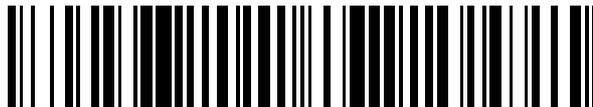


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 338**

51 Int. Cl.:

F41H 5/04 (2006.01)

D06N 3/18 (2006.01)

B23B 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2008 E 08799740 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2129992**

54 Título: **Material compuesto fibroso antibalas y método para su producción**

30 Prioridad:

28.03.2007 US 729258

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

19.02.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960 , US**

72 Inventor/es:

**ARDIFF, HENRY G.;
KLEIN, RALF;
ARVIDSON, BRIAN D.;
BHATNAGAR, ASHOK y
WAGNER, LORI L.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 529 338 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto fibroso antibalas y método para su producción

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a artículos antibalas que tienen una excelente resistencia al deterioro debido a la exposición a los líquidos. Más particularmente, la invención se refiere a tejidos antibalas y artículos que conservan su superior comportamiento antibalas después de la exposición a líquidos tales como agua de mar y disolventes orgánicos, tales como gasolina y otros productos basados en el petróleo.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 10 Son bien conocidos artículos antibalas que contienen fibras de alta resistencia que tienen excelentes propiedades contra proyectiles. Artículos tales como chalecos antibalas, cascos, paneles de vehículos y miembros estructurales de equipo militar se hacen típicamente a partir de tejidos que comprenden fibras de alta resistencia. Fibras de alta resistencia utilizadas convencionalmente 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
15 aplicaciones, tales como chalecos o partes de chalecos, las fibras se pueden usar en una tela tejida o de punto. 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.

- 20 Se conocen diversas construcciones antibalas que son útiles para la formación de artículos blindados 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, todas las cuales se incorporan en esta memoria como referencia, describen materiales compuestos antibalas que incluyen fibras de alta resistencia hechas a partir de materiales tal como polietileno de peso molecular ultra-alto de cadena extendida. Estos materiales compuestos muestran diversos grados de resistencia a la penetración por impacto de alta velocidad de proyectiles tales como balas, casquillos, metralla y similares.

- 25 Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.623.574 y 4.748.064 describen estructuras de materiales compuestos sencillas que comprenden fibras de alta resistencia embebidas en una matriz elastomérica. La patente de EE.UU. 4.650.710 describe un artículo de fabricación 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
30 un artículo y un método para fabricar 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 entre los mismos. El material compuesto está unido a una placa dura para aumentar la protección frente a proyectiles que perforan el blindaje.

- 35 Un blindaje de cuerpo duro o rígido proporciona una buena resistencia balística, pero puede ser muy rígido y voluminoso. Por consiguiente, las prendas blindadas para el cuerpo tales como chalecos antibalas, se forman preferiblemente a partir de materiales de blindaje flexibles o blandos. Sin embargo, mientras que este tipo de materiales flexibles o blandos exhiben excelentes propiedades de resistencia balística, también exhiben generalmente una deficiente resistencia a los líquidos, incluidos agua fresca, agua de mar y disolventes orgánicos
40 tales como petróleo, gasolina, lubricante para rifles y otros disolventes derivados del petróleo. Esto es problemático debido a que es generalmente conocido que el rendimiento de resistencia balística de materiales de este tipo se deteriora cuando se exponen a o se sumergen en líquidos. Además, aunque es conocido aplicar una película protectora a una superficie del tejido para mejorar la durabilidad del tejido y la resistencia a la abrasión, así como la resistencia al agua o a los productos químicos, estas películas añaden peso al tejido. Por consiguiente, sería deseable en la técnica proporcionar materiales suaves y flexibles resistentes a las balas que se comporten dentro de
45 normas de resistencia balística aceptables después de ponerse en contacto con o sumergirse en una diversidad de líquidos, y también que tengan una durabilidad superior sin el uso de una película superficial protectora, además de un revestimiento de polímero aglutinante.

- 50 Pocos materiales aglutinantes convencionales, conocidos comúnmente en la técnica como materiales de "matriz" poliméricos, son capaces de proporcionar todas las propiedades deseadas descritas en esta memoria. Polímeros

que contienen flúor son deseables en otras técnicas debido a su resistencia a la disolución, penetración y/o transpiración de agua de mar y resistencia a la disolución, penetración y/o transpiración de uno o más disolventes orgánicos tales como gasolina diesel, gasolina no diesel, lubricantes para rifles, petróleo y disolventes orgánicos derivados del petróleo. En la técnica de materiales resistentes balísticos se ha descubierto que los revestimientos que contienen flúor contribuyen ventajosamente en la retención de las propiedades de resistencia balística de un tejido antibalas después de exposición prolongada a líquidos potencialmente perjudiciales, eliminando la necesidad de una película protectora de la superficie para lograr tales beneficios. Más particularmente, se ha encontrado que se consiguen excelentes propiedades balísticas y ambientales cuando materiales fibrosos resistentes balísticos se revisten tanto con una capa de un material de matriz polimérico convencional como con una capa de un polímero que contiene flúor.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un tejido antibalas que se forma con múltiples capas de materiales aglutinantes poliméricos. Al menos una de las capas comprende un polímero que contiene flúor que ofrece la protección deseada frente a los líquidos, así como una resistencia al calor y al frío, y resistencia a la abrasión y el desgaste, al tiempo que conserva una buena flexibilidad y propiedades de resistencia balística superiores. Las capas de polímero se ponen en contacto preferiblemente entre sí en forma de líquidos para facilitar su miscibilidad y la adherencia a sus interfaces de contacto.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona un material compuesto fibroso antibalas que comprende una pluralidad de sustratos fibrosos, teniendo cada uno de los sustratos fibrosos un revestimiento multicapa sobre los mismos, en donde cada uno de los sustratos fibrosos 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 primera capa de polímero sobre una superficie de dicha una o más fibras, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero, y una segunda capa de polímero sobre dicha primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero, en donde el primer polímero y el segundo polímero son diferentes, y en donde al menos el primer polímero comprende flúor, y en donde dicho material compuesto fibroso antibalas tiene una densidad de área de aproximadamente 2000 gramos/m² (0,4 libras/pie²) a aproximadamente 30.000 gramos/m² (6,0 libras/pie²).

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

a) proporcionar una pluralidad de sustratos fibrosos, teniendo cada uno de los sustratos fibrosos una superficie; en donde cada uno de los sustratos fibrosos 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;

b) aplicar una primera capa de polímero sobre la superficie de cada uno de los sustratos fibrosos, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero;

c) después de ello, aplicar una segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero;

y

en el que el primer polímero y el segundo polímero son diferentes; y en el que al menos uno del primer polímero y el segundo polímero comprende flúor; y

d) consolidar la pluralidad de sustratos fibrosos para formar con ello un material compuesto fibroso antibalas que tiene una densidad de área de aproximadamente 2000 gramos/m² (0,4 libras/pie²) a aproximadamente 30.000 gramos/m² (6,0 libras/pie²).

También se proporciona un material compuesto fibroso antibalas que comprende una pluralidad de sustratos fibrosos, teniendo cada uno de los sustratos fibrosos un revestimiento multicapa sobre los mismos, en donde cada uno de los sustratos fibrosos 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. El revestimiento multicapa comprende una primera capa de polímero sobre una superficie de dicha una o más fibras, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero, y una segunda capa de polímero sobre dicha primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero. El primer polímero y el segundo polímero son diferentes. El primer polímero comprende flúor y el segundo polímero está sustancialmente exento de flúor.

También se proporcionan artículos antibalas formados a partir de los materiales compuestos fibrosos de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 La FIG. 1 es una representación esquemática que ilustra un procedimiento para aplicar un revestimiento multicapa sobre un sustrato fibroso utilizando una técnica de revestimiento híbrido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención presenta materiales compuestos fibrosos y artículos que conservan una superior resistencia a la penetración balística después de exposición al agua, en particular agua de mar, y disolventes orgánicos, en particular disolventes derivados del petróleo tales como gasolina.

10 En particular, la invención proporciona materiales compuestos fibrosos formados al aplicar un revestimiento multicapa sobre al menos un sustrato fibroso. Un sustrato fibroso se considera que es una fibra individual en la mayoría de las formas de realización, pero alternativamente puede ser considerado como un tejido cuando una pluralidad de fibras están unidas como una estructura monolítica antes de la aplicación del revestimiento multicapa, tal como con una tela tejida que comprende una pluralidad de fibras tejidas. El método de la invención también puede llevarse a cabo en una pluralidad de fibras que están dispuestas como una banda de fibras u otra disposición, que no se considera técnicamente que sea un tejido en el momento del revestimiento, y se describe en esta memoria como revestimiento sobre una pluralidad de sustratos fibrosos. La invención también proporciona tejidos formados a partir de una pluralidad de fibras revestidas y artículos formados a partir de dichos tejidos.

20 Los sustratos fibrosos de la invención se revisten con un revestimiento multicapa que comprende al menos dos capas de polímero diferentes, en donde al menos la primera capa se forma a partir de un polímero que contiene flúor. Tal como se usa en esta memoria, un aglutinante polimérico "que contiene flúor" describe un material formado a partir de al menos un polímero que incluye átomos de flúor. Éste incluye fluoropolímeros y/o materiales que contienen fluorocarbono, es decir, resinas de fluorocarbono. Una "resina de fluorocarbono" generalmente se refiere a polímeros que incluyen grupos fluorocarbono.

25 Los revestimientos multicapa comprenden una primera capa de polímero sobre una superficie de las fibras, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero, y una segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero, en donde el primer polímero y el segundo polímero son diferentes y en donde al menos el primer polímero comprende un polímero que contiene flúor.

30 Para los fines de la invención, artículos que tienen una superior resistencia a la penetración balística describen aquellos que exhiben excelentes propiedades contra proyectiles de alta velocidad. Los artículos también exhiben excelentes propiedades de resistencia contra la penetración de fragmentos tal como metralla. Para los fines de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado, cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. 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 que tienen una sección transversal regular o irregular. También pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular, con uno o más lóbulos regulares o irregulares que sobresalen del eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean lobuladas simples y que tengan una sección transversal sustancialmente circular.

40 Los revestimientos multicapa se aplican sobre 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 donde un hilo se define en esta memoria como una hebra que consiste en múltiples fibras, y en donde un tejido comprende una pluralidad de fibras unidas. En formas de realización, los revestimientos multicapa pueden aplicarse ya sea antes de que las fibras estén dispuestas en un tejido o hilo, o después de que las fibras estén dispuestas en un tejido o hilo.

45 Las fibras de la invención pueden comprender cualquier tipo de fibra polimérica. Lo 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 antibalas. Tal como se utiliza en esta memoria, una "fibra de alta resistencia y de alto módulo a la tracción" es una que tiene una tenacidad de al menos aproximadamente 7 g/denier o más, un módulo de tracción de al menos aproximadamente 150 g/denier o más, y preferiblemente una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g o más, cada una según se mide 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 9000 metros de fibra o hilo. Tal como se utiliza en esta memoria, el término "tenacidad" se refiere al esfuerzo de tensión expresado como la 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 tensión, expresado como una fracción de la longitud de la fibra original (pulgada/pulgada; cm/cm).

5 Los polímeros que forman las fibras son preferiblemente fibras de alta resistencia, de elevado módulo de resistencia a la tracción, adecuadas para la fabricación de tejidos antibalas. Materiales fibrosos de alta resistencia y de alto módulo de tracción particularmente adecuados, que son particularmente adecuados para la formación de materiales y artículos antibalas incluyen fibras de poliolefina que incluyen polietileno de alta densidad y de baja densidad. Particularmente preferidas son fibras de poliolefina de cadena extendida tales como fibras de polietileno altamente orientadas y de alto 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 son adecuadas fibras de aramida, en particular 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 de polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido y fibras de varilla rígida tales como fibras M5®. Cada uno de estos tipos de fibras se conoce convencionalmente en la técnica. También son adecuados para la producción de fibras poliméricas copolímeros, polímeros de bloque y mezclas de los materiales anteriores.

Los tipos de fibras más preferidos para tejidos antibalas incluyen fibras de polietileno, particularmente fibras de polietileno de cadena extendida, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de copoliéster de cristal líquido, 20 fibras de polipropileno, en particular fibras de polipropileno altamente orientado, de cadena extendida, fibras de poli(alcohol vinílico), fibras de poli(acrilonitrilo) y fibras de varilla rígida, en particular fibras M5®.

En el caso de polietileno, fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida que tienen pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente de al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Dichas fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE - siglas en inglés) pueden desarrollarse en procesos de hilatura en solución tal como se describe en la patente de EE.UU. 4.137.394 o 4.356.138, que se incorporan en esta memoria como referencia, o pueden ser hiladas 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, que también se incorpora aquí como referencia. Un tipo de fibra particularmente preferido para uso en la invención son fibras de polietileno vendida bajo la marca comercial 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 se prefieren particularmente fibras de aramida (poliamida aromática) o de para-aramida. Las mismas 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 son útiles en la práctica de esta invención 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 Industries, Inc. de Corea bajo la marca registrada HERACRON®; fibras de *p*-aramida SVM™ y RUSAR™ que se produce comercialmente por Kamensk Volokno JSC de Rusia y fibras de *p*-aramida ARMOS™ producidas comercialmente por JSC Chim Volokno de Rusia.

40 Fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles comercialmente y se describen, 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 polibenzazol preferidas son fibras de la marca ZYLON® de Toyobo Co. Fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470.

45 Fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena extendida (ECP - siglas en inglés) altamente orientadas tal como 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 poli(acrilonitrilo) (PAN) adecuadas se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.535.027. Cada uno de estos tipos de fibras es convencionalmente conocido y está ampliamente disponible en el comercio.

50 Los otros tipos de fibras adecuadas 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 disponibles comercialmente. Por ejemplo, las capas fibrosas se pueden formar a partir de una combinación de fibras SPECTRA® y fibras de Kevlar®. Fibras M5® se forman a partir piridobisimidazol-2,6-diilo (2,5-dihidroxi-p-fenileno) y son fabricadas 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 preferidos 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 aproximadamente 3000 denier, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 3000 denier, todavía más preferiblemente de aproximadamente 650 a aproximadamente 2000 denier, y más preferiblemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1500 denier. La selección se rige por consideraciones de eficacia balística y de costo. 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 de alta resistencia, fibras de polietileno de cadena extendida de alta resistencia y de alto módulo de tracción o fibras de para-aramida de alta resistencia y de alto módulo de tracción. Como se ha establecido 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 de rotura preferida de aproximadamente 8 J/g o más, en cada caso según se mide por la norma ASTM D2256. En la forma de realización preferida de la invención, la tenacidad de las fibras debería ser de aproximadamente 15 g/denier o más, preferiblemente de aproximadamente 20 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 25 g/denier o más, y más preferiblemente de aproximadamente 30 g/denier o más. Las fibras de la invención también tienen un módulo de tracción preferido de aproximadamente 300 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 400 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 500 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 1.000 g/denier o más y lo más preferiblemente de aproximadamente 1.500 g/denier o más. Las fibras de la invención también tienen una energía de rotura preferida de aproximadamente 15 J/g o más, más preferiblemente de aproximadamente 25 J/g o más, más preferiblemente de aproximadamente 30 J/g o más, y lo más preferiblemente tienen una energía de rotura de aproximadamente 40 J/g o más.

Estas propiedades combinadas de alta resistencia se pueden obtener mediante el empleo de 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. Tales métodos, incluyendo procesos de desarrollo en solución o de fibras de gel, son bien conocidos en la técnica. Métodos de formación de cada uno de los otros tipos de fibras preferidas, incluidas las fibras de para-aramida, también son convencionalmente conocidos en la técnica, y las fibras están disponibles comercialmente.

De acuerdo con la invención, un revestimiento multicapa se aplica sobre al menos parte de una superficie de los sustratos de fibra o tejido descritos en esta memoria. El revestimiento multicapa comprende una primera capa de polímero directamente sobre una superficie de dichas fibras, y una segunda capa de polímero sobre dicha primera capa de polímero, en donde la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero son diferentes. Uno o ambos del primer polímero y/o segundo polímero puede actuar como un material aglutinante que une una pluralidad de fibras entre sí por medio de sus características adhesivas o después de haber sido sometidas a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. De acuerdo con la invención, al menos la primera capa de polímero comprende un polímero que contiene flúor. Si bien tanto la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero pueden comprender diferentes polímeros que contienen flúor, lo más preferido es que sólo la primera capa de polímero comprenda un polímero que contiene flúor, mientras que la otra esta sustancialmente exenta de flúor. En la forma de realización más preferida de la invención, la primera capa de polímero comprende un polímero que contiene flúor y la segunda capa de polímero esta sustancialmente exenta de flúor. Capas de polímero adicionales también se pueden revestir sobre las fibras, en que cada una de las capas de polímero adicionales se reviste preferiblemente sobre la última capa de polímero aplicada. Las capas de polímero adicionales opcionales pueden ser las mismas o diferentes que la primera capa de polímero y/o la segunda capa de polímero.

Se ha encontrado que son deseables polímeros que contienen átomos de flúor, en particular los fluoropolímeros y/o resinas de fluorocarbono, debido a su resistencia a la disolución, permeación y/o transpiración de agua y resistencia a la disolución, permeación y/o transpiración por uno o más disolventes orgánicos. De manera importante, cuando polímeros que contienen flúor se aplican sobre las fibras antibalas junto con otro material polimérico que se utiliza convencionalmente en la técnica de tejidos antibalas como un material de matriz polimérico, el comportamiento balístico de un material compuesto antibalas formado a partir de los mismos se conserva sustancialmente después de sumergir el material compuesto en agua, p. ej., agua salada, o gasolina.

Más específicamente, se ha encontrado que tejidos que incluyen fibras revestidas con una capa de un polímero que contiene flúor y una capa aplicada por separado de un polímero de matriz convencional tienen un % de retención V_{50} significativamente mejorado después de la inmersión en agua salada o gasolina, es decir, mayor que 90% de retención como se ilustra en los ejemplos de la invención, en comparación con solamente tejidos formados con materiales poliméricos que no contienen flúor. Tales materiales también tienen una tendencia significativamente reducida para absorber ya sea agua salada o gasolina en comparación con tejidos formados sin una capa de polímero que contiene flúor, ya que el polímero que contiene flúor sirve como una barrera entre filamentos, fibras y/o tejidos individuales individuales y agua salada o gasolina.

5 Materiales que contienen flúor, en particular fluoropolímeros y materiales de resina de fluorocarbono, son comúnmente conocidos por sus excelentes propiedades de resistencia química y de barrera a la humedad. Materiales de fluoropolímero y de resina de fluorocarbono útiles en esta invención incluyen homopolímeros de fluoropolímero, copolímeros de fluoropolímero o mezclas de los mismos, como es bien conocido en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.510.301, 4.544.721 y 5.139.878. 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, perfluoroalcoxi-etileno, policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno) y copolímeros y mezclas de los mismos.

10 Tal como se utiliza en esta memoria, copolímeros incluyen polímeros que tienen dos o más componentes monómeros. Fluoropolímeros preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de policlorotrifluoroetileno. Particularmente preferidos son materiales homopolímeros de policlorotrifluoroetileno (PCTFE) vendidos bajo la marca registrada ACLON™ y que están disponibles comercialmente de Honeywell International Inc. de Morristown, New Jersey. Los fluoropolímeros o resinas de fluorocarbono más preferidos incluyen polímeros modificados con fluorocarbonos, en particular fluoro-oligómeros y fluoropolímeros formados por injerto de cadenas laterales de fluorocarbonos en poliéteres convencionales (es decir, poliéteres modificados con fluorocarbonos), poliésteres (es decir, poliésteres modificados con fluorocarbonos), polianiones (es decir, polianiones modificados con fluorocarbonos) tales como ácido poliacrílico (es decir, ácido poliacrílico modificado con fluorocarbonos) o poliacrilatos (es decir, poliacrilatos modificados con fluorocarbonos), y poliuretanos (es decir, poliuretanos modificados con fluorocarbonos). Estas cadenas laterales de fluorocarbonos o compuestos perfluorados se producen generalmente mediante un proceso de telomerización y se las alude como fluorocarbonos C₈. Por ejemplo, una resina de fluoropolímero o fluorocarbono se puede derivar de la telomerización de un compuesto de flúor insaturado, formando un fluorotelómero, en que dicho fluorotelómero se modifica adicionalmente para permitir la reacción con un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano, y en que el fluorotelómero se injerta luego en un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano. Buenos ejemplos representativos de estos polímeros que contienen fluorocarbonos son productos de fluoropolímeros NUVA®, disponible comercialmente de Clariant International, Ltd. de Suiza. Otras resinas de fluorocarbonos, fluoro-oligómeros y polímeros fluorados que tienen cadenas laterales a base de perfluoro-ácido o a base de perfluoro-alcohol también son las más preferidas. También son adecuados fluoropolímeros y resinas de fluorocarbonos que tienen cadenas laterales de fluorocarbonos de longitudes más cortas, tales como C₆, C₄ o C₂, tales como productos fluoroquímicos POLYFOX™, comercialmente disponibles de Omnova Solutions, Inc. de Fairlawn, Ohio.

El material polimérico que contiene flúor puede comprender también una combinación de un fluoropolímero o un material que contiene fluorocarbonos con otro polímero, incluyendo mezclas de materiales poliméricos que contienen flúor con materiales aglutinantes (matriz) poliméricos convencionales tales como los descritos en esta memoria. En una realización preferida, la capa de polímero que comprende un polímero que contiene flúor es una mezcla de un polímero que contiene flúor y un polímero acrílico. Polímeros acrílicos preferidos no incluyen 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. Polímeros acrílicos particularmente preferidos también incluyen 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 copolímeros y terpolímeros preparados a partir de cualquiera de estos monómeros constituyentes, junto con los que también incorporan acrilamida n-metilol-acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y anhídrido maleico. También son adecuados polímeros acrílicos modificados, modificados con monómeros no acrílicos. Por ejemplo, copolímeros acrílicos y terpolímeros acrílicos que incorporan monómeros de vinilo adecuados, tales como: (a) olefinas, que incluyen etileno, propileno e isobutileno; (b) estireno, N-vinilpirrolidona y vinilpiridina; (c) vinil-éteres, incluyendo vinil-metil-éter, vinil-etil-éter y n-butil-vinil-éter; (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 (f) haluros de vinilo, incluyendo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dicloruro de etileno y cloruro de propeno. Monómeros de vinilo que son igualmente adecuados son diésteres de ácido maleico y diésteres de ácido fumárico, en particular de alcanoles monohidroxilados que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 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.

55 Se prefieren polímeros y copolímeros acrílicos debido a su estabilidad hidrolítica inherente, que es debida a la cadena principal de carbonos lineal de estos polímeros. También se prefieren los polímeros acrílicos debido a la amplia gama de propiedades físicas disponibles en materiales producidos comercialmente. La gama de propiedades físicas disponible en resinas acrílicas coincide con, y tal vez excede a la gama de propiedades físicas que se creen deseables en materiales aglutinantes poliméricos de resinas de matriz de material compuesto antibalas.

Una de la primera capa de polímero o de la segunda capa de polímero comprende preferiblemente un material polimérico que no contiene flúor, es decir está sustancialmente exento de flúor, que se emplea convencionalmente en la técnica de tejidos antibalas como un material aglutinante (matriz) polimérico. Lo más preferiblemente, la segunda capa de polímero se forma a partir de un material polimérico que no contienen flúor. En la técnica se conoce una amplia variedad de materiales aglutinantes poliméricos que no contienen flúor, convencionales. Éstos incluyen materiales elastoméricos tanto de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Materiales elastoméricos de bajo módulo preferidos son aquellos que tienen un módulo de tracción inicial de menos de aproximadamente 6000 psi (41,3 MPa), y materiales rígidos de alto módulo preferidos son aquellos que tienen un módulo de tracción inicial de al menos aproximadamente 100.000 psi (689,5 MPa), cada uno medido a 37°C mediante la norma ASTM D638. 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.

Un material aglutinante polimérico elastomérico 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 menos de acuerdo con los procesos de ensayo ASTM D638. Preferiblemente, el módulo de tracción del elastómero es de aproximadamente 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente de aproximadamente 2.400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente de 1.200 psi (8,23 MPa) o menos, y lo más preferiblemente es de aproximadamente 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero es preferiblemente de aproximadamente 0°C o menos, más preferiblemente de aproximadamente -40°C o menos, y más preferiblemente de aproximadamente -50°C o menos. El elastómero también tiene un alargamiento de rotura preferido de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente de al menos aproximadamente 100%, y lo más preferiblemente tiene un alargamiento de rotura de al menos aproximadamente 300%.

Una amplia diversidad de materiales y formulaciones que tienen un módulo bajo se puede utilizar como un material aglutinante polimérico que no contiene flúor. 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, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos, poliésteres, poliéteres, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, y sus combinaciones, 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 vinilaromáticos. Butadieno e isopreno son elastómeros de dieno conjugado preferidos. Estireno, viniltolueno y t-butil-estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómeros hidrocarbonados saturados. Los polímeros pueden ser copolímeros tri-bloque simples del tipo A-B-A, copolímeros multi-bloque 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 vinilaromático 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 de estireno, en particular copolímeros de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, vendidos bajo la marca registrada KRATON® y producidos comercialmente por Kraton Polymers, y resinas acrílicas HYCAR® T122 disponibles comercialmente de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio.

Polímeros rígidos de alto módulo preferidos, útiles como el otro material aglutinante polimérico que preferiblemente no contiene flúor, 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 polivinil-butiral. Un material de alto módulo particularmente preferido es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados carbono-carbono tales como metil-etil-cetona, y que posee un alto módulo de tracción cuando está curado al menos aproximadamente 1×10^5 psi (689,5 MPa), medida según la norma ASTM D638. Materiales rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159.

En las formas de realización preferidas de la invención, la primera capa de polímero o la segunda capa de polímero, lo más preferiblemente la segunda capa de polímero, comprende un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, una resina de policarbonato, un polímero de poliactal, 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 polimetil-penteno, 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 polivinil-butiral, un polímero acrílico, un copolímero acrílico o un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos.

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 los materiales compuestos reforzados con fibras construidos con matrices elastoméricas tienen módulos de tracción de menos de aproximadamente 6000 psi (41.300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación tanto con materiales compuestos construidos con polímeros de módulo más elevado como en comparación con la misma estructura de la fibra sin uno o más revestimientos de un material aglutinante polimérico. Sin embargo, el bajo módulo de tracción de polímeros aglutinantes poliméricos también proporciona materiales compuestos de menor rigidez. Además, en determinadas aplicaciones, particularmente en aquellas en las que un material compuesto debe actuar en los modos tanto antibalísticos como estructurales, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de material aglutinante polimérico que no contiene flúor a utilizar variará dependiendo del tipo de artículo a ser formado a partir de los tejidos de la invención. A fin de lograr un compromiso en ambas propiedades, un material que no contiene flúor adecuado puede combinar materiales tanto de bajo módulo como de alto módulo para formar un único material aglutinante polimérico para uso como la primera capa de polímero, como la segunda capa de polímero o como cualquier capa de polímero adicional. Cada una de las capas de polímero puede incluir también cargas tales como negro de carbono o sílice, puede ser extendida con aceites o puede ser vulcanizada mediante azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación, si es apropiado, como es bien conocido en la técnica.

La aplicación del revestimiento multicapa se lleva a cabo antes de la consolidación de múltiples capas de fibras, y el revestimiento multicapa se ha de aplicar en la parte superior de cualquier acabado de fibra pre-existente tal como un acabado de hilado. Las fibras de la invención se pueden revestir sobre, impregnar con, incrustar en, o aplicarse de otro modo con cada una de las capas de polímero mediante la aplicación de cada una de las capa a las fibras, seguido de la consolidación de las capas de fibras revestidas para formar un material compuesto. Las fibras individuales se revisten de forma secuencial o consecutivamente. Cada una de las capas de polímero se aplica preferiblemente en primer lugar sobre una pluralidad de fibras, seguido de la formación de una tela tejida o al menos una capa de fibras no tejida a partir de dichas fibras. En una realización preferida, se proporciona una pluralidad de fibras individuales como una banda de fibras, en donde una primera capa de polímero se aplica sobre la banda de fibras y, posteriormente, una segunda capa de polímero se aplica sobre la primera capa de polímero sobre la banda de fibras. Después de ello la banda de fibras revestidas se transforma preferiblemente en un tejido.

Alternativamente, una pluralidad de fibras se puede disponer primero en un tejido y subsiguientemente se reviste, o al menos se puede formar en primer lugar una capa de fibras no tejidas, seguido de la aplicación de cada una de las capas de polímero sobre cada una de las capas de fibras. En otra forma de realización, el sustrato fibroso es una tela tejida en donde las fibras no revestidas se tejen primero para formar una tela tejida, tela que posteriormente se reviste con cada una de las capas de polímero. Se debe entender que la invención también abarca otros métodos de producir sustratos fibrosos que tienen los revestimientos de múltiples capas descritos en esta memoria. Por ejemplo, una pluralidad de fibras primero se puede revestir con una primera capa de polímero, seguido por la formación de una tela tejida o no tejida a partir de dichas fibras y, subsiguientemente, aplicar una segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero sobre la tela tejida o no tejida. En la realización más preferida de la invención, las fibras de la invención se revisten primero con cada uno de los materiales aglutinantes poliméricos, seguido por la disposición de una pluralidad de fibras en cualquiera de una tela tejida o no tejida. Este tipo de técnicas es bien conocido en la técnica.

Para los fines de la presente invención, el término "revestido" no pretende limitar el método mediante el cual las capas de polímero se aplican sobre la superficie del sustrato fibroso. Se puede utilizar cualquier método apropiado de aplicar las capas de polímero sobre sustratos en el que primero se aplica la primera capa de polímero, seguido posteriormente de la aplicación de la segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero. Por ejemplo, las capas de polímero pueden aplicarse en forma de disolución mediante pulverización o revestimiento con rodillo de una disolución del material polimérico sobre superficies de las fibras, en donde una parte de la disolución comprende el polímero o polímeros deseados y una parte de la disolución comprende un disolvente capaz de disolver el polímero o polímeros, seguido de secado. Otro método es aplicar un polímero puro de cada uno de los materiales de revestimiento a las fibras ya sea en forma de un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión o en forma de un lecho fluido. Alternativamente, cada uno de los revestimientos se puede aplicar en forma de una disolución, emulsión o dispersión en un disolvente adecuado que no afecta de manera adversa a las propiedades de las fibras a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, el sustrato fibroso puede ser transportado a través de una disolución del material aglutinante polimérico para revestir sustancialmente el sustrato con un primer material polimérico, y

después se seca para formar un sustrato fibroso revestido, seguido de un revestimiento similar con un segundo material polimérico diferente. La fibra revestida multicapa resultante se dispone entonces en la configuración deseada. En otra técnica de revestimiento, primero se pueden disponer capas de fibras o telas tejidas, seguido de inmersión de las capas o tejidos en un baño de una disolución que contiene el primer material aglutinante polimérico disuelto en un disolvente adecuado, de modo que cada una de las fibras individuales es al menos parcialmente revestida con el material aglutinante polimérico y, a continuación, es secada a través de evaporación o volatilización del disolvente, y subsiguientemente la segunda capa de polímero se puede aplicar a través del mismo método. El proceso de inmersión se puede repetir varias veces según sea necesario para colocar una cantidad deseada de material polimérico sobre las fibras, preferiblemente encapsulando cada una de las fibras individuales o cubriendo la totalidad o sustancialmente la totalidad de la superficie específica de la fibra con el material polimérico.

Se pueden utilizar otras técnicas para aplicar el revestimiento a las fibras, que incluyen el revestimiento del precursor de alto módulo (fibra de gel) 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 puede entonces ser estirada a temperaturas elevadas para producir las fibras revestidas. La fibra de gel puede hacerse 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 alto en la fibra de gel puede o puede no haber tenido lugar antes de que la fibra pase a disolución. Alternativamente, las fibras se pueden extrudir en un lecho fluido de un polvo polimérico apropiado. Además, si se efectúa una operación de estiramiento u otro proceso de manipulación, p. ej., intercambio de disolvente, secado o similar, el revestimiento puede ser aplicado a un material precursor de las fibras finales. Adicionalmente, la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se pueden aplicar utilizando dos métodos diferentes.

Preferiblemente, las primera y segunda capas de polímero se aplican cada una a las superficies de sustrato fibroso cuando los polímeros que forman dichas capas están húmedos, es decir, en el estado líquido. Lo más preferiblemente, el primer polímero y el segundo polímero se ponen en contacto uno con el otro en forma de líquido. En otras palabras, el segundo polímero se aplica preferiblemente sobre el sustrato fibroso en forma de un líquido, mientras que el primer polímero está húmedo. Se prefiere la aplicación en húmedo, ya que al menos una de la primera capa de polímero o de la segunda capa de polímero se forma a partir de un polímero que contiene flúor, que son comúnmente difíciles de unir a capas formadas a partir de polímeros que no contienen flúor. La aplicación en húmedo de cada uno de los polímeros facilita la adherencia entre capas de las diferentes capas de polímero, en donde las capas individuales se unen en las superficies en donde entran en contacto entre sí, dado que moléculas de polímero de las capas de polímero se mezclan entre sí en sus superficies de contacto y al menos se funden parcialmente 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, así como polímeros fundidos que no se combinan con un disolvente u otro líquido.

Si bien se puede utilizar cualquier líquido capaz de disolver o dispersar un polímero, grupos preferidos de disolventes incluyen agua, aceites de parafina y disolventes aromáticos o disolventes de hidrocarburos, incluyendo disolventes específicos ilustrativos aceite de parafina, xileno, tolueno, octano, ciclohexano, metil-etil-cetona (MEK) y acetona. Las técnicas utilizadas para disolver o dispersar los polímeros de revestimiento en los disolventes serán las utilizadas convencionalmente para el revestimiento de materiales similares en una diversidad de sustratos.

Es conocido que puede ser difícil que capas de polímero que contienen flúor se adhieran a capas de polímero que no contienen flúor. En general, superficies sólidas que contienen flúor son difíciles de humedecer o adherirse con un líquido que no contiene flúor. Esto puede ser un problema cuando se trata de revestir fibras que ya están revestidas con un acabado que contiene flúor con una resina de matriz líquida convencional. En otras técnicas, es conocido utilizar capas de unión adhesivas intermedias especiales para fijar las capas diferentes, pero tales capas de unión adhesivas no son deseables para uso en materiales compuestos antibalas, ya que pueden afectar perjudicialmente a las propiedades de los materiales compuestos. Sin embargo, se ha encontrado que múltiples capas de materiales de matriz poliméricos diferentes se pueden aplicar sobre las fibras sin utilizar una capa de unión adhesiva. Particularmente, se ha encontrado que los líquidos húmedos que contienen flúor y líquidos húmedos que no contienen flúor son miscibles y se humectarán entre sí cuando se reúnen. Por consiguiente, tales materiales diferentes húmedos se pueden aplicar sobre una superficie de la fibra y se pueden adherir eficazmente entre sí y a la superficie de un sustrato fibroso.

En un método más preferido que se ha encontrado eficaz, la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se aplican primero sobre sustratos separados, seguido por reunir sustratos para contactar las capas de polímero entre sí. Lo más preferiblemente, este método comprende: aplicar el primer polímero sobre una superficie de un sustrato fibroso; aplicar el segundo polímero sobre una superficie de un soporte; después de ello, unir el sustrato fibroso y el soporte para poner en contacto el primer polímero con el segundo polímero; y luego separar el soporte del sustrato fibroso, de modo que al menos una parte del segundo polímero es transferida desde el soporte al primer polímero. El soporte puede ser cualquier sustrato sólido que sea capaz de soportar una capa de polímero

tal como un revestimiento de liberación revestido con silicona, una película sólida u otro tejido. El soporte puede comprender también una cinta transportadora que es una parte integral del equipo de procesamiento del tejido utilizado. El soporte debe ser capaz de transferir al menos una parte del segundo polímero al primer polímero. Este método es especialmente atractivo para la aplicación de capas de diferentes materiales poliméricos sobre sustratos fibrosos, sin tener en cuenta las incompatibilidades químicas o físicas de los diferentes materiales poliméricos. Un método preferido para la realización de esta técnica se describe en los ejemplos que figuran más adelante y se ilustra en la Fig. 1.

Generalmente, es necesario un revestimiento de aglutinante polimérico para fusionar de manera eficiente, es decir, consolidar una pluralidad de capas de fibras. El revestimiento de matriz multicapa se puede aplicar sobre toda la superficie específica de las fibras, o sólo sobre una superficie específica parcial de las fibras. Lo más preferiblemente, el revestimiento de matriz multicapa se aplica sustancialmente sobre toda la superficie específica de cada una de las fibras componentes de una tela tejida o no tejida de la invención. En los casos en los que las telas comprenden una pluralidad de hilos, cada una de las fibras que forman una sola hebra de hilo es preferiblemente revestida con el revestimiento de aglutinante polimérico multicapa.

Cuando el sustrato fibroso es una fibra individual, una pluralidad de fibras individuales se puede revestir con el revestimiento multicapa de forma secuencial o consecutiva, y posteriormente se puede organizar en una o más capas de fibras no tejidas, una tela no tejida, o tejer para formar un tejido. Con respecto a las telas tejidas, mientras que los revestimientos de la matriz se pueden aplicar antes o después de tejer las fibras, lo más preferido es que se apliquen los revestimientos de la matriz después de tejer las fibras para formar un tejido debido a las potenciales limitaciones de procesamiento. Con respecto a las telas no tejidas, se prefiere que se apliquen los revestimientos de polímero antes de que las fibras se conformen en una tela no tejida.

Las fibras se pueden conformar en telas no tejidas 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 una de las capas comprende una disposición de fibras no solapantes que están alineadas en una matriz unidireccional, sustancialmente paralela. Este tipo de disposición de las fibras es conocido en la técnica como "unitape" (cinta unidireccional) y se denomina en esta memoria como "de una sola capa". Tal como se utiliza en esta memoria, una "matriz" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, y una "matriz 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 una sola capa" se refiere a una estructura monolítica compuesta de una o más capas de fibras individuales que se han consolidado formando una estructura unitaria sencilla. Por "consolidación" se quiere dar a entender que el revestimiento de aglutinante polimérico multicapa junto con cada una de las capas de fibras se combinan formando una capa unitaria sencilla. La consolidación puede producirse a través de secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Calor y/o presión pueden no ser necesarios, ya que las fibras o capas de tejido pueden ser sólo 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 el material aglutinante polimérico multicapa. Esto se conoce convencionalmente en la técnica.

Una tela no tejida preferida de la invención incluye una pluralidad de capas de fibras apiladas, solapantes (pluralidad de unitapes) en donde las fibras paralelas de cada una de las capas sencillas (unitape) está dispuesta ortogonalmente ($0^\circ/90^\circ$) a las fibras paralelas de cada una de las capas sencillas adyacentes con respecto a la dirección longitudinal de la fibra de cada una de las capas sencillas. La pila de capas de fibras no tejidas solapantes se consolida bajo calor y presión, o mediante la adhesión de los revestimientos de resina polimérica de capas de fibras individuales, para formar un elemento monolítico de una sola capa, al que también se ha aludido en la técnica como una red consolidada de una sola capa, en que una "red consolidada" describe una combinación consolidada (fusionada) de capas de fibras con un material aglutinante polimérico. Las expresiones "aglutinante polimérico" y "matriz polimérica" se utilizan indistintamente en esta memoria, y describen un material que une las fibras entre sí. Estas expresiones son convencionalmente conocidas en la técnica, y se refieren a un material multicapa en esta memoria.

Tal como se conoce convencionalmente en la técnica, se consigue una excelente resistencia balística cuando capas de fibras individuales son de hebra cruzada, de manera que la dirección de alineamiento de las fibras de una capa se hace girar en un ángulo con respecto a la dirección de alineamiento de las fibras de otra capa. Lo más preferiblemente, las capas de fibras son de hebra cruzada ortogonalmente en ángulos de 0° y 90° , pero capas adyacentes pueden estar alineadas 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 de cinco capas no tejida puede tener capas orientadas en $0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$ o en otros ángulos. Tales alineamientos unidireccionales rotados 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.

Más típicamente, telas no tejidas incluyen de 1 a aproximadamente 6 capas, pero pueden incluir tantos 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 dependiendo del uso final del tejido o artículo. Por ejemplo, en chalecos antibalas para aplicaciones militares, con el fin de formar un material compuesto de artículo que logra una densidad de área de 1,0 libras deseado por pie cuadrado ($4,9 \text{ kg/m}^2$), puede ser necesario un total de 22 capas individuales, en donde las capas pueden ser telas tejidas, de punto, de fieltro o telas no tejidas (con fibras orientadas en paralelo u otras disposiciones) formados a partir de las fibras de alta resistencia descritas en esta memoria. En otra forma de realización, chalecos antibalas de uso obligatorio por ley pueden tener un número de capas basado en el Nivel de Amenaza del Instituto Nacional de Justicia (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco de Nivel de Amenaza IIIA del NIJ también puede haber un total de 22 capas. Para un Nivel de Amenaza del NIJ menor, se puede emplear un menor número de capas.

Además, las capas de fibras de la invención pueden comprender alternativamente hilos en lugar de fibras, en que un "hilo" es una hebra que consiste en múltiples fibras o filamentos. Capas de fibras no tejidas pueden comprender alternativamente otras disposiciones de fibras tales como las estructuras de fieltro que se forman utilizando técnicas conocidas convencionalmente, que comprenden fibras en una orientación aleatoria en lugar de matrices paralelas. Artículos de la invención pueden también comprender combinaciones de telas tejidas, telas no tejidas formadas a partir de capas de fibras unidireccionales y telas de fieltro no tejidas.

Telas no tejidas consolidadas se pueden construir utilizando métodos bien conocidos tales como por los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. Como es bien conocido en la técnica, la consolidación se realiza colocando las capas de fibras individuales una sobre otra bajo condiciones de calor y presión suficientes para provocar que las capas se combinen formando un tejido unitario. La consolidación puede llevarse a cabo a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 175°C , preferiblemente de aproximadamente 105°C a aproximadamente 175°C , y a presiones que oscilan entre aproximadamente 5 psig ($0,034 \text{ MPa}$) y aproximadamente 2500 psig (17 MPa), durante desde aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 24 horas, preferiblemente de aproximadamente 0,02 segundos a aproximadamente 2 horas. Al calentar, es posible provocar que los revestimientos aglutinantes poliméricos puedan pegarse o fluir sin fundir por completo. Sin embargo, en general, 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 solamente hasta un punto de pegajosidad, se requiere típicamente más presión. Como es conocido convencionalmente en la técnica, la consolidación puede llevarse a cabo en un conjunto de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave.

Alternativamente, la consolidación puede lograrse por moldeo bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 50 psi ($344,7 \text{ kPa}$) a aproximadamente 5000 psi (34470 kPa), más preferiblemente de aproximadamente 100 psi ($689,5 \text{ kPa}$) a aproximadamente 1500 psi (10340 kPa), lo más preferiblemente de aproximadamente 150 psi (1034 kPa) a aproximadamente 1000 psi (6895 kPa). Alternativamente, el moldeo puede llevarse a cabo a presiones más altas de aproximadamente 500 psi (3447 kPa) a aproximadamente 5000 psi, más preferiblemente de aproximadamente 750 psi (5171 kPa) a aproximadamente 5000 psi (34473 kPa) y más preferiblemente de aproximadamente 1000 psi (6894 kPa) a aproximadamente 5000 psi (34473 kPa). La etapa de moldeo puede durar desde aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Temperaturas de moldeo preferidas oscilan entre aproximadamente 200°F ($\sim 93^\circ\text{C}$) y aproximadamente 350°F ($\sim 177^\circ\text{C}$), más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°F a aproximadamente 300°F ($\sim 149^\circ\text{C}$) y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°F a aproximadamente 280°F ($\sim 121^\circ\text{C}$). La presión bajo la cual se moldean los tejidos de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o la flexibilidad del producto moldeado resultante. En particular, cuanto mayor sea la presión a la que se moldean los tejidos, tanto mayor será la rigidez, y vice-versa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, espesor y composición de las capas de tejido y los tipos de revestimiento aglutinante polimérico también afecta directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los tejidos de la invención.

Si bien cada una de las técnicas de moldeo y de consolidación descritas en esta memoria son similares, cada uno de los procesos es diferente. En particular, 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 molde de troquel partido cuando se forma un panel plano, y no necesariamente resulta en un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, un conjunto de prensado en calandria o en forma de una laminación en húmedo para producir tejidos de blindaje blandos. El moldeo se reserva típicamente para la fabricación de un blindaje duro, p. ej., placas rígidas. En el contexto de la presente invención, se prefieren técnicas de consolidación y la formación de blindajes blandos.

En cualquiera de los procesos, las temperaturas, presiones y tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento de aglutinante polimérico, del contenido de aglutinante

polimérico (de los revestimientos combinados), del proceso utilizado y del tipo de fibra. Los tejidos de la invención se pueden calandrar opcionalmente bajo calor y presión para suavizar o pulir sus superficies. Métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

5 Las telas tejidas se pueden formar utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica utilizando cualquier tejido de la tela tal como el tejido plano, tejido de punto araña, tejido de cesta, tejido de satén, tejido de sarga y similares. El tejido plano es el más común, en donde las fibras se tejen juntas en una orientación ortogonal 0°/90°. En otra forma de realización, puede ensamblarse una estructura híbrida, en donde una o las dos telas tejida y no tejida se combinan e interconectan tal como por consolidación. Antes de tejer, las fibras individuales de cada uno de los materiales de tela tejida pueden o pueden no revestirse con la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero, u otras capas de polímero adicionales.

15 Para producir un artículo 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 poliméricos combinados, más preferiblemente de aproximadamente 70% a aproximadamente 95%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 78% a aproximadamente 90% en peso de las fibras, más los revestimientos poliméricos. Por lo tanto, el peso total de los revestimientos poliméricos combinados comprende preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso del tejido, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 22% en peso del tejido, en donde 16% es el más preferido.

20 El espesor de los tejidos individuales se corresponderá con el grosor de las fibras individuales. Una tela tejida preferida tendrá un espesor preferido de aproximadamente 25 μm a aproximadamente 500 μm por capa, más 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 consolidada no tejida, de una sola capa, tendrá un espesor preferido de aproximadamente 12 μm a aproximadamente 500 μm , más preferiblemente de aproximadamente 50 μm a aproximadamente 385 μm , y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 μm a aproximadamente 255 μm , en el que una red consolidada de una sola capa incluye típicamente dos hebras consolidadas (es decir, dos "unitapes"). Si bien se prefieren tales espesores, ha de entenderse que se puede producir otros espesores para satisfacer una necesidad particular y éstos aún caen dentro del alcance de la presente invención.

30 Los tejidos de la invención tendrán una densidad de área preferida de aproximadamente 50 gramos/m² (gsm) (0,01 libras /pie² (psf)) hasta aproximadamente 1000 gsm (0,2 psf). Densidades de área más preferibles para los tejidos de esta invención oscilarán entre aproximadamente 70 gsm (0,014 psf) y aproximadamente 500 gsm (0,1 psf). La densidad de área más preferido para los 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 otra, tendrán, además, una densidad de área preferida de aproximadamente 1000 gsm (0,2 psf) hasta aproximadamente 40.000 gsm (8,0 psf), más preferiblemente de aproximadamente 2000 gsm (0,40 psf) hasta aproximadamente 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente de aproximadamente 3000 gsm (0,60 psf) hasta aproximadamente 20.000 gsm (4,0 psf), y más preferiblemente de aproximadamente 3750 gsm (0,75 psf) hasta aproximadamente 10.000 gsm (2,0 psf).

40 Los materiales compuestos de la invención pueden utilizarse en diversas aplicaciones para formar una diversidad de diferentes artículos antibalas utilizando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, técnicas adecuadas para formar artículos antibalas 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 blindaje blandos flexibles, incluidas prendas tales como chalecos, pantalones, sombreros u otros artículos de vestimenta y cubiertas o mantas, utilizados por personal militar para derrotar a un cierto número de amenazas balísticas tales como balas de casquillo de 9 mm todo de metal (FMJ) y una diversidad de fragmentos generados debido a la explosión de granadas de mano, proyectiles de artillería, artefactos explosivos improvisados (IED - siglas en inglés) y otros dispositivos de este tipo que se enfrentan a misiones militares y de pacificación. Tal como se utiliza en esta memoria, blindaje "suave" o "flexible" es un blindaje que no conserva su forma cuando se somete a una cantidad significativa de esfuerzo y es incapaz de mantenerse en posición vertical sin que se colapse. Los materiales compuestos son también útiles para la formación de artículos de blindaje duro, rígidos. Por blindaje "duro" se entiende un artículo tal como cascos, paneles para vehículos militares, o escudos protectores, que tienen una resistencia mecánica suficiente como para que mantengan la rigidez estructural cuando se someten a una cantidad significativa de esfuerzo y es capaz de mantenerse en posición vertical sin que se colapse. Materiales compuestos de tejido se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas y se apilan para la formación en un artículo o se pueden formar en un precursor que se utiliza posteriormente para formar un artículo. Técnicas de este tipo son bien conocidas en la técnica.

Las prendas de vestir se pueden formar a partir de los materiales compuestos de la invención a través de métodos convencionalmente conocidos en la técnica. Preferiblemente, una prenda de vestir puede formarse uniendo los materiales compuestos de tejido antibalas de la invención con un artículo de vestimenta. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco tejido genérico que está unido con los materiales compuestos antibalas de la invención, con lo que los compuestos de la invención se insertan en bolsillos estratégicamente colocados. Esto permite la maximización de la protección balística, mientras que se minimiza el peso del chaleco. Tal como se utiliza en esta memoria, los términos "unir" o "unido" pretenden incluir la fijación tal como mediante costura o adhesión y similares, así como el acoplamiento o yuxtaposición no fijado con otro tejido, de manera que, opcionalmente, los materiales antibalas pueden ser fácilmente extraídos del chaleco u otro artículo de vestir. Artículos utilizados en la formación de estructuras flexibles tales como láminas flexibles, chalecos y otras prendas se forman preferiblemente al utilizar un material aglutinante de bajo módulo de tracción para la capa de polímero que no contiene flúor. Artículos duros tales como cascos y blindajes se forman preferiblemente utilizando un material aglutinante de alto módulo de tracción para la capa de polímero que no contiene flúor.

Propiedades de resistencia balística se determinan utilizando procesos de ensayo estándares que son bien conocidos en la técnica. En particular, la potencia protectora o la resistencia a la penetración de un material compuesto antibalas se expresa normalmente citando la velocidad de impacto a la cual el 50% de los proyectiles penetra en el material compuesto, mientras que el 50% son detenidos por el escudo, también conocido como el valor V_{50} . Tal como se utiliza en esta memoria, la "resistencia a la penetración" de un artículo es la resistencia a la penetración por una amenaza designada tales como objetos físicos que incluyen balas, fragmentos, metralla, y similares, y objetos no físicos tal como un estallido de la explosión. Para materiales compuestos de densidad de área igual, que es el peso del material compuesto dividido por su área, cuanto mayor sea el V_{50} , mejor será la resistencia balística del material compuesto. Las propiedades de resistencia balística de los artículos de la invención variará dependiendo de muchos factores, en particular del tipo de fibras utilizadas para la fabricación de los tejidos, el porcentaje en peso de las fibras en el material compuesto, la idoneidad de las propiedades físicas de los materiales de la matriz, el número de capas de tejido que constituyen el material compuesto y la densidad de área total del material compuesto. Sin embargo, el uso de uno o más revestimientos poliméricos que son resistentes a la disolución o penetración de agua de mar, y son resistentes a la disolución o penetración por parte de uno o más disolventes orgánicos, no afecta negativamente a las propiedades balísticas de los artículos de la invención.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención:

30 EJEMPLO 1

Un soporte de papel de liberación revestido con silicona se revistió con un material aglutinante polimérico que era una dispersión acrílica a base de agua de HYCAR® T122 (disponible comercialmente de Noveon, Inc., de Cleveland, Ohio) utilizando un método de revestimiento con rodillo inverso alimentado por bandeja estándar. El material aglutinante polimérico se aplicó a toda su fuerza.

35 Por separado, una banda fibrosa que comprende hilos de aramida (hilos de aramida TWARON® 1000-denier, tipo 2000, comercialmente disponible de Teijin Twaron BV de los Países Bajos) se revistió con una dispersión a base de agua diluida de una resina que contiene flúor (NUVA® LB, disponible comercialmente de Clariant International, Ltd. de Suiza; dilución: 10% de Nuva LB, 90% de agua desionizada) en un impregnador de hilos utilizando una técnica de inmersión y compresión.

40 Una ilustración esquemática de esta técnica de revestimiento híbrido se proporciona en la Fig. 1. En el método de revestimiento con rodillo inverso alimentado con bandeja, un rodillo dosificador y un rodillo de aplicación se disponen en paralelo a una distancia fija predeterminada uno de otro. Cada uno de los rodillos tiene aproximadamente las mismas dimensiones físicas. Los rodillos se mantuvieron a la misma altura y sus fondos 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 giraba en una dirección que levantaría un poco del líquido en el baño de resina hacia el hueco entre los rodillos. Sólo la cantidad de líquido que se ajuste a través de este hueco es llevada a la superficie superior del rodillo aplicador, y cualquier exceso cae de nuevo en el baño de resina.

45 Al mismo tiempo, el soporte se llevó hacia la superficie superior del rodillo aplicador, siendo su dirección de desplazamiento opuesta a la dirección de la superficie superior del rodillo aplicador giratorio. Cuando el soporte estaba directamente encima del rodillo aplicador, se presionó sobre la superficie superior del rodillo aplicador por medio de un rodillo de respaldo. Todo el líquido que se llevó por la superficie superior del rodillo aplicador se transfirió entonces al soporte. Esta técnica se utilizó para aplicar una cantidad precisa dosificada de resina líquida a la superficie del papel de liberación revestido con silicona.

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

1. Carretes de hilo TWARON® se desenrollaron de una fileta.

5 2. Los hilos fueron enviados a través de una serie de peines, lo que provocó que los hilos fueran uniformemente espaciados y paralelos entre sí. En este punto, los hilos individuales se colocan estrechamente y en paralelo entre sí en una matriz sustancialmente paralela.

10 3. La matriz sustancialmente paralela se hizo pasar a continuación sobre una serie de rodillos locos en rotación que redirigían la matriz sustancialmente en paralelo hacia abajo y a través del baño de resina líquida. En este baño, cada uno de los hilos fueron sumergidos por completo en el líquido durante un período de tiempo suficiente para provocar que el líquido penetrara en cada uno de los haces de hilos, humectando las fibras o filamentos individuales dentro del hilo.

15 4. Al final de este baño de resina líquida, la banda fibrosa mojada fue estirada sobre una serie de barras esparcidoras estacionarias (no giratorias). Las barras esparcidoras esparcen los hilos individuales hasta que se apoyan en o se superponen con sus vecinos. Antes de la difusión, la forma en sección transversal de cada uno de los haces de hilos era aproximadamente redonda. Después de la difusión, la forma de la sección transversal de cada uno de los haces de hilos era aproximadamente elíptica, tendiendo hacia una forma rectangular. Una difusión final sería para cada una de las fibras o filamentos uno junto a otro en un solo plano de la fibra.

20 5. Una vez que la banda fibrosa mojada pasó sobre la última barra esparcidora, que se volvió a re-dirigir, esta vez hacia arriba y hacia fuera del líquido. Esta banda fibrosa mojada se envolvió entonces alrededor de un gran rodillo loco giratorio. La banda fibrosa portaba con ella un exceso del líquido.

25 6. Con el fin de eliminar este exceso de líquido de la banda fibrosa, otro rodillo loco que gira libremente se dispuso de manera que girara sobre la superficie del gran rodillo loco giratorio. Estos dos rodillos locos eran paralelos entre sí y el rodillo loco que gira libremente se montó de tal manera que descansara sobre el gran rodillo loco que gira en una dirección radial, formando efectivamente una línea de contacto. La banda fibrosa mojada se hizo pasar a través de esta línea de contacto y la fuerza aplicada por el rodillo loco que gira libremente actuó para exprimir el exceso de líquido, que fluyó de nuevo al baño de resina líquida.

30 En este punto, la banda fibrosa revestida y el papel de liberación revestido con silicona revestida se ponen en contacto uno con el otro en el "rodillo de combinación". La banda fibrosa humedecida (impregnada) se moldea por colada sobre la cara húmeda del papel de liberación revestido con silicona y se hace pasar sobre el rodillo de combinación de manera que la banda de fibras de aramida revestida con NUVA® LB se comprime en el revestimiento húmedo de HYCAR® T122 que fue llevada sobre la superficie del papel de liberación revestido con silicona. El revestimiento de HYCAR® T122 parecía penetrar o extrudir a través de la banda de fibras de aramida saturada, sin interrumpir la buena difusión de la banda de fibras. El conjunto se hizo pasar luego a través de un
35 horno para evaporar el agua.

40 Una serie de cuadrados se cortaron a partir de esta cinta unidireccional ("UDT"). Dos cuadrados fueron entonces orientados cara de la fibra a cara de la fibra y uno de los cuadrados se hizo girar de modo que la dirección de sus fibras era perpendicular a la dirección de la fibra del primer cuadrado. Estos pares de cuadrados configurados se colocaron entonces en una prensa, y se sometieron a 240°F (115,56°C) y 100 psi (689,5 kPa) durante 15 minutos. A continuación, la prensa se enfrió a temperatura ambiente y se liberó la presión. Los cuadrados estaban ahora unidos el uno al otro. El papel de liberación fue retirado de ambas caras de este material compuesto, lo que resulta en una sola capa de una tela no tejida. Se repitió este proceso para producir capas adicionales según fuera necesario para el ensayo balístico.

45 En general, un rollo de UDT, hecho utilizando esta técnica de revestimiento híbrido era de muy buena calidad. La difusión del hilo era buena, la cantidad de resina añadida a la banda fibrosa era muy consistente y la UDT fue anclada al papel de liberación revestido con silicona lo suficientemente bien como para permitir un procesamiento adicional.

EJEMPLO 2 (COMPARATIVO)

50 Utilizando la misma configuración de la máquina que en el Ejemplo 1, se formó otro rollo de UDT de hilos de aramida de TWARON® 1000-denier tipo 2000. En este ejemplo, se sustituyó la dispersión diluida en el impregnador de hilos con agua desionizada y la cantidad de la resina acrílica HYCAR® T122 que se revistió sobre el papel de liberación

ES 2 529 338 T3

- 5 revestido con silicona se incrementó en aproximadamente 20%. El agua desionizada en el impregnador de hilos ayudó a la difusión de las fibras de aramida. En el rodillo de combinación, la banda de fibras de aramida humedecida fue presionada en el revestimiento húmedo de HYCAR® T122 que fue llevado sobre la superficie del papel de liberación revestido con silicona. Como en el Ejemplo 1, el revestimiento de HYCAR® T122 parecía penetrar o extrudir a través de la banda de fibras de aramida saturada sin interrumpir la buena difusión de la banda de fibras. La cantidad incrementada de la dispersión acrílica HYCAR® T122 que se revistió sobre el papel de liberación revestido con silicona estaba destinada a compensar el peso omitido añadido por la impregnación del hilo, normalizando la cantidad total de la matriz resinosa añadida a la banda fibrosa, de modo que una cantidad similar de material total de la matriz se añadió a las bandas fibrosas, tanto en el Ejemplo 1 como en el Ejemplo 2.
- 10 En general, un rollo de UDT, hecho utilizando esta técnica de revestimiento híbrido era de muy buena calidad. La difusión del hilo era buena, la cantidad de resina añadida a la banda fibrosa era muy consistente y la UDT fue anclada al papel de liberación revestido con silicona lo suficientemente bien como para permitir un procesamiento adicional.
- 15 A continuación, de este rollo de cinta unidireccional se cortaron una serie de cuadrados de manera similar al Ejemplo 1 y luego se procesaron adicionalmente para formar telas de hebra cruzada, no tejidas para su posterior evaluación.
- 20 Cuatro tandas de paquetes se prepararon a partir de las telas no tejidas tanto del Ejemplo 1 como del Ejemplo 2. Cada una de las tandas de paquetes consistía en 46 capas de la tela no tejida de 2 hebras. Cada una de las capas mide aproximadamente 32,5 cm por 32,5 cm (13" por 13"). La pila de 46 capas se colocó en un soporte de tejido de nilón que se cosió cerrándolo. Cada una de las pilas de capas fue entonces cosida por las esquinas para ayudar a la integridad de la pila de capas durante su posterior manipulación y ensayo. Las muestras se contaron y pesaron. Los pesos y otros detalles se resumen en la Tabla 1 que figura a continuación.

TABLA 1

EJEMPLO	ID de Muestra	Contenido en Resina	Capas	Densidad de área total (libras/pie ²)	Peso real (LIBRAS)
1	1A	13,8%	46	0,98 PSF (4,79 kg/m ²)	1,24 (563 g)
1	1B	13,8%	46	0,98 PSF (4,79 kg/m ²)	1,27 (576 g)
1	1C	13,8%	46	0,98 PSF (4,79 kg/m ²)	1,26 (572 g)
1	1D	13,8%	46	0,98 PSF (4,79 kg/m ²)	1,25 (567 g)
2	2A	15,5%	46	1,02 PSF (4,98 kg/m ²)	1,30 (590 g)
2	2B	15,5%	46	1,02 PSF (4,98 kg/m ²)	1,28 (581 g)
2	2C	15,5%	46	1,02 PSF (4,98 kg/m ²)	1,27 (576 g)
2	2D	15,5%	46	1,02 PSF (4,98 kg/m ²)	1,28 (581 g)

- 25 Estas ocho muestras fueron sometidas a un ensayo de inmersión en agua salada. En este ensayo, la mitad de las muestras se secó por disparo con una serie de Fragmentos RCC de grano 16 de acuerdo con el método de ensayo MIL-STD-662E. Se ajustó la velocidad de los proyectiles para lograr una mezcla de penetraciones completas y penetraciones parciales de la muestra. Se midió la velocidad de cada uno de los disparos y se determinó un V₅₀ ((FPS) pies/segundo (0,3 m/segundo)) para la muestra utilizando herramientas de análisis estadístico aceptados. El
- 30 resto de las muestras se empapó durante 24 horas en un baño de una disolución de agua salada (3,5% de sal de mar), y se dejó que se secaran por goteo durante 15 minutos antes de ser sometidas a un ensayo de balística similar. Los resultados se resumen en la Tabla 2 que figura a continuación.

TABLA 2

Ejemplo	ID de Muestra	Exposición	Peso seco (LIBRAS)	Peso húmedo (LIBRAS)	V ₅₀ (FPS)	MEDIA (FPS)	Retención (Húmedo/Seco)
1	1A	Seco	1,24 (563 g)	N/D	2038 (621 mps)	2037 (620,9 mps)	N/D
1	1B	Seco	1,27 (576 g)	N/D	2035 (620 mps)		N/D
1	1C	Húmedo	1,26 (572 g)	1,30 (590 g)	2005 (611 mps)	2067 (630,0 mps)	101,4%
1	1D	Húmedo	1,25 (567 g)	1,29 (585 g)	2128 (649 mps)		
2	2A	Seco	1,30 (590 g)	N/D	2008 (612 mps)	2022 (616,3 mps)	N/D
2	2B	Seco	1,28 (581 g)	N/D	2035 (620 mps)		N/D
2	2C	Húmedo	1,27 (576 g)	1,58 (717 g)	1882 (574 mps)	1877 (572,1 mps)	92,8%
2	2D	Húmedo	1,28 (581 g)	1,67 (757 g)	1871 (570 mps)		

5 Los datos anteriores demuestran que la aplicación de un revestimiento delgado de una resina que contiene fluorocarbonos a la fibra de aramida, y el revestimiento de la fibra todavía húmeda con un polímero aglutinante de matriz convencional, logra una mejora sustancial de las propiedades balísticas para un tejido que ha sido sumergido en agua salada. En el Ejemplo 1, las dos muestras secas tenían un V₅₀ medio de 611,1 m/segundo (2037 pies/segundo (fps)). Las dos muestras que se sumergieron en agua salada durante 24 horas y después se secaron por goteo durante 15 minutos tenían un V₅₀ medio de 620,1 m/segundo (2067 fps). Esto indica que la construcción y composición del Ejemplo 1 era resistente a la degradación del comportamiento por la exposición al agua salada.

10 En el Ejemplo Comparativo 2, las dos muestras secas tenían un V₅₀ medio de 606,6 m/segundo (2022 fps). Las dos muestras que se sumergieron en agua salada durante 24 horas y después se secaron por goteo durante 15 minutos tenían un V₅₀ medio de 563.1 m/segundo (1877 fps). Esto indica que la construcción y composición del Ejemplo 2 experimentaron alguna degradación del comportamiento por la exposición al agua salada.

20 Otra observación importante realizada durante este ensayo era el efecto aparente de la resina de fluorocarbono en el aumento de peso de las muestras que fueron sometidas a la inmersión en agua salada durante 24 horas. Las muestras 2C y 2D, que se produjeron utilizando sólo dispersión acrílica HYCAR® T122 como aglutinante, ganaron una media del 27% de peso después de la inmersión en agua salada durante 24 horas. Las muestras 1C y 1D, que fueron producidas mediante la aplicación de una capa fina de Clariant NUVA® LB a las fibras antes del revestimiento con Noveon HYCAR® T122, ganaron una media de aproximadamente 3%. Es evidente que algunos de los NUVA® LB que se aplicaron directamente a la superficie de la fibra, lograron migrar a la superficie exterior del material compuesto, aumentando su repelencia al agua a granel. Este era un resultado inesperado, con la intención original de que NUVA® LB se utilizara específicamente para proteger la fibra de aramida de la degradación después de la exposición al agua salada.

25 Aun cuando la presente invención ha sido mostrada y descrita particularmente con referencia a realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por los expertos ordinarios en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones, sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto fibroso antibalas que comprende una pluralidad de sustratos fibrosos, teniendo cada uno de los sustratos fibrosos un revestimiento multicapa sobre los mismos, en donde cada uno de los sustratos fibrosos 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 primera capa de polímero sobre una superficie de dicha una o más fibras, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero, y una segunda capa de polímero sobre dicha primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero, en donde el primer polímero y el segundo polímero son diferentes, y en donde al menos el primer polímero comprende flúor, y en donde dicho material compuesto fibroso antibalas tiene una densidad de área de aproximadamente 2000 gramos/m² (0,4 libras/pie²) a aproximadamente 30.000 gramos/m² (6,0 libras/pie²).
2. El material compuesto fibroso antibalas de la reivindicación 1, en donde al menos uno del primer polímero y del segundo polímero comprende un homopolímero de policlorotrifluoroetileno, un copolímero de clorotrifluoroetileno, un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, un copolímero de etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxi-etileno, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), poliéteres modificados con fluorocarbonos, poliésteres modificados con fluorocarbonos, polianiones modificados con fluorocarbonos, ácido poliacrílico modificado con fluorocarbonos, poliacrilatos modificados con fluorocarbonos, poliuretanos modificados con fluorocarbonos, o copolímeros y mezclas de los mismos.
3. El material compuesto fibroso antibalas de la reivindicación 1, en donde el segundo polímero comprende un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, una resina 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 polímero de polimetil-penteno, 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 polivinil-butiral, un polímero acrílico, un copolímero acrílico, un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos, o combinaciones de los mismos.
4. El material compuesto fibroso antibalas de la reivindicación 1, que comprende una pluralidad de fibras en forma de un tejido antibalas.
5. Un artículo antibalas, formado a partir del tejido antibalas de la reivindicación 4.
6. Un método para formar un material compuesto fibroso antibalas, que comprende:
- a) proporcionar una pluralidad de sustratos fibrosos, teniendo cada uno de los sustratos fibrosos una superficie; en donde cada uno de los sustratos fibrosos 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;
- b) aplicar una primera capa de polímero sobre la superficie de cada uno de los sustratos fibrosos, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero;
- c) después de ello, aplicar una segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero;
- y
- en el que el primer polímero y el segundo polímero son diferentes; y en el que al menos uno del primer polímero y el segundo polímero comprende flúor; y
- d) consolidar la pluralidad de sustratos fibrosos para formar con ello un material compuesto fibroso antibalas que tiene una densidad de área de aproximadamente 2000 gramos/m² (0,4 libras/pie²) a aproximadamente 30.000 gramos/m² (6,0 libras/pie²).

7. El método de la reivindicación 6, en el que la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se aplican en forma de líquidos.
8. El método de la reivindicación 6, en el que la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se ponen en contacto entre sí en forma de líquidos.
- 5 9. El método de la reivindicación 6, en el que una pluralidad de sustratos fibrosos están dispuestos en forma de una banda, en donde la etapa b) comprende aplicar una primera capa de polímero sobre dichos sustratos fibrosos, y la etapa c) comprende aplicar, después de ello, una segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero sobre dichos sustratos fibrosos para formar con ello una banda fibrosa revestida.
- 10 10. El método de la reivindicación 9 que comprende, además, conformar dicha banda fibrosa revestida en un tejido antibalas.
11. Un material compuesto fibroso antibalas, formado mediante el procedimiento de la reivindicación 8.
12. Un material compuesto fibroso antibalas que comprende una pluralidad de sustratos fibrosos, teniendo cada uno de los sustratos fibrosos un revestimiento multicapa sobre los mismos, en donde cada uno de los sustratos fibrosos 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; dicho revestimiento multicapa comprende una primera capa de polímero sobre una superficie de dicha una o más fibras, comprendiendo dicha primera capa de polímero un primer polímero, y una segunda capa de polímero sobre dicha primera capa de polímero, comprendiendo dicha segunda capa de polímero un segundo polímero, en donde el primer polímero y el segundo polímero son diferentes, y en donde el primer polímero comprende flúor y el segundo polímero está sustancialmente exento de flúor.
- 15

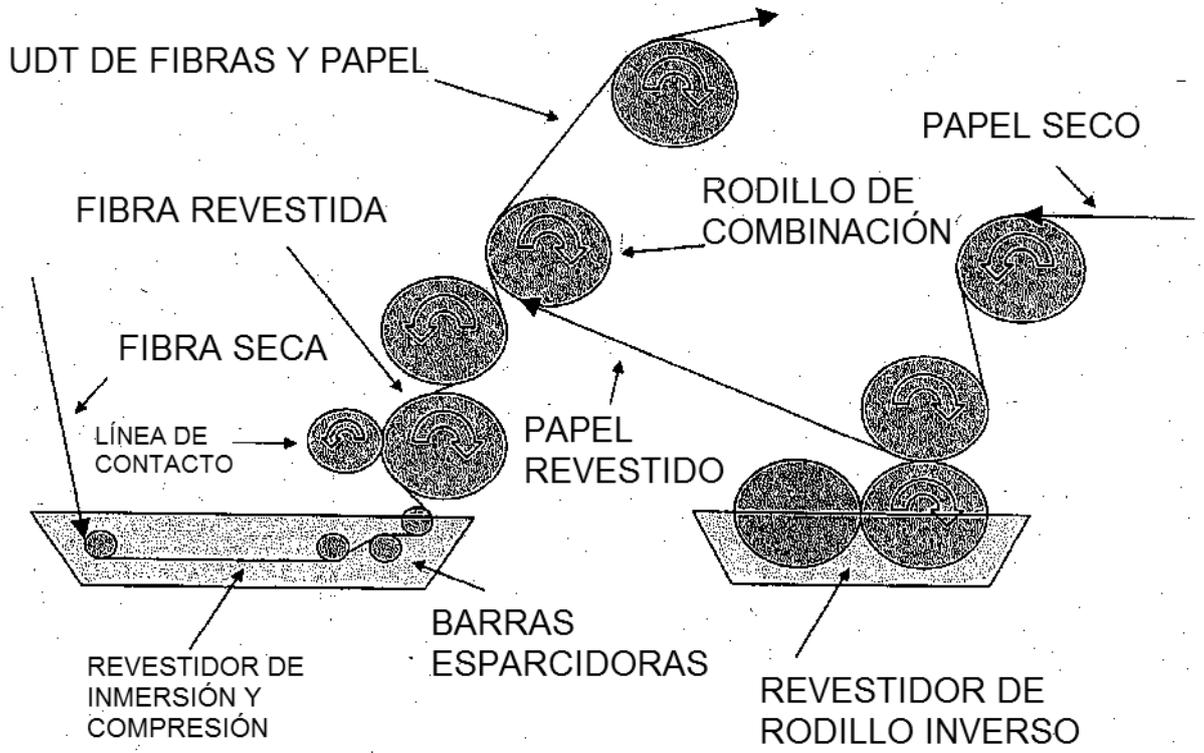


FIG. 1