



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 613**

51 Int. Cl.:

B32B 5/06 (2006.01)

B32B 5/28 (2006.01)

F41H 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01963904 .6**

86 Fecha de presentación : **10.08.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1315612**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2003**

54

Título: **Compuesto rígido resistente a los impactos y método de fabricación.**

30

Prioridad: **16.08.2000 US 639903**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73

Titular/es: **Honeywell International Inc.**
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, New Jersey 07960, US

72

Inventor/es: **Bhatnagar, Ashok y**
Arvidson, Brian, Duane

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 292 613 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).

ES 2 292 613 T3

DESCRIPCIÓN

Compuesto rígido resistente a los impactos y método de fabricación.

5 1. Campo de la invención

Esta invención se relaciona con un compuesto rígido, reforzado con fibras que tiene resistencia a las balas y al impacto mejoradas, su sub-ensamble precursor, y su método de fabricación.

10 2. Descripción del arte anterior

Son conocidas varias construcciones para los compuestos usados en artículos resistentes a las balas y al impacto tales como cascos, paneles, y chalecos. Estos compuestos exhiben grados variables de resistencia a la penetración por impacto a alta velocidad de los proyectiles tales como BB, balas, cápsulas, granada de metralla, fragmentos de cristal y similares. Las patentes de E.E.U.U. Nos. 5,587,230; 5,552,208; 5,330,820; 5,196,252; 5,190,802; 5,187,023; 5,185,195; 15 5,175,040; 5,167,876; 5,165,989; 5,124,195; 5,112,667; 5,061,545; 5,006,390; 4,953,234; 4,916,000; 4,883,700; 4,820,568; 4,748,064; 4,737,402; 4,737,401; 4,681,792; 4,650,710; 4,623,574; 4,613,535; 4,584,347; 4,563,392; 4,543,286; 4,501,856; 4,457,985; y 4,403,012, la publicación PCT No. WO 91/12136, y una publicación de 1984 de E. I DuPont De Nemours International S.A. titulada "Sistemas no recubiertos de armadura dura de compuestos de peso ligero con la fibra T-963 3300 dtex de DuPont Kevlar 29" describe compuestos resistentes a las balas que incluyen fibras de alta resistencia hechas de materiales tales como aramidas y polietileno de peso molecular ultra-alto de cadena extendida. Tales compuestos están llamados a ser flexibles o rígidos dependiendo de la naturaleza de su construcción y de los materiales empleados.

Los compuestos resistentes a las balas están formados por capas de tejidos o de láminas orientadas de manera unidireccional de fibras que son encapadas juntas. Cuando las capas individuales son fibras orientadas de manera unidireccional, las capas sucesivas son rotadas unas con relación a las otras, por ejemplo a ángulos de 0°/90° o de 0°/45°/90°/45°/0° o a otros ángulos. En los procesos anteriores, las capas individuales de los tejidos o las fibras han sido sin recubrimiento, o embebidos en un material de matriz polimérica que llenaba los espacios vacíos entre las 20 fibras. Si no había matriz presente, el compuesto era intrínsecamente flexible. Fue requerido la unión a una placa dura para la rigidez. Un tipo contrastante de construcción es un compuesto que consiste de fibras y un solo material de matriz importante. Para construir este tipo de compuesto rígido, fueron unidas capas individuales usando calor y presión para adherir la matriz en cada capa, formando un enlace entre ellas, y fundiendo el conjunto en un artículo unitario.

Las resinas de la matriz empleadas en compuestos rígidos eran materiales tales como resina de vinil éster o un copolímero en bloque estireno-butadieno, y también mezclas de resinas tales como vinil éster y dialil ftalato o fenol 35 formaldehído y polivinil butiral. Las cualidades de rigidez, impacto y balísticas del compuesto resultante dependieron en un alto grado del módulo de tensión de la resina de la matriz. (Excepto según lo observado específicamente, como es usado aquí los términos módulo de tensión y módulo significan el módulo de elasticidad medido por ASTM D638-94 para un material de capa intermedia o matriz y ASTM D2256 para un material de fibra.) Por ejemplo, la patente U.S. No. 4.623.574 divulga que los compuestos reforzados con fibra construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tensión menores de alrededor de 6000 psi (41.300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores comparadas tanto con los compuestos construidos con resinas de módulos más altos, y también comparado con la 45 misma estructura de fibra sin una matriz.

Desafortunadamente, las resinas de matriz de bajo módulo de tensión, mientras que producen mayor resistencia balística, también producen compuestos de más baja rigidez. En ciertas aplicaciones, particularmente aquellas donde un compuesto debe funcionar en los dos modos antibalístico y estructural, se necesita una combinación superior de 50 resistencia balística y de rigidez.

Las aproximaciones alternativas tomadas por los trabajadores del arte anterior tienden a maximizar una propiedad a expensas de la otra, o mezclar materiales de bajos módulos y de altos módulos en una sola matriz para alcanzar un compromiso en ambas propiedades. Así, por un lado, la publicación de 1984 de DuPont citada arriba divulga el uso de 55 la resina de poliéster ortoftálica, la cual es conocida por tener un alto módulo de tensión de 800.000 psi (0,55 GPa). La otra aproximación es ejemplificada por la patente U.S. 4.403.012, que divulga una matriz de resina de polivinil butiral de bajo módulo y resina fenólica de alto módulo mezcladas. Existe la necesidad de un artículo compuesto rígido que combine alta rigidez con alta resistencia balística y al impacto.

Otro problema enfrentado por el hombre experto que intenta fabricar compuestos balísticos rígidos de una manera económica es la dificultad de unir las láminas pre-impregnadas cuando la resina de la matriz es de alto módulo. Los métodos útiles de formar una tela continua pre-impregnada son divulgados e ilustrados en la patente de U.S. No. 5,149,391 y la patente de U.S. No. 5,587,230.

Estos métodos funcionan bien para producir rollos de devanado continuo de la lámina de fibra orientada de manera uniaxial pre-impregnados (unitape). La dificultad se presenta cuando los rollos de devanado de la unitape son transferidos a una máquina de formación de capas cruzadas para la construcción de compuestos de dos capas elementales. Tales máquinas son descritas en la patente U.S. No. 5,173,138 y la patente U.S. No. 5,766,725.

ES 2 292 613 T3

La máquina de formación de capas cruzadas tiene la función de formar de manera secuencial las capas del primer y segundo rollo de las láminas de fibra orientadas de manera uniaxial con el eje longitudinal de una segunda capa rotada con respecto al eje longitudinal de la primera capa, consolidando las dos capas con calor y presión, y enrollándolas en un rollo continuo de compuesto elemental de capa cruzada.

5 Varios problemas son enfrentados por el hombre experto en la formación de capas cruzadas de láminas unitape con resinas de matriz de alto módulo, particularmente cuando el contenido de la resina es de solamente alrededor de 25% en peso o por debajo. Primero, a temperaturas relativamente bajas por debajo de alrededor de 48,9°C (120°F), la adherencia de las láminas unitape una con respecto a la otra es casi la misma que la de una tela portadora o papel anti-adhesivo. Esto provoca dificultades en la transferencia de la lámina unitape desde el papel anti-adhesivo a una segunda lámina de la unitape. En segundo lugar, tales resinas requieren combinaciones de altas temperaturas, presiones y tiempo en la máquina de formación de capas cruzadas para consolidar suficientemente el enrollado sobre un rollo continuo del producto. Tiempos más largos significan una capacidad de producción más baja. Temperaturas más altas pueden causar la reticulación prematura de la resina de la matriz. Por otra parte, bajo estas condiciones de alta temperatura, presión y tiempo, las láminas de la unitape se adhieren no solamente unas a otras, sino a la máquina de formación de capas cruzadas en sí misma, causando averías e interrupciones frecuentes en la producción. Existe la necesidad de un método mejorado de producir artículos compuestos con alta rigidez y alta resistencia al impacto y las balas usando resinas de alto módulo para la matriz.

20 US-A-5587230 se refiere a un artículo hecho de al menos una red de fibras de alta resistencia en una composición de matriz que incluye un vinil éster y dialil ftalato. En una realización, el artículo es hecho de al menos un elemento pre-impregnado que incluye al menos dos capas adyacentes de la red de fibras de alta resistencia en la composición de la matriz que contiene vinil éster.

25 FR-A-2443397 se refiere a una estructura que es resistente a los ataques con proyectil local y la cual es apropiada para almacenar materiales peligrosos, por ejemplo, explosivos. El contenedor está caracterizado por las paredes, o al menos una de las paredes, consistiendo de una laminación que incluye una capa interior relativamente rígida, hecha de material plástico reforzado con fibras, y una capa exterior hecha de elastómero. La capa de elastómero puede ser mantenida entre la capa interior relativamente rígida, hecha de material plástico reforzado con fibras, y una segunda capa relativamente rígida. La capa de elastómero es usada para proporcionar una tendencia de auto-sellado para la estructura una vez penetrada por un proyectil.

Resumen de la invención

35 La invención proporciona un compuesto rígido resistente a los impactos que comprende una pluralidad de capas fibrosas como es definido en la reivindicación 1. Cada una de las capas comprende una red de filamentos que tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor de 7 g/denier, un módulo de tensión de al menos alrededor de 150 g/denier, y una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g medido por ASTM D2256. Cada capa fibrosa está en una matriz que tiene un módulo de tensión que excede alrededor de 1×10^6 psi (0,69 Gpa) medido por ASTM D638. Una capa elastomérica se dispone entre las capas fibrosas adyacentes. El elastómero tiene un módulo de tensión menor que alrededor de 6000 psi (41.300 kPa) medido por ASTM D638. La resistencia del revestimiento entre las capas fibrosas sucesivas antes de curar la matriz, cuando es presionada a 66°C durante 5 segundos a 332 psi (2.2290 kPa), es al menos alrededor de 3 g/cm, preferiblemente al menos alrededor de 5 g/cm. La resistencia del revestimiento entre las capas fibrosas adyacentes es medida por el método D 1876-95 de ASTM cuando sea aplicable o por la modificación de D1876-95 descrita aquí cuando las capas fibrosas están orientadas de manera uniaxial.

Los compuestos de la invención tienen una alta rigidez combinada con propiedades balísticas superiores. A pesar de estas propiedades excepcionales, se contempla que una protección adicional puede ser necesaria contra los proyectiles diseñados para perforar armaduras. Para resolver este objetivo, en otra realización de la invención, los compuestos rígidos, como se define en la reivindicación 1, se unen por una o ambas superficies a una placa dura seleccionada del grupo que consiste de metales y cerámicas.

55 Aún otra realización de la invención proporciona un precursor del sub-ensamble para un compuesto rígido resistente a los impactos, como se define en la reivindicación 13. Generalmente declarado, el precursor del sub-ensamble comprende una pluralidad de capas fibrosas. Cada una de las capas fibrosas comprende una red de filamentos que tienen tenacidad igual a o mayor que alrededor de 7 g/denier, un módulo de tensión de al menos alrededor de 150 g/denier, y una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g. Cada capa fibrosa está en una matriz termoendurecible, la cual cuando es completamente curada tiene un módulo de tensión de al menos alrededor de 1×10^6 psi (6895 MPa) medido por ASTM D638. Una capa de elastómero está dispuesta entre las capas fibrosas. El elastómero tiene un módulo de tensión menor que alrededor de 6000 psi (41.300 kPa) medido por ASTM D638. La resistencia del revestimiento entre las dos capas fibrosas antes de curar la matriz, cuando es presionada a 66°C durante 5 segundos en 332 psi (2.2290 kPa), es al menos alrededor de 3 g/cm, más preferiblemente al menos alrededor de 5 g/cm.

65 La invención también proporciona un método para producir un compuesto rígido resistente a los impactos, que comprende los pasos de: (a) formar las primera y segunda láminas de la red fibrosa de filamentos de alta resistencia que tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor de 7 g/denier, un módulo de tensión de al menos alrededor de 150 g/denier, una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g; (b) impregnar cada una de las láminas de la red fibrosa con una resina de la matriz que tiene un módulo de tensión cuando es curada de al menos alrededor de

ES 2 292 613 T3

1X10⁶ psi (6895 MPa) medido por ASTM D638; (c) aplicar a al menos una superficie de una de las láminas de la red fibrosa un material elastomérico que tiene un módulo de tensión menor que alrededor de 6000 psi (41.300 kPa) medido por ASTM D638; (d) colocar una primera lámina de la red fibrosa sobre la superficie de una segunda lámina de la red fibrosa con el material elastomérico entre ellas; (e) consolidar la primera y segunda láminas de la red fibrosa en un compuesto de dos capas; (f) formar la capa con una pluralidad de compuestos de dos capas una sobre la otra; (g) consolidar la pluralidad de los compuestos de dos capas y curar completamente la resina de la matriz por medio de calor y de presión.

Se ha encontrado que la incorporación de una capa elastomérica de bajo módulo entre las capas fibrosas rígidas mejora marcadamente las propiedades antibalísticas y de impacto del compuesto. Sorprendentemente, las propiedades mejoradas son obtenidas sin afectar ni la temperatura de transición vítrea de la matriz ni la rigidez del compuesto. Los artículos hechos de acuerdo con esta invención exhiben una utilidad mejorada para aplicaciones que requieren resistencia a las balas y al impacto combinadas con alta rigidez. Una representación de tales artículos son los cascos, escudos, petos, paneles y miembros estructurales de los helicópteros y del avión.

La eficacia y la economía de la fabricación observadas al producir los compuestos de la invención son mejoradas además por la incorporación de capas elastoméricas de bajo módulo. Temperaturas y presiones más bajas se pueden utilizar en la maquinaria de capas cruzadas y los problemas experimentados inherentes a la operación continua son evitados.

Breve descripción de los dibujos

La invención será entendida más completamente y ventajas adicionales se harán evidentes cuando se haga referencia a la descripción detallada siguiente de las realizaciones preferidas de la invención y del dibujo acompañante, en las cuales:

La Fig. 1(a) es una representación esquemática de un proceso para hacer una capa de red de fibras y capa elastomérica de la invención, y formar estas capas en una lámina unitape consolidada; y

La Fig 1(b) es una vista en planta superior de la lámina unitape mostrada en la Fig. 1a.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un compuesto mejorado que es particularmente útil en artículos de armadura “dura” resistentes a las balas. Por armadura “dura” se entiende un artículo, tal como un casco o paneles para los vehículos militares, que tiene suficiente fortaleza mecánica de modo que mantiene la rigidez estructural cuando es sometida a una cantidad significativa de tensión y es capaz de pararse libremente sin derrumbarse.

Como es usado aquí, la “fibra” denota un cuerpo alargado, cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de ancho y grosor. Por consiguiente, la “fibra” incluye monofilamentos, multifilamentos, cintas, tiras, fibras textiles y otras formas de fibra discontinua, tajo o corte y similares que tiene secciones transversales regulares o irregulares. La “fibra” incluye una pluralidad de cualquiera de las anteriores o una combinación de las anteriores.

Las secciones transversales de los filamentos para el uso en esta invención pueden variar extensamente. Pueden ser circulares, planas u oblongas en la sección transversal. También pueden ser de sección transversal multi-lobal irregular o regular teniendo uno o más lóbulos regulares o irregulares que se proyectan del eje lineal o longitudinal del filamento. Es particularmente preferido que los filamentos sean de sección transversal substancialmente circular, plana u oblonga, más preferiblemente la primera.

Como es usado aquí, la “red de fibras” denota una pluralidad de fibras dispuestas en una configuración pre-determinada o una pluralidad de fibras agrupadas juntas para formar un hilo torcido o desenroscado, cuyos hilos están dispuestos en una configuración pre-determinada. La red de fibras puede tener varias configuraciones. Por ejemplo, las fibras o el hilo puede ser formado como un fieltro u otro no tejido, anudado o tejido en una red, o formado en una red por cualquier técnica convencional. De acuerdo a una configuración de red particularmente preferida, las fibras son alineadas de manera unidireccional de modo que sean substancialmente paralelas unas a otras a lo largo de una dirección de fibra común.

Las fibras de alta resistencia para el uso en esta invención son aquellas que tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor de 7 g/d, un módulo de tensión igual a o mayor que alrededor de 150 g/d y una energía para la rotura igual a o mayor que alrededor de 8 J/g. Las fibras preferidas son aquellas que tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor de 10 g/d, un módulo de tensión igual a o mayor que alrededor de 200 g/d y una energía para la rotura igual a o mayor que alrededor de 20 J/g. Particularmente las fibras preferidas son aquellas que tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor de 16 g/d, un módulo de tensión igual a o mayor que alrededor de 400 g/d, y una energía para la rotura igual a o mayor que alrededor de 27 J/g. Entre estas realizaciones particularmente preferidas, las más preferidas son aquellas realizaciones en las cuales la tenacidad de las fibras es igual a o mayor que alrededor de 22 g/d, el módulo de tensión es igual a o mayor que alrededor de 900 g/d, y la energía para la rotura es igual a o mayor que alrededor de 27 J/g. En la práctica de esta invención, las fibras de la selección tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor

ES 2 292 613 T3

de 28 g/d, el módulo de tensión es igual a o mayor que alrededor de 1200 g/d y la energía para la rotura es igual a o mayor que alrededor de 40 J/g.

5 Las fibras de alta resistencia útiles incluyen fibras de poliolefina de cadena extendida, particularmente las fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE), fibras de aramida, fibras de polibenzazol tales como las fibras de polibenzoxazol y polibenzotiazol, fibras de polivinil alcohol, de poliamidas tales como fibras de nilón 6, nilón 66, y nilón 46, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, poliacrilonitrilo, copoliéster de cristal líquido, cristal y fibras de carbono.

10 La patente de U.S. No. 4,457,985 discute generalmente sobre tales fibras de polietileno y de polipropileno de cadena extendida. En el caso del polietileno, las fibras convenientes son aquellas de peso molecular promedio en peso de por lo menos 150.000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Tales fibras de polietileno de cadena extendida pueden crecer en solución como se describe en la patente U.S. No. 4,137,394 de Meihuizen y otros, o en la patente U.S. No. 4,356,138 de Kavesh y otros, publicadas en Oct. 26, 1982, o un filamento hilado de una solución para formar una estructura de gel, según lo descrito en la Patente Alemana No. 15 3,004,699 y GB No. 2051667, y especialmente según lo descrito en la patente U.S. No. 4,413,110. Tales fibras pueden ser formadas también mediante hilado con fusión o extrusión en estado sólido. Como es usado aquí, el término de polietileno significará un material de polietileno predominantemente lineal que puede contener cantidades menores de ramificaciones de la cadena o comonómeros que no exceden de 5 unidades de modificación por 100 átomos de carbono de la cadena principal, y que puede también contener mezclado con él no más que alrededor de 50% en peso de uno o más aditivos poliméricos tales como polímeros de 1-alqueno, particularmente polietileno de baja densidad, polipropileno o polibutileno, copolímeros que contienen mono-olefinas como monómeros primarios, poliolefinas oxidadas, copolímeros de poliolefina injertados y polioximetilenos, o aditivos de bajo peso molecular tales como antioxidantes, lubricantes, agentes de protección ultravioleta, colorantes y similares que son incorporados comúnmente como referencia. Dependiendo de la técnica de formación, de la proporción de estirado y de las temperaturas, y otras 25 condiciones, se puede impartir una variedad de propiedades a estos filamentos. La tenacidad de los filamentos debe ser al menos 15 g/denier, preferiblemente al menos 20 g/denier, más preferiblemente al menos 25 g/denier y lo más preferiblemente al menos 30 g/denier. De manera similar el módulo de tensión de los filamentos, medido por una máquina de prueba de tensión Instron, es al menos 300 g/denier, preferiblemente al menos 500 g/denier y más preferiblemente al menos 1000 g/denier y lo más preferiblemente al menos 1200 g/denier. Estos valores más altos para el módulo de 30 tensión y la tenacidad son generalmente obtenibles solamente empleando procesos de hilado en solución. Muchos de los filamentos tienen puntos de fusión más altos que el punto de fusión del polímero del cual fueron formados. Así, por ejemplo, el polietileno de alto peso molecular de 150.000, un millón y dos millones tiene generalmente puntos de fusión en masa de 138°C. Los filamentos de polietileno altamente orientados hechos de estos materiales tienen puntos de fusión de desde alrededor de 7°C a alrededor de 13°C más altos. Así, un aumento leve en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y la orientación cristalina mayor de los filamentos con respecto al polímero en masa. 35

De manera similar, pueden ser utilizadas fibras de polipropileno de cadena extendida altamente orientadas de peso molecular promedio en peso de al menos 200.000, preferiblemente de al menos un millón y más preferiblemente de al menos dos millones. Tal polipropileno de cadena extendida puede ser formado en filamentos razonablemente bien orientados por las técnicas prescritas en las varias referencias antes citadas, y especialmente por la técnica de la patente U.S. No. 4,413,110. Puesto que el polipropileno es un material mucho menos cristalino que el polietileno y contiene grupos metílicos pendientes, los valores de la tenacidad alcanzables con el polipropileno son generalmente substancialmente más bajos que los valores correspondientes para el polietileno. Por consiguiente, una tenacidad conveniente es de al menos 8 g/denier, con una tenacidad preferida siendo de al menos 11 g/denier. El módulo de 45 tensión para el polipropileno es al menos 160 g/denier, preferiblemente al menos 200 g/denier. El punto de fusión del polipropileno es generalmente elevado varios grados por el proceso de orientación, de manera que el filamento del polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión principal de al menos 168°C, más preferiblemente al menos 170°C. Los rangos particularmente preferidos para los parámetros ya mencionados pueden proporcionar ventajosamente un funcionamiento mejorado en el artículo final. El empleo de las fibras que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos alrededor de 200.000 junto con los rangos preferidos para los parámetros antes descritos (módulo 50 y tenacidad) puede proporcionar funcionamiento ventajosamente mejorado en el artículo final.

Las fibras de polivinil alcohol (PV-OH) de alto peso molecular que tienen altos módulos de tensión son descritas en la patente U.S. No. 4,440,711 de Y. Kwon, y otros. Las fibras de PV-OH de alto peso molecular deben tener un peso molecular promedio en peso de al menos alrededor de 200.000. Particularmente las fibras útiles de PV-OH deben tener un módulo de al menos alrededor de 300 g/denier, una tenacidad de al menos alrededor de 7 g/denier, preferiblemente al menos alrededor de 10 g/denier, más preferiblemente al menos alrededor de 14 g/denier y lo más preferiblemente al menos alrededor de 17 g/denier, y una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g. Las fibras de PV-OH que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos alrededor de 200.000, una tenacidad de al menos alrededor de 10 g/denier, un módulo de al menos alrededor de 300 g/denier, y una energía para la rotura de alrededor de 8 J/g son más útiles para producir un artículo resistente a las balas. La fibra de PV-OH que tiene tales propiedades puede ser producida, por ejemplo, por el proceso divulgado en la patente U.S. No. 4,599,267. 55

En el caso del poliacrilonitrilo (PAN), la fibra de PAN debe tener un peso molecular promedio en peso de al menos alrededor de 400.000. La fibra de PAN particularmente útil debe tener una tenacidad de al menos alrededor de 10 g/denier y una energía para la rotura de al menos 8 J/g. La fibra de PAN que tiene un peso molecular de al menos alrededor de 400.000, una tenacidad de al menos alrededor de 15 a 20 g/denier y una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g es la más útil; y tales fibras son divulgadas, por ejemplo, en la patente U.S. No. 4,535,027. 65

ES 2 292 613 T3

En el caso de fibras de aramida, las fibras de aramida convenientes formadas principalmente de poliamidas aromáticas son descritas en la patente U.S. No. 3,671,542. Las fibras de aramida preferidas tendrán una tenacidad de al menos alrededor de 20 g/d, un módulo de tensión de al menos alrededor de 400 g/d y una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g, y las fibras de aramida particularmente preferidas tendrán una tenacidad de al menos alrededor de 20 g/d, y una energía para la rotura de al menos alrededor de 20 J/g. Las fibras de aramida más preferidas tendrán una tenacidad de al menos alrededor de 20 g/denier, un módulo de al menos alrededor de 900 g/denier y una energía para la rotura de al menos alrededor de 30 J/g. Por ejemplo, los filamentos de poli(parafenilendiamina tereftalamida) producidos comercialmente por Dupont Corporation bajo el nombre comercial de Kevlar® 29 y 49 y teniendo valores de tenacidad y de módulo moderadamente altos son particularmente útiles en la formación de compuestos resistentes a las balas. (Kevlar 29 tiene 500 g/denier y 22 g/denier y Kevlar 49 tiene 1000 g/denier y 22 g/denier como valores de módulos y de tenacidad, respectivamente). También útiles en la práctica de esta invención son los filamentos de poli (metafenileno isoftalamida) producidos comercialmente por Dupont bajo el nombre comercial Nomex®.

Las fibras de copoliésteres de cristal líquidas convenientes para la práctica de esta invención son divulgadas, por ejemplo, en las patentes U.S. Nos. 3,975,487; 4,118,372 y 4,161,470.

Los polibenzazoles, fibras convenientes para la práctica de esta invención se divulgan, por ejemplo, en las patentes U.S. Nos. 5,286,833, 5,296,185, 5,356,584, 5,534,205 y 6,040,050.

La red de fibras de alta resistencia se impregna con o es embebida en una composición para la matriz aplicando la composición para la matriz a las fibras de alta resistencia y después consolidando la composición para la matriz/combinación de fibras. Por "consolidar" se entiende que el material de la matriz y la capa de red de fibras son combinadas en una sola capa unitaria. La consolidación puede ocurrir por medio del secado, el enfriamiento, el calentamiento, la presión o una combinación de las mismas.

El material de la matriz para el uso en esta invención es una resina termo-endurecible, preferiblemente soluble en solventes saturados carbono-carbono tales como metil etil cetona, y que posee un módulo de alta tensión cuando está curado de al menos alrededor de 1×10^6 psi (6895 MPa) medido por ASTM D638. Las composiciones preferidas de la matriz incluyen al menos un vinil éster termo-endurecido, dialil ftalato, y opcionalmente un catalizador para curar la resina de vinil éster.

Preferiblemente, el vinil éster es uno producido por la esterificación de una resina epoxi polifuncional con un ácido monocarboxílico no saturado, usualmente ácido metacrílico o acrílico. Vinil ésteres ilustrativos incluyen el diglicidil adipato, diglicidil isoftalato, di-(2,3-epoxibutil)adipato, di-(2,3-epoxibutil)oxalato, di-(2,3-epoxihexil)succinato, di-(3,4-epoxibutil)maleato, di-(2,3-epoxioctil)pimelato, di-(2,3-epoxibutil)ftalato, di-(2,3-epoxioctil)tetrahidroftalato, di-(4,5-epoxi-dodecil)maleato, di-(2,3-epoxibutil)tereftalato, di-(2,3-epoxipentil)tiodipronato, di-(5,6-epoxi-tetradecil)difenildicarboxilato, di-(3,4-epoxiheptil)sulfonildibutirato, tri-(2,3-epoxibutil)-1,2,4-butanotricarboxilato, di-(5,6-epoxipentadecil)maleato, di-(2,3-epoxibutil)azelato, di-(3,4-epoxipentadecil)citrato, di-(4,5-epoxioctil)ciclohexano-1,3-dicarboxilato, di-(4,5-epoxioctadecil)malonato, poliéster bisfenol-A-ácido fumárico y materiales similares. Particularmente preferido son los ésteres de vinilo disponibles de Dow Chemical Company bajo el nombre comercial Derakane®.

Los catalizadores convenientes, a modo de ejemplo, incluyen el tert-butil perbenzoato, 2,5-dimetil-2,5-di-2-etilhexanoilperoxihexano, benzoil peróxido y combinaciones de los mismos.

Los solventes preferidos para la composición de la matriz son los solventes de bajo punto de ebullición saturados carbono-carbono incluyendo el metil etil cetona, la acetona, el etanol, el metanol, el isopropil alcohol, el ciclohexano, la etil acetona, y combinaciones de los mismos. Como es usado aquí, el "carbono-carbono saturado" denota un compuesto en donde todos los enlaces entre los átomos de carbono son enlaces simples. En otras palabras un compuesto saturado carbono-carbono no incluye ningún doble enlace carbono-carbono no saturado. Después de la consolidación, hay solamente un rastro, si lo hay, del solvente y del catalizador.

La composición de la matriz aplicada a la red de fibras debe incluir alrededor de 35 a 65, preferiblemente 55-65% en peso de la resina de vinil éster, alrededor de 2 a 8, preferiblemente alrededor de 3 a 6% en peso del dialil ftalato, con el resto consistiendo de solvente de bajo punto de ebullición basado en el peso total de la composición. Si un catalizador curado está presente, debe constituir alrededor de 0,05 a 1,0% en peso, preferiblemente alrededor de 0,2 a 0,8% en peso. Después de la consolidación, la composición de la matriz debe incluir alrededor de 5 a 15, preferiblemente alrededor de 8 a 12%, en peso de dialil ftalato, basado en el peso total de la composición de la matriz, con el resto consistiendo esencialmente de vinil éster. La composición de la matriz puede estar compuesta con los rellenos tales como negro de carbono, sílice, microbalones de cristal, etc. hasta una cantidad que no exceda de alrededor de 300% en peso de las resinas de la matriz, preferiblemente que no exceda de 100% por peso.

La proporción de la composición de la matriz a la fibra en el compuesto puede variar ampliamente, dependiendo del uso final. Si la densidad de la composición de la matriz es similar a la de la fibra, entonces la composición de la matriz puede generalmente formarse de alrededor de 10 a alrededor de 40% en peso, preferiblemente alrededor de 14 a 30%, más preferiblemente 16 a 28%, y más preferiblemente alrededor de 18 a 24%, basado en el peso de una capa individual o del compuesto final. Para los artículos compuestos resistentes a las balas, el rango preferido es hasta 28% en peso. Si las densidades de la composición y de la fibra de la matriz son disímiles, entonces la composición de

ES 2 292 613 T3

la matriz puede formar alrededor de 5 a alrededor de 40% por volumen, preferiblemente alrededor de 6 a 30%, más preferiblemente 7 a 24%, y lo más preferiblemente alrededor de 8 a 22%, basado en el volumen de una capa individual o del compuesto final.

5 El elastómero empleado en la práctica de la invención puede ser cualquier elastómero que posea un módulo de tensión menor que alrededor de 6000 psi (41.300 kPa) medido por ASTM D638 que proporcione una resistencia al revestimiento entre las capas de fibras adyacentes antes del curado de la matriz, cuando son presionadas a 66°C durante 5 segundos a 332 psi (2.2290 kPa), de al menos alrededor de 5 g/cm según lo determinado por la prueba de resistencia del revestimiento de ASTM 1876-72. Una amplia variedad de materiales y de formulaciones elastoméricas
10 pueden ser utilizadas en esta invención. Los ejemplos representativos de los elastómeros convenientes tienen sus estructuras, propiedades y formulaciones resumidas en la Enciclopedia de la Ciencia del Polímero, Volumen 5 en la sección Elastómeros-Sintéticos (John Wiley & Sons Inc. 1964). El requisito esencial es que tienen los módulos apropiadamente bajos y producen la resistencia requerida para el revestimiento. Por ejemplo, los siguientes materiales pueden ser empleados: polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros del etileno-propileno, terpolímeros
15 de etileno-propileno dieno, elastómeros termoplásticos y otros. Preferiblemente, el elastómero posee un módulo de tensión menor que alrededor de 2000 psi (13.800 kPa). Más preferiblemente, el elastómero posee un módulo de tensión menor que alrededor de 1000 psi (6895 kPa).

Particularmente útil son los copolímeros en bloque de dienos conjugados y monómeros aromáticos de vinilo. Mu-
20 chos de estos polímeros son producidos comercialmente por la Shell Chemical Company y descritos en el boletín "Caucho Termoplástico de Kraton", SC:68:82. Más preferido es una composición de polidipenteno-politerpeno-copolímero de estireno/butadieno. Este material es producido comercialmente por 3M Inc. y vendido en una solución de ciclohexano/acetona bajo la marca registrada Scotch-Grip®.

25 La capa del elastómero constituye solamente una parte menor del compuesto, desde alrededor de 2 a 10 por ciento en peso del compuesto. Preferiblemente, el elastómero constituye desde alrededor de 2% en peso a alrededor de 7% en peso del compuesto. La capa del elastómero no necesita ser continua y puede consistir en áreas discretas en la capa fibrosa. Preferiblemente, las áreas discretas de la cobertura elastomérica se distribuyen uniformemente en la superficie de la capa fibrosa.

30 Es conveniente caracterizar las geometrías de los compuestos de la invención por las geometrías de las fibras. Tal arreglo conveniente es una capa de red de fibras en la cual las fibras son alineadas paralelas unas a otras a lo largo de una dirección de fibra común (designada aquí como una "red de fibras alineadas de manera unidireccional"). Las capas sucesivas de tales fibras alineadas de manera unidireccional pueden ser rotadas con respecto a la capa anterior.
35 Preferiblemente, las capas de la red de fibras del compuesto son capas cruzadas, es decir, con la dirección de la fibra de las fibras unidireccionales de cada capa de red rotada con respecto a la dirección de la fibra de las fibras unidireccionales de las capas adyacentes. Un ejemplo es un artículo de cinco capas con la segunda, tercera, cuarta y quinta capas rotadas +45°, -45°, 90° y 0° con respecto a la primera capa. Un ejemplo preferido incluye dos capas con una disposición 0°/90°. Tales alineaciones unidireccionales rotadas son descritas, por ejemplo, en las patentes U.S.
40 Nos. 4,457,985; 4,748,064; 4,916,000; 4,403,012; 4,623,573; y 4,737,402.

En general, las capas fibrosas de la invención son formadas aplicando la composición de la matriz a las fibras de alta resistencia y después consolidando la combinación material de la matriz/fibras. Por ejemplo, la fibra o el hilo pueden ser transportados a través de una solución de la composición de la matriz para cubrir substancialmente la fibra
45 o el hilo y después secado para formar una fibra o un hilo recubierto. La fibra o el hilo recubierto resultante puede entonces ser dispuesta en la configuración de red deseada. Alternativamente, la red de fibras puede ser construida inicialmente y después recubierta con la composición de la matriz.

Las redes de fibras pueden ser construidas por medio de una variedad de métodos bien conocidos. En el caso
50 preferido de redes de fibras alineadas de manera unidireccional, manojos de hilo de filamentos de alta resistencia, preferiblemente teniendo alrededor de 30 a alrededor de 2000 filamentos individuales de menos de 12 denier, y más preferiblemente de alrededor de 100 filamentos individuales de menos de alrededor de 7 denier/filamentos, son proporcionados de un portabobina y conducidos a través de guías y de unas o más barras separadoras en un peine de alineación antes del recubrimiento o la impregnación con el material de la matriz. El peine de alineación alinea los
55 filamentos coplanarmente y en una manera substancialmente unidireccional. Las capas de red de fibras típicamente contienen desde alrededor de 6 a 12 extremos de hilo por pulgada (2,4 a 4,7 extremos por cm) y preferiblemente 8 a 11 extremos por pulgada (3,2 a 4,3 extremos por cm). Cada capa de red de fibras (incluyendo el material de la matriz) es típicamente de alrededor de 0,01 a 0,2, preferiblemente alrededor de 0,04 a 0,12, y más preferiblemente alrededor de 0,06 a 0,10 mm de grosor.

60 El método preferido de formar la capa fibrosa y la capa elastomérica de la invención incluye inicialmente la formación de la capa de red de fibras, preferiblemente una red unidireccional como se describió anteriormente, aplicando una solución de la composición de la matriz sobre la capa de red de fibras, y después secando la capa de red de fibras impregnada con la matriz según lo descrito, por ejemplo, en la patente U.S. No. 5,552,208. Como es mostrado en la
65 Fig. 1, el hilo (102) es proporcionado de un portabobina y pasado a través de una estación de peinado (104) para formar la red de fibras unidireccional. La red de fibras es llevada a un tanque (108) en donde es impregnada con una solución de la resina de la matriz. La red de fibras recubierta se pasa entonces a través de un par de rodillos (110). Los rodillos exprimen el exceso de la solución de la matriz y rocían la composición de la matriz substancialmente de manera uni-

ES 2 292 613 T3

forme en medio de y entre los filamentos. La red de fibras recubierta entonces es colocada en una tela portadora, que puede ser un papel o un substrato de película (106). El rodillo de laminación (114) es usado para controlar el grosor de la capa. La capa de la red de fibras impregnada es entonces pasada a través de un primer horno calentado (112) para el secado. En el horno, la capa de red de fibras impregnada (unitape) es sometida a suficiente calor para volatilizar el solvente en la composición de la matriz. Una capa de elastómero es aplicada a la superficie superior de la red de fibras rociando una solución en (116). La capa de elastómero no necesita ser continua. Puede ser formada por gotas discretas de aerosol, distribuidas preferiblemente de manera uniforme en la superficie de la red de fibras. Alternativo a la capa de elastómero que es aplicada por medio de un aerosol, la capa de elastómero puede también ser aplicada haciendo pasar la red de fibras debajo de un rodillo (no mostrado) en contacto con un depósito que contiene una solución del elastómero. La red de fibras con la capa de elastómero es pasada a través de un segundo horno calentado (118) para volatilizar el solvente en la composición de elastómero. El rodillo de laminación (120) se utiliza para estirar la tela portadora y la unitape a través del sistema. El substrato y la unitape consolidada pueden ser entonces devanados en un rollo continuo en el rodillo (122).

La unitape consolidada puede ser cortada en láminas discretas y puesta para arriba en un apilado para la formación en el compuesto de uso final o pueden ser formadas en un precursor del sub-ensamble que es posteriormente usado para formar el compuesto de uso final. Por "el compuesto de uso final" se entiende el compuesto de múltiples capas integral, que es un artículo de la invención tal como una placa de armadura de vehículos o casco. Según lo mencionado previamente, el compuesto más preferido es uno en donde la red de fibras de cada capa está alineada y orientada de manera unidireccional de modo que las direcciones de las fibras en las capas sucesivas estén en una configuración 0°/90°.

En la realización más preferida, dos capas de la red de fibras son capas cruzadas en la configuración 0°/90° y después moldeadas para formar un precursor del sub-ensamble. Las dos capas de la red de fibras pueden ser continuamente cruzadas, preferiblemente cortando una de las redes en longitudes que puedan ser colocadas sucesivamente a través del ancho de la otra red en una orientación 0°/90°. Las Patentes U.S. Nos. 5,173,138 y 5,766,725 describen aparatos para formar capas cruzadas continuas. Según lo descrito en la Publicación PCT No. WO 91/12136, el sub-ensamble de dos capas continuas resultante puede entonces ser devanado en un rollo con una capa de material de separación entre cada capa. Cuando está listo para formar el compuesto de uso final, el rollo es desenrollado y el material de separación separado. El sub-ensamble de dos capas es entonces rebanado en las láminas discretas, apilado en capas múltiples y luego sometido al calor y a la presión para obtener la forma acabada y curar la resina de la matriz.

Las temperaturas y/o las presiones a las cuales las redes de fibras son expuestas para el moldeado varían en dependencia del tipo de fibra de alta resistencia usado. El compuesto de uso final para el uso en paneles de armadura puede ser realizado moldeando un apilado de sub-ensambles de dos capas bajo una presión de alrededor de 150 a 400 psi (1.030 a 2.760 kPa) preferiblemente alrededor de 180 a 250 psi (1.240 a 1.720 kPa) y una temperatura de alrededor de 104°C a 127°C. El compuesto de uso final para el uso en cascos puede ser realizado moldeando un apilado de sub-ensambles de dos capas bajo una presión de alrededor de 1500 a 3000 psi (10,3 a 20,6 MPa) y una temperatura de alrededor de 104°C a 127°C.

Los compuestos de la invención combinan alta rigidez con resistencia a las balas y al impacto mejoradas comparada con los compuestos del arte anterior que carecen de capas de elastómero entre las capas. Sin ser sostenido por una teoría particular de por qué la invención funciona, se cree que el elastómero entre las capas actúa para embotar las grietas y para dispersar las tensiones que se propagan a través del compuesto bajo las cargas del impacto. Si el módulo de la capa intermedia es demasiado alto, las tensiones se pueden propagar relativamente sin obstáculo. Aunque un contenido pequeño de material intermedio es eficaz para mejorar las propiedades del impacto no es suficiente para disminuir la rigidez. La calorimetría de exploración diferencial (DSC) no ha demostrado ningún efecto significativo del material intermedio en la temperatura de transición vítrea de la matriz.

Los ejemplos siguientes son presentados para proporcionar una comprensión más completa de la invención. Las técnicas específicas, las condiciones, los materiales, las proporciones y los datos divulgados reportados para ilustrar los principios de la invención son ejemplares y no se deben interpretar como limitación del alcance de la invención.

La resistencia del revestimiento entre las capas fibrosas es medida por ASTM D 1876-95 cuando sea aplicable y por la modificación siguiente de ASTM D1876-95 cuando las capas fibrosas son unitapes con las fibras en capas adyacentes en 0°/90°.

El espécimen para la prueba de resistencia del revestimiento es de 6 pulgadas x 2 pulgadas (15,2 cm x 5,08 cm) comprendiendo una primera capa fibrosa, una capa intermedia, una segunda capa fibrosa y bordes norte, sur, este y oeste. Los filamentos en la primera capa fibrosa están alineados paralelos en la dimensión longitudinal del espécimen en la dirección norte-sur. Los filamentos en la segunda capa fibrosa están alineados paralelos a la dimensión corta del espécimen en la dirección este-oeste. Dos rajaduras de un cuarto de pulgada (0,63 cm) son cortadas en el borde sur del espécimen en la dirección norte-sur; una a una distancia de media pulgada (1,27 cm) del borde este y la otra media pulgada (1,27 cm) del borde oeste. Las dos rajaduras crean tres lengüetas en el borde sur del espécimen; una lengüeta de centro ancho de una pulgada (2,54 cm) y dos lengüetas de media pulgada (1,27 cm) en cualquier lado de la lengüeta del centro.

ES 2 292 613 T3

Las dos lengüetas de media pulgada (1,27 cm) son agarradas en una abrazadera de una máquina de prueba tal como la fabricada por Instron Corporation. La lengüeta de una pulgada de centro (2,54 cm) es agarrada en la abrazadera opuesta de la máquina de prueba. Las abrazaderas son separadas a una velocidad de 10 pulgadas/minuto (25,4 cm/min) despegando la primera capa fibrosa de la segunda capa fibrosa. La fuerza requerida para separar las abrazaderas es medida y registrada. La fuerza promedio para la separación es determinada después de un pico inicial según lo descrito en ASTM D1876-95 y reportada como la resistencia del revestimiento.

La densidad de área total (ADT) indica el peso del compuesto por área de unidad. Se expresa en unidades de Kg/m².

La prueba balística de fragmentos de los ejemplos es realizada de acuerdo con la Especificación Militar MIL STD 662E usando simuladores de fragmentos endurecidos FSP de grano 17, calibre 22. Una medida del poder protector de un compuesto de la muestra es expresada citando la velocidad de impacto a la cual 50% de los proyectiles son parados. Esta velocidad, expresada en unidades de m/seg, es designada como el valor V₅₀. Un V₅₀ más alto debe esperarse para los compuestos de una densidad de área más alta. Una segunda medida del poder protector de un compuesto es normalizado para la densidad de área total (ADT) del compuesto. La energía del proyectil absorbida por el compuesto a la velocidad V₅₀ en proporción a la densidad de área total del compuesto se llama la Absorción de Energía Específica del compuesto (SEAC).

La SEAC se expresa en unidades de J/Kg/m², o de manera equivalente J-m²/Kg.

Los módulos de flexión de los compuestos de los ejemplos son medidos por ASTM D790.

Las propiedades de impacto de los compuestos de los ejemplos son medidas por Delsen Testing Laboratories, Inc. usando Suministradores del Método de Prueba SRM 2R-94 de la Asociación de los Materiales Compuestos Avanzados (SACMA).

Ejemplos

Ejemplo 1

225 extremos de un hilo de polietileno de cadena extendida de 1100 denier fabricado por Honeywell International bajo el nombre comercial SPECTRA 1000[®] son alimentados desde una portabobina en un proceso de pre-impregnado según lo ilustrado en la Figura 1. Los hilos son separados, peinados y colocados en un papel anti-adhesivo cubierto con silicona. Una solución de la matriz que consiste de 5000 partes de una solución de la resina y 35 partes de un catalizador son aplicadas a la tela de fibras uniaxial. La solución de la resina obtenida de Dow Chemical Co. consiste de 64% en peso de resina de vinil éster, 3% en peso de dialil ftalato y 33% en peso de metil etil cetona. El catalizador obtenido de Elf Atochem es 2,5-dimetil-2,5 di-(2-etil(hexanoilperoxi) hexano. La tela de fibras se pasa bajo un rodillo de laminación para separar la solución de la matriz y para forzar la solución a través y entre los filamentos de los hilos. La tela de fibras es llevada a través del primer horno calentado a una temperatura de 82°C y el solvente es secado de la matriz. Una solución de elastómero que consiste en alrededor de 10% en peso del copolímero estireno/butadieno, alrededor de 10% en peso de politerpeno, alrededor de 10% en peso de polidipenteno, alrededor de 10% en peso de acetona y alrededor de 60% en peso de ciclohexano (nombre comercial Scotch-Grip[®] obtenido de 3M Co.) es rociado a la tela uniformemente en gotitas discretas. El solvente es secado de la solución del elastómero pasando a través del segundo horno a una temperatura de 82°C. La tela es llevada a través de un rodillo de laminación y devanada como rollos unitape continuos. La unitape consiste de 81% en peso de fibra, 16% en peso de matriz, y 3% en peso de elastómero.

Una muestra de la solución del elastómero antes descrita es evaporada al aire libre a temperatura ambiente. El módulo de tensión del elastómero seco es medido por ASTM D638. Su módulo de tensión es 406 psi (2.800 kPa).

Un primer y segundo rollo de la unitape es llevado a una máquina de formación de capas cruzadas según lo descrito en la patente U.S. No. 5,173,138. Un sub-ensamble de dos capas es formado con las fibras en las capas en una orientación 0°/90°. La consolidación de las capas cruzadas es conducida pasando las capas debajo de un rodillo a una temperatura de 66°C bajo una presión de alrededor de 332 psi (2.29 o kPa). El tiempo de detención de un área dada bajo la presión del rodillo es de alrededor de 5 segundos. La resistencia del revestimiento entre las capas del sub-ensamble de capas cruzadas es medida para ser 21 g/cm. La temperatura de transición vítrea de la matriz en el sub-ensamble es medida por DSC a una tasa de calentamiento de 5°C/min en tres determinaciones como 91,3°C, 87,4°C, y 85,1°C.

A cincuenta y una capas de los sub-ensambles de capas cruzadas se les quita el revestimiento de papel anti-adhesivo y son apiladas y moldeadas a 121°C y 1800 psi (12.400 kPa) para formar un compuesto que tiene una densidad de área (ADT) de 4,84 Kg/m² (0,99 lb/pie cuad).

ES 2 292 613 T3

Ejemplo 2

(Comparativo)

5 Los rollos continuos de unitape son producidos como en el Ejemplo 1 salvo que no se utiliza ningún elastómero pero el resto de materiales y de las condiciones son idénticas. La unitape, consiste de 81% en peso de la fibra y 19% en peso de la matriz. Un primer y segundo rollo de unitape es llevado a la misma máquina de formación de capas cruzadas como en el Ejemplo 1.

10 Se hacen tentativas para la formación de capas cruzadas de unitape a temperaturas de consolidación que oscilan desde la temperatura ambiente hasta 116°C. A temperaturas más bajas, la unitape se mantiene pegada al papel anti-adhesivo y las capas de relleno y de deformación no se adhieren una a otra. El aumento de la presión entre las capas no mejora la adherencia. A 116°C la matriz en la unitape llega a ser muy suave y pegajosa. Sin embargo, el enlace entre las capas no es mayor que el enlace de la unitape al papel anti-adhesivo. Se prueban muchas temperaturas entre
15 38°C y 116°C para comprobar una temperatura donde el material será lo suficientemente pegajoso para formar las capas cruzadas y que tenga más afinidad capa a capa que el papel anti-adhesivo. Se prueban diversos papeles anti-adhesivos que tienen mejores propiedades antiadhesivas hasta el punto en que la unitape está próxima a despegarse del papel antes de la operación de formación de capas cruzadas. Nuevamente las capas de la unitape no se pegan una a otra a baja temperatura, y cuando está caliente la capa de relleno se pega al papel tanto como la capa de deformación.
20 Ninguna operación de formación de capas cruzadas es posible en la máquina.

Para preparar un compuesto comparable a aquel del Ejemplo 1, las láminas de capa única son cortadas, dejándolas en el papel anti-adhesivo. Las láminas son formadas en capas cruzadas unitape a unitape con el papel anti-adhesivo hacia el exterior y presionadas a 66°C a 200 psi (1380 kPa) durante 20 min. Este sería un tiempo de detención impráctico para un proceso continuo. Las láminas son eliminadas de la prensa, y se dejan refrescar a temperatura ambiente. En este punto el papel anti-adhesivo puede ser separado del sub-ensamble de dos capas.
25

La temperatura de transición vítrea de la matriz en el sub-ensamble es medida por DSC a una tasa de calentamiento de 5°C/min en tres determinaciones como 83,2°C, 84,7°C, y 86,2°C. Por comparación con la temperatura de transición vítrea en el Ejemplo 1, se observa que la resina de la matriz en el Ejemplo 1 no es afectada por la presencia de la capa de elastómero.
30

Como en el ejemplo 1, las cincuenta y una capas de los sub-ensambles son apiladas y moldeadas a 121°C y 1800 psi (12.400 kPa) para formar un compuesto que tiene una densidad de área (ADT) de 5,09 Kg/m² (1,04 lb/pie cuad).
35

Ejemplo 3

Los compuestos del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 (Comparativo) son probados para la resistencia balística según lo descrito hasta ahora. Los resultados fueron como sigue:
40

	Ejemplo 1	Ejemplo 2 (comparativo)
ADT, Kg/m ²	4,84	5,09
V ₅₀ , m/seg	540	514
SEAC, J/Kg/m ²	33	29

Se observa que la Absorción de Energía Específica del Compuesto (SEAC) de la invención excede la del material del arte anterior en 13,8%.
55

Ejemplo 4

El compuesto de la invención es preparado como en el Ejemplo 1 salvo que las proporciones de la fibra, de matriz y de elastómero en la unitape son 83% en peso de fibra, 14% en peso de matriz y 3% en peso de elastómero.
60

Ejemplo 5

(Comparativo)

65 Un compuesto es preparado como en el Ejemplo Comparativo 2 salvo que las proporciones de la fibra y de la matriz en la unitape son 80% en peso de fibra y 20% en peso de matriz.

ES 2 292 613 T3

Ejemplo 6

Los compuestos del Ejemplo 4 y del Ejemplo 5 (Comparativo) son probados para las propiedades de módulo de flexión y de impacto según lo descrito hasta ahora. Los resultados son como sigue:

5

10

15

20

	Módulo de Flexión del Compuesto, GPa	Propiedades de Impacto	
		Energía Absorbida, Joules	Duración, Msec
Ejemplo 4	16,9	13,1	10,1
Ejemplo 5 (Comparativo)	16,9	7,1	16,2

25

Será observado que la rigidez (módulo de flexión) del compuesto de la invención es idéntica al compuesto del arte anterior. Por otra parte, la capacidad de absorción de energía del compuesto de la invención excede la del material del arte anterior en 84% y la duración del evento de impacto es mucho más corta. Esto significa menos abolladura y menos deslaminación durante el evento de impacto, una calidad importante para aplicaciones tales como cascos.

30

Ejemplo 7

30

35

Un compuesto de la invención es preparado como en el Ejemplo 1 salvo que una solución de Kraton D1107 es aplicada como el elastómero y las proporciones de los componentes en la unitape son 75% en peso de fibra, 18% en peso de matriz y 7% en peso de Kraton D1107. El módulo de tensión de Kraton D1107 es medido como 196 psi (1.350 kPa). El compuesto consiste de 51 capas de los sub-ensambles y tiene una densidad de área de 5,19 Kg/m² (1,06 lb/pie cuad.).

40

La prueba balística de este compuesto demuestra un V₅₀ de 549 m/seg y de un SEAC de 32 J/Kg/m². Será observado que las propiedades balísticas son superiores al material del arte anterior del Ejemplo 2 (Comparativo).

Ejemplos y Ejemplos comparativos 8-13

45

50

Una lámina unitape es preparada como en el Ejemplo 1 usando el mismo hilo y resina de la matriz. Una serie de muestras son preparadas a partir de esta unitape donde las soluciones de los materiales de la capa intermedia que tienen diversos módulos de tensión son rociadas sobre su superficie y secadas a una temperatura de 82°C. En los Ejemplos 8-11 y el Ejemplo Comparativo 12, la unitape contiene 16% en peso de matriz. En el Ejemplo Comparativo 13, la unitape contiene 19% en peso de matriz. En los Ejemplos 8-11, la capa intermedia constituye 3% en peso de la unitape. Las láminas de las unitapes son cortadas, dejándolas en el papel anti-adhesivo. El papel anti-adhesivo es SILOX[®] 3.2D2D/D6B comprado a Akrosil Division of International Paper Co. Las láminas de la unitape son formadas en capas cruzadas unitape a unitape con el papel anti-adhesivo hacia el exterior y presionado a 66°C durante 5 segundos a 332 psi (2.290 kPa). Las láminas son eliminadas de la prensa, y se dejan refrescar a temperatura ambiente. La resistencia del revestimiento es entonces medida A) entre las capas de la unitape, y B) entre la unitape con capas cruzadas y el papel anti-adhesivo, ambos por ASTM D 1876-72. Los resultados son como sigue:

55

60

65

ES 2 292 613 T3

Ejemplo o Ejemplo Comparativo	Material de capa intermedia	Módulo de Tensión de la capa intermedia	Resistencia del revestimiento, g/cm		
			Unitape a unitape, A	Unitape a Papel anti-adhesivo, B	Proporción A/B
Ej. 8	Kraton D1107	196 (1,350)	17,5	1,25	14,0
Ej. 9	Scotch-Grip	406 (2,800)	21,8	2,7	8,1
Ej. 10	Dynaflex D3204	509 (3,510)	15,6	1,1	14,5
Ej. 11	Kraton G1650	3,279 (22,610)	11,8	1,1	11,0
Ej. 12 Comparativo Control	Ninguno		<0,2	1,8	<1
Ej. 12 Comparativo Control	Ninguno		<0,2	2,0	<1

Scotch-Grip es un producto de 3M Co. que comprende una solución de ciclohexano/acetona del polímero estireno-butadieno, resina politerpeno, y polímero dipenteno.

Kraton D1107 y Kraton G1650 son productos de la Shell Chemical Co. Kraton D1107 es un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno. Kraton G1650 es un copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno.

Dynaflex D3204 es un producto elastómero termoplástico de GLS Corporation.

Para que una operación de formación de capas cruzadas funcione continuamente, es necesario que la adherencia entre las láminas de capa única sea mayor que entre la capa única y el papel anti-adhesivo bajo condiciones de presión, temperatura y tiempo de detención de la máquina. Será observado que en ninguno de los Ejemplos 8 a 13 la resistencia del revestimiento, de la unitape al papel anti-adhesivo, se eleva por encima de 2,7 g/cm. Por lo tanto, el requisito que la proporción de resistencia del revestimiento de la Columna A/Columna B sea mayor que 1.0 es satisfecho cuando las capas fibrosas adyacentes presionadas a 66°C durante 5 segundos a 332 psi (2.290 kPa) tienen una resistencia del revestimiento de al menos alrededor de 3 g/cm. Preferiblemente, la resistencia del revestimiento entre las capas fibrosas adyacentes es de al menos alrededor de 5 g/cm. Más preferiblemente, la resistencia del revestimiento es al menos 10 g/cm.

ES 2 292 613 T3

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto rígido resistente a los impactos, que comprende:

5 (a) una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprendiendo una red de filamentos que tienen una tenacidad igual a o mayor que alrededor de 7 g/denier, un módulo de tensión de por lo menos alrededor de 150 g/denier, y una energía para la rotura de al menos alrededor de 8 J/g, medido por ASTM D2256, dichas capas fibrosas estando en una matriz que tiene un módulo de tensión de al menos 1×10^6 psi (6895 MPa) medido por ASTM 0638, y

10 (b) una capa de elastómero dispuesta entre las capas fibrosas adyacentes y teniendo un módulo de tensión menor que 6.000 psi (41.300 kPa), medido por ASTM D638; dicho elastómero proporcionando una resistencia del revestimiento de al menos 3 g/cm según se determinó en las capas fibrosas no curadas con dicho elastómero entre ellas después de presionar a 66°C durante 5 segundos a 332 psi (2.290 kPa).

15 2. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde los filamentos en la red son seleccionados del grupo que consiste de polietileno de cadena extendida, aramida y polibenzazol.

20 3. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde el elastómero en las capas elastoméricas tiene un módulo de tensión menor que 4000 psi (27.580 kPa) medido por ASTM D638.

25 4. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde el elastómero en las capas elastoméricas tiene un módulo de tensión menor que 1000 psi (6895 kPa) medido por ASTM D638.

30 5. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde los filamentos en la red tienen una tenacidad igual a o mayor que 16 g/d, un módulo de tensión igual a o mayor que 400 g/d y una energía para la rotura igual a o mayor que 27 J/g.

35 6. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde la resistencia del revestimiento es al menos 10 g/cm.

40 7. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde la matriz comprende 14 a 30% en peso del compuesto y las capas elastoméricas comprenden entre 2 y 10% en peso del compuesto.

45 8. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde dicha red fibrosa comprende un arreglo del filamento tipo lámina en el cual dichos filamentos son dispuestos substancialmente paralelos unos a otros a lo largo de una dirección común del filamento y donde las capas fibrosas sucesivas tienen direcciones del filamento rotadas una con respecto otra.

50 9. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 8, donde las direcciones de los filamentos en capas sucesivas son rotadas 90 grados unos a otros.

55 10. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 8, donde una placa está unida a una superficie del compuesto y donde la placa comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de un metal y una cerámica.

60 11. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 8, donde una placa está unida a una superficie del compuesto y la placa comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de acero, titanio, óxido de aluminio y carburo boro.

65 12. Un compuesto resistente a los impactos según lo citado en la reivindicación 1, donde los filamentos en la red comprenden polietileno de cadena extendida.

13. Un compuesto no curado que comprende:

(a) una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprendiendo una red de filamentos que tienen una tenacidad igual a o mayor que 7 g/denier, un módulo de tensión de al menos 150 g/denier, y una energía para la rotura de al menos 8 J/g, dichas capas fibrosas estando dispuestas en una matriz termoendurecida curada la cual, cuando es completamente curada, tiene un módulo de tensión de al menos 1×10^6 psi (6895 MPa), medido por ASTM D638, y

b) una capa de elastómero entre las capas fibrosas, dicho elastómero teniendo un módulo de tensión menor que 6.000 psi (41.300 kPa), medido por ASTM D638; y proporcionando una resistencia del revestimiento de al menos 3 g/cm después de presionar a 66°C durante 5 segundos a 332 psi (2.290 kPa).

ES 2 292 613 T3

14. Un método para producir un compuesto rígido resistente a los impactos, comprendiendo los pasos de:

5 (a) formar las primera y segunda láminas de la red fibrosa de filamentos de alta resistencia que tienen una tenacidad igual a o mayor que 7 g/denier, un módulo de tensión de al menos 150 g/denier, y una energía para la rotura de al menos 8 J/g;

(b) impregnar cada una de las láminas de la red fibrosa con una resina de la matriz que tiene un módulo de tensión cuando está curada de al menos 16×10^6 psi (6895 MPa) medido por ASTM D638;

10 (c) aplicar a al menos una superficie de una de dichas láminas de la red fibrosa un material elastomérico que tiene un módulo de tensión menor que 6.000 psi (41.370 kPa) medido por ASTM D638;

(d) colocar una primera lámina de la red fibrosa sobre la superficie de una segunda lámina de la red fibrosa con dicho material elastomérico entre ellas;

15 (e) consolidar la primera y segunda láminas de la red fibrosa en un compuesto de dos capas;

(f) formar capas de una pluralidad de compuestos de dos capas una sobre otra; y

20 (g) consolidar la pluralidad de compuestos de dos capas y curar la resina de la matriz mediante la aplicación de calor y presión.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

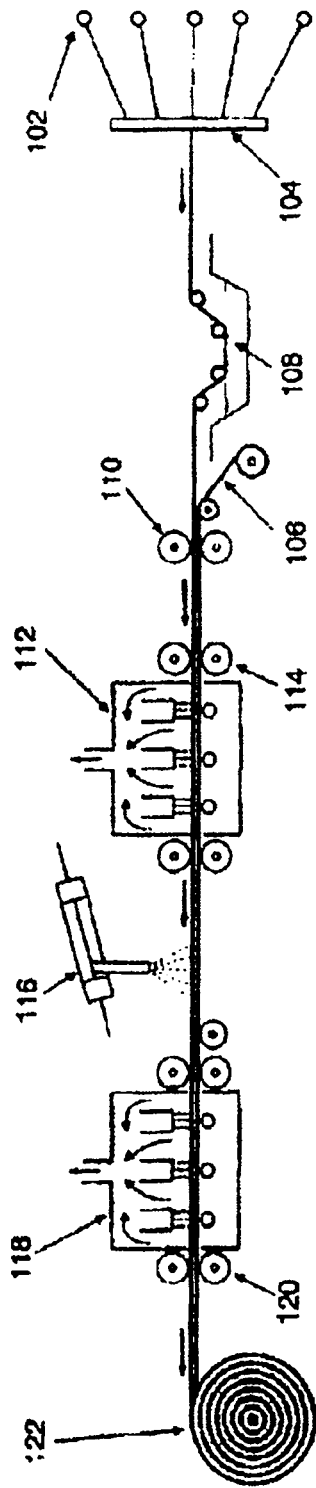
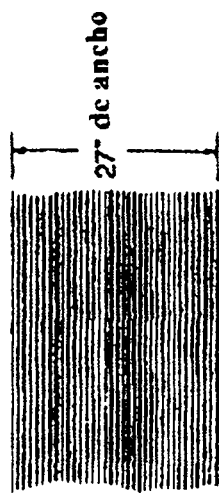


FIG. 1a



Vista superior de la unitape

FIG. 1b

Figura 1