

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 890**

51 Int. Cl.:

F41H 5/04 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

B32B 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2008 PCT/US2008/058368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2008 WO08121677**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2008 E 08744431 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2140222**

54 Título: **Compuesto balístico resistente a las condiciones ambientales basado en aglutinante modificado con fluorocarbono**

30 Prioridad:

28.03.2007 US 729256

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

20.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 890 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

Compuesto balístico resistente a las condiciones ambientales basado en aglutinante modificado con fluorocarbono

5 Antecedentes de la invenciónCampo de la invención

10 Esta invención se refiere a artículos de resistencia balística que tienen una excelente resistencia al deterioro debido a la exposición a líquidos. Más particularmente, la invención se refiere a telas de resistencia balística y artículos que retienen su superior rendimiento de resistencia balística después de exposición a líquidos tales como agua de mar y disolventes orgánicos, tales como gasolina y otros productos basados en el petróleo.

15 Descripción de la técnica relacionada

Los artículos de resistencia balística que contienen fibras de alta resistencia que tienen excelentes propiedades contra proyectiles son bien conocidos. Los artículos tales como chalecos antibalas, cascos, paneles de vehículos y miembros estructurales de equipo militar típicamente se fabrican de telas que comprenden fibras de alta resistencia. Las fibras de alta resistencia convencionalmente incluyen fibras de polietileno, fibras de aramida tales como poli(fenilenediamina tereftalamida), fibras de grafito, fibras de nailon, fibras de vidrio y similares. Para muchas aplicaciones, tales como chalecos o partes de chaleco, las fibras pueden usarse en una tela tejida o tricotada. Para otras aplicaciones, las fibras pueden encapsularse o incrustarse en un material de matriz polimérica para formar telas rígidas o flexibles tejidas o no tejidas.

25 Se conocen diversas construcciones de resistencia balística que son útiles para la formación de artículos de blindaje duros o blandos tales como cascos, paneles o chalecos. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 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 y 6.846.758 describen compuestos de resistencia balística que incluyen fibras de alta resistencia hechas de materiales tales como polietileno de ultra alto peso molecular de cadena prolongada. Estos compuestos presentan grados variables de resistencia a la penetración por impacto de alta velocidad de proyectiles tales como balas, obuses, metralla y similares.

35 Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4.623.574 y 4.748.064 describen estructuras compuestas simples que comprenden fibras de alta resistencia incrustadas en una matriz elastomérica. La patente de Estados Unidos 4.650.710 describe un artículo flexible de fabricación que comprende una pluralidad de capas flexibles compuestas de fibras de poliolefina de cadena prolongada (ECP) de alta resistencia. Las fibras de la red se recubren con un material elastomérico de bajo módulo. Las patentes de Estados Unidos 5.552.208 y 5.587.230 describen un artículo y 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 de vinilo y dialil ftalato. La patente de Estados Unidos 6.642.159 describe un compuesto rígido resistente a impactos que tiene una pluralidad de capas fibrosas que comprenden una red de filamentos dispuestos en una matriz, con capas elastoméricas entre ellas. El compuesto se une a una placa dura para aumentar la protección contra proyectiles que perforan el blindaje.

45 Una armadura dura o rígida proporciona buena resistencia balística, pero puede ser muy rígida y voluminosa. Por consiguiente, las vestimentas de armadura, tales como chalecos antibalas, se forman preferiblemente a partir de materiales de blindaje flexibles o blandos. Sin embargo, aunque dichos materiales flexibles o blandos muestran excelentes propiedades de resistencia balística, también muestran generalmente mala resistencia a líquidos, incluyendo agua dulce, agua de mar y disolventes orgánicos, tales como petróleo, gasolina, lubricante de armas y otros disolventes derivados del petróleo. Esto es problemático porque el rendimiento de resistencia balística de dichos materiales se sabe que generalmente se deteriora cuando se exponen o sumergen en líquidos. Además, aunque se conoce la aplicación de una película protectora a una superficie de tela para potenciar la durabilidad de la tela y la resistencia a la abrasión, así como resistencia al agua o a agentes químicos, estas películas añaden peso a la tela. Por consiguiente, sería deseable en la técnica proporcionar materiales de resistencia balística blandos y flexibles que funcionen a estándares de resistencia balística aceptables después de entrar en contacto con o sumergirse en una diversidad de líquidos, y también que tengan durabilidad superior sin el uso de una película superficial protectora además de un recubrimiento de polímero aglutinante.

60 En documento US 5.229.199 describe compuestos rígidos para su uso en aplicaciones balísticas, que comprenden fibras tejidas dentro de una matriz y un modificador de adhesión sólido que se selecciona preferiblemente de un éster de 2-perfluoroalquiletilo, una cera de parafina o una combinación de los dos. El documento EP-A-1396572 describe un método para producir un tejido de aramida de acabado hidrófobo, que se informa que consigue una resistencia balística eficaz incluso cuando está húmeda. Se aplica un agente repelente del agua al hilo de aramida durante la producción del tejido. Se identifican como preferidos agentes que comprenden átomos de flúor y carbono, identificándose específicamente mezcla de polímeros de fluoroacrilato disponibles con el nombre comercial OLEOPHOBOL SM®. Esta mezcla polimérica disponible en el mercado se define en un folleto titulado "Talking Tech - Textile Effects" publicado en 2005 por Ciba Specialty Chemicals. Esta mezcla de fluoroacrilato también se identifica

específicamente en el documento EP-A-1396698, que describe el uso de fluoropolímeros repelentes al agua en la fabricación de artículos resistentes a la penetración que comprenden fibras de aramida tejidas.

El documento EP-A-0620410 describe artículos de compuesto de resistencia balística flexible que comprenden una red de fibras de alta resistencia recubiertas o impregnadas con un material de matriz elastomérica, que preferiblemente comprende copolímeros de éster acrílico. El documento 6.034.004 describe el suministro de ropas protectoras antibalas, en particular para mujeres, que están hechas de hilos de alta resistencia tejidos. Se describen chalecos a prueba de balas, que comprenden conjuntos de capas de tela antibalas selladas entre láminas de cloruro de polivinilo y que se describen como resistentes al agua.

Unos pocos materiales aglutinantes convencionales, habitualmente mencionados en la técnica como materiales de "matriz" polimérica, son capaces de proporcionar todas las propiedades deseadas analizadas en este documento. Los polímeros que contienen flúor son deseables en otras técnicas debido a su resistencia a disolución, a penetración y/o a transpiración por el agua de mar y resistencia a disolución, a penetración y/o a transpiración por uno o más disolventes orgánicos, tales como combustible gasóleo, combustible no gasóleo, lubricante de armas, petróleo y disolventes orgánicos derivados del petróleo. En la técnica de materiales de resistencia balística, se ha descubierto que los recubrimientos que contienen flúor contribuyen de forma ventajosa a la retención de las propiedades de resistencia balística de una tela de resistencia balística después de exposición prolongada a líquidos potencialmente dañinos, eliminando la necesidad de una película superficial protectora para conseguir dichos beneficios. Más particularmente, se ha descubierto que las excelentes propiedades balísticas y ambientales se consiguen cuando se recubren materiales fibrosos de resistencia balística con una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor que es una mezcla de un polímero que contiene flúor y un componente de matriz polimérica convencional como se usa en la técnica.

Se ha descubierto inesperadamente que la adición de un tensioactivo a una composición de aglutinante polimérico mezclado que contiene flúor consigue una uniformidad mejorada del recubrimiento de aglutinante sobre las fibras individuales. También se ha descubierto inesperadamente que la adición de un tensioactivo promueve la distribución uniforme de la resina de fluorocarbono en las superficies del aglutinante de la matriz polimérica mezclada. Estas superficies o superficies de contacto pueden describirse como la superficie de contacto del aire con el aglutinante de la matriz polimérica mezclada, o superficie exterior, y la superficie de contacto de la fibra con el aglutinante de la matriz polimérica mezclada, o superficie interior. Esta distribución uniforme de la resina de fluorocarbono en las superficies aumenta la eficacia de la resina de fluorocarbono respecto a su potenciación de la resistencia a las condiciones ambientales (agua salina, gasolina, etc.) del compuesto.

Por consiguiente, la presente invención proporciona telas de resistencia balística que se forman con un material aglutinante polimérico que ofrece la protección deseada contra los líquidos, así como resistencia al calor y al frío, y resistencia a la abrasión y el desgaste, manteniendo al mismo tiempo una buena flexibilidad y propiedades superiores de resistencia balística.

Sumario de la invención

La invención proporciona una tela de resistencia balística que comprende una pluralidad de fibras dispuestas en una serie, estando unidas dichas fibras y formando una tela, teniendo dichas fibras una firmeza de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de 132 cN/dtex (150 g/denier) o más; y teniendo dichas fibras una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre una superficie de las mismas, donde dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende de un 10% en peso a un 22% en peso de la tela de resistencia balística.

La invención también proporciona una tela de resistencia balística que comprende una pluralidad de hebras de fibras entrecruzadas, solapantes no tejidas, teniendo dichas fibras una firmeza de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de 132 cN/dtex (150 g/denier) o más; teniendo dichas fibras una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre una superficie de las mismas, donde dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende de un 10% en peso a un 22% en peso de la tela de resistencia balística; consolidándose la pluralidad de hebras de fibras entrecruzadas solapantes con dicha composición de aglutinante polimérico para formar una tela consolidada de una única capa.

La invención proporciona adicionalmente un método de producción de una tela de resistencia balística, comprendiendo el método la etapa I) o la etapa II), donde:

- I) aplicar una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre una superficie de una pluralidad de fibras y después de ello formar al menos una hebra de fibras a partir de dichas fibras; teniendo dichas fibras una firmeza de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de 132 cN/dtex (150 g/denier) o más; o
- II) formar al menos una hebra de fibras y después de ello aplicar una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre una superficie de dicha al menos una hebra de fibras; teniendo dichas fibras una firmeza de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de 132 cN/dtex (150 g/denier) o más;

donde dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor se aplica en una cantidad tal que comprende de un 10% en peso a un 22% en peso del producto de tela de resistencia balística.

Descripción detallada de la invención

5 La invención presenta artículos que retienen resistencia superior a penetración balística después de exposición a agua, particularmente agua de mar y disolventes orgánicos, particularmente disolventes derivados del petróleo tales como gasolina. Particularmente, la invención proporciona telas de resistencia balística y artículos formados de fibras de alta resistencia que están recubiertas con una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor que es resistente a disolución, a penetración y/o a transpiración por agua de mar y resistente a disolución, a penetración y/o a transpiración por uno o más disolventes orgánicos, tal como combustible gasóleo, combustible no gasóleo, lubricante de armas, petróleo y disolventes orgánicos derivados del petróleo. Como se usa en este documento, una composición de aglutinante polimérico "que contiene flúor" describe una composición de aglutinante polimérico que incluye al menos un componente "que contiene flúor" y al menos un componente que no contiene flúor. Como se usa en este documento, los componentes "que contienen flúor" incluyen 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.

20 Para los propósitos de la invención, los artículos que tienen resistencia superior a penetración balística describen aquellos que muestran excelentes propiedades contra proyectiles deformables. Los artículos también muestran excelentes propiedades de resistencia contra la penetración de fragmentos, tales como metralla. Para los propósitos de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de las fibras para su uso en esta invención pueden variar ampliamente. Pueden ser de sección transversal circular, plana u oblonga. Por consiguiente, el término fibra incluye filamentos, cintas, tiras y similares que tienen sección transversal regular o irregular. También pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares proyectándose desde el eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean unilobulares y tengan una sección transversal sustancialmente circular.

30 En la realización preferida de la invención, las telas de resistencia balística de la invención son telas no tejidas que comprenden una pluralidad de hebras fibrosas no tejidas solapantes que se consolidan en un elemento monolítico de una única capa. En esta realización, cada hebra comprende una disposición de fibras no solapantes que se alinean en una serie sustancialmente paralela unidireccional. Este tipo de disposición de fibras es conocida en la técnica como "unitape" (cinta unidireccional) y se menciona en este documento como "hebra individual". Como se usa en este documento, una "serie" describe una disposición ordenada de fibras o hilos y una "serie paralela" describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. Una "capa" de fibra describe una disposición plana de fibras tejidas o no tejidas o hilos incluyendo uno o más hebras. Como se usa en este documento, una estructura "de una única capa" se refiere a una estructura monolítica compuesta de una o más hebras de fibras individuales que se han consolidado en una estructura unitaria individual. Por "consolidar" se entiende que la composición de aglutinante polimérico junto con cada hebra de fibras se combina en una única capa unitaria. La consolidación puede suceder a través de secado, refrigeración, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El término "compuesto" se refiere a combinaciones consolidadas de fibras con la composición de aglutinante polimérico.

45 Una tela no tejida preferida de la invención incluye una pluralidad de hebras apiladas solapantes (pluralidad de unitapes) donde las fibras paralelas de cada hebra individual (unitape) están posicionadas de forma ortogonal ($0^\circ/90^\circ$) a las fibras paralelas de cada hebra individual adyacente respecto a la dirección de las fibras longitudinales de cada hebra individual. El apilamiento de hebras de fibras no tejidas solapantes se consolida por calor y presión, o adhiriendo los recubrimientos de composición de resina polimérica de hebras de fibras individuales para formar un elemento monolítico de una única capa que también se menciona en la técnica como red consolidada monocapa donde una "red consolidada" describe una combinación consolidada (combinada) de hebras de fibras con una composición de aglutinante polimérico. Una composición de aglutinante polimérico como se usa en este documento también se menciona en la técnica como una composición de matriz polimérica. Las expresiones "composición de aglutinante polimérico" y "composición de matriz polimérica" se usan de forma intercambiable en este documento y describen un material que une las fibras mediante sus características adhesivas o después de someterse a condiciones de calor y/o presión bien conocidas.

60 Como se sabe convencionalmente en la técnica, la excelente resistencia balística se consigue cuando las hebras de fibras individuales se entrecruzan de modo que la dirección de alineación de las fibras de una hebra se rota a un ángulo con respecto a la dirección de alineación de las fibras de otra hebra. Mucho más preferiblemente, las hebras de fibras se entrecruzan de forma ortogonal a ángulos de 0° y 90° , pero pueden alinearse hebras adyacentes a casi cualquier ángulo entre 0° y 90° con respecto a la dirección de las fibras longitudinales de otra hebra. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco hebras puede tener hebras orientadas a un ángulo de $0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$ o a otros ángulos. Dichas alineaciones unidireccionales rotadas se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.573 y 4.737.402.

65 Mucho más típicamente, las telas no tejidas incluyen de 1 a 6 hebras, pero pueden incluir tantos como 10 a 20

hebras como pueda desearse para diversas aplicaciones. La mayor cantidad de hebras se traduce en mayor resistencia balística, pero también en mayor peso. Por consiguiente, la cantidad de hebras de fibras que forman una tela o un artículo de la invención varía dependiendo del uso final de la tela o del artículo. Por ejemplo, en chalecos antibalas para aplicaciones militares, para formar un compuesto de artículo que consiga una densidad deseada de 1,0 libra por pie cuadrado de área ($4,9 \text{ kg/m}^2$), puede requerirse un total de 20 hebras individuales, donde las hebras pueden ser telas tejidas, tricotadas, enfurtidas o no tejidas (con fibras orientadas paralelas u otras disposiciones) formadas a partir de las fibras de alta resistencia descritas en este documento. En otra realización, los chalecos antibalas para uso de las fuerzas policiales pueden tener varias hebras basándose en el nivel de amenaza del National Institute of Justice (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco nivel de amenaza IIIA del NIJ, también puede ser un total de 22 hebras. Para un nivel de amenaza del NIJ inferior, pueden emplearse menos hebras.

Las telas no tejidas consolidadas pueden construirse métodos bien conocidos, tales como por los métodos descritos en la patente de Estados Unidos 6.642.159. Además, las hebras de fibras de la invención pueden comprender como alternativa hilos en lugar de fibras, donde un "hilo" es una hebra que consiste de múltiples filamentos. Las hebras de fibras no tejidas pueden comprender como alternativa estructuras enfurtidas que se forman usando técnicas convencionalmente conocidas, que comprenden fibras en orientación aleatoria en lugar de series paralelas. Los artículos de la invención también pueden comprender combinaciones de telas tejidas, telas no tejidas formadas a partir de hebras de fibras unidireccionales y telas enfurtidas no tejidas.

En otra realización de la invención, las telas de resistencia balística de la invención comprenden telas tejidas. Las telas tejidas pueden formarse usando técnicas que son bien conocidas en la técnica usando cualquier trama textil, tal como trama lisa, trama crowfoot, trama de esterilla, trama satén, trama de sarga y similares. El tejido liso es el más común, donde las fibras se tejen juntas en una orientación ortogonal de $0^\circ/90^\circ$. En otra realización, puede ensamblarse una estructura híbrida donde se combinan e interconectan dos telas, una tejida y una no tejida, tal como por consolidación. Antes de tejerlas, las fibras individuales de cada material de tela tejida puede recubrirse o no con la composición de aglutinante polimérico de la invención de una manera similar a las telas no tejidas.

Las fibras que forman las telas de la invención comprenden fibras de alta resistencia, de alto módulo de elasticidad. Como se usa en este documento, una "fibra de alta resistencia, de alto módulo de elasticidad" es una que tiene una firmeza preferida de al menos 6 cN/dtex (7 g/denier) o más, un módulo de elasticidad preferido de al menos 132 cN/dtex (150 g/denier) o más, y preferiblemente una energía a rotura de al menos 8 J/g o más, cada una medida por ASTM D2256. Como se usa en este documento, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9000 metros de fibra o hilo. Como se usa en este documento, el término "firmeza" se refiere a la tensión de tracción expresada como fuerza (gramos o centiNewton) por unidad de densidad lineal (denier o decitex) de una muestra no sometida a tensión. El "módulo" inicial de una fibra es la propiedad de un material representativo de su resistencia a deformación. La expresión "módulo de elasticidad" se refiere a la relación del cambio en la firmeza, expresado en centiNewton por decitex o gramos-fuerza por denier (g/d) al cambio en la deformación, expresado como una fracción de la longitud de la fibra original ($2,5 \text{ cm}/2,5 \text{ cm}$ o in/in).

Los materiales de fibras de alta resistencia, de alto módulo de elasticidad particularmente adecuados incluyen fibras de poliolefina, particularmente fibras de poliolefina de cadena prolongada, tales como fibras de polietileno de alto peso molecular altamente orientadas, particularmente fibras de polietileno de ultra alto peso molecular y fibras de polipropileno de ultra alto peso molecular. También son adecuadas fibras de aramida, particularmente fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de tereftalato de polietileno, fibras de naftalato de polietileno, fibras de alcohol polivinílico de cadena prolongada, fibras de poliacrilonitrilo de cadena prolongada, fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido. Cada uno de estos tipos de fibra es convencionalmente conocido en la técnica.

En el caso de polietileno, las fibras preferidas son polietilenos de cadena prolongada que tienen pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Dichas fibras de polietileno de cadena prolongada (ECPE) pueden hacerse crecer en procesos de hilado en solución tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 4.137.394 o 4.356.138, o pueden hilarse a partir de una solución para formar una estructura de gel, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 4.551.296 y 5.006.390.

Un tipo de fibra particularmente preferido para su uso en la invención son fibras de polietileno vendidas con la marca SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.623.547 y 4.748.064.

También son particularmente preferidas las fibras de aramida (poliamida aromática) o de para-aramida. Están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.671.542. Por ejemplo, los filamentos útiles de poli(p-fenileno tereftalamida) se producen comercialmente por la corporación DuPont con la marca KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenileno isoftalamida) producidas comercialmente por DuPont con la marca NOMEX®, fibras producidas comercialmente por Teijin con la marca TWARON®, fibras de aramida producidas comercialmente por Kolon Industries, Inc. de Corea con la marca Heracron®; fibras de p-aramida SVM™ y Rusar™ que se producen comercialmente por Kamensk Volokno JSC de

Rusia y fibras de *p*-aramida Armos™ producidas comercialmente por JSC Chim Volokno de Rusia.

Las fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles en el mercado y se describen por ejemplo en las patentes de Estados Unidos 5.286.833, 5.296.185, 5.356.584, 5.534.205 y 6.040.050.

Las fibras de polibenzazol preferidas son fibras de marca ZYLON® de Toyobo Co. Las fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470.

Las fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena prolongada (E CPP) altamente orientadas como se describe en la patente de Estados Unidos 4.413.110.

Las fibras de alcohol polivinílico (PV-OH) adecuadas se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.440.711 y 4.599.267.

Las fibras de poliácronitrilo (PAN) adecuadas se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 4.535.027.

Cada uno de estos tipos de fibra es convencionalmente conocido y está ampliamente disponible en el mercado.

Los otros tipos de fibra adecuados para su uso en la presente invención incluyen fibras de vidrio, fibras formadas de carbono, fibras formadas de basalto u otros minerales, fibras de varilla rígida tales como fibras M5® y combinaciones de todos los materiales anteriores, todos los cuales están disponibles en el mercado. Por ejemplo, las hebras fibrosas pueden formarse a partir de una combinación de fibras SPECTRA® y fibras Kevlar®. Las fibras M5® son fibras de varilla rígida que comprenden (2,5-dihidroxi-*p*-fenileno) de piridobisimidazol-2,6-diilo y se fabrican por Magellan Systems International de Richmond, Virginia y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478.

Las fibras específicamente preferidas incluyen fibras M5®, fibras SPECTRA® de polietileno, fibras Kevlar® de aramida y fibras TWARON® de aramida. Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado, tal como, por ejemplo, de 50 a 3000 denier, más preferiblemente de 200 a 3000 denier, mucho más preferiblemente de 650 a 1500 denier.

Las fibras más preferidas para los propósitos de la invención son fibras de polietileno de cadena prolongada de alta resistencia, de alto módulo de elasticidad o fibras de para-aramida de alta resistencia, de alto módulo de elasticidad. Como se indica anteriormente, una fibra de alta resistencia, de alto módulo de elasticidad es una que tiene una firmeza preferida de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más, un módulo de elasticidad preferido de 132 cN/dtex (150 g/denier) o más y una energía a rotura preferida de 8 J/g o más, cada una medida por ASTM D2256. En la realización preferida de la invención, la firmeza de las fibras debe ser 13 cN/dtex (15 g/denier) o más, preferiblemente 17 cN/dtex (20 g/denier) o más, más preferiblemente 21 cN/dtex (25 g/denier) o más y mucho más preferiblemente 26 cN/dtex (30 g/denier) o más. Las fibras de la invención también tienen un módulo de elasticidad preferido de 264 cN/dtex (300 g/denier) o más, más preferiblemente 352 cN/dtex (400 g/denier) o más, más preferiblemente 400 cN/dtex (500 g/denier) o más, más preferiblemente 880 cN/dtex (1,000 g/denier) o más y mucho más preferiblemente 1320 cN/dtex (1,500 g/denier) o más. Las fibras de la invención también tienen una energía a rotura preferida de 15 J/g o más, más preferiblemente 25 J/g o más, más preferiblemente 30 J/g o más y mucho más preferiblemente tienen una energía a rotura de 40 J/g o más.

Estas propiedades combinadas de alta resistencia se pueden obtener empleando procesos bien conocidos. Las patentes de Estados Unidos 4.413.110, 4.440.711, 4.535.027, 4.457.985, 4.623.547 4.650.710 y 4.748.064 analizan en líneas generales la formación de fibras de polietileno de cadena prolongada de alta resistencia preferidas empleadas en la presente invención. Dichos métodos, incluyendo los procesos de crecimiento en solución o fibras en gel, son bien conocidos en la técnica. Los métodos de formación de cada uno de los otros tipos de fibras preferidos, incluyendo fibras de para-aramida, también son convencionalmente conocidos en la técnica y las fibras están disponibles en el mercado.

De acuerdo con la invención, cada una de las fibras presente en las telas tejidas o no tejidas de la invención tiene una o más superficies, y las superficies de las fibras están al menos parcialmente recubiertas con una composición de aglutinante polimérico que es resistente a disolución por agua, y resistente a disolución por uno o más disolventes orgánicos. Generalmente, es necesario un recubrimiento con composición de aglutinante polimérico para combinar de forma eficaz, es decir, consolidar una pluralidad de hebras de fibras. Mucho más preferiblemente, la superficie exterior de cada fibra se recubre sustancialmente con dicha composición de aglutinante polimérico resistente al agua y a disolventes orgánicos de modo que preferiblemente el 100% del área superficial de cada fibra individual esté cubierta por dicha composición de aglutinante polimérico. Cuando las telas comprenden una pluralidad de hilos, cada fibra que forma un único filamento de hilo está preferiblemente recubierta con la composición de aglutinante polimérico.

Se ha descubierto inesperadamente que una composición de aglutinante polimérico que comprende átomos de flúor,

particularmente un componente de fluoropolímero y/o un componente de resina de fluorocarbono combinado con un componente de polímero aglutinante de matriz convencional, consigue la propiedad deseada de retención sustancial del rendimiento balístico de un compuesto de resistencia balística hecho con dicha composición polimérica después de sumergir el compuesto en agua, por ejemplo, agua salada o gasolina. Más específicamente, se ha descubierto que telas que incluyen fibras recubiertas con una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor tienen un porcentaje de retención de V_{50} significativamente mejorado después de sumergirlas en agua salada o en gasolina, es decir, una retención mayor de un 90% como se ilustra en los ejemplos de la invención, en comparación con telas formadas con solamente composiciones de aglutinante polimérico que no contiene flúor. También se ha descubierto que telas que comprenden fibras recubiertas con una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor tiene una tendencia significativamente reducida a absorber agua salada o gasolina en comparación con telas formadas con composiciones de aglutinante polimérico que no contiene flúor. De forma importante, una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sirve como barrera entre los filamentos individuales, las fibras y/o las telas y el agua salada o la gasolina.

Los materiales que contienen flúor, particularmente los fluoropolímeros y materiales de resina de fluorocarbono, habitualmente se conocen por su excelente resistencia química y propiedades de barrera contra la humedad. Los fluoropolímeros y los materiales de resina de fluorocarbono útiles en este documento incluyen homopolímeros de fluoropolímero, copolímero de fluoropolímero o mezclas de los mismos, que son bien conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos número 4.510.301, 4.544.721 y 5.139.878. Los ejemplos de fluoropolímeros útiles incluyen, aunque sin limitación, homopolímeros y copolímeros de clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxi-etileno, policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno y copolímeros y mezclas de los mismos.

Como se usa en este documento, los copolímeros incluyen polímeros que tienen dos o más componentes monoméricos. Los fluoropolímeros preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de policlorotrifluoroetileno. Son particularmente preferidos los materiales de PCTFE (homopolímero de policlorotrifluoroetileno) vendidos con la marca ACLON™ y que están disponibles en el mercado en Honeywell International Inc. de Morristown, Nueva Jersey. Los fluoropolímeros o resinas de fluorocarbono más preferidas incluyen polímeros modificados con fluorocarbono, particularmente fluoro-oligómeros y fluoropolímeros formados por injertos de cadenas laterales de fluorocarbono en poliésteres convencionales (es decir, poliésteres modificados con fluorocarbono), poliésteres (es decir, poliésteres modificados con fluorocarbono), polianiones (es decir, polianiones modificados con fluorocarbono) tales como ácido poliacrílico (es decir, ácido poliacrílico modificado con fluorocarbono) o poliacrilatos (es decir, poliacrilatos modificados con fluorocarbono) y poliuretanos (es decir, poliuretanos modificados con fluorocarbono). Estas cadenas laterales de fluorocarbono o compuestos perfluoro generalmente se producen por un proceso de telomerización y se mencionan como fluorocarbonos C_8 . Por ejemplo, un fluoropolímero o una resina de fluorocarbono puede obtenerse de la telomerización de un compuesto de flúor insaturado, que forma un fluorotelómero, donde dicho fluorotelómero se modifica adicionalmente para permitir la reacción con un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano y donde el fluorotelómero después se injerta en un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano. Los buenos ejemplos representativos de estos polímeros que contienen fluorocarbono son productos de fluoropolímero NUVA®, disponibles en el mercado en Clariant International, Ltd. de Suiza. Otras resinas de fluorocarbono, fluoro-oligómeros y fluoropolímeros que tienen cadenas laterales basadas en ácido perfluoro y basadas en alcohol perfluoro son también mucho más preferidos. Los fluoropolímeros y las resinas de fluorocarbono que tienen cadenas laterales de fluorocarbono de longitudes más cortas, tales como C_6 , C_4 o C_2 , también son adecuados, tales como fluoroquímicos PolyFox™, disponibles en el mercado en Omnova Solutions, Inc. de Fairlawn, Ohio.

Aunque los fluoropolímeros y las resinas de fluorocarbono proporcionan las propiedades de barrera deseadas a las condiciones ambientales, tienden a carecer de propiedades óptimas de procesabilidad y flexibilidad, así como de otras propiedades físicas generalmente consideradas útiles en compuestos de resistencia balística. Por consiguiente, las composiciones de aglutinante polimérico que contienen flúor preferidas en este documento son mezclas de un fluoropolímero o componente (resina) que contiene fluorocarbono junto con al menos un componente polimérico que no contiene fluorocarbono que se usa convencionalmente para la formación de compuestos de resistencia balística. Generalmente, el componente que contienen fluorocarbono y el componente que no contiene fluorocarbono ambos se humedecen (es decir, en estado fundido o líquido) cuando se mezclan para facilitar su miscibilidad y capacidad de mezcla y se aplican a las fibras como una mezcla húmeda.

Los materiales de aglutinante polimérico convencionales que no contienen flúor conocidos incluyen tanto materiales elastoméricos de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Los materiales elastoméricos de bajo módulo son aquellos que tienen un módulo de elasticidad inicial de menos de 6.000 psi (41,3 MPa), y los materiales rígidos de alto módulo preferidos son aquellos que tienen un módulo de elasticidad inicial de al menos 100.000 psi (689,5 MPa), cada uno medido a 37°C por ASTM D638. Como se usa durante todo este documento, la expresión módulo de elasticidad significa el módulo de elasticidad medido por ASTM 2256 para una fibra y por ASTM D638 para un material de composición polimérica.

Un componente de aglutinante polimérico elastomérico puede comprender una diversidad de materiales. Un

componente de aglutinante elastomérico preferido comprende un material elastomérico de bajo módulo. Para los propósitos de esta invención, un material elastomérico de bajo módulo tiene un módulo de elasticidad, medido a 6.000 psi (41,4 MPa) o menos de acuerdo con procedimientos de ensayo ASTM D638. Preferiblemente, el módulo de elasticidad del elastómero es 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente 2.400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente 1.200 psi (8,23 MPa) o menos, y mucho más preferiblemente es de 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero es preferiblemente menor de 0°C, más preferiblemente menor de -40°C y mucho más preferiblemente de menor de -50°C. El elastómero también tiene una elongación preferida a rotura de al menos un 50%, más preferiblemente de al menos un 100% y mucho más preferiblemente tiene una elongación a rotura de al menos un 300%.

Puede utilizarse en la composición polimérica una amplia diversidad de materiales y de formulaciones que tienen un bajo módulo. Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, poli(etileno clorosulfonado), policloropreno, cloruro de polivinilo plastificado, elastómeros de butadieno y acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno y combinaciones de los mismos y otros polímeros y copolímeros de bajo módulo. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

Son particularmente útiles los copolímeros de bloque de dienos conjugados y monómeros aromáticos de vinilo. El butadieno e isopreno son elastómeros de dieno conjugados preferidos. El estireno, vinil tolueno y t-butil estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloque que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburo saturado. Los polímeros pueden ser copolímeros de tres bloques simple del tipo A-B-A, copolímeros de múltiples bloques del tipo $(AB)_n$ ($n=2-10$) o copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ ($x=3-150$); donde A es un bloque de un monómero aromático de polivinilo y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros se producen de forma comercial por Kraton Polymers de Houston, TX y se describen en el comunicado "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. Los materiales de aglutinante polimérico de bajo módulo más preferidos comprenden copolímeros de bloque estirénicos, particularmente copolímeros de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, vendidos con la marca KRATON® producidos comercialmente por Kraton Polymers y resinas acrílicas HYCAR® T122 disponibles en el mercado en Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio.

Los polímeros rígidos de alto módulo preferidos útiles como componentes de las composiciones de aglutinante polimérico de la invención incluyen materiales tales como polímero de éster vinílico o un copolímero de bloque de estireno-butadieno, y también mezclas de polímeros tales como éster vinílico y dialil ftalato o fenol formaldehído y polivinil butiral. Un material de alto módulo particularmente preferido es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados de carbono-carbono como metil etil cetona y que poseen un alto módulo de elasticidad cuando se curan de al menos 1×10^5 psi (689,5 MPa) medido por ASTM D638. Los materiales rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de Estados Unidos 6.642.159.

La rigidez, las propiedades de impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los compuestos de tela de la invención se ven afectados por el módulo de elasticidad del polímero de la composición de aglutinante polimérico. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.623.574 describe que compuestos reforzados por fibras construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de elasticidad menores de 6000 psi (41,300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación con compuestos construidos con polímeros de alto módulo y también en comparación con la misma estructura de fibras sin una composición de aglutinante polimérico. Sin embargo, los polímeros de la composición de aglutinante polimérico de bajo módulo de elasticidad también producen compuestos de menor rigidez. Además, en ciertas aplicaciones, particularmente aquellas en las que un compuesto debe funcionar en modo tanto antibalas como estructural, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de polímero de la composición de aglutinante polimérico a usarse variará dependiendo del tipo de artículo a formar a partir de las telas de la invención. Para conseguir un compromiso entre ambas propiedades, una composición de aglutinante polimérico adecuada puede combinar materiales tanto de bajo módulo como de alto módulo para formar una única composición de aglutinante polimérico.

En las realizaciones preferidas de la invención, las composiciones de aglutinante polimérico que contiene flúor de la invención comprende una mezcla de un fluoropolímero o un material que contiene fluorocarbono o ambos y al menos un polímero adicional que 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 de estireno-etileno/butileno hidrogenado, un copolímero de estireno-etileno/butileno funcionalizado con anhídrido maléico, 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 epoxi, una resina novolac, 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 y un copolímero acrílico que incorpora monómeros no

acrílicos.

En las realizaciones más preferidas de la invención, la composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende una combinación de un fluoropolímero o un material que contiene fluorocarbono con un polímero acrílico. Los polímeros acrílicos preferidos incluyen de forma no excluyente 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 tert-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los polímeros acrílicos preferidos también incluyen particularmente ésteres de ácido metacrílico derivados de monómeros tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de 2-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de tert-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Los copolímeros y terpolímeros preparados a partir de cualquiera de estos monómeros constituyentes también son preferidos, junto con aquellos también incorporan acrilamida, n-metilo acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y anhídrido maléico. También son adecuados los polímeros acrílicos modificados que se han modificado con monómeros no acrílicos. Por ejemplo, los copolímeros acrílicos y terpolímeros acrílicos que incorporan monómeros vinílicos adecuados tales como: (a) olefinas, incluyendo etileno, propileno e isobutileno; (b) estireno, N-vinilpirrolidona y vinilpiridina; (c) éteres vinílicos, incluyendo vinil metil éter, vinil etil éter y vinil n-butil 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) aluros de vinilo, incluyendo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dicloruro de etileno y cloruro de propenilo. Los monómeros vinílicos que también son adecuados son diésteres de ácido maléico y diésteres de ácido fumárico, en particular de alcanoles monohídricos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, incluyendo maleato de butilo, maleato de dióxido, maleato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dióxido y fumarato de dioctilo.

Los polímeros y copolímeros acrílicos son preferidos a causa de su estabilidad hidrolítica inherente, que se debe a la estructura lineal de carbono de estos polímeros. Los polímeros acrílicos también son preferidos a causa de amplia gama de propiedades físicas disponibles en materiales producidos de forma comercial. La gama de propiedades físicas disponibles en resinas acrílicas coincide, y quizá excede, la gama de propiedades físicas que se cree deseable en composiciones de aglutinante polimérico de resinas de matriz de compuesto balísticamente resistente.

Las composiciones de aglutinante polimérico preferiblemente comprenden además al menos un tensioactivo. Se ha descubierto inesperadamente que la adición de un tensioactivo a una composición de aglutinante polimérico mezclado que contiene flúor consigue uniformidad del recubrimiento del aglutinante sobre las fibras individuales. También se ha descubierto inesperadamente que la adición de un tensioactivo promueve la distribución uniforme de la resina de fluorocarbono en las superficies del aglutinante de matriz polimérica mezclada. Estas superficies o superficies de contacto pueden describirse como la superficie de contacto del aire con el aglutinante de matriz polimérica mezclada, o superficie exterior, y la superficie de contacto de la fibra con el aglutinante de matriz polimérica mezclada, o superficie interior. Esta distribución uniforme de la resina de fluorocarbono en las superficies aumenta la eficacia de la resina de fluorocarbono respecto a su potenciación de la resistencia a condiciones ambientales (agua salada, gasolina, etc.) del compuesto.

Los tensioactivos adecuados incluyen de forma no excluyente tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfotéricos y no iónicos. En general, los tensioactivos no iónicos son preferidos porque tienen la solubilidad más limitada en agua y no forman sales con tensioactivos aniónicos. Además, las dispersiones de aglutinante polímeros son muy sensibles a tensioactivos aniónicos y catiónicos porque la alta densidad de carga puede conducir a coagulación de las dispersiones. Los tensioactivos no iónicos típicamente no interfieren con la naturaleza de los polímeros dispersados (micelas que contienen sólidos), o muestran interferencia mínima. Los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen tensioactivos no iónicos basados en ácidos grasos y alcoholes grasos, particularmente aquellos que tienen valores de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 7 a 10. Un tensioactivo particularmente preferido es un polietilenglicol-trimetilnonil-éter no iónico, tal como el tensioactivo TERGITOL® TMN-3 disponible en el mercado en Dow Chemical Company de Midland, Michigan. TERGITOL® TMN-3 se prefiere porque proporciona una baja tensión superficial a una baja concentración. La baja tensión superficial se desea para asegurarse de que la dispersión se propaga bien y cubre cada fibra individual. TERGITOL® TMN-3 tiene un valor de HLB de aproximadamente 8 y muestra ramificación de cadenas de carbono que ayudan a reducir la tensión superficial. También son útiles los fluorotensioactivos no iónicos, tales como los fluorotensioactivos Fluowet® de Clariant GmbH Corporation de Alemania, particularmente Fluowet® OTN. Sin embargo, los fluorotensioactivos pueden no ser aceptables debido a cuestiones ambientales. También son útiles los tensioactivos de silicona en combinación con aceites de ricino etoxilados que están parcialmente cubiertos en el extremo con ácido oleico.

Además de la incorporación de un tensioactivo, otros factores también pueden aumentar la concentración del componente que contiene flúor en la superficie de la tela exterior. Por ejemplo, la mayoría de los polímeros tienen compatibilidad limitada con los fluoropolímeros y resinas de fluorocarbono, pero en una emulsión o dispersión mezclada pero en un estado de emulsión o dispersión mezclada los polímeros no están en contacto directo entre sí. La compatibilidad o estabilidad de la emulsión o dispersión mezclada puede ser independiente de la compatibilidad de los polímeros constituyentes. En una emulsión o dispersión, se segregan grupos de cadenas poliméricas en regiones concretas, rodeadas por el agente emulsionante o tensioactivo, y suspendidas en un vehículo disolvente.

- Un aceite de ricino cubierto en el extremo etoxilado es un ejemplo de un emulsionante. Puede haber regiones concretas que contienen cada uno de los polímeros en una emulsión estable o una dispersión. Estas regiones concretas pueden describirse, como alternativa, como micelas, coloides, agregados, partículas u otros términos apropiados. Una vez se ha aplicado la emulsión/dispersión mezclada al sustrato (por ejemplo, filamento, fibra, tela) y se ha retirado el vehículo disolvente por secado, las micelas comenzarán a entrar en contacto entre sí y confluir, y las cadenas poliméricas individuales empezarán a desenredarse, abrirse y potencialmente mezclarse con cadenas poliméricas de otras regiones concretas. En esta fase, se considera la compatibilidad de las resinas en una emulsión/dispersión mezclada.
- En el caso en el que los dos o más polímeros en una emulsión o dispersión mezclada sean completamente compatibles, las cadenas poliméricas de los polímeros formarán mezcla mezclada homogéneamente tras la retirada del vehículo disolvente. En el caso complementario en el que los polímeros en una emulsión o dispersión mezclada no son compatibles, las cadenas poliméricas de los polímeros mantendrán un grado de separación concreta tras la retirada del vehículo disolvente. La topografía o la naturaleza de esa especificidad se determina por muchos factores, incluyendo los pesos moleculares relativos de los diferentes polímeros, la flexibilidad de las cadenas poliméricas, la tendencia de las cadenas poliméricas a resistir el enmarañamiento, cualquier desviación en la afinidad de un tensioactivo por uno de los polímeros sobre otro, cualquier desviación en la afinidad de los polímeros por la superficie del sustrato, así como otras consideraciones.
- En casos en los que los polímeros componentes tienen compatibilidad parcial, marginal o limitada entre sí, la topografía puede tender a alguna combinación de los dos escenarios extremos. Esta topografía puede manipularse a beneficio del formulador. La resina de matriz primaria, quizá un acrílico de bajo módulo, de alta elongación de alto peso molecular, se elegirá por sus propiedades físicas, que deben ser adecuadas para el uso final. La proporción de la resina de matriz primaria (es decir, el componente que no contiene flúor) al componente que contiene flúor debe establecerse para permitir que las propiedades físicas de la composición de matriz mezclada se dominen por las propiedades físicas de la resina de matriz primaria. Como mínimo, la resina de matriz primaria debe estar en exceso del componente o componentes que contienen flúor. Las propiedades físicas del componente o componentes que contienen flúor son de importancia secundaria. El componente o componentes que contienen flúor se elegirán debido a su capacidad de repeler el agua y la gasolina, así como su capacidad de intensificarse en una emulsión/dispersión mezclada estable con la resina de matriz primaria. Además, el uno o más fluoropolímeros y/o la una o más resinas de fluorocarbono del componente que contiene flúor deben tener compatibilidad limitada con la resina de matriz primaria, para estimular la formación de regiones concretas de las dos resinas tras la retirada del vehículo disolvente. Adicionalmente, si el fluoropolímero o los fluoropolímeros o la resina o resinas de fluorocarbono elegidas tienen también pesos moleculares significativamente inferiores a la resina de matriz primaria, el polímero muy probablemente migrará hacia los límites de la matriz mezclada en bruto, concentrando sus regiones concretas en esos límites.
- Por consiguiente, en las realizaciones preferidas de la invención, el componente que contiene flúor comprende de un 1% en peso a un 50% en peso de la composición de aglutinante polimérico que contiene flúor. Más preferiblemente, el componente que contiene flúor comprende de un 3% a un 35% en peso de la composición de aglutinante polimérico que contiene flúor, más preferiblemente de un 5% a un 25% en peso, y más preferiblemente de un 5% a un 20% en peso, de la composición de aglutinante polimérico que contiene flúor. También se prefiere un intervalo de un 10% a un 20%.
- En la realización preferida de la invención, un tensioactivo está presente y comprende de un 0,01% a un 10% en peso de la composición de aglutinante polimérico, más preferiblemente de aproximadamente un 0,05% a un 5% en peso, y mucho más preferiblemente de un 0,1% a un 2,5% en peso de la composición de aglutinante polimérico. La composición polimérica también puede incluir cargas tales como carbono negro o sílice, puede diluirse con aceites, o pueden vulcanizarse por azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curación con radiación como se sabe bien en la técnica.
- Para producir un artículo de tela que tenga suficientes propiedades de resistencia balística, la proporción de fibras que forman la tela comprende de un 78% a un 90% en peso de las fibras más la composición de aglutinante polimérico. Por tanto, la composición de aglutinante polimérico comprende de un 10% a un 22% en peso de la tela, donde lo más preferido es un 16%.
- La aplicación de la composición de aglutinante polimérico se realiza antes de consolidar las hebras de fibras y el recubrimiento de múltiples capas tiene que aplicarse sobre la parte superior de cualquier acabado de fibras preexistente, tal como una terminación del hilado. Las fibras de la invención pueden recubrirse, impregnarse, incrustarse o aplicarse de otro modo con la composición de aglutinante polimérico aplicando la composición a las fibras, seguido por consolidación de las fibras recubiertas para formar un compuesto. La composición de aglutinante polimérico que contiene flúor puede aplicarse en primer lugar sobre una pluralidad de fibras seguido por formación de al menos una hebra de fibras de dichas fibras, donde las fibras individuales se recubren de forma secuencial o consecutiva. Como alternativa, puede formarse al menos una hebra de fibras en primer lugar, seguido por aplicación de una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre dicho al menos una hebra de fibras. Para los propósitos de la presente invención, el término "recubierto" no pretende limitar el método por el cual se aplica la

composición de aglutinante polimérico sobre las superficies de las fibras y puede utilizarse cualquier método apropiado de aplicación de la composición polimérica sobre las superficies de las fibras. Por ejemplo, la composición de aglutinante polimérico puede aplicarse en forma de solución pulverizando o recubriendo con rodillo una solución de la composición sobre las superficies de las fibras, donde una parte de la solución comprende el polímero o polímeros deseados y una parte de la solución comprende un disolvente capaz de disolver el polímero o polímeros, seguido por secado. Otro método es aplicar un polímero delineado del material de recubrimiento a las fibras como un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión o como un lecho fluido. Como alternativa, el recubrimiento puede aplicarse como una solución, emulsión o dispersión en un disolvente adecuado que no afecta de forma adversa a las propiedades de la fibra a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, la fibra puede transportarse a través de una solución de la composición de aglutinante polimérico para recubrir sustancialmente la fibra y después puede secarse para formar una fibra recubierta. La fibra recubierta resultante después se dispone en la configuración deseada. En otra técnica de recubrimiento, las hebras de fibras o telas tejidas en primer lugar pueden organizarse, seguido por inmersión de las hebras o telas en un baño de una solución que contiene la composición de aglutinante polimérico disuelta en un disolvente adecuado, de modo que cada fibra individual se recubra al menos parcialmente con la composición de aglutinante polimérico, y después se seca a través de evaporación o volatilización del disolvente. El procedimiento de inmersión puede repetirse varias veces según lo necesario para colocar una cantidad deseada de recubrimiento de composición de aglutinante polimérico sobre las fibras, preferiblemente encapsulando cada una de las fibras individuales o cubriendo toda o sustancialmente toda el área superficial de la fibra con la composición de aglutinante polimérico.

Aunque puede usarse cualquier líquido capaz de disolver o dispersar un polímero, los grupos preferidos de disolventes incluyen agua, aceites de parafina y disolventes aromáticos o disolventes de hidrocarburo, incluyendo los disolventes específicos ilustrativos aceite de parafina, xileno, tolueno, octano, ciclohexano, metil etil cetona (MEK) y acetona. Las técnicas usadas para disolver o dispersar los polímeros de recubrimiento en los disolventes serán aquellas usadas convencionalmente para el recubrimiento de materiales similares sobre una diversidad de sustratos.

Pueden usarse otras técnicas de aplicación del recubrimiento a las fibras, incluyendo el recubrimiento del precursor de alto módulo (fibra de gel) antes de someter las fibras a una operación de estiramiento a alta temperatura, antes o después de la retirada del disolvente de la fibra (si se usa una técnica de formación de fibras por hilado en gel). La fibra después puede estirarse a elevadas temperaturas para producir las fibras recubiertas. La fibra de gel puede pasarse a través de una solución de la composición del polímero de recubrimiento apropiado en condiciones para obtener el recubrimiento deseado. La cristalización del polímero de alto peso molecular en la fibra de gel puede tener lugar o no antes de que la fibra pase a la solución. Como alternativa, las fibras pueden estruirse en un lecho fluido de un polvo polimérico apropiado. Además, si se realiza una operación de estiramiento u otro proceso de manipulación, por ejemplo, intercambio de disolvente, secado o similar, el recubrimiento puede aplicarse a un material precursor de las fibras finales. En la realización más preferida de la invención, las fibras de la invención en primer lugar se recubren con la composición de aglutinante polimérico, seguido por disposición de una pluralidad de fibras en una tela tejida o no tejida. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica.

Como se sabe bien en la técnica, la consolidación se hace situando las hebras de fibras individuales unas sobre otras en condiciones de suficiente calor y presión para causar que las hebras combinen en una tela unitaria. La consolidación puede hacerse a temperaturas que varían de 50°C a 175°C, preferiblemente de 105°C a 175°C y a presiones que varían de 5 psig (0,034 MPa) a 2500 psig (17 MPa), durante 0,01 segundos a 24 horas, preferiblemente de 0,02 segundos a 2 horas. Cuando se calienta, es posible que se provoque que la composición de aglutinante polimérico se adhiera o fluya sin fundirse completamente. Sin embargo, en general, si se provoca que el material de la composición de aglutinante polimérico se funda, se requiere relativamente poca presión para formar el compuesto, mientras que si el material de la composición de aglutinante polimérico solamente se calienta hasta un punto de adhesión, típicamente se requiere más presión. La consolidación también puede conseguirse por una laminación en húmedo de la primera red fibrosa a la segunda red fibrosa sin requerir calor y/o presión. Como se sabe convencionalmente en la técnica, la consolidación puede realizarse en una configuración de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave.

Como alternativa, la consolidación puede conseguirse por moldeo con calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. En general, el moldeo se realiza a una presión de 50 psi (344,7 kPa) a 5000 psi (34470 kPa), más preferiblemente de 100 psi (689,5 kPa) a 1500 psi (10340 kPa), mucho más preferiblemente de 150 psi (1034 kPa) a 1000 psi (6895 kPa). El moldeo puede realizarse, como alternativa, a presiones mayores de 500 psi (3447 kPa) a 5000 psi, más preferiblemente de 750 psi (5171 kPa) a 5000 psi y mucho más preferiblemente de 1000 psi a 5000 psi. La etapa de moldeo puede durar de 4 segundos a 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas varían de 200°F (~93°C) a 350°F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura de 200°F a 300°F (~149°C) y mucho más preferiblemente de una temperatura de 200°F a 280°F (~121°C). La presión a la que se moldean las telas de la invención tiene un efecto directo sobre la dureza o flexibilidad del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto mayor sea la presión a la que se moldean las telas, mayor será la dureza y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, grosor y composición de las hebras de la tela y el tipo de composición de aglutinante polimérico también afecta directamente a la dureza de los artículos formados a partir de las telas de la invención.

Aunque cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en este documento son similares, cada proceso es diferente. Particularmente, el moldeo es un proceso discontinuo y la consolidación es un proceso continuo. Además, el moldeo típicamente implica el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde de troquel acoplado cuando se forma un panel plano, y no necesariamente produce un producto plano. Normalmente la consolidación se hace en un laminador de lecho plano, una configuración de fijación de calandria o como una laminación en húmedo para producir telas de armadura personal flexibles. El moldeo típicamente se reserva para la fabricación de armaduras rígidas, por ejemplo, placas rígidas. En el contexto de la presente invención, se prefieren técnicas de consolidación y la formación de armadura personal flexible.

En cualquier proceso, las temperaturas, presiones y tiempos adecuados generalmente dependen del tipo de materiales de recubrimiento de aglutinante polimérico, el contenido de aglutinante polimérico (del recubrimiento combinado), el proceso usado y el tipo de fibra. Las telas formadas en este documento pueden calandrarse opcionalmente por calor y presión para ablandar o pulir sus superficies. Los métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

El grosor de las telas individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales. Una tela tejida preferida tendrá un grosor preferido de 25 μm a 500 μm por capa, más preferiblemente de 50 μm a 385 μm y mucho más preferiblemente de 75 μm a 255 μm por capa. Una tela no tejida preferida, es decir, una red no tejida, de una única capa, consolidada tendrá un grosor preferido de 12 μm a 500 μm , más preferiblemente de 50 μm a 385 μm y mucho más preferiblemente de 75 μm a 255 μm , donde una red de una única capa, consolidada típicamente incluye dos hebras consolidadas (es decir, dos unitapes), con la excepción del compuesto COMPARATIVO A utilizado en los ejemplos comparativos, donde una única capa del compuesto incluye cuatro hebras. Aunque dichos grosores son preferidos, debe entenderse que pueden producirse otros grosores para satisfacer una necesidad particular y aún estar dentro del alcance de la presente invención.

Las telas de la invención tendrán una densidad de área preferida de 50 gramos/ m^2 (gsm) (0,01 lb/ft² (psf)) a 1000 gsm (0,2 psf). Las densidades de área más preferibles para las telas de esta invención variarán de 70 gsm (0,014 psf) a 500 gsm (0,1 psf). La densidad de área más preferida para las telas de esta invención variará de 100 gsm (0,02 psf) a 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención, que consisten en múltiples capas individuales de tela apiladas unas encima de las otras, tendrán adicionalmente una densidad de área preferida de 1000 gsm (0,2 psf) a 40.000 gsm (8,0 psf), más preferiblemente de 2000 gsm (0,40 psf) a 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente de 3000 gsm (0,60 psf) a 20.000 gsm (4,0 psf) y mucho más preferiblemente de 3750 gsm (0,75 psf) a 10.000 gsm (2,0 psf).

Las estructuras de la invención pueden usarse en diversas aplicaciones para formar una diversidad de diferentes artículos de resistencia balística usando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, se describen técnicas adecuadas para formar artículos de resistencia balística en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 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. Las estructuras son particularmente útiles para la formación de artículos de armadura blandos y flexibles, incluyendo vestimentas tales como chalecos, pantalones, sombreros u otros artículos de indumentaria, y fundas o mantos, usadas por personal militar para rechazar varias amenazas balísticas, tales como balas de 9 mm de cobertura de metal completa (FMJ) y una diversidad de fragmentos generados debido a la explosión de granadas de mano, proyectiles de artillería, artefactos explosivos improvisados (IED) y otros dispositivos encontrados en misiones militares y de paz. Como se usa en este documento, armadura "blanda" o "flexible" es la armadura que no retiene su forma cuando se somete a una cantidad significativa de tensión y es incapaz de automantenerse sin hundirse. Las estructuras también son útiles para la formación de artículos de armadura rígida y dura. Por armadura "rígida" se entiende un artículo, tal como cascos, planchas para vehículos militares o escudos protectores, que tienen resistencia mecánica suficiente de modo que mantiene la rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de tensión y es capaz de automantenerse sin hundirse. Las estructuras pueden cortarse en una pluralidad de láminas concretas y apilarse para la formación en un artículo o pueden formarse en un precursor que posteriormente se usa para formar un artículo. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica.

Las vestimentas de la invención pueden formarse a través de métodos convencionalmente conocidos en la técnica. Preferiblemente, una vestimenta puede formarse uniendo los artículos de resistencia balística de la invención con un artículo de ropa. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco de tela genérica que se une con las estructuras de resistencia balística de la invención, mediante lo cual las estructuras de la invención se insertan en bolsillos colocados estratégicamente. Esto permite la maximización de la protección balística, minimizando al mismo tiempo el peso del chaleco. Como se usa en este documento, los términos "unir" o "unido" pretenden incluir adhesión, tal como por costura o adherencia y similares, así como acoplamiento no adherido o yuxtaposición con otra tela, de modo que los artículos de resistencia balística opcionalmente puedan retirarse fácilmente del chaleco o de otro artículo de ropa. Los artículos usados en la formación de estructuras flexibles como planchas flexibles, chalecos y otras vestimentas se forman preferiblemente usando una composición de aglutinante de bajo módulo de elasticidad. Los artículos duros como cascos y blindajes se forman preferiblemente usando una composición de aglutinante de alto módulo de elasticidad.

Las propiedades de resistencia balística se determinan usando procedimientos de ensayo convencionales que son

bien conocidos en la técnica. Particularmente, la potencia protectora o resistencia a penetración de una estructura se expresa normalmente mencionando la velocidad de impacto a la que el 50% de los proyectiles penetran en el compuesto mientras que el 50% se detienen por el blindaje, también conocido como el valor V_{50} . Como se usa en este documento, la "resistencia de penetración" de un artículo es la resistencia a la penetración por una amenaza determinada, tal como objetos físicos incluyendo balas, fragmentos, metralla y similares, y objetos no físicos, tales como la onda expansiva de una explosión. Para compuestos de densidad de área igual, que es el peso del compuesto dividido por su área, cuanto mayor sea la V_{50} , mejor será la resistencia balística del compuesto.

Las propiedades de resistencia balística de los artículos de la invención variarán dependiendo de muchos factores, particularmente el tipo de fibras usadas para fabricar las telas, el porcentaje en peso de las fibras en el compuesto, la idoneidad de las propiedades físicas de la matriz de resina, la cantidad de capas de tela que componen el compuesto y la densidad de área total del compuesto. Sin embargo, el uso de una composición de aglutinante polimérico que sea resistente a la disolución o a la penetración por el agua marina, y resistente a la disolución o a la penetración por 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:

Ejemplos

Se ensayaron diversas muestras de tela como se ejemplifica a continuación por los ejemplos 1-12 y los ejemplos comparativos 1-6. La tabla 1A describe las composiciones de aglutinante polimérico usadas para fabricar las muestras de la invención ensayadas en los ejemplos de la invención. La tabla 1B describe las muestras de tela ensayadas en los ejemplos comparativos. La tabla 2 describe las estructuras de tela. Como se menciona a continuación, el polímero acrílico basado en agua Hycar® T122 es un copolímero de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo o un monómero que contiene ácido carboxílico, junto con un tensioactivo aniónico. Está disponible en el mercado en Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio. Hycar® T122 es particularmente preferido debido a su alta elongación del 1200% y baja resistencia a la tracción de 3654 kPa (530 psi), que son propiedades adecuadas para compuestos balísticos flexibles. La composición de aglutinante denominada T122T es el T122 modificado con una pequeña cantidad de tensioactivo no iónico TERGITOL® TMN-3. La composición de aglutinante denominada T122FC es igual que T122 pero modificada con aproximadamente un 10% de resina de fluorocarbono Nuva® LB. Las composiciones de aglutinante denominadas T122FC2A, T122FC2B y T122FC2C son iguales que T122 pero modificadas con aproximadamente un 20% de resina de fluorocarbono Nuva® LB.

El tensioactivo TERGITOL® TMN-3, disponible en el mercado en Dow Chemical Company, es un etoxilato de alcohol secundario ramificado no iónico, principalmente polietilenglicol-trimetilnonil-éter. Nuva® LB es una resina de fluorocarbono derivada de la telomerización de tetrafluoroetileno. Está disponible en el mercado en Clariant International, Ltd.

Las telas COMPARATIVA A son telas basadas en aramida no tejidas. Tienen una construcción de cuatro hebras (cuatro unitapes), no tejida de 0°/90°/0°/90° con una película de polietileno de baja densidad (LDPE) laminada en cada superficie de la tela exterior. Las telas se fabrican de fibras de aramida TWARON® de tipo 2000 de 1111 decitex (1000-denier) que tienen una densidad de área de fibra (FAD) de 45 gsm, e incluyen una composición de aglutinante que comprende un aglutinante de emulsión KRATON®.

Las telas COMPARATIVA B y COMPARATIVA C son telas basadas en polietileno no tejidas. Ambas tienen una construcción de dos hebras (dos unitapes) no tejida de 0°/90°, con una película de LDPE laminada en cada superficie de la tela exterior. Las telas COMPARATIVA B se fabrican de fibras de polietileno de 1444 decitex (1300-denier) que tienen una FAD de 34 gsm e incluyen una composición de aglutinante que comprende un copolímero de bloque KRATON® SIS basado en agua (contenido de aglutinante: 15%). Las telas COMPARATIVA C se fabrican de fibras de polietileno de 1222 decitex (1100-denier) que tienen una FAD de 37 gsm e incluyen una composición de aglutinante que comprende un copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno KRATON® basado en disolvente (SB SIS) (contenido de aglutinante: 20,5%).

TABLA 1A

Fórmula de aglutinante	Componentes	Descripción	Cantidad
T122	Noveon Hycar® T122	Acrílico basado en agua	100%
T122T	Noveon Hycar® T122	Acrílico basado en agua	99%
	Dow TERGITOL® TMN-3	Tensioactivo no iónico	1%
T122FC	Noveon Hycar® T122	Acrílico basado en agua	89%
	Dow TERGITOL® TMN-3	Tensioactivo no iónico	1%
	Clariant NUVA® LB	Resina de fluorocarbono	10%
T122FC2	Noveon Hycar® T122	Acrílico basado en agua	79%
	Dow TERGITOL® TMN-3	Tensioactivo no iónico	1%
	Clariant NUVA® LB	Resina de fluorocarbono	20%

TABLA 1B

Muestra de tela	Descripción de la tela
COMPARATIVA A	Tela basada en aramida no tejida de 4 hebras; aglutinante de emulsión KRATON® basado en agua
COMPARATIVA B	Tela basada en polietileno de 1444 decitex (1300 denier) de 2 hebras; aglutinante KRATON® basado en agua
COMPARATIVA C	Tela basada en polietileno de 1222 decitex (1100 denier) de 2 hebras; aglutinante KRATON® basado en disolvente

TABLA 2

Descripción de las muestras						
Ejemplos	Tipo de resina o nombre del producto	Cont. resina (% en peso)	Cont. fibras (% en peso)	FAD de una única hebra	Hebras por capa de tela	TAD de una única capa
1 y 7	T122	16	84	45 gsm	2	107 gsm
2 y 8	T122T	15,8	84,2	45 gsm	2	107 gsm
3 y 9	T122FC	17	83	45 gsm	2	108 gsm
4 y 10	T122FC2A	14,7	85,3	45 gsm	2	105 gsm
5 y 11	T122FC2B	17	83	45 gsm	2	108 gsm
6 y 12	T122FC2C	19	81	45 gsm	2	111 gsm
Comp. 1 Comp. 4	COMPARATIVA A	16*	77,6*	45 gsm	4	232 gsm
Comp. 2 Comp. 5	COMPARATIVA B	15*	71,6*	34 gsm	2	95 gsm
Comp. 3 Comp. 6	COMPARATIVA C	20,5*	65,5*	37 gsm	2	113 gsm

* El equilibrio del peso está representado por las películas protectoras laminadas en las superficies de tela exterior.

5 Los artículos de armadura de resistencia balística pueden diseñarse y construirse para conseguir una V_{50} deseada añadiendo o sustrayendo capas individuales de la tela de resistencia balística. Para el propósito de estos experimentos, la construcción de los artículos se normalizó apilando una cantidad suficiente de capas de tela de modo que la densidad de área total (TAD) (densidad de área de las telas incluyendo las fibras y la composición de aglutinante polimérico) del artículo fuera de $4,9 \pm 0,1 \text{ kg/m}^2$ ($1,00 \pm 0,02 \text{ psf}$). Dependiendo de la TAD de las capas de tela individuales, la cantidad de capas requerida para mantener la TAD diana del artículo entre $4,8 \text{ kg/m}^2$ ($0,98 \text{ psf}$) y $5,0 \text{ kg/m}^2$ ($1,02 \text{ psf}$) varió entre 44 y 47. Cada uno de estos apilamientos de tela se colocó después en un soporte ripstop de tela de nailon, que después se cosió. En este punto, el ensamblaje se consideró que era una muestra de artículo balístico sobre la que se haría el ensayo.

15 Cada una de las telas empleadas en los ejemplos 1-12 de la invención eran telas no tejidas de $0^\circ/90^\circ$ usando una composición de aglutinante (especificado en la Tabla 1A) s una red unidireccional (cinta unidireccional, es decir, unitape) de una fibra de aramida de alto rendimiento, de 1000-denier (1100 dtex) Twaron® Tipo 2000, disponible en Teijin de Japón. Después se consolidaron dos hebras perpendiculares ($0^\circ/90^\circ$) de esta unitape (condiciones de consolidación: 3,45 mPa (500 PSI) a 240°F ($133,3^\circ\text{C}$) durante 30 minutos) en la tela integrada. La densidad de área de fibra (FAD) de cada hebra de unitape era de 45 gsm. Incluyendo la composición de aglutinante polimérico, la TAD de cada hebra de unitape individual variaba de 52,5 gsm a 55,5 gsm. La TAD de cada capa de tela (igual a dos veces la TAD de cada hebra individual) variaba de 105 gsm a 111 gsm. Cada capa de tela tenía un cuadrado nominal de 30 x 30 cm (12" x 12") de la tela de dos hebras no tejida. Estas capas de tela después se ensamblaron en un artículo, como se describe anteriormente. Las composiciones de aglutinante de matriz de resina polimérica variables, usadas para producir estas telas, se indican en la tabla 1A.

20 La resistencia balística V_{50} de varios paquetes de ensayo de tela diferentes se evaluó después de inmersión en agua salada y después de inmersión en gasolina, respectivamente. Los resultados se resumen en los ejemplos 1-12, ejemplos comparativos 1-6 y tablas 3 y 4 a continuación. Los procedimientos para la evaluación balística después de la exposición ambiental a agua salada y gasolina, y para preparación de las muestras de ensayo, se resumen del siguiente modo:

35 A. Procedimientos para la evaluación balística de una composición de aglutinante polimérico después de exposición a condiciones ambientales

Equipo:

- 40 1. Bandeja de inmersión en agua salada - recipientes de plástico, de fondo plano abiertos, 45 cm (18") de anchura por 60 cm (24") de longitud por 15 cm (6") de profundidad.
2. Estructura de secado y pinzas.

3. Cámara de inmersión en gasolina - recinto de acero inoxidable, aproximadamente 60 cm (24-pulgadas) de anchura por 60 cm (24-pulgadas) de profundidad por 90 cm (36-pulgadas) de altura. El recinto incluye una puerta de acceso frontal, una tapa de acceso superior y varias barras de montaje que unen las paredes de la izquierda y de la derecha, una pulgada desde la parte superior de las paredes.
- 5 4. Vehículo de transporte de inmersión en gasolina.
5. Balanza.
6. Bolígrafo marcador indeleble.
7. Cronómetro.
8. Estructura de montaje balístico.
- 10 9. Campo de pruebas balísticas con capacidad de disparo y determinar la velocidad de fragmentos RCC de 16 granos.

Materiales:

- 15 1. Cuadrados de 30 cm por 30 cm (12 pulgadas por 12 pulgadas) de las telas no tejidas a evaluar.
2. Soportes "ripstop" de nilón de 32,5 cm por 32,5 cm (13 pulgadas por 13 pulgadas).
3. Agua desionizada.
4. Sal marina (o mezcla de cloruro sódico y cloruro de magnesio).
5. 18,9 litros (5 galones) de gasolina de calidad normal de EE. UU. (87 octanos, sin plomo).
- 20 6. Fragmentos RCC de 16 granos.

B. Procedimiento para preparar los paquetes de ensayo

- 25 1. Se pesaron diez muestras cuadradas de 30 cm por 30 cm (12 pulgadas por 12 pulgadas) para determinar un peso promedio de una muestra de tela.
2. Se determinó la cantidad de estas muestras para igualar a $0,45 \pm 0,01$ kg (1,00 lb. +/- 0,02 lb). Esta cantidad se definió como el "recuento de capas".
3. Se prepararon doce apilamientos de los cuadrados de 30 cm por 30 cm (12 pulgadas por 12 pulgadas). La cantidad de capas de 2 hebras de tela (o 4 hebras para la tela COMPARATIVA A) en cada apilamiento fue la misma que el "recuento de capas" y se mantuvo una orientación constante de las fibras en cada muestra (es decir, las fibras de la hebra superior en cada muestra apuntaban todas en la misma dirección).
- 30 4. Cuando los doce apilamientos tenían el "recuento de capas" requerido, cada apilamiento se pesó para determinar si se necesitaba un ajuste en el "recuento de capas" para conseguir un paquete de ensayo (paquete de disparo) nominal de 0,45 kg (1,00 lb). Cualquier discrepancia en la cantidad de capas entre los apilamientos se ajustó para obtener doce apilamientos equivalentes de muestras de tela de 0,45 kg (1,00 lb).
- 35 5. Una vez se formaron los doce apilamientos equivalentes de capas de tela de 0,45 kg (1,00 lb), se insertó cada uno en un soporte "ripstop" de nailon de 32,5 cm por 32,5 cm (13 pulgadas por 13 pulgadas). El extremo abierto del soporte se cosió para contener el paquete de ensayo. Cada soporte/paquete de ensayo se cosió en esquina.
6. Usando un marcador indeleble, se registraron todas las particularidades de cada paquete de ensayo, incluyendo un identificador único para cada paquete de ensayo sobre la superficie del soporte. Los paquetes de ensayo se volvieron a pesar incluyendo el soporte de nailon.
- 40 7. Los doce paquetes de ensayo se separaron en cuatro grupos de tres paquetes de ensayo: un grupo se usó como el control seco para el ensayo de inmersión en agua salada; otro grupo se usó para el ensayo de inmersión en agua salada; otro grupo se usó como el control seco para el ensayo de inmersión en gasolina; y el grupo final se usó para el ensayo de inmersión en gasolina.
- 45

C. Inmersión en agua salada 24 horas

- 50 1. Dos recipientes de 500 gramos llenos de sal marina Morton se vertieron en una bandeja de inmersión en agua no contaminada salada. Esta sal se cubrió con 26,5 litros (7 galones) de agua cristalina corriente. La bandeja se llenó hasta aproximadamente 7,5 cm (3 pulgadas) de su profundidad de 15 cm (6 pulgadas) y se agitó con una espátula hasta que toda la sal se disolvió. En lugar de sal marina Morton puede usarse una solución de cloruro sódico al 3,0% y cloruro de magnesio al 0,5% en agua del grifo.
- 55 2. Una de las muestras del grupo designado para ensayo de inmersión en agua salada se seleccionó y se verificó su peso seco para que coincidiera con el peso que se había registrado previamente.
3. La primera de las muestras de ensayo de inmersión en agua salada se sumergió completamente en la solución de agua salada. A intervalos de una hora, se sumergió un paquete de ensayo más en la solución de agua salada.
4. Una vez se sumergió el primer paquete de ensayo en la solución de agua salada durante 24 horas, la muestra estaba lista para ensayo balístico.
- 60

D. Ensayo balístico para inmersión en agua salada

1. El paquete de ensayo se retiró de la solución de agua salada, se colgó por una esquina de la estructura de secado y se dejó secar por goteo durante 15 minutos.
- 65 2. La muestra secada por goteo se transportó al campo de pruebas balísticas y pesó para registrar su peso húmedo.
3. La muestra se insertó en la estructura de montaje balístico y este ensamblaje se colocó en el campo de tiro.

4. Se disparó una serie fragmentos RCC de 16 granos a la muestra de acuerdo con el método de ensayo MIL-STD-662E. Se ajustó la velocidad de los proyectiles para conseguir una mezcla de penetraciones completas de la muestra y penetraciones parciales de la muestra. Se midió la velocidad de cada disparo y se determinó una V_{50} para la muestra usando herramientas de análisis estadístico aceptadas.

5. Después de ello, se ensayó una de las muestras del grupo de control seco de acuerdo con las etapas 3 y 4 para la comparación.

6. Las etapas anteriores se continuaron para todas las muestras de ensayo de inmersión en agua salada designadas y las muestras de control secas y se determinó una V_{50} para cada una.

10 E. Inmersión en gasolina de 4 horas

1. Se vertieron 18,9 litros (cinco galones) de gasolina de calidad normal de Estados Unidos (87 octanos, sin plomo) en la cámara de inmersión en gasolina.

15 2. Una de las muestras del grupo designado para el ensayo de inmersión en gasolina se seleccionó y se verificó su peso seco para que coincidiera con el peso que se había registrado previamente.

3. La primera de las muestra del ensayo de inmersión en gasolina se sumergió completamente en la gasolina. A intervalos de una hora, se sumergió un paquete de ensayo más en la gasolina.

4. Una vez se sumergió el primer paquete de ensayo en la cámara de inmersión de gasolina durante 4 horas, la primera muestra estaba lista para ensayo balístico.

20 F. Ensayo balístico para inmersión en gasolina

1. Después de 4 horas, la primera muestra se sacó de la gasolina y se sujetó con pinzas a una de las barras de montaje a través de la parte superior de la cámara. La muestra se dejó secar por goteo durante 15 minutos.

25 2. Después del secado por goteo de 15 minutos, la muestra se retiró de la barra de montaje y se colocó en el soporte de transporte de inmersión en gasolina y se cerró la tapa.

3. El soporte entonces se transportó al laboratorio de balística y se pesó la muestra para registrar su peso húmedo.

4. La muestra se insertó en la estructura de montaje balístico y este ensamblaje se colocó en el campo de tiro.

30 5. Se disparó una serie de fragmentos RCC de 16 granos en la muestra de acuerdo con el método de ensayo MIL-STD-662E. Se ajustó la velocidad de los proyectiles para conseguir una mezcla de penetraciones completas de la muestra y penetraciones parciales de la muestra. Se midió la velocidad de cada disparo y se determinó una V_{50} para la muestra usando herramientas de análisis estadístico aceptadas.

6. Después de ello, una de las muestras del grupo de control seco se ensayó de acuerdo con las etapas 3 y 4 para comparación.

35 7. Las etapas anteriores se continuaron para todas las muestras de ensayo de inmersión en gasolina designadas y las muestras de control secas y se determinó una V_{50} para cada una.

G. Resultados

40

TABLA 3

Ensayo de inmersión en agua salada						
Ej.	Tipo de resina o nombre del producto	Recuento de capas	TAD psf (ksm)	V_{50} seco fps (mps)	V_{50} húmedo fps (mps)	% de retención de V_{50}
1	T122	43	0,99 (4,83)	1959 (505)	1777 (458)	90,40%
2	T122T	45	1,00 (4,88)	1948 (502)	1842 (475)	94,60%
3	T122FC	45	1,00 (4,88)	1962 (506)	1970 (508)	100,40%
4	T122FC2A	47	1,00 (4,88)	2029 (523)	2010 (518)	99,10%
5	T122FC2B	45	1,00 (4,88)	2046 (527)	2047 (528)	100,00%
6	T122FC2C	44	1,00 (4,88)	1956 (504)	1945 (501)	99,40%
Comp. 1	COMPARATIVA A	21	0,99 (4,83)	1810 (466)	1394 (359)	77,00%
Comp. 2	COMPARATIVA B	51	0,99 (4,83)	1977 (510)	1737 (448)	87,90%
Comp. 3	COMPARATIVA C	43	1,00 (4,88)	1972 (508)	1641 (423)	83,20%

TABLA 4
Ensayo de inmersión en gasolina

Ej.	Tipo de resina o nombre del producto	Recuento de capas	TAD psf (ksm)	V ₅₀ seco fps (mps)	V ₅₀ húmedo fps (mps)	% de retención de V ₅₀
7	T122	43	0,99 (4,83)	**	**	**
8	T122T	45	1,00 (4,88)	1944 (501)	1630 (420)	83,8%
9	T122FC	45	1,00 (4,88)	1998 (510)	2014 (519)	100,8%
10	T122FC2A	47	1,00 (4,88)	**	**	**
11	T122FC2B	45	1,00 (4,88)	1977 (510)	2014 (519)	101,8%
12	T122FC2C	44	1,00 (4,88)	**	**	**
Comp. 4	COMPARATIVA A	23	1,09 (5,32)	2164 (558)	1271 (314)	58,7%
Comp. 5	COMPARATIVA B	51	0,99 (4,83)	1977 (510)	1486 (383)	75,2%
Comp. 6	COMPARATIVA C	43	1,00 (4,88)	1972 (508)	1641 (423)	83,2%

** Significa que estas muestras no se han ensayado.

5 Tanto para la inmersión en agua salada como para la inmersión en gasolina, la relación del peso húmedo de la muestra dividido por el peso seco original de la muestra se toma como indicación o tendencia de la muestra a absorber agua salada o gasolina. Por ejemplo, una muestra de 30 cm x 30 cm (12" x 12") de una tela no tejida originalmente pesa 9,70 gramos. Después de haber sumergido la muestra en una solución de agua salada al 3,5% y de haber permitido que secara por goteo durante 15 minutos, su peso aumenta hasta 11,28 gramos. La relación del peso seco al peso original es de 11,28 gramos dividido por 9,70 gramos, o 1,163. Los valores que son significativamente mayores de 1 (tales como 1,40 o 1,74) indican que la muestra tiene una alta propensión a absorber el fluido. Las relaciones que están mucho más cerca de 1 (tales como 0,98 o 1,06) indican que la muestra tiene una tendencia mucho más baja a absorber el fluido.

15 Como alternativa, la tendencia de una muestra a ganar peso después de la inmersión en agua salada o en gasolina puede expresarse como el porcentaje de ganancia de peso. Este valor se calcula restando el peso seco de la muestra antes de la inmersión del peso húmedo de la muestra después de la inmersión, y después dividiendo esta diferencia por el peso seco original. La magnitud de esta tendencia a la absorción, por cualquier cálculo, no es una predicción definitiva del rendimiento balístico esperado después de la exposición, pero se espera una correlación. La tabla 5 resume la tendencia de las muestras usadas en los ejemplos 1 y 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 a ganar peso después de inmersión en agua salada. Las otras muestras no se ensayaron.

TABLA 5
Absorción de agua salada en 24 horas de una capa

Ej.	Tipo de resina/tela	Polímero aglutinante	Peso original (gramos)	Peso húmedo (gramos)	Porcentaje de ganancia de peso
1	T122	Acrílico	14,6	16,2	11,00%
2	T122T	Acrílico	**	**	**
3	T122FC	Acrílico / FC	13,1	13,7	4,60%
4	T122FC2A	Acrílico / FC	**	**	**
5	T122FC2B	Acrílico / FC	**	**	**
6	T122FC2C	Acrílico / FC	**	**	**
Comp. 1	COMPARATIVA A	WB SIS	22,3	39,9	78,90%
Comp. 2	COMPARATIVA B	WB SIS	9,8	13,4	36,70%
Comp. 3	COMPARATIVA C	SB SIS	23,5	24,6	4,70%

** Significa que estas muestras no se han ensayado.

25 Para el ensayo balístico de inmersión en agua salada, la relación de la V₅₀ promedio de las muestras húmedas a la V₅₀ promedio de las muestras de control secas se define como el porcentaje de retención de V₅₀ después de inmersión en agua salada. Para el ensayo balístico de inmersión en gasolina, la relación de la V₅₀ promedio de las muestras húmedas a la V₅₀ promedio de las muestras de control secas se define como el porcentaje de retención de V₅₀ después de la inmersión en gasolina. Por ejemplo, las tres muestras de inmersión en gasolina del ejemplo 8 en la tabla 2, utilizando el material aglutinante T122T, tenían una V₅₀ promedio de 496,8 m/s (1630 ft/s). Las tres muestras de control seco para estas muestras impregnadas en gasolina tenían una V₅₀ promedio de 592,5 m/s

(1944 ft/s). Por lo tanto, el % de retención de V_{50} después de la inmersión en gasolina es 1630 dividido por 1944, o de un 83,8%. Altos porcentajes de retención de V_{50} (97% o mayor) indican que la tela compuesta no es sensible a exposición o a contaminación a condiciones ambientales. Bajos porcentajes de retención de V_{50} (<90%) indican que la tela compuesta es muy sensible a exposición o a contaminación a condiciones ambientales.

- 5 Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin alejarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una tela de resistencia balística que comprende una pluralidad de fibras dispuestas en una serie, estando dichas fibras unidas y formando una tela, teniendo dichas fibras una firmeza de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de 132 cN/dtex (150 g/denier) o más; y teniendo dichas fibras una composición de aglutinante polimérico que contienen flúor sobre una superficie de las mismas, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende de un 10% en peso a un 22% en peso de la tela de resistencia balística.
2. La tela de resistencia balística de la reivindicación 1, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende una mezcla de un fluoropolímero o un material que contiene fluorocarbono o ambos y al menos un polímero adicional que 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 de estireno-etileno/butileno hidrogenado, un copolímero de estireno-etileno/butileno funcionalizado con anhídrido maléico, 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 epoxi, una resina novolac, 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 y un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos.
3. La tela de resistencia balística de la reivindicación 2, en la que el fluoropolímero o el material que contiene fluorocarbono comprende de al menos un 1% en peso a un 50% en peso de dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor.
4. La tela de resistencia balística de la reivindicación 1, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contienen flúor comprende una mezcla de un fluoropolímero o de un material que contiene fluorocarbono o ambos con al menos un tensioactivo.
5. La tela de resistencia balística de la reivindicación 1, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende una mezcla de un fluoropolímero o de un material que contiene fluorocarbono o ambos, y un polímero o copolímero acrílico y al menos un tensioactivo.
6. La tela de resistencia balística de la reivindicación 1, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor incluye un homopolímero de clorotrifluoroetileno, un copolímero de clorotrifluoroetileno, un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, un copolímero de etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxi-etileno, policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, poliéteres modificados con fluorocarbono, poliésteres modificados con fluorocarbono, polianiones modificados con fluorocarbono, ácido poliacrílico modificado con fluorocarbono, poliacrilatos modificados con fluorocarbono, poliuretanos modificados con fluorocarbono o copolímeros o mezclas de los mismos.
7. La tela de resistencia balística de la reivindicación 1, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor incluye un fluorotelómero que se ha injertado en un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano.
8. La tela de resistencia balística de la reivindicación 1, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende un fluoropolímero o resina de fluorocarbono que tiene cadenas laterales de fluorocarbono de longitud C₂, C₄ o C₆.
9. Un artículo de resistencia balística de blindaje blando formado a partir de la tela de resistencia balística de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Una tela de resistencia balística que comprende una pluralidad de hebras de fibras no tejidas, solapantes, de hebra entrecruzada, teniendo dichas fibras una firmeza de aproximadamente 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de aproximadamente 132 cN/dtex (150 g/denier) o más; teniendo dichas fibras una composición de aglutinante polimérico que contienen flúor sobre una superficie de las mismas; consolidándose la pluralidad de hebras de fibras de hebra entrecruzada solapantes con dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor para formar una tela consolidada de una única capa, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor comprende de un 10% en peso a un 22% en peso de la tela de resistencia balística.
11. La tela de resistencia balística de la reivindicación 10, en la que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3.
12. Un artículo de resistencia balística de blindaje blando formado a partir de la tela de resistencia balística de la

reivindicación 10 o reivindicación 11.

13. Un método de producción de una tela de resistencia balística, comprendiendo el método la etapa I) o la etapa II) en el que:

5 I) aplicar una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre una superficie de una pluralidad de fibras y después de ello formar al menos una hebra de fibras a partir de dichas fibras; teniendo dichas fibras una firmeza de aproximadamente 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de aproximadamente 132 cN/dtex (150 g/denier) o más; o

10 II) formar al menos una hebra de fibras y después de ello aplicar una composición de aglutinante polimérico que contiene flúor sobre una superficie de dicha al menos una hebra de fibras; teniendo dichas fibras una firmeza de 6 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de elasticidad de aproximadamente 132 cN/dtex (150 g/denier) o más;

15 en el que dicha composición de aglutinante polimérico que contiene flúor se aplica en una cantidad tal que comprende de un 10% en peso a un 22% en peso del producto de tela de resistencia balística.

14. El método de la reivindicación 13, en el que se realiza la etapa I).

15. El método de la reivindicación 13, en el que se realiza la etapa II).