

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 338**

51 Int. Cl.:

**B32B 5/22** (2006.01)

**B32B 27/04** (2006.01)

**F41H 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08795807 .0**

96 Fecha de presentación: **18.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2125360**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.11.2008**

54 Título: **INHIBICIÓN DE LA PENETRACIÓN DE AGUA EN MATERIALES BALÍSTICOS.**

30 Prioridad:  
**19.03.2007 US 725525**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.02.2012**

73 Titular/es:  
**HONEYWELL INTERNATIONAL INC.  
101 COLUMBIA ROAD  
MORRISTOWN, NJ 07962-2245, US**

72 Inventor/es:  
**ARVIDSON, Brian D.;  
HURST, David A.;  
WAGNER, Lori L.;  
BHATNAGAR, Ashok y  
ARDIFF, Henry G.**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 374 338 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

Inhibición de la penetración de agua en materiales balísticos.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

### CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a artículos resistentes a las balas que tienen una excelente resistencia al deterioro debido a exposición a líquidos. Más particularmente, la invención se refiere a tejidos y artículos resistentes a las balas que retienen su comportamiento de resistencia balística superior después de la exposición a líquidos tales como agua marina y gasolina u otros productos a base de petróleo.

### DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 10 Los artículos resistentes a las balas que contienen fibras de gran resistencia, que tienen propiedades excelentes frente a los proyectiles, son bien conocidos. Los artículos tales como los chalecos resistentes a balas, cascos, paneles de vehículos, y elementos estructurales de equipo militar están hechos típicamente de tejidos que comprenden fibras de gran resistencia. Las fibras de gran resistencia usadas convencionalmente incluyen fibras de polietileno, fibras de aramida tales como poli(fenilendiamina tereftalamida), fibras de grafito, fibras de nailon, fibras  
15 de vidrio, y similares. Para muchas aplicaciones, tales como chalecos o partes de chalecos, las fibras se pueden usar en un tejido tejido o tricotado. Para otras aplicaciones, las fibras se pueden encapsular o embeber en un material matriz para formar tejidos rígidos o flexibles, tejidos o no tejidos.

- Se conocen diversas construcciones resistentes a las balas que son útiles para la formación de artículos de armadura duros o blandos, tales como cascos, paneles y chalecos. Por ejemplo, las patentes U.S. 4.403.012,  
20 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, todas las cuales se incorporan aquí como referencia, describen materiales compuestos resistentes a las balas que incluyen fibras de resistencia elevada hechas de materiales tales como polietileno de peso molecular ultraelevado de cadena extendida. Estos materiales compuestos presentan diversos grados de resistencia a la penetración por impacto a alta velocidad de proyectiles tales como balas, granadas, metralla, y similares.

- 25 Por ejemplo, las patentes U.S. 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 U.S. 4.650.710 describe un artículo flexible de fabricación que comprende una pluralidad de capas flexibles compuestas de fibras de poliolefina de cadena extendida (ECP) de alta resistencia. Las fibras de la red están revestidas con un material elastomérico de bajo módulo. Las patentes U.S. 5.552.208 y 5.587.230 describen un artículo, y un método para fabricar un artículo,  
30 que comprende al menos una red de fibras de alta resistencia, y un material matriz que incluye un éster vinílico y ftalato de dialilo. La patente U.S. 6.642.159 describe un material compuesto rígido, resistente a impactos, que tienen una pluralidad de capas fibrosas que comprenden una red de filamentos colocados en una matriz, con capas elastoméricas entremedias. El material compuesto está unido a una plancha dura para incrementar la protección frente a proyectiles que taladren la armadura.

- 35 La armadura corporal dura o rígida proporciona buena resistencia balística, pero puede ser muy rígida y voluminosa. En consecuencia, las prendas de armaduras corporales, tales como chalecos resistentes a las balas, se forman preferiblemente de materiales de armadura flexibles o blandos. Sin embargo, mientras que tales materiales flexibles o blandos muestran excelentes propiedades de resistencia balística, también generalmente muestran una resistencia pobre a líquidos, incluyendo agua fresca, agua de mar y disolventes orgánicos, tales como petróleo,  
40 gasolina, lubricante de armas y otros disolventes derivados de petróleo. Esto es problemático debido a que generalmente se sabe que el comportamiento de resistencia balística de tales materiales se deteriora cuando se exponen a o se sumergen en líquidos. Además, aunque se ha sabido cómo aplicar una película protectora a una superficie del tejido para potenciar la durabilidad del tejido y la resistencia a la abrasión, así como la resistencia al agua o a productos químicos, estas películas añaden peso al tejido. En consecuencia, sería deseable en la técnica proporcionar materiales resistentes a las balas blandos, flexibles, que se comporten en estándar de resistencia balística aceptables después de ponerlos en contacto con o sumergirlos en una variedad de líquidos, y que tengan también una durabilidad superior.

- La presente invención proporciona materiales compuestos fibrosos que ofrecen la protección deseada frente a líquidos, así como resistencia al calor y al frío, y resistencia a la abrasión y al desgaste, mientras mantienen buena flexibilidad. Particularmente, la invención proporciona estructuras resistentes a las balas que incorporan al menos  
50 dos capas fibrosas que están rodeadas en cada una de sus superficies por una película polimérica, y en las que las capas fibrosas comprenden fibras que están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos. Se ha descubierto que esta combinación de películas poliméricas con las capas fibrosas contribuye a la retención de las propiedades de resistencia balística de un tejido después de una exposición prolongada a líquidos potencialmente dañinos, eliminando la necesidad de una película superficial protectora para lograr tales beneficios.

También se ha encontrado inesperadamente que la presencia de películas poliméricas en cada superficie de las fibras inhibe la absorción por efecto mecha de líquidos en el tejido en los bordes del tejido, y evita que los líquidos se depositen en los espacios entre las fibras. En consecuencia, los tejidos de la invención retienen un peso bajo después de ser sumergidos en agua o en otros líquidos.

5 RESUMEN DE LA INVENCION

La invención proporciona un material compuesto fibroso, que comprende en orden:

a) una primera película polimérica exterior;

10 b) una primera capa fibrosa en contacto con la primera película polimérica exterior; comprendiendo la primera capa fibrosa una pluralidad de fibras en la que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por el agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo;

c) una película polimérica central en contacto con la primera capa fibrosa;

15 d) una segunda capa fibrosa en contacto con la película polimérica central; comprendiendo la segunda capa fibrosa una pluralidad de fibras en la que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por el agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo; y

e) una segunda película polimérica exterior, en contacto con la segunda capa fibrosa.

La invención también proporciona un método para formar un material compuesto fibroso, que comprende:

a) proporcionar una primera película polimérica exterior;

20 b) unir una primera capa fibrosa a la primera película polimérica exterior; comprendiendo la primera capa fibrosa una pluralidad de fibras en la que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo o disolventes derivados de petróleo;

c) unir una película polimérica central a la primera capa fibrosa;

25 d) unir una segunda capa fibrosa a la película polimérica central; comprendiendo la segunda capa fibrosa una pluralidad de fibras en la que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo o disolventes derivados de petróleo; y

e) unir una segunda película polimérica exterior a la segunda capa fibrosa.

30 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es una representación esquemática de una estructura compuesta de cinco capas de la invención en la que cada una de las capas fibrosas primera y segunda está formada por una orientación paralela no tejida unidireccional.

35 La FIG. 2 es una representación esquemática de una estructura compuesta de cinco capas de la invención en la que cada una de las capas fibrosas primera y segunda está hecha de múltiples capas de hojas de fibras no tejidas que se solapan, o alternativamente tejidos tejidos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

40 La invención presenta un material compuesto fibroso y artículos que retienen la resistencia superior a la penetración balística después de la exposición al agua, particularmente el agua marina, y a disolventes orgánicos derivados de petróleo, tales como gasolina. Los artículos de la invención tienen una resistencia superior a la penetración balística frente a amenazas balísticas de alta energía, incluyendo balas y fragmentos de alta energía, tales como metralla.

45 El material compuesto fibroso de la invención se caracteriza por alternar películas poliméricas y capas fibrosas, en el que cada capa adyacente del material es diferente. Las Figs. 1 y 2 ilustran esquemáticamente las estructuras estratificadas preferidas de los materiales compuestos de la invención. Como se ilustra en las Figs. 1 y 2, el material compuesto fibroso de la invención comprende preferiblemente una de dos estructuras preferidas. Cada estructura incluye preferiblemente al menos cinco capas de componentes. Se pueden incluir capas alternantes adicionales, aunque cinco capas totales es lo más preferido para mantener un peso bajo. Como se muestra en la Fig. 1, se ilustra un material compuesto fibroso 10 que comprende, en orden, una primera película polimérica exterior 14, una primera capa fibrosa 20, una película polimérica central 16, una segunda capa fibrosa 22 y una segunda película polimérica exterior 18. Como se muestra en la Fig. 2, se ilustra un material compuesto fibroso 12 que comprende, en orden,

una primera película polimérica exterior 14, una primera capa fibrosa 24, una película polimérica central 16, una segunda capa fibrosa 26 y una segunda película polimérica exterior 18.

Cada realización incluye múltiples películas poliméricas y múltiples capas fibrosas. Las dos realizaciones difieren principalmente en la estructura de las capas fibrosas. En la primera realización de la invención, ilustrada en la Fig. 1, cada una de la primera capa fibrosa 20 y la segunda capa fibrosa 22 comprende una única hoja de fibras no tejidas, preferiblemente que no se solapan, que están alineadas en una orientación sustancialmente paralela, unidireccional. Este tipo de capa fibrosa es conocido en la técnica como una "unicinta" (o "cinta unidireccional"), y también se denomina aquí como una "hoja individual". Como se ilustra en la figura, las fibras paralelas de dicha primera capa fibrosa 20 están situadas preferiblemente de forma ortogonal a las fibras paralelas de dicha segunda capa fibrosa 22, con relación a la dirección longitudinal de las fibras de cada hoja de fibras, de manera que las fibras de cada capa fibrosa están dispuestas de forma cruzada a 0°/90° unas con respecto a las otras. Como se sabe convencionalmente en la técnica, la excelente resistencia balística se logra cuando las capas de fibras individuales se disponen de forma cruzada de manera que la dirección de alineamiento de las fibras de una capa está girada un ángulo con respecto a la dirección de alineamiento de las fibras de otra capa. Las capas adyacentes pueden estar alineadas virtualmente en cualquier ángulo entre alrededor de 0° y alrededor de 90° con respecto a la dirección longitudinal de las fibras de otra capa. Muy preferiblemente, las fibras de la capa fibrosa 20 y de la capa fibrosa 22 se disponen de forma cruzada ortogonalmente en ángulos de 0° y 90°.

Según la invención, cada capa fibrosa de la hoja individual de esta primera realización comprende fibras que están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos. Este material aglutinante polimérico ayuda en la fusión de las capas 14, 16, 18, 24 y 26, así como a proporcionar un material compuesto estable que tiene buena resistencia a la degradación debido a contaminantes medioambientales.

En la segunda realización de la invención, la primera capa fibrosa 24 y la segunda capa fibrosa 26 comprenden cada una preferiblemente una pluralidad de hojas de fibras no tejidas que se solapan, que están consolidadas en un elemento monolítico de una sola capa, en el que cada hoja comprende fibras alineadas en una orientación unidireccional, sustancialmente paralela, y en el que cada hoja de una capa fibrosa está colocada ortogonalmente a las fibras paralelas de cada hoja adyacente en esa capa fibrosa con relación a la dirección longitudinal de las fibras de cada hoja de fibras (unicinta). Cada una de las capas fibrosas 24 y 26 también comprende fibras que están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por el agua y resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos. Lo más preferible, las capas fibrosas 24 y 26 incluyen sólo dos "unicintas" consolidadas, dispuestas de forma cruzada a 0°/90°, pero se pueden incorporar unicintas adicionales en el elemento de monocapa consolidado, y las hojas adyacentes también pueden estar dispuestas de forma cruzada en ángulos distintos de 0° y 90°. Cualesquiera capas adicionales también están preferiblemente dispuestas de forma cruzada formando un ángulo con relación a la dirección longitudinal de las fibras de las hojas de fibras adyacentes. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco capas puede tener hojas en una orientación de 0°/45°/90°/45°/0°, o en otros ángulos. Tales alineamientos unidireccionales girados se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.573; y 4.737.402. Muy típicamente, las capas fibrosas 24 y 26, cuando comprenden hojas de fibras no tejidas, incluirán de 1 a alrededor de 6 hojas, pero pueden incluir tantas como alrededor de 10 a alrededor de 20 hojas, según se pueda desear para diversas aplicaciones. Tales capas fibrosas no tejidas se pueden construir usando métodos bien conocidos, tales como mediante los métodos descritos en la patente U.S. 6.642.159.

Un mayor número de hojas se traduce en una mayor resistencia balística, pero también en un mayor peso. El número de hojas de fibra que forman una capa fibrosa 24 ó 26, o que forman una estructura compuesta 10 cuando se unen capas fibrosas de una hoja individual adicionales, varía dependiendo del uso final del artículo resistente a las balas deseado. Por ejemplo, en chalecos de armadura corporal para aplicaciones militares, a fin de formar un artículo de material compuesto que logre una densidad de área de 1,0 libras por pie cuadrado (4,9 kg/m<sup>2</sup>), puede ser necesario un total de 22 hojas individuales, en el que las hojas pueden ser tejidos tejidos, tricotados, enfurtidos o no tejidos, formados a partir de fibras de alta resistencia descritas aquí. En otra realización, los chalecos de armadura corporal para uso del cumplimiento de la ley pueden tener un número de capas basándose en el Nivel de Amenaza del National Institute of Justice (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco de Nivel de Amenaza de NIJ IIIA, también puede haber un total de 22 capas. Para un Nivel de Amenaza de NIJ menor, se puede emplear menor número de capas.

Las capas fibrosas 24 y 26 pueden comprender alternativamente capas fibrosas tejidas. Las capas fibrosas tejidas se pueden formar usando técnicas que son bien conocidas en la técnica usando cualquier tejedura de tejido, tal como ligamento tafetán, sarga interrumpida, ligamento panamá, ligamento raso, ligamento twill, y similar. El ligamento tafetán es el más habitual, en el que las fibras se tejen juntas en una orientación de 0°/90°. En otra realización, se puede ensamblar una estructura híbrida, en la que una capa fibrosa comprende una capa fibrosa tejida, y otra capa fibrosa comprende una capa fibrosa no tejida. Como alternativa, las capas fibrosas 24 y 26 también pueden comprender una combinación consolidada de hojas de fibras tejidas y no tejidas.

Para los fines de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado de dimensión longitudinal, la cual es mucho mayor en las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de las fibras para uso en esta invención pueden variar ampliamente. Pueden tener sección transversal circular, plana u oblonga. En consecuencia, el término fibra incluye filamentos, cintas, tiras, y similares, que tienen una sección transversal regular o irregular. También pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular, que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares que se proyectan desde el eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean monolobulares, y tengan una sección transversal sustancialmente circular.

Como se define aquí, una "orientación" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, y una "orientación paralela" 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. Como se usa aquí, una estructura de "monocapa" se refiere a una estructura monolítica compuesta de una o más capas de fibras individuales que se han consolidado en una sola estructura unitaria. En general, un "tejido" se puede referir a un material tejido o no tejido. Las hojas fibrosas de la invención pueden comprender como alternativa hilos en lugar de fibras, en las que un "hilo" es una hebra que consiste en múltiples filamentos. Las hojas fibrosas no tejidas también pueden comprender estructuras enfurtidas, que se forman usando técnicas conocidas convencionalmente, que comprenden fibras en orientación aleatoria.

Según la invención, las fibras que comprenden cada una de las capas fibrosas 20, 22, 24 y 26 comprenden preferiblemente fibras de alta resistencia, de módulo de tracción elevado. Como se usa aquí, una "fibra de alta resistencia, de módulo de tracción elevado" es aquella que tiene una tenacidad preferida de al menos alrededor de 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de al menos alrededor de 150 g/denier o más, y preferiblemente una energía en la ruptura de al menos alrededor de 8 J/g o más, cada uno de los cuales medidos mediante ASTM D2256. Como se usa aquí, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9000 metros de fibra o hilo. Como se usa aquí, el término "tenacidad" se refiere al esfuerzo de tracción, expresado como fuerza (gramos) por densidad lineal unitaria (denier), de una probeta sin estrés. El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativa de su resistencia a la deformación. La expresión "módulo de tracción" se refiere a la relación del cambio en la tenacidad, expresada en gramos-fuerza por denier (g/d), al cambio en la deformación, expresada como una fracción de la longitud original de la fibra (pulgada/pulgada).

Los materiales de fibra de alta resistencia, de módulo de tracción elevado, particularmente adecuados incluyen fibras de poliolefina, particularmente fibras de poliolefina de cadena extendida, tal como fibras de polietileno de alto peso molecular, muy orientadas, particularmente fibras de polietileno de peso molecular ultraelevado y fibras de polipropileno de peso molecular ultraelevado. También son adecuadas las fibras de aramida, particularmente fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de politereftalato de etileno, fibras de polinaftalato de etileno, fibras de polialcohol vinílico de cadena extendida, fibras de poliacrilonitrilo de cadena extendida, fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), y fibras de copoliéster de cristal líquido. Cada uno de estos tipos de fibra es conocido convencionalmente en la técnica.

En el caso de polietileno, las fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida que tienen pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente al menos un millón, y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Tales fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE) se pueden hacer crecer en procesos de hilatura en disolución, tales como los descritos en las patentes U.S. 4.137.394 ó 4.356.138, que se incorporan aquí como referencia, o se pueden hilar a partir de una disolución para formar una estructura de gel, tal como se describe en las patentes U.S. 4.551.296 y 5.006.390, que también se incorporan aquí como referencia. Un tipo de fibra particularmente preferido para uso en la invención son fibras de polietileno vendidas con la marca SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® son bien conocidas en la técnica, y se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.623.547 y 4.748.064.

También se prefieren particularmente las fibras de aramida (poliamida aromática) o para-aramida. Estas están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en la patente U.S. 3.671.542. Por ejemplo, los filamentos de poli(p-fenilen tereftalamida) útiles son producidos comercialmente por la corporación de Dupont con el nombre comercial de KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenilen isoftalamida), producidas comercialmente por Dupont con el nombre comercial NOMEX®, y las fibras producidas por Teijin con el nombre comercial TWARON®.

Las fibras de polibenzazol para la práctica de esta invención adecuadas están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 5.286.833, 5.296.185, 5.356.584, 5.534.205 y 6.040.050, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia. Las fibras de polibenzazol preferidas son fibras de marca ZYLON® de Toyobo Co. 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 U.S. 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia.

Las fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena extendida (ECPP) muy orientadas, como se describe en la patente U.S. 4.413.110, que se incorpora aquí como referencia. Las fibras adecuadas de polialcohol vinílico (PV-OH) se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.440.711 y 4.599.267, que se

incorporan aquí como referencia. Las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) adecuadas se describen, por ejemplo, en la patente U.S. 4.535.027, que se incorpora aquí como referencia. Cada uno de estos tipos de fibra es conocido convencionalmente y están comercialmente disponibles de forma general.

5 Los otros tipos de fibras adecuadas para uso en la presente invención incluyen fibras de vidrio, fibras formadas a partir de carbono, fibras formadas a partir 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 capas fibrosas se pueden formar a partir de una combinación de fibras SPECTRA® y fibras Kevlar®. Las fibras M5® se forman a partir de piridobisimidazol-2,6-diil(2,5-hidroxi-p-fenileno), y están disponibles de Magellan Systems International de Richmond, Virginia, y se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 5.674.969, 10 5.939.553, 5.945.537, y 6.040.478, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia. Las fibras específicamente preferidas incluyen fibras M5®, fibras polietilénicas SPECTRA®, y fibras de aramida Kevlar®. Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado, tal como, por ejemplo, 50 a alrededor de 3000 denier, más preferiblemente de alrededor de 200 a 3000 denier, todavía más preferiblemente de alrededor de 650 a alrededor de 2000 denier, y muy preferiblemente de alrededor de 800 a alrededor de 1500 denier.

15 Las fibras más preferidas para los fines de la invención son fibras de polietileno de cadena extendida de módulo de tracción elevado y alta resistencia, o fibras de para-aramida de módulo de tracción elevado, de alta resistencia. Como se señala anteriormente, una fibra de módulo de tracción elevado, de alta resistencia, es aquella que tiene una tenacidad preferida de alrededor de 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de alrededor de 150 g/denier o más, y una energía preferida en la ruptura de alrededor de 8 J/g o más, cada uno medido mediante ASTM 20 D2256. En la realización preferida de la invención, la tenacidad de las fibras debería ser alrededor de 15 g/denier o más, preferiblemente alrededor de 20 g/denier o más, más preferiblemente alrededor de 25 g/denier o más, y lo más preferible alrededor de 30 g/denier o más. Las fibras de la invención también tienen un módulo de tracción preferido de alrededor de 300 g/denier o más, más preferiblemente alrededor de 400 g/denier o más, más preferiblemente alrededor de 500 g/denier o más, más preferiblemente alrededor de 1.000 g/denier o más, y lo más preferible 25 alrededor de 1.500 g/denier o más. Las fibras de la invención también tienen una energía preferida en la ruptura de alrededor de 15 J/g o más, más preferiblemente alrededor de 25 J/g o más, más preferiblemente alrededor de 30 J/g o más, y lo más preferible tiene una energía en la ruptura de alrededor de 40 J/g o más.

30 Estas propiedades de alta resistencia combinadas son obtenibles empleando procedimientos bien conocidos. Las patentes U.S. 4.413.110, 4.440.711, 4.535.027, 4.457.985, 4.623.547, 4.650.710 y 4.748.064 explican generalmente la formación de fibras preferidas de polietileno de cadena extendida, de alta resistencia, empleadas en la presente invención. Tales métodos, que incluyen los procedimientos de fibras en gel o que se hacen crecer en disolución, son bien conocidas en la técnica. Los métodos para formar cada uno de los otros tipos preferidos de fibras, incluyendo fibras de para-aramida, también son conocidos convencionalmente en la técnica, y las fibras están comercialmente disponibles.

35 Como se señala anteriormente, cada una de las capas fibrosas 20, 22, 24 y 26 comprende además un material aglutinante polimérico, que también se denomina habitualmente en la técnica como material matriz polimérico. El material matriz polimérico incluye uno o más componentes, y facilita la consolidación, o la fusión, de múltiples hojas de fibras (es decir, múltiples uncintas) cuando se someten a calor y/o presión, formando de ese modo un elemento monocapa, consolidado, unitario. Para cada una de las capas fibrosas 20, 22, 24 y 26, el material aglutinante 40 polimérico revestido sobre sus fibras componentes comprende un material que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos. Las superficies de cada una de las fibras que forman dichas capas fibrosas están al menos parcialmente revestidas con un material matriz polimérico, y están preferiblemente revestidas de forma sustancial por el material matriz. El revestimiento de las fibras de las capas fibrosas tejidas o de los tejidos con el material matriz polimérico se puede llevar a cabo antes o después de la 45 tejeduría. Dichas capas fibrosas pueden comprender como alternativa una pluralidad de hojas de hilo que están revestidas y consolidadas con un material matriz, o estructuras enfurtidas que comprenden fibras en una orientación aleatoria embebidas en un material matriz adecuado que están trenzadas y comprimidas juntas.

Las capas fibrosas de la invención se pueden preparar usando una variedad de materiales matriz, incluyendo tanto 50 materiales matriz elastoméricos de bajo módulo como materiales matriz rígidos de módulo elevado. Los materiales matriz poliméricos útiles incluyen tanto materiales matriz termoplásticos de bajo módulo como materiales matriz de termoendurecimiento de alto módulo, que tienen las propiedades deseadas anteriores, o una combinación de los mismos. Los materiales matriz termoplásticos adecuados tienen preferiblemente un módulo de tracción inicial menor que alrededor de 6.000 psi (41,3 MPa), y los materiales de termoendurecimiento de módulo elevado adecuados tienen preferiblemente un módulo de tracción inicial de al menos alrededor de 300.000 psi (2068 MPa), cada uno medido a 37°C por ASTM D638. Como se usa aquí a lo largo de la memoria descriptiva, la expresión módulo de 55 tracción significa el módulo de elasticidad según se mide mediante ASTM D638 para un material matriz. Para la fabricación de una armadura corporal blanda, son muy preferidos los materiales matriz termoplásticos de bajo módulo. Los materiales termoplásticos de bajo módulo preferidos tienen un módulo de tracción de alrededor de 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente alrededor de 2400 psi (16,5 MPa) o menos, más 60 preferiblemente 1200 psi (8,23 MPa) o menos, y lo más preferible es alrededor de 500 psi (3,45 MPa) o menos.

Como se describe aquí, el material matriz polimérico es independientemente resistente a la disolución por particularmente agua marina, e independientemente resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos, tal como gasolina diésel o no diésel, lubricante de armas, petróleo y disolventes orgánicos derivados del petróleo. El material matriz polimérico es también preferiblemente resistente a la disolución por una combinación de agua y uno o más disolventes orgánicos. Convencionalmente, hay dos tipos de polímeros que se usan predominantemente en la fabricación de una armadura corporal blanda, es decir, cauchos sintéticos a base de disolventes y a base de agua, y poliuretano (típicamente a base de agua). Tales cauchos sintéticos son generalmente copolímeros de bloques de estireno e isopreno, particularmente copolímeros de estireno-isopreno-estireno (SIS). Estos copolímeros de SIS se procesan tanto en disoluciones a base de disolventes como en dispersiones a base de agua. Los cauchos sintéticos a base de disolventes son generalmente sensibles a disolventes de petróleo, y se disolverán al exponerlos a ellos. Tales cauchos sintéticos a base de disolventes no se ven generalmente afectados por el agua. Sin embargo, las dispersiones a base de agua pueden ser muy sensibles al agua y al agua marina, dependiendo del método y materiales de dispersión. Los polímeros matriz poliuretánicos actualmente empleados, debido a su polaridad inherente, son generalmente resistentes a disolventes de petróleo, con algunas excepciones. Los poliuretanos a base de agua pueden ser degradados por el agua, particularmente agua marina, que puede provocar una ruptura hidrolítica de la cadena poliuretánica, dando como resultado una reducción tanto en el peso molecular como en las propiedades físicas.

Se ha encontrado que los polímeros que son tanto polares como hidrolíticamente estables logran el balance deseado de resistencia al agua y resistencia a disolventes orgánicos, a la vez que mantienen las propiedades de resistencia balística deseadas necesarias para un artículo resistente a las balas efectivo. Los polímeros polares son generalmente resistentes a la disolución por disolventes orgánicos no polares, y los polímeros hidrolíticamente estables son estables a la hidrólisis por agua, es decir, resistentes a la descomposición química cuando se exponen al agua. En consecuencia, los artículos resistentes a las balas formados incorporando tales materiales matriz poliméricos retienen sus propiedades de resistencia balística después de una exposición prolongada a tales líquidos.

En las realizaciones preferidas de la invención, los materiales matriz poliméricos adecuados incluyen preferiblemente cauchos sintéticos, cauchos de dieno y copolímeros de bloques estirénicos, incluyendo estireno-isopreno-estireno (SIS) y estireno-butadieno-estireno (SBS), polímeros a base de vinilo polares, polímeros acrílicos polares, homopolímero de policloruro de vinilo, copolímero de policloruro de vinilo, terpolímero de policloruro de vinilo, polivinilbutiral, policloruro de vinilideno, polifluoruro de vinilideno, copolímeros polares de etileno-acetato de vinilo, copolímeros polares de etileno-ácido acrílico, silicona, poliuretanos termoplásticos, caucho de nitrilo, policloroprenos tales como Neoprene (fabricado por DuPont), policarbonatos, policetonas, poliamidas, materiales celulósicos, poliimidas, poliésteres, epoxis, materiales alquídicos, materiales fenólicos, poliacrilonitrilo, polietersulfonas, y sus combinaciones.

También son adecuados otros polímeros polares, hidrolíticamente estables, no especificados aquí. Los cauchos sintéticos no polares y los copolímeros de bloques estirénicos, tales como SIS y SBS, se deberían modificar generalmente con grupos polares, tales como injertando los grupos carboxílicos o añadiendo funcionalidad ácida o de alcohol, o cualquier otro grupo polar, para que sean suficientemente repelentes a aceites. Por ejemplo, los polímeros no polares se pueden copolimerizar con monómeros que contienen grupos ácido carboxílico, tales como ácido acrílico o ácido maleico, u otro grupo polar tal como grupos amino, nitro o sulfonato. Tales técnicas son bien conocidas en la técnica.

Se prefiere particularmente polímeros polares que tienen una cadena principal polimérica de C-C. Como se señala aquí, los polímeros polares son generalmente resistentes a la disolución por disolventes orgánicos no polares. Los polímeros que tienen una cadena principal de C-C, tales como polímeros a base de vinilo, incluyendo, por ejemplo, acrílicos, etileno-acetato de vinilo, policloruro de vinilideno, etc., tienen una estructura molecular hidrolíticamente estable. También se prefieren particularmente poliuretanos polares termoplásticos, particularmente aquellos que se han formulado para potenciar la estabilidad hidrolítica. A diferencia de los enlaces C-C, los enlaces uretánicos y los enlaces de éster son generalmente susceptibles a la degradación hidrolítica. En consecuencia, los polímeros que tienen tales enlaces generalmente se formulan o modifican para potenciar la repulsión del agua y la estabilidad hidrolítica. Por ejemplo, los poliuretanos se pueden formular para potenciar la estabilidad hidrolítica mediante la copolimerización con polieterpoliol o con componentes poliólicos alifáticos, u otros componentes que se sabe que potencian la estabilidad hidrolítica. La principal reacción productora de poliuretanos se da entre un diisocianato alifático o aromático y un polioliol, típicamente un polietilenglicol o un poliéster polioliol, en presencia de catalizadores. La selección del agente correaccionante de isocianato también puede influir en la estabilidad hidrolítica. Los grupos colgantes voluminosos en cualquiera o ambos de los agentes correaccionantes también pueden proteger del ataque al enlace uretánico. El poliuretano se puede obtener en una variedad de densidades y durezas variando el tipo de monómeros usados y añadiendo otras sustancias para modificar sus características o potenciar su estabilidad hidrolítica, tal como con repelentes del agua, tampones del pH, agentes de reticulación y agentes quelantes, etc. El material matriz de poliuretano más preferido comprende un poliuretano termoplástico polar, hidrolíticamente estable, a base de poliéter o a base de alifático, que se prefiere con respecto a los poliuretanos a base de poliéster.

El poliuretano termoplástico puede ser un homopolímero, un copolímero, o una mezcla de un homopolímero poliuretánico y un copolímero de poliuretano. Tales polímeros están comercialmente disponibles. Tales poliuretanos están generalmente disponibles como disoluciones, dispersiones o emulsiones acuosas, en las que el componente sólido puede oscilar desde alrededor de 20% a 80% en peso, más preferiblemente de alrededor de 40% a alrededor de 60% en peso, siendo el peso restante agua. Para facilidad de uso, se prefiere un sistema acuoso. Las capas fibrosas revestidas con poliuretano preferidas se describen en la Solicitud de Patente U.S. Serie número 11/213.253, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los materiales matriz termoplásticos preferidos es preferiblemente menor que alrededor de 0°C, más preferiblemente menor que alrededor de -40°C, y lo más preferible menor que alrededor de -50°C. Los materiales termoplásticos preferidos tienen también un alargamiento preferido en la ruptura de al menos alrededor de 50%, más preferiblemente al menos alrededor de 100%, y lo más preferible un alargamiento en la ruptura de al menos alrededor de 300%.

Con respecto a las capas fibrosas tejidas, generalmente no es necesario que las fibras estén revestidas con el material matriz polimérico, debido a que no se lleva a cabo ninguna consolidación. Sin embargo, se prefiere que las fibras que comprenden las capas fibrosas tejidas estén revestidas con un material matriz polimérico que sea resistente a la disolución por agua, y resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos, para lograr los beneficios descritos aquí.

Las propiedades de rigidez, de impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de tejidos de la invención están afectadas por el módulo de tracción del polímero matriz. Por ejemplo, la patente U.S. 4.623.574 describe que los materiales compuestos reforzados con fibras, construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tracción menores que alrededor de 6000 psi (41.300 kPa), tienen propiedades balísticas superiores en comparación con materiales compuestos construidos con polímeros de mayor módulo, y también en comparación con la misma estructura de fibras sin una matriz. Sin embargo, los polímeros matriz de bajo módulo de tracción también producen materiales compuestos de menor rigidez. Además, en ciertas aplicaciones, particularmente en aquella en las que un material compuesto puede funcionar tanto en modo antibalístico como en modo estructural, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. En consecuencia, el tipo más apropiado de polímero matriz a usar variará dependiendo del tipo de artículo a formar a partir de los tejidos de la invención. A fin de lograr un compromiso en ambas propiedades, un material matriz adecuado puede combinar tanto materiales con bajo módulo como con alto módulo para formar un único material matriz. El material matriz también puede incluir cargas, tales como negro de humo o sílice, se puede extender con aceites, o se puede vulcanizar mediante azufre, peróxido, óxido metálico o sistemas de curado por radiación, como es bien conocido en la técnica.

La aplicación de la matriz se lleva a cabo antes de consolidar las hojas de fibras. La matriz se puede aplicar a una fibra de muchas formas, y el término "revestido" no pretende limitar el método mediante el cual se aplica el material matriz sobre la superficie o superficies de las fibras. Por ejemplo, el material matriz polimérico se puede aplicar en forma de disolución pulverizando o revistiendo con rodillo una disolución del material matriz sobre las superficies de las fibras, en el que una porción de la disolución comprende el polímero o polímeros deseados, y una porción de la disolución comprende un disolvente capaz de disolver el polímero o polímeros, seguido del secado.

Otro método es aplicar un polímero puro del material de revestimiento a fibras ya sea como un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión, o como un lecho fluidizado. Como alternativa, el revestimiento se puede aplicar como una disolución o emulsión en un disolvente adecuado que no afecte de forma adversa 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 matriz para revestir sustancialmente la fibra, y después se puede secar para formar una fibra revestida. La fibra revestida resultante se puede disponer entonces en la configuración de capa fibrosa deseada. En otra técnica de revestimiento, primeramente se puede disponer una capa de fibras, seguido de la inmersión de la capa en un baño de una disolución que contiene el material matriz disuelto en un disolvente adecuado, de manera que cada fibra individual se reviste sustancialmente con el material matriz, y después se seca mediante evaporación del disolvente. El procedimiento de inmersión se puede repetir varias veces según se necesite para colocar una cantidad deseada de revestimiento de material matriz sobre las fibras, preferiblemente encapsulando cada una de las fibras individuales o cubriendo el 100% del área superficial de las fibras con el material matriz.

Aunque se puede usar cualquier líquido capaz de disolver o dispersar un polímero, los grupos de disolventes preferidos incluyen agua, aceites parafínicos y disolventes aromáticos o disolventes hidrocarbonados, incluyendo los disolventes específicos ilustrativos aceite de parafina, xileno, tolueno, octano, ciclohexano, metiltilcetona (MEC) y acetona. Las técnicas usadas para disolver o dispersar los polímeros de revestimiento en los disolventes serán las usadas convencionalmente para el revestimiento de materiales similares sobre una variedad de sustratos.

Se pueden usar otras técnicas para aplicar el revestimiento a las fibras, incluyendo el revestimiento del precursor de módulo elevado (fibra de gel) antes de que las fibras se sometan a una operación de estiramiento a alta temperatura, ya sea antes o después de la eliminación del disolvente de la fibra (si se usa la técnica de formación de

5 fibras mediante hilado en gel). La fibra se puede estirar entonces a temperaturas elevadas para producir las fibras revestidas. La fibra de gel se puede hacer pasar a través de una disolución del polímero de revestimiento apropiado, y condiciones para lograr el revestimiento deseado. La cristalización del polímero de peso molecular elevado en la fibra de gel puede haber tenido lugar, o no, antes de que la fibra pase a la disolución. Como alternativa, la fibra se puede extruir en un lecho fluidizado de un polvo polimérico apropiado. Además, si se lleva a cabo una operación de estiramiento u otro procedimiento de manipulación, por ejemplo intercambio de disolventes, secado, o similar, el revestimiento se puede aplicar a un material precursor de la fibra final. En la realización más preferida de la invención, las fibras de la invención se revisten con el material matriz, seguido de la disposición de una pluralidad de fibras en una capa de fibras tejidas o no tejidas. Tales técnicas son bien conocidas en la técnica.

10 En consecuencia, las fibras de la invención se pueden revestir en, impregnar con, embeber en, o aplicar de otro modo con un material matriz aplicando el material matriz a las fibras y consolidando después la combinación de material matriz-fibras para formar un material compuesto. Como se señala anteriormente, por "consolidando" se quiere decir que el material matriz y cada capa de fibras individual se combinan en una única capa unitaria. La consolidación puede ocurrir 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 matriz. Como se explica previamente, el término "matriz", como se usa aquí, es bien conocido en la técnica, y se usa para representar un material aglutinante, tal como un material aglutinante polimérico, que une las fibras juntas tras la consolidación.

20 Como se ilustra en las Figs. 1 y 2, las películas poliméricas 14, 16 y 18 se unen a cada superficie de capas fibrosas 20, 22, 24 y 26. Como se ilustra en la Fig. 2, las películas poliméricas 14, 16 y 18 se unen preferiblemente a dichas capas fibrosas después de cualesquiera etapas de consolidación aplicables. Los polímeros adecuados para dichas películas poliméricas incluyen de forma no exclusiva polímeros termoplásticos y de termoendurecimiento. Los polímeros termoplásticos adecuados se pueden seleccionar de manera no exclusiva del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, fluoropolímeros y copolímeros y mezclas de los mismos. De estos, se prefieren las capas poliolefinas. La poliolefina preferida es un polietileno. Los ejemplos de limitantes de películas polietilénicas son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media lineal (LMDPE), polietileno de densidad muy baja lineal (ULDPE), polietileno de densidad ultrabaja lineal (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE). De estos, el polietileno más preferido es LLDPE. Los polímeros de termoendurecimiento adecuados incluyen de forma no exclusiva alilos termoendurecidos, aminos, cianatos, epoxis, compuestos fenólicos, poliésteres insaturados, bismaleimidas, poliuretanos rígidos, siliconas, ésteres vinílicos y sus copolímeros y mezclas, tales como los descritos en las patentes U.S. 6.846.758, 6.841.492 y 6.642.159. En cada realización, las películas poliméricas 14, 16 y 18 pueden ser iguales o diferentes.

35 Las películas poliméricas 14, 16 y 18 son preferiblemente capas extruidas que se enfrían y se unen a las capas fibrosas mediante laminación usando técnicas de laminación bien conocidas. Típicamente, la laminación se lleva a cabo colocando las capas individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para hacer que las capas se combinen. Las capas individuales se colocan una encima de la otra, y la combinación se hace pasar entonces típicamente a través de la línea de contacto entre dos rodillos de un par de rodillos laminadores calentados, mediante técnicas bien conocidas en la técnica. El calentamiento de la laminación se puede realizar a temperaturas que oscilan desde alrededor de 95°C hasta alrededor de 175°C, preferiblemente desde alrededor de 105°C hasta alrededor de 175°C, a presiones que oscilan desde alrededor de 5 psig (0,034 MPa) hasta alrededor de 100 psig (0,69 MPa), durante alrededor de 5 segundos a alrededor de 36 horas, preferiblemente de alrededor de 30 segundos a alrededor de 24 horas. En la realización de la invención en la que la primera capa fibrosa 20 y la segunda capa fibrosa 22 consisten cada una en sólo una hoja individual de fibras, la unión de las películas poliméricas a las capas fibrosas 20 y 22 y la unión de las capas fibrosas 20 y 22 entre sí se realizan preferiblemente en una sola etapa de laminación-consolidación. Como alternativa, las películas poliméricas se pueden unir a las fibras en la etapa de revestimiento, en la que la resina aglutinante se aplica a las fibras y después se depositan sobre la película, o se aplica a la película y las fibras se depositan en la resina sobre un sustrato y se deja secar mientras están en contacto entre sí. En la realización de la invención en la que la primera capa fibrosa 24 y la segunda capa fibrosa 26 comprenden una pluralidad de hojas de fibras no tejidas, es preferible que dichas capas fibrosas se consoliden antes de la laminación de las películas poliméricas 14, 16 y 18.

50 Las condiciones adecuadas de consolidación para consolidar hojas de fibras en una capa fibrosa 24 y/o 26 son similares a dichas condiciones de laminación. En un procedimiento de consolidación típico, las hojas de fibras dispuestas de forma cruzada se prensan juntas a una temperatura de alrededor de 200°F (~93°C) a alrededor de 350°F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura de alrededor de 200°F a alrededor de 300°F (~149°C), y lo más preferible a una temperatura de alrededor de 200°F a alrededor de 250°F (~121°C), y a una presión de alrededor de 25 psi (~172 kPa) a alrededor de 500 psi (3447 kPa) o mayor, durante un tiempo de alrededor de 30 segundos a alrededor de 24 horas. Tales métodos son conocidos convencionalmente en la técnica. Cuando se calienta, es posible que se provoque que la matriz se pegue o fluya sin fundir completamente. Sin embargo, generalmente, si se provoca que el material matriz funda, es necesaria relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que si el material matriz sólo se calienta hasta un punto de pegajosidad, típicamente se requiere más presión. La etapa de consolidación puede tener lugar generalmente desde alrededor de 10

segundos hasta alrededor de 24 horas. Similares al moldeo, las temperaturas, presiones y tiempos de consolidación adecuados dependen generalmente del tipo de polímero, contenido de polímero, procedimiento usado y tipo de fibra. La consolidación se puede llevar a cabo como alternativa en un autoclave, como se conoce convencionalmente en la técnica. La consolidación de las hojas de fibras en una capa fibrosa 24 y/o 26, y la unión de las películas poliméricas, también se pueden realizar en una única etapa de consolidación.

Las estructuras 10 y 12 de la invención también se pueden formar combinando múltiples capas componentes de cada estructura moldeando con calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se lleva a cabo a una presión de alrededor de 50 psi (344,7 kPa) a alrededor de 5000 psi (34474 kPa), más preferiblemente alrededor de 100 psi (689,5 kPa) a alrededor de 1500 psi (10342 kPa), más preferiblemente de alrededor de 150 psi (1034 kPa) a alrededor de 1000 psi (6895 kPa). También se pueden utilizar mayores presiones, de alrededor de 500 psi (3447 kPa) a alrededor de 5000 psi, más preferiblemente de alrededor de 750 psi (5171 kPa) a alrededor de 5000 psi y más preferiblemente de alrededor de 1000 psi a alrededor de 5000 psi. La etapa de moldeo puede durar desde alrededor de 4 segundos hasta alrededor de 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas oscilan desde alrededor de 200°F (~93°C) a alrededor de 350°F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura desde alrededor de 200°F a alrededor de 300°F (~149°C) y muy preferiblemente a una temperatura desde alrededor de 200°F a alrededor de 280°F (~138°C). Las temperaturas, presiones y tiempos de moldeo adecuados variarán generalmente dependiendo del tipo de matriz polimérica, contenido de la matriz polimérica, número de capas, masa de material y tipo de fibra. Aunque cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas aquí son similares, cada proceso es diferente. Particularmente, el moldeo es un proceso por lotes, y la consolidación es un proceso continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde, tal como un molde con forma, o un molde de boquillas equivalentes. La presión bajo la cual se moldean los tejidos de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto mayor es la presión a la que se moldean los materiales compuestos, mayor es la rigidez, y viceversa. Además de la presión de moldeo, también la cantidad, grosor y composición de las capas de tejidos, el tipo de matriz y el tipo de película polimérica afectan directamente la rigidez de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de la invención.

Las estructuras compuestas 10 y 12 de la invención se pueden calandrar opcionalmente bajo calor y presión para suavizar y pulir sus superficies. Los métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica, y se pueden llevar a cabo antes o después del moldeo.

En la realización preferida de la invención, las capas de película polimérica comprenden preferiblemente de alrededor de 2% a alrededor de 20% en peso del material compuesto fibroso global (que incluye el peso de las fibras, el material matriz polimérico opcional, y las películas poliméricas), más preferiblemente de alrededor de 2% a alrededor de 15% en peso, y lo más preferible de alrededor de 2% a alrededor de 10% en peso del material compuesto fibroso global. El porcentaje en peso de las capas de película polimérica variará generalmente dependiendo del número de capas de tejido que forman la película multiestratificada. Si está presente, la proporción del material matriz que constituye una capa fibrosa comprende preferiblemente de alrededor de 3% a alrededor de 30% en peso de la capa, más preferiblemente de alrededor de 3% a alrededor de 20% en peso de la capa, más preferiblemente de alrededor de 3% a alrededor de 16%, más preferiblemente de alrededor de 5% a alrededor de 15%, y más preferiblemente de alrededor de 11% a alrededor de 15% en peso de la capa. La proporción de fibras que constituyen cada capa fibrosa de la invención comprende preferiblemente de alrededor de 60% a alrededor de 98% en peso de la capa, más preferiblemente de alrededor de 70% a alrededor de 95% en peso de la capa, y lo más preferible de alrededor de 80% a alrededor de 90% en peso de la capa.

El grosor de las capas fibrosas individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales y al número de hojas que forman una capa fibrosa. En consecuencia, una hoja fibrosa no tejida de hoja individual preferida tendrá un grosor preferido de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  a alrededor de 3000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de alrededor de 15  $\mu\text{m}$  a alrededor de 300  $\mu\text{m}$  y lo más preferible de alrededor de 25  $\mu\text{m}$  a alrededor de 125  $\mu\text{m}$ . Una capa fibrosa no tejida consolidada, de múltiples hojas, de una sola capa, tendrá un grosor preferido de alrededor de 12  $\mu\text{m}$  a alrededor de 3000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de alrededor de 15  $\mu\text{m}$  a alrededor de 385  $\mu\text{m}$ , y lo más preferible de alrededor de 25  $\mu\text{m}$  a alrededor de 255  $\mu\text{m}$ . Una capa fibrosa tejida preferida tendrá un grosor preferido de alrededor de 25  $\mu\text{m}$  a alrededor de 500  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de alrededor de 75  $\mu\text{m}$  a alrededor de 385  $\mu\text{m}$ , y lo más preferible de alrededor de 125  $\mu\text{m}$  a alrededor de 255  $\mu\text{m}$ . Las películas poliméricas son preferiblemente muy delgadas, teniendo grosores preferidos de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  a alrededor de 250  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  a alrededor de 25  $\mu\text{m}$ , y lo más preferible de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  a alrededor de 9  $\mu\text{m}$ . Cada una de las estructuras 10 y 12 tiene un grosor total preferido de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  a alrededor de 1000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de alrededor de 6  $\mu\text{m}$  a alrededor de 750  $\mu\text{m}$ , y lo más preferible de alrededor de 7  $\mu\text{m}$  a alrededor de 500  $\mu\text{m}$ . Aunque se prefieren tales grosores, se entenderá que se pueden producir otros grosores de película para satisfacer una necesidad particular, y todavía caen dentro del alcance de la presente invención. Los artículos de la invención tienen además una densidad de área preferida de alrededor de 0,25 lb/ft<sup>2</sup> (psf) (1,22 kg/m<sup>2</sup> (ksm)) a alrededor de 5,0 psf (24,41 ksm), más preferiblemente de alrededor de 0,5 psf (2,44 ksm) a alrededor de 2,0 psf (9,76 ksm), más

preferiblemente de alrededor de 0,7 psf (3,41 ksm) a alrededor de 1,5 psf (7,32 ksm), y lo más preferible de alrededor de 0,75 psf (3,66 ksm) a alrededor de 1,25 psf (6,1 ksm).

5 Las estructuras de la invención se pueden usar en diversas aplicaciones para formar una variedad de diferentes artículos resistentes a las balas usando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, las técnicas adecuadas para formar artículos resistentes a las balas se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 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.

10 Las estructuras son particularmente útiles para la formación de artículos de armadura blanda, flexible, incluyendo prendas de vestir tales como chalecos, pantalones, sombreros, u otros artículos de ropa, y cubiertas o mantas, usados por personal militar para derrotar un número de amenazas balísticas, tales como balas de 9 mm completamente encamisadas de metal (FMJ) y una variedad de fragmentos generados debido a la explosión de granadas de mano, granadas de artillería, Dispositivos Explosivos Improvisados (IED) y otros dispositivos encontrados en misiones militares y de mantenimiento de la paz. Como se usa aquí, armadura “blanda” o “flexible” es una armadura que no retiene su forma cuando se somete a una cantidad significativa de esfuerzo, y es incapaz de mantenerse por sí sola sin colapsarse. Las estructuras también son útiles para la formación de artículos de armadura rígida, dura. Por armadura “dura” se quiere decir un artículo, tales como cascos, paneles para vehículos militares, o blindajes protectores, que tienen suficiente resistencia mecánica de manera que mantiene rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de esfuerzo, y es capaz de mantenerse por sí sola sin colapsar. Las estructuras se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas, y se pueden apilar para la formación en un artículo, o se pueden conformar en un precursor que se usa subsiguientemente para formar un artículo. Tales técnicas son bien conocidas en la técnica.

15 Las prendas de vestir de la invención se pueden formar mediante métodos convencionalmente conocidos en la técnica. Preferiblemente, una prenda de vestir se puede formar uniendo los artículos resistentes a las balas de la invención con un artículo de ropa. Por ejemplo un chaleco puede comprender un chaleco de tejido genérico que se une con las estructuras resistentes a las balas de la invención, con lo que las estructuras de la invención se insertan en bolsillos situados estratégicamente. Esto permite la maximización de la protección balística, a la vez que se minimiza el peso del chaleco. Como se usa aquí, las expresiones “que se une” o “unido” pretenden incluir la unión, tal como por costura o adhesión y similar, así como el acoplamiento no fijo o la yuxtaposición con otro tejido, de manera que los artículos resistentes a las balas pueden ser fácilmente retirables de manera opcional del chaleco u otro artículo de ropa. Los artículos usados para formar estructuras flexibles como láminas flexibles, chalecos u otras prendas de vestir se forman preferiblemente usando un material matriz de bajo módulo de tracción. Los artículos duros como cascos y armaduras se forman preferiblemente usando un material matriz de módulo de tracción elevado.

20 Las propiedades de resistencia balística se determinan usando procedimientos de ensayo estándar y son bien conocidos en la técnica. Particularmente, 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 que el 50% son detenidos por el blindaje, también conocida como el valor límite balístico  $V_{50}$ . Como se usa aquí, la “resistencia a la penetración” de un artículo es la resistencia a la penetración por una amenaza designada, tal como objetos físicos que incluyen balas, fragmentos, metralla y similares, y objetos no físicos, tales como una onda explosiva de una explosión. Para materiales compuestos de igual densidad de área, que es el peso del material compuesto dividido por el área superficial, cuanto mayor es la  $V_{50}$ , mejor es la resistencia del material compuesto. Las propiedades resistentes balísticas de los artículos de la invención variarán dependiendo de muchos factores, particularmente del tipo de fibras usadas para fabricar los tejidos. Sin embargo, el uso de un material matriz polimérico que sea resistente a la disolución por agua, y resistente a la disolución por uno o más disolventes orgánicos, no afecta negativamente a las propiedades balísticas de los artículos de la invención.

25 La armadura balística flexible, que pesa al menos alrededor de 0,75 psf, formada aquí, tiene una  $V_{50}$  de al menos 1450 fps (442 mps) cuando es impactada con un proyectil de Proyectil de Simulación de Fragmento (FSP) de 17 granos o una bala de pistola de 9 mm completamente encamisada con metal (FMJ). La armadura balística flexible de esta invención también se caracteriza preferiblemente por retener al menos alrededor de 85%, más preferiblemente al menos 90% del comportamiento de  $V_{50}$  tras la inmersión en agua corriente o agua marina cuando es impactada con un FSP de 17 granos o una bala de pistola de 9 mm FMJ. En estas condiciones, la armadura balística flexible también muestra un incremento de peso de preferiblemente no más de 50%, y más preferiblemente no más de alrededor de 40% de su peso seco. Además, la armadura balística flexible de esta invención se caracteriza preferiblemente por retener al menos alrededor de 85%, más preferiblemente al menos alrededor de 90%, de su comportamiento de  $V_{50}$  tras la inmersión en gasolina a  $70^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$  ( $21^{\circ}\text{C} \pm 2,8^{\circ}\text{C}$ ) durante 4 horas, cuando es impactada con una bala de 9 mm FMJ o un FSP de 17 granos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

**EJEMPLO 1 (COMPARATIVO)**

Para ensayar la resistencia a fragmentos, se preparó un paquete de disparo balístico que incluye 27 capas de tejidos. Antes de formar el paquete de disparo, las capas de tejido se cortaron a partir de un laminado continuo de material que comprendió dos hojas consolidadas de fibras de polietileno de módulo elevado (HMPE) unidireccionales impregnadas con un material aglutinante polimérico que comprende resina aglutinante termoplástica Kraton® D1107. Las fibras de HMPE fueron SPECTRA® 1300 fabricadas por Honeywell International Inc., y tuvieron una tenacidad de 35 g/denier, un módulo de tracción de 1150 g/denier, y un alargamiento en la ruptura de 3,4%. La resina Kraton® D1107 es un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, que comprende 14% en peso de estireno, y está comercialmente disponible de Kraton Polymers de Houston, TX. Cada capa de tejido comprendió 79,5% en peso de fibra basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante, y comprendió 20,5% en peso de la resina aglutinante basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante.

Las dos hojas de fibras de cada capa se dispusieron de forma cruzada de manera que las fibras de una hoja se orientaron en un ángulo recto con las fibras de la segunda hoja con relación a la dirección longitudinal de las fibras de cada hoja de fibras (configuración convencional 0°/90°). Las hojas se laminaron entre dos películas de polietileno de baja densidad (LLDPE), teniendo cada una un grosor de 9 µm y una densidad de área de 16 gramos/m<sup>2</sup> (gsm). Esta construcción es también conocida en la técnica como SPECTRA SHIELD® LCR, comercialmente disponible de Honeywell International, Inc. El procedimiento de laminación incluyó prensar las películas de LLDPE sobre el material colocado de forma cruzada a 110°C, a una presión de 200 psi (1379 kPa) durante 30 minutos, formando de ese modo un laminado continuo de material que tiene un grosor de 0,06" (1,524 mm). La lámina se cortó para formar 27 capas separadas, teniendo cada una una longitud de anchura de 18" X 18" (45,7 mm X 45,7 mm), y la densidad total de área de una capa de tejido fue 150 gsm. Las 27 capas se apilaron juntas entonces de forma holgada para formar el paquete de disparo. Las capas no se enlazaron entre sí. La densidad de área del paquete de disparo fue 0,84 psf (4,01 ksm).

Para el ensayo frente a la resistencia a fragmentos, el paquete de disparo se montó en un marco de ensayo y se sujetó firmemente en la parte superior del marco. El marco se montó a una orientación de 90 grados a la línea de fragmento disparado desde un receptor universal montado firmemente. Para el ensayo se usó un Proyectoil Simulador de Fragmentos de 17 granos, y se conformó a la forma, tamaño y peso según MIL-P-46593A. El ensayo balístico de V<sub>50</sub> se llevó a cabo según los procedimientos de MIL-STD-662E para determinar experimentalmente la velocidad a la que una bala tiene una posibilidad de 50 por ciento de penetrar el objeto de ensayo.

Se dispararon varios fragmentos de FSP de 17 granos, cambiando la velocidad de cada fragmento. La velocidad de cada fragmento se movió hacia arriba y hacia abajo, dependiendo de si el disparo de fragmentos previo tuvo una penetración completa o penetró parcialmente unas pocas capas del paquete de disparo. Se logró una velocidad media incluyendo un mínimo de cuatro penetraciones parciales y cuatro penetraciones completas de fragmentos, en un intervalo de velocidades de 125 fps (38,1 mps). Se calculó la velocidad media de las ocho penetraciones parciales y completas, y se denominó V<sub>50</sub>. La V<sub>50</sub> de este paquete de disparo se calculó como 1500 fps (457,2 mps). Se calculó la Absorción de Energía Específica de la Diana (SEAT) como 27,86 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 1 se muestra un resumen de la estructura del material de disparo y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 2 (COMPARATIVO)**

Se preparó un paquete de disparo balístico similar al Ejemplo 1, pero que incluyó 33 capas de tejido apiladas. La densidad de área del paquete de disparo fue 1,00 psf (4,88 ksm). El paquete se ensayó para determinar la resistencia a fragmentos como en el Ejemplo 1. La V<sub>50</sub> de este paquete de disparo se calculó como 1705 fps (519,7 mps). La SEAT se calculó como 30,23 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 1 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 3 (COMPARATIVO)**

Se preparó un paquete de disparo balístico similar al Ejemplo 1, pero que incluye 28 capas de tejido. También, en este ejemplo, cada capa de tejido comprendió 89,9% en peso de fibra basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante, y comprendió 10,1% en peso de la resina aglutinante basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante. La densidad de área del paquete de disparo fue 0,76 psf (3,71 kg/m<sup>2</sup>). El paquete se ensayó para determinar la resistencia a fragmentos como en el Ejemplo 1. La V<sub>50</sub> de este paquete de disparo se calculó como 1616 fps (492,6 mps). La SEAT se calculó como 35,7 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 1 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 4**

Se preparó un paquete de disparo balístico, que incluye 11 capas de tejido, para el ensayo de la resistencia a fragmentos. Las capas de tejido se cortaron de un laminado continuo de material que se formó teniendo la estructura ilustrada en la Fig. 2. Específicamente, el material tuvo la siguiente construcción: a) una primera película de LLDPE;

b) cuatro hojas de fibras de aramida unidireccionales (fibras TWARON® de 1000 denier), estando dichas hojas orientadas en una orientación de 0°,90°,0°,90°; c) una segunda película de LLDPE; d) cuatro hojas adicionales de fibras de aramida unidireccionales, estando dichas hojas orientadas en una orientación de 0°,90°,0°,90°; y e) una tercera película de LLDPE.

5 Las hojas de fibra de aramida se revistieron con un material aglutinante termoplástico poliuretánico a base de agua (resina de poliuretano (DISPERCOLL® U53 de Bayer), y las hojas se consolidaron con el aglutinante para formar un tejido no tejido monolítico. Las películas de LLDPE tuvieron cada una un grosor de 9 µm y una densidad de área de 16 gsm. Cada capa de tejido comprendió 86% en peso de fibra de aramida basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante, y comprendió 14,0% en peso de resina aglutinante basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante. Este material de múltiples hojas se laminó junto a 110°C a 200 psi (1379 kPa) de presión durante 30 minutos, formando una lámina de tejido continua que tiene un grosor de 0,021 (0,533 mm). La lámina se cortó para formar 11 capas separadas, teniendo cada una una longitud y anchura de 18" X 18", y la densidad total de área de una capa de tejido fue 459 gsm. Las 11 capas se apilaron juntas entonces holgadamente para formar el paquete de disparo. Las capas no se enlazaron entre sí. La densidad de área del paquete de disparo fue 1,01 psf (4,94 ksm). El paquete de disparo se ensayó para determinar la resistencia a fragmentos como en el Ejemplo 1. Se calculó que la V<sub>50</sub> de este paquete de disparo fue 1841 fps (561,28). La SEAT se calculó como 34,89 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 1 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

TABLA 1

Ej.	Construcción	Contenido de resina	Capas por paquete de disparo	Densidad de área psf (ksm)	FSP de 17 granos, V <sub>50</sub> fps (mps)	SEAT (J-m <sup>2</sup> /kg)
1	SPECTRA SHIELD® LCR	20,5%	27	0,84 (4,10)	1500 (457,2)	27,86
2	SPECTRA SHIELD® LCR	20,5%	33	1,00 (4,88)	1705 (519,7)	30,23
3	SPECTRA SHIELD® LCR	10,1%	28	0,76 (3,71)	1616 (492,6)	35,70
4	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	16%	11	1,01 (4,94)	1841 (561,28)	34,89

20 **EJEMPLO 5 (COMPARATIVO)**

Se repitió el Ejemplo 1, sólo que el paquete de disparo incluyó 25 capas de tejido y se ensayó frente a una bala de 9 mm completamente encamisada con metal (peso de la bala: 124 granos). El tamaño del paquete de disparo fue 18" X 18" (45,7 mm X 45,7 mm). La densidad de área del paquete de disparo fue 0,78 psf (3,81 ksm). Para el ensayo frente a la resistencia a la bala de 9 mm FMJ, el paquete de disparo se montó en un marco de ensayo lleno con arcilla de Plastilina #1, y se sujetó en el marco. El marco lleno de Plastilina se montó en una orientación de 90 grados a la línea de fragmento disparado desde un receptor universal montado firmemente. La bala de 9 mm FMJ usada para el ensayo confirmó la forma, tamaño y peso según el estándar de ensayo del National Institute of Justice (NIJ) 0101.04.

30 El ensayo balístico se llevó a cabo según los procedimientos de MIL-STD-662E. Se dispararon varias balas de 9 mm FMJ, cambiando la velocidad de cada una. La velocidad de cada bala se movió hacia arriba y hacia abajo dependiendo de si el disparo de la bala previa tuvo una penetración completa o penetró parcialmente unas pocas capas del paquete de disparo. Se logró una velocidad media incluyendo un mínimo de cuatro penetraciones parciales y cuatro penetraciones completas de fragmentos en un intervalo de velocidad desde 125 fps. Se calculó la media de las ocho velocidades de penetración parcial y completa, y se denominó V<sub>50</sub>. La V<sub>50</sub> de este paquete de disparo se calculó como 1475 fps (449,6 mps), y la deformación media de la cara posterior en Plastilina se midió como 39 mm. La SEAT se calculó como 210,87 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 2 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

35 **EJEMPLO 6 (COMPARATIVO)**

40 Se ensayó un paquete de disparo como en el Ejemplo 3 frente a una bala de 9 mm FMJ como en el Ejemplo 5. La densidad de área del paquete de disparo fue 0,77 psf (3,75 ksm). La V<sub>50</sub> de este paquete de disparo se calculó como 1620 fps (493,8 mps), y la deformación media de la cara posterior en Plastilina se midió como 43 mm. La SEAT se calculó como 257,67 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 2 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 7 (COMPARATIVO)**

Se repitió el Ejemplo 6 con una bala de 9 mm FMJ, pero el contenido de resina del tejido se bajó de 10,1% a 7,0%. La densidad de área del paquete de disparo fue 0,77 psf (3,75 ksm). La  $V_{50}$  de este paquete de disparo se calculó como 1571 fps (478,8 mps), y la deformación media de la cara posterior en Plastilina se midió como 55 mm. La SEAT se calculó como 242,32 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 2 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 8**

Se preparó un paquete de disparo balístico apilando 9 capas de tejido de material descrito en el Ejemplo 4. Las capas apiladas no se enlazaron entre sí. La densidad de área del paquete de disparo fue 0,74 psf (3,61 ksm). El paquete de disparo se ensayó para determinar  $V_{50}$  frente a balas de 9 mm FMJ como en el Ejemplo 5. La  $V_{50}$  de este paquete de disparo se calculó como 1572 fps (479 mps), y la deformación media de la cara posterior en Plastilina se midió como 25 mm. La SEAT se calculó como 252,46 J-m<sup>2</sup>/kg. En la Tabla 2 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo.

TABLA 2

Ej.	Construcción	Contenido de resina	Capas por paquete de disparo	Densidad de área psf (ksm)	9 MM FMJ, $V_{50}$ fps (mps)	Deformación (mm)	SEAT (J-m <sup>2</sup> /kg)
5	SPECTRA SHIELD® LCR	20,5%	25	0,78 (3,81)	1475 (449,6)	39	210,87
6	SPECTRA SHIELD® LCR	10,1%	28	0,77 (3,75)	1620 (493,8)	43	257,67
7	SPECTRA SHIELD® LCR	7%	29	0,77 (3,75)	1571 (478,8)	55	242,32
8	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	16%	9	0,74 (3,61)	1572 (479)	25	252,46

**EJEMPLO 9 (COMPARATIVO)**

Se llevó a cabo un ensayo de resistencia al pelado según ASTM D1876-01 en el material descrito en el Ejemplo 1. Se cortaron tiras de muestra de 2 pulgadas (5,08 cm) x 12 pulgadas (30,48 cm) a lo largo de la dirección 0° o 90° de las fibras a partir de la lámina de material completamente laminada. Cada una de estas muestras se sujetó en los bordes izquierdo y derecho de uno de los extremos de 2 pulgadas de ancho en una máquina de ensayo INSTRON®, dejando una porción central de alrededor de 1 pulgada (2,54 cm) de ancho para el ensayo del pelado. La porción central de cada muestra se peló a 90° para determinar la resistencia del pelado entre las hojas de 0° y 90° para cada muestra. La resistencia media al pelado de las diez muestras se midió como 2,42 libras. En la Tabla 3 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 10 (COMPARATIVO)**

Se llevó a cabo un ensayo de resistencia al pelado como en el Ejemplo 9 sobre diez tiras de muestra de 2 pulgadas x 12 pulgadas, cortadas a partir del material descrito en el Ejemplo 3. La resistencia media al pelado de las diez muestras se midió como 1,01 libras. En la Tabla 3 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 11**

Se llevó a cabo un ensayo de resistencia al pelado como en el Ejemplo 9 sobre diez tiras de muestra de 2 pulgadas x 12 pulgadas, cortadas a partir del material descrito en el Ejemplo 4. La resistencia media al pelado de las diez muestras se midió como 2,62 libras. En la Tabla 3 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo.

TABLA 3

Ej.	Construcción	Contenido de resina	Resistencia al pelado (lbs)
9	SPECTRA SHIELD® LCR	20,5%	2,42
10	SPECTRA SHIELD® LCR	10,1%	1,01
11	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	16%	2,62

**EJEMPLO 12 (COMPARATIVO)**

5 El material del Ejemplo 1 se ensayó para determinar la absorción de agua según el método de ensayo de ASTM 570-05. Se empaparon tres muestras de ensayo, cada una en forma de un disco de 2 pulgadas (50,8 mm) de diámetro, en un vaso de precipitados de vidrio de 4 pulgadas (50,8 mm) de ancho y 8 pulgadas (101,6 mm) de largo lleno con agua del grifo, durante 50 horas. Se colocó un azulejo cerámico de 1" x 1" x 0,2" (25,4 mm x 25,4 mm x 5,1 mm) sobre las muestras de manera que las muestras no pudieron flotar en el agua. La absorción de agua se registró a varios intervalos de tiempo tomando una muestra cada vez del agua, limpiándola con una tela seca y pesando la muestra. En la Tabla 4 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 13**

15 El material del Ejemplo 4 se ensayó para determinar la absorción de agua siguiendo el mismo método usado en el Ejemplo 12. En la Tabla 4 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo. Como se muestra en la tabla, la velocidad de absorción de agua del material del Ejemplo 13 fue menor que la velocidad de absorción del material procedente del Ejemplo 12 comparativo.

TABLA 4

Ej.	Construcción	0 minutos	10 minutos	30 minutos	1 hora	50 horas
12	SPECTRA SHIELD® LCR	Control	6,3%	6,7%	6,9%	17,2%
13	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	Control	3,1%	3,5%	3,9%	12,6%

**EJEMPLO 14 (COMPARATIVO)**

20 El material del Ejemplo 1 se ensayó para determinar la absorción de gasolina según las directrices de ASTM 570-05. Similar a los Ejemplos 12 y 13, se empaparon tres muestras de ensayo, cada una en forma de un disco de 2 pulgadas (50,8 mm) de diámetro, en un vaso de precipitados de vidrio de 4 pulgadas (50,8 mm) de ancho y 8 pulgadas (101,6 mm) de largo lleno con gasolina en lugar de agua, durante 4 horas. Se colocó un azulejo cerámico de 1" x 1" x 0,2" (25,4 mm x 25,4 mm x 5,1 mm) sobre las muestras, de manera que las muestras no pudieron flotar en la gasolina. El efecto de la absorción de gasolina se registró mediante inspección visual de la muestra. En la Tabla 5 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 15**

30 El material del Ejemplo 4 se ensayó para determinar la absorción de gasolina siguiendo el mismo método usado en el Ejemplo 14. El efecto de la absorción de gasolina se registró mediante inspección visual de la muestra. En la Tabla 5 se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo. Como se muestra en la tabla, las muestras en el Ejemplo 14 mostraron separación de las hojas de fibras y las películas de LDPE en un minuto tras empaparlas en gasolina. Sin embargo, el material en el Ejemplo 15 no se vio afectado después de empaparlas en gasolina durante 4 horas.

TABLA 5

Ej.	Construcción	0 minutos	1 minuto	30 minutos	1 hora	4 horas
14	SPECTRA SHIELD® LCR	Control	Las hojas de fibra y las películas de LDPE se separaron	N/A	N/A	N/A
15	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	Control	No se vio afectado	No se vio afectado	No se vio afectado	No se vio afectado

**EJEMPLO 16 (COMPARATIVO)**

5 El material del Ejemplo 1 se ensayó para determinar la absorción de agua marina según el método de ensayo de ASTM 570-05. Se empaparon tres muestras de ensayo, cada una en forma de un disco de 2 pulgadas (50,8 mm) de diámetro, en un vaso de precipitados de vidrio de 4 pulgadas (50,8 mm) de ancho y 8 pulgadas (101,6 mm) de largo  
 10 lleno con una mezcla de agua salada (comparable al agua marina, durante 270 horas. Se colocó un azulejo cerámico de 1" x 1" x 0,2" (25,4 mm x 25,4 mm x 5,1 mm) sobre las muestras, de manera que las muestras no pudieron flotar en el agua. La absorción de agua se registró en varios intervalos de tiempo tomando una muestra cada vez del agua, limpiándola con una tela seca y pesando la muestra. En las Tablas 6A y 6B se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo.

**EJEMPLO 17**

15 El material del Ejemplo 4 se ensayó para determinar la absorción de agua siguiendo el mismo método usado en el Ejemplo 16. En las Tablas 6A y 6B se muestra un resumen de la estructura del material y los resultados del ensayo. Como se muestra en la tabla, la velocidad de absorción de agua del material procedente del Ejemplo 17 fue menor que la velocidad de absorción del material procedente del Ejemplo 16 comparativo.

TABLA 6A

Ej.	Construcción	0 minutos	10 minutos	30 minutos	1 hora
16	SPECTRA SHIELD® LCR	Control	4,32%	4,71%	5,09%
17	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	Control	1,50%	2,72%	3,16%

TABLA 6B

Ej.	Construcción	24 horas	150 horas	270 horas
16	SPECTRA SHIELD® LCR	7,53%	9,79%	9,79%
17	Película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE/hojas no tejidas/película de LLDPE	6,23%	6,23%	6,23%

20

**EJEMPLO 18**

25 Se formó un material de cinco hojas que incluye dos hojas unidireccionales de fibras de aramida de 1000 denier TWARON® revestidas con un material aglutinante termoplástico de poliuretano a base de agua (DISPERCOLL® U53 de Bayer), y tres películas de LLDPE. El material de cinco hojas se conformó en una estructura como se ilustra en la Fig. 1, es decir, película de LLDPE/unicinta de 0°/película de LLDPE/unicinta de 90°/película de LLDPE. Cada

5 película de LLDPE tuvo un grosor de 9  $\mu$ m y una densidad de área de 16 gsm. Cada hoja unidireccional comprendió 86% en peso de fibra de aramida basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante, y comprendió 14% en peso de resina aglutinante. El material de cinco hojas se laminó junto a 110°C a 200 psi (1379 kPa) de presión durante 30 minutos, formando una lámina de tejido continua monolítica que tiene un grosor de 0,021 (0,533 mm). La lámina se cortó para formar capas separadas, teniendo cada una una longitud y anchura de 18" X 18", y la densidad total de área de una capa de tejido fue 116 gsm. Entonces se apilaron juntas holgadamente treinta y dos capas separadas para formar un paquete de disparo balístico. Las capas no se enlazaron entre sí.

10 Un paquete de disparo seco de esta construcción se sometió a ensayo balístico frente a una bala de 9 mm FMJ (peso de la bala: 124 granos), como se describe en el Ejemplo 5, sin empapar previamente en agua. En la Tabla 7 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo balístico.

**EJEMPLO 19**

15 Sun segundo paquete de disparo de esta construcción se empapó en agua marina durante 24 horas, seguido de 15 minutos de secado por escurrido vertical para drenar cualquier agua atrapada entre las capas del paquete de disparo. Este paquete de disparo se sometió entonces a ensayo balístico frente a una bala de 9 mm FMJ como en el Ejemplo 18. En la Tabla 7 se muestra un resumen de la estructura del paquete de disparo y los resultados del ensayo balístico.

TABLA 7

Ej.	Condición	Contenido de resina	Capas por paquete de disparo	Densidad de área psf (ksm)	9 MM FMJ V50 fps (mps)	Trauma de la cara posterior (mm)
18	Control, seco	17%	32	0,76 (3,71)	1289 (392,9)	27
19	Empapado en agua marina durante 24 horas	17%	32	1,00 (4,88)	959 (292,3)	27

**EJEMPLO 20**

20 El material del Ejemplo 18 se ensayó para determinar la absorción de agua como se describe en el Ejemplo 12. En la Tabla 8 se muestra un resumen de los resultados del ensayo.

TABLA 8

Ej.	0 minutos	10 minutos	30 minutos	1 hora	24 horas
20	0	6,6%	6,8%	7,1%	15,6%

**EJEMPLO 21**

25 El material del Ejemplo 18 se ensayó para determinar la absorción de gasolina como se describe en el Ejemplo 14. En la Tabla 9 se muestra un resumen de los resultados del ensayo.

TABLA 9

Ej.	0 minutos	1 minuto	30 minutos	1 hora	4 horas
21	Sin efecto				

30 Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a las realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por aquellos de pericia normal en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin separarse del espíritu y alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones sean interpretadas para cubrir la realización descrita, aquellas alternativas que se han explicado anteriormente, y todos los equivalentes a ellas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material compuesto fibroso, que comprende en orden:
  - a) una primera película polimérica exterior;
  - b) una primera capa fibrosa en contacto con la primera película polimérica exterior; comprendiendo la primera capa fibrosa una pluralidad de fibras en las que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes a base de petróleo;
  - c) una película polimérica central en contacto con la primera capa fibrosa;
  - d) una segunda capa fibrosa en contacto con la película polimérica central; comprendiendo la segunda capa fibrosa una pluralidad de fibras en las que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo; y
  - e) una segunda película polimérica exterior en contacto con la segunda capa fibrosa.
2. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que el uno o más disolventes derivados de petróleo se seleccionan de gasolina y aceite de armas.
3. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que el uno o más disolventes derivados de petróleo es gasolina.
4. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que la primera capa fibrosa y la segunda capa fibrosa comprenden cada una una única hoja de fibras no tejidas que no se solapan, que están alineadas en una orientación sustancialmente paralela.
5. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que la primera capa fibrosa y la segunda capa fibrosa comprenden cada una una pluralidad de hojas de fibras no tejidas consolidadas.
6. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que la primera capa fibrosa y la segunda capa fibrosa comprenden, cada una, una orientación tejida de fibras.
7. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que dicho material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo comprende un polímero polar, hidrolíticamente estable.
8. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que dicho material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo comprende un polímero polar a base de vinilo.
9. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que dicho material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo comprende un caucho de dieno, un copolímero de bloques estirénico, un polímero polar a base de vinilo, un polímero acrílico polar, un homopolímero de policloruro de vinilo, un copolímero de policloruro de vinilo, un terpolímero de policloruro de vinilo, polivinilbutiral, policloruro de vinilideno, polifluoruro de vinilideno, un copolímero polar de etileno-acetato de vinilo, un copolímero polar de etileno-ácido acrílico, silicona, un poliuretano termoplástico, un caucho de nitrilo, un policloropreno, un policarbonato, una policetona, una poliamida, un material celulósico, una poliimida, un poliéster, un epoxi, un material alquídico, un material fenólico, un poliacrilonitrilo, una polietersulfona, o una combinación de los mismos.
10. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que dicho material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo comprende un poliuretano termoplástico hidrolíticamente estable.
11. El material compuesto fibroso de la reivindicación 1, en el que dicha primera película polimérica exterior, dicha película polimérica central y dicha segunda película polimérica exterior comprende poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, fluoropolímeros, o copolímeros o sus combinaciones.
12. Un artículo resistente balístico formado a partir de un material compuesto fibroso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un método para formar un material compuesto fibroso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:

a) proporcionar una primera película polimérica exterior;

5 b) unir dicha primera capa fibrosa a la primera película polimérica exterior; comprendiendo la primera capa fibrosa una pluralidad de fibras en las que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo;

c) unir una película polimérica central a la primera capa fibrosa;

10 d) unir una segunda capa fibrosa a la película polimérica central; comprendiendo la segunda capa fibrosa una pluralidad de fibras en las que dichas fibras están al menos parcialmente revestidas con un material aglutinante polimérico que es resistente a la disolución por agua y resistente a la disolución por uno o más de petróleo y disolventes derivados de petróleo; y

e) unir una segunda película polimérica exterior a la segunda capa fibrosa.

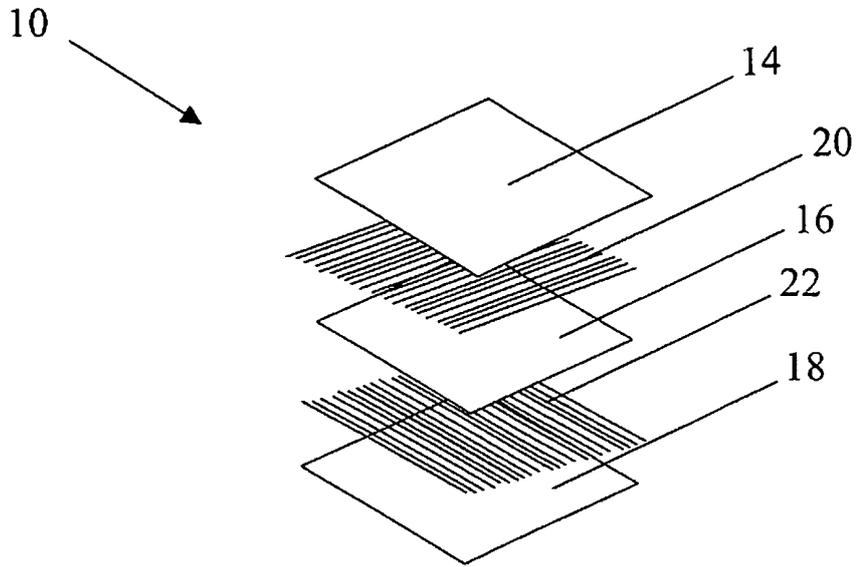


FIG. 1

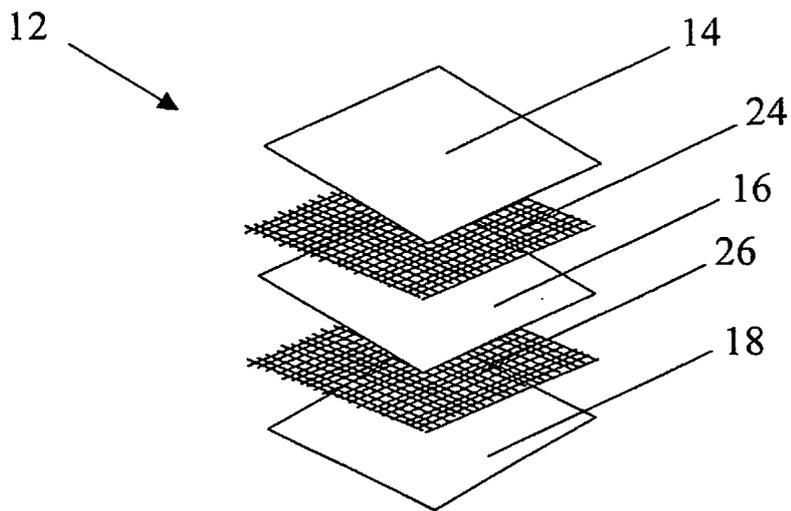


FIG. 2