



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 944**

51 Int. Cl.:

**B32B 3/10** (2006.01)

**B32B 5/02** (2006.01)

**F41H 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08838214 .8**

96 Fecha de presentación : **07.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197664**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Materiales antibalísticos avanzados.**

30 Prioridad: **09.10.2007 EP 07019742**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.09.2011**

73 Titular/es: **NOVAMEER B.V.**  
**Kennedylaan 10**  
**5466 AA Veghel, NL**

72 Inventor/es: **Backer, Jan Adolph Dam;**  
**Slager, Benjamin y**  
**Kranz, Bart Clemens**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 944 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

## Materiales antibalísticos avanzados

5 La invención concierne a un rimero que comprende al menos una capa de hilos multifilamento, en particular para aplicaciones antibalísticas. Son conocidas, por ejemplo por el documento U.S. 2005/0153098, combinaciones en las que se usan capas de hilos multifilamento para lograr comportamientos antibalísticos. Esa publicación describe capas apiladas en forma de un apilamiento cruzado de hilos multifilamento. Con el fin de proteger los filamentos del deterioro por frote, se usan sobre la parte externa del rimero películas de PET o PC.

10 Aunque las capas apiladas de hilos multifilamento de la técnica anterior presentan buenos comportamientos antibalísticos, con frecuencia sus precios de coste son muy altos y, también, los procedimientos para la fabricación de los hilos requeridos son complicados y exigen tanto tiempo como costes.

Consecuentemente, hay necesidad de alternativas que sean más baratas y fáciles en cuanto a la fabricación, alternativas que tengan propiedades que permitan aplicaciones antibalísticas.

Sorprendentemente, se puede alcanzar el objetivo de la invención con un rimero de al menos una capa de hilos multifilamento y al menos una capa de cintas.

15 A lo largo de esta descripción, el término “hilos multifilamento”, al que en lo que sigue también se hace referencia simplemente como “hilos”, se refiere a estructuras lineales constituidas por dos o varios filamentos en principio de una longitud ilimitada. Tales multifilamentos son conocidos por los expertos. No hay en principio restricción alguna sobre el número de filamentos individuales que comprende un hilo multifilamento. Generalmente, un multifilamento comprende entre 10 y 500 filamentos y, frecuentemente, entre 50 y 300 filamentos.

20 Usualmente, los hilos multifilamento para aplicaciones antibalísticas son hilos de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) o del tipo aramida (poli(tereftalato de parafenileno)), aunque también se pueden aplicar otras fibras de alta prestación, como se menciona más adelante.

En esta invención, una “capa de hilos multifilamento” se ha de entender como una capa (o esparcimiento) de hilos multifilamento en una dirección.

25 Bajo el término “apilamiento cruzado” se ha de entender al menos dos capas, capas que tienen direcciones divergentes entre sí en un ángulo de 0 a 90°, esto es, capas que no son mutuamente paralelas.

30 Además, con el término “laminar” se entiende una combinación de al menos dos apilamientos cruzados de manera flexible, como puede ser mediante la combinación de dos o más apilamientos cruzados, por ejemplo, por costura. A diferencia con esto, el término “panel” o “placa” significa combinaciones de dos o más apilamientos cruzados de manera rígida, lo que se puede lograr, por ejemplo, aplicando presión o temperatura al rimero de apilamientos cruzados.

35 Con el término “cinta” se entiende una película cortada muy estirada, un monopolímero extruido o películas bicomponente cortadas extruidas y estiradas, o un “monofilamento” multicapa coextruido, o una película muy estirada denominada SSE (extruida en estado sólico), como por ejemplo Tensylon, Pamaco y otras equivalentes. Es importante una resistencia de la cinta entre 50 cN/tex y 500 cN/tex y una relación “espesor a anchura” entre 1:2 y 1:100.000, preferiblemente entre 1:10 y 1:10000. Se describen ejemplos de cintas adecuadas en el documento WO 2006/107197 y en las solicitudes no publicadas del solicitante n<sup>os</sup>. PCT/EP2007/008495, PCT/EP2007/008500, PCT/EP2007/008499 y PCT/EP2007/008498.

40 Por “UD-0” (unidireccional con un ángulo de 0°) se entiende una capa de cintas planas colocadas paralelamente, por ejemplo, colocadas adyacentes entre sí (hombro a hombro o lado a lado).

Una capa de una “pastilla UD” consiste en dos capas de “UD-0) colocadas paralelamente una encima de otra con una compensación de aproximadamente 50% de la anchura de la cinta.

45 Consecuentemente, un acoplamiento cruzado de pastillas UD es un rimero de 0-90 grados de al menos dos capas de pastillas UD, pastillas que tienen direcciones divergentes entre sí en un ángulo de 0 a 90°, esto es, las capas no son mutuamente paralelas.

Preferiblemente, para las cintas se usan polímeros tales como PP, PE, HDPE, PET, PA, PPS, PBO, HDPP, UHMWPE, UHMWPP, HDPA, UHMWPA. Los polímeros más comunes para setas cintas son polietileno, polipropileno, PET (poli(tereftalato de etileno)), PEN (poli(naftalato de etileno)), poliamida, PPS y/o mezclas de los mismos.

En el marco de la invención, HDPE se puede definir como poliestireno estirado con un peso molecular de menos de 1.000.000, preferiblemente producido por hilado en estado fundido.

UHMWPE es puede definir como polietileno con un peso molecular de más de 1.000.000.

5 La invención es para suministrar rimeros de capas de hilos multifilamento y cintas en todas las combinaciones posibles.

Preferiblemente, el rimer inventivo comprende más de dos capas individuales.

En una realización preferente, el rimer comprende una capa individual de cinta, luego una capa de hilos multifilamento, y de nuevo una capa de cintas, esto es, capas alternativas de cintas e hilos multifilamento.

10 En otra realización preferente, el rimer de la invención comprende un número pequeño de una clase de capas de cinta, y seguidamente un pequeño número de capas de una o más clases de hilos multifilamento. En el marco de la presente invención, el término "número pequeño de capas" se debe entender como de 2 a 20 capas, preferiblemente de 3 a 15 capas y, más preferiblemente, de 5 a 10 capas. El número pequeño de capas de cinta puede ser diferente del número pequeño de capas de multifilamento. Preferiblemente, el número pequeño de capas de cinta y el número pequeño de capas de hilo multifilamento son iguales.

15 Quedan abarcadas también combinaciones de las realizaciones descritas antes.

La capa de cinta puede estar presente en su forma UD-0 o como una pastilla UD. Las capas de hilos multifilamento y la(s) capa(s) de cinta pueden estar presentes como apilamiento cruzado doble y/o multicapa.

20 Las capas de hilo multifilamento pueden estar constituidas por la familia de hilos multifilamento de paraaramida, conocida bajo nombres comerciales tales como, por ejemplo, Twaron, Kevlar, Heracron, Pycap o Artec, hilos multifilamento de polietileno de alta resistencia como Dyneema, Spectra o los diversos hilos multifilamento chinos UHMWPE, hilos multifilamento de vidrio de alta resistencia conocidos como E-glass, R-glass y S-glass. Además otros hilos multifilamento de alta prestación tales como hilos multifilamento de carbón, hilos multifilamento HS de basalto; hilos multifilamento de polibenzoxazol (PBZO), hilos multifilamento de polibenzotiazol (PBZT), hilos multifilamento de HDPA, hilos multifilamento de UHMWPA, hilos multifilamento de UHMWPP, hilos multifilamento de HDPP, hilos multifilamento de HDPE, etc; básicamente se puede aplicar cualquier hilo multifilamento de alta resistencia con una resistencia de más de 60 cN/tex de los que se usan en la industria antibalística y "de protección de la vida" o la industria de materiales compuestos.

25 No obstante, se prefiere que los filamentos individuales tengan un diámetro pequeño, preferiblemente de entre 3 y 50 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), y más preferiblemente de entre 5 y 30 micrómetros. También se puede usar una o varias combinaciones de estos hilos multifilamento juntos en una o varias de las capas de hilos multifilamento.

30 Un aspecto del rimer de acuerdo con la invención es la relativamente baja adherencia dentro de las varias capas causada por un contenido bajo de adhesivo o resina en las capas, quedando "no unido" dentro del rimer, entre 2% y 30%, preferiblemente entre 5 y 12% del peso de la totalidad del rimer, de algunos, o mejor, la mayoría de los filamentos, incluso aplicando durante la fabricación del apilamiento cruzado, la lámina o el panel presiones altas y calor, por ejemplo, una presión de 5 MPa o más y una temperatura de 100°C o más.

35 Son adhesivos o resinas preferidos, por ejemplo, látex de Kraton, PU, acrílicos, pero también dispersiones de EAA, EMA, EVA, OBC (copolímero olefínico de bloque) (Infuse® DOW), etc., o varios adhesivos basados en disolvente/agua con cloropreno y parecidos. Se pueden seleccionar otros adhesivos adecuados entre el grupo constituido por polietileno, polietileno de peso molecular ultraalto, polipropileno, poliamida, poli(tereftalato de butadieno), poli(naftalato de etileno), poli(alcohol vinílico), poli(sulfuro de fenilideno), copolímeros de estos polímeros y mezclas de los mismos. Además se pueden usar copolímeros de etileno y acrilato de alquilo (EAA), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA), copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietilenos de baja densidad (LDPE). También es posible usar poliisobutileno (PIB) o poliuretano (PU) y mezclas de ellos. Este material adhesivo o de resina puede comprender uno o varios materiales mencionados o mezclas de esos materiales.

40 La relación en volumen de las capas o hilos multifilamento y las capas de cintas debe estar entre 1:99% y 99:1%, preferiblemente entre 30:70 y 70:30, muy preferiblemente entre 33:67 y 67:33%, dependiendo del comportamiento balístico deseado y el peso máximo permitido y, obviamente, del coste por unidad.

45 Otras realizaciones preferentes de la presente invención son los rimeros siguientes, que finalmente se pueden convertir en apilamientos cruzados, estructuras laminares o paneles.

Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de HDPE y al menos una capa de hilos multifilamento de aramida.

Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de HDPE y al menos una capa de hilos multifilamento de UHMWPE.

5 Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de UHMWPE y al menos una capa de hilos multifilamento de aramida.

Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de HDPE y al menos una capa de hilos multifilamento de aramida y al menos una capa de hilos multifilamento de UHMWPE.

10 Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de UHMWPE y al menos una capa de hilos multifilamento de aramida y al menos una capa de hilos multifilamento de UHMWPE.

Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de HDPE y al menos una capa de hilos multifilamento de basalto.

Un rimero que comprende al menos una capa de cintas de UHMWPE y al menos una capa de hilos multifilamento de basalto.

15 Los rimeros de la presente invención así como los paneles o las estructuras laminares resultantes tienen una mejora de la prestación y/o una mejora en cuanto a costes respecto a los materiales de la técnica anterior, dado que las cintas, en particular las hiladas en estado fundido, pero también otras, se pueden producir a menos coste que las fibras multifilamento.

20 Los rimeros de acuerdo con la invención y los paneles y estructuras laminares resultantes se pueden aplicar en aplicaciones antibalísticas así como en aplicaciones de materiales compuestos, solos o en combinación con otros materiales. Las estructuras laminares se pueden usar para aplicaciones balísticas suaves, por ejemplo, en chalecos y otros usos.

25 Los paneles se pueden usar para fines balísticos duros como paneles en coches o camiones, insertos, etc. Estos paneles se pueden usar también detrás de una superficie dura de choque, por ejemplo, de metal, aleaciones metálicas, fibras vítreas de basalto y de materiales cerámicos, por ejemplo, óxido de aluminio, carburo de boro.

También se pueden combinar dos o más capas duras de superficie de choque (por ejemplo, de cerámica o acero) con dos o más de los paneles, como puede ser formando un emparedado de las capas superficiales duras de choque con los paneles.

30 El bajo contenido de adhesivo del rimero de acuerdo con la invención, que por naturaleza tiene una superficie específica relativamente alta debido a los muchos filamentos de muy pequeño diámetro, en combinación con la superficie específica relativamente pequeña de las cintas, ayuda a absorber energía por deslaminación después de un impacto. Los hilos multifilamento y las cintas se separan cuando son golpeadas, por ejemplo, por una bala, lo que permite que se absorba y se disipe energía.

35 Una variación posible es conectar las capas entre sí por fusión superficial del material del rimero que tiene la temperatura más baja para conseguir una unión de las capas en el rimero.

Los hilos multifilamento de alta prestación como los de UHMWPE y paraaramida tienden a ser más caros que, por ejemplo, las cintas de película cortada muy estiradas, por lo que, en ciertas aplicaciones de "bajo coste", la relación estará a favor del contenido más alto de capa de cinta, reduciendo así el precio global del rimero y el panel o la estructura laminar resultante.

40 Las prestaciones mecánicas de las cintas de HDPE con una resistencia a tracción de 1700 MPa (como la del siguiente ejemplo) son inferiores a las propiedades mecánicas de hilos multifilamento como aramida (de 2800 MPa). Sin embargo, se pueden conseguir efectos balísticos similares o casi similares con los materiales de la técnica anterior constituidos por 100% de hilos multifilamento.

#### **Ejemplo**

45 Un panel con una relación 50/50 en peso de capas de cinta pastilla UD de HPDE y apilamientos cruzados de hilos multifilamento de aramida (esparcidos) puede resistir casi una energía de impacto similar de una bala que un panel de hilo multifilamento totalmente de aramida del mismo peso, debido al efecto de resbalamiento y disipación favorable de energía del panel.

El rimero se construyó como sigue:

Rimero:

Adhesivo, 4  $\mu\text{m}$

Pastilla UD de HDPE (capa de 80 g, 35  $\mu\text{m}$  de HDPE 0°, 8  $\mu\text{m}$  de adhesivo, 35  $\mu\text{m}$  de HDPE 0°)

5 Adhesivo, 4  $\mu\text{m}$

Aramid 90-0 (capa de 80 g, 36 g de aramida 90°, 4  $\mu\text{m}$  de adhesivo, 38 g de aramida 0°)

Adhesivo, 4  $\mu\text{m}$

Pastilla UD de HDPE (capa de 80 g, 35  $\mu\text{m}$  de HDPE 90°, 8  $\mu\text{m}$  de hoja, 35  $\mu\text{m}$  de HDPE 90°)

Adhesivo, 4  $\mu\text{m}$

10 Aramid 90-0 (capa de 80 g, 36 g de aramida 0°, 4  $\mu\text{m}$  de adhesivo, 38 g de aramida 90°)

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un rimero que comprende al menos una capa de cintas y al menos una capa de hilos multifilamento en una dirección, en el que la capa de cintas está presente en su forma UD-0 y en el que el rimero tiene un contenido de adhesivo entre 2% y 30%, preferiblemente entre 5 y 12%, del peso total del rimero quedando no unidos algunos o la mayoría de los filamentos dentro del rimero.
2. El rimero de acuerdo con la reivindicación 1, rimero que comprende una capa individual de cintas, luego una capa de hilos multifilamento y nuevamente una capa de cintas.
3. El rimero de acuerdo con la reivindicación 1, rimero que comprende un número pequeño de una clase de capas de cintas, seguida de un número pequeño de capas de una o más clases de hilos multifilamento.
- 10 4. El rimero de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, rimero que comprende números iguales de capas de cintas y capas de hilos multifilamento.
5. El rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los polímeros de las cintas se seleccionan entre un grupo constituido por polietileno, HDPE, UHMWPE, polipropileno, HDPP, UHMWPP, PET (politereftalato de etileno), PEN (poli(naftalato de etileno)), poliamida, HDPA, UHMWPA, PPS, PBO y/o mezclas de los mismos.
- 15 6. El rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las capas de hilos multifilamento consisten en fibras multifilamento de aramida, preferiblemente hilos multifilamento de paraamida, seleccionadas entre un grupo constituido por Twaron, Kevlar, Heracron, Pycap o Artec, hilos multifilamento de polietileno de alta resistencia como Dyneema, Spectra o los diversos hilos multifilamento chinos UHMWPE, hilos multifilamento de vidrio de alta resistencia conocidos como E-glass, R-glass y S-glass, hilos multifilamento de carbón, hilos multifilamento HS de basalto, hilos multifilamento de polibenzoxazol (PBZO), hilos multifilamento de polibenzotiazol (PBZT), hilos multifilamento de HDPA, hilos multifilamento de UHMWPA, hilos multifilamento de UHMWPP, hilos multifilamento de HDPP, hilos multifilamento de HDPE o combinaciones de los mismos.
- 20 7. El rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de cintas está presente en su forma de pastilla UD.
- 25 8. El rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la(s) capa(s) de hilos multifilamento y la(s) capa(s) de cintas están presentes como apilamiento cruzado de doble capa y/o multicapa.
9. El rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los adhesivos se seleccionan entre un grupo constituido por látex de Kraton, de PU, acrílicos, dispersiones de EAA, EMA, EVA, OBC (copolímero olefínico de bloque) (Infuse® DOW) o varios adhesivos basados en disolvente/agua con cloropreno y parecidos, polietileno, polietileno de peso molecular ultraalto, polipropileno, poliamida, poli(tereftalato de butadieno), poli(naftalato de etileno), poli(alcohol vinílico), poli(sulfuro de fenilideno), copolímero de etileno y acrilato de alquilo (EAA), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA), copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietilenos de baja densidad (LDPE), poliisobutileno (PIB), poliuretano (PU), copolímeros de estos polímeros y/o mezclas de los mismos.
- 30 10. Un apilamiento cruzado que comprende un rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Una estructura laminar que comprende un rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Un panel que comprende un rimero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 40 13. Uso de las estructuras laminares de acuerdo con la reivindicación 11 para aplicaciones antibalísticas suaves tales como chalecos.
14. Uso del panel de acuerdo con la reivindicación 12 para aplicaciones antibalísticas duras en las que se requiere una placa rígida o un panel.
15. Uso del panel de acuerdo con la reivindicación 12 para aplicaciones de materiales compuestos.