexible" es blindaje que no retiene su conformación cuando se somete a una cantidad significativa de tensión. Las estructuras también son útiles para la formación de artículos de blindaje duros, rígidos. Por blindaje "duro" se quiere decir un artículo, tal como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores, que presenta suficiente resistencia mecánica a fin de que mantenga rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de tensión y es capaz de ser autónomo sin hundirse. Las estructuras se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas y apilarse para formación en un artículo o se pueden formar en un precursor que se usa con posterioridad para formar un artículo. Tales técnicas son conocidas en la técnica.

Las prendas de la invención se pueden formar por métodos convencionalmente conocidos en la técnica. Preferiblemente, una prenda se puede formar uniendo los artículos resistentes balísticos de la invención con un artículo de confección. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco de género genérico que se une con las estructuras resistentes balísticas de la invención, según lo cual las estructuras inventivas se insertan en bolsillos colocados de manera estratégica. Esto permite la maximización de la protección balística, al tiempo que se minimiza el peso del chaleco. Como se usa en la presente memoria, los términos "unión" o "unido" se destinan a incluir unión, tal como por costura o adhesión y similar, así como acoplamiento no unido o yuxtaposición con otro género, de manera que los artículos resistentes balísticos pueden ser fácilmente movibles opcionalmente del chaleco u otro artículo de confección. Los artículos usados en formación de estructuras flexibles como láminas flexibles, chalecos u otras prendas se forman preferiblemente de usar un material aglutinante de módulo de tracción bajo. Los artículos duros como cascos y blindaje son preferiblemente, pero no exclusivamente, formados usando un material aglutinante de módulo de tracción alto.

Las propiedades de resistencia balística se determinan usando procedimientos de ensayo clásicos que son conocidos en la técnica. En particular, el poder protector o resistencia a la penetración de una estructura se expresa normalmente citando la velocidad de impacto a la que el 50% de los proyectiles penetra en el material compuesto mientras el 50% es detenido por el escudo, también conocido como el valor V_{50} . Como se usa en la presente memoria, la "resistencia a la penetración" de un artículo es la resistencia a la penetración por una amenaza designada, tal como objetos físicos incluyendo balas, fragmentos, metralla y similar y objetos no físicos, tales como una voladura de explosión. Para materiales compuestos de densidad de área igual, que es el peso del material compuesto dividido por su área, cuanto mayor el V_{50} , mayor la resistencia balística del material compuesto. Las propiedades de resistencia balística de los artículos de la invención variarán dependiendo de muchos factores, en particular el tipo de fibras usado para fabricar los géneros, el porcentaje en peso de las fibras en el material compuesto, la idoneidad de las propiedades físicas de la matriz de resina, el número de capas de género formando el material compuesto y la densidad de área total del material compuesto. Sin embargo, el uso del material aglutinante polimérico que es resistente a disolución o penetración por agua salada, y resistente a disolución o penetración por uno o más disolventes orgánicos, no afecta de manera negativa a las propiedades balísticas de los artículos de la invención. Los géneros de la invención presentan también excelente durabilidad como se indica por la

buena resistencia al despegue y la flexibilidad de los géneros, como se ilustra en los ejemplos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención:

Ejemplos

- 5 Se ensayaron diversas muestras de género como se ejemplifica a continuación. La Tabla 1 describe las muestras de género ensayadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Para la Muestra A, el aglutinante es un polímero de poliuretano a base de agua, no modificado. Para la Muestra B, el aglutinante es una dispersión modificada de éster de colofonia de un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS, por sus siglas en inglés) bajo la marca registrada PRINLIN® y comercialmente disponible en Henkel Technologies, basado en Düsseldorf, Alemania. Para la Muestra C, el aglutinante es un polímero acrílico a base de agua, modificado de fluorocarbono (84,5 % en peso de copolímero acrílico vendido como HYCAR® 26-1199, comercialmente disponible de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio; 15 % en peso de resina fluorocarbonada NT X490 NUVA®, comercialmente disponible en Clariant International, Ltd. de Suiza y 0,5% de tensioactivo no iónico TMN-3 de Dow TERGITOL® comercialmente disponible en Dow Chemical Company de Midland, Michigan). Para la Muestra D, el aglutinante es un polímero de poliuretano modificado de fluorocarbono (84,5 % en peso de polímero de poliuretano vendido como SANCURE® 20025, de Noveon, Inc.; 15 % en peso de resina fluorocarbonada NT X490 NUVA® y 0,5% de tensioactivo no iónico TMN-3 de Dow TERGITOL®). Para la Muestra E, el aglutinante es una mezcla de fluoropolímero/caucho de nitrilo de la invención (84,5 % en peso de polímero de caucho de nitrilo vendido como TYLAC®68073 de Dow Reichhold de Carolina del Norte; 15 % en peso de resina fluorocarbonada TTHU NUVA® y 0,5% de tensioactivo no iónico TMN-3 Dow TERGITOL®). Las muestras F y G de género son géneros de tejido sin aglutinante.
- 10
- 15
- 20 Las muestras de género A y C-E, fueron géneros a base de aramida, de no tejido, con una construcción de dos hojas (dos unibandas), 0°/90°. Los géneros se fabrican de fibras de aramida tipo 2000 TWARON® de 1.000-denier con una densidad de área de fibras (FAD, por sus siglas en inglés) de 45 gsm y presentaban un contenido de fibra de 85%. La muestra B de género fue similar pero tenía una construcción de cuatro hojas 0°/90°/0°/90° y una capa de película de LDPE de 6,35 µm (0,25 milipulgadas) de espesor laminada para ambas hojas exteriores. Cada hoja presenta un contenido en fibra de 85%, pero la construcción final, incluyendo la película de LDPE, presenta un contenido de fibra de aproximadamente 80%. La Densidad del Área de Fibra (FAD) de cada hoja (unibanda) fue 45 gsm. Los géneros de no tejido se consolidaron en géneros integrados. La muestra F de género fue un género a base de aramida, tejido, fabricado de fibras de aramida de Tipo 2000 TWARON® de 500 denier, con un recuento de pico de 28 x 28 y un contenido de fibra de 100%. La muestra G de género fue un género basado en aramida, de tejido, fabricado de fibras de aramida KM2 KEVLAR® de 600-denier, con un recuento de pico de 29 x 29 y un contenido de fibras de 100%. Las muestras de género se resumen en la Tabla 1.
- 25
- 30

TABLA 1

MUESTRA	CONSTRUCCIÓN	Tipo de Fibra	Resina	% Fibra
A	2-hojas, 0°/90° No Tejido	1.000-denier Aramida	Poliuretano	85%
B	4-hojas, 0°/90°/0°/90° No Tejido con película de LDPE sobrelaminado	1.000-denier Aramida	Caucho S-I-S modificado de éster de Colofonia	78%
C	2-hojas, 0°/90° No Tejido	1.000-denier Aramida	Acrílico modificado	85%
D	2-hojas, 0°/90° No Tejido	1.000-denier Aramida	Poliuretano modificado	85%
E	2-hojas, 0°/90° No Tejido	1.000-denier Aramida	Caucho de Nitrilo Modificado	85%
F	Tejido 28 x 28	500-denier Aramida Tipo 2000 TWARON®	Ninguna	100%
G	Tejido 29 x 29	600-denier Aramida KM2 KEVLAR®	Ninguna	100%.

Los artículos de blindaje resistentes balísticos se pueden diseñar y construir a fin de que se consiga un V_{50} deseado añadiendo o sustrayendo capas individuales de género resistente balístico. Para el fin de estos experimentos, la construcción de los artículos se estandarizó apilando un número suficiente de capas de género de manera que la Densidad de Área Total (TAD) (densidad de área de los géneros incluyendo las fibras y el material aglutinante polimérico) del artículo fue $1,00 \pm 0,02$ psf. Dependiendo de la TAD de las capas de género individuales, el recuento de capas requerido para mantener la TAD objetivo del artículo entre 0,98 psf y 1,02 psf osciló entre 44 y 47 para las Muestras A, C, D y E. Para la Muestra B, se requiere un total de 21 capas para proporcionar una TAD resultante de 1,00 PSF. Para la Muestra F, la aramida de tejido Estilo #275580, se requiere un total de 39 capas para proporcionar una TAD resultante de 1,00 PSF. Para la Muestra G, la aramida de tejido, Estilo #751, se requiere un total de 32 capas para proporcionar una TAD resultante de 1,00 PSF. Cada una de estas pilas de género se puso después en un portador *rip-stop* de género de nailon, que se agrupó después. En este punto, se consideró que el montaje era la muestra del artículo balístico en el que se haría el ensayo.

Incluyendo el material aglutinante polimérico, la TAD de cada hoja de unibanda única de los géneros de no tejido osciló desde 52,5 gsm a 54,0 gsm. La TAD de cada capa de género para las Muestras A, C, D y E (igual a dos veces la TAD de cada hoja única para un género de dos hojas) osciló desde 105 gsm a 108 gsm. Para la Muestra B, la TAD para una capa de género oscilaría de 218 gsm a 228 gsm. Cada capa de género fue un cuadrado nominal de 37,5 x 37,5 cm (15" x 15"). Estas capas de género se ensamblaron después en un artículo, como se describió anteriormente.

La resistencia balística de V_{50} de varios paquetes de ensayo de género diferentes se evaluó después de inmersión en agua salada y después de inmersión en gasolina, respectivamente. Los Ejemplos Inventivos 5 y 12 muestran la realización del género inventivo Muestra E después de inmersión en agua salada y gasolina. Los Ejemplos Comparativos 1-4, 6-11 y 13-14 muestran la realización de género comparativo Muestras A-D y F-G después de inmersión en agua salada y gasolina. Los resultados para dicho ensayo se muestran en las Tablas 2 y 3. También se realizó ensayo adicional sin inmersión en gasolina o agua y los resultados se proporcionan en las Tablas 4-7. La Tabla 4 indica en líneas generales los resultados de ensayo balístico de dichos géneros frente a fragmentos FSP de grano 17 (fragmento que confirma: MIL-P-46593A) siguiendo las condiciones de ensayo estandarizadas de MIL-STD-662F. La Tabla 5 indica en líneas generales los resultados de ensayo balístico de dichos géneros frente a una bala FMJ (cubierta de metal completa), de grano 124, de 9 mm, siguiendo las condiciones de ensayo estandarizadas de MIL-STD-662F. La Tabla 6 ilustra la flexibilidad de cada muestra según el método de ensayo de curvatura circular de ASTM D4032. La Tabla 7 ilustra la resistencia al despegue/resistencia a la unión entre capas de cada muestra de no tejido (Muestras A-E) según el método de ensayo de ASTM D1876-01.

Los procedimientos para la evaluación balística después de exposición medioambiental a agua salada y gasolina y para la preparación de las muestras de ensayo se indican en líneas generales como sigue:

A. Procedimiento para la evaluación balística de un material aglutinante polimérico después de exposición medioambiental.

Hardware:

1. Bandeja de inmersión en agua salada – contenedores con la parte superior abierta de fondo plano, de plástico, 45 cm (18") de ancho por 60 cm (24") de largo por 15 cm (6") de profundidad.
2. Armazón de secado y abrazaderas.
3. Cámara de inmersión de gasolina - recinto de acero inoxidable, aproximadamente 60 cm (24 pulgadas) de ancho por 60 cm (24 pulgadas) de profundidad por 90 cm (36 pulgadas) de alto. El recinto incluye una puerta de acceso frontal, una tapadera de acceso superior y varias barras de montaje formando puente entre las paredes izquierda y derecha, 2,54 cm (una pulgada) desde la parte superior de las paredes.
4. Portador de transporte de inmersión de gasolina.
5. Balanza.
6. Rotulador indeleble.
7. Cronómetro.
8. Armazón de montaje balístico.
9. Intervalo balístico capaz de disparar y determinar la velocidad de fragmentos RCC de grano 16.

Materiales:

1. Cuadrados de 37,5 cm (15 pulgadas) por 37,5 cm (15 pulgadas) de los géneros de no tejido que se tienen que evaluar.

2. Portadores "rip-stop" de nailon 40 cm (16 pulgadas) por 40 cm (16 pulgadas).

3. Agua desionizada.

4. Agua Salada (o mezcla de Cloruro de Sodio y Cloruro de Magnesio).

5. 19 litros (5 Galones de U.S.) gasolina de grado regular (87 octano, sin plomo).

5 6. fragmentos RCC de grano 16.

B. Procedimiento para preparar los paquetes de ensayo.

1. Diez muestras de cuadrados de 37,5 cm (15 pulgadas) por 37,5 cm (15 pulgadas) de cada género se pesaron para determinar una Densidad de Área Total (TAD) de una muestra de género.

10 2. Se determinó el número de estas muestras requerido para igualar una TAD de la muestra de $47,88 \pm 0,02$ Pa (1,00 lb/pie² (PSF) +/- 0,02 PSF). Este número se definió como el "Recuento de Capa".

3. Se prepararon doce pilas de cuadrados de 37,5 cm (15 pulgadas) por 37,5 cm (15 pulgadas) preparados para cada género. El número de capas de 2 hojas de género (o 4 hojas para el género de la Muestra B) en cada pila fue el mismo que el "Recuento de Capas" y se mantuvo una orientación consistente de las fibras en cada muestra (es decir, las fibras de la hoja superior en cada muestra apuntaban todas en la misma dirección).

15 4. Cuando las doce pilas tuvieron el requerido "Recuento de Capas", se pesó cada pila para determinar si se requería un ajuste en el "Recuento de Capas" para conseguir un paquete de ensayo de 47,88 Pa (1,00 PSF) nominal (paquete de disparo). Cualquier discrepancia en el número de capas entre pilas se ajustó para tener doce pilas equivalentes de muestras de género de 47,88 Pa (1,00 PSF).

20 5. Una vez que se formaron doce pilas equivalentes de capas de género de 0,45 kg (1,00 lb), se insertó cada una en un portador "rip-stop" de nailon de 40 cm (16 pulgadas) por 40 cm (16 pulgadas). Se cosió el extremo abierto del portador para contener el paquete de ensayo. Se suturó en la esquina cada portador/paquete de ensayo.

6. Usando un marcador indeleble, se registraron todos los detalles de cada paquete de ensayo, incluyendo un único identificador para cada paquete de ensayo sobre la superficie del portador. Los paquetes de ensayo se volvieron a pesar incluyendo el portador de nailon.

25 7. Se separaron los doce paquetes de ensayo en cuatro grupos de tres paquetes de ensayo: se usó un grupo como el control seco para ensayo de inmersión en agua salada; se usó otro grupo para ensayo de inmersión en agua salada; se usó otro grupo como el control seco para ensayo de inmersión en gasolina y se usó el grupo final para ensayo de inmersión en gasolina.

C. Inmersión en agua salada de 24 horas.

30 1. Se vertieron dos contenedores de 500 gramos completos de Sal Marina Morton en una bandeja de inmersión en agua salada, vacía y limpia. Esta sal se cubrió con 26,5 litros (7 galones) de agua de grifo corriente limpia. Se llenó la bandeja a aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas) de sus 15,24 cm (6 pulgadas) de profundidad y se agitó con una espátula hasta que toda la sal se disolvió. En vez de Sal Marina Morton se puede usar una disolución de Cloruro de Sodio al 3,0% y Cloruro de Magnesio al 0,5% en agua del grifo.

35 2. Se seleccionó una de las muestras del grupo diseñado para ensayo de inmersión en agua salada y se verificó su peso seco para igualar el peso que se registró previamente.

3. La primera de las muestras de ensayo de inmersión en agua salada se sumergió completamente en la disolución de agua salada. A intervalos de una hora, se sumergió un paquete de ensayo más en la disolución de agua salada.

40 4. Se sumergió una vez el primer paquete de ensayo en la disolución de agua salada durante 24 horas, la muestra estuvo lista para ensayo balístico.

D. Ensayo balístico para inmersión en agua salada.

1. Se retiró el paquete de ensayo de la disolución de agua salada, colgado por una esquina desde el armazón de secado y se dejó secar al aire durante 15 minutos.

2. Se transportó la muestra secada al aire al intervalo balístico y se pesó para registrar su peso húmedo.

45 3. Se insertó la muestra en el armazón de montaje balístico y se puso este montaje en el intervalo de disparo.

4. Se disparó una serie de fragmentos RCC de grano 16 en la muestra según el método de ensayo MIL-STD-662E. La velocidad de los proyectiles se ajustó para conseguir una mezcla de penetraciones completas de la muestra y penetraciones parciales de la muestra. La velocidad de cada disparo se midió y se determinó un V_{50} para la muestra

ES 2 552 735 T3

usando herramientas de análisis estadístico aceptadas.

5. Después, se ensayó una de las muestras del grupo de control seco de acuerdo con las etapas 3 y 4 para comparación.

5 6. Se continuaron las etapas anteriores para todas las muestras de ensayo de inmersión en agua salada diseñadas y muestras de control secas y se determinó para cada una un V_{50} .

E. Inmersión en gasolina de 4 horas.

1. Se vertieron 19 litros (cinco Galones de U.S.) de gasolina de grado regular (octano 87, sin plomo) en la cámara de inmersión en gasolina.

10 2. Se selecciona una de las muestras del grupo diseñado para ensayo de inmersión en gasolina y se verificó su peso seco para igualar el peso que se registró previamente.

3. La primera de las muestras de ensayo de inmersión en gasolina se sumergió completamente en la gasolina. A intervalos de una hora, se sumergió un paquete de ensayo más en la gasolina.

4. Una vez que se sumergió el primer paquete de ensayo en la Cámara de Inmersión de Gasolina durante 4 horas, la primera muestra estuvo lista para ensayo balístico.

15 F. Ensayo balístico para inmersión en gasolina.

1. Después de 4 horas, se extrajo la primera muestra de la gasolina y se sujetó a una de las barras de montaje por la parte superior de la cámara. Se permitió que la muestra se secase al aire durante 15 minutos.

2. Después de secado al aire durante de 15 minutos, se retiró la muestra de la barra de montaje y se puso en el portador de transporte de inmersión en gasolina y se cerró la tapadera.

20 3. Se transportó después el portador al laboratorio de balística y se pesó la muestra para registrar su peso húmedo.

4. Se insertó la muestra en el armazón de montaje balístico y se puso este montaje en el intervalo de disparo.

25 5. Se disparó una serie de fragmentos RCC de grano 16 en la muestra según el método de ensayo MIL-STD-662E. La velocidad de los proyectiles se ajustó para conseguir una mezcla de penetraciones completas de la muestra y penetraciones parciales de la muestra. La velocidad de cada disparo se midió y se determinó un V_{50} para la muestra usando herramientas de análisis estadístico aceptadas.

6. Después, se ensayó una de las muestras del grupo de control seco de acuerdo con las etapas 3 y 4 para comparación.

7. Se continuaron las etapas anteriores para todas las muestras de ensayo de inmersión en gasolina diseñadas y muestras de control secas y se determinó para cada una un V_{50} .

30 G. Resultados

TABLA 2

ENSAYO DE INMERSIÓN EN AGUA SALADA RCC DE GRANO 16							
Ej.	Todas las muestras a 47,88 Pa (1,00 PSF)	V50 m/s (pie/s)					Retención V50
		Muestra	Ensayo	#1	#2	#3	
1	A	Seco	627,3 (2.091)	625,5 (2.085)	641,1 (2.137)	631,2 (2.104)	
		Húmedo	564,3 (1.881)	555,3 (1.851)	558,9 (1.863)	559,5 (1.865)	89%
2	B	Seco	625,5 (2.085)	628,5 (2.095)	627,3 (2.091)	627,0 (2.090)	
		Húmedo	487,5 (1.625)	491,7 (1.639)	504,9 (1.683)	494,71 (649)	79%
3	C	Seco	603,6 (2.012)	624,9 (2.083)	627,6 (2.092)	618,6 (2.062)	
		Húmedo	603,0 (2.010)	612,9 (2.043)	610,2 (2.034)	608,7 (2.029)	98%
4	D	Seco	623,7 (2.079)	613,5 (2.045)	649,2 (2.164)	628,8 (2.096)	
		Húmedo	626,7 (2.089)	607,2 (2.024)	643,8 (2.146)	625,8 (2.086)	100%
5	E	Seco	651,3 (2.171)	633,0 (2.110)	626,7 (2.089)	636,9 (2.123)	
		Húmedo	627,3 (2.091)	630,6 (2.102)	627,0 (2.090)	628,2 (2.094)	99%

ES 2 552 735 T3

6	F	Seco	NR	NR	NR	NR	
		Húmedo	NR	NR	NR	NR	Buena*
7	G	Seco	596,7 (1.989)	610,2 (2.034)	608,1 (2.027)	605,1 (2.017)	
		Húmedo	612,6 (2.042)	614,1 (2.047)	623,7 (2.079)	616,8 (2.056)	102%

*Cálculo.

Esta tabla muestra la excelente realización de la Muestra E frente al fragmento RCC de grano 16, ambos secos y después de una inmersión en agua salada de 24 horas.

TABLA 3

Ensayo de Inmersión en Gasolina RCC de grano 16							
Ej.	Todas las muestras a 47,88 Pa (1,00 PSF)	V50 m/s (pie/s)					Retención V50
	Producto	Ensayo	#1	#2	#3	Promedio	
8	A	Seco	Promedio histórico			602,7 (2.009)	
		Húmedo	Ensayo limitado			Bajo	<90%
9	B	Seco	Promedio histórico			609,6 (2.032)	
		Húmedo	Ensayo limitado			Bajo	<75%
10	C	Seco	639,9 (2.133)	624,6 (2.082)	609,3 (2.031)	624,6 (2.082)	
		Húmedo	605,7 (2.019)	618,3 (2.061)	626,1 (2.087)	616,8 (2.056)	99%
11	D	Seco	596,4 (1.988)	646,5 (2.155)	624,0 (2.080)	622,2 (2.074)	
		Húmedo	607,5 (2.025)	589,2 (1.964)	562,5 (1.875)	586,5 (1.955)	94%
12	E	Seco	651,3 (2.171)	633,0 (2.110)	626,7 (2.089)	636,9 (2.123)	
		Húmedo	612,9 (2.043)	600,6 (2.002)	597,0 (1.990)	603,6 (2.012)	95%
13	F	Seco	-				
		Húmedo	-				**98%
14	G	Seco	596,7 (1.989)	610,2 (2.034)	608,1 (2.027)	605,1 (2.017)	
		Húmedo	-				**98%

5 **Cálculo

Esta tabla muestra la excelente realización de la Muestra E frente al fragmento RCC de grano 16, ambos secos y después de una inmersión en gasolina de 4 horas.

10

ES 2 552 735 T3

TABLA 4

Ensayo de Fragmento FSP de grano 17						
Todas las Muestras a 47, 88 Pa (1,00 PSF)			V _{SO} (pie/s)			
Producto	#1	#2	#3	#4	#5	Promedio
A	569,7 (1.899)	571,5 (1.905)	547,2 (1.824)	570,3 (1.901)	557,7 (1.859)	563,4 (1.878)
B	540,6 (1.802)	562,2 (1.874)	552,0 (1.840)	566,1 (1.887)	-	555,3 (1.851)
C	557,7 (1.859)	573,6 (1.912)	573,3 (1.911)	585,6 (1.952)	576,6 (1.922)	573,3 (1.911)
D	584,4 (1.948)	578,1 (1.927)	576,0 (1.920)	585,9 (1.953)	576,6 (1.922)	580,2 (1.934)
E	591,3 (1.971)	596,1 (1.989)	600,3 (2.001)	592,2 (1.974)	594,9 (1.983)	595,2 (1.984)
F	603,9 (2.013)	598,8 (1.996)	611,4 (2.038)	592,5 (1.975)	590,1 (1.967)	599,4 (1.998)
G	570,0 (1.900)	554,1 (1.847)	579,9 (1.933)	573,6 (1.912)	576,9 (1.923)	570,9 (1.903)

Esta tabla muestra la excelente realización del Fragmento de la Muestra E relativo a productos similares y a géneros de aramida de tejido.

TABLA 5

Ensayo de 9 mm					
Todas las Muestras a 47,88 Pa (1,00 PSF)	V50				
	m/s (pie/s)				
Producto	#1	#2	#3	#4	Promedio
A	506,4 (1.688)	514,8 (1.716)	522,3 (1.741)	-	514,5 (1.715)
B	526,5 (1.755)	518,7 (1.729)	505,5 (1.685)	-	516,9 (1.723)
C	500,7 (1.669)	506,7 (1.689)	507,0 (1.690)	501,3 (1.671)	504,0 (1.680)
D	513,0 (1.710)	504,3 (1.681)	509,7 (1.699)	522,0 (1.740)	512,4 (1.708)
E	511,2 (1.704)	507,3 (1.691)	517,2 (1.724)	516,6 (1.722)	513,0 (1.710)
F	464,4 (1.548)	491,7 (1.639)	455,4 (1.518)	458,4 (1.528)	467,4 (1.558)
G	472,5 (1.575)	459,0 (1.530)	473,7 (1.579)	457,5 (1.525)	465,6 (1.552)

- 5 Esta tabla muestra la excelente realización de la bala de la Muestra E relativo a productos similares y géneros de aramida de tejido.

TABLA 6

Flexibilidad Curvatura Circular				
Ensayo de Capas Únicas				
Producto	#1	#2	#3	Fuerza Promedio (Newtons)
A	8,4	8,7	9,2	8,8
B	8,2	8,6	9,4	8,7
C	7,0	7,4	6,8	7,1
D	7,9	8,1	8,1	8,0
E	6,7	6,4	6,6	6,6
F	3,7	3,3	3,4	3,5
G	8,7	10,1	9,0	9,3

Esta tabla muestra la alta flexibilidad de la Muestra E cuando se compara a 10 productos de no tejido similares. El ensayo se realiza según el método de ensayo de Curvatura Circular ASTM D4032.

TABLA 7

Ensayo de Resistencia al Despegue 2,5 cm (1")						
Muestras a 47,88 Pa (1,00 PSF)				Datos en PLI de Ancho		
	#1	#2	#3	Promedios Producto		
Producto	Carga Prom	Carga Prom	Carga Prom	Carga	Picos	Repuntes
A	0,557	0,528	0,501	0,529	0,6441	122%
B	Promedio Histórico de 2-3 Enlace			0,267	-	-
C	1,297	0,803	0,557	0,886	1,0021	113%
D	1,032	1,067	1,558	1,219	1,3853	114%
E	2,031	1,863	2,13	2,008	2,132	106%
F	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
G	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

5

Esta tabla muestra el alto nivel y la consistencia de resistencia de la unión entre capas de la Muestra E. Este ensayo no se aplica a géneros de aramida de tejido.

10

Mientras la presente invención se ha demostrado en particular y se ha descrito con referencia a realizaciones preferidas, será fácilmente apreciable por los expertos en la materia que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Se desea que las reivindicaciones se interpreten para cubrir la realización descrita, esas alternativas que han sido discutidas anteriormente y todos los equivalentes a ello.

REIVINDICACIONES

1. Un género resistente balístico, de no tejido, que comprende una pluralidad de fibras dispuestas en un haz, estando dichas fibras unidas y formando un género, teniendo dichas fibras una tenacidad de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más y
5 teniendo dichas fibras un material aglutinante polimérico en las mismas que comprende un polímero de caucho de nitrilo, siendo dicho aglutinante resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, en el que el polímero de caucho de nitrilo presenta un contenido en acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso y cuyo material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso
10 del género.
2. El género resistente balístico según la reivindicación 1, en el que dicho polímero de caucho de nitrilo no es curado.
3. El género resistente balístico según la reivindicación 1, en el que dicho polímero de caucho de nitrilo comprende un terpolímero de caucho de nitrilo.
- 15 4. El género resistente balístico según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material aglutinante polimérico comprende una mezcla de un polímero de caucho de nitrilo y un material que contiene flúor.
5. El género resistente balístico según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho material aglutinante polimérico comprende además al menos un tensioactivo.
- 20 6. Un artículo resistente balístico formado de un género resistente balístico como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un método para producir un género resistente balístico, comprendiendo el método la etapa I) o etapa II), en el que:
- 25 I) aplicar un material aglutinante polimérico sobre una pluralidad de fibras y después formar un género de no tejido de dichas fibras; teniendo dichas fibras una tenacidad de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más; en el que dicho material aglutinante polimérico comprende un polímero de caucho de nitrilo, siendo dicho aglutinante resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, en el que el polímero de caucho de nitrilo
30 presenta un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso y cuyo material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso del género u
- 35 II) organizar una pluralidad de fibras en al menos una capa de fibras, combinando después al menos una capa de fibras con un material aglutinante polimérico para formar un género de no tejido; teniendo dichas fibras una tenacidad de aproximadamente 61,8 cN/tex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de aproximadamente 1.324,5 cN/tex (150 g/denier) o más; en el que dicho material aglutinante polimérico comprende un polímero de caucho de nitrilo, siendo dicho aglutinante resistente a disolución, penetración y/o transpiración por agua y resistente a disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, en el que el polímero de caucho de nitrilo presenta un contenido de acrilonitrilo de desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 50 % en peso y cuyo material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso
40 del género.