(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 393 228**

(51) Int. Cl.:
B29B 15/12 (2006.01)
F41H 5/04 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08732893 .6**
(96) Fecha de presentación: **27.03.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2132015**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

(54) Título: **Método para aplicar múltiples revestimientos a un sustrato fibroso, y material compuesto fibroso**

(30) Prioridad:
28.03.2007 US 729257

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2012

(73) Titular/es:
HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962-2245, US

(72) Inventor/es:
ARDIFF, HENRY G.;
ARVIDSON, BRIAN D.;
BHATNAGAR, ASHOK;
WAGNER, LORI L. y
PRIOR, DUANE R.

(74) Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 393 228 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

Método para aplicar múltiples revestimientos a un sustrato fibroso, y material compuesto fibroso

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La invención se refiere a la aplicación de múltiples revestimientos poliméricos sobre un sustrato fibroso, y a un material compuesto fibroso. Más particularmente, la invención se refiere a la aplicación de múltiples revestimientos poliméricos diferentes sobre sustratos fibrosos sin considerar incompatibilidades químicas o físicas de los materiales del revestimiento polimérico.

Descripción de la técnica relacionada

Los desarrollos en la técnica de materiales compuestos basados en fibras, y particularmente en la técnica de artículos antibalísticos, están siendo impulsados por la necesidad de un mayor comportamiento, una mayor funcionalidad y menores costes. A medida que los materiales se hacen más sofisticados y complejos, también lo hacen las técnicas de procesamiento. Por ejemplo, en la industria de artículos antibalísticos, los materiales compuestos antibalísticos están formados de fibras de resistencia elevada, fibras las cuales se pueden encapsular o embeber en un material aglutinante polimérico (matriz polimérica) para formar tejidos tejidos o no tejidos que son rígidos o flexibles. Estos materiales compuestos presentan diversos grados de resistencia a la penetración por impacto a gran velocidad de proyectiles tales como balas, granadas, metralla, y similares.

Se sabe que las propiedades de rigidez, impacto y propiedades balísticas de los artículos formados a partir de tales materiales compuestos antibalísticos se ven afectadas por el módulo de tracción de los polímeros aglutinantes que revisten a las fibras. 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 tanto compuestos construidos con polímeros de mayor módulo como también en comparación con la misma estructura de fibras sin uno o más revestimientos de un material aglutinante polimérico. Sin embargo, los materiales aglutinantes poliméricos de bajo módulo de tracción también producen materiales compuestos de menor rigidez. En ciertas aplicaciones, particularmente aquellas en las que un material compuesto debe funcionar tanto en modo antibalístico como estructural, existe la necesidad de una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Adicionalmente, además de estas propiedades, puede ser deseable que los tejidos antibalísticos muestren una buena resistencia medioambiental, particularmente resistencia a la disolución, penetración y/o transpiración por líquidos potencialmente perjudiciales, tales como agua marina y disolventes orgánicos. Desafortunadamente, muy pocos materiales aglutinantes convencionales son capaces de proporcionar todas las propiedades deseadas explicadas aquí. Sin embargo, se ha encontrado que la combinación de múltiples capas de diferentes materiales poliméricos puede combinar las propiedades beneficiosas de cada material individual en una única estructura de tejido.

El documento US 2.965.532 describe un procedimiento para revestir un plástico reforzado con vidrio poniendo en contacto el plástico reforzado con vidrio con un material resinoso revestido sobre un soporte de celofán, que se retira subsiguientemente, para permitir que el material resinoso permanezca sobre el plástico reforzado con vidrio.

El documento US 5.804.015 describe un procedimiento para revestir una red de fibras con un material matriz para formar una capa de red de fibras, adhiriendo dos o más capas juntas y creando un patrón con relieve sobre al menos una de las dos superficies resultantes.

En la técnica, se usan dos técnicas de revestimiento generales para revestir materiales aglutinantes poliméricos sobre fibras o tejidos. En un método, una serie de fibras se reviste o impregna, y después se conforma en una banda. En otro método, las fibras se conforman primero en una banda o tejido, y después se revisten. Sin embargo, en algunas situaciones, ninguno de los dos métodos es aceptable para la aplicación de múltiples revestimientos de materiales diferentes, particularmente cuando los revestimientos comprenden materiales que son incompatibles. En consecuencia, existe la necesidad en la técnica de mejorar la capacidad para aplicar discretamente materiales que sean física o químicamente incompatibles sobre sustratos fibrosos, y para reducir el número de etapas individuales necesarias para hacerlo.

La presente invención proporciona una nueva técnica para introducir múltiples materiales en una banda fibrosa en un procedimiento en el que se transfiere un material polimérico desde un soporte a un sustrato fibroso que se ha prerrevestido con otro material polimérico. En una realización preferida, el procedimiento de la invención es un híbrido de una técnica específica de revestimiento con rodillo inverso alimentado desde bandeja y una técnica particular de inmersión y escurrimiento. Los materiales compuestos fabricados separadamente a partir de cada una de estas técnicas de revestimiento han logrado grados variables de éxito. Una técnica de revestimiento con rodillo inverso alimentado desde bandeja es deseable porque hay un control muy exacto de la cantidad de aglutinante de matriz de resina que se añade al producto. Sin embargo, la aplicación de un material aglutinante líquido sobre una banda fibrosa seca provoca que las fibras esparcidas se constriñan en haces de hilos discretos en grados variables, dependiendo de las características de los hilos. Una técnica de inmersión y escurrimiento es deseable debido a que

un material aglutinante líquido se introduce en las fibras antes del esparcimiento de los hilos, potenciando de ese modo el esparcimiento de los haces de hilos. Sin embargo, las diferencias en la viscosidad, la velocidad de la línea, la presión de los rodillos de presión, etc., puede provocar fluctuaciones sustanciales en la cantidad de líquido recogido por la banda fibrosa. Adicionalmente, en la formación de cintas unidireccionales ("UDT"), que son bien conocidas en la técnica, la UDT tiene muy poca resistencia en la dirección transversal, incluso aunque es muy fuerte en la dirección de la máquina debido a la orientación de las fibras. En consecuencia, la unión de un papel de liberación (u otro soporte) da a la UDT alguna resistencia transversal hasta que se puede conformar en un tejido. Sin embargo, con la técnica de revestimiento de inmersión y escurrimiento, la unión de una UDT al soporte puede ser inconsistente y débil, y puede impedir el procesamiento futuro en un tejido. La combinación híbrida propuesta de estos dos métodos supera los problemas asociados con las dos técnicas individualmente.

De forma importante, el procedimiento de la invención permite la aplicación de diferentes materiales aglutinantes poliméricos sobre un sustrato fibroso para aprovechar las propiedades beneficiosas de los diferentes materiales. Estos materiales se pueden aplicar a las fibras sin tener en cuenta incompatibilidades químicas o físicas, y esta técnica permite combinaciones de materiales cuando la introducción por etapas no sería de otro modo posible. El procedimiento también es adecuado para aplicar múltiples capas del mismo material polimérico sobre un sustrato.

Sumario de la invención

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

a) proporcionar un sustrato fibroso que comprende un conjunto de fibras, teniendo el conjunto de fibras un primer material polimérico líquido sobre una superficie de las mismas;

b) proporcionar un soporte, teniendo el soporte un segundo material polimérico líquido sobre una superficie del mismo;

c) después, unir el conjunto de fibras y el soporte, poniendo en contacto el primer material polimérico con el segundo material polimérico; y después

d) separar el soporte del conjunto de fibras, de manera que al menos una porción del segundo material polimérico permanece sobre el primer material polimérico en el conjunto de fibras, puesto que las moléculas poliméricas de las capas poliméricas se entremezclan;

en el que el primer material polimérico y el segundo material polimérico se secan después de la etapa c) pero antes de la etapa d); o el primer material polimérico y el segundo material polimérico se secan después de la etapa d).

En las reivindicaciones dependientes se definen realizaciones preferidas de la invención.

Breve descripción del dibujo

La FIG. 1 es una representación esquemática que ilustra un procedimiento para aplicar un revestimiento de múltiples capas sobre un sustrato fibroso utilizando una técnica híbrida de revestimiento.

Descripción detallada de la invención

La invención presenta un método para aplicar múltiples capas poliméricas sobre sustratos fibrosos que forman materiales compuestos fibrosos que tienen propiedades mejoradas. En el método de la invención, se revisten independientemente con materiales poliméricos dos sustratos separados, seguido del emparejamiento de los dos sustratos para poner en contacto los materiales poliméricos respectivos, y después eliminar uno de los sustratos. Más específicamente, uno de los sustratos es un material fibroso que comprende una o más fibras, con lo que una primera capa polimérica que comprende el primer material polimérico se deposita directamente sobre una superficie de las fibras, y después se aplica una segunda capa polimérica que comprende el segundo material polimérico sobre la primera capa polimérica en las fibras.

Según la invención, el primer sustrato es un sustrato fibroso que comprende preferiblemente fibras de resistencia elevada y de módulo de tracción elevado, que son útiles para la formación de materiales y artículos que tienen una resistencia superior a la penetración balística. Para los fines de la invención, los materiales y artículos que tienen resistencia superior a la penetración balística describen aquellos que muestran diferentes propiedades frente a proyectiles de alta velocidad. También muestran excelentes propiedades de resistencia frente a la penetración de fragmentos, tales como metralla. Sin embargo, los sustratos fibrosos de la invención pueden comprender cualquier tipo de fibra.

El segundo sustrato es un soporte que se puede formar a partir de cualquier tipo de material que es capaz de soportar una capa polimérica sobre una superficie del soporte, y capaz de transferir al menos una porción de la capa polimérica desde dicho soporte al sustrato fibroso. En una realización de la invención, el soporte puede ser un soporte integrado en el procedimiento, que es un componente de un aparato de procesamiento, tal como una cinta transportadora, o puede ser un sustrato independiente de un solo uso o de múltiples usos. Por ejemplo, el soporte puede ser una cinta transportadora, o puede ser un sustrato independiente hecho de fibra de vidrio revestida con

politetrafluoroetileno (“PTFE”), fibra de vidrio revestida con silicona, tejido de aramida revestido con PTFE, tejido de aramida revestido con silicona, acero revestido con PTFE, acero revestido con silicona, tejido tratado con caucho, un forro de liberación de papel revestido con silicona, un forro de liberación de película polimérica revestida con silicona, una película de polietileno, una película de polipropileno, una película de poliéster, una película de nailon, una película de polimetilpenteno, o una combinación de los mismos. Otros materiales no especificados aquí también pueden formar soportes adecuados como se puede determinar por un experto en la técnica. Según se pueda considerar necesario, también se pueden emplear múltiples soportes para llevar a cabo el procedimiento de la invención. En tal caso, el tipo de material que comprende cada soporte se seleccionará independientemente de los demás, y se pueden usar múltiples soportes para revestir un segundo material polimérico sobre un único sustrato fibroso, si se desea.

Cada uno del sustrato fibroso y del soporte se reviste independientemente con materiales poliméricos. Para los fines de la presente invención, el término “reviste”, como se usa aquí, no pretende limitar el método mediante el cual las capas poliméricas se aplican sobre la superficie del sustrato fibroso. En consecuencia, los sustratos fibrosos de la invención y el soporte se pueden revestir, impregnar con, embeber, o aplicar de otro modo con cada material polimérico. Los materiales poliméricos se pueden aplicar directamente a la fibra o fibras del sustrato fibroso y/o al soporte usando cualquier método apropiado que se determine fácilmente por un experto en la técnica. Por ejemplo, los materiales poliméricos se pueden aplicar a sus sustratos respectivos en forma de disolución, revistiendo por pulverización, por extrusión o por laminación una disolución del material polimérico sobre superficies de 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 o dispersar el polímero o polímeros, seguido del secado. Los materiales poliméricos se pueden extruir sobre sus sustratos respectivos usando técnicas conocidas convencionalmente, tales como a través de una matriz de ranura, o a través de otras técnicas tales como sistemas grabado directo, de varilla de Meyer y cuchilla de aire, que son bien conocidos en la técnica. Otro método es aplicar un polímero puro de cada material de revestimiento a las fibras como un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión, o como un lecho fluidizado. Como alternativa, cada revestimiento se puede aplicar como una disolución, emulsión o dispersión en un disolvente adecuado que no afecte adversamente a las propiedades de las fibras a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, el sustrato fibroso se puede transportar a través de una disolución del material aglutinante polimérico para revestir sustancialmente un sustrato con un primer material polimérico, y después se puede secar para formar un sustrato fibroso revestido. El soporte se puede revestir de forma similar con un segundo material polimérico.

En otra técnica de revestimiento, cada uno del sustrato o sustratos fibrosos y soporte se puede sumergir en un baño de una disolución que contiene el primer material polimérico o el segundo material polimérico disuelto o disperso en un disolvente adecuado, y después se puede secar mediante la evaporación o volatilización del disolvente. Con respecto al sustrato fibroso, este método preferiblemente reviste al menos parcialmente cada fibra individual con el primer material polimérico, encapsulando preferiblemente cada una de las fibras individuales o cubriendo toda o sustancialmente toda el área superficial de las fibras con el material polimérico. El procedimiento de inmersión se puede repetir varias veces según se requiera para colocar una cantidad deseada de material polimérico sobre el sustrato/soporte.

Con respecto particularmente a sustratos fibrosos, se pueden usar otras técnicas para aplicar un 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 temperatura elevada, ya sea antes o después de la eliminación del disolvente de las fibras (si se usa una técnica de formación de fibras de hilado en gel). La fibra se puede estirar entonces a temperaturas elevadas para producir fibras revestidas. La fibra de gel se puede hacer pasar a través de una disolución del polímero de revestimiento apropiado, en 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 se haga pasar a la fibra a la disolución. Como alternativa, las fibras se pueden 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 las fibras finales.

En la Fig. 1 se proporciona una ilustración esquemática de una técnica de revestimiento preferida, y se describe en los ejemplos más abajo. Esta técnica de revestimiento es un híbrido de las técnicas convencionalmente conocidas de revestimiento con rodillo inverso alimentado desde bandeja y de revestimiento de inmersión y escurrimiento, que se describen con más detalle en los ejemplos más abajo. Después de que el sustrato o sustratos fibrosos y el soporte se revisten cada uno con sus materiales poliméricos respectivos, el sustrato/sustratos y el soporte se juntan y se unen poniendo en contacto el primer material polimérico con el segundo material polimérico. El sustrato fibroso y el soporte se pueden emparejar manualmente, mediante un conjunto transportador automatizado que junta a los dos sustratos vía una secuencia de rodillos, o mediante cualquier otro medio adecuado como se determinaría fácilmente por un experto en la técnica. Después de que las dos capas poliméricas húmedas se juntan, el conjunto se hace pasar preferiblemente a través de un horno para eliminar cualquier disolvente de los materiales de resina líquidos, dando como resultado una cinta unidireccional anclada al soporte (por ejemplo papel de liberación). Después, el soporte se separa del sustrato fibroso de manera que al menos una porción del segundo material polimérico permanece sobre el primer material polimérico en el sustrato fibroso.

El soporte se puede retirar del sustrato fibroso revestido en cualquier número de veces diferentes, dependiendo de la integridad mecánica del sustrato fibroso revestido o de los requisitos del procesamiento aguas abajo. Por ejemplo, en caso de que la banda fibrosa revestida tenga suficiente integridad después del revestimiento y del secado, el soporte se puede retirar a la salida del horno de secado por medio de un rodillo de presión. En este rodillo de presión, la banda fibrosa se separará del soporte y se enrollará en un núcleo. Esta separación se puede provocar haciendo que la banda fibrosa siga un recorrido de banda después del rodillo de presión, mientras que el portador es forzado a seguir un segundo recorrido de banda. El soporte, dependiendo de su realización, también se puede enrollar a un núcleo (en el caso de un papel de liberación revestido con silicona), o puede volver a través de la máquina de revestimiento para su reutilización (como en el caso de una cinta transportadora integrada). El soporte también se puede retirar manualmente o mediante cualquier otro medio adecuado, como se determinaría fácilmente por un experto en la técnica. El soporte también se puede dejar sobre la banda fibrosa para ayudar a un procesamiento subsiguiente y después se elimina posteriormente, tal como puede ser el caso con papel de liberación revestido con silicona. En algunas situaciones, el soporte se puede dejar como un componente del tejido final, como en el caso de una película integrada.

Para ilustrar la retirada aguas abajo del soporte, se obtiene un conjunto de cinta unidireccional, que comprende un papel de liberación revestido con silicona unido a una banda fibrosa unidireccional impregnada con dos resinas, usando la técnica de revestimiento doble descrita en esta invención. Después, esta cinta unidireccional se seca en un horno de revestidor. La cinta unidireccional se procesa entonces adicionalmente en un tejido no tejido en forma de capas cruzadas, para la evaluación subsiguiente. Este procesamiento implica cortar una serie de cuadrados de la cinta unidireccional, coger los cuadrados, orientarlos en forma de lado de fibra con lado de fibra, y girar uno de los cuadrados de manera que la dirección de sus fibras sea perpendicular a la dirección de las fibras del otro cuadrado. Esto es una configuración convencional no tejida de 0º/90º, usada por Honeywell International Inc. para formar sus materiales bien conocidos SPECTRA SHIELD®. Estos pares de cuadrados en capas cruzadas se colocan entonces en una prensa en la que se hacen pasar juntos a una temperatura de 240ºF (115,6ºC) y a una presión de 100 PSI (689,5 kPa) durante 15 minutos. La prensa se enfría entonces hasta la temperatura ambiente, y se libera la presión. Los cuadrados de banda fibrosa están unidos ahora entre sí. El papel de liberación revestido con silicona se retira entonces de ambos lados de este material compuesto simplemente tirando del papel (por ejemplo manualmente) desde el tejido de tipo SPECTRA SHIELD® no tejido, de monocapa, resultante.

El método de la invención es particularmente útil para revestir sustratos fibrosos con un revestimiento de múltiples capas, en el que se forma una primera capa polimérica y una segunda capa polimérica a partir de diferentes polímeros que pueden incluso ser química o físicamente incompatibles entre sí. Este método es también particularmente útil cuando las mezclas del primer polímero y del segundo polímero son metaestables, de manera que el material mezclado tiene un tiempo útil de empleo corto. El primer material polimérico y el segundo material polimérico se aplican al sustrato o sustratos fibrosos y al soporte, respectivamente, como líquidos. Lo más preferible, el primer material polimérico y el segundo material polimérico se ponen en contacto entre sí como líquidos para facilitar su miscibilidad y adhesión a sus interfaces de contacto. En otras palabras, el segundo polímero se pone preferiblemente en contacto con el primer polímero como un líquido, mientras que el primer polímero está húmedo. Se prefiere la aplicación en húmedo debido a que facilita la adhesión de las capas poliméricas, en la que las capas individuales están unidas en las superficies donde están en contacto entre sí, puesto que las moléculas poliméricas de las capas poliméricas se entremezclan en sus interfaces de contacto y se funden juntas al menos parcialmente. Aunque la humectación no garantiza la adhesión, la humectación o miscibilidad es necesaria para la adhesión. Se ha encontrado inesperadamente que la aplicación de “húmedo sobre húmedo” de materiales poliméricos distintos, tal como la fusión de un líquido polimérico que contiene flúor y un líquido polimérico que no contiene flúor, promueve su miscibilidad y facilita su adherencia entre sí.

Para los fines de la invención, un polímero líquido incluye polímeros que se combinan con un disolvente u otro líquido capaz de disolver o dispersar un polímero. Aunque se puede usar cualquier líquido capaz de disolver o dispersar un polímero, los grupos preferidos de disolventes incluyen agua, aceites de parafina, y disolventes aromáticos o disolventes de hidrocarburos, incluyendo los disolventes específicos ilustrativos el aceite de parafina, xileno, tolueno, octano, ciclohexano, metiletilcetona (MEK) y acetona. Las técnicas usadas para disolver o dispersar los polímeros del revestimiento en los disolventes serán aquellas usadas convencionalmente para el revestimiento de materiales similares sobre una variedad de sustratos.

Cuando los materiales poliméricos se aplican como líquidos, los polímeros húmedos se pueden secar antes de separar el soporte de los sustratos fibrosos, o después de separar el soporte de los sustratos fibrosos. El secado se produce muy probablemente después de unir el sustrato fibroso y el soporte, pero antes de separar el soporte del sustrato fibroso. Sin embargo, los materiales poliméricos se podrían secar parcialmente entre estas dos etapas, y se podría completar durante o después de la etapa de separación de los dos sustratos en tanto que la composición polimérica permita la cohesión de las fibras. Separado del secado, los materiales poliméricos se pueden curar antes, durante o después de la fabricación de los artículos balísticos. El curado polimérico puede tener lugar naturalmente en condiciones ambientales, o se puede forzar mediante temperaturas elevadas a tiempos prolongados, y típicamente se lleva a cabo en algún momento después de separar el soporte del sustrato fibroso. El tiempo del curado puede depender del tipo de estructura de tejido que se esté formando. Por ejemplo, cuando se forman tejidos no tejidos consolidando una pluralidad de capas de fibras paralelas, en capas cruzadas, el curado tendría lugar muy probablemente después de separar el soporte del sustrato fibroso y después de colocar en capas cruzadas las

capas de las fibras componentes. Una estructura de cinta unidireccional (unicinta) que no se una directamente a otras unicintas antes de la consolidación puede curar su revestimiento de múltiples capas antes, durante o después de separar el soporte del sustrato fibroso.

Como se usa aquí, una “fibra” es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que 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 de múltiples lóbulos irregulares o regulares, que tienen uno o más lóbulos regulares o irregulares que se extienden desde el eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean de un solo lóbulo y tengan una sección transversal sustancialmente circular.

Como se usa aquí, una “fibra de módulo de tracción elevado y de resistencia elevada” 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 a la ruptura de al menos alrededor de 8 J/g o más, cada uno medido 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 a la tracción, expresado como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier), de una probeta no sometida a esfuerzo. El “módulo inicial” de una fibra es la propiedad de un material representativo de su resistencia a la deformación. La expresión “módulo de tracción” se refiere a la relación del cambio en la tenacidad, expresado en gramos-fuerza por denier (g/d), al cambio en la deformación, expresado como una fracción de la longitud de la fibra original (in/in).

Los materiales de fibras de resistencia elevada y módulo a la tracción elevado particularmente adecuados para la formación de materiales y artículos antibalísticos incluyen fibras de poliolefinas, incluyendo polietileno de alta densidad y baja densidad. Se prefieren particularmente fibras poliolefínicas de cadena extendida, tales como fibras de polietileno muy orientadas, de peso molecular elevado, particularmente fibras de polietileno de peso molecular ultraelevado, y fibras de polipropileno, particularmente fibras de polipropileno de peso molecular ultraelevado. También son adecuadas las fibras de aramida, tales como poli(fenilendiamina tereftalamida), 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 de polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliésteres de cristales líquidos, fibras de vidrio, fibras de grafito, y fibras de varillas rígidas tales como fibras M5®. Cada uno de estos tipos de fibras es conocido convencionalmente en la técnica. También son adecuados para producir fibras poliméricas los copolímeros, polímeros de bloques, y mezclas de los materiales anteriores.

Los tipos de fibras preferidos para tejidos antibalísticos incluyen fibras de polietileno, particularmente fibras de polietileno de cadena extendida, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de copoliésteres de cristales líquidos, fibras de polipropileno, particularmente fibras de polipropileno de cadena extendida muy orientadas, fibras de polialcohol vinílico, fibras de poliacrilonitrilo, y fibras de varillas rígidas, particularmente fibras M5®.

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 procedimientos de hilatura en disolución, tales como los descritos en las patentes U.S. 4.137.394 o 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 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 fibras de aramida (poliamida aromática) o para-aramida. Están comercialmente disponibles, y se describen, por ejemplo, en la patente U.S. 3.671.542. Por ejemplo, los filamentos de poli(p-fenilentereftalamida) útiles están comercialmente disponibles de Dupont Corporation con la marca KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenilenisoftalamida), disponibles comercialmente de Dupont con la marca NOMEX® y las fibras disponibles comercialmente de Teijin con la marca TWARON®; las fibras de aramida disponibles comercialmente de Kolon Industries, Inc. de Corea con la marca HERACRON®; las fibras de *p*-aramida SVM™ y RUSAR™, que están disponibles comercialmente de Kamensk Volokno JSC de Rusia, y las fibras de *p*-aramida ARMOS™, disponibles comercialmente de JSC Chim Volokno de Rusia.

Las fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención están comercialmente disponibles y se describen por ejemplo en las patentes 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 la marca ZYLON® de Toyobo Co. Las fibras de copoliésteres de cristales líquidos 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 de polialcohol vinílico (PV-OH) adecuadas 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 fibras es conocido convencionalmente y están ampliamente disponibles en forma comercial.

Los otros tipos de fibras adecuadas para uso en la presente invención incluyen fibras de varillas rígidas tales como fibras M5®, y combinaciones de 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-dihidroxi-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, 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 de polietileno SPECTRA®, fibras de aramida Kevlar®, y fibras de aramida TWARON®.

Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado, tal como, por ejemplo, 50 a 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 todavía más preferiblemente de alrededor de 800 a alrededor de 1500 denier. La selección está gobernada por consideraciones de eficacia balística y coste. Las fibras más finas son más costosas de fabricar y de tejer pero pueden producir una mayor eficacia balística por peso unitario.

Las fibras preferidas para los fines de la invención son fibras de polietileno de cadena extendida de resistencia elevada y módulo de tracción elevado, o fibras de para-aramida de resistencia elevada y de módulo de tracción elevado. Como se señala anteriormente, una fibra de resistencia elevada y módulo de tracción elevado 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 a la ruptura preferida de alrededor de 8 J/g o más, cada uno medido mediante ASTM D2256. En una 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 todavía más preferiblemente 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 todavía más preferiblemente alrededor de 1.500 g/denier o más. Las fibras de la invención también tienen una energía a la ruptura preferida 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 todavía más preferiblemente tienen una energía a la ruptura de alrededor de 40 J/g o más.

Estas propiedades de resistencia elevada 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 generalmente explica la formación de fibras de polietileno de cadena extendida de resistencia elevada preferidas empleadas en la presente invención. Tales métodos, incluyendo los procedimientos de fibras que se hacen crecer en disolución o fibras en gel, son bien conocidos en la técnica. Los métodos para formar cada uno de los otros tipos de fibras preferidos, incluyendo fibras de para-aramida, también son convencionalmente conocidos en la técnica, y las fibras están comercialmente disponibles.

Como se cita aquí, un sustrato fibroso se considera una fibra individual en la mayoría de las realizaciones, pero alternativamente se puede considerar un tejido cuando se une una pluralidad de fibras como una estructura monolítica antes de la aplicación del primer material polimérico, tal como con un tejido tejido que comprende una pluralidad de fibras tejidas. El método de la invención también se puede llevar a cabo cuando el sustrato fibroso comprende una pluralidad de fibras que están dispuestas como una banda de fibras u otra disposición de múltiples fibras que no se considera técnicamente un tejido en el momento del revestimiento. Esta realización se describe aquí como el revestimiento de un primer material polimérico sobre una pluralidad de sustratos fibrosos. De este modo, la etapa de unir el sustrato fibroso y el soporte comprende fusionar el soporte con la pluralidad de sustratos fibrosos. Cuando está presente una pluralidad de fibras, cada fibra se puede revestir secuencial o consecutivamente con el primer material polimérico, y después se puede revestir secuencial o consecutivamente con el segundo material polimérico. En una realización preferida de la invención, el primer material polimérico se aplica sobre un tejido tejido o sobre una pluralidad de fibras individuales que están dispuestas en una banda de fibras para formar una banda revestida. Las fibras de una banda de fibras revestida se dividirán después en una pluralidad de capas de fibras no tejidas para la formación de un tejido no tejido, o se tejerán en un tejido. Como alternativa, se puede aplicar un primer material polimérico sobre al menos un conjunto no tejido de fibras que no es parte de una banda de fibras. Se debería entender que los tejidos no tejidos se forman fusionando una pluralidad de fibras con uno o más materiales aglutinantes poliméricos. En consecuencia, el sustrato fibroso típicamente no será un tejido no tejido, sino más bien una disposición de fibras que sirve como un precursor para un tejido no tejido. Sin embargo, como es el caso con los sustratos de tejidos tejidos, los tejidos no tejidos se pueden revestir usando este método para aplicar materiales poliméricos protectores adicionales sobre una o más superficies del tejido.

Uno o ambos del primer material polimérico y/o segundo material polimérico pueden funcionar como un material aglutinante que une juntas una pluralidad de fibras por medio de sus características adhesivas o después de ser sometido a condiciones bien conocidas de calor y/o presión. Este tipo de material aglutinante polimérico también se denomina en la técnica como material de matriz polimérico. Como se señala anteriormente, el método de la invención es particularmente útil para revestir sustratos fibrosos con un revestimiento de múltiples capas, en el que una primera capa polimérica y una segunda capa polimérica se forman a partir de diferentes polímeros que incluso pueden ser química o físicamente incompatibles entre sí. Se ha encontrado que el procedimiento de la invención es particularmente útil cuando uno del primer o segundo material polimérico comprende un polímero que contiene flúor y el otro material polimérico comprende un polímero que no contiene flúor que se usa convencionalmente como un material de matriz polimérico en la técnica de materiales compuestos antibalísticos.

Como se usa aquí, un material polimérico “que contiene flúor” describe un material formado de al menos un polímero que incluye átomos de flúor. Tal incluye fluoropolímeros y/o materiales que contienen fluorocarbonos, es decir, resinas fluorocarbonadas. Una “resina fluorocarbonada” se refiere generalmente a polímeros que incluyen grupos fluorocarbonados. Los materiales que contienen flúor, particularmente fluoropolímeros y materiales de resina de fluorocarbono, son conocidos normalmente por su excelente resistencia química y propiedades de barrera frente a la humedad. Particularmente, en otras técnicas son deseables los polímeros que contienen flúor debido a su resistencia a la disolución, penetración y/o transpiración por agua marina, y resistencia a la disolución, penetración y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos, tales como gasolina de motores diésel, gasolina no de motores diésel, lubricante de pistolas, petróleo y disolventes orgánicos derivados del petróleo. En la técnica de materiales antibalísticos, los revestimientos que contienen flúor contribuyen ventajosamente a la retención de las propiedades de resistencia balística de un tejido después de la exposición prolongada a líquidos potencialmente dañinos.

De forma importante, cuando los polímeros que contienen flúor se aplican sobre fibras de resistencia elevada y antibalísticas junto con otro material de matriz polimérico convencional que se usa convencionalmente en la técnica de tejidos antibalísticos, el comportamiento balístico de un material compuesto antibalístico formado de ellos se retiene sustancialmente después de que el material compuesto se sumerge en agua, por ejemplo agua marina, o gasolina. Más específicamente, se ha encontrado que los tejidos que incluyen fibras revestidas con una capa de un polímero que contiene flúor y una capa aplicada separadamente de un polímero matriz que no contiene flúor convencional tienen un % de retención V_{50} significativamente mejorado después de la inmersión en agua marina o en gasolina, es decir, una retención mayor del 90% como se ilustra en los Ejemplos de la invención, en comparación con tejidos formados con solamente materiales poliméricos que no contienen flúor. Tales materiales también tienen una tendencia significativamente reducida a absorber agua marina o gasolina en comparación con tejidos formados sin una capa polimérica que contiene flúor, puesto que el polímero que contiene flúor sirve como una barrera entre filamentos individuales, fibras y/o tejidos y el agua marina o la gasolina.

El fluoropolímero y los materiales de resina fluorocarbonada útiles aquí incluyen homopolímeros fluoropoliméricos, copolímeros fluoropoliméricos, o sus mezclas, como son bien conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, las patentes U.S. números 4.510.301, 4.544.721 y 5.139.878. Los ejemplos de fluoropolímeros útiles incluyen, pero no se limitan a, homopolímeros y copolímeros de clorotrifluoroetileno, copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, copolímeros de etileno-propileno fluorados, perfluoroalcoxietileno, policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, polifluoruro de vinilo, polifluoruro de vinilideno, y copolímeros y mezclas de los mismos.

Como se usa aquí, copolímeros incluye polímeros que tienen dos o más componentes monoméricos. Los fluoropolímeros preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de policlorotrifluoroetileno. Se prefieren particularmente materiales PCTFE homopolímeros de policlorotrifluoroetileno (PCTFE) vendidos con la marca ACLON™ y que están comercialmente disponibles de Honeywell International Inc. de Morristown, Nueva Jersey. Los fluoropolímeros o resinas fluorocarbonadas más preferidas incluyen polímeros modificados con fluorocarbonos, particularmente fluoro-oligómeros y fluoropolímeros formados injertando cadenas laterales fluorocarbonadas sobre poliéteres convencionales (es decir, poliéteres modificados con fluorocarbono), poliésteres (es decir, poliésteres modificados con fluorocarbono), polianiones (es decir, polianiones modificados con fluorocarbono) tales como poliácido acrílico (es decir, poliácido acrílico modificado con fluorocarbono) o poliacrilatos (es decir, poliacrilatos modificados con fluorocarbono), y poliuretanos (es decir, poliuretanos modificados con fluorocarbono). Estas cadenas laterales fluorocarbonadas o compuestos perfluorados se producen generalmente mediante un proceso de telomerización, y se denominan como fluorocarbonos de C_8. Por ejemplo, un fluoropolímero o resina fluorocarbonada puede derivar de la telomerización de un fluorocompuesto insaturado, que forma un fluorotelómero, en el que dicho fluorotelómero se modifica adicionalmente para permitir la reacción con un poliéter, poliéster, polianión, poliácido acrílico, poliacrilato o poliuretano, y en el que el fluorotelómero se injerta entonces sobre un poliéter, poliéster, polianión, poliácido acrílico, poliacrilato o poliuretano. Los ejemplos representativos buenos de estos polímeros que contienen fluorocarbono son productos fluoropoliméricos NUVA®, comercialmente disponible de Clariant International, Ltd. de Suiza. También son muy preferidos otras resinas fluorocarbonadas, fluoro-oligómeros y fluoropolímeros que tienen cadenas laterales a base de perfluoroácidos y a base de perfluoroalcoholes. También son adecuados los fluoropolímeros y resinas fluorocarbonadas que tienen cadenas laterales fluorocarbonadas de longitudes más cortas, tales como C_6, C_4 o C_2, tales como los fluorocompuestos POLYFOX™, comercialmente disponible de Omnova Solutions, Inc. de Fairlawn, Ohio.

Un material polimérico que contiene flúor también puede comprender una combinación de un fluoropolímero o un material que contiene fluorocarbono con otro polímero, incluyendo mezclas con materiales aglutinantes poliméricos convencionales descritos aquí. En una realización preferida, un material polimérico que comprende un polímero que contiene flúor es una mezcla de un polímero que contiene flúor y un polímero acrílico. Los polímeros acrílicos preferidos incluyen no exclusivamente ésteres de ácido acrílico, particularmente ésteres de ácido acrílico derivados de monómeros tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de 2-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, y acrilato de terc-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los polímeros acrílicos preferidos también incluyen particularmente ésteres de ácido metacrílico derivados de monómeros tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de 2-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo y metacrilato de 2-etilhexilo. También se prefieren los copolímeros y terpolímeros obtenidos de cualquiera de estos monómeros constituyentes, junto con aquellos que también incorporan acrilamida, n-metilolacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y anhídrido maleico. También son adecuados los polímeros acrílicos modificados que se modifican con monómeros no acrílicos. Por ejemplo, copolímeros acrílicos y terpolímeros acrílicos que incorporan monómeros vinílicos adecuados tales como: (a) olefinas, incluyendo etileno, propileno e isobutileno; (b) estireno, N-vinilpirrolidona y vinilpiridina; (c) éteres vinílicos, incluyendo vinilmetiléter, viniletiléter y vinil-n-butiléter; (d) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, incluyendo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y decanoatos de vinilo; y (e) haluros de vinilo, incluyendo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dicloruro de etileno y cloruro de propenilo. Los monómeros vinílicos que igualmente son adecuados son diésteres de ácido maleico y diésteres de ácido fumárico, en particular de alcanoles monohidroxilados que tienen 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono, incluyendo maleato de dibutilo, maleato de dihexilo, maleato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dihexilo y fumarato de dioctilo.

Se prefieren polímeros y copolímeros acrílicos debido a su estabilidad hidrolítica inherente, que es debida a la cadena principal de carbono lineal de estos polímeros. Los polímeros acrílicos también son preferidos debido al amplio intervalo de propiedades físicas disponibles en materiales comercialmente producidos. El intervalo de propiedades físicas disponibles en resinas acrílicas concuerda, y quizá excede, el intervalo de propiedades físicas que se piensa que es deseable en materiales aglutinantes poliméricos en resinas de matriz de materiales compuestos antibalísticos.

Como se cita aquí, los materiales de matriz poliméricos convencionales, es decir, materiales aglutinantes poliméricos, incluyen una amplia variedad de materiales. Tales incluyen tanto materiales elastoméricos de módulo bajo como materiales rígidos de módulo elevado. Los materiales elastoméricos de módulo bajo preferidos son aquellos que tienen un módulo de tracción inicial menor que alrededor de 6.000 psi (41,3 MPa), y los materiales rígidos de módulo elevado preferidos son aquellos que tienen un módulo de tracción inicial de al menos alrededor de 100.000 psi (689,5 MPa), cada uno medido a 37ºC mediante ASTM D638. Como se usa aquí en toda la memoria, la expresión módulo de tracción significa el módulo de elasticidad según se mide mediante ASTM 2256 para una fibra, y mediante ASTM D638 para un material aglutinante polimérico.

Un material aglutinante polimérico elastomérico puede comprender una variedad de materiales. Un material aglutinante elastomérico preferido comprende un material elastomérico de bajo módulo. Para los fines de esta invención, un material elastomérico de bajo módulo tiene un módulo de tracción medido a alrededor de 6.000 psi (41,4 MPa) o menos según los procedimientos de ensayo de ASTM D638. Preferiblemente, el módulo de tracción del elastómero es alrededor de 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente alrededor de 2400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente 1200 psi (8,23 MPa) o menos, y todavía más preferiblemente es alrededor de 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea (Tg) del elastómero es preferiblemente alrededor de 0ºC o menos, más preferiblemente alrededor de -40ºC o menos, y todavía más preferiblemente alrededor de -50ºC o menos. El elastómero también tiene un alargamiento preferido en la ruptura de al menos alrededor de 50%, más preferiblemente al menos alrededor de 100%, y todavía más preferiblemente tiene un alargamiento en la ruptura de al menos alrededor de 300%.

Como material aglutinante polimérico que no contiene flúor, se puede utilizar una amplia variedad de materiales y formulaciones que tienen un bajo módulo. Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, policloruro de vinilo plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, y sus combinaciones, y otros polímeros y copolímeros de bajo módulo. También se prefieren mezclas de materiales elastoméricos diferentes, o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

Son particularmente útiles los copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros vinilaromáticos. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dienos conjugados preferidos. El estireno, el viniltolueno y el t-butilestireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno se pueden hidrogenar para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos elastoméricos de hidrocarburos saturados. Los polímeros pueden ser copolímeros de tribloques del tipo A-B-A, copolímeros de múltiples bloques del tipo $(AB)_n$ (n = 2-10), o copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ (x = 3-150); en los que A es un bloque de un monómero polivinilaromático, y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado.

Muchos de estos polímeros se producen comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX, y se describen en el boletín “Kraton Thermoplastic Rubber”, SC-68-81. Los materiales aglutinantes poliméricos de bajo módulo más preferidos comprenden copolímeros de bloques estirénicos, particularmente copolímeros de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, vendidos con la marca KRATON® comercialmente producida por Kraton Polymers, y resinas acrílicas HYCAR® T122, comercialmente disponibles de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio.

Los polímeros rígidos de módulo elevado preferidos, útiles como el primer material polimérico o el segundo material polimérico, incluyen materiales tales como un polímero de éster vinílico o un copolímero de bloques de estireno-butadieno, y también mezclas de polímeros tales como éster vinílico y ftalato de dialilo, o fenol-formaldehído y polivinilbutiral. Un material de módulo elevado particularmente preferido es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados carbono-carbono, tales como metiletilcetona, y que posee un módulo de tracción elevado cuando se cura a al menos alrededor de 1 x 10^5 psi (689,5 MPa) según se mide mediante ASTM D638. Los materiales rígidos particularmente preferidos son aquellos descritos en la patente U.S. 6.642.159, que se incorpora aquí como referencia.

En una realización preferida de la invención, tanto el primer material polimérico como el segundo material polimérico, o ambos, comprenden un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, una resina de policarbonato, un polímero de poliacetal, un polímero de poliamida, un polímero de polibutileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, un ionómero, un copolímero de estireno-isopreno, un copolímero de estireno-butadieno, un copolímero de estireno-etileno/butileno, un copolímero de estireno-etileno/propileno, un polímero de polimetilpenteno, un copolímero hidrogenado de estireno-etileno/butileno, un copolímero de estireno-etileno/butileno funcionalizado con anhídrido maleico, un copolímero de estireno-etileno/butileno funcionalizado con ácido carboxílico, un polímero de acrilonitrilo, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, un polímero de polipropileno, un copolímero de polipropileno, una resina epoxídica, una resina de novolaca, una resina fenólica, una resina de éster vinílico, una resina de silicona, un polímero de caucho de nitrilo, un polímero de caucho natural, un polímero de acetato-butirato de celulosa, un polímero de polivinilbutiral, un polímero acrílico, un copolímero acrílico, o un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos.

Se sabe que las capas de polímeros que contienen flúor pueden ser difíciles de adherir a capas de polímeros que no contienen flúor. En general, las superficies sólidas que contienen flúor son difíciles de humedecer o de adherir con un líquido que no contiene flúor. Esto puede ser un problema cuando se intenta revestir fibras que ya están revestidas con un acabado que contiene flúor con una resina de matriz líquida convencional. En otras técnicas, se sabe cómo usar capas de ligadura adhesivas intermedias especiales para unir las capas diferentes, pero tales capas de ligadura adhesivas son indeseables para uso en materiales compuestos antibalísticos, puesto que pueden afectar perjudicialmente a las propiedades de los materiales compuestos. Sin embargo, se ha encontrado que los métodos únicos de esta invención se pueden usar para facilitar la unión de materiales de matriz poliméricos distintos sobre fibras sin usar una capa de ligadura adhesiva. Particularmente, se ha encontrado que los líquidos que contienen flúor húmedos y los líquidos que no contienen flúor húmedos son miscibles y se humedecerán entre sí cuando se ponen juntos por la técnica de la invención. En consecuencia, tales materiales distintos húmedos se pueden aplicar sobre una superficie de fibras, o se pueden adherir eficazmente entre sí y a la superficie de un sustrato fibroso.

Aunque este procedimiento es particularmente muy adecuado para unir capas de materiales poliméricos distintos y diferentes, igualmente es tan adecuado para unir capas que son materiales poliméricos similares, compatibles o idénticos. Por ejemplo, tanto el primer material polimérico como el segundo material polimérico pueden comprender un aglutinante polimérico que contiene flúor, o ambos pueden comprender polímeros que no contienen flúor. El procedimiento de la invención también se puede repetir para aplicar capas poliméricas adicionales de cualquier material polimérico sobre el segundo material polimérico. Las capas poliméricas adicionales se pueden unir mediante aplicación directa sobre el segundo material polimérico (o la última capa polimérica de un mayor número), o transfiriendo otro material polimérico sobre el segundo material polimérico desde un soporte.

El tipo más apropiado de polímero que forma cada uno del primer material polimérico y del segundo material polimérico 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 polimérico puede comprender una mezcla de materiales tanto de bajo módulo como de módulo elevado para uso como una primera capa polimérica, una segunda capa polimérica, o como cualquier capa polimérica adicional. Cada capa polimérica también puede incluir cargas, tales como negro de humo o sílice, se puede extender con aceites, o se puede vulcanizar con azufre, peróxido, óxido metálico o sistemas de curado por radiación, si es apropiado, como es bien conocido en la técnica.

Cuando se reviste una pluralidad de fibras individuales, después de que se aplican los múltiples revestimientos sobre el sustrato o sustratos fibrosos, la fibra o fibras revestidas de múltiples capas resultantes se disponen entonces en la configuración de tejido deseada. Una pluralidad de las fibras revestidas de múltiples capas se puede conformar en tejidos no tejidos usando técnicas que son bien conocidas en la técnica, y opcionalmente después se pueden consolidar. Por ejemplo, se pueden formar tejidos no tejidos que comprenden una pluralidad de capas fibrosas solapantes no tejidas, que se consolidan en un elemento monolítico de una sola capa. En esta realización, cada capa comprende una disposición de fibras no solapantes que se alinean en un conjunto sustancialmente paralelo unidireccional. Este tipo de disposición de las fibras es conocido en la técnica como “unicinta” o una “cinta unidireccional”, y también se denomina aquí como una “capa individual”. Como se usa aquí, un “conjunto” describe

una disposición ordenada de fibras o hilos, y un “conjunto paralelo” describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. Una “capa” de fibra describe una disposición plana de fibras o hilos tejidos o no tejidos, incluyendo una o más capas. Como se usa aquí, una estructura de “una capa individual” se refiere a una estructura monolítica compuesta de una o más capas de fibras individuales que se han consolidado en una única estructura unitaria. Por “consolidar” se quiere decir que el revestimiento aglutinante polimérico de múltiples capas junto con cada capa de fibras se combinan en única capa unitaria. La consolidación se puede producir vía secado, enfriamiento, calentamiento, presión, o una combinación de los mismos. La expresión “material compuesto” se refiere a combinaciones de fibras con el material aglutinante polimérico de múltiples capas. Tal es conocido convencionalmente en la técnica.

Una estructura de tejido no tejido preferida incluye una pluralidad de capas de fibras solapantes apiladas (pluralidad de unicintas), en las que las fibras paralelas de cada capa individual (unicinta) se colocan ortogonalmente (0º/90º) a las fibras paralelas de cada capa individual adyacente con relación a la dirección longitudinal de las fibras de cada capa individual. El apilamiento de capas de fibras no tejidas solapantes se consolida con calor y presión, o adhiriendo los revestimientos de resina polimérica de capas de fibras individuales, para formar un elemento monolítico de una sola capa que también se denomina en la técnica como red consolidada de una sola capa, en la que una “red consolidada” describe una combinación consolidada (fusionada) de capas de fibras con un material aglutinante polimérico. Las expresiones “material aglutinante polimérico” y “material de matriz polimérico” se usan aquí de forma intercambiable, y describen un material que une a las fibras después de la aplicación de condiciones bien conocidas de calor y/o presión, o a través de la adhesión del polímero. Estas expresiones son convencionalmente conocidas en la técnica, y se refieren tanto al primer material polimérico como al segundo material polimérico descritos aquí.

Como se sabe convencionalmente en la técnica, una resistencia balística excelente se logra cuando capas de fibras individuales se colocan en capas cruzadas de manera que la dirección de alineamiento de las fibras de una capa está rotada en un ángulo con respecto a la dirección de alineamiento de las fibras de otra capa. Lo más preferible, las capas de fibras están colocadas ortogonalmente de forma cruzada a ángulos de 0º y 90º, pero las capas adyacentes se pueden alinear en virtualmente cualquier ángulo entre alrededor de 0º y alrededor de 90º con respecto a la dirección longitudinal de las fibras de otra capa. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco capas puede tener las capas orientadas a 0º/45º/90º/45º/0º, o a otros ángulos. Tales alineamientos unidireccionales rotados 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.

Lo más típicamente, los tejidos no tejidos incluyen de 1 a alrededor de 6 capas, pero pueden incluir tantas como alrededor de 10 a alrededor de 20 capas según se desee para diversas aplicaciones. Cada capa se forma preferiblemente a partir de fibras revestidas con múltiples materiales poliméricos usando los métodos descritos aquí. Un mayor número de capas se traduce en una mayor resistencia balística, pero también en un mayor peso.

En consecuencia, el número de capas de fibras que forman un tejido o un artículo de la invención varía dependiendo del uso final del tejido o artículo. Por ejemplo, en chalecos antibalas para aplicaciones militares, a fin de formar un material compuesto que logra una densidad de área deseada de 1,0 libras por pie al cuadrado (4,9 kg/m^2), se necesita un total de 22 capas individuales, en el que las capas pueden ser tejidos tejidos, tricotados, afieltrados o no tejidos (con fibras orientadas paralelas u otras disposiciones) formados de fibras de alta resistencia descritas aquí. En otra realización, los chalecos antibalas para uso en hacer cumplir 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 IIIA de NIJ, también puede haber un total de 22 capas. Para un nivel de amenaza más bajo de NIJ, se puede emplear un menor número de capas.

Adicionalmente, las capas de fibras de la invención pueden comprender como alternativa hilos en lugar de fibras, en las que un “hilo” es una hebra que consiste en múltiples fibras o filamentos. Como alternativa, se pueden formar capas de fibras no tejidas que comprenden otras disposiciones de las fibras, tales como estructuras afieltradas que se forman usando técnicas conocidas convencionalmente, que comprenden fibras en orientación aleatoria en lugar de conjuntos paralelos. Los artículos de la invención pueden comprender también combinaciones de tejidos tejidos, tejidos no tejidos formados de capas de fibras unidireccionales, y tejidos de fieltro no tejidos. Los tejidos no tejidos consolidados se pueden construir usando métodos bien conocidos, tal como mediante los métodos descritos en la patente U.S. 6.642.159, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

Como es bien conocido en la técnica, la consolidación se lleva a cabo colocando las capas de fibras individuales unas sobre otras en condiciones de calor y presión suficientes para hacer que las capas se combinen en un tejido unitario. La consolidación se puede llevar a cabo a temperaturas que oscilan desde alrededor de 50ºC hasta alrededor de 175ºC, preferiblemente desde alrededor de 105ºC hasta alrededor de 175ºC, y a presiones que oscilan desde alrededor de 5 psig (0,034 MPa) hasta alrededor de 2500 psig (17 MPa), durante alrededor de 0,01 segundos hasta alrededor de 24 horas, preferiblemente de alrededor de 0,2 segundos hasta alrededor de 2 horas. Cuando se calienta, es posible que los revestimientos aglutinantes poliméricos se peguen o fluyan sin fundir completamente. Sin embargo, generalmente, si se provoca que los materiales aglutinantes poliméricos se fundan, se requiere relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que si los materiales aglutinantes se calientan sólo hasta un punto de pegajosidad, típicamente se requiere más presión. La consolidación también se

puede lograr mediante una laminación en húmedo de la primera banda fibrosa a la segunda banda fibrosa sin necesitar calor y/o presión. Como se conoce convencionalmente en la técnica, la consolidación se puede llevar a cabo en un conjunto de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa, o en un autoclave.

Como alternativa, la consolidación se puede lograr 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 (34470 kPa), más preferiblemente alrededor de 100 psi (689,5 kPa) a alrededor de 1500 psi (10340 kPa), todavía más preferiblemente de alrededor de 150 psi (1034 kPa) a alrededor de 1000 psi (6895 kPa). El moldeo se puede llevar a cabo como alternativa a 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 alrededor de 4 segundos a alrededor de 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas oscilan desde alrededor de 200ºF (~93ºC) hasta alrededor de 350ºF (~177ºC), más preferiblemente a una temperatura de alrededor de 200ºF a alrededor de 300ºF (~149ºC), y todavía más preferiblemente a una temperatura de alrededor de 200ºF a alrededor de 280ºF (~121ºC). La presión bajo la cual se moldean los tejidos de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto mayor es la presión a la que se moldean los tejidos, mayor es la rigidez, y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, grosor y composición de las capas de tejidos y los tipos de revestimientos aglutinantes poliméricos también afectan directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los tejidos de la invención.

Mientras que cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas aquí son similares, cada procedimiento es diferente. Particularmente, el moldeo es un procedimiento por lotes, y la consolidación es un procedimiento continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde, tal como un molde con forma o un molde de matriz coincidente cuando se forma un panel plano, y no necesariamente da como resultado un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, en un montaje de rodillo de presión de calandria, o como una laminación en húmedo para producir tejidos de chalecos blandos. El moldeo se reserva típicamente para la fabricación de chalecos duros, por ejemplo planchas rígidas. En el contexto de la presente invención, se prefieren técnicas de consolidación y la formación de un chaleco blando.

En cualquiera de los procedimientos, las temperaturas, presiones y tiempos adecuados generalmente dependen del tipo de materiales de revestimiento aglutinantes poliméricos, del contenido de aglutinante polimérico (de los revestimientos combinados), del procedimiento usado y del tipo de fibra. Los tejidos formados aquí se pueden calandrar opcionalmente en calor y presión para hacer lisas o pulir sus superficies. Los métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

Los tejidos tejidos e pueden formar a partir de los sustratos fibrosos revestidos después de separar el soporte del sustrato fibroso usando técnicas que son bien conocidas en la técnica usando cualquier ligamento de tejido, tal como ligamento tafetán, ligamento de cesto, ligamento de raso, ligamento diagonal, y similar. El ligamento tafetán es el más habitual, en el que las fibras se tejen juntas en una orientación ortogonal 0º/90º. En otra realización, se puede ensamblar una estructura híbrida en la que uno o ambos tejidos tejidos y no tejidos se combinan y se interconectan, tal como mediante consolidación.

Para producir un artículo tejido que tiene suficientes propiedades de resistencia balística, la proporción de fibras que forman el tejido comprende preferiblemente de alrededor de 50% a alrededor de 98% en peso de las fibras más el peso de los revestimientos poliméricos combinados, más preferiblemente de alrededor de 70% a alrededor de 95%, y todavía más preferiblemente de alrededor de 78% a alrededor de 90% en peso de las fibras más los revestimientos poliméricos combinados. De este modo, el peso total de los revestimientos poliméricos combinados comprende preferiblemente de alrededor de 2% a alrededor de 50% en peso del tejido, más preferiblemente de alrededor de 5% a alrededor de 30%, y todavía más preferiblemente de alrededor de 10% a alrededor de 22% en peso del tejido, en el que es muy preferido alrededor de 16%.

El grosor de los tejidos individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales junto con el grosor de los revestimientos poliméricos combinados. Un tejido tejido preferido tendrá un grosor preferido de alrededor de 25 μm a alrededor de 500 μm por capa, más preferiblemente de alrededor de 50 μm a alrededor de 385 μm, y todavía más preferiblemente de alrededor de 75 μm a alrededor de 255 μm por capa. Un tejido no tejido preferido, es decir, una red consolidada de una sola capa no tejida, tendrá un grosor preferido de alrededor de 12 μm a alrededor de 500 μm, más preferiblemente de alrededor de 50 μm a alrededor de 385 μm, y todavía más preferiblemente de alrededor de 75 μm a alrededor de 255 μm, en el que una red consolidada de una sola capa incluye típicamente dos capas consolidadas (es decir, dos unicintas). Aunque se prefieren tales grosores, se ha de entender que se pueden producir otros grosores para satisfacer una necesidad particular, y todavía se cae dentro del alcance de la presente invención.

Los tejidos antibalísticos preferidos formados aquí tendrán una densidad de área preferida de alrededor de 50 gramos/m^2 (gsm) (0,01 lb/ft^2 (psf)) a alrededor de 1000 gsm (0,2 psf). Las densidades de área más preferibles para los tejidos de esta invención oscilarán desde alrededor de 70 gsm (0,014 psf) a alrededor de 500 gsm (0,1 psf). Una densidad de área preferida para los tejidos de esta invención oscilará de alrededor de 100 gsm (0,02 psf) a alrededor de 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención, que consisten en capas individuales múltiples de

tejido apiladas unas sobre otras, tendrán además una densidad de área preferida de alrededor de 1000 gsm (0,2 psf) a alrededor de 40.000 gsm (8,0 psf), más preferiblemente de alrededor de 2000 gsm (0,40 psf) a alrededor de 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente de alrededor de 3000 gsm (0,60 psf) a alrededor de 20.000 gsm (4,0 psf), y todavía más preferiblemente de alrededor de 3750 gsm (0,75 psf) a alrededor de 10.000 gsm (2,0 psf).

Los materiales compuestos de la invención se pueden usar en diversas aplicaciones para formar una variedad de artículos antibalísticos diferentes usando técnicas bien conocidas. Se conocen y se describen diversas construcciones antibalísticas y técnicas de formación adecuadas, por ejemplo en las patentes U.S. 4.403.012, 4.457.985, 4.613.535, 4.623.574, 4.650.710, 4.737.402, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492, 6.846.758, todas los cuales se incorporan aquí como referencia. Los materiales compuestos 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. Los materiales compuestos 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 tiene 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. Los materiales compuestos de tejidos 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.

Las prendas de vestir a partir de los materiales compuestos de la mediante métodos convencionalmente conocidos en la técnica. Preferiblemente, una prenda de vestir se puede formar uniendo los materiales compuestos de tejidos antibalas de la invención con un artículo de ropa. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco de tejido genérico que se une con los materiales compuestos antibalas de la invención, con lo que los materiales compuestos de la invención se insertan en bolsillos situados estratégicamente. Esto permite la maximización de la protección balística, a la vez que 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 materiales compuestos antibalas 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 aglutinante de bajo módulo de tracción para la capa polimérica que no contiene flúor. Los artículos duros como cascos y armaduras se forman preferiblemente usando un material aglutinante de módulo de tracción elevado para la capa polimérica que no contiene flúor.

Las propiedades antibalísticas se determinan usando procedimientos de ensayo estándar, y son bien conocidos en la técnica. Particularmente, el poder protector o resistencia a la penetración de un material compuesto antibalas 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 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 entre su área, cuanto mayor es V_{50}, mejor es la resistencia balística del material compuesto. Las propiedades de resistencia balística de los artículos de la invención variarán dependiendo de muchos factores, particularmente del tipo de fibras usadas para fabricar los tejidos, el porcentaje en peso de las fibras en el material compuesto, la idoneidad de las propiedades físicas de los materiales de matriz, el número de capas de tejido que forman el material compuesto, y la densidad de área total del material compuesto. Sin embargo, el uso de uno o más revestimientos poliméricos que sean resistente a la disolución o penetración por agua marina, y resistente a la disolución o penetración por uno o más disolventes orgánicos, no afecta negativamente a las propiedades balísticas de los artículos de la invención.

Aunque la presente invención se ha descrito principalmente con referencia a la formación de productos finales antibalísticos que utilizan fibras de resistencia elevada y módulo de tracción elevado, y materiales de matriz poliméricos particulares, se debería entender que el método de la invención es universalmente aceptable para otras industrias de materiales compuestos. Se puede utilizar la producción de materiales fibrosos para otras industrias que requieran la aplicación de múltiples revestimientos poliméricos sobre sustratos fibrosos o de tejidos, sin tener en cuenta los materiales particulares que caracterizan al sustrato o sustratos fibrosos, el soporte o los materiales del revestimiento polimérico.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención:

EJEMPLO 1

Se revistió un soporte de papel de liberación revestido con silicona con un material aglutinante polimérico que fue una dispersión de resina a base de agua de un copolímero de bloques sintético de estireno-isopreno-estireno (SIS) (PRINLIN™ B7137AL, comercialmente disponible de Henkel Technologies de Düsseldorf, Alemania) usando un método de revestimiento de rodillo inverso alimentado desde bandeja. El material aglutinante polimérico se aplicó en todo su poder como se suministra por el fabricante.

De forma separada, una banda fibrosa que comprende hilos de aramida (hilos tipo 2000 de 1000 denier Twaron®, comercialmente disponible de Teijin Twaron BV de Países Bajos) se revistió con una dilución de dispersión de resina que tiene una menor concentración de PRINLIN™ B7137AL (dilución al 900% con agua desionizada, dando como resultado una dispersión al 10% del material) en un impregnador de hilos que usa una técnica de inmersión y escurrimiento).

En un método de revestimiento de rodillo inverso alimentado desde bandeja, se colocaron un rodillo medidor de alta precisión y un rodillo de aplicación de alta precisión en paralelo a una distancia fija predeterminada entre sí. Cada rodillo tuvo aproximadamente las mismas dimensiones físicas. Los rodillos se mantuvieron a la misma elevación, y sus partes inferiores se sumergieron en un baño de resina líquida del material aglutinante polimérico contenido en una bandeja. El rodillo dosificador se mantuvo estacionario, mientras que el rodillo aplicador se hizo girar en una dirección que elevaría algo del líquido en el baño de la resina hacia el espacio entre los rodillos. Sólo se lleva la cantidad de líquido que cabrá a través de este espacio hasta la superficie superior del rodillo aplicador, y cualquier exceso caerá nuevamente al baño de resina.

Concurrentemente, el soporte se transportó hacia la superficie superior del rodillo aplicador, siendo su dirección de recorrido opuesta a la dirección de la superficie superior del rodillo aplicador que gira. Cuando el soporte estuvo directamente por encima del rodillo aplicador, se comprimió sobre la superficie superior del rodillo aplicador por medio de un rodillo posterior. Todo el líquido que se transportó por la superficie superior del rodillo aplicador se transfirió entonces al soporte. Esta técnica se usó para aplicar una cantidad precisamente medida de resina líquida a la superficie del papel de liberación revestido con silicona.

La técnica de inmersión y escurrimiento se llevó a cabo para revestir la banda fibrosa con la dispersión de resina diluida usando las siguientes etapas:

1. Se desenrollaron carretes de fibras Twaron® desde una fileta.

2. Las fibras se enviaron a través de una serie de peines, que hizo que las fibras se separaran uniformemente y paralelas entre sí. En este punto, las fibras individuales se colocaron próximamente y paralelas entre sí en una banda fibrosa, es decir, en un conjunto sustancialmente paralela.

3. La banda fibrosa se hizo pasar entonces sobre una serie de rodillos locos giratorios que se redirigieron hacia el conjunto sustancialmente paralelo hacia abajo y a través del baño de la resina líquida. En este baño, cada una de las fibras se sumergió completamente en el líquido durante un tiempo suficiente para hacer que el líquido penetrase en cada una y humedeciese los filamentos individuales.

4. Al final de este baño de resina líquida, la banda fibrosa humedecida se extendió sobre una serie de barras extensoras estacionarias (que no giran). Las barras extensoras extienden las fibras individuales hasta que se juntan o se solapan con sus vecinas.

5. Una vez que la banda fibrosa humedecida se hace pasar sobre la última barra extensora, se redirige nuevamente, esta vez hacia arriba y fuera del líquido. Esta banda fibrosa humedecida se envuelve entonces alrededor de un rodillo loco giratorio grande. La banda fibrosa se transporta con un exceso del líquido.

6. A fin de eliminar este líquido en exceso de la banda fibrosa, se coloca otro rodillo loco libremente giratorio para cabalgar sobre la superficie del rodillo loco giratorio grande. Estos dos rodillos locos fueron paralelos entre sí, y el rodillo loco giratorio libremente se montó de tal manera que se apoyó sobre el rodillo loco giratorio grande en una dirección radial, formando de ese modo una ranura de presión. La banda fibrosa humedecida se transportó a través de esta ranura de presión, y la fuerza aplicada por el rodillo loco que gira libremente actuó para eliminar por escurrimiento el exceso de líquido, que volvió nuevamente al baño de resina líquida.

El aglutinante de matriz de resina líquida se transporta por efecto mecha o se absorbe a través de la banda fibrosa seca vía acción capilar. La banda fibrosa humedecida (impregnada) se moldeó entonces sobre el papel de liberación revestido con silicona. Un método preferido para llevar a cabo el procedimiento de la invención se describe más abajo y se ilustra en la Fig. 1. El conjunto se hizo pasar entonces a través de un horno para eliminar el disolvente de los materiales de resina líquida, dando como resultado una cinta unidireccional anclada al papel de liberación. Se produjo una UDT adicional repitiendo las etapas anteriores del procedimiento. Las dos UDTs se colocaron entonces en capas cruzadas y se consolidaron para formar un tejido no tejido. En conjunto, un rodillo de UDT obtenido usando esta técnica híbrida de revestimiento fue de muy buena calidad. La extensión de las fibras fue buena, la cantidad de

resina añadida a la banda fibrosa fue muy consistente, y la UDT se ancló al papel de liberación revestido con silicona suficientemente bien para permitir el procesamiento posterior.

Este método híbrido es superior al revestimiento estándar con rodillo inverso alimentado desde bandeja, o el revestimiento de inmersión y escurrimiento solo. El revestimiento de rodillo inverso alimentado desde bandeja solo es indeseable debido a que las fibras se extienden cuando están secas y, cuando la banda fibrosa seca se empareja con el sustrato revestido húmedo, los filamentos extendidos resisten a la humedad y se vuelven a formar en haces de fibras discretas. Esto degrada la extensión y uniformidad de la banda fibrosa. El revestimiento de inmersión y escurrimiento solo es indeseable debido a que las diferencias en la viscosidad, velocidad de la línea, presión de los rodillos de presión, etc., pueden provocar fluctuaciones sustanciales en la cantidad de líquido absorbido por la banda fibrosa. La cantidad de resina añadida a la banda fibrosa no es controlable como lo es con la técnica del revestimiento de rodillo inverso alimentado desde bandeja. Además, puesto que la banda fibrosa está revestida y no el papel revestido con silicona, la unión de la UDT al papel de liberación revestido con silicona puede ser inconsistente y débil, lo que impide el procesamiento posterior. Una combinación de estas dos técnicas supera estas desventajas.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 Y 2

Para comparación, se llevaron a cabo dos Ejemplos Comparativos repitiendo las técnicas del Ejemplo 1 pero variando los materiales de revestimiento aplicados por cada técnica del procedimiento híbrido como se resume en la Tabla 1:

TABLA 1

EJEMPLO	Revestimiento de rodillo	Inmersión y escurrimiento
Ejemplo de la Invención nº 1	PRINLIN™ B7137AL	Dilución al 10% de PRINLIN™ B7137AL
Ejemplo Comparativo nº 1	PRINLIN™ B7137AL	Ninguno
Ejemplo Comparativo nº 2	Ninguno	PRINLIN™ B7137AL

En el Ejemplo Comparativo nº 1, se observa que aunque el contenido de la resina en la UDT fue muy consistente, la calidad de la extensión de las fibras fue pobre. En el Ejemplo Comparativo nº 2, la extensión de la fibra es muy buena, pero el contenido de resina en la UDT varió a lo largo del experimento. En el Ejemplo de la Invención nº 1, la UDT tuvo muy buena calidad, siendo la extensión de las fibras buena, el contenido de resina añadido a la banda fibrosa fue muy consistente, y la UDT se ancló al papel de liberación revestido con silicona suficientemente bien para permitir el procesamiento posterior. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación:

TABLA 2

EJEMPLO	Revestidor de rodillo	Inmersión y escurrimiento	Extensión	Contenido de resina	Adhesión
Ejemplo de la Invención nº 1	PRINLIN™ B7137AL	PRINLIN™ B7137AL al 10%	Buena	Bueno	Buena
Ejemplo Comparativo nº 1	PRINLIN™ B7137AL	Ninguno	Mala	Bueno	Buena
Ejemplo Comparativo nº 2	Ninguno	PRINLIN™ B7137AL	Buena	Variable	Variable

Es evidente a partir de estos resultados que el uso concurrente de dos técnicas distintas de revestimiento logró un resultado que no fue posible con ninguna otra de las técnicas de revestimiento solas.

Aunque la presente invención se ha mostrado particularmente y se ha descrito con referencia a las realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin separarse del alcance de la invención según las reivindicaciones. 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 método para formar un material compuesto fibroso, que comprende:

a) proporcionar un sustrato fibroso que comprende un conjunto de fibras, teniendo el conjunto de fibras un primer material polimérico líquido sobre una superficie de las mismas;

b) proporcionar un soporte, teniendo el soporte un segundo material polimérico líquido sobre una superficie del mismo;

c) después, unir el conjunto de fibras y el soporte poniendo en contacto el primer material polimérico con el segundo material polimérico; y después

d) separar el soporte del conjunto de fibras, de manera que al menos una porción del segundo material polimérico permanece sobre el primer material polimérico en el conjunto de fibras, puesto que las moléculas poliméricas de las capas poliméricas se entremezclan;

en el que el primer material polimérico y el segundo material polimérico se secan después de la etapa c) pero antes de la etapa d); o el primer material polimérico y el segundo material polimérico se secan después de la etapa d).

2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende aplicar el primer material polimérico sobre el conjunto de fibras, y en el que la etapa b) comprende la etapa de aplicar el segundo material polimérico sobre el soporte.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende además formar el conjunto de fibras en un tejido después de la etapa d).

4. El método de la reivindicación 3, que comprende además formar un artículo antibalístico de dicho tejido.

5. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende además aplicar el primer material polimérico sobre el conjunto de fibras como un líquido, y en el que la etapa b) comprende aplicar el segundo material polimérico sobre el soporte como un líquido.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende aplicar el primer material polimérico sobre el conjunto de fibras como un líquido, y en el que la etapa b) comprende aplicar el segundo material polimérico sobre el soporte como un líquido, y en el que el primer material polimérico y el segundo material polimérico se secan después de la etapa c) pero antes de la etapa d).

7. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende además aplicar el primer material polimérico sobre al menos un conjunto de fibras como un líquido, y en el que la etapa b) comprende aplicar el segundo material polimérico sobre al menos un soporte como un líquido, y en el que el primer material polimérico y el segundo material polimérico se secan después de la etapa d).

8. El método de la reivindicación 1, que comprende además:

repetir las etapas a) a d) con al menos un conjunto adicional de fibras; y

después, unificar cada conjunto de fibras para formar un tejido no tejido.

9. Un material compuesto fibroso formado a partir del procedimiento de la reivindicación 5.

10. Un artículo formado a partir del material compuesto fibroso de la reivindicación 9.

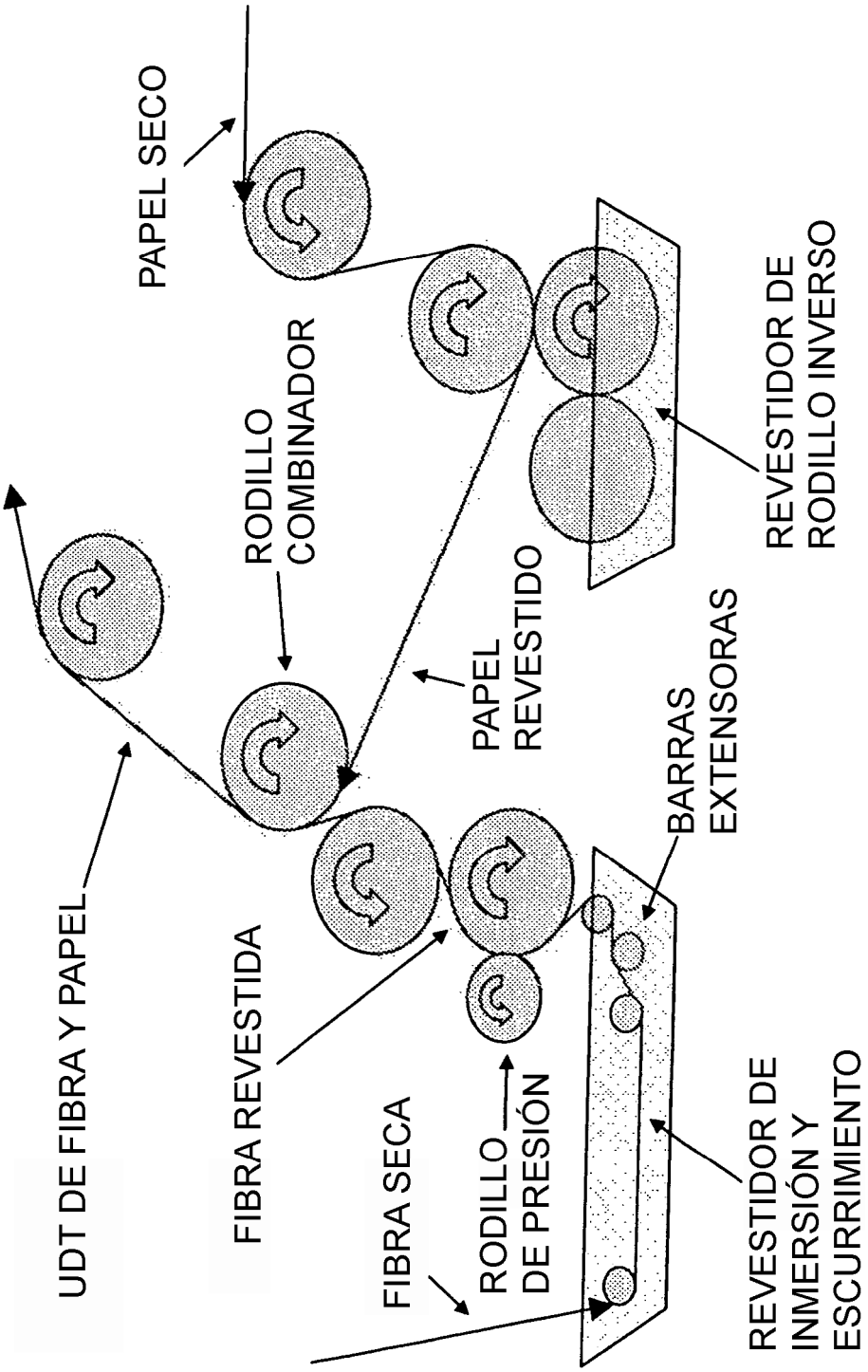
PAPEL SECO
RODILLO COMBINADOR
REVESTIDOR DE RODILLO INVERSO
UDT DE FIBRA Y PAPEL
PAPEL REVESTIDO
BARRAS EXTENSORAS
FIBRA REVESTIDA
FIBRA SECA
RODILLO DE PRESIÓN
REVESTIDOR DE INMERSIÓN Y ESCURRIMIENTO

FIG. 1