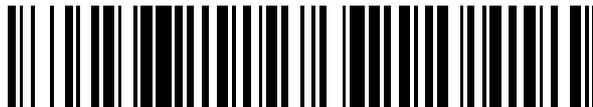


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 656**

51 Int. Cl.:

B32B 5/14 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

F41H 5/04 (2006.01)

B23B 27/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2008 E 08868008 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2234804**

54 Título: **Material compuesto para armadura corporal blanda, ligera y de alta durabilidad utilizando tratamientos tópicos basados en silicona**

30 Prioridad:

21.12.2007 US 962663

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

04.03.2014

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962-2245, US**

72 Inventor/es:

**ARDIFF, HENRY G. y
ARVIDSON, BRIAN D.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 445 656 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto para armadura corporal blanda, ligera y de alta durabilidad utilizando tratamientos tópicos basados en silicona

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCAMPO DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere a artículos resistentes a las balas con una resistencia a la abrasión mejorada.

DESCRIPCION DE LA TECNICA RELACIONADA

15 Son bien conocidos artículos resistentes a las balas que contienen fibras de alta resistencia que tienen excelentes propiedades frente a proyectiles. Artículos tales como chalecos antibalas, cascos, paneles para vehículos y miembros estructurales de equipo militar están hechos típicamente de tejidos que comprenden fibras de alta resistencia. Fibras de alta resistencia convencionalmente utilizadas incluyen fibras de polietileno, fibras de aramida tales como poli(fenilendiamina tereftalamida), fibras de grafito, fibras de nilón, fibras de vidrio y similares. Para muchas aplicaciones tales como chalecos o partes de chalecos, las fibras se pueden utilizar en una tela tejida o tricotada. Para otras aplicaciones, las fibras se pueden encapsular o embeber en un material de matriz polimérico para formar telas rígidas o flexibles, tejidas o no tejidas. Preferiblemente, cada una de las fibras individuales que forman las telas de la invención están sustancialmente revestidas o encapsuladas por el material aglutinante (matriz). Del documento US 6063473 se conoce un material compuesto resistente a la abrasión que comprende al menos un sustrato fibroso que tiene un revestimiento multicapa sobre el mismo.

25

Se conocen diversas estructuras 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 de EE.UU. 4.403.012, 4.457.985, 4.613.535, 4.623.574, 4.650.710, 4.737.402, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492, 6.846.758 describen materiales compuestos resistentes a las balas que incluyen fibras de alta resistencia hechas de materiales tales como polietileno de cadena extendida de peso molecular ultra-alto. Estos materiales compuestos exhiben variables grados de resistencia a la penetración por parte de un impacto a alta velocidad procedente de proyectiles tales como balas, casquillos, metralla y similares.

30

Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.623.574 y 4.748.064 describen estructuras de material compuesto sencillas que comprenden fibras de alta resistencia embebidas en una matriz elastomérica. La patente de EE.UU. 4.650.710 describe un artículo de manufactura flexible que comprende una pluralidad de capas flexibles constituidas por fibras de poliolefina de cadena extendida (ECP - siglas en inglés) de alta resistencia. Las fibras de la red están revestidas con un material elastomérico de bajo módulo. Las patentes de EE.UU. 5.552.208 y 5.587.230 describen un artículo y un método para producir un artículo que comprende al menos una red de fibras de alta resistencia y una composición de matriz que incluye un éster vinílico y ftalato de dialilo. La patente de EE.UU. 6.642.159 describe un material compuesto rígido resistente al impacto que tiene una pluralidad de capas fibrosas que comprenden una red de filamentos dispuestos en una matriz, con capas elastoméricas entremedias. El material compuesto está unido a una placa dura para aumentar la protección frente a proyectiles que perforan la armadura.

35

40

45 Armaduras corporales duras o rígidas proporcionan una buena resistencia a las balas, pero pueden ser demasiado rígidas y voluminosas. Por consiguiente, prendas de vestir con armadura corporal, tales como chalecos antibalas, se forman preferiblemente a partir de materiales flexibles o de armadura blanda. Sin embargo, aun cuando este tipo de materiales flexibles o blandos exhiben excelentes propiedades de resistencia a las balas, también exhiben generalmente una deficiente resistencia a la abrasión, lo cual afecta a la durabilidad de la armadura. Es deseable en la técnica proporcionar materiales resistentes a las balas blandos y flexibles que tengan una durabilidad mejorada. La presente invención proporciona una solución para esta necesidad.

50

SUMARIO DE LA INVENCION

55 La invención proporciona un material compuesto resistente a la abrasión que comprende al menos un sustrato fibroso que tiene un revestimiento multicapa sobre el mismo, en donde dicho sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de aproximadamente 7 g/denier o más y un módulo de tracción de aproximadamente 150 g/denier o más; comprendiendo dicho revestimiento multicapa una capa de un material que no contiene silicio sobre una superficie de dicha una o más fibras, y una capa tópica de un material con contenido

en silicio sobre la capa de material que no contiene silicio.

La invención proporciona también un método para formar un material compuesto resistente a la abrasión, que comprende:

- 5 i) proporcionar al menos un sustrato fibroso revestido que tiene una superficie; en donde dicho al menos un sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de aproximadamente 7 g/denier o más y un módulo de tracción de aproximadamente 150 g/denier o más; estando las superficies de cada una de dichas fibras sustancialmente revestidas con un material que no contiene silicio; y
- 10 ii) aplicar un material con contenido en silicio sobre al menos una parte de dicho al menos un sustrato fibroso revestido.

La invención proporciona, además, un método para formar un material compuesto resistente a la abrasión, que comprende:

- 15 i) proporcionar una pluralidad de capas de fibras no tejidas, comprendiendo cada una de las capas de fibras una pluralidad de fibras que tienen una tenacidad de aproximadamente 7 g/denier o más y un módulo de tracción de aproximadamente 150 g/denier o más, estando las superficies de cada una de dichas fibras sustancialmente revestidas con un material que no contiene silicio;
- ii) aplicar un revestimiento con contenido en silicio, no curado, sobre al menos una parte de dichas capas de fibras;
- 20 y
- iii) someter a dicha pluralidad de capas de fibras no tejidas y a dicho revestimiento con contenido en silicio, no curado, a condiciones suficientes para consolidar dichas capas de fibras formando un material compuesto de tejido monolítico y, opcionalmente, curar el revestimiento con contenido en silicio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 La invención presenta materiales compuestos y artículos fibrosos con una resistencia a la abrasión y durabilidad superiores. Particularmente, la invención proporciona materiales compuestos fibrosos formados al aplicar un revestimiento multicapa de la invención sobre al menos un sustrato fibroso. Un "sustrato fibroso", tal como se utiliza en esta memoria, puede ser una fibra sencilla o un tejido, incluido fieltro, que ha sido formado a partir de

30 una pluralidad de fibras. Preferiblemente, el sustrato fibroso es un tejido que comprende una pluralidad de fibras que están unidas en forma de una estructura monolítica, que incluyen telas tejidas y no tejidas. Los revestimientos del material que no contiene silicio o tanto el material que no contiene silicio como el material que contiene silicio se pueden aplicar sobre una pluralidad de fibras que están dispuestas en forma de una banda de fibras u otra disposición, que puede o puede no ser considerada como un tejido en el momento del revestimiento. La invención

35 proporciona también tejidos formados a partir de una pluralidad de fibras revestidas, y artículos formados a partir de dichos tejidos.

Los sustratos fibrosos de la invención están revestidos con un revestimiento multicapa que comprende al menos una capa de dos materiales de revestimiento diferentes, en donde una capa de un material que no contiene silicio se aplica directamente sobre una superficie de una o más de las fibras, y un revestimiento tóxico de un material con contenido en silicio se aplica sobre la parte superior de la capa de material que no contiene silicio.

Tal como se utiliza en esta memoria, un material "con contenido en silicio" describe materiales no poliméricos y polímeros que contienen átomos de silicio, incluidos polímeros basados en silicio tanto curados como no curados, así como materiales de bajo peso molecular no poliméricos. Tal como se utiliza en esta memoria, "silicona" se define como un siloxano orgánico polimérico, específicamente compuestos orgánicos que comprenden átomos de silicio y oxígeno alternantes enlazados a radicales orgánicos, tal como es bien conocido en la técnica. Materiales basados en silicona se derivan de silicona. El revestimiento con contenido en silicio comprende preferiblemente un

45 polímero termoendurecible curado, un polímero termoplástico no reactivo o un fluido o líquido basado en silicio, no curado. Lo más preferiblemente, el material con contenido en silicio no está curado, lo cual permite que el material con contenido en silicio sirva como un lubricante, revistiendo uniformemente al sustrato con una capa fina del material con contenido en silicio y consiguiendo la mayor mejora en la resistencia a la abrasión.

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, polímeros fundidos que no se combinan con un disolvente u otro líquido, así como polímeros fluidos no curados. En las realizaciones preferidas, el material con contenido en silicio es un fluido basado en silicona, no curado, que se aplica en forma de un fluido basado en silicona y que permanece como un fluido basado en silicona en el producto acabado sobre la superficie del tejido de material compuesto. Un fluido basado en silicona actuará como un lubricante para la superficie del tejido de material

compuesto y mejorará la resistencia a la abrasión del material compuesto.

Alternativamente, un fluido basado en silicona, líquido y curable se puede aplicar al sustrato fibroso y subsiguientemente curar. Sin embargo, polímeros de silicona curados o sólidos, en oposición a fluidos de silicona no curados, no actúan normalmente como lubricantes y pueden no proporcionar la misma resistencia a la abrasión que los fluidos basados en silicona no curados. Otros lubricantes que no contienen silicio pueden proporcionar un beneficio de resistencia a la abrasión similar, pero materiales basados en silicona tienen una baja energía superficial y son capaces de proporcionar de forma singular un efecto lubricante, al tiempo que permanecen esencialmente sobre el sustrato. Un revestimiento basado en silicona curado añadirá otra capa de protección al sustrato fibroso, pero un revestimiento basado en silicona, curado, por sí mismo puede ser desgastado al tiempo que los fluidos no pueden ser desgastados. Así, los más preferidos son revestimientos basados en silicona no curados.

En las realizaciones preferidas de la invención, el material con contenido en silicio comprende un fluido o líquido basado en silicona no curado, un agente antiespumante basado en silicona no curado, un lubricante basado en silicona no curado, o un revestimiento antiadherente basado en silicona no curado. Preferiblemente, el fluido basado en silicona comprende un siloxano orgánico polimérico. Se prefieren fluidos de dialquil-silicona, particularmente polidimetilsiloxano, así como siliconas amino-funcionales, silanol-funcionales y poliéter-funcionales más polares. Fluidos de dialquil-silicona adecuados se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.006.207. Otros fluidos de silicona adecuados incluyen los fluidos DOW CORNING 200®, comercialmente disponibles de Dow Corning de Midland, MI, preferiblemente sus fluidos de silicona no reactivos, que incluyen fluido de silicona DOW CORNING 200® (DC200) de 10 centistokes (cst), hasta DC200 de 1000 cst; agentes antiadherentes de silicona Dow Corning, incluida la emulsión DOW CORNING® HV-495 (HV-495) y la emulsión DOW CORNING® 36 (DC-36); y agentes desespumantes/antiespumantes de Dow Corning tal como la emulsión DOW CORNING® Antifoam 1410 (DC-1410). Fluidos basados en silicona útiles incluyen también aditivos de silicona comercialmente disponibles de Byk-Chemie de Wesel, Alemania, y los fluidos de polidimetilsiloxano de Wacker-Belsil® DM, comercialmente disponibles de Wacker Chemical Corp. de Adrian, Michigan. También son útiles agentes antiadherentes de silicona de Wacker Chemical Corp tales como Wacker Silicone Release Agent TN y WACKER® TNE 50. También son útiles polímeros de silicona líquidos descritos en las patentes de EE.UU. 4.780.338 y 4.929.691. Agentes antiespumantes de silicona útiles se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.153.258, 5.262.088.

Preferiblemente, el material con contenido en silicio comprende un fluido basado en silicona que tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 250.000 g/mol, más preferiblemente de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 80.000 g/mol, más preferiblemente de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 40.000 g/mol, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2000 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol. Materiales con contenido en silicio de menor peso molecular pueden no ser considerados polímeros, pero para la capa de material con contenido en silicio se prefieren materiales con contenido en silicio poliméricos. Preferiblemente, el material con contenido en silicio comprende un fluido basado en silicona que tiene una viscosidad de aproximadamente 1 cst a aproximadamente 100.000 cst a 25°C, más preferiblemente de aproximadamente 10 cst a aproximadamente 10.000 cst, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 cst hasta aproximadamente 1000 cst a 25°C. Los fluidos basados en silicona más preferidos tendrán una viscosidad de aproximadamente 10 cst a aproximadamente 1000 cst a 25°C con un peso molecular medio ponderal correspondiente de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol. Estas preferencias no pretenden ser limitantes, y también se pueden utilizar líquidos basados en silicona con pesos moleculares mayores/menores y viscosidades mayores/menores.

Los sustratos fibrosos revestidos de la invención están particularmente destinados para la producción de tejidos y artículos con una resistencia superior a la penetración de balas. Para los fines de la invención, artículos que tengan una resistencia superior a la penetración de balas describen aquellos que exhiben excelentes propiedades frente a proyectiles deformables y frente a la penetración de fragmentos tal como metralla. Para los fines de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado, cuya dimensión en longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de fibras para uso en esta invención pueden variar ampliamente. Éstas pueden ser circulares, planas u oblongas en sección transversal. Por consiguiente, el término fibra incluye filamentos, cintas, tiras y similares con una sección transversal regular o irregular. También pueden ser de una sección transversal multi-lobular 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 de un único lóbulo y que tengan una sección transversal sustancialmente circular.

Como se ha establecido antes, los revestimientos multicapas se pueden aplicar sobre una fibra polimérica sencilla o una pluralidad de fibras poliméricas. Una pluralidad de fibras puede estar presente en forma de una banda de fibras, una tela tejida, una tela no tejida o un hilo, en que un hilo se define en esta memoria como una hebra que consiste en múltiples fibras y en que un tejido comprende una pluralidad de fibras unidas. En realizaciones que incluyen una pluralidad de fibras, los revestimientos multicapas pueden aplicarse ya sea antes de que las fibras se dispongan en un tejido o hilo, o después de que las fibras se dispongan en un tejido o hilo.

Las fibras de la invención pueden comprender cualquier tipo de fibra polimérica. Más preferiblemente, las fibras comprenden fibras de alta resistencia y de alto módulo de tracción que son útiles para la formación de materiales y artículos resistentes a las balas. Tal como se utiliza en esta memoria, una "fibra de alta resistencia y alto módulo de tracción" es una que tiene una tenacidad preferida de al menos aproximadamente 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de al menos aproximadamente 150 g/denier o más y preferiblemente una energía a la rotura de al menos aproximadamente 8 J/g o más, cada una de las cuales medidas por la norma ASTM D2256. Tal como se utiliza en esta memoria, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por cada 9000 metros de fibra o hilo. Tal como se utiliza en esta memoria, el término "tenacidad" se refiere al esfuerzo a la tracción expresado como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra 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 el esfuerzo, expresado como una fracción de la longitud de la fibra original (pulgada/pulgada).

Los polímeros que forman las fibras son preferiblemente fibras de alta resistencia y alto módulo de tracción, adecuadas para la fabricación de tejidos antibalas. Materiales de fibras de alta resistencia y alto módulo de tracción que son particularmente adecuados para la formación de materiales y artículos resistentes a las balas, incluyen fibras de poliolefina que incluyen polietileno de alta densidad y baja densidad. Particularmente preferidas son fibras de poliolefina de cadena extendida tales como fibras de polietileno altamente orientadas y de elevado peso molecular, particularmente fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto, y fibras de polipropileno, particularmente fibras de polipropileno de peso molecular ultra-alto. También adecuadas son fibras de aramida, particularmente fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de poli(tereftalato de etileno), fibras de poli(naftalato de etileno), fibras de poli(alcohol vinílico) de cadena extendida, fibras de poli(acrilonitrilo de cadena extendida, fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido y fibras de varillas rígidas tales como fibras M5®. Cada uno de estos tipos de fibras es convencionalmente conocido en la técnica. También adecuados para producir fibras poliméricas son copolímeros, polímeros de bloques y mezclas de los materiales anteriores.

Los tipos de fibras más preferidos para tejidos resistentes a las balas incluyen polietileno, particularmente fibras de polietileno de cadena extendida, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de copoliésteres de cristal líquido, fibras de polipropileno, particularmente fibras de polipropileno de cadena extendida altamente orientadas, fibras de poli(alcohol vinílico), fibras de poli(acrilonitrilo) y fibras de varillas rígidas, particularmente fibras M5®.

En el caso del polietileno, fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida con pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE – siglas en inglés) de este tipo pueden desarrollarse en procesos de hilatura en disolución tal como se describe en las patentes de EE.UU. 4.137.394 ó 4.356.138 o pueden hilarse a partir de una disolución para formar una estructura de gel tal como se describe en las patentes de EE.UU. 4.551.296 y 5.006.390. Un tipo de fibra particularmente preferido para uso en la invención son fibras de polietileno vendidas bajo la marca registrada SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.623.547 y 4.748.064.

También particularmente preferidas son fibras de aramida (poliamida aromática) o para-aramida. Éstas están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 3.671.542. Por ejemplo, filamentos de poli(p-fenileno tereftalamida) útiles se producen comercialmente por Dupont Corporation bajo la marca registrada de KEVLAR®. También útiles en la práctica de esta invención son fibras de poli(m-fenileno isoftalamida) producidas comercialmente por Dupont bajo la marca registrada NOMEX®, y fibras producidas comercialmente por Teijin bajo la marca registrada TWARON®; fibras de aramida producidas comercialmente por Kolon Inustries, Inc. de Corea bajo la marca registrada HERACRON®; fibras de *p*-aramida SVM™ y RUSAR™ que se producen comercialmente por Kamensk Volokno JSC de Rusia y fibras de *p*-aramida ARMOS™ producidas comercialmente por JSC Chim Volokno de Rusia.

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

Fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena extendida (E CPP – siglas en inglés) altamente orientadas según se describe en la patente de EE.UU. 4.413.110. Fibras de poli(alcohol vinílico) (PV-OH) adecuadas se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.440.711 y 4.599.267. Fibras de poliacrilonitrilo (PAN) adecuadas se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.535.027. Cada uno de estos tipos de fibra es convencionalmente conocido y está ampliamente disponible en el comercio.

Los otros tipos de fibra adecuados para uso en la presente invención incluyen fibras de varillas rígidas tales como fibras M5® y combinaciones de todos los materiales anteriores, todos los cuales están comercialmente disponibles. Por ejemplo, las capas fibrosas pueden formarse a partir de una combinación de fibras SPECTRA® y fibras Kevlar®. Las fibras M5® se forman a partir de piridobisimidazol-2,6-diilo (2,5-dihidroxi-p-fenileno) y se fabrican por Magellan Systems International de Richmond, Virginia, y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478. Fibras específicamente preferidas incluyen fibras M5®, fibras SPECTRA® de polietileno, fibras de aramida Kevlar® y fibras de aramida TWARON®. Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado tal como, por ejemplo, de 50 a aproximadamente 3000 denier, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 3000 denier, todavía más preferiblemente de aproximadamente 650 a aproximadamente 2000 denier, y lo más preferiblemente de aproximadamente 800 hasta aproximadamente 1500 denier. La selección viene gobernada por consideraciones de eficacia balística y coste. Fibras más finas son más costosas de fabricar y de tejer, pero pueden producir una mayor eficacia balística por unidad de peso.

Las fibras más preferidas para los fines de la invención son fibras de polietileno de cadena extendida de alta resistencia y alto módulo de tracción o fibras de para-aramida de alta resistencia y alto módulo de tracción. Tal como se establece anteriormente, una fibra de alta resistencia y alto módulo de tracción es una que tiene una tenacidad preferida de aproximadamente 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de aproximadamente 150 g/denier o más y una energía a la rotura preferida de aproximadamente 8 J/g o más, cada uno medido mediante la norma ASTM D2256. En la realización preferida de la invención, la tenacidad de las fibras debería ser de aproximadamente 15 g/denier o más, de preferencia aproximadamente 20 g/denier o más, con mayor preferencia aproximadamente 25 g/denier o más y de la manera más preferible, aproximadamente 30 g/denier o más. Las fibras de la invención tienen también un módulo de tracción preferido de aproximadamente 300 g/denier o más, con mayor preferencia de aproximadamente 400 g/denier o más, con mayor preferencia de aproximadamente 500 g/denier o más, con mayor preferencia de aproximadamente 1000 g/denier o más y de la manera más preferible aproximadamente 1500 g/denier o más. Las fibras de la invención tienen también una energía a la rotura preferida de aproximadamente 15 J/g o más, de manera más preferible de aproximadamente 25 J/g o más, de manera más preferible de aproximadamente 30 J/g o más y lo más preferiblemente tienen una energía a la rotura de aproximadamente 40 J/g o más.

Estas propiedades de alta resistencia combinadas se pueden obtener empleando procedimientos bien conocidos. Las patentes de EE.UU. 4.413.110, 4.440.711, 4.535.027, 4.457.985, 4.623.547, 4.650.710 y 4.748.064 comentan en general la formación de fibras de polietileno de cadena extendida, de alta resistencia, preferidas empleadas en la presente invención. Dichos métodos, que incluyen procesos de desarrollo en disolución o de fibras de gel son bien conocidos en la técnica. Métodos para formar cada uno de los otros tipos de fibra preferidos, incluidas fibras de para-aramida, son también convencionalmente conocidos en la técnica, y las fibras están comercialmente disponibles.

El material con contenido en silicio se aplica sobre un sustrato fibroso que ya ha sido revestido con un material que no contiene silicio, también conocido en la técnica como una matriz polimérica o material aglutinante polimérico. Por consiguiente, los sustratos fibrosos de la invención se revisten con revestimientos multicapa que comprenden una capa de un material que no contiene silicio sobre una superficie de dicha una o más fibras, y una capa tópica de un material con contenido en silicio sobre la capa de material que no contiene silicio.

La capa de material que no contiene silicio comprende preferiblemente al menos un material que se utiliza convencionalmente en la técnica como un material aglutinante polimérico o de la matriz, que une una pluralidad de fibras entre sí por medio de sus características adhesivas inherentes o después de haber sido sometido a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. Estos materiales incluyen tanto materiales elastoméricos de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Materiales elastoméricos de bajo módulo preferidos son los que

tienen un módulo de tracción inicial menor que aproximadamente 6.000 psi (41,3 MPa) según se mide a 37°C por la norma ASTM D638. Materiales rígidos de alto módulo preferidos tienen generalmente un módulo de tracción inicial mayor. Tal como se utiliza a lo largo de esta memoria, la expresión módulo de tracción significa el módulo de elasticidad según se mide por la norma ASTM 2256 para una fibra y por la norma ASTM D638 para un material aglutinante polimérico. Generalmente, es necesario un revestimiento de aglutinante polimérico para fundir eficazmente, es decir, consolidar una pluralidad de capas de fibras no tejidas. El material que no contiene silicio se puede aplicar sobre toda la superficie específica de las fibras individuales, o solamente sobre una superficie específica parcial de las fibras. Lo más preferiblemente, el revestimiento del material que no contiene silicio se aplica sobre esencialmente toda la superficie específica de cada una de las fibras individuales que forman una tela tejida o no tejida de la invención. En los casos en los que los tejidos comprenden una pluralidad de hilos, cada una de las fibras que forma una hebra de hilo sencilla se reviste preferiblemente con el material que no contiene silicio.

Un aglutinante polimérico elastomérico (material que no contiene silicio) puede comprender una diversidad 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 aproximadamente 6.000 psi (41,4 MPa) o menor de acuerdo con los procesos de ensayo de la norma ASTM D638. Preferiblemente, el módulo de tracción del elastómero es de aproximadamente 4.000 psi (27,6 MPa) o menor, más preferiblemente de aproximadamente 2.400 psi (16,5 MPa) o menor, más preferiblemente de 1.200 psi (8,23 MPa) o menor, y lo más preferiblemente es aproximadamente de 500 psi (3,45 MPa) o menor. La temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero es preferiblemente de aproximadamente 0°C o menor, más preferiblemente de aproximadamente -40°C o menor, y lo más preferiblemente de aproximadamente -50°C o menor. El elastómero tiene también un alargamiento a la rotura preferido de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 100%, y lo más preferiblemente tiene un alargamiento a la rotura de al menos aproximadamente 300%.

Para el revestimiento que no contiene silicio se puede utilizar una amplia diversidad de materiales y formulaciones con un bajo módulo. Ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonato, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos), poliésteres, poliéteres, copolímeros de etileno y combinaciones de los mismos, y otros polímeros y copolímeros de bajo módulo. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos, o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más materiales termoplásticos.

Particularmente útiles son copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros vinil-aromáticos. Butadieno e isopreno son elastómeros de dienos conjugados preferidos. Estireno, vinil-tolueno y *t*-butil-estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno se pueden hidrogenar para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburos saturados. Los polímeros pueden ser simples copolímeros de tres bloques del tipo A-B-A, polímeros multi-bloques del tipo $(AB)_n$ ($n = 2-10$) o copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ ($x = 3-150$); en donde A es un bloque de un monómero polivinil-aromático, 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 bajo la marca registrada KRATON®, comercialmente producidos por Kraton Polymers y polímeros acrílicos HYCAR®, comercialmente disponibles de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio.

Polímeros rígidos de alto módulo preferidos, útiles para el material que no contiene silicio, incluyen polímeros 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 polivinil-butiral. Un material de elevado módulo particularmente preferido es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados carbono-carbono, tales como metil-etil-cetona, y que poseen un elevado módulo de tracción cuando se curan a al menos aproximadamente 1×10^5 psi (689,5 MPa) según se mide por la norma ASTM D638. Materiales rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159.

En las realizaciones preferidas de la invención, la capa de material que no contiene silicio comprende un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, un polímero de policarbonato, un polímero de poliacetato, 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

5 polímero de polimetil-penteno, un copolímero de estireno-etileno/butileno hidrogenado, 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, un polímero epoxi, un polímero novolaca, un polímero fenólico, un
 5 polímero de éster vinílico, un polímero de caucho de nitrilo, un polímero de caucho natural, un polímero de acetato-butarato de celulosa, un polímero de polivinil-butiral, un polímero acrílico, un copolímero acrílico o un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos.

10 Las propiedades de rigidez, impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos fibrosos de la invención se ven afectadas por el módulo de tracción de los polímeros aglutinantes que revisten las fibras. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.623.574 describe que materiales compuestos reforzados con fibras, construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tracción menores que aproximadamente 6.000 psi (41.300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación tanto con materiales compuestos
 15 construidos con polímeros de mayor módulo, como también en comparación con la misma estructura de fibra sin uno o más revestimientos de un material aglutinante polimérico. Sin embargo, polímeros aglutinantes poliméricos de bajo módulo de tracción también proporcionan materiales compuestos de menor rigidez. Además, en determinadas aplicaciones, particularmente aquellas en donde un material compuesto debe funcionar tanto en modos anti-balísticos como estructurales, existe la necesidad de una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de material que no contiene silicio a utilizar variará en función del
 20 tipo de artículo a formar a partir de los tejidos de la invención. Con el fin de conseguir un compromiso en ambas propiedades, un material que no contiene silicio adecuado puede comprender también una combinación de materiales tanto de módulo bajo como de módulo alto. Cada una de las capas del polímero puede también incluir cargas tales como negro de carbono o sílice, puede ser extendida con aceites o puede estar vulcanizada mediante azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación, si es apropiado, tal como se conoce bien en la
 25 técnica.

Para producir un artículo de tejido que tenga suficientes propiedades de resistencia balística, la proporción de fibras que forman el tejido comprende preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 98% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados, más preferiblemente de aproximadamente 70% a
 30 aproximadamente 95%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 78% a aproximadamente 90% en peso de las fibras, más los revestimientos. Así, el peso total de los revestimientos combinados comprende preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 30%, más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 22%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 14% a aproximadamente 17% en peso de las fibras, más el peso de los
 35 revestimientos combinados, en donde el 16% es el más preferido para telas no tejidas. Un contenido en aglutinante/matriz bajo es apropiado para telas tejidas, en donde un contenido de aglutinante mayor que cero pero menor que 10% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados, es el más preferido. El peso del revestimiento con contenido en silicio tóxico oscila preferiblemente entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 5,0% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3,0%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1,5% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados.

40 Cuando se forman telas no tejidas, el revestimiento que no contiene silicio se aplica preferiblemente primero a una pluralidad de fibras, en que con ello las fibras son revestidas sobre, impregnadas con, embebidas en o aplicadas de otro modo con el revestimiento. Las fibras están dispuestas en una o más capas de fibras, y las capas se consolidan después siguiendo técnicas convencionales. En otra técnica, las fibras se revisten, se disponen aleatoriamente y se consolidan para formar un fieltro. Cuando se forman telas tejidas, las fibras se pueden revestir con el revestimiento que no contiene silicio ya sea antes o después de tejer, preferiblemente después. Técnicas de este tipo son bien conocidas en la técnica. Artículos de la invención pueden comprender también combinaciones
 45 de telas tejidas, telas no tejidas formadas a partir capas de fibras unidireccionales y telas de fieltro no tejidas.

Después de ello, el revestimiento tóxico del material con contenido en silicio se aplica sobre al menos una superficie del tejido consolidado sobre la capa de material que no contiene silicio. Preferiblemente, las dos superficies exteriores del tejido se revisten con el material con contenido en silicio para mejorar la durabilidad global del tejido, pero el revestimiento de sólo una cara del tejido con el material que contiene silicio proporcionará una resistencia a la abrasión mejorada y añadirá menos peso. El revestimiento multicapa se aplica preferiblemente sobre la parte superior de cualquier acabado de fibras pre-existente tal como un acabado de hilatura, o un acabado de fibras pre-existente puede ser al menos parcialmente separado antes de aplicar los revestimientos. El material con contenido en silicio solamente necesita estar sobre una o las dos superficies exteriores del tejido compuesto, y
 55

las fibras individuales no necesitan ser revestidas con el mismo.

Para los fines de la presente invención, el término “revestido” no pretende limitar el método mediante el cual se aplican capas de polímeros sobre la superficie del sustrato fibroso. Se puede utilizar cualquier método de aplicación apropiado en el que la capa de material que no contiene silicio se aplica primero directamente sobre las superficies de la fibra, seguido de la aplicación subsiguiente de la capa de material con contenido en silicio sobre la capa de material que no contiene silicio.

Por ejemplo, la capa que no contiene silicio se puede aplicar en forma de disolución mediante pulverización o revestimiento con rodillos de una disolución del material polimérico sobre las superficie de las fibras, en donde una parte de la disolución comprende el polímero o polímeros deseados y una parte de la disolución comprende el disolvente capaz de disolver el polímero o polímeros, seguido de secado. Otro método consiste en aplicar un polímero puro del o de los materiales que no contienen silicio a las fibras en forma de un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión o como un lecho fluido. Alternativamente, el material que no contiene silicio se puede aplicar en forma de 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, las fibras se pueden transportar a través de una disolución del material aglutinante polimérico y se pueden revestir sustancialmente con un material que no contiene silicio, y luego se pueden secar para formar un sustrato fibroso revestido. Las fibras revestidas resultantes se disponen luego en la configuración deseada y, después de ello, se revisten con el material con contenido en silicio. En otra técnica de revestimiento, las capas de fibras unidireccionales o telas tejidas se pueden disponer primero, seguido de inmersión de las capas o tejidos en un baño de una disolución que contiene el material que no contiene silicio disuelto en un disolvente adecuado, de modo que cada una de las fibras individuales es al menos parcialmente revestida con el polímero y, luego se secan a través de evaporación o volatilización del disolvente, y subsiguientemente la capa de material con contenido en silicio se puede aplicar a través del mismo método. El proceso de inmersión se puede repetir varias veces según se requiera para disponer una cantidad deseada de cada uno de los revestimientos poliméricos sobre las fibras, de preferencia que revistan o encapsulen sustancialmente a cada una de las fibras individuales y que cubran a la totalidad, o esencialmente a la totalidad de la superficie específica de las fibras con el material que no contiene silicio. El material con contenido en silicio también se puede aplicar de manera que cubra la totalidad, o esencialmente la totalidad de la capa de material que no contiene silicio sobre las fibras. En las realizaciones preferidas de la invención, el revestimiento tópico del material con contenido en silicio es sólo parcialmente aplicado sobre las fibras revestidas o el tejido revestido, es decir, sólo es necesario revestir las superficies exteriores del tejido.

Se pueden utilizar otras técnicas para aplicar a las fibras el revestimiento que no contiene silicio, que incluye el revestimiento del precursor (fibra de gel) de alto módulo, antes de que las fibras sean sometidas a una operación de estiramiento a alta temperatura, ya sea antes o después de la separación del disolvente de la fibra (si se utiliza una técnica de formación de fibras de hilatura en gel). La fibra se puede luego estirar 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 bajo condiciones para conseguir el revestimiento deseado.

La cristalización del polímero de elevado peso molecular en la fibra de gel puede o puede no tener lugar antes de que la fibra se introduzca en la disolución. Alternativamente, las fibras se pueden extrudir en un lecho fluido de un polvo polimérico apropiado. Además de ello, si se realiza una operación de estiramiento u otro proceso de manipulación, p. ej. intercambio de disolvente, secado o similar, el material que no contiene silicio se puede aplicar a un material precursor de las fibras finales.

El material con contenido en silicio se aplica al sustrato fibroso por la parte superior del material que no contiene silicio en el estado líquido. En una realización de la invención, el material con contenido en silicio se aplica como un líquido no curado, mientras que el material que no contiene silicio también se aplica en estado líquido o cuando se encuentra en estado sólido. Lo más preferiblemente, el material con contenido en silicio se aplica en forma de un líquido no curado sobre un material que no contiene silicio curado o solidificado de otro modo. Subsiguientemente, el líquido no curado se puede curar opcionalmente a través de técnicas convencionales, pero el curado no se prefiere para una resistencia óptima a la abrasión.

Las fibras revestidas se pueden transformar en telas no tejidas que comprenden una pluralidad de capas fibrosas solapantes y no tejidas que se consolidan en un elemento monolítico de capa única. Lo más preferiblemente, cada una de las capas comprende una disposición de fibras no solapantes que están alineadas en una disposición unidireccional, esencialmente paralela. Este tipo de disposición de las fibras es conocido en la técnica como una “unicinta” (cinta unidireccional) y se le alude en esta memoria como una “capa sencilla”. Tal como se utiliza en esta

memoria, una "disposición" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, y una "disposición 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 que incluyen una o más capas. Tal como se utiliza en esta memoria, una estructura de "capa sencilla" se refiere a una estructura monolítica compuesta por una o más capas de fibras individuales que han sido consolidadas en una estructura unitaria sencilla. Por "consolidar" se quiere dar a entender que el revestimiento de aglutinante polimérico junto con cada una de las capas de fibras se combinan en una capa unitaria sencilla. La consolidación puede producirse a través de secado, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Calor y/o presión pueden no ser necesarios, dado que las fibras o las capas de tejido pueden ser pegadas entre sí, como es el caso en un proceso de laminación en húmedo. La expresión "material compuesto" se refiere a combinaciones de fibras con uno o los dos de los revestimientos y un material compuesto resistente a la abrasión que incluirá el revestimiento con contenido en silicio. Esto se conoce convencionalmente en la técnica.

Una tela no tejida preferida de la invención incluye una pluralidad de capas de fibras apiladas y solapantes (pluralidad de uncintas), en donde las fibras paralelas de cada una de las capas individuales (uncinta) están situadas ortogonalmente (0°/90°) con respecto a las fibras paralelas de cada una de las capas sencillas adyacentes con relación a la dirección longitudinal de las fibras de cada una de las capas sencillas. La pila de capas de fibras no tejidas solapantes se consolida bajo calor y presión, o adhiriendo los revestimientos de capas de fibras individuales para formar un elemento monolítico de capa sencilla al que también se alude en la técnica como una capa sencilla, red consolidada en la que una "red consolidada" describe una combinación consolidada (fusionada) de capas de fibras con un aglutinante/matriz poliméricos. Las expresiones "aglutinante polimérico" y "matriz polimérica" se utilizan de manera indistinta en esta memoria y describen un material que une entre sí a las fibras. Estas expresiones son convencionalmente conocidas en la técnica. Para los fines de esta invención, en los casos en los que el sustrato fibroso sea una tela no tejida consolidada formada como una red de capa sencilla, consolidada, las fibras se revisten con el revestimiento polímero que no contiene silicio, pero sólo la superficie exterior de la estructura de tejido monolítico se reviste con el revestimiento con contenido en silicio para proporcionar la resistencia a la abrasión deseada, no a cada una de las capas de fibras componentes.

Tal como se conoce convencionalmente en la técnica, una excelente resistencia balística se consigue cuando las capas de fibras individuales se cruzan de manera que la dirección de alineamiento de la fibra de una capa se hace girar en un ángulo con respecto a la dirección de alineamiento de la fibra de otra capa. Lo más preferiblemente, las capas de fibras se cruzan ortogonalmente en ángulos de 0° y 90°, pero capas adyacentes se pueden alinear virtualmente en cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto a la dirección de la fibra longitudinal de otra capa. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco capas puede tener capas orientadas a 0°/45°/90°/45°/0° o a otros ángulos. Alineamientos unidireccionales rotados de este tipo se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.573; y 4.737.402.

Lo más típicamente, telas no tejidas incluyen de 1 a aproximadamente 6 capas, pero pueden incluir tantas como aproximadamente 10 a aproximadamente 20 capas según se desee para diversas aplicaciones. Cuanto mayor sea el número de capas, esto se traduce en una mayor resistencia balística pero también en un mayor peso. Por consiguiente, el número de capas de fibras que forman un tejido o un artículo de la invención varía en función del uso final del tejido o artículo. Por ejemplo, en chalecos antibalas para aplicaciones militares, con el fin de formar un material compuesto de un artículo que consigue una densidad deseada de 1,0 libras por pie cuadrado de área (4,9 kg/m²), se puede requerir un total de aproximadamente 20 capas (o estratos) a aproximadamente 60 capas (o estratos) individuales, en donde las capas/estratos pueden ser telas tejidas, tricotadas, afieltradas o no tejidas (con fibras orientadas paralelas u otras disposiciones), formadas a partir de las fibras de alta resistencia descritas en esta memoria. En otra realización, chalecos antibalas para los cuerpos de seguridad pueden tener un cierto número de capas/estratos, basado en el Nivel de Amenaza del Instituto de Nacional de Justicia (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco de Nivel de Amenaza IIIA de NIJ, puede existir un total de 22 capas/estratos. Para un Nivel de Amenaza de NIJ inferior, se pueden emplear menos capas/estratos.

Telas no tejidas consolidadas se pueden construir utilizando métodos bien conocidos, tal como mediante los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. Como es bien conocido en la técnica, la consolidación se realiza situando las capas de fibras individuales una sobre otra bajo condiciones de suficiente calor y presión para determinar que las capas se combinen formando un tejido unitario. La consolidación se puede realizar a temperaturas que oscilen entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 175°C, de preferencia de aproximadamente 105°C a aproximadamente 175°C, y a presiones que oscilen entre aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) y aproximadamente 2.500 psig (17 MPa), durante aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 24 horas, de preferencia de aproximadamente 0,02 segundos a aproximadamente 2 horas.

5 Cuando se calienta, es posible que pueda provocarse que los revestimientos de aglutinantes poliméricos que no contienen silicio se peguen o fluyan sin fundirse por completo. Sin embargo, generalmente, si se provoca que se fundan los materiales aglutinantes poliméricos, se requiere una presión relativamente pequeña para formar el material compuesto, mientras que si los materiales aglutinantes sólo se calientan hasta un punto de pegajosidad, típicamente se requiere más presión. Tal como es convencionalmente conocido en la técnica, la consolidación se puede realizar en un conjunto de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave.

10 Alternativamente, la consolidación se puede conseguir moldeando bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presión de aproximadamente 50 psi (344,7 kPa) hasta aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa), con mayor preferencia de aproximadamente 100 psi (689,5 kPa) a aproximadamente 1.500 psi (10.340 kPa), lo más preferiblemente de aproximadamente 150 psi (1.034 kPa) a aproximadamente 1.000 psi (6.895 kPa). El moldeo puede realizarse alternativamente a presiones elevadas de aproximadamente 500 psi (3.447 kPa) hasta aproximadamente 5.000 psi, más preferiblemente de aproximadamente 750 psi (5.171 kPa) hasta aproximadamente 5.000 psi, y más preferiblemente de 15 aproximadamente 1.000 psi a aproximadamente 5.000 psi. La etapa de moldeo puede durar de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Temperaturas de moldeo preferidas oscilan entre aproximadamente 200°F (~93°C) a aproximadamente 350°F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°F a aproximadamente 300°F (~149°C), y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°F a aproximadamente 280°F (~121°C). La presión bajo la cual se moldean los tejidos de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto mayor sea la presión a la que se moldean los tejidos, tanto mayor será la rigidez, y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, grosor y composición de las capas de tejido y de los tipos de revestimiento de aglutinante polimérico afectan también directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los tejidos de la invención. Lo más habitualmente, una pluralidad de bandas de fibras ortogonales se “pegan” juntas con el polímero de la matriz y discurren a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y resistencia mecánica de la unión.

20 Mientras que cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en esta memoria son similares, cada uno de los procesos es diferente. Particularmente, el moldeo es un proceso en tandas y la consolidación es un proceso continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde tal como un molde conformado o un troquel emparentado cuando se forma un panel plano, y no resulta necesariamente en un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, un conjunto de retención de la calandria o como una laminación en húmedo para producir tejidos de armadura corporal blanda (flexibles). El moldeo se reserva típicamente para la fabricación de armadura dura, p. ej. placas rígidas. En el contexto de la presente invención, se prefieren técnicas de consolidación y la formación de una armadura corporal blanda.

30 En cualquier proceso, temperaturas, presiones y tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento de aglutinante polimérico que no contienen silicio, del contenido de aglutinante polimérico (de los revestimientos combinados), del proceso utilizado y del tipo de fibra. Los tejidos de la invención pueden ser calandrados opcionalmente bajo calor y presión para alisar o pulir su superficie. Métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

35 Telas tejidas se pueden formar utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica, utilizando cualquier tejido de tela, tal como tejido plano, tejido pata de gallo, tejido de cestería, tejido satén, tejido sarga y similares. El tejido plano es el más común, en el que las fibras son tejidas conjuntamente en una orientación ortogonal de 0°/90°. En otra realización, se puede ensamblar una estructura híbrida en que una o las dos telas tejidas y no tejidas se combinan e interconectan tal como mediante consolidación. Antes del tejido, las fibras individuales de cada uno de los materiales de tela tejida pueden o pueden no ser revestidas con la capa de material que no contiene silicio. La capa de material con contenido en silicio se reviste de la manera más preferible sobre la tela tejida.

40 El grosor de los tejidos individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales. Una tela tejida preferida tendrá un grosor preferido de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 500 µm por capa, mas preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm, y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por capa. Una tela no tejida preferida, es decir, una red no tejida, de capa sencilla y consolidada tendrá un grosor preferido de aproximadamente 12 µm a aproximadamente 500 µm, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm, y lo más preferiblemente de 45 aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm, en donde una red de capa sencilla consolidada incluye típicamente dos capas consolidadas (es decir, dos unicintas). Aun cuando se prefieren grosores de este tipo, ha de entenderse que también se pueden producir otros grosores para satisfacer una necesidad particular y todavía caerán dentro del alcance de la presente invención.

Los tejidos de la invención tendrán una densidad superficial preferida de aproximadamente 50 gramos/m² (gsm) (0,01 libras/pie² (psf)) a aproximadamente 1.000 gsm (0,2 psf). Densidades superficiales más preferidas para los tejidos de la invención oscilarán entre aproximadamente 70 gsm (0,014 psf) y aproximadamente 500 gsm (0,1 psf).

5 La densidad superficial más preferida para tejidos de esta invención oscilará entre aproximadamente 100 gsm (0,02 psf) y aproximadamente 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención, que comprenden múltiples capas individuales de tejido apiladas una sobre la otra tendrán, además una densidad superficial preferida de aproximadamente 1.000 gsm (0,2 psf) a aproximadamente 40.000 gsm (8,0 psf), mas preferiblemente de aproximadamente 2.000 gsm (0,40 psf) a aproximadamente 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente de
10 aproximadamente 3.000 gsm (0,60 psf) a aproximadamente 20.000 gsm (4,0 psf), y lo más preferiblemente de aproximadamente 3.750 gsm (0,75 psf) a aproximadamente 10.000 gsm (2,0 psf).

Los materiales compuestos de la invención se pueden utilizar en diversas aplicaciones para formar una diversidad de diferentes artículos resistentes a las balas utilizando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, técnicas adecuadas para formar artículos resistentes a las balas se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.623.574, 4.650.710, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492 y 6.846.758. Los materiales compuestos son particularmente útiles para la formación de artículos de armadura blandos y flexibles que incluyen prendas de vestir tales como chalecos, pantalones, sombreros u otros artículos de vestir, y cubiertas o mantas utilizados por personal militar para protegerse frente a un cierto número de amenazas balísticas tales como una bala encamisada de 9 mm (FMJ) y una diversidad de fragmentos generados debido a la explosión de granadas de mano, casquillos de artillería, dispositivos explosivos improvisados (IED – siglas en inglés) y otros dispositivos de este tipo con los que se topa en misiones militares y de mantenimiento de la paz.
15
20

Tal como se utiliza en esta memoria, armadura “blanda” o “flexible” es una armadura que no conserva su forma cuando se somete a una cantidad significativa de esfuerzo. Las estructuras son también útiles para la formación de artículos de armadura dura rígida. Por armadura “dura” se quiere dar a entender un artículo tal como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores que tienen una suficiente resistencia mecánica de modo que mantienen su rigidez estructural cuando son sometidos a una cantidad significativa de esfuerzo y son capaces de mantenerse sin que se derrumban. Las estructuras se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas y se pueden apilar para la formación de un artículo o se pueden conformar en un precursor que subsiguientemente se utiliza para formar un artículo. Técnicas de este tipo son bien conocidas en la técnica.
25
30

Prendas de vestir de la invención se pueden formar a través de 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 vestir. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco de tela genérica que está unido con las estructuras resistentes a las balas de la invención, con lo que las estructuras de la invención se insertan en bolsillos colocados estratégicamente. Esto permite la maximización de la protección balística, al tiempo que minimiza el peso del chaleco. Tal como se utiliza en esta memoria, los términos “unir” o “unido” pretenden incluir fijar tal como mediante cosido o adherencia y similares, así como acoplamiento no fijado o yuxtaposición con otro tejido, de modo que los artículos resistentes a las balas puedan opcionalmente ser fácilmente separados del chaleco o de otro artículo de vestir. Artículos utilizados para formar estructuras sensibles tales como láminas flexibles, chalecos y otras prendas de vestir se forman preferiblemente al utilizar un material aglutinante de bajo módulo de tracción. Artículos duros tales como cascos y armaduras se forman preferiblemente, pero no de forma exclusiva, utilizando un material aglutinante de alto módulo de tracción.
35
40
45

Las propiedades de resistencia balística se determinan utilizando procesos de ensayo convencionales que son bien conocidos en la técnica. Particularmente, el poder protector o resistencia a la penetración de un material compuesto resistente a las balas se expresa normalmente citando la velocidad del impacto a la que el 50% de los proyectiles penetran en el material compuesto, mientras que el 50% son detenidos por el material compuesto, también conocido como valor V₅₀. Tal como se utiliza en esta memoria, la “resistencia a la penetración” de un artículo es la resistencia a la penetración por parte de una amenaza designada tal como objetos físicos, incluidos balas, fragmentos, metralla y similar. Para materiales compuestos de igual densidad superficial, que es el peso del material compuesto dividido por su área, cuanto mayor sea el V₅₀, tanto mejor será la resistencia balística del material compuesto. Las propiedades de resistencia balística de los artículos de la invención variarán en función de muchos factores, en particular del tipo de fibras utilizado 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 revestimiento, el número de capas del tejido que constituyen el material compuesto y la densidad superficial total del material compuesto.
50
55

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención:

EJEMPLOS

5 Diversas muestras de tejido se sometieron a ensayo tal como se ejemplifica a continuación. Cada una de las muestras comprendía fibras de aramida de 1000 denier TWARON® tipo 2000 y material aglutinante polimérico que no contiene silicio e incluían 45 capas de fibras. Para las Muestras A1-A4, el revestimiento que no contiene silicio es un polímero de poliuretano basado en agua, no modificado. Para las Muestras B1-B4, el revestimiento que no contiene silicio es un polímero acrílico basado en agua y modificado con fluorocarburos (84,5% en peso de copolímero acrílico vendido como HYCAR® 26-1199, comercialmente disponible de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® NT X490, comercialmente disponible de Clariant International, Ltd de Suiza; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3, comercialmente disponible de Dow Chemical Company de Midland, Michigan). Para las Muestras C1-C4, el revestimiento que no contiene silicio es una mezcla de fluoropolímero/caucho de nitrilo (84,5% en peso de polímero de caucho de nitrilo vendido como TYLAC® 68073 de Dow Reichhold de Carolina del Norte; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® TTH U; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3). Para las Muestras D1-D7, el revestimiento que no contiene silicio es una mezcla de fluoropolímero/acrílica (84,5% en peso de polímero acrílico, vendido como HYCAR 26477 de Noveon Inc. de Cleveland, Ohio; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA NT X490; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL TMN-3). Para las Muestras E1-E8, el material aglutinante que no contiene silicio es un polímero de poliuretano modificado con fluorocarbono (84,5% en peso de polímero de poliuretano vendido como SANCURE® 20025, de Noveon, Inc.; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® NT X490; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3). Cada una de las muestras de tejido eran telas no tejidas y consolidadas con una construcción de dos capas (dos unicintas), 0°/90. Los tejidos tenían un peso superficial y una densidad superficial total (TAD) (densidad superficial de los tejidos, incluidas las fibras y el material aglutinante polimérico), tal como se muestra en la Tabla 2. El contenido de fibras de cada uno de los tejidos era de aproximadamente 85%, siendo el resto del 15% el material aglutinante polimérico que no contiene silicio identificado.

Las muestras A2, B2, C2, D3, D6, E3 y E6 se revistieron con un fluido de silicona de la correa de liberación R300B (estimados 250 cst), comercialmente disponible de Reliant Machinery, Ltd., de Bedfordshire, Reino Unido, en un laminador de lecho plano, que consistía en 0,7% en peso de la muestra. Las muestras D2, D5, E2, E5, A4, B4 y C4 se revistieron con fluido de silicona de 1000 cst DOW CORNING 200® en un laminador de lecho plano, que consistía en 2,5% del peso de la muestra. Las muestras A3, B3, C3, D4 y E4 se hicieron pasar a través del laminador de lecho plano en seco sin un revestimiento de silicona para determinar el efecto, si existía, del procesamiento. Las muestras A1, B1, C1, D1, D7, E1, E7 y E8 son muestras control sin revestimiento de silicona tópico ni procesamiento a través del laminador. La muestra A4 era equivalente a la muestra A2, pero estaba revestida con fluido de silicona de 1.000 cst de DOW CORNING 200® (2,5% en peso) en lugar de fluido R300B. La muestra B4 era equivalente a la muestra B2, pero estaba revestida con fluido de silicona de 1.000 cst DOW CORNING 200® (2,5% en peso) en lugar del fluido R300B. La muestra C4 era equivalente a la muestra C2, pero estaba revestida con fluido de silicona de 1.000 cst DOW CORNING 200® (2,5% en peso) en lugar del fluido R300B.

EJEMPLOS 1-15

45 Cada uno de los cinco tipos de tejido descritos anteriormente se sometió a ensayo en cuanto a la resistencia a la abrasión de acuerdo con el método de ensayo del Diafragma Inflado de la norma ASTM D3886. Los tejidos sometidos a ensayo para cada tipo de muestra eran las muestras control que no estaban revestidas con el revestimiento basado en silicio, así como las muestras revestidas con fluido R300B de ~ 2.500 cst y fluido DC200 de 1.000 cst. Los resultados se cuantifican como Pasa o Falla en base al requisito OTV de "características se superficie no rota" después de 2.000 ciclos (peso de la carga superior de 5 libras y presión del diafragma de 4 psi). Tanto la muestra como el abrasivo son idénticos para cada uno de los ejemplos. La Tabla 1 resume los resultados.

TABLA 1

| Resistencia a la abrasión Norma ASTM D3886 Modificada* - Método del Diafragma Inflado | | | |
|--|----------------------------|---------------|-----------|
| EJEMPLOS | MUESTRA/AGENTE ABRASIVO | REVESTIMIENTO | RESULTADO |
| 1 | A1 | N/D | PASA |
| 2 | D1 | N/D | FALLA |
| 3 | B1 | N/D | FALLA |
| 4 | E1 | N/D | FALLA |
| 5 | C1 | N/D | FALLA |
| 6 | A2 | R300B | PASA |
| 7 | D6 | R300B | PASA |
| 8 | D2 | R300B | PASA |
| 9 | E3 | R300B | PASA |
| 10 | C2 | R300B | PASA |
| 11 | A4 | DC200 | PASA |
| 12 | D2 | DC200 | PASA |
| 13 | B4 | DC200 | PASA |
| 14 | E2 | DC200 | PASA |
| 15 | C4 | DC200 | PASA |

* Modificada por: el peso de la carga superior (sobre el agente abrasivo) se estableció en 5 libras (2,27 kg) y el número de ciclos se estableció en 2000

5 Estos datos ilustran la mejora global en la resistencia a la abrasión de tejidos impartida por el revestimiento basado en silicona, en comparación con la muestra control no revestida.

EJEMPLOS 16-39

10 Cada una de las muestras se sometió a ensayo en cuanto a V_{50} frente a balas de 9 mm, 124 granos, siguiendo las condiciones de ensayo estandarizadas de MIL-STD-662F. Artículos de armadura resistente a las balas se pueden diseñar y construir con el fin de conseguir un V_{50} deseado añadiendo o sustrayendo capas individuales de tejido resistente a las balas. Para el fin de estos experimentos (y para los Ejemplos 1-15), la construcción de los artículos se estandarizó apilando un número suficiente de capas de tejido (45) de modo que la densidad superficial total (TAD) (densidad superficial de los tejidos incluidas las fibras y el material aglutinante polimérico) del artículo era $1,01 \pm 0,03$ psf. La Tabla 2 resume los resultados.

TABLA 2

| EJEMPLO | Muestra | Peso de área | TAD | Tipo de Silicona | Procesado en el laminador | V ₅₀ (pie/s) |
|---------|---------|--------------|------|------------------|---------------------------|-------------------------|
| 16 | A1 | 1,532 | 0,98 | N/D | N | 1690 (515 m/s) |
| 17 | A2 | 1,550 | 0,99 | R300B | S | 1790 (546 m/s) |
| 18 | A3 | 1,534 | 0,98 | N/D | S | 1724 (525 m/s) |
| 19 | B1 | 1,590 | 1,02 | N/D | N | 1693 (516 m/s) |
| 20 | B2 | 1,547 | 0,99 | R300B | S | 1722 (525 m/s) |
| 21 | B3 | 1,545 | 0,99 | N/D | S | 1648 (502 m/s) |
| 22 | C1 | 1,544 | 0,99 | N/D | N | 1673 (510 m/s) |
| 23 | C2 | 1,555 | 1,00 | R300B | S | 1734 (529 m/s) |
| 24 | C3 | 1,542 | 0,99 | N/D | S | 1729 (527 m/s) |
| 25 | D1 | 1,569 | 1,00 | N/D | N | 1671 (509 m/s) |
| 26 | D2 | 1,623 | 1,04 | DC200 | S | 1713 (522 m/s) |
| 27 | D3 | 1,566 | 1,00 | R300B | S | 1737 (529 m/s) |
| 28 | D4 | 1,564 | 1,00 | N/D | S | 1704 (519 m/s) |
| 29 | D5 | 1,618 | 1,04 | DC200 | S | 1800 (549 m/s) |
| 30 | D6 | 1,568 | 1,00 | R300B | S | 1768 (539 m/s) |
| 31 | D7 | 1,562 | 1,00 | N/D | N | 1719 (524 m/s) |
| 32 | E1 | 1,588 | 1,02 | N/D | N | 1729 (527 m/s) |
| 33 | E2 | 1,586 | 1,02 | DC200 | S | 1814 (553 m/s) |
| 34 | E3 | 1,625 | 1,04 | R300B | S | 1799 (548 m/s) |
| 35 | E4 | 1,586 | 1,02 | N/D | S | 1723 (525 m/s) |
| 36 | E5 | 1,584 | 1,01 | DC200 | S | 1774 (541 m/s) |
| 37 | E6 | 1,619 | 1,04 | R300B | S | 1741 (531 m/s) |
| 38 | E7 | 1,589 | 1,02 | N/D | N | 1688 (515 m/s) |
| 39 | E8 | 1,586 | 1,02 | N/D | N | 1670 (509 m/s) |

5 De manera muy inesperada, un análisis de la regresión de los datos anteriores encuentra que la presencia de un revestimiento de silicona aumentaba el V₅₀ de 9 mm en aproximadamente 65 pies/segundo (~20 m/s). Así, los materiales de la invención consiguen de manera deseable tanto una resistencia a la abrasión mejorada como una resistencia a la penetración balística mejorada.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un material compuesto resistente a la abrasión que comprende al menos un sustrato fibroso que tiene un revestimiento multicapa sobre el mismo, caracterizado por que dicho sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de aproximadamente 7 g/denier o más y un módulo de tracción de aproximadamente 150 g/denier o más; comprendiendo dicho revestimiento multicapa una capa de un material que no contiene silicio sobre una superficie de dicha una o más fibras, y una capa tóxica de un material con contenido en silicio sobre la capa de material que no contiene silicio.
- 10 2.- El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicho revestimiento con contenido en silicio comprende un polímero basado en silicona.
- 15 3.- El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicho revestimiento con contenido en silicio comprende un siloxano orgánico polimérico.
- 4.- El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicho material con contenido en silicio comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5,0% en peso de dicho material compuesto.
- 20 5.- Un artículo que comprende el material compuesto de la reivindicación 1.
- 6.- Un método para formar un material compuesto resistente a la abrasión, caracterizado por que dicho método comprende:
- 25 i) proporcionar al menos un sustrato fibroso revestido que tiene una superficie; en donde dicho al menos un sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de aproximadamente 7 g/denier o más y un módulo de tracción de aproximadamente 150 g/denier o más; estando las superficies de cada una de dichas fibras sustancialmente revestidas con un material que no contiene silicio; y
- ii) aplicar un material con contenido en silicio sobre al menos una parte de dicho al menos un sustrato fibroso revestido.
- 30 7.- El método de la reivindicación 6, en el que dicho material con contenido en silicio se aplica en forma de silicona líquida no curada.
- 8.- El método de la reivindicación 7, que comprende, además, curar la silicona líquida no curada.
- 35 9.- Un método para formar un material compuesto resistente a la abrasión, caracterizado por que dicho método comprende:
- 40 i) proporcionar una pluralidad de capas de fibras no tejidas, comprendiendo cada una de las capas de fibras una pluralidad de fibras que tienen una tenacidad de aproximadamente 7 g/denier o más y un módulo de tracción de aproximadamente 150 g/denier o más; estando las superficies de cada una de dichas fibras sustancialmente revestidas con un material que no contiene silicio;
- 45 ii) aplicar un revestimiento con contenido en silicio, no curado, sobre al menos una parte de dichas capas de fibras; y
- iii) someter a dicha pluralidad de capas de fibras no tejidas y a dicho revestimiento con contenido en silicio, no curado, a condiciones suficientes para consolidar dichas capas de fibras formando un material compuesto de tejido monolítico y, opcionalmente, curar el revestimiento con contenido en silicio.
- 10.- El método de la reivindicación 9, en el que dicho revestimiento con contenido en silicio, no curado, se aplica sustancialmente sobre las superficies de cada una de dichas fibras.