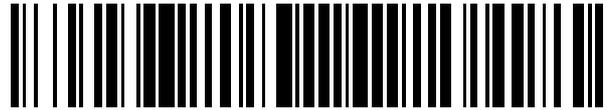


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 488**

51 Int. Cl.:

F41H 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2009 E 09718059 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2252853**

54 Título: **Artículos antibalísticos que comprenden cuerpos alargados**

30 Prioridad:

06.03.2008 EP 08004144
09.01.2009 EP 09150308

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.08.2016

73 Titular/es:

TEIJIN ARAMID B.V. (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

WINKLER, ERNST MICHAËL;
NIENHUIS, ERIK OSCAR;
BOVENSCHEN, SOON JOO y
MUGGE, EDO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 579 488 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

Artículos antibalísticos que comprenden cuerpos alargados

La presente invención se refiere a artículos antibalísticos que comprenden cuerpos alargados y a un método para su fabricación.

5 Los artículos antibalísticos que comprenden cuerpos alargados son conocidos en la técnica.

El documento EP833742 describe un artículo moldeado antibalístico que contiene una pila de monocapas comprimida, conteniendo cada monocapa fibras orientadas unidireccionalmente y como máximo 30 % en peso de un material matriz orgánico.

10 El documento WO 2006/107197 describe un método para fabricar un estratificado de cintas polímeras en donde se usan cintas polímeras del tipo de núcleo-revestimiento, en donde el material del núcleo tiene una temperatura de fusión más alta que el material de revestimiento, comprendiendo el método las etapas de disponer al bias las cintas polímeras, posicionar las cintas polímeras, y consolidar las cintas polímeras para obtener un estratificado.

15 El documento EP 1627719 describe un artículo antibalístico que consta esencialmente de polietileno de ultra-alto peso molecular, que comprende una pluralidad de láminas de polietileno orientadas unidireccionalmente plegadas en diagonal en un ángulo de unas con respecto a las otras y unidas entre sí en ausencia de resina, matriz de unión o similar.

El documento WO 89/01123 describe un material compuesto resistente al impacto mejorado y un casco para la cabeza fabricado de dicho producto. El material compuesto comprende capas preimpregnadas, que comprenden una pluralidad de fibras co-planares unidireccionales empotradas en una matriz polímera.

20 La patente de EE.UU. 5.167.876, en la cual se basa el preámbulo de la reivindicación 1, describe un artículo antibalístico con retardo de la llama mejorado, que está compuesto de una capa de un retículo de fibras en un material matriz. Se indica que las fibras están dispersadas en una fase continua de un material matriz.

25 Aunque las referencias mencionadas anteriormente describen materiales antibalísticos con propiedades adecuadas, todavía hay margen de mejora. Más en particular, existe la necesidad de un material antibalístico que combine un alto comportamiento balístico con un bajo peso por unidad de superficie y una buena estabilidad, en particular propiedades de desestratificación muy controladas. La presente invención proporciona dicho material.

30 La presente invención se refiere por lo tanto a un artículo moldeado antibalístico que comprende una pila comprimida de láminas que comprenden cuerpos alargados reforzantes y un material matriz orgánico, no siendo unidireccional la dirección de los cuerpos alargados dentro de la pila comprimida, en donde los cuerpos alargados son cintas con una anchura de al menos 2 mm y una relación de anchura a espesor de al menos 10:1, teniendo las cintas una densidad lineal de al menos 5000 dtex y una resistencia de al menos 2 GPa, comprendiendo la pila 0,2 a 8 % en peso de un material matriz orgánico.

35 Se ha encontrado que la selección de cintas con una anchura y una relación de anchura a espesor en el intervalo reivindicado, en combinación con el uso de la cantidad específica de material matriz conduce a un material antibalístico con propiedades atractivas. Más en particular, esta selección combinada de propiedades conduce a un material antibalístico con un mejor comportamiento antibalístico, en particular a un material con mejor comportamiento antibalístico, buena resistencia al pelado, bajo peso por unidad de superficie, y buenas propiedades de desestratificación. Se observa que este efecto no se puede obtener disminuyendo simplemente el contenido de material matriz presente en el sistema, debido a que una reducción del contenido de material matriz, sin la selección apropiada de las propiedades de las cintas dará lugar a un material con propiedades de desestratificación y resistencia al pelado inaceptables

40 La cinta utilizada en la presente invención es un objeto cuya longitud es mayor que su anchura y espesor, aunque la anchura es a su vez mayor que el espesor. En las cintas utilizadas en la presente invención, la relación entre la anchura y el espesor es mayor que 10:1, en particular mayor que 20:1, más en particular mayor que 50:1, aún más en particular mayor que 100:1. La relación máxima entre la anchura y el espesor no es crítica para la presente invención. Por lo general, es como máximo 1000:1, dependiendo de la anchura de la cinta.

45 La anchura de la cinta utilizada en la presente invención es al menos 2 mm, en particular al menos 10 mm, más en particular al menos 20 mm. La anchura de la cinta no es crítica y puede ser generalmente como máximo 200 mm. El espesor de la cinta es generalmente al menos 8 micrómetros, en particular al menos 10 micrómetros. El espesor de la cinta es generalmente como máximo 150 micrómetros, más en particular como máximo 100 micrómetros.

50 La relación entre la longitud y la anchura de las cintas utilizadas en la presente invención no es crítica. Depende de la anchura de la cinta y el tamaño del artículo moldeado antibalístico. La relación entre longitud y la anchura es al menos 1. Como valor general, se puede mencionar una relación máxima de longitud a anchura de 1.000.000.

Dentro de la presente memoria descriptiva, el término lámina se refiere a una lámina individual que comprende cintas, pudiendo dicha lámina individual estar combinada con otras láminas correspondientes. La lámina puede o no puede comprender un material matriz, como se explicará más adelante.

5 En la presente memoria descriptiva se pueden utilizar en principio cintas naturales o sintéticas, Puede hacerse uso de por ejemplo, cintas hechas de materiales metálicos, semi-metálicos, inorgánicos, materiales orgánicos o sus combinaciones. Para la aplicación de las cintas en las piezas moldeadas antibalísticas, es esencial que los cuerpos de las cintas sean antibalísticamente eficaces, lo cual, más específicamente, requiere que tengan una alta resistencia a la tracción, un alto módulo de tracción y una alta absorción de energía, que se refleja en una alta energía en la rotura. Se prefiere que las cintas tengan un módulo de tracción de al menos 40 GPa y una energía de tracción en la rotura de al menos 15 J/g.

La resistencia a la tracción de las cintas es al menos 2,0 GPa. La resistencia a la tracción se determina de acuerdo con ASTM D882-00.

15 En otra realización, las cintas tienen un módulo de tracción de al menos 50 GPa. El módulo se determina de acuerdo con ASTM D822-00. Más en particular, las cintas pueden tener un módulo de tracción de al menos 80 GPa, más en particular al menos 100 GPa.

En otra realización, las cintas tienen una energía de tracción en la rotura de al menos 20 J/g, en particular al menos 25 J/g. La energía de tracción en la rotura se determina de acuerdo con ASTM D882-00 utilizando una velocidad de deformación de 50 %/min. Se calcula integrando la energía por unidad de masa bajo la curva de tensión-deformación.

20 Las cintas inorgánicas adecuadas que tienen una alta resistencia a la tracción son, por ejemplo, cintas de fibra de carbono, cintas de fibra de vidrio y cintas de fibra cerámica. Las cintas orgánicas adecuadas que tienen una alta resistencia a la tracción son, por ejemplo, cintas hechas de aramida, de polímero cristalino líquido y de polímeros altamente orientados, tales como poliolefinas, poli(alcohol vinílico) y poliácilonitrilo.

25 En la presente invención se prefiere el uso de homopolímeros y copolímeros de polietileno y polipropileno. Estas poliolefinas pueden contener pequeñas cantidades de uno o más de otros polímeros, en particular otros polímeros de 1-alqueno.

30 Se prefiere que las cintas utilizadas en la presente invención en la lámina sean cintas de alto estiramiento de polietileno lineal de alto peso molecular. Alto peso molecular significa en la presente memoria un peso molecular medio ponderal de al menos 400.000 g/mol. Polietileno lineal significa en la presente memoria polietileno que tiene menos de 1 cadena lateral por cada 100 átomos de C, preferiblemente menos de 1 cadena lateral por cada 300 átomos de C. El polietileno también puede contener hasta 5 % en moles de uno o más alquenos que son copolimerizables con él, tales como propileno, buteno, penteno, 4-metilpenteno y octeno.

35 Puede ser particularmente preferido usar cintas de polietileno de ultra-alto peso molecular (abreviadamente UHMWPE por la expresión inglesa *Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*), es decir, polietileno con un peso molecular medio ponderal de al menos 500.000 g/mol. Puede ser particularmente preferido el uso de cintas con un peso molecular de al menos 1×10^6 g/mol. El peso molecular máximo de las cintas de UHMWPE adecuadas para uso en la presente invención no es crítico. Como valor general se puede mencionar un valor máximo de 1×10^8 g/mol. La distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares medios (Mw, Mn, Mz) se determinan de acuerdo con ASTM D 6474-99, a una temperatura de 160°C usando como disolvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Se puede usar el equipo cromatográfico adecuado (PL-GPC220 de Polymer Laboratories) que incluye un dispositivo de preparación de muestras a alta temperatura (PL-SP260). El sistema se calibra usando dieciséis patrones de poliestireno (Mw/Mn <1,1) en el intervalo de pesos moleculares de 5×10^3 a 8×10^6 gramos/mol.

45 La distribución de los pesos moleculares también se puede determinar usando reometría en masa fundida. Antes de la medición, una muestra de polietileno a la que se ha añadido 0,5 % en peso de un antioxidante, tal como IRGANOX 1010 para impedir la degradación termo-oxidante, se sinteriza primeramente a 50°C y 200 bares. Discos de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor obtenidos de los polietilenos sinterizados se calientan rápidamente (~30°C/min) en el reómetro bajo atmósfera de nitrógeno hasta muy por encima de la temperatura de fusión en equilibrio. Como ejemplo, el disco se mantuvo a 180°C durante dos horas o más. El deslizamiento entre los discos de la muestra y del reómetro se puede comprobar con la ayuda de un osciloscopio. Durante los experimentos dinámicos se monitorizan continuamente por un osciloscopio dos señales de salida del reómetro, es decir, una señal correspondiente a la deformación sinusoidal, y la otra señal a la respuesta al estrés resultante. Una respuesta de estrés sinusoidal perfecta, que se puede conseguir a bajos valores de deformación era indicativa de ausencia de deslizamiento entre la muestra y los discos. La reometría se puede llevar a cabo utilizando un reómetro de placa-placa, tal como Rheometrics RMS 800 de TA Instruments. Se puede usar el programa informático *Orchestrator* proporcionado por TA Instruments, que usa el algoritmo de Mead, para determinar la masa molar y la distribución de las masas molares del módulo frente a los datos de frecuencia determinados para la masa fundida de polímero. Los datos se obtienen en condiciones isotérmicas entre 160 - 220°C. Para obtener un buen ajuste debe elegirse la región de frecuencia angular entre 0,001 y

- 100 rad/s y tensión constante en la región viscoelástica lineal entre 0,5 y 2%. La superposición de tiempo-temperatura se aplica a una temperatura de referencia de 190°C. Para determinar el módulo por debajo de una frecuencia de 0,001 (rad/s) pueden realizarse experimentos de relajación de tensión. En los experimentos de relajación de tensión, se aplica una sola deformación transitoria (deformación escalonada) en la masa fundida de polímero a temperatura fija y se mantiene en la muestra y se registra la descomposición de la tensión dependiente del tiempo.
- 5 Como se indicó anteriormente, el artículo moldeado antibalístico de la presente invención comprende una pila comprimida de láminas que comprenden cintas reforzantes y 0,2-8 % en peso de un material matriz orgánico. El término "material matriz" significa un material que une entre si las cintas y/o las láminas.
- 10 En una realización de la presente invención, se proporciona material matriz dentro de las propias láminas, donde sirve para que adhieran las cintas entre sí.
- En otra realización de la presente invención, se proporciona material matriz sobre la lámina, donde actúa como una cola o aglutinante para adherir la lámina a otras láminas dentro de las pilas. Obviamente, también se contempla la combinación de estas dos realizaciones.
- 15 En una realización de la presente invención, las láminas por sí mismas contienen cintas reforzantes y un material matriz.
- Las láminas de este tipo pueden, por ejemplo, ser fabricadas como sigue. En una primera etapa, las cintas se disponen en una capa y, a continuación se dispone un material matriz sobre la capa en condiciones tales que el material matriz hace que las cintas se adhieran entre sí. Esta realización es particularmente atractiva cuando el material matriz está en forma de una película. En una realización, las cintas se colocan en una disposición paralela.
- 20 Las láminas de este tipo, para un ejemplo adicional, pueden ser fabricadas también por un procedimiento en el que se dispone una capa de cintas, se aplica una capa de un material matriz sobre las cintas, y se aplica una capa adicional de cintas sobre la parte superior de la matriz. En una realización, la primera capa de cintas abarca cintas dispuestas en paralelo y la segunda capa de cintas está dispuesta paralela a las cintas de la primera capa, pero desplazadas respecto a ellas. En otra realización, la primera capa de cintas está dispuesta en paralelo, y la segunda capa de cintas está dispuesta transversalmente sobre la primera capa de cintas.
- 25 En una realización, el suministro de material matriz se efectúa aplicando una o más películas de material matriz a la superficie, al fondo o a ambos lados del plano de las cintas y haciendo luego que las películas se adhieran a las cintas, por ejemplo, haciendo pasar la películas, junto con las cintas, a través de un rodillo de presión calentado. Sin embargo, la baja cantidad de material matriz utilizado en la presente invención hace este método menos preferido, puesto que requiere el uso de películas de polímero muy delgadas.
- 30 En una realización preferida de la presente invención, la capa de cintas se proporciona con una cantidad de una sustancia líquida que contiene el material matriz orgánico. La ventaja de esto es que se consigue una impregnación más rápida y mejor de las cintas. La sustancia líquida puede ser, por ejemplo, una solución, una dispersión o una masa fundida del material matriz orgánico. Si se utiliza una solución o una dispersión del material matriz en la fabricación de la lámina, el procedimiento también comprende evaporar el disolvente o dispersante. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, usando un material matriz orgánico de muy baja viscosidad para impregnar las cintas en la fabricación de la lámina. Si así se desea, el material matriz se puede aplicar a vacío.
- 35 En el caso de que la lámina propiamente dicha no contenga un material matriz, la lámina puede ser fabricada por las etapas de disponer una capa de cintas y en caso necesario adherir las cintas entre sí por la aplicación de calor y presión.
- 40 En una realización de esta realización, las cintas se solapan entre sí al menos parcialmente, y luego se comprimen para adherirse entre sí.
- A continuación el material matriz, se aplicará sobre las láminas para adherir las láminas entre sí durante la fabricación del material antibalístico. El material matriz se puede aplicar en forma de una película o, preferentemente, en forma de un material líquido, como se indicó anteriormente para la aplicación sobre las propias cintas.
- 45 En una realización de la presente invención el material matriz se aplica en la forma de una banda, donde una banda es una película discontinua de polímero, es decir, una película de polímero con orificios. Esto permite la provisión de bajos pesos de materiales matriz. Las bandas se pueden aplicar durante la fabricación de las láminas, pero también entre las láminas.
- 50 En otra realización de la presente invención, el material matriz se aplica en forma de tiras, hilos o fibras de material polímero, este último por ejemplo en forma de un hilo de banda de fibra tejido o no tejido u otra trama fibrosa polímera. Una vez más, esto permite la provisión de bajos pesos de materiales matriz. Las tiras, hilos o fibras se pueden aplicar durante la fabricación de las láminas, pero también entre las láminas.

5 En una realización adicional de la presente invención, el material matriz se aplica en forma de un material líquido, como se describe anteriormente, en el que el material líquido se puede aplicar homogéneamente sobre toda la superficie del plano alargado del cuerpo, o de la lámina, según sea el caso. Sin embargo, también es posible aplicar el material matriz en forma de un material líquido no homogéneamente sobre la superficie del plano alargado del cuerpo, o de la lámina, según sea el caso. Por ejemplo, el material líquido se puede aplicar en forma de puntos o franjas, o en cualquier otro patrón adecuado.

10 En las diversas realizaciones descritas anteriormente, el material matriz no se distribuye homogéneamente sobre las láminas. En una realización de la presente invención, el material de la matriz no se distribuye homogéneamente dentro de la pila comprimida. En esta realización se puede proporcionar más material matriz allí donde la pila comprimida encuentra las mayores influencias desde el exterior lo que puede afectar negativamente a las propiedades de la pila.

15 El material matriz orgánico puede consistir total o parcialmente en un material polímero, que opcionalmente puede contener cargas empleadas usualmente para polímeros. El polímero puede ser termoestable o termoplástico o mezclas de ambos. Preferiblemente, se usa un plástico blando, en particular, se prefiere que el material matriz orgánico sea un elastómero con un módulo de tracción (a 25°C) de como máximo 41 MPa. También se prevé el uso de material matriz orgánico no polímero. El fin del material matriz es ayudar a adherir las cintas y/o las láminas entre sí cuando se requiera, y cualquier material matriz que cumpla este fin es adecuado como material matriz.

20 Preferiblemente, el alargamiento en la rotura del material matriz orgánico es mayor que el alargamiento en la rotura de las cintas reforzantes. El alargamiento en la rotura de la matriz es preferiblemente de 3 a 500%. Estos valores se aplican al material matriz, como se encuentra en el artículo antibalístico final.

25 Los polímeros termoestables y termoplásticos que son adecuados para la lámina se enumeran en, por ejemplo, los documentos EP833742 y WO-A-91/12136. Preferiblemente, se eligen como material matriz ésteres vinílicos, poliésteres insaturados, epóxidos o resinas fenólicas del grupo de los polímeros termoendurecibles. Estos polímeros termoendurecibles están generalmente en la lámina en estado parcialmente endurecido (la denominada etapa B) antes de que se cure la pila de láminas durante la compresión del artículo moldeado antibalístico. Del grupo de polímeros termoplásticos se eligen preferiblemente como material matriz poliuretanos, polivinilos, poliácridatos, poliolefinas o copolímeros de bloques termoplásticos y elastómeros, tales como copolímeros de bloques de poliisopreno-polietileno-butileno-poliestireno o de poliestireno-poliisoprenopoliestireno.

30 Como se indicó anteriormente, el material matriz está presente en la pila comprimida en una cantidad de 0,2 - 8 % en peso, calculado sobre el total de cintas y el material matriz orgánico. El uso de más de 8 % en peso de material matriz conduce a una disminución del comportamiento antibalístico del panel con el mismo peso por unidad de superficie. Además, no se encontró que aumentara más la resistencia al pelado, aumentando sólo el peso del material antibalístico.

35 Por otra parte, se encontró que si no se utiliza en absoluto material matriz, las propiedades de desestratificación del artículo moldeado serían inaceptables. Más en particular, cuando no se utiliza material matriz, el artículo moldeado se desestratificará localmente en el momento del impacto de la bala. Esto da como resultado una marca en la cara posterior (es decir, una protuberancia en la parte posterior del artículo) por encima de los valores aceptables. En casos extremos, el artículo moldeado puede incluso disgregarse.

40 Puede ser preferible que el material matriz esté presente en una cantidad de al menos 1 % en peso, más en particular en una cantidad de al menos 2 % en peso, En algunos casos al menos 2,5 % en peso. En algunas realizaciones se puede preferir que el material matriz esté presente en una cantidad de como máximo 7 % en peso, A veces como máximo 6,5 % en peso.

45 El bajo contenido matriz de la pila en el artículo antibalístico de la presente invención permite la creación de un material de bajo peso muy antibalístico. La pila de láminas comprimidas de la presente invención debe cumplir con los requisitos de la clase II del ensayo de comportamiento NIJ Standard 0101.04 P-BFS. En una realización preferida, se cumplen los requisitos de la clase IIIa de dicha norma, en una realización aún más preferida, se cumplen los requisitos de la clase III, o los requisitos de incluso clases superiores.

50 Este comportamiento antibalístico va acompañado preferiblemente por un bajo peso por unidad de superficie, en particular un peso por unidad de superficie de como máximo 19 kg/m², más en particular como máximo 16 kg/m². En algunas realizaciones, el peso por unidad de superficie de la pila puede ser tan bajo como 15 kg/m². El peso mínimo por unidad de superficie de la pila viene dado por la resistencia antibalística mínima requerida.

El material antibalístico de acuerdo con la invención tiene preferiblemente una resistencia al pelado de al menos 5 N, más en particular al menos 5,5 N, determinada de acuerdo con ASTM-D 1876-00, excepto cuando se utiliza una velocidad del cabezal de 100 mm/minuto.

Dependiendo del uso final y del espesor de las láminas individuales, el número de láminas en la pila en el artículo antibalístico de acuerdo con la invención es generalmente al menos 2, en particular al menos 4, más en particular al menos 8. El número de láminas es generalmente como máximo 500, en particular como máximo 400.

5 En la presente invención la dirección de las cintas dentro de la pila comprimida no es unidireccional. Esto significa que en la pila en su conjunto, las cintas están orientadas en diferentes direcciones.

10 En una realización de la presente invención las cintas en una lámina están orientadas unidireccionalmente, y la dirección de las cintas en una lámina está girada respecto a la dirección de las cintas de otras láminas en la pila, más en particular respecto a la dirección de las cintas en las láminas adyacentes. Se consiguen buenos resultados cuando la rotación total dentro de la pila asciende a al menos 45 grados. Preferiblemente, la rotación total dentro de la pila asciende hasta aproximadamente 90 grados. En una realización de la presente invención, la pila comprende láminas adyacentes en las que la dirección de las cintas en una lámina es perpendicular a la dirección de las cintas en las láminas adyacentes.

15 La invención también se refiere a un método para fabricar un artículo moldeado antibalístico, que comprende las etapas de proporcionar láminas que comprenden cintas reforzantes con una anchura de al menos 2 mm y una relación de anchura a espesor de al menos 10:1, teniendo las cintas una densidad lineal de al menos 5000 dtex y una resistencia de al menos 2 GPa, apilar las láminas de tal manera que la dirección de las cintas dentro de la pila comprimida no sea unidireccional y comprimir la pila bajo una presión de al menos 0,5 MPa, en donde se disponen 0,2-8 % peso de un material matriz orgánico, ya sea dentro de las láminas o como una película de polímero entre las láminas, o como una de sus combinaciones.

20 En una realización de este procedimiento, las láminas se proporcionan disponiendo una capa de cintas y haciendo que se adhieran los cuerpos. Esto se puede realizar por aportación de un material matriz, o por compresión de los cuerpos tal cuales. En la última realización el material matriz se aplicará sobre las láminas antes del apilamiento.

25 La presión que se aplica está destinada a garantizar la formación de un artículo moldeado antibalístico con las propiedades adecuadas. La presión es al menos 0,5 MPa. Se puede mencionar una presión máxima de como máximo 50 MPa.

30 Cuando sea necesario, la temperatura durante la compresión se selecciona de tal manera que el material matriz se lleve por encima de su punto de reblandecimiento o de fusión, si esto es necesario para hacer que la matriz ayude a que las cintas y/o láminas se adhieran entre sí. La compresión a una temperatura elevada se entiende que significa que el artículo moldeado se somete a la presión dada durante un tiempo de compresión particular a una temperatura de compresión por encima del punto de reblandecimiento o de fusión del material matriz orgánico y por debajo del punto de reblandecimiento o de fusión de las cintas.

El tiempo de compresión y la temperatura de compresión requeridos dependen de la naturaleza del material de la cinta y matriz y del espesor del artículo moldeado y pueden ser determinados fácilmente por un experto en la técnica.

35 Cuando la compresión se lleva a cabo a temperatura elevada, se puede preferir que el enfriamiento del material comprimido tenga lugar también bajo presión. El enfriamiento bajo presión se pretende que signifique que se mantiene la presión mínima dada durante el enfriamiento al menos hasta que se alcance una temperatura tan baja que la estructura del artículo moldeado ya no puede relajarse bajo presión atmosférica. Está dentro del alcance del experto determinar esta temperatura sobre la base de caso por caso. Cuando sea aplicable, se prefiere para el enfriamiento a la presión mínima dada disminuir la temperatura hasta un valor al que el material matriz orgánico se haya endurecido o cristalizado en gran parte o completamente y esté por debajo de la temperatura de relajación de las cintas reforzantes. La presión durante el enfriamiento no tiene que ser igual a la presión a la temperatura elevada. Durante el enfriamiento, la presión debe controlarse de manera que se mantengan los valores de presión adecuados para compensar la disminución de la presión causada por la contracción del artículo moldeado y la prensa.

45 Dependiendo de la naturaleza del material matriz, para la fabricación de un artículo moldeado antibalístico en el que las cintas reforzantes de la lámina son cintas de alto estiramiento de polietileno lineal de alto peso molecular, la temperatura de compresión es preferiblemente 115 a 135°C y el enfriamiento se efectúa hasta por debajo de 70°C a una presión constante. Dentro de la presente memoria descriptiva, la temperatura del material, por ejemplo, la temperatura de compresión se refiere a la temperatura en la mitad del espesor del artículo moldeado.

50 En el procedimiento de la invención la pila puede fabricarse a partir de láminas sueltas. Las láminas sueltas son, sin embargo, difíciles de manejar porque se desgarran con facilidad en la dirección de las cintas. Por lo tanto, se prefiere fabricar la pila a partir de paquetes de láminas consolidadas que contengan de 2 a 8, como regla 2, 4 u 8. Para la orientación de las láminas dentro de los paquetes de láminas, se hace referencia a lo que se ha indicado anteriormente para la orientación de las láminas dentro de la pila comprimida.

Se debe entender que consolidadas significa que las láminas están firmemente unidas entre sí. Se consiguen muy buenos resultados si los paquetes de láminas también están comprimidos. Las láminas pueden ser consolidadas por aplicación de calor y/o presión, como se conoce en la técnica.

5 En una realización preferida de la presente invención, se utilizan cintas de polietileno que tienen un alto peso molecular y una estrecha distribución de pesos moleculares. Se ha encontrado que, especialmente en el caso de este material es particularmente ventajoso el uso de 0,2 - 8 % en peso de material matriz. Se cree que será difícil convertir cintas de polietileno con un alto peso molecular y una estrecha distribución de pesos moleculares en un material antibalístico con propiedades adecuadas sin el uso de un material matriz. El uso de 8 % en peso o menos de un material matriz da como resultado un material antibalístico, donde las propiedades antibalísticas ventajosas de este polietileno se utilizan para su propio beneficio. Más en particular, la selección de un material con una estrecha distribución de pesos moleculares conduce a la formación de un material con una estructura cristalina homogénea, y con ello con mejores propiedades mecánicas y de tenacidad en la fractura.

En esta realización de la presente invención, al menos algunas de las cintas son cintas de polietileno que tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 100.000 gramos/mol y una relación Mw/Mn de cómo máximo 6.

15 En esta realización se prefiere que al menos 20 % en peso, calculado sobre el peso total de las cintas presentes en el artículo moldeado antibalístico cumpla estos requisitos, en particular al menos 50 % en peso, más en particular, al menos 75 % en peso, aún más en particular al menos 85 % en peso o al menos 95 % en peso. En una realización, todas las cintas presentes en el artículo moldeado antibalístico cumplen con estos requisitos.

20 Las cintas utilizadas en esta realización tienen un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 100.000 gramos/mol, en particular al menos 300.000 gramos/mol, más en particular al menos 400.000 g/mol, aún más en particular, al menos 500.000 gramos/mol, en particular entre 1×10^6 gramos/mol y 1×10^8 gramos/mol.

25 La distribución de pesos moleculares de las cintas utilizadas en esta realización es relativamente estrecha. Esto se expresa por la relación entre el Mw (peso molecular medio ponderal) y el Mn (peso molecular medio numérico) de como máximo 6. Más en particular, la relación Mw/Mn es como máximo 5, y todavía más en particular como máximo 4, aún más en particular, como máximo 3. En particular se prevé el uso de materiales con una relación Mw/Mn de cómo máximo 2,5, o incluso como máximo 2.

Además del peso molecular y los requisitos de Mw/Mn, se prefiere que las cintas tengan una alta resistencia a la tracción, un alto módulo de tracción y una alta absorción de energía, reflejada en una alta energía en la rotura.

30 En una realización, la resistencia a la tracción de estas cintas es al menos 2,5 GPa, en particular al menos 3,0 GPa, más en particular al menos 4 GPa. La resistencia a la tracción se determina de acuerdo con ASTM D882-00.

En otra realización, estas cintas tienen un módulo de tracción de al menos 80 GPa, más en particular al menos 100 GPa, aún más en particular al menos 120 GPa, incluso en particular al menos 140 GPa, o al menos 150 GPa. El módulo se determina de acuerdo con ASTM D822-00.

35 En otra realización, las cintas tienen una energía de tracción en la rotura de al menos 30 J/g, en particular al menos 35 J/g, más en particular al menos 40 J/g, aún más en particular al menos 50 J/g. La energía de tracción en la rotura se determina de acuerdo con ASTM D882-00 utilizando una velocidad de deformación de 50 %/min. Se calcula integrando la energía por unidad de masa bajo la curva de tensión-deformación.

40 En una realización preferida de la presente invención las cintas de polietileno con un alto peso molecular y la estrecha distribución de pesos moleculares estipulada tienen una alta orientación molecular como se pone de manifiesto por su patrón de difracción de rayos X (abreviadamente XRD por la expresión inglesa *X-Ray Diffraction*).

En una realización de la presente invención, las cintas tienen un parámetro Φ 200/110 de orientación uniplanar de al menos 3. El parámetro Φ 200/110 de orientación uniplanar se define como la relación entre las áreas de los picos 200 y 110 en el patrón de difracción de rayos X (XRD) de la muestra de cinta tal como se determina en la geometría de reflexión.

45 La dispersión de rayos X con ángulo grande (abreviadamente WAXS por la expresión inglesa *Wide Angle X-ray Scattering*) es una técnica que proporciona información sobre la estructura cristalina de la materia. La técnica se refiere específicamente al análisis de picos de Bragg dispersos en ángulos grandes. Los picos de Bragg proceden de orden estructural de largo alcance. Una medición de la WAXS produce un patrón de difracción, es decir, la intensidad en función del ángulo de difracción 2θ (este es el ángulo entre el haz difractado y el haz primario).

50 El parámetro 200/110 de orientación uniplanar da información sobre la extensión de la orientación de los planos 200 y 110 del cristal con respecto a la superficie de la cinta. Para una muestra de cinta con una alta orientación uniplanar 200/110, los planos del cristal 200 están altamente orientados paralelos a la superficie de la cinta. Se ha encontrado que una alta orientación uniplanar va acompañada generalmente por una alta resistencia a la tracción y una alta energía de resistencia en la rotura. La relación entre las áreas de los picos 200 y 110 para una muestra con cristali-

tos orientados al azar es alrededor de 0,4. Sin embargo, en las cintas que se utilizan preferentemente en una realización de la presente invención, los cristalitas con índices 200 están orientados preferiblemente en paralelo a la superficie de la película, lo que da como resultado un valor superior de la relación de las áreas de los picos 200/110 y por lo tanto un valor superior del parámetro de orientación uniplanar.

5 El valor del parámetro 200/110 de orientación uniplanar se puede determinar usando un difractor de rayos X. Es adecuado un difractor Bruker-AXS D8 equipado con óptica de enfoque de múltiples capas de rayos X (espejo Göbel) que produce radiación Cu-K α (longitud de onda $\lambda = 1,5418$ Angstroms). Condiciones de medición: rendija anti-dispersión 2 mm, rendija del detector 0,2 mm y ajuste del generador 40 kV, 35 mA. La muestra de cinta se monta en un soporte de muestra, por ejemplo, con un poco de cinta de montaje de doble cara. Las dimensiones preferidas de la muestra de cinta son 15 mm x 15 mm (largo x ancho). Se debe tener cuidado de que la muestra se mantenga perfectamente plana y alineada con el soporte de la muestra. El soporte de la muestra con la muestra de cinta se coloca posteriormente en el difractor D8 en geometría de reflexión (con la normal de la cinta perpendicular al goniómetro y perpendicular al soporte de la muestra). El intervalo de exploración para el patrón de difracción es de 5° a 40° (2θ) con un tamaño de paso de 0,02° (2θ) y un tiempo de recuento de 2 segundos por paso. Durante la medición, el soporte de la muestra se hace girar a 15 revoluciones por minuto alrededor de la normal de la cinta, de modo que no es necesaria más alineación de la muestra. Posteriormente, se mide la intensidad en función del ángulo de difracción 2θ . El área del pico de las reflexiones 200 y 110 se determina usando un programa informático de ajuste de perfil estándar, por ejemplo, Topas de Bruker-AXS. Como las reflexiones 200 y 110 son picos individuales, el proceso de ajuste es sencillo y está dentro del alcance del experto en la técnica seleccionar y llevar a cabo un procedimiento de ajuste apropiado. El parámetro 200/110 de orientación uniplanar se define como la relación entre las áreas de los picos 200 y 110. Este parámetro es una medida cuantitativa de la orientación 200/110 uniplanar.

Las cintas de UHMWPE con una distribución estrecha de pesos moleculares utilizadas en una realización del material antibalístico de acuerdo con la invención tienen un parámetro 200/110 de orientación uniplanar de al menos 3. Puede ser preferible que este valor sea al menos 4, más en particular al menos 5, o al menos 7. Pueden ser particularmente preferidos valores más altos, tales como valores de al menos 10 o incluso al menos 15. El valor máximo teórico de este parámetro es infinito si el área del pico 110 es igual a cero. Los valores altos para el parámetro 200/110 de orientación uniplanar suelen ir acompañados por altos valores de la resistencia y la energía en la rotura.

En una realización de la presente invención, las cintas de UHMWPE, en particular cintas de UHMWPE con una relación Mw/Mn de como máximo 6, tienen una cristalinidad por DSC de al menos 74 %, más en particular al menos 80 %. La cristalinidad por DSC se puede determinar como sigue usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ejemplo en un Perkin Elmer DSC7. Por tanto, una muestra de peso conocido (2 mg) se calienta de 30 a 180°C a 10°C por minuto, manteniéndola a 180°C durante 5 minutos, y luego se enfría a 10°C por minuto. Los resultados de la exploración por DSC se pueden representar como una gráfica del flujo de calor (mW o mJ/s; eje y) frente a la temperatura (eje x). La cristalinidad se mide utilizando los datos de la parte de calentamiento de la exploración. Se calcula una entalpía de fusión ΔH (en J/g) para la transición a masa fundida cristalina determinando el área bajo la gráfica desde la temperatura determinada justo por debajo del inicio de la transición principal a masa fundida (endoterma) hasta la temperatura justo por encima del punto donde se observa que se ha completado la fusión. La ΔH calculada se compara luego con la entalpía de fusión teórica (ΔH_c de 293 J/g) determinada para PE cristalino al 100 % a una temperatura de la masa fundida de aproximadamente 140°C. Un índice de cristalinidad por DSC se expresa como el porcentaje $100 (\Delta H/\Delta H_c)$. En una realización, las cintas utilizadas en la presente invención tienen una cristalinidad por DSC de al menos 85 %, más en particular al menos 90 %.

El polietileno usado en esta realización de la presente invención puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un co-monómero que sea otra alfa-olefina o una olefina cíclica, ambos con generalmente entre 3 y 20 átomos de carbono. Ejemplos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ciclohexeno, etc. También es posible el uso de dienos con hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo, butadieno o 1-4-hexadieno. La cantidad de alfa-olefina no etilénica en el homopolímero o copolímero de etileno usada en el procedimiento de acuerdo con la invención es preferiblemente como máximo 10 % en moles, preferiblemente como máximo 5 % en moles, más preferiblemente como máximo 1 % en moles. Si se utiliza una alfa-olefina no etilénica, generalmente está presente en una cantidad de al menos 0,001 % en moles, en particular al menos 0,01 % en moles, aún más en particular al menos 0,1 % en moles. Se prefiere el uso de un material que esté sustancialmente exento de alfa-olefina no etilénica. En el contexto de la presente memoria descriptiva, la expresión sustancialmente exento de alfa-olefina no etilénica se entiende que significa que la única cantidad de alfa-olefina no etilénica presente en el polímero es aquella cuya presencia no puede evitarse razonable.

En general, las cintas de UHMWPE, en particular aquellas con una estrecha distribución de pesos moleculares, tienen un contenido de disolvente en el polímero de menos de 0,05 % en peso, en particular menos de 0,025 % en peso, más en particular menos de 0,01 % en peso.

Las cintas utilizadas en la presente invención, en particular, las cintas de UHMWPE con una estrecha distribución de pesos moleculares, tienen una alta resistencia en combinación con una alta densidad lineal. En la presente solicitud la densidad lineal se expresa en dtex. Este es, el peso en gramos de 10.000 metros de cinta. La cinta de acuerdo con la invención tiene un denier de al menos 5000 dtex, en particular al menos 10.000 dtex, más en particular al me-

nos 15.000 dtex o incluso al menos 20.000 dtex, en combinación con resistencias de, tal como se especificó anteriormente, al menos 2,0 GPa, en particular al menos 2,5 GPa, más en particular al menos 3,0 GPa, aún más en particular al menos 3,5 GPa y aún más en particular al menos 4.

5 En una realización de la presente invención, las cintas de polietileno con una estrecha distribución de pesos moleculares son cintas fabricadas por un procedimiento que comprende someter un polietileno de partida con un peso molecular medio ponderal de al menos 100.000 gramos/mol, un módulo de cizallamiento elástico G_N^0 , determinado directamente después de la fusión a 160°C de como máximo 1,4 MPa y una relación Mw/Mn como máximo de 6, a una etapa de compactación y a una etapa de estiramiento en tales condiciones que en ningún momento durante el tratamiento del polímero se eleve su temperatura hasta un valor por encima de su punto de fusión.

10 El material de partida para dicho procedimiento de fabricación es un UHMWPE altamente desenmarañado. Esto se puede ver a partir de la combinación del peso molecular medio ponderal, la relación Mw/Mn y el módulo elástico. Para mayor aclaración y para las realizaciones preferidas con relación al peso molecular y a la relación Mw/Mn del polímero de partida, se hace referencia a lo que se ha establecido anteriormente para las relaciones Mw/Mn. En particular, en este procedimiento se prefiere que el polímero de partida tenga un peso molecular medio ponderal de al menos 500.000 gramos/mol, en particular entre 1×10^6 gramos/mol y 1×10^8 gramos/mol.

15 Como se ha indicado antes, el polímero de partida tiene un módulo de cizallamiento elástico G_N^0 , determinado directamente después de la fusión a 160°C, de como máximo 1,4 MPa, más en particular como máximo 1,0 MPa, aún más en particular como máximo 0,9 MPa, incluso más en particular como máximo 0,8 MPa y aún más en particular como máximo 0,7. La expresión "directamente después de la fusión" significa que el módulo elástico se determina tan pronto como ha fundido el polímero, en particular, en los 15 segundos después de que el polímero haya fundido. Para esta masa fundida de polímero, el módulo elástico aumenta típicamente desde 0,6 hasta 2,0 MPa en varias horas.

20 El módulo de cizallamiento elástico directamente después de fusión a 160°C es una medida del grado de enmarañamiento del polímero. G_N^0 es el módulo de cizallamiento elástico en la región de la meseta cauchode. Está relacionado con el peso molecular medio entre enmarañamientos M_e , que a su vez es inversamente proporcional a la densidad de enmarañamiento. En una masa fundida termodinámicamente estable que tenga una distribución homogénea de enmarañamientos, M_e se puede calcular a partir de G_N^0 por la fórmula

$$G_N^0 = g_N \rho RT / M_e,$$

30 dónde g_N es un factor numérico establecido en 1, ρ es la densidad en g/cm^3 , R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta en °K. Un módulo elástico bajo es por tanto sinónimo de largos tramos de polímero entre enmarañamientos y por lo tanto un grado bajo de enmarañamiento. El método adoptado para la investigación de los cambios en la formación de enmarañamientos es el mismo que el descrito en las publicaciones (Rastogi, S., Lippits, D., Peters, G., Graf, R., Yefeng, Y. and Spiess, H., "Heterogeneity in Polymer Melts from Melting of Polymer Crystals", *Nature Materials*, 4 (8), 1st August 2005, 635-641 y la tesis doctoral de Lippits, D. R., "Controlling the melting kinetics of polymers: a route to a new melt state", Eindhoven University of Technology, fechada el 6 de marzo de 2007, ISBN 978-90-386-0895-2).

35 El polietileno de partida para uso en esta realización puede ser fabricado por un procedimiento de polimerización en el que etileno, opcionalmente en presencia de otros monómeros como se ha descrito anteriormente, se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización de un solo sitio a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización del polímero, de modo que el polímero cristalice inmediatamente después de su formación. Esto dará lugar a un material con una relación Mw/Mn en el intervalo reivindicado.

40 En particular, las condiciones de reacción se seleccionan de tal modo que la velocidad de polimerización sea inferior a la velocidad de cristalización. Estas condiciones de síntesis fuerzan a cristalizar a las cadenas moleculares inmediatamente después de su formación, dando lugar a una morfología bastante única que difiere sustancialmente de la obtenida a partir de la solución o de la masa fundida. La morfología cristalina creada en la superficie de un catalizador dependerá en gran medida de la relación entre la velocidad de cristalización y la velocidad de crecimiento del polímero. Por otra parte, la temperatura de la síntesis, que en este caso particular también es la temperatura de cristalización, influirá fuertemente sobre la morfología del polvo de UHMWPE obtenido. En una realización, la temperatura de reacción está entre -50 y +50°C, más en particular entre -15 y +30°C. Está dentro del alcance del experto determinar por prueba y error habituales cual es la temperatura de reacción apropiada en combinación con el tipo de catalizador, las concentraciones de polímero y otros parámetros que influyen en la reacción. Para obtener un polietileno altamente desenmarañado, en particular, UHMWPE, es importante que los sitios de polimerización estén suficientemente alejados entre sí para evitar el enmarañamiento de las cadenas de polímero durante la síntesis. Esto se puede hacer usando un catalizador de un solo sitio que se dispersa homogéneamente a través del medio de cristalización a bajas concentraciones. Más en particular, pueden ser apropiadas concentraciones menores que 1×10^{-4} moles de catalizador por litro, en particular menores que 1×10^{-5} moles de catalizador por litro de medio de reacción.

También se puede utilizar un catalizador de un solo sitio sobre un soporte, siempre que se tenga cuidado de que los sitios activos estén suficientemente alejados entre sí para evitar el enmarañamiento sustancial de los polímeros durante su formación. Los métodos adecuados para fabricar los polietilenos usados en la presente invención son conocidos en la técnica. Se hace referencia, por ejemplo, a los documentos WO01/21668 y US20060142521.

5 El UHMWPE desenmarañado que se puede usar en la presente invención puede tener una densidad aparente que es significativamente menor que la densidad aparente de los UHMWPE convencionales. Más en particular, el UHMWPE utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede tener una densidad aparente inferior a $0,25 \text{ g/cm}^3$, en particular inferior a $0,18 \text{ g/cm}^3$, incluso más en particular inferior a $0,13 \text{ g/cm}^3$. La densidad aparente se puede determinar de acuerdo con ASTM-D1895. Una buena aproximación de este valor se puede obtener como sigue. Una muestra de UHMWPE en polvo se vierte en un vaso de medición de 100 mL exactos. Después de raspar el exceso de material, se determina el peso del contenido del vaso y se calcula su densidad aparente.

10 El polímero se proporciona en forma de partículas, por ejemplo en forma de un polvo, o en cualquier otra forma de partículas adecuada. Las partículas adecuadas tienen un tamaño de partícula de hasta 5000 micrómetros, preferiblemente hasta 2000 micrómetros, más en particular hasta 1000 micrómetros. Las partículas tienen preferiblemente un tamaño de partícula de al menos 1 micrómetro, más en particular al menos 10 micrómetros. La distribución de tamaños de partículas se puede determinar por difracción láser (PSD, Sympatec Quixel) como sigue. La muestra se dispersa en agua que contiene tensioactivo y se trata por ultrasonidos durante 30 segundos para eliminar los aglomerados/enmarañamientos. La muestra es atravesada por un haz de rayos láser y se detecta la luz dispersada. La cantidad de difracción de luz es una medida del tamaño de las partículas.

20 La etapa de compactación se realiza para integrar las partículas del polímero en un único objeto, por ejemplo, en forma de una lámina madre. La etapa de estiramiento se realiza para proporcionar orientación al polímero y para fabricar el producto final. Las dos etapas se realizan en una dirección perpendicular una a la otra. Se observa que está dentro del alcance de la presente invención combinar estos elementos en una sola etapa o realizar el procedimiento en diferentes etapas, llevando a cabo en cada etapa uno o más de los elementos de compactación y estiramiento. Por ejemplo, en una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, dicho procedimiento comprende las etapas de compactar el polímero en polvo para formar una lámina madre, enrollar la placa para formar una lámina madre enrollada y someter la lámina madre enrollada a una etapa de estiramiento para formar una película de polímero.

25 La presión de compactación aplicada en el procedimiento de acuerdo con la invención es generalmente $10\text{-}10.000 \text{ N/cm}^2$, en particular $50\text{-}5000 \text{ N/cm}^2$, más en particular $100\text{-}2000 \text{ N/cm}^2$. La densidad del material después de la compactación está generalmente entre $0,8$ y 1 kg/dm^3 , en particular entre $0,9$ y 1 kg/dm^3 .

30 En el procedimiento de acuerdo con la invención, las etapas de compactación y enrollamiento se realizan generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, en particular al menos 3°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero. Generalmente, la etapa de compactación se realiza a una temperatura de como máximo 40°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, en particular como máximo 30°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, más en particular como máximo 10°C .

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de estiramiento se realiza generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, en particular al menos 3°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento. Como sabe el experto en la técnica, el punto de fusión de los polímeros puede depender de las restricciones que se ponen. Esto significa que la temperatura de fusión en las condiciones del procedimiento puede variar de un caso a otro. Se puede determinar fácilmente la temperatura en el procedimiento a la que cae bruscamente la tensión de esfuerzo. Generalmente, la etapa de estiramiento se realiza a una temperatura de como máximo 30°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, en particular como máximo 20°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, más en particular como máximo 15°C .

40 En una realización de la presente invención, la etapa de estiramiento comprende al menos dos etapas de estiramiento individuales, en donde la primera etapa de estiramiento se realiza a una temperatura menor que la segunda, y opcionalmente más etapas de estiramiento. En una realización, la etapa de estiramiento abarca al menos dos etapas de estiramiento individuales en donde cada etapa de estiramiento adicional se realiza a una temperatura que es mayor que la temperatura de la etapa de estiramiento precedente.

45 Como será evidente para los expertos en la técnica, este método se puede realizar de tal manera que se puedan identificar las etapas individuales, por ejemplo, en forma de películas que son alimentadas sobre placas calientes individuales a una temperatura especificada. El método también se puede realizar de manera continua, en donde la película se somete a una temperatura inferior al comienzo del procedimiento de estiramiento y a una temperatura superior al final del procedimiento de estiramiento, aplicándose entre ellas un gradiente de temperatura. Esta realización se puede llevar a cabo, por ejemplo, conduciendo la película sobre una placa caliente que esté equipada con

zonas de temperatura, en donde la zona en el extremo de la placa caliente más próxima al aparato de compactación tiene una temperatura menor que la zona en el extremo de la placa caliente más alejada del aparato de compactación.

5 En una realización, la diferencia entre la temperatura más baja aplicada durante la etapa de estiramiento y la temperatura más alta aplicada durante la etapa de estiramiento es al menos 3°C, en particular al menos 7°C, más en particular al menos 10°C. En general, la diferencia entre la temperatura más baja aplicada durante la etapa de estiramiento y la temperatura más alta aplicada durante la etapa de estiramiento es como máximo 30°C, en particular como máximo 25°C.

10 La temperatura de fusión no restringida del polímero de partida está entre 138 y 142°C y puede ser determinada fácilmente por el experto en la técnica. Con los valores indicados anteriormente se puede calcular la temperatura de funcionamiento apropiada. El punto de fusión no restringido se puede determinar por DSC (calorimetría diferencial de barrido) en nitrógeno, durante un intervalo de temperatura de +30 a +180°C y con una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/minuto. Se evalúa como punto de fusión el máximo del pico endotérmico mayor de 80 a 170°C.

15 En el tratamiento convencional de UHMWPE fue necesario realizar el procedimiento a una temperatura que fuera muy próxima a la temperatura de fusión del polímero, por ejemplo, dentro de 1 a 3 grados de la misma. Se ha encontrado que la selección del UHMWPE de partida específico hace que sea posible trabajar a valores más bajos que la temperatura de fusión del polímero que los que se habían podido utilizar en la técnica anterior. Esto proporciona una ventana más amplia de la temperatura de trabajo, lo que da lugar a un mejor control del procedimiento.

20 Se ha encontrado también que, en comparación con el tratamiento convencional de UHMWPE, los materiales con una resistencia de al menos 2 GPa pueden ser fabricados a mayores velocidades de deformación. La velocidad de deformación está directamente relacionada con la capacidad de producción del equipo. Por razones económicas, es importante producir a una velocidad de deformación tan alta como sea posible sin afectar perjudicialmente a las propiedades mecánicas de la película. En particular, se ha encontrado que es posible fabricar un material con una resistencia de al menos 2 GPa por un procedimiento en el que la etapa de estiramiento que se requiere para aumentar la resistencia del producto desde 1,5 GPa hasta al menos 2 GPa se realice a una velocidad de al menos 4 % por segundo. En el tratamiento convencional de polietileno, no es posible realizar esta etapa de estiramiento a esta velocidad. Mientras que en el tratamiento convencional de UHMWPE las etapas iniciales de estiramiento, a una resistencia de, por ejemplo, 1 o 1,5 GPa, se pueden llevar a cabo a una velocidad superior a 4 % por segundo, las etapas finales, requeridas para aumentar la resistencia de la película hasta un valor de 2 GPa o superior, se deben realizar a una velocidad muy por debajo del 4 % por segundo, puesto que de lo contrario se romperá la película. Por el contrario, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se ha encontrado que es posible estirar la película intermedia con una resistencia de 1,5 GPa a una velocidad de al menos 4 % por segundo, para obtener un material con una resistencia de al menos 2 GPa. Para valores más preferidos de la resistencia se hace referencia a lo que se ha indicado anteriormente. Se ha encontrado que la velocidad aplicada en esta etapa puede ser al menos 5 % por segundo, al menos 7 % por segundo, al menos 10 % por segundo, o incluso al menos 15 % por segundo.

40 La resistencia de la película está relacionada con la relación de estiramiento aplicada. Por tanto, este efecto también se puede expresar como sigue. En una realización de la invención, la etapa de estiramiento del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de tal manera que la etapa de estiramiento desde una relación de estiramiento de 80 hasta una relación de estiramiento de al menos 100, en particular al menos 120, más en particular al menos 140, aún más en particular al menos 160, se realice a la velocidad de estiramiento antes indicada.

Incluso en una realización adicional, la etapa de estiramiento del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar de tal manera que la etapa de estiramiento desde un material con un módulo de 60 GPa hasta un material con un módulo de al menos 80 GPa, en particular al menos 100 GPa, más en particular al menos 120 GPa, al menos 140 GPa, o al menos 150 GPa se lleve a cabo a la velocidad indicada anteriormente.

45 Será evidente para los expertos en la técnica que se utilizan los productos intermedios con una resistencia de 1,5 GPa, una relación de estiramiento de 80 y/o un módulo de 60 GPa, respectivamente, como punto de partida para el cálculo de cuando debe comenzar la etapa de estiramiento a alta velocidad. Esto no significa que se realice una etapa de estiramiento separadamente identificable cuando el material de partida tenga el valor especificado para la resistencia, la relación de estiramiento o el módulo. Un producto con estas propiedades se puede formar como producto intermedio durante una etapa de estiramiento. La relación de estiramiento se calculará de nuevo para un producto con las propiedades iniciales especificadas. Se observa que la alta velocidad de estiramiento descrita anteriormente depende del requisito de que todas las etapas de estiramiento, incluyendo la etapa o etapas de estiramiento a alta velocidad, se realicen a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento.

55 En este procedimiento de fabricación, se proporciona el polímero en forma de partículas, por ejemplo en forma de un polvo. Se realiza la etapa de compactación para integrar las partículas del polímero en un único objeto, por ejemplo, en forma de una lámina madre. Se lleva a cabo la etapa de estiramiento para proporcionar orientación al polímero y fabricar el producto final. Las dos etapas se realizan en una dirección perpendicular entre sí. Se observa que estos

5 elementos se pueden combinar en una sola etapa, o se pueden realizar en etapas separadas, llevando a cabo cada etapa uno o más de los elementos de compactación y estiramiento. Por ejemplo, en una realización, el procedimiento comprende las etapas de compactar el polímero en polvo para formar una lámina madre, enrollar la placa para formar una lámina madre enrollada y someter la lámina madre enrollada a una etapa de estiramiento para formar una película de polímero.

La presión de compactación aplicada en el procedimiento de acuerdo con la invención es generalmente 10-10.000 N/cm², en particular 50-5000 N/cm², más en particular 100-2000 N/cm². La densidad del material después de la compactación está generalmente entre 0,8 y 1 kg/dm³, en particular entre 0,9 y 1 kg/dm³.

10 Las etapas de compactación y enrollamiento se realizan generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, en particular al menos 3°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero. Generalmente, la etapa de compactación se lleva a cabo a una temperatura de como máximo 40°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, en particular como máximo 30°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, más en particular como máximo 10°C.

15 La etapa de estiramiento se realiza generalmente a una temperatura de al menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, en particular al menos 3°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, aún más en particular al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento. Como sabe el experto en la técnica, el punto de fusión de los polímeros puede depender de las restricciones que se ponen. Esto significa que la temperatura de fusión en las condiciones del procedimiento puede variar de un caso a otro. Se puede determinar fácilmente la temperatura en el procedimiento a la que cae bruscamente la tensión de esfuerzo. Generalmente, la etapa de estiramiento se realiza a una temperatura de como máximo 30°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, en particular como máximo 20°C por debajo del punto de fusión del polímero en las condiciones del procedimiento, más en particular como máximo 15°C.

25 La temperatura de fusión no restringida del polímero de partida en esta realización está entre 138 y 142°C y puede ser determinada fácilmente por el experto en la técnica. Con los valores indicados anteriormente se puede calcular la temperatura de funcionamiento apropiada. El punto de fusión no restringido se puede determinar por DSC (calorimetría diferencial de barrido) en nitrógeno, durante un intervalo de temperatura de +30 a +180°C y con una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/minuto. Se evalúa como punto de fusión el máximo del pico endotérmico mayor de 80 a 170°C.

30 Para realizar la etapa de compactación se puede utilizar un aparato convencional. Los aparatos adecuados incluyen rodillos calientes, cintas sin fin, etc.

35 La etapa de estiramiento se realiza para fabricar la película de polímero. La etapa de estiramiento se puede llevar a cabo en una o más etapas de manera convencional en la técnica. Una manera adecuada incluye conducir la película en una o más etapas sobre un conjunto de rodillos que giran ambos en la dirección del procedimiento, en donde el segundo rodillo gira más rápido que el primero rodillo. El estiramiento puede tener lugar sobre una placa caliente o en un horno con circulación de aire.

40 La relación de estiramiento total puede ser al menos 80, en particular al menos 100, más en particular al menos 120, aún más en particular al menos 140, incluso más en particular al menos 160. La relación de estiramiento total se define como el área de la sección transversal de la lámina madre compactada dividida por la sección transversal de la película estirada producida a partir de esta lámina madre.

El procedimiento se lleva a cabo en estado sólido. La película de polímero final tiene un contenido de disolvente en el polímero inferior al 0,05 % en peso, en particular inferior al 0,025 % en peso, más en particular inferior al 0,01 % en peso.

45 La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos, sin estar limitada por ellos.

Ejemplo 1

Un material antibalístico de acuerdo con la invención se fabrica como sigue.

50 El material de partida consistió en cintas de polietileno UHMW con una anchura de 25 mm y un espesor de 50 µm. Las cintas tenían una resistencia a la tracción de 1,84 GPa, un módulo de tracción de 146 GPa y una densidad de 920 kg/m³. El polietileno tenía un peso molecular Mw de 4,3x10⁶ gramos/mol y una relación Mw/Mn de 9,79.

Se fabricaron láminas alineando cintas en paralelo para formar una primera capa, alineando al menos otra capa más de cintas sobre la primera capa en paralelo y desplazadas las cintas de la primera capa, y prensando con calor las capas de cintas para formar una lámina.

Se aplicó una matriz sobre las láminas en una capa homogénea. El material matriz utilizado fue Prinlin B7137 AL, comercialmente disponible de Henkel.

5 Las láminas se plegaron transversalmente para formar una pila. La pila se comprimió a una temperatura de 136-137°C, a una presión de 60 bares. El material se enfrió y se retiró de la prensa para formar un artículo moldeado antibalístico. El panel tenía un peso por unidad de superficie de 19,2 kg/m² y un contenido de material matriz de 4,0 % en peso.

10 Se analizó el panel para determinar las propiedades antibalísticas de acuerdo con NIJ III 0.108.01 (blindaje duro). El panel pasó el ensayo. Se encontró que con una velocidad de la bala de 857 m/s se obtuvo una longitud de túnel de 8,9 mm. La longitud de túnel es la longitud del túnel entre la entrada de la bala en el panel y el punto en el que la bala comienza a desintegrarse para formar un globo.

Ejemplo comparativo 1

Se fabricó un material antibalístico comparativo análogo al que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una mayor cantidad de material matriz. El panel resultante tenía un peso por unidad de superficie de 19,8 kg/m² y un contenido de material matriz de 9,3 % en peso.

15 La placa se analizó también para determinar el comportamiento antibalístico de acuerdo con NIJ III 0.108.01 (blindaje duro). El panel pasó el ensayo. Se encontró que con una velocidad de bala de 842 m/s se obtuvo una longitud de túnel de 10,03 mm. Con una velocidad de bala de 886 m/s, se obtuvo una longitud de túnel de 10,42 mm. En comparación con el panel de acuerdo con la invención del Ejemplo 1, el panel comparativo muestra una longitud de túnel más larga, incluso a una menor velocidad de bala. Esto significa que la bala se desintegra más en la parte posterior del panel y esto aumenta el riesgo de que la bala atraviese el panel.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricó un material antibalístico comparativo análogo al que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que no se utilizó material matriz. El panel resultante tenía un peso por unidad de superficie de 19,6 kg/m² y un contenido de material matriz de 0 % en peso.

25 También se analizó la placa para determinar el comportamiento antibalístico de acuerdo con NIJ III 0.108.01 (blindaje duro), con una velocidad de bala de 849 m/s. Incluso aunque el panel paró la bala, no pasó el ensayo. El panel se desestratificó en dos partes. La profundidad de la marca de la cara posterior fue aproximadamente 100 mm. Un valor de la profundidad de la marca de la cara posterior por encima de 44 mm es inaceptable desde un punto de vista comercial.

Ejemplo 2

Se fabricó un material antibalístico de acuerdo con la invención análogo al que se ha descrito en el Ejemplo 1. La placa resultante tenía un peso por unidad de superficie de 3,5 kg/m² y un contenido de material matriz de 4 % en peso.

35 Se analizó la placa para determinar el comportamiento antibalístico de acuerdo con NIJ IIIA 0.101.04, con una velocidad de la bala de 434 m/s. Se encontró que la placa pasaba el ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado antibalístico, que comprende una pila comprimida de láminas que comprenden cuerpos alargados reforzantes y un material matriz orgánico, no siendo unidireccional la dirección de los cuerpos alargados dentro de la pila comprimida, en donde los cuerpos alargados son cintas, comprendiendo la pila 0,2-8 % en peso de un material matriz orgánico, caracterizado por que las cintas tienen una anchura de al menos 2 mm, una relación de anchura a espesor de al menos 10:1, una densidad lineal de al menos 5000 dtex y una resistencia de al menos 2 GPa.
2. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación entre la anchura y el espesor es mayor que 20:1, más en particular mayor que 50:1, aún más en particular mayor que 100:1.
3. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la anchura de la cinta utilizada en la presente invención es al menos 10 mm, más en particular al menos 20 mm.
4. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las cintas en las láminas están orientadas unidireccionalmente y la dirección de las cintas en una lámina está girada respecto a la dirección de las cintas en una lámina adyacente.
5. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde una lámina comprende cintas reforzantes y 0,2-8 % en peso de material matriz orgánico.
6. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos algunas de las láminas están sustancialmente exentas de material matriz y el material matriz está presente entre las láminas.
7. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las cintas tienen una resistencia a la tracción de al menos 2,0 GPa, un módulo de tracción de al menos 40 GPa y una energía de tracción en la rotura de al menos 15 J/g.
8. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se utilizan cintas de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) con un peso molecular medio ponderal de al menos 500.000 g/mol, más en particular al menos 1×10^6 g/mol.
9. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos algunas de las cintas son cintas de polietileno que tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 100.000 gramos/mol y una relación Mw/Mn de cómo máximo 6.
10. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con la reivindicación 9, en donde las cintas de polietileno tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 300.000 gramos/mol, en particular al menos 400.000 gramos/mol, aún más en particular al menos 500.000 gramos/mol, más en particular al menos 1×10^6 gramos/mol y una relación Mw/Mn de cómo máximo 5, en particular como máximo 4, más en particular como máximo 3, aún más en particular como máximo 2,5 o incluso como máximo 2.
11. Artículo moldeado antibalístico de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde las cintas de polietileno tienen un parámetro 200/110 de orientación uniplanar de al menos 3.
12. Paquete de láminas consolidado adecuado para uso en la fabricación de un artículo moldeado antibalístico de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el paquete de láminas consolidado comprende 2-8 láminas que comprenden cintas reforzantes y un material matriz orgánico, no siendo unidireccional la dirección de las cintas dentro del paquete de láminas, comprendiendo el paquete de láminas 0,2-8 % en peso de un material matriz orgánico, caracterizado por que las cintas tienen una anchura de al menos 2 mm, una relación de anchura a espesor de al menos 10:1, una densidad lineal de al menos 5000 dtex y una resistencia de al menos 2 GPa.
13. Método para la fabricación de un artículo moldeado antibalístico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende las etapas de proporcionar láminas que comprenden cintas reforzantes con una anchura de al menos 2 mm, una relación de anchura a espesor de al menos 10:1, una densidad lineal de al menos 5000 dtex y una resistencia de al menos 2 GPa, apilando las láminas de tal manera que la dirección de las cintas dentro de la pila comprimida no sea unidireccional y comprimiendo la pila bajo una presión de al menos 0,5 MPa, en donde se dispone 0,2-8 % en peso de un material matriz orgánico dentro de las láminas, entre las láminas o tanto dentro como entre las láminas.
14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde las láminas se disponen proporcionando una capa de cintas y haciendo que las cintas se adhieran.
15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, en donde se hace que las cintas se adhieran por compresión.