

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 706**

51 Int. Cl.:

D04H 13/00 (2006.01)

D04H 3/12 (2006.01)

D04H 1/42 (2012.01)

B32B 5/02 (2006.01)

D04H 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2011** **PCT/US2011/030171**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011** **WO11133295**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011** **E 11772406 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2561132**

54 Título: **Rendimiento balístico potenciado de fibras poliméricas**

30 Prioridad:

19.04.2010 US 763169

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

BHATNAGAR, ASHOK;
ARVIDSON, BRIAN D.;
TAN, CHOK BIN C. y
WAGNER, LORI L.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 706 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

Rendimiento balístico potenciado de fibras poliméricas

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a materiales de resistencia balística que tienen resistencia mejorada y pesos más ligeros. Más particularmente, la invención se refiere a telas de resistencia balística mejoradas producidas a partir de fibras de polietileno extensibles, de alto módulo que tienen un diámetro de fibra reducido y propiedades de resistencia física mejoradas, sin necesidad de modificación de otras propiedades tales como la química de fibras, el tipo de resina aglutinante y el contenido de resina aglutinante.

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(fenilendiamina 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.

Hay varios parámetros que afectan al rendimiento de un material de resistencia balística y diversas construcciones de resistencia balística se sabe que son útiles para la formación de artículos de blindaje duros o blandos, tales como cascos, paneles y 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 cadena prolongada de peso molecular ultra alto. Estos materiales compuestos presentan grados variables de resistencia a la penetración por impacto a alta velocidad de proyectiles, tales como balas, obuses, metralla y similares.

Los parámetros particulares que afectan el nivel de protección balística y la eficacia del material de resistencia balística incluyen la construcción de la fibra, la superficie de la fibra, la resina aglutinante y el contenido de resina aglutinante. Sin embargo, las fibras son la estructura de un material balístico que tiene el impacto más significativo sobre la eficacia de una tela en la defensa contra la penetración de fragmentos y balas. Los filamentos y las fibras de polietileno de alto peso molecular, de alto módulo son materiales particularmente deseables para formar dichas estructuras compuestas porque tienen un rendimiento muy elevado de resistencia al peso. Tienen un módulo de elasticidad y una firmeza suficientemente altos para ofrecer una protección balística superior a un usuario y un peso suficientemente bajo para producir materiales que son deseables de usar.

Se conocen muchas técnicas diferentes para la fabricación de filamentos y fibras de polietileno de alta firmeza. Típicamente, dichas fibras de polietileno de alta firmeza se fabrican por hilado en una solución que contiene polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) hinchado con un disolvente adecuado en filamentos de polietileno de peso molecular ultra alto, seguido de enfriamiento de los filamentos en solución a un estado de gel, después retirando el disolvente de hilado. Uno o más de los filamentos en solución, los filamentos en gel y los filamentos libres de disolvente se estiran o se extienden hasta un estado altamente orientado en una o más fases. En general, dichos filamentos se conocen como filamentos de polietileno "hilados en gel". El proceso de hilado en gel no propicia la formación de láminas de cadena plegada y favorece la formación de estructuras de cadena "prolongada" que transmiten de forma más eficaz las cargas de tensión. Los filamentos hilados en gel también tienden a tener puntos de fusión más altos que el punto de fusión del polímero a partir del cual se formaron. Por ejemplo, el polietileno de alto peso molecular de aproximadamente 150.000, de aproximadamente un millón y de aproximadamente dos millones de peso molecular generalmente tienen puntos de fusión de 138°C. Los filamentos de polietileno altamente orientados hechos de estos materiales tienen puntos de fusión de aproximadamente 7°C a aproximadamente 13°C mayores. Este ligero incremento en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y la mayor orientación cristalina de los filamentos en comparación con el polímero en bruto.

Se han descrito diversos métodos para formar filamentos de polietileno hilados en gel, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.413.110; 4.430.383; 4.436.689; 4.536.536; 4.545.950; 4.551.296; 4.612.148; 4.617.233; 4.663.101; 5.032.338; 5.246.657; 5.286.435; 5.342.567; 5.578.374; 5.736.244; 5.741.451; 5.958.582; 5.972.498; 6.448.359; 6.746.975; 6.969.553; 7.078.099 y 7.344.668. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4.413.110, 4.663.101 y 5.736.244 describen la formación de precursores de polietileno en gel y el estiramiento de xerogeles de baja porosidad obtenidos de los mismos para formar fibras de alto módulo, de alta firmeza. Las patentes de Estados Unidos 5.578.374 y 5.741.451 describen el estiramiento posterior de una fibra de polietileno que ya se ha orientado

por extensión a una temperatura y tasa de extensión particulares. La patente de Estados Unidos 6.746.975 describe hilos de múltiples filamentos de alto módulo de alta firmeza formados a partir de soluciones a través de extrusión a través de una extrusora de hilos de múltiples orificios en una corriente de gas de flujo tangencial para formar un producto fluido. El producto fluido se gelifica, se estira y se conforma en un xerogel. Los xerogeles se someten entonces a un estiramiento de dos fases para formar los hilos de múltiples filamentos deseados.

La patente de Estados Unidos 7.078.099 describe hilos extensibles de múltiples filamentos de polietileno hilados en gel, que tienen una perfección mayor de la estructura molecular. Los hilos se producen por un proceso de hilado en gel mejorado y se extienden en condiciones especiales para conseguir hilos de múltiples filamentos que tienen un alto grado de orden molecular y cristalino. La patente de Estados Unidos 7.344.668 describe un proceso para extender hilos de múltiples filamentos de polietileno hilados en gel esencialmente libres de diluyente en un horno de convección de aire forzado y los hilos extendidos producidos por el mismo. Las condiciones del proceso de relación de extensión, tasa de estiramiento, tiempo de residencia, longitud del horno y velocidad de suministro se seleccionan en relación específica entre sí para conseguir una eficacia y productividad potenciadas.

Sin embargo, con la constante ampliación del alcance de las amenazas balísticas y la rápida expansión de las personas que sienten la necesidad de protegerse de dichas amenazas, existe una necesidad continua en la técnica para reducir el peso de los materiales de resistencia balística sin reducir la eficacia de los materiales en la defensa contra las amenazas balísticas. La invención proporciona una solución a esta necesidad en la técnica, incorporando una pluralidad de fibras de un filamento de alta resistencia, de bajo denier por filamento, una pluralidad de fibras de múltiples filamentos de alta resistencia, de bajo denier, o una combinación de pluralidad de fibras de un filamento de alta resistencia, bajo denier y una pluralidad de fibras de múltiples filamentos de alta resistencia, de bajo denier en una construcción de tela especializada para formar capas de fibras delgadas y finas y telas que tienen una excelente dispersión de las fibras, resistencia potenciada y densidad de área de fibra adecuada sin alterar el peso global de la tela. Estas telas mejoradas proporcionan al usuario final la opción de seleccionar telas que tienen un rendimiento balístico mejorado sin aumentar el peso de la tela, o un peso reducido del tejido sin una reducción correspondiente en el rendimiento balístico. Cada una de las patentes analizadas en este documento representan los avances en el estado de la técnica, pero ninguna satisface las necesidades reunidas por la presente invención.

Sumario de la invención

La invención proporciona un compuesto de resistencia balística que comprende al menos una capa de fibras interconectadas, teniendo dichas fibras tienen opcionalmente un material aglutinante polimérico sobre las mismas, recubriendo sustancialmente dicho material aglutinante opcional las superficies exteriores de cada una de las fibras e interconectando dichas fibras, que son fibras que comprenden fibras de un filamento y/o fibras múltiples filamentos, teniendo dichas fibras un diámetro de menos de 4,6 denier por 9000 m de filamento (denier por filamento; dpf; denier/filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m².

La invención también proporciona una tela de resistencia balística formada de una pluralidad de capas de fibras de polietileno interconectadas, comprendiendo dicha tela una pluralidad de capas de fibras no tejidas, comprendiendo cada capa de fibras comprendiendo una pluralidad de fibras dispuestas en una serie sustancialmente paralela, comprendiendo, dichas fibras, fibras de un filamento y/o fibras de múltiples filamentos, teniendo dichas fibras un diámetro de menos de 4,6 denier por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a ruptura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m², teniendo dichas fibras un material aglutinante polimérico sobre las mismas, recubriendo sustancialmente dicho material aglutinante las superficies exteriores de cada una de las fibras e interconectando dichas fibras, donde cada capa de fibras no tejidas tiene una densidad de área de fibra de 5 g/m² a 35 g/m², y donde la tela tiene una densidad de área de menos de 75 g/m².

La invención proporciona además un método de producción de un material de resistencia balística a partir de una pluralidad de capas de fibras de polietileno de alta resistencia, comprendiendo el método:

- a) formar al menos dos capas de fibras, comprendiendo cada capa de fibras una pluralidad de fibras alineadas en una serie unidireccional sustancialmente paralela;
- b) extender una o más de dichas fibras en condiciones suficientes para reducir el diámetro de las fibras, produciendo fibras extensibles que tienen un diámetro de menos de 4,6 denier por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m²;
- c) después de completarse ambas etapas a) y b), recubrir dichas fibras con un material aglutinante polimérico de modo que dicho material aglutinante recubre sustancialmente las superficies exteriores de cada una de las fibras e interconecte dichas fibras; y después de ello
- d) consolidar dichas capas de fibras para formar un material de resistencia balística.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona materiales de resistencia balística que tienen resistencia mejorada y relaciones de peso más ligero fabricando telas de resistencia balística a partir de fibras de alto módulo, altamente extensibles que tienen un diámetro de fibra reducido y propiedades de resistencia física mejoradas. Las telas y artículos formados a partir de las mismas mantienen una resistencia superior a la penetración de balas sin cambiar otras propiedades tales como la química de las fibras, tipo de resina aglutinante y el contenido de resina aglutinante.

Para los fines de la invención, los artículos que tienen una resistencia superior a la penetración de balas describen los que muestran propiedades excelentes contra proyectiles deformables, tales como balas y contra la penetración de fragmentos, tales como metralla. La invención proporciona compuestos de resistencia balística formados a partir de una o más capas de fibras que comprenden fibras de un filamento de bajo denier por filamento, fibras de múltiples filamentos de bajo denier por filamento o una combinación de fibras de un filamento de bajo denier por filamento y fibras de múltiples filamentos de bajo denier por filamento para formar al menos una capa de fibras interconectadas. Los compuestos de resistencia balística pueden ser telas tejidas o no tejidas y las fibras que forman dichas telas pueden estar opcionalmente recubiertas con un material aglutinante polimérico.

Como se usa en este documento, el término "compuesto" se refiere a combinaciones de fibras opcionalmente con un recubrimiento de aglutinante/matriz. Este es conocido convencionalmente en la técnica. Como se usa en este documento, una "capa" de fibras describe una disposición sustancialmente plana de fibras interconectadas por tejido o interconectadas en una estructura no tejida. Como se usa en este documento, una "hebra" de fibras o "hebra individual" es una disposición de fibras que no se solapan o parcialmente solapantes que están alineadas en una única serie unidireccional sustancialmente paralela. Este tipo de disposición de fibras también es conocido en la técnica como un "unitape" (cinta unidireccional) y se pueden combinar múltiples hebras para formar una tela no tejida. Por ejemplo, se pueden formar hebras de múltiples de fibras en telas no tejidas comprendiendo una pluralidad de hebras de fibras solapantes, apiladas que se consolidan en elemento monolítico de una única capa. Como se usa en este documento, una capa de fibras puede incluir una o más hebras (unitapes). Adicionalmente, como se usa en este documento, una "serie" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, y una "serie paralela" describe una disposición ordenada paralelo de fibras o hilos. Como se usa en este documento, una "tela" puede referirse a un material tejido o no tejido, o una combinación de los mismos, y el término "tela" describe estructuras que pueden incluir hebras de fibras, antes o después del moldeo para formar un compuesto no tejido consolidado. Como se usa en este documento, los términos fibras "extensibles" o fibras "de extensión" son conocidos en la técnica y son conocidos también en la técnica como fibras "orientadas" o "de orientación" o fibras "estiradas" o "de estiramiento". Estos términos se utilizan indistintamente en este documento.

Para los fines de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de las fibras para su uso en esta invención pueden variar ampliamente, y pueden ser circulares, planas u oblongas en sección transversal. Por tanto, el término "fibra" incluye filamentos, cintas, tiras y similares que tienen una sección transversal regular o irregular, pero se prefiere que las fibras tengan una sección transversal sustancialmente circular. Como se usa en este documento, el término "hilo" se define como una única hebra que consiste de múltiples fibras.

Como se describe en este documento, una única fibra puede estar formada de un solo filamento o de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir de un solo filamento se menciona en este documento como una fibra "de un solo filamento" o una fibra de "un filamento" y una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se menciona en este documento como una fibra de "múltiples filamentos". La definición de fibras de múltiples filamentos en este documento también abarca las fibras de pseudo-monofilamento, que es un término de la técnica que describe fibras de múltiples filamentos que están al menos parcialmente fusionados y parecen a fibras de un filamento. Las fibras de múltiples filamentos de la invención incluyen preferiblemente de 2 a aproximadamente 500 filamentos, más preferiblemente de 2 a 250 filamentos, más preferiblemente de 2 a 100 filamentos, más preferiblemente de 2 a 20 filamentos, más preferiblemente de 2 a 10 filamentos y mucho más preferiblemente de 2 a 5 filamentos, estando dichos filamentos al menos parcialmente fundidos y fusionados juntos o entrelazados o trenzados juntos.

Las fibras de la invención pueden ser de sección transversal multilobular irregular o regular que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares que sobresalen del eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean de un único lóbulo con una sección transversal sustancialmente circular. En las realizaciones más preferidas de la invención, los materiales/telas de resistencia balística de la invención incluyen una o más fibras de un filamento, y preferiblemente consisten en fibras de un filamento o comprenden una combinación de fibras de un filamento y fibras de múltiples filamentos. Mucho más preferiblemente, las telas de la invención se forman a partir de fibras de un filamento que se tocan entre sí. Las fibras de un filamento son las más preferidas debido a que, por ejemplo, puede incorporarse un mayor número de fibras en una unitape o capa de tela en comparación con una unitape o capa de tela de las mismas dimensiones en que se forma con fibras de múltiples filamentos. Las telas resultantes, por tanto, tienen una densidad de área de fibra de menos de 35 g/m² (gsm). Un beneficio similar se encuentra también cuando se usan o incorporan fibras múltiples filamentos, pero la mejora no es sustancial. Además, las fibras de un filamento son las más preferidas debido a que las fibras de múltiples filamentos pueden deshilacharse en el extremo de la fibra después de que las fibras se recorten o corten durante las etapas de

procesamiento convencionales.

Las telas de resistencia balística proporcionadas en este documento se forman a partir de fibras de polietileno de alto módulo de elasticidad, de alta resistencia. Para los fines de esta invención, las fibras de alto módulo de elasticidad, de alta resistencia pueden comprender cualquier tipo de fibra de polietileno que se pueda fabricar para tener un diámetro de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m². 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 centiNewton por decitex, o la fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra no sometida a tensión. El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativo de su resistencia a la deformación. La expresión "módulo de elasticidad" se refiere a la relación entre el cambio en la firmeza, expresada 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 cm/2,5 cm; in/in). Los términos firmeza, módulo inicial y módulo de elasticidad son cada uno como se mide por ASTM D2256.

Particularmente se prefieren fibras de un filamento que tienen un denier de fibra de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), más preferiblemente de aproximadamente 1 a 3,0 gramos por 9000 m de filamento (1 denier por filamento a 3,0 denier por filamento), y más preferiblemente de 1,0 a 2,0 gramos por 9000 m de filamento (1,0 denier por filamento a 2,0 denier por filamento), que también tienen dichas propiedades de resistencia física deseadas, es decir, firmeza superior, módulo de elasticidad, elongación a rotura y densidad de área de fibra. Por consiguiente, las fibras preferidas de la invención tienen un diámetro de 1 a 4,6 gramos por 9000 m de filamento (1 denier por filamento a 4,6 denier por filamento), una firmeza de 42 cN/dtex (37 gramos por denier) a 51 cN/dtex (45 gramos por denier), un módulo de elasticidad de 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier) a 3399 cN/dtex (3000 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de aproximadamente 5 gramos/m² a aproximadamente 35 gramos/m². Más preferiblemente, las fibras de la invención tienen un diámetro de 1 a 2,0 gramos por 9000 m de filamento (1 denier por filamento a aproximadamente 2,0 denier por filamento), una firmeza de 45 cN/dtex (40 gramos por denier) a 51 cN/dtex (45 gramos por denier), un módulo de elasticidad de 2266 cN/dtex (2000 gramos por denier) a 3399 cN/dtex (3000 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% a un 3,3% y una densidad de área de fibra de 25 gramos/m² a 35 gramos/m². Estos valores de módulo de elasticidad inicial y la firmeza son generalmente obtenibles solamente empleando procesos de crecimiento en solución o hilado en gel, y se obtienen mejor a partir de un polímero en bruto de polietileno de alto peso molecular. Por consiguiente, las fibras de la presente invención comprenden preferentemente las fibras de poliolefina de alta firmeza, o consisten esencialmente en las fibras de poliolefina de alta firmeza, o consisten en las fibras de poliolefina de alta firmeza y las fibras de poliolefina son preferiblemente fibras de polietileno de alta firmeza. Las fibras de polietileno de alta firmeza de múltiples filamentos están actualmente disponibles en el mercado, por ejemplo, con la marca registrada SPECTRA® de Honeywell International Inc. de Morristown, NJ. Sin embargo, ni las fibras de un filamento ni las fibras de múltiples filamentos que tienen estas propiedades colectivas específicas están actualmente disponibles en el mercado.

Los materiales de fibras de módulo de elasticidad, de alta resistencia que son particularmente adecuados para la formación de los materiales y artículos de resistencia balística son fibras de polietileno de un filamento y múltiples filamentos hiladas en gel, de alto peso molecular, altamente orientadas. Se conocen varios procesos para preparar filamentos de PE de UHMW hilados en gel, incluyendo los métodos descritos, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.413.110, 4.422.993, 4.551.296, 4.663.101, 5.246.657, 5.736.244, 5.578.374, 5.741.451, 6.448.359, 6.746.975, 7.078.099 y 7.344.668. Como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 7.344.668, los filamentos de polietileno hilados en gel se preparan a partir de polietileno de peso molecular ultra alto (PE de UHMW) que tienen una viscosidad intrínseca en decalina a 135°C de 5 dl/g a 35 dl/g. El PE de UHMW se disuelve en un disolvente a temperatura elevada, la solución resultante se extruye en un filamento en solución y el filamento en solución se enfría hasta un estado de gel. El estado de gel puede ser del tipo de caucho si el disolvente de hilado es un líquido, o puede ser rígido si el disolvente de hilado es una cera. El disolvente de hilado en general se extrae del filamento en gel por evaporación o extracción. Preferiblemente, el polietileno hilado en gel empleado es un polietileno que tiene menos de un grupo metilo por mil átomos de carbono, más preferiblemente menos de 0,5 grupos metilo por mil átomos de carbono, y menos de un 1% en peso de otros constituyentes.

Las fibras de polietileno de múltiples filamentos hiladas en gel o de un filamento hiladas en gel de la invención se extruyen a través de una extrusora de hilos de un solo orificio o múltiples orificios que tiene aberturas que extruyen filamentos que tienen un diámetro (denier por filamento) sustancialmente mayor que 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento). Preferentemente, los filamentos hilados en gel no extendidos se hilan a través de una extrusora de hilos de múltiples orificios para obtener un denier por filamento de al menos aproximadamente dos veces el denier de los filamentos finales altamente extensibles de la invención, de manera que el proceso de estirado preferiblemente reduce el denier de los filamentos hilados en gel en un 50% o más, más preferiblemente en un 60% o más, incluso más preferiblemente en un 70% o más y mucho más preferiblemente en un 80% o más, preferiblemente reduciendo el denier por filamento hasta 3,2 gramos por 9000 m de filamento (dpf) o menos, más preferiblemente reduciendo el denier por filamento hasta 2,0 gramos por 9000 m de filamento (dpf) o menos, y

mucho más preferiblemente reduciendo el denier por filamento hasta 1,0 gramos por 9000 m de filamento (dpf) o menos.

Para conseguir estos resultados, las fibras de polietileno de múltiples filamentos hiladas en gel o de un filamento hiladas en gel de la invención se estiran en una única etapa de extensión continua o en múltiples etapas de extensión. En las realizaciones preferidas de la invención, los filamentos se extienden varias veces y la extensión se lleva a cabo en un proceso de extensión de múltiples fases. En un proceso de extensión típico de múltiples fases, los filamentos/fibras se calientan hasta una temperatura incrementada después de cada etapa de extensión en comparación con la etapa de extensión previa y donde la temperatura de la fibra puede aumentarse solamente antes del estiramiento o de forma creciente durante la etapa de estiramiento. Cuando la extensión se lleva a cabo después de que extraer el disolvente extraído de los filamentos, las fibras pueden ablandarse en un horno de aire caliente a una temperatura relativamente alta, tal como de 135°C a 160°C y preferiblemente se extienden durante esta etapa de calentamiento. Se puede emplear cualquier relación de estiramiento deseada, típicamente al menos de 2, tal como de 2 a 10, más preferiblemente de 3 a 8 y mucho más preferiblemente de 4 a 6. Las fibras se calientan y se extienden durante un periodo de tiempo deseado. El tiempo de permanencia real en un aparato de calentamiento tal como un horno depende de varios factores, tales como la temperatura del horno, la longitud del horno, el tipo de horno (por ejemplo, horno de circulación de aire caliente, baño caliente, etc.), etc. A este respecto, cada etapa de extensión en una secuencia de múltiples etapas de extensión se realiza a una relación de extensión que es más lenta que la etapa de extensión previa, y el proceso de estiramiento es muy lento, tardando varios días en algunas circunstancias para estirar las fibras suficientemente sin que se rompan.

En un proceso de extensión típico para filamentos de polietileno hilados en gel, una pluralidad de filamentos hilados en gel se agrupan y se extienden juntos, como un haz de filamentos desconectados o como un hilo que comprende fibras interconectadas. Los filamentos de la invención preferiblemente se extienden como un haz de filamentos desconectados en lugar de como un hilo de fibras interconectadas. También es común extender múltiples paquetes de haces o hilos de polietileno hilados en gel en un carrete simultáneamente. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 7.078.099 y 7.344.668 del mismo propietario que la presente. En las realizaciones más preferidas de la invención, la extensión de los filamentos se lleva a cabo en las condiciones de extensión especificadas en la patente de Estados Unidos 7.078.099 del mismo propietario que la presente y la patente de Estados Unidos 7.344.668 del mismo propietario que la presente, donde se llevó a cabo preferiblemente cualquiera de los procesos modificado para pasar los filamentos múltiples veces a través de los aparatos de extensión especificados en las mismas, donde se detiene completamente la extensión entre las etapas de extracción secuenciales. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 7.078.099 muestra un proceso de extensión de una única extensión, de un único pase, donde los filamentos pasan una vez a través del aparato de extensión y se extienden una vez a medida que recorren la trayectoria a través del aparato de extensión especificado. La patente de Estados Unidos 7.344.668 muestra un proceso de extensión de doble extensión, de un único pase, donde los filamentos pasan a través del aparato de extensión una vez y se extienden dos veces a medida que recorren la trayectoria a través del aparato de extensión especificado. Los inventores de la presente invención ahora han descubierto que las fibras de bajo denier/ filamento que tienen las propiedades superiores descritas en este documento pueden fabricarse modificando estos procesos de las patentes de Estados Unidos 7.078.099 y/o 7.344.668 llevando a cabo múltiples pases a través de sus aparatos de extensión respectivos en lugar de un único pase.

En la realización preferida de la invención, las fibras hiladas en gel se extienden por una combinación híbrida de los procesos de las patentes de Estados Unidos 7.078.099 y 7.344.668, o realizando uno de dichos procesos múltiples veces, donde los filamentos no extendidos primero se extienden pasando los filamentos a través el aparato de extensión una primera vez (es decir, un único pase) y luego estos filamentos extendidos se pasan posteriormente a través del aparato de extensión al menos una vez adicional (es decir, un segundo pase, tercer pase, etc.). Preferiblemente, el primer pase es un pase a través del aparato de extensión como se especifica en la patente de Estados Unidos 7.078.099 o la patente de Estados Unidos 7.344.668 y el segundo pase (y cualquier pase adicional) es también preferiblemente un pase a través del aparato de extensión como se especifica en la patente de Estados Unidos 7.078.099 o la patente de Estados Unidos 7.344.668. Por ejemplo, un único pase de filamentos no extendidos a través del proceso de la patente de Estados Unidos 7.078.099 (proceso de una sola extensión) dará lugar a que los filamentos se extiendan una vez (de acuerdo con las condiciones de la patente de Estados Unidos 7.078.099) y un posterior pase de dichos filamentos extendidos a través del proceso de la patente de Estados Unidos 7.344.668 (proceso de doble extensión) dará lugar a que los filamentos se extiendan dos veces más (siendo dichas segunda y tercera extensiones de acuerdo con las condiciones de la patente de Estados Unidos 7.344.668), de manera que los filamentos, por lo tanto, son extendidos un total de tres veces. Mucho más preferentemente, los filamentos de la invención se someten solamente a dos pases de extensión, donde tanto el primer pase como el segundo pase comprenden el método de doble extensión especificado en la patente de Estados Unidos 7.344.668. Como el proceso de la patente de Estados Unidos 7.344.668 es un método de doble extensión, los filamentos de la invención, por lo tanto, se extienden preferiblemente un total de cuatro veces. Dichos múltiples pasos de extensión no se muestran en la patente de Estados Unidos 7.078.099, la patente de Estados Unidos 7.344.668 o en la técnica relacionada y se ha descubierto que se logran fibras mejoradas de alto rendimiento que tienen un diámetro de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m².

Como se indica anteriormente, los filamentos individuales que comprenden una fibra de múltiples filamentos de la invención pueden estar al menos parcialmente fundidos y fusionados juntos o entrelazados o trenzados juntos. Según las técnicas descritas en la solicitud publicada de patente de Estados Unidos 2009/0321976, las condiciones de calentamiento y extensión de una fibra de múltiples filamentos se eligen preferiblemente de manera que los filamentos adyacentes de un hilo de múltiples filamentos estén al menos parcialmente fusionados juntos, donde se cree que la temperatura de la superficie exterior de los filamentos está en o dentro del intervalo de fusión del polímero que constituye los filamentos de manera que las superficies de los filamentos se comienzan a ablandar y fusionar en puntos de contacto a lo largo de la longitud de las superficies exteriores de los filamentos. Las fibras de múltiples filamentos de la invención preferiblemente están sustancialmente no trenzadas. Por "sustancialmente no trenzadas" se entiende que las fibras de múltiples filamentos tienen torsión cero o muy poca torsión a lo largo de su longitud, por ejemplo, no más de 0,1 giros por pulgada (4 giros por metro), preferiblemente no más de 0,05 giros por pulgada (2 giros por metro) a lo largo de la longitud de la fibra de múltiples filamentos. Si es necesario, una fibra de múltiples filamentos fusionada puede estirarse de nuevo después de fusionar las fibras juntas para obtener una fibra de múltiples filamentos fusionada que tiene un denier de múltiples filamentos de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), más preferiblemente de 1 a 3,0 gramos por 9000 m de filamento (1 denier por filamento a 3,0 denier por filamento) y mucho más preferiblemente de 1,0 a 2,0 gramos por 9000 m de filamento (1,0 denier por filamento a 2,0 denier por filamento).

Ninguna de las patentes de Estados Unidos, 7.078.099 y 7.344.668 muestra fibras de un filamento o compuestos formados a partir de fibras de un filamento. Para los fines de la invención, las fibras de un filamento pueden fabricarse de una manera similar de acuerdo con los métodos descritos en dichas patentes, donde una solución de polímero se extruye a través de una única abertura de la extrusora de hilos, o por extrusión a través de una extrusora de hilos de múltiples orificios sin combinar los filamentos individuales con otros filamentos por trenzado, entrelazado, fusión por calor o cualquier otro medio. Las patentes de Estados Unidos 7.078.099 y 7.344.668 además no logran describir telas formadas con fibras que tienen un diámetro de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos aproximadamente un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m². Los métodos descritos en estas patentes pueden modificarse ampliando las etapas de estiramiento descritas en las mismas para producir fibras incluso más delgadas que tienen un diámetro (denier por filamento) de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 gramos por 9000 m de filamento (1,0 denier por filamento a 3,0 denier por filamento) y mucho más preferiblemente de 1,0 a 2,0 gramos por 9000 m de filamento (1,0 denier por filamento a 2,0 denier por filamento).

Antes de estirar los filamentos/fibras o después de estirar los filamentos/fibras, pueden aplicarse agentes externos, tales como agentes antiestáticos y acabados de hilado sobre las superficies del filamento/fibra, con la condición de que no se incluyan disolventes para el polietileno en dichos materiales. Dichos agentes externos comprenderían menos de un 1% en peso de la fibra. Adicionalmente, antes de la aplicación de cualquier resina de matriz u otro recubrimiento superficial, también se prefiere que algunas o todas de las fibras se sometan a un tratamiento de superficie opcional por diversas razones que determinarían los expertos en la materia y, en muchas circunstancias, sería suficiente tratar solamente las fibras más cercanas a la superficie de una tela en lugar de todas o la mayoría de las fibras que comprenden una tela. Por ejemplo, algunas o todas las fibras se someten a un tratamiento de corona opcional, tratamiento de plasma, tratamiento de fluoración u otro tratamiento químico, tal como injerto por UV, para mejorar la adhesión entre fibras entre las fibras adyacentes durante la fabricación de compuestos. Por ejemplo, un tratamiento de corona es un proceso en el que se pasa una fibra a través de una estación de descarga en corona dando a la superficie de la fibra una carga que mejora su capacidad de unirse a una fibra adyacente. Preferiblemente, las fibras se someten a 0,5 hasta 3 kVA-min/m² de tratamiento de corona. Más preferiblemente, el nivel de tratamiento de corona es de aproximadamente 1,7 kVA-min/m². Las unidades de tratamiento de corona adecuadas están disponibles en Enercon Industries Corp., Menomonee Falls, Wisconsin y en Sherman Treaters Ltd, Thame, Oxon., R.U. Un tratamiento con plasma opcional, que es bien conocido en la técnica, implica el tratamiento de una fibra o tela con una descarga eléctrica en una cámara de vacío llena de oxígeno, amoníaco u otro gas inerte apropiado como es bien sabido en la técnica. La selección del gas es importante para el tratamiento de superficie deseado y este se determinaría por un experto en la materia. La descarga eléctrica es por radiofrecuencia (RF) que disocia el gas en electrones, iones, radicales libres y productos metaestables. Los electrones y los radicales libres creados en el plasma chocan con la superficie de la fibra, rompiendo los enlaces covalentes y creando radicales libres sobre la superficie de la fibra. Después de un tratamiento de reacción o temperatura predeterminada, el gas del proceso y la energía de RF se inactivan y los gases sobrantes y otros subproductos se eliminan. En un tratamiento de fluoración opcional, la superficie de los filamentos/fibras de la invención se modifican por fluoración directa de los filamentos/fibras con flúor elemental. Por ejemplo, las superficies del filamento/fibra se pueden fluorar poniendo en contacto las superficies del filamento/fibra con una mezcla de un 10% de F₂/90% de He a 25°C para depositar el flúor elemental sobre dichas superficies. Los compuestos de este documento, por lo tanto, pueden fabricarse a partir de fibras fluoradas, fibras no fluoradas o una combinación de fibras fluoradas y no fluoradas en un único compuesto de tela. El injerto por UV es también un proceso bien conocido en la técnica. En un proceso opcional de injerto por UV de una superficie de la fibra balística, las fibras (o la tela) se sumergen en una solución de un monómero, fotosensibilizador y un disolvente para recubrir al menos parcialmente las superficies de la fibra/tela con el

monómero y el fotosensibilizador. Las fibras recubiertas se irradian a continuación con radiación UV, como es bien sabido en la técnica. La selección particular del tipo de monómero, el tipo de fotosensibilizador y el tipo de disolvente puede variar según se desee y se determina fácilmente por un experto en la materia. Por ejemplo, se pueden injertar los grupos de acrilamida sobre cadenas de polímero de PE de UHMW a través de un monómero de injerto de acrilamida, como se analiza en el artículo titulado "Estudios sobre la modificación de la superficie de fibras de PE de UHMW a través del injerto iniciado por UV" por Jieliang Wang, et al. del Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, PR China. Applied Surface Science, Volumen 253, Número 2, 15 de noviembre de 2006, páginas 668-673.

Antes del estiramiento de las fibras o después del estiramiento de las fibras, las fibras de la invención preferiblemente se recubren con un material aglutinante polimérico, también conocido comúnmente en la técnica como material de "matriz polimérica". Las expresiones "polímero aglutinante" y "matriz polimérica" se usan indistintamente en este documento. Estas expresiones son convencionalmente conocidas en la técnica y describen un material que une las fibras mediante sus características adhesivas inherentes o después de someterse a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. Dicho material de "matriz polimérica" o "aglutinante polimérico" también puede proporcionar a una tela otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, de modo que puede ser deseable recubrir las fibras con un material aglutinante, incluso cuando sus propiedades de unión no son importantes, tal como con telas tejidas.

Cuando se recubren filamentos/fibras con un aglutinante polimérico, el recubrimiento de aglutinante polimérico se aplica típicamente de forma simultánea o secuencial a una pluralidad de fibras dispuestas como una red de fibras (por ejemplo, una serie paralela o un fieltro) para formar una red recubierta, como una tela tejida para formar una tela tejida recubierta o como otra disposición, donde las fibras de ese modo se recubren, se impregnan con, se incrustan en o se aplican de otro modo con el recubrimiento. El material polimérico también se puede aplicar sobre al menos una serie de fibras que no son parte de una red de fibras, seguido del tejido de las fibras en una tela tejida o seguido de la formulación de una tela no tejida siguiendo los métodos descritos anteriormente en este documento.

Las fibras se disponen preferiblemente en una o más hebras de fibras después de que las fibras se hayan estirado y, en caso necesario, se hayan recortado a la forma y el tamaño deseados de la hebra y luego las múltiples hebras se alinean, se apilan y se consolidan siguiendo técnicas convencionales. En otra técnica, las fibras se estiran, se recubren con un material aglutinante, se disponen aleatoriamente y se consolidan para formar un fieltro. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica. Cuando se forman telas tejidas, las fibras se estiran antes de tejerlas y pueden recubrirse con el recubrimiento de aglutinante polimérico, antes o después del tejido, preferiblemente después. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica.

Las telas tejidas o no tejidas de la invención se pueden preparar usando una diversidad de materiales aglutinantes poliméricos, incluyendo tanto materiales elastoméricos de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Como se usa en 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 aglutinante polimérico.

Un aglutinante de bajo o alto módulo puede comprender una diversidad de materiales poliméricos y no poliméricos. Un aglutinante polimérico preferido comprende un material elastomérico de bajo módulo. Para los fines de esta invención, un material elastomérico de bajo módulo tiene un módulo de elasticidad medido a 6.000 psi (41,1 MPa) o menos de acuerdo con los procedimientos de ensayo ASTM D638. Para un polímero de bajo módulo, el módulo de elasticidad del elastómero es preferiblemente de 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente de 2.400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente de 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 de menos de 0°C, más preferiblemente de menos de -40°C y mucho más preferiblemente de menos de -50°C. El elastómero también tiene una elongación preferida a ruptura 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 una amplia diversidad de materiales y formulaciones que tienen un bajo módulo como aglutinante polimérico. Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, cloruro de polivinilo plastificado, elastómeros de butadieno y acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos), poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno y combinaciones de los mismos, y otros polímeros de bajo módulo y copolímeros que se pueden curar por debajo del punto de fusión de la fibra. 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 y monómeros aromáticos de vinilo conjugados. Los elastómeros de dieno conjugado preferidos son butadieno e isopreno. Los monómeros aromáticos conjugados preferidos son estireno, vinil tolueno y t-butil estireno. Los copolímeros de bloque que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómeros hidrocarbonados saturados. Los polímeros pueden ser tri-copolímeros de bloque simples de 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 producidos comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. El polímero aglutinante polimérico de bajo módulo más preferido comprende copolímeros de bloque estirénicos vendidos con la marca comercial KRATON®

5 producidos comercialmente por Kraton Polymers. El material aglutinante polimérico más preferido comprende un copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno vendido con la marca comercial KRATON®.

Los materiales rígidos de alto módulo preferidos, generalmente tienen un módulo de elasticidad inicial mayor de 41,4 MPa (6.000 psi). Los materiales aglutinantes poliméricos de alto módulo, rígidos preferidos, útiles en este documento

10 incluyen materiales tales como un polímero de éster vinílico o un copolímero de bloque de estireno-butadieno y también mezclas de polímeros tales como éster vinílico y ftalato de dialilo o formaldehído de fenol y polivinil butiral. Un material aglutinante polimérico rígido particularmente preferido para su uso en esta invención es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados de carbono-carbono tales como metil etil cetona y que poseen un alto módulo de elasticidad cuando se curan de al menos aproximadamente 1×10^6 psi (6895 MPa)

15 medido por ASTM D638. Los materiales aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de Estados Unidos 6.642.159. El aglutinante polimérico, sea un material de bajo módulo o un material de alto módulo, también puede incluir cargas tales como carbono negro o sílice, puede diluirse con aceites o puede vulcanizarse por azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curación con radiación como se sabe bien en la técnica.

Además de las capas de fibras no tejidas, las capas de fibras tejidas también se recubren preferiblemente con aglutinante polimérico. Preferiblemente, las fibras que comprenden las capas de fibras tejidas al menos se recubren parcialmente con un aglutinante polimérico, seguido de una etapa de consolidación similar a la realizada con capas de fibras no tejidas. Dicha etapa de consolidación puede llevarse a cabo para combinar múltiples capas de fibras

25 tejidas entre sí, o para combinar adicionalmente el aglutinante con las fibras de dicha tela tejida. Sin embargo, el recubrimiento de las capas de fibras tejidas con un aglutinante polimérico no es necesario. Por ejemplo, una pluralidad de capas de fibras tejidas no necesariamente tiene que consolidarse, y puede adherirse por otros medios, tales como con un adhesivo convencional o por costura.

En general, un recubrimiento de aglutinante polimérico es necesario para combinar de manera eficaz, es decir, consolidar, una pluralidad de hebras de fibras no tejidas. El material aglutinante polimérico puede aplicarse sobre toda el área superficial de las fibras individuales o solamente sobre un área superficial parcial de las fibras. Más preferiblemente, el recubrimiento del material aglutinante polimérico se aplica sobre sustancialmente toda el área superficial de cada fibra individual que forma una tela tejida o no tejida de la invención. Cuando las telas

35 comprenden una pluralidad de hilos, cada fibra que forma una sola hebra de hilo se recubre preferiblemente con el material aglutinante polimérico. Sin embargo, como es el caso con sustratos de telas tejidas, las telas no tejidas también se pueden recubrir con materiales aglutinantes/de matriz poliméricos adicionales después de las etapas de consolidación/moldeo mencionadas anteriormente sobre una o más superficies de la tela según lo desee un experto en la materia.

Las propiedades de rigidez, 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 aglutinante polimérico que recubre las fibras. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.623.574 describe que los compuestos de fibras reforzadas construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de elasticidad de menos de aproximadamente 6.000 psi (41.300

45 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación tanto con los compuestos construidos con polímeros de mayor módulo y también en comparación con la misma estructura de fibra sin un material aglutinante polimérico. Sin embargo, los polímeros de material aglutinante polimérico de bajo módulo de elasticidad también proporcionan compuestos de menor rigidez. Además, en ciertas aplicaciones, particularmente aquellas donde un compuesto debe funcionar tanto en modo antibalas como en modo estructural, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de polímero aglutinante polimérico a usarse variará dependiendo del tipo de artículo a formarse a partir de las telas de la invención. Para conseguir un compromiso en ambas propiedades, un aglutinante polimérico adecuado puede combinar materiales tanto de bajo módulo como de alto módulo para formar un único aglutinante polimérico.

Para los fines de la presente invención, el término "recubierto" como se usa en este documento, no pretende limitar el método por el cual las capas de polímero se aplican a la superficie del filamento/ fibra. Puede utilizarse cualquier método de aplicación apropiado cuando la capa de material aglutinante polimérico se aplica directamente sobre las superficies de las fibras. Por consiguiente, las fibras de la invención pueden recubrirse, impregnarse con, incrustarse en o aplicarse de otro modo con el material aglutinante polimérico. Los materiales aglutinantes poliméricos

60 preferiblemente se aplican directamente a la fibra o fibras usando cualquier método apropiado que se determinaría fácilmente por un experto en la materia. Por ejemplo, los materiales aglutinantes poliméricos se pueden aplicar en forma de solución por pulverización, extrusión o recubrimiento con rodillo de una solución del material polimérico 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 o dispersar el polímero o polímeros, seguido de secado. Como alternativa, el material aglutinante polimérico se puede extruir sobre las fibras usando técnicas convencionalmente conocidas, tales como a través de un troquel con ranura o a través de otras técnicas tales como

65

fotografado directo, varilla de Meyer y sistemas de cuchillas de aire, que son bien conocidos en la técnica. Otro método es aplicar un polímero puro del material aglutinante sobre las fibras, como un líquido, un sólido pegajoso o partículas en suspensión o como un lecho fluido. Como alternativa, el recubrimiento se puede aplicar como una solución, emulsión o dispersión en un disolvente adecuado que no afecta de forma adversa a las propiedades de las fibras a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, las fibras pueden transportarse a través de una solución del material aglutinante polimérico para cubrir sustancialmente las fibras y después pueden secarse.

En otra técnica de recubrimiento, las fibras se pueden sumergir en un baño de una solución que contiene el material aglutinante polimérico disuelto o dispersado en un disolvente adecuado y después se secan a través de evaporación o volatilización del disolvente. Este método preferiblemente cubre al menos parcialmente cada fibra individual con el primer material polimérico, preferiblemente recubriendo sustancialmente o encapsulando cada una de las fibras individuales y cubriendo la totalidad o sustancialmente la totalidad del área superficial del filamento/fibra con el material aglutinante polimérico. El procedimiento de inmersión se puede repetir varias veces según se requiera para colocar una cantidad deseada de material polimérico sobre las fibras.

Pueden usarse otras técnicas para aplicar un recubrimiento a las fibras, incluyendo el recubrimiento del precursor de la fibra en gel antes de que las fibras se sometan a la operación de estiramiento, antes o después de la eliminación del disolvente de la fibra, según la técnica de hilado en gel. La fibra puede entonces estirarse a temperaturas elevadas, de acuerdo con el proceso preferido de la invención. La fibra de gel puede pasarse a través de una solución del polímero de recubrimiento apropiado a las condiciones para lograr el recubrimiento deseado. La cristalización del polímero de alto peso molecular en la fibra de gel puede haber tenido lugar o no antes de que la fibra pase a la solución. Como alternativa, las fibras pueden extruirse en un lecho fluido de un polvo polimérico adecuado.

Como se indica en este documento, las fibras pueden recubrirse con el aglutinante polimérico antes del estiramiento de las fibras o después del estiramiento de las fibras. Adicionalmente, las fibras se pueden recubrir con el aglutinante antes o después de que las fibras se hayan dispuesto en una o más hebras/capas, o antes o después de que las fibras se hayan tejido en una tela tejida. Por consiguiente, debe entenderse que en realizaciones en las que se incorpora el aglutinante polimérico opcional, la invención no pretende estar limitada por la fase en la que se aplica el aglutinante polimérico sobre las fibras, ni por los medios usados para aplicar el aglutinante polimérico.

Los métodos para la producción de telas no tejidas son bien conocidos en la técnica. En las realizaciones preferidas de este documento, una pluralidad de fibras se dispone dispuestas en al menos una serie, disponiéndose típicamente como una red de fibras que comprende una pluralidad de fibras alineadas en una serie unidireccional sustancialmente paralela. En un proceso típico para formar hebras de fibras no tejidas alineadas unidireccionalmente, se suministran haces de fibras a partir de un carrete y se conducen a través de las guías y una o más barras de separación en un peine de colimación, seguido de recubrimiento de las fibras con un material aglutinante polimérico. Un haz de fibras típico tendrá de 30 a 2000 fibras individuales. Las barras separadoras y el peine de colimación dispersan y extienden las fibras agrupadas, reorganizándolas de lado a lado de manera coplanar. La dispersión ideal de las fibras da como resultado que los filamentos individuales o las fibras individuales se coloquen una al lado de la otra en un único plano de fibras, formando una serie sustancialmente unidireccional, paralela, sin que las fibras solapen entre sí. En este punto, desgastar las fibras antes o durante esta etapa de propagación puede potenciar y acelerar la dispersión de las fibras en dicha serie paralela. El desgaste de las fibras es un proceso en el que las fibras (o la tela), se pasan a través de una solución química que elimina cualquier acabado de fibra residual indeseable (o auxiliar de tejido) que pueda haberse aplicado a las fibras durante o después de la fabricación. El desgaste de fibras también puede mejorar la resistencia de la unión de un material aglutinante polimérico aplicado posteriormente (o una película protectora aplicada posteriormente) sobre las fibras y, por consiguiente, puede que se necesite menos aglutinante. Al reducir la cantidad de aglutinante, puede incluirse un mayor número de fibras en una tela, produciendo un material balístico más ligero con resistencia mejorada. Esto también conduce al acoplamiento aumentado de los proyectiles con las fibras, resistencia mejorada al apuñalamiento de los compuestos de tela resultantes y una resistencia aumentada de los compuestos contra impactos repetidos. Después de la dispersión y la colimación de las fibras, las fibras de dicha serie paralela contienen típicamente de 3 a 12 extremos de fibra por pulgada (1,2 a 4,7 extremos por cm), dependiendo del grosor del filamento/fibra.

Después de recubrir las fibras con el material aglutinante como se analiza en este documento, las fibras recubiertas se forman en telas no tejidas que comprenden una pluralidad de hebras de fibras no tejidas solapantes que se consolidan en un elemento monolítico de una única capa. Como se indica previamente, cada hebra comprende una disposición de fibras no solapantes que están alineadas en una serie unidireccional, sustancialmente paralela. Como se usa en este documento, estructura "de una única capa" se refiere a la estructura monolítica compuesta de una o más hebras de fibras individuales que se han consolidado en una única estructura unitaria. Por "consolidación" se entiende que el recubrimiento de aglutinante polimérico y cada hebra de fibras se combinan juntos en una única capa unitaria.

En una estructura de tela no tejida preferida de la invención, se forma una pluralidad de unitapes solapantes apiladas donde las fibras paralelas de cada hebra individual (unitape) están posicionadas de forma ortogonal (0°/90°)

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 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 matriz/aglutinante polimérico. Los artículos de la invención también pueden comprender combinaciones consolidadas híbridas de telas tejidas, telas no tejidas formadas a partir de hebras de fibras unidireccionales y telas de fieltro no tejidas.

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°/45°/90°/45°/0° 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; 4.623.574 y 4.737.402.

Mucho más típicamente, las telas no tejidas incluyen de 1 a 6 hebras, pero pueden incluir tantas 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 de blindaje corporal para aplicaciones militares, para formar un compuesto de artículo que consiga una densidad de área deseada de 1,0 libra por pie cuadrado o menos (4,9 kg/m²), puede requerirse un total de 100 hebras (o capas) a 50 hebras individuales (o capas), donde las hebras/capas 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 de blindaje corporal para uso de las fuerzas policiales pueden tener varias hebras/capas basándose en el nivel de amenaza del National Institute of Justice (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco nivel de amenaza IIIA del NIJ, puede ser un total de 40 hebras. Para un nivel de amenaza del NIJ inferior, pueden emplearse menos hebras/capas. La invención permite la incorporación de un mayor número de hebras de fibras para conseguir el nivel deseado de protección balística sin aumentar el peso de la tela en comparación con otras estructuras de resistencia balística conocidas.

Los métodos de consolidación de telas o hebras de fibras son bien conocidos, tal como por los métodos descritos en la patente de Estados Unidos 6.642.159. La consolidación se puede producir a través de secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o presión pueden no ser necesarios, ya que las capas de fibras o de tela solamente se pueden pegar juntas, como es el caso en un proceso de laminación en húmedo. Típicamente, 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 el recubrimiento de aglutinante polimérico se adhiera o fluya sin fundirse completamente. Sin embargo, en general, si se provoca que el material aglutinante polimérico se funda, se requiere relativamente poca presión para formar el compuesto, mientras que si el material aglutinante solamente se calienta hasta un punto de adhesión, típicamente se requiere más 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 3000 psi (20680 kPa), mucho más preferiblemente de 150 psi (1034 kPa) a 1500 psi (10340 kPa). El moldeo puede realizarse, como alternativa, a presiones mayores de 5000 psi (34470 kPa) a 15000 psi (103410 kPa), más preferiblemente de 750 psi (5171 kPa) a 5000 psi y 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 (~93°C) a 300°F (~149°C) y mucho más preferiblemente a una temperatura de 200°F (~93°C) 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 recubrimiento de aglutinante polimérico también afecta directamente a la dureza de los artículos formados a partir de las telas de la invención. Muy comúnmente, una pluralidad de redes de fibras ortogonales se "pegan" con el polímero aglutinante y se procesan a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y la resistencia de la unión.

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 blandas (flexibles). El moldeado típicamente se reserva para la fabricación de armaduras rígidas, por ejemplo, placas rígidas. 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, el proceso usado y el tipo de fibra. Las telas de la invención también pueden calandrarse opcionalmente por calor y presión para ablandar o pulir sus superficies. Los métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

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°/90°. Antes o después de tejerlas, las fibras individuales de cada material de tela tejida pueden recubrirse o no con el material aglutinante polimérico. En otra realización, puede ensamblarse una estructura híbrida donde se combinan e interconectan telas tanto tejidas como no tejidas, tal como por consolidación como se describe en este documento.

Para producir un artículo de tela que tenga suficientes propiedades de resistencia balística, el peso total del recubrimiento de aglutinante/matriz comprende preferiblemente de un 2% a un 50% en peso, más preferiblemente de un 5% a un 30%, más preferiblemente de un 7% a un 15% y mucho más preferiblemente de un 11% a un 16% en peso de las fibras más el peso del recubrimiento, donde lo más preferido es un 16% para telas no tejidas. Un menor contenido de aglutinante/matriz es apropiado para telas tejidas, donde un contenido de aglutinante polimérico mayor de cero pero menor de un 10% en peso de las fibras más el peso del recubrimiento es lo más preferido.

El grosor de las telas individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales y la cantidad de capas de fibras incorporadas en una tela. 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). 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.

Después del tejido o la consolidación de las capas de fibras, puede adherirse una capa de polímero opcional a cada una de las superficies exteriores de las telas a través de métodos convencionales. Los polímeros adecuados para dicha capa de polímero incluyen de forma no excluyente polímeros termoplásticos y termoendurecibles. Los polímeros termoplásticos adecuados se pueden seleccionar de forma no excluyente del grupo que consiste de poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, fluoropolímeros y copolímeros y mezclas de los mismos. De estos, se prefieren las capas de poliolefina. La poliolefina preferida es un polietileno. Los ejemplos no limitantes de películas de polietileno son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de densidad muy baja (ULDPE), polietileno lineal de densidad ultra baja (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE). De estos, el polietileno más preferido es LLDPE. Los polímeros termoendurecibles incluyen de forma no excluyente alilos termoendurecidos, aminos, cianatos, epoxis, fenólicos, poliésteres insaturados, bismaleimidas, poliuretanos rígidos, siliconas, ésteres vinílicos y sus copolímeros y mezclas, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos 6.846.758, 6.841.492 y 6.642.159. Como se describe en este documento, una película de polímero incluye recubrimientos poliméricos.

Las capas de película polimérica se adhieren preferiblemente a la red consolidada de una única capa usando técnicas de laminación bien conocidas. Típicamente, el laminado se hace situando las capas individuales unas sobre otras en condiciones de calor y presión suficientes para provocar que las capas se combinen en una película unitaria. Las capas individuales se sitúan unas sobre otras y entonces la combinación se pasa típicamente a través del estrechamiento de un par de rodillos laminadores calentados por técnicas bien conocidas en la técnica. El calentamiento de laminación se puede hacer a temperaturas que varían de 95°C a 175°C, preferiblemente de 105°C a 175°C, a presiones que van de 5 psig (0,034 MPa) a 100 psig (0,69 MPa), durante 5 segundos a 36 horas, preferiblemente de 30 segundos a 24 horas. Si se incluyen, las capas de película polimérica comprenden preferiblemente de un 2% a un 25% en peso de la tela total, más preferiblemente de un 2% a un 17% ciento en peso de la tela total y mucho más preferiblemente de un 2% a un 12%. El porcentaje en peso de las capas de película polimérica generalmente variará dependiendo del número de capas de tela incluidas. Además, aunque las etapas de consolidación y laminación de capas poliméricas exteriores se describen en este documento como dos etapas separadas, como alternativa se pueden combinar en una única etapa de consolidación/laminación a través de técnicas convencionales en la técnica.

Las capas de película polimérica son preferiblemente muy delgadas, teniendo un grosor de capa preferido de 1 µm a 250 µm, más preferiblemente de 5 µm a 25 µm y mucho más preferiblemente de 5 µm a 9 µm. El grosor de las capas de tela individuales corresponde al grosor de las fibras individuales. Aunque se prefieren dichos grosores, debe entenderse que pueden producirse otros grosores de película para satisfacer una necesidad particular y aún estar dentro del alcance de la presente invención.

Las telas de la invención también muestran buena resistencia al desprendimiento. La resistencia al desprendimiento es un indicador de la fuerza de unión entre capas de fibras. Como norma general, cuanto menor sea el contenido del polímero de la matriz, menor será la resistencia de la unión, pero será mayor la resistencia a fragmentación del material. Sin embargo, por debajo de una resistencia de unión crítica, el material balístico pierde durabilidad durante el corte del material y el ensamblaje de artículos, tal como un chaleco y también da como resultado una durabilidad reducida a largo plazo de los artículos. En la realización preferida, la resistencia al desprendimiento para las telas de filamentos delgados de la invención en una configuración del tipo SPECTRA® Shield (0°, 90°) es preferiblemente de al menos 0,83 kg/m² (0,17 lb/ft²) para una buena resistencia a fragmentación, más preferiblemente al menos 0,92 kg/m² (0,188 lb/ft²) y más preferiblemente al menos 1,01 kg/m² (0,206 lb/ft²). Se ha descubierto que las mejores resistencias al desprendimiento se consiguen para telas de la invención que tienen al menos un contenido de aglutinante de un 11% a un 15%.

Las telas de la invención tendrán una densidad de área preferida de 20 gramos/m² (0,004 lb/ft² (psf)) a 1000 gsm (0,2 psf). Las densidades de área más preferibles para las telas de esta invención variarán de 30 gsm (0,006 psf) a 500 gsm (0,1 psf). La densidad de área más preferida para las telas de esta invención variará de 50 gsm (0,01 psf) a 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención, que comprenden 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 telas 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. Los compuestos 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, usados 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. 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 un material aglutinante de bajo módulo de elasticidad. Los artículos duros como cascos y blindajes se forman preferiblemente, aunque no de forma excluyente, usando un material 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 un compuesto de resistencia balística 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 compuesto, también conocido como el valor V₅₀. 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. Para compuestos de densidad de área igual, que es el peso del compuesto dividido por su área, cuanto mayor sea la V₅₀, mejor será la resistencia balística del compuesto.

La resistencia a la penetración de amenazas indicadas también se puede expresar por la absorción total de energía específica ("SEAT") del material de resistencia balística. La SEAT total es la energía cinética de la amenaza dividida por la densidad de área del compuesto. Cuanto mayor sea el valor de SEAT, mejor será la resistencia del compuesto a la amenaza. 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 los materiales de recubrimiento, la cantidad de capas de tela que componen el compuesto y la densidad de área total del compuesto.

5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención:

Ejemplo 1

10 Para preparar fibras de alto módulo de acuerdo con la invención, un haz de 60 filamentos se hiló en gel y se ensambló. El denier del haz de 60 filamentos era de 650 (10,83 gramos por 9000 m de filamento; dpf). El haz de 60 filamentos se sometió a una primera etapa de extensión, es decir, un proceso de extensión doble de un único pase de acuerdo con los métodos descritos en el ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos 7.344.668, reduciendo de ese modo el denier del haz de filamentos a 215 (3,58 gramos por 9000 m de filamento; dpf). El haz de 60 filamentos se sometió entonces a una segunda etapa de extensión, es decir, otro proceso de extensión única de dos pases de acuerdo con los métodos descritos en el ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos 7.344.668, reduciendo de ese modo el denier del haz de filamentos a 163 (2,71 gramos por 9000 m de filamento; dpf).

Ejemplo 2

20 Las etapas del ejemplo 1 se repitieron para ensamblar un haz que incluía 480 filamentos individuales y que tenía un denier de 1300 (2,71 gramos por 9000 m de filamento; dpf). Este haz se identifica en la tabla 1 como "fibra HMF". Las fibras resultantes tenían una firmeza de 44 cN/dtex (39 g/denier) y un módulo de elasticidad de 1642 cN/dtex (1449 g/denier).

Ejemplos 3 y 4 (comparativos) y ejemplo 5

30 Se prepararon paquetes de disparo de balas de tres diferentes variedades de fibras de polietileno de alto módulo, identificadas en la tabla 1 como "fibra convencional", "fibra PLUS" y "fibra HMF" en la tabla 1 para el ensayo de las propiedades de resistencia balística de cada tipo de tela. Las fibras convencionales eran fibras de polietileno de múltiples filamentos de alta firmeza, que tienen una firmeza de 38,9 cN/dtex (34,3 g/denier) y se estiraron a 5,4 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento). Las fibras PLUS eran fibras de polietileno de múltiples filamentos de alta firmeza que tenían una firmeza de 41 cN/dtex (36 g/denier) y se estiraron hasta 4,6 gramos por 9000 de filamento (denier por filamento). Cada una de las fibras convencionales y las fibras PLUS se suministradas por Honeywell International Inc. de Morristown, NJ. Las fibras HMF eran de fibras de polietileno de múltiples filamentos de alta firmeza de la invención que se identifican en el ejemplo 2. Las propiedades medidas para los tres tipos de fibras se enumeran en la tabla 1. Se muestra una comparación de cada propiedad enumerada para cada tipo de fibra.

40 Antes de formar los paquetes de disparo, las capas de fibras se cortaron de hojas laminadas de material que comprendían dos hebras consolidadas de fibras unidireccionales de cada tipo de fibra impregnada con una composición de aglutinante polimérico que comprende resina aglutinante termoplástica Kraton® D1107 disponible en el mercado en Kraton Polymers de Houston, TX. Cada capa de fibras contenía un 21% en peso del material aglutinante Kraton® D1107 basado en el peso de las fibras más el peso de la resina aglutinante. Antes del recubrimiento de las fibras con el aglutinante y antes de formar las capas de fibras, las fibras se pueden tratar opcionalmente con corona para mejorar la adhesión entre fibras entre las fibras adyacentes. En los ejemplos 3-5, las fibras PLUS se trataron con corona, pero las fibras convencionales y las fibras HMF no se trataron por corona.

50 Las dos hebras de fibras de cada capa de entrecruzaron de manera que las fibras de una hebra estuvieran orientadas en un ángulo recto a las fibras de la segunda hebra con relación a la dirección de las fibras longitudinales de cada hebra de fibras (configuración convencional de 0°/90°). Las hebras se laminaron entre dos películas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), teniendo cada una un grosor de 9 µm y una densidad de área de 8 g/m². El proceso de laminación incluye presionar las películas de LLDPE en el material entrecruzada a 110°C, a 200 psi (1379 kPa) de presión durante 30 minutos, formando de este modo una hoja laminada continua de material que tiene un grosor de 0,06" (1,524 mm). La lámina de la tela de fibras convencionales se cortó para formar dos capas separadas, teniendo cada una con una longitud y una anchura de 18" x 18" (45,7 mm x 45,7 mm) y la densidad total de área de una capa de tela fue de 150 gsm. La lámina de la tela de fibras PLUS se cortó para formar dos capas separadas, cada una teniendo una longitud y una anchura de 18" x 18" (45,7 mm x 45,7 mm) y la densidad total de área de una capa de tejido fue de 113 gsm. La lámina de la tela de fibras HMF se cortó cortado para formar ocho capas separadas, cada una teniendo una longitud y una anchura de 18" x 18" (45,7 mm x 45,7 mm) y la densidad total de área de una capa de tela era 150 gsm. Para cada muestra, las capas se apilaron entonces libremente para formar el paquete de disparo. Las capas no se unen entre sí. La densidad de área de cada paquete de disparo fue de 3,66 kg/m².

Tabla 1

Fibras (densidad de tela)	Denier por filamento ^(a)	Firmeza (g/d) cN/dtex	% de diferencia	Módulo (g/d)	% de diferencia	UTE*	% de diferencia
Fibra convencional (1300 denier, 240 filamentos)	5,4	(34,3) 38,9	Control	1179	Control	3,4%	Control
Fibra PLUS (1100 denier, 240 filamentos)	4,6	(36) 41	(+) 4,9%	1222	(+) 3,6%	3,3%	(-) 2,9%
Fibra HMF (1300 denier, 480 filamentos)	2,7	(39) 44	(+) 13,7%	1449	(+) 22,9%	3,2%	(-) 5,9%

^(a)Denier por filamento = gramos por 9000 m de filamento

*UTE = Elongación final a la tracción.

La resistencia a balas de cada capa de dos hebras se ensayó frente una bala de 9 mm de cobertura de metal completa (FMJ), un fragmento de FSP de 17 grano y una bala de un rifle M80. Los resultados de esta prueba balística se resumen en las tablas 2-4, respectivamente.

Para ensayar la resistencia a fragmentos, cada paquete de disparo se montó en una estructura de prueba y se sujetó firmemente en la parte superior de la estructura. La estructura se montó a una orientación de 90 grados hasta la línea del fragmento disparado desde un receptor universal montado firmemente. Se usó un proyectil de 17 granos de simulación de fragmentos para la prueba y se ajustó a la forma, el tamaño y el peso según MIL-P-46593A. Se llevó a cabo la prueba balística de V_{50} de acuerdo con los procedimientos de MIL-STD-662E para determinar experimentalmente la velocidad a la que una bala tiene una probabilidad del 50 por ciento de penetrar en el objeto de ensayo.

Se dispararon varios fragmentos de FSP de 17 granos contra cada paquete de disparo, cambiando la velocidad de cada fragmento. La velocidad de cada fragmento se movió a la baja y a la alza dependiendo de si el disparo del fragmento previo era una penetración completa o penetraba parcialmente unas pocas capas del paquete de disparo. Se consiguió una velocidad promedio incluyendo un mínimo de cuatro penetraciones parciales y cuatro penetraciones completas del fragmento dentro de un margen de velocidad de 125 fps (38,1 mps). Se calculó la velocidad promedio de las ocho penetraciones parciales y completas y se llamó V_{50} . Se calculó la V_{50} de cada paquete de disparo y se enumeran en la tabla 2. También se calculó la absorción de energía específica de la diana (SEAT) y se identifica también en la tabla 2.

Tabla 2

Rendimiento del fragmento de FSP de 17 granos (armadura rígida)						
Número de ejemplo	Fibras (densidad de tela)	FAD	% de resina	V_{50}	SEAT	% de cambio de SEAT
3 (Comp.)	Fibra convencional (1300 denier, 240 filamentos) ^a	52,5	21	1733	31,2	Control
4 (Comp.)	Fibra PLUS (1100 denier, 240 filamentos) ^b	40	21	1821	34,5	(+) 10,6%
5	Fibra HMF (1300 denier, 480 filamentos) ^c	52,5	21	1925	38,5	(+) 23,5%

^a5,4 dpf;

^b4,6 dpf;

^c2,7 dpf; dpf = gramos por 9000 m de filamento

Ejemplos 6 y 7 (comparativos) y ejemplo 8

Se fabricaron paquetes de disparo adicionales como se describe en los ejemplos 3-5 y se ensayaron frente a una bala de 9 mm de cobertura de metal completa (peso de la bala; 124 granos). Para el ensayo de resistencia contra la bala de 9 mm FMJ, los paquetes de disparo se montan en una estructura de prueba lleno de arcilla Plastilina n.º 1 y se ata en la estructura. La estructura llenada de Plastilina se montó en una orientación de 90 grados con la línea del fragmento disparado desde un receptor universal montado firmemente. La bala de 9 mm FMJ usada para en ensayo confirmó la forma, tamaño y peso según la norma de prueba 0101.04 del National Institute of Justice (NIJ). Se calcularon la V_{50} y la SEAT de cada paquete de disparo y se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3

Rendimiento de 9 mm FMJ, LCR (armadura flexible)						
Número de ejemplo	Fibras (densidad de tela)	FAD	% de resina	V ₅₀	SEAT	% de cambio de SEAT
6 (Comp.)	Fibra convencional (1300 denier, 240 filamentos) ^a	52,5	21	1484	222	Control
7 (Comp.)	Fibra PLUS (1100 denier, 240 filamentos) ^b	40	21	1565	247	(+) 12,2%
8	Fibra HMF (1300 denier, 480 filamentos) ^c	52,5	21	1582	252	(+) 13,5%
^a 5,4 dpf; ^b 4,6 dpf; ^c 2,7 dpf; dpf = gramos por 9000 m de filamento						

Ejemplos 9 y 10 (comparativos) y ejemplo 11

- 5 Se fabricaron paquetes de disparo adicionales como se describe en los ejemplos 3-5 y se ensayaron frente a un rifle de alta potencia militar de Estados Unidos con balas de bola M80 (peso: 9,65 g) de acuerdo con la norma militar de Estados Unidos MIL-STD-662F. Se calcularon la V₅₀ y la SEAT de cada paquete de disparo y se enumeran en la tabla 4.

10

Tabla 4

Rendimiento de bala de rifle M80 (armadura rígida)						
Número de ejemplo	Fibras (densidad de tela)	FAD	% de resina	V ₅₀	SEAT	% de cambio de SEAT
9 (Comp.)	Fibra convencional (1300 denier, 240 filamentos) ^a	52,5	21	2196	126	Control
10 (Comp.)	Fibra PLUS (1100 denier, 240 filamentos) ^b	40	21	2691	189	(+) 50%
11	Fibra HMF (1300 denier, 480 filamentos) ^c	52,5	21	2907	220	(+) 75%
^a 5,4 dpf; ^b 4,6 dpf; ^c 2,7 dpf; dpf = gramos por 9000 m de filamento						

Como se muestra por los ejemplos 5, 8 y 11, las telas formadas de las fibras de la presente invención tienen una resistencia a la penetración balística superior a la de las telas conocidas de los ejemplos comparativos 3-4, 6-7 y 9-10, independientemente de la amenaza balística.

15

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 espíritu de la invención. Se pretende que las reivindicaciones se interpreten cubriendo la realización descrita, las alternativas que se han analizado anteriormente y todos los equivalentes de las mismas.

20

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de resistencia balística que comprende al menos una capa de fibras interconectadas, comprendiendo, dichas fibras, fibras de polietileno extensibles, y teniendo dichas fibras opcionalmente un material aglutinante polimérico sobre las mismas, recubriendo sustancialmente dicho material aglutinante opcional las superficies exteriores de cada una de las fibras e interconectando dichas fibras, que son fibras que comprenden fibras de un filamento y/o fibras de múltiples filamentos, teniendo dichas fibras un diámetro de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m².
2. El compuesto de resistencia balística de la reivindicación 1, en el que dichas fibras comprenden fibras de múltiples filamentos de 2 a 20 filamentos, estando dichos filamentos al menos parcialmente fundidos y fusionados juntos o entrelazados o trenzados juntos.
3. El compuesto de resistencia balística de la reivindicación 1, en el que dichas fibras comprenden fibras de múltiples filamentos de 2 a 5 filamentos, estando dichos filamentos al menos parcialmente fundidos y fusionados juntos o entrelazados o trenzados juntos.
4. El compuesto de resistencia balística de la reivindicación 1, en el que dichas fibras comprenden fibras de un filamento y/o fibras de múltiples filamentos que tienen un diámetro de 1 gramo por 9000 m de filamento (denier por filamento) a 3,0 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de 42 cN/dtex (37 gramos por denier) a 51 cN/dtex (45 gramos por denier), un módulo de elasticidad de 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier) a 3399 cN/dtex (3000 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de 5 gramos/m² a 35 gramos/m².
5. El compuesto de resistencia balística de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una capa comprende una pluralidad de fibras de un filamento interconectadas solamente, una pluralidad de fibras de múltiples filamentos interconectadas solamente o una combinación de fibras de un filamento y fibras de múltiples filamentos interconectadas.
6. El compuesto de resistencia balística de la reivindicación 1, en el que dichas fibras comprenden fibras de un filamento.
7. Una tela de resistencia balística formada a partir de una pluralidad de capas de fibras interconectadas, comprendiendo, dichas fibras, fibras de polietileno extensibles, y comprendiendo dicha tela una pluralidad de capas de fibras no tejidas, comprendiendo cada capa de fibras una pluralidad de fibras dispuestas en una serie sustancialmente paralela, comprendiendo, dichas fibras, fibras de un filamento y/o fibras de múltiples filamentos, teniendo dichas fibras un diámetro de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m², teniendo dichas fibras un material aglutinante polimérico sobre las mismas, recubriendo sustancialmente dicho material aglutinante las superficies exteriores de cada una de las fibras e interconectando dichas fibras, en la que cada capa de fibras no tejidas tiene una densidad de área de fibra de 5 g/m² a 35 g/m², y en la que la tela tiene una densidad de área de menos de 75 g/m².
8. La tela de resistencia balística de la reivindicación 7, en la que dichas fibras comprenden fibras de un filamento y/o fibras de múltiples filamentos que tienen un diámetro de 1 gramo por 9000 m de filamento (denier por filamento) a 3,0 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de 42 cN/dtex (37 gramos por denier) a 51 cN/dtex (45 gramos por denier), un módulo de elasticidad de 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier) a 3399 cN/dtex (3000 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de 5 gramos/m² a 35 gramos/m².
9. La tela de resistencia balística de la reivindicación 7, en la que dichas fibras comprenden fibras de un filamento o fibras de múltiples filamentos de 2 a 20 filamentos, estando dichos filamentos en dichas fibras de múltiples filamentos al menos parcialmente fundidos y fusionados juntos o entrelazados o trenzados juntos.
10. La tela de resistencia balística de la reivindicación 7, en la que dicha al menos una capa comprende una pluralidad de fibras de un filamento interconectadas solamente, una pluralidad de fibras de múltiples filamentos interconectadas solamente o una combinación de fibras de un filamento y fibras de múltiples filamentos interconectadas.
11. Un artículo de resistencia balística formado a partir de un compuesto de resistencia balística o una tela de resistencia balística como se define en cualquier reivindicación precedente.
12. Un método de producción de un material de resistencia balística a partir de una pluralidad de capas de fibras de

alta resistencia, comprendiendo el método:

- a) formar al menos dos capas de fibras, comprendiendo cada capa de fibras una pluralidad de fibras de polietileno alienadas en una serie unidireccional sustancialmente paralela;
 - 5 b) extender una o más de dichas fibras en condiciones suficientes para reducir el diámetro de dichas fibras, produciendo fibras extensibles que tienen un diámetro de menos de 4,6 gramos por 9000 m de filamento (denier por filamento), una firmeza de al menos 42 cN/dtex (37 gramos por denier), un módulo de elasticidad de al menos 1586 cN/dtex (1400 gramos por denier), una elongación a rotura de al menos un 2% y una densidad de área de fibra de al menos 5 gramos/m²;
 - 10 c) después de completarse ambas etapas a) y b), recubrir dichas fibras con un material aglutinante polimérico de modo que dicho material aglutinante recubra sustancialmente las superficies exteriores de cada una de las fibras e interconecte dichas fibras; y después de ello
 - d) consolidar dichas capas de fibras para formar un material de resistencia balística.
13. El método de la reivindicación 12, en el que las capas de fibras se forman en la etapa a) antes de que la una o
15 más fibras de extiendan en la etapa b).
14. El método de la reivindicación 12, en el que la una o más fibras se extienden en la etapa b) antes de que las capas de fibras se formen en la etapa a), y en el que dichas fibras comprenden fibras de un filamento o fibras de múltiples filamentos de 2 a 20 filamentos, en el que dichos filamentos en dichas fibras de múltiples filamentos están
20 al menos parcialmente fundidos y fusionados juntos o entrelazados o trenzados juntos.
15. El método de la reivindicación 12, en el que dichas fibras se extienden a través de uno o más aparatos de extensión al menos dos veces y de ese modo se someten a múltiples etapas secuenciales de extensión.