(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 633 926**

(51) Int. CI.:

F41H 5/04 (2006.01)
D06M 15/01 (2006.01)
D06M 15/19 (2006.01)
D06N 3/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2009 PCT/US2009/033726**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09108498**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2009 E 09713776 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2250309**

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

(30) Prioridad:

26.02.2008 US 37370

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

(73) Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07962, US

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

DESCRIPCIÓN

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

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a artículos resistentes a las balas con tratamientos tópicos basados en cera.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

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

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

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

Armaduras corporales duras o rígidas proporcionan una buena resistencia a las balas, pero pueden ser demasiado rígidas y voluminosas. Por consiguiente, prendas de vestir con armadura corporal, tales como chalecos antibalas, se forman preferiblemente a partir de materiales flexibles o de armadura blanda. Sin embargo, aun cuando este tipo de materiales flexibles o blandos exhiben excelentes propiedades de resistencia a las balas, también exhiben generalmente una deficiente resistencia a la abrasión, lo cual afecta a la durabilidad de la armadura. Es deseable en la técnica proporcionar materiales resistentes a las balas blandos y flexibles que tengan una durabilidad y resistencia a la abrasión mejorada. La presente invención proporciona una solución para esta necesidad. De manera más importante, se ha encontrado, inesperadamente, que la presencia de un revestimiento de cera mejoró significativamente la resistencia a la penetración de las balas de los materiales compuestos resistentes a las balas descritos en esta memoria frente a proyectiles tales como balas encamisadas totalmente con metal de 9 mm y balas 44 Magnum.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona un material compuesto resistente a las balas que comprende al menos un sustrato fibroso que tiene un revestimiento multicapa sobre el mismo, en donde dicho sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de 7.93 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de 169.95 cN/dtex (150 g/denier) o más; comprendiendo dicho revestimiento muticapa una capa de un material aglutinante polimérico sobre una superficie de dicha una o más fibras, y una capa de cera sobre la capa de material aglutinante

polimérico, donde la cera se fusiona con el material aglutinante polimérico-sustrato fibroso revestido.

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

i) proporcionar al menos un sustrato fibroso revestido que tiene una superficie; en donde dicho al menos un sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de 7.93 cN.dtex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de aproximadamente 169.95 cN/dtex (150 g/denier) o más; estando las superficies de cada una de dichas fibras sustancialmente revestidas con un material aglutinante polimérico;

ii) aplicar una cera sobre al menos una parte de dicho al menos un sustrato fibroso revestido; y

iii) fundir la cera al sustrato fibroso revestido por medio de un laminador de lecho plano.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención presenta materiales compuestos fibrosos resistentes a la abrasión que tienen una buena durabilidad y una resistencia a la penetración de las balas mejorada. Particularmente, la invención proporciona materiales compuestos fibrosos formados al aplicar un revestimiento multicapa de la invención sobre al menos un sustrato fibroso. Un “sustrato fibroso”, tal como se utiliza en esta memoria, puede ser una fibra sencilla o un tejido, incluido fieltro, que ha sido formado a partir de una pluralidad de fibras. Preferiblemente, el sustrato fibroso es un tejido que comprende una pluralidad de fibras que están unidas en forma de una estructura monolítica, que incluyen telas tejidas y no tejidas. Los revestimientos del material aglutinante polimérico o tanto el material aglutinante polimérico como la cera se pueden aplicar sobre una pluralidad de fibras que están dispuestas en forma de una banda de fibras u otra disposición, que puede o puede no ser considerada como un tejido en el momento del revestimiento. La invención proporciona también tejidos formados a partir de una pluralidad de fibras revestidas, y artículos formados a partir de dichos tejidos.

Los sustratos fibrosos de la invención están revestidos con un revestimiento multicapa que comprende al menos una capa de un material aglutinante polimérico y al menos una capa de una cera, donde dichas capas son diferentes. Al menos una capa del material aglutinante polimérico se aplica directamente sobre una superficie de una o más de las fibras, y al menos un revestimiento tópico de una cera se aplica sobre la parte superior de la capa de material aglutinante polimérico. Como se comenta con mayor detalle más adelante, mientras que el revestimiento de cera está "en la parte superior” de la capa de aglutinante polimérico, los dos no necesitan necesariamente estar en contacto directo uno con el otro.

Las ceras se definen generalmente como materiales que son sólidos a temperatura ambiente, pero que se funden o ablandan sin descomponerse a temperaturas por encima de 40ºC. Son generalmente orgánicas e insolubles en agua a temperatura ambiente, pero pueden ser humectables en agua y pueden formar pastas y geles en algunos disolventes tales como disolventes orgánicos no polares. Las ceras pueden ser ramificados o lineales, pueden tener una alta o baja cristalinidad y tener una polaridad relativamente baja. Sus pesos moleculares pueden oscilar entre 400 y 25.000 y tienen puntos de fusión que oscilan entre 40ºC y 150ºC. Por lo general, no forman películas independientes tales como polímeros de orden superior y, generalmente, son hidrocarburos alifáticos que contienen más átomos de carbono que los aceites y grasas. La viscosidad de las ceras puede variar de baja a alta, dependiendo típicamente del peso molecular de la cera y la cristalinidad. La viscosidad de las ceras por encima de su punto de fusión es típicamente baja, y se prefiere que el revestimiento de cera tópico comprenda una cera de baja viscosidad. Tal como se utiliza en esta memoria, una "cera de baja viscosidad" describe una cera que tiene una viscosidad de fusión de menos de o igual a 0,500 Pascal segundos (Pa.s) (500 centipoises (cps)) a 140ºC. Preferiblemente, una cera de baja viscosidad tiene una viscosidad de menos de 0,250 Pa.s (250 cps) a 140ºC, lo más preferiblemente menos de 0,100 Pa.s (100 cps) a 140ºC. Sin embargo, algunas ceras de polietileno lineal (peso molecular de 2000 a 10.000) y ceras de polipropileno pueden tener una viscosidad de moderada a alta, es decir, tan alta como 10,0 Pa.s (10.000 centipoises) después de la fusión. Los valores de viscosidad se miden utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica y se pueden medir, por ejemplo, utilizando reómetros capilares, de cuerpo de rotación o en movimiento. Una herramienta de medición preferida es un viscosímetro de rotación Brookfield. Las ceras preferidas tienen un peso molecular medio ponderal de 400 a 10.000. Más preferiblemente, las ceras son polímeros sustancialmente lineales y tienen un peso molecular medio ponderal de menos de 1500 y preferiblemente un peso molecular medio numérico de menos de 800.

Ceras adecuadas incluyen tanto ceras naturales como sintéticas y no exclusivamente incluyen ceras origen animal tales como cera de abejas, cera china, cera de goma laca, esperma de ballena y cera de lana (lanolina); ceras vegetales tales como cera de arrayán brabántico, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de ricino, cera de esparto, cera de Japón, cera de aceite de jojoba, cera ouricury, cera de salvado de arroz y cera de soja; ceras

minerales tales como ceras ceresina, cera montana, cera ozocerita y ceras de turba; ceras de petróleo, tales como cera de parafina y ceras microcristalinas; y ceras sintéticas, incluyendo ceras de poliolefina, incluyendo ceras de polietileno y polipropileno, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de estearamida (incluidas las ceras de etileno bis-estearamida), ceras de α-olefina polimerizadas, ceras de amida sustituidas (p. ej., ceras de amida esterificadas o saponificadas sustituidas) y otros ceras químicamente modificadas. También son adecuadas ceras descritas en la patente de EE.UU. 4.544.694. De éstas, las ceras preferidas incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de polietileno ramificado y lineal, ceras de polipropileno, ceras de carnauba, ceras de etileno bis-estearamida (EBS) y combinaciones. La Tabla 1 esboza las propiedades de estas ceras preferidas:

TABLA 1

Cera	Peso Molecular (PM)	Cristalinidad	Densidad	Punto de Fusión (ºC)	Dureza de Penetración (dmm)	Viscosidad Típica por encima de p. de fusión
Parafina	~ 400	Baja	0,9	50-70	10-20	Baja
Microcristalina	~ 650	Baja	0,96	60-90	5-30	Baja
Fischer-Tropsch	~ 600	Muy Alta	0,94	95-100	1-2	Baja
Polietileno Ramificado	1000-10.000	Moderada	0,91-0,94	90-140	1-100	Baja a Moderada
Polietileno Lineal	1000-10.000	Moderada a Muy Alta	0,93-0,97	90-140	<0,5-5	Baja a Alta
Polipropileno	2000-10.000	Muy Alta	0,9	140-150	<0,5	Moderada a Alta
Carnauba	Mezcla de materiales de bajo PM	Alta	0,97	78-85	2-3	Baja
EBS	593	Media a Alta	0,97	135-146	<5	Baja

Otra cera útil en esta memoria comprende una composición subproducto recuperada durante la polimerización de etileno con un catalizador de tipo Ziegler, tal como un catalizador de Ziegler-Natta, a través de un procedimiento convencional conocido en la técnica como el procedimiento de polimerización en suspensión Ziegler. En general, el procedimiento de polimerización en suspensión Ziegler se utiliza para formar homopolímeros de polietileno de alta densidad (HDPE) o copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno-α-olefina. Durante la polimerización, fracciones tipo cera de bajo peso molecular se solubilizan en el diluyente que se utiliza durante la polimerización y pueden ser recuperadas del mismo. Una cera subproducto de este tipo es generalmente una cera de polietileno de alta densidad, típicamente una cera de homopolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,92-0,96 g/cm^3. La cera subproducto se distingue de otras ceras de polietileno hechas por síntesis directa a partir de etileno o hechas por la degradación térmica de resinas de polietileno de alto peso molecular, cada una de las cuales forman polímeros de densidades tanto altas como bajas. Tales ceras subproductos tampoco se recuperan generalmente de otros procesos tales como procedimientos de polimerización en fase gaseosa o procesos de polimerización en disolución.

También son adecuadas para la capa de cera mezclas de cera que comprenden ceras mezcladas con otros materiales que no se consideran ceras. Mezclas de ceras preferidas incluyen mezclas de ceras con polímeros que contienen flúor. Tales polímeros que contienen flúor adecuados incluyen politetrafluoroetileno tal como TEFLON®, que está disponible comercialmente de E.I. duPont de Nemours and Company de Wilmington, Delaware. Mezclas preferidas incluirían desde 5% a 50% por ciento del fluoropolímero en peso de la mezcla, más preferiblemente de 10% a 30% del fluoropolímero en peso de la mezcla. Mezclas de fluoropolímeros/ceras preferidas comprenden ceras orgánicas. También se prefieren mezclas de ceras que comprenden ceras mezcladas con materiales tales como sílice, alúmina y / o mica, que pueden ser utilizados como coadyuvantes de elaboración. Los adyuvantes de procesamiento se pueden incorporar en la mezcla a niveles de hasta 50% en peso de la mezcla, siendo un intervalo preferido de 1% a 25% en peso y uno más preferiblemente de 2% a 10% en peso.

Lo más preferiblemente, el revestimiento de cera comprende una o más ceras de homopolímeros de polietileno tales como ceras Shamrock S-379 y S-394, comercialmente disponibles de Shamrock Technologies, Inc. de Newark, NJ y ceras A-C 6, A-C 7, A-C 8, A-C 9, A-C 617 y A-C 820, comercialmente disponibles de Honeywell International Inc. de Morristown, NJ; ceras de homopolímeros de polietileno oxidadas tales como NEPTUNE™ 5223 N4 y NEPTUNE™ S-250 SD5, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc., y A-C 629 y A-C

673, comercialmente disponibles de Honeywell International Inc.; ceras de etileno bis-estearamida tales como Shamrock S-400, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc., y Acrawax® C, comercialmente disponible de Lonza Group, Ltd. de Basilea, Suiza; ceras de carnauba, como Calidad nº 63 y Calidad nº 200, disponibles comercialmente de Strahl & Pitsch, Inc., de West Babylon, NY y Shamrock S-232, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc.; ceras de parafina tales como Hydropel QB, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc., así como mezclas y aleaciones que contienen cualquiera de estos materiales, tales como FLUOROSLIP™ 731MG, que es una mezcla de PE/PTFE, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc. La cera actúa como una barrera para abrasivos potenciales y también puede rellenar los huecos entre los filamentos de un tejido, aumentando así la integridad del tejido. La cera también puede aumentar la dureza o tenacidad de la superficie del tejido de material compuesto, lo que aumentaría su durabilidad. La cera puede también servir como un lubricante, revestir uniformemente el sustrato con una capa delgada de la cera y potenciar la resistencia a la abrasión.

Los sustratos fibrosos revestidos de la invención están particularmente destinados para la producción de tejidos y artículos con una resistencia superior a la penetración de balas. Para los fines de la invención, artículos que tengan una resistencia superior a la penetración de balas describen aquellos que exhiben excelentes propiedades frente a proyectiles deformables, tales como balas, y frente a la penetración de fragmentos tal como metralla.

Para los fines de la presente invención, una “fibra” es un cuerpo alargado, cuya dimensión en longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de fibras para uso en esta invención pueden variar ampliamente. Éstas pueden ser circulares, planas u oblongas en sección transversal. Por consiguiente, el término fibra incluye filamentos, cintas, tiras y similares con una sección transversal regular o irregular. También pueden ser de una sección transversal multi-lobular irregular o regular que tiene uno o más lóbulos regulares o irregulares que se proyectan desde el eje lineal o longitudinal de las fibras. Se prefiere que las fibras sean de un único lóbulo y que tengan una sección transversal sustancialmente circular.

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

Las fibras de la invención pueden comprender cualquier tipo de fibra polimérica. Más preferiblemente, las fibras comprenden fibras de alta resistencia y de alto módulo de tracción que son útiles para la formación de materiales y artículos resistentes a las balas. Tal como se utiliza en esta memoria, una “fibra de alta resistencia y alto módulo de tracción” es una que tiene una tenacidad preferida de al menos 7.93 cN.dtex (7 g/denier) o más, un módulo de tracción preferido de al menos 169.95 cN.dtex (150 g/denier) o más y preferiblemente una energía a la rotura de al menos aproximadamente 8 J/g o más, cada una de las cuales medidas por la norma ASTM D2256. Tal como se utiliza en esta memoria, el término “denier” se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por cada 9000 metros de fibra o hilo. Tal como se utiliza en esta memoria, el término “tenacidad” se refiere al esfuerzo a la tracción expresado como fuerza (centiNewton o gramos) por unidad de densidad lineal (decitex o denier) de una muestra no sometida a esfuerzo. El “módulo inicial” de una fibra es la propiedad de un material representativo de su resistencia a la deformación. La expresión “módulo de tracción” se refiere a la relación del cambio en la tenacidad, expresado en centiNewton por decitex o gramos-fuerza por denier (g/d) al cambio en el esfuerzo, expresado como una fracción de la longitud de la fibra original (cm/cm o pulgada/pulgada).

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

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

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

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

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

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

Los otros tipos de fibra adecuados para uso en la presente invención incluyen fibras de varillas rígidas tales como fibras M5® y combinaciones de todos los materiales anteriores, todos los cuales están comercialmente disponibles. Por ejemplo, las capas fibrosas pueden formarse a partir de una combinación de fibras SPECTRA® y fibras Kevlar®. Las fibras M5® se forman a partir de piridobisimidazol-2,6-diilo (2,5-dihidroxi-p-fenileno) y se fabrican por Magellan Systems International de Richmond, Virginia, y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478. Fibras específicamente preferidas incluyen fibras M5®, fibras SPECTRA® de polietileno, fibras de aramida Kevlar® y fibras de aramida TWARON®. Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado tal como, por ejemplo, de 55.6 a 3330 dtex (de 50 a 3000 denier), más preferiblemente de 222 a 3330 dtex (de 200 a 3000 denier), todavía más preferiblemente de 722 a 2220 dtex (de 650 a 2000 denier), y lo más preferiblemente de 889 a 1670 dtex (de 800 hasta 1500 denier). La selección viene gobernada por consideraciones de eficacia balística y coste. Fibras más finas son más costosas de fabricar y de tejer, pero pueden producir una mayor eficacia balística por unidad de peso.

Las fibras más preferidas para los fines de la invención son fibras de polietileno de cadena extendida de alta resistencia y alto módulo de tracción o fibras de para-aramida de alta resistencia y alto módulo de tracción. Tal como se establece anteriormente, una fibra de alta resistencia y alto módulo de tracción es una que tiene una tenacidad preferida de 7.93 cN/dtex (7 g/denier) o más, un módulo de tracción preferido de 169.95 cN/dtex (150 g/denier) o más y una energía a la rotura preferida de 8 J/g o más, cada uno medido mediante la norma ASTM D2256. En la realización preferida de la invención, la tenacidad de las fibras debería ser de 17.00 cN/dtex (15 g/denier) o más, de preferencia 22.66 cN/dtex (20 g/denier) o más, con mayor preferencia 28.33 cN/dtex (25 g/denier) o más y de la manera más preferible, 33.99 cN/dtex (30 g/denier) o más. Las fibras de la invención tienen también un módulo de tracción preferido de aproximadamente 339.9 cN/dtex (300 g/denier) o más, con mayor preferencia de 453.2 cN/dtex (400 g/denier) o más, con mayor preferencia de 566.5 cN/dtex (500 g/denier) o más, con mayor preferencia de 1133 cN/dtex (1000 g/denier) o más y de la manera más preferible 1700 cN/dtex (1500 g/denier) o más. Las fibras de la invención tienen también una energía a la rotura preferida de 15 J/g o más, de manera más preferible de 25 J/g o más, de manera más preferible de 30 J/g o más y lo más preferiblemente tienen una energía a la rotura de 40 J/g o más.

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

La capa de material aglutinante polimérico, también conocido en la técnica como material de la matriz, comprende preferiblemente al menos un material que se utiliza convencionalmente en la técnica como un material aglutinante polimérico o de la matriz, que une una pluralidad de fibras entre sí por medio de sus características adhesivas inherentes o después de haber sido sometido a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. Estos materiales incluyen tanto materiales elastoméricos de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Materiales elastoméricos de bajo módulo preferidos son los que tienen un módulo de tracción inicial menor que 6.000 psi (41,3 MPa) según se mide a 37ºC por la norma ASTM D638. Materiales rígidos de alto módulo preferidos tienen generalmente un módulo de tracción inicial mayor. Tal como se utiliza a lo largo de esta memoria, la expresión módulo de tracción significa el módulo de elasticidad según se mide por la norma ASTM 2256 para una fibra y por la norma ASTM D638 para un material aglutinante polimérico. Generalmente, es necesario un revestimiento de aglutinante polimérico para fundir eficazmente, es decir, consolidar una pluralidad de capas de fibras no tejidas. El material aglutinante polimérico se puede aplicar sobre toda la superficie específica de las fibras individuales, o solamente sobre una superficie específica parcial de las fibras. Lo más preferiblemente, el revestimiento del material aglutinante polimérico se aplica sobre esencialmente toda la superficie específica de cada una de las fibras individuales que forman una tela tejida o no tejida de la invención. En los casos en los que los tejidos comprenden una pluralidad de hilos, cada una de las fibras que forma una hebra de hilo sencilla se reviste preferiblemente con el material aglutinante polimérico.

Un material aglutinante polimérico elastomérico puede comprender una diversidad de materiales. Un material aglutinante elastomérico preferido comprende un material elastomérico de bajo módulo. Para los fines de esta invención un material elastomérico de bajo módulo tiene un módulo de tracción, medido a 6.000 psi (41,4 MPa) o menor de acuerdo con los procesos de ensayo de la norma ASTM D638. Preferiblemente, el módulo de tracción del elastómero es de 4.000 psi (27,6 MPa) o menor, más preferiblemente de 2.400 psi (16,5 MPa) o menor, más preferiblemente de 1.200 psi (8,23 MPa) o menor, y lo más preferiblemente es de 500 psi (3,45 MPa) o menor. La temperatura de transición vítrea (Tg) del elastómero es preferiblemente de 0ºC o menor, más preferiblemente de -40ºC o menor, y lo más preferiblemente de -50ºC o menor. El elastómero tiene también un alargamiento a la rotura preferido de al menos 50%, más preferiblemente al menos 100%, y lo más preferiblemente tiene un alargamiento a la rotura de al menos 300%.

Para el revestimiento aglutinante polimérico se puede utilizar una amplia diversidad de materiales y formulaciones con un bajo módulo. Ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonatado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, copolímeros de etileno y combinaciones de los mismos, y otros polímeros y copolímeros de bajo módulo. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos, o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más materiales termoplásticos.

Particularmente útiles son copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros vinil-aromáticos. Butadieno e isopreno son elastómeros de dienos conjugados preferidos. Estireno, vinil-tolueno y *t*-butil-estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno se pueden hidrogenar para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburos saturados. Los polímeros pueden ser simples copolímeros de tres bloques del tipo A-B-A, polímeros multi-bloques del tipo $(AB)_n$ (n = 2-10) o copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ (x = 3-150); en donde A es un bloque de un monómeros polivinil-aromático, y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros se producen comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX y se describen en el boletín “Kraton Thermoplastic Rubber”, SC-68-81. Los materiales aglutinantes poliméricos de bajo módulo más preferidos comprenden copolímeros de bloques estirénicos, particularmente copolímeros de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, vendidos bajo la marca registrada KRATON®, comercialmente producidos por Kraton Polymers y polímeros acrílicos HYCAR®, comercialmente disponibles de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio.

Polímeros rígidos de alto módulo preferidos, útiles para el material aglutinante polimérico, incluyen polímeros tales como un polímero de éster vinílico o un copolímero de bloques de estireno-butadieno, y también mezclas de

polímeros tales como éster vinílico y ftalato de dialilo o fenol-formaldehído y polivinil-butiral. Un material de elevado módulo particularmente preferido es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados carbono-carbono, tales como metil-etil-cetona, y que poseen un elevado módulo de tracción cuando se curan a al menos 1 x 10^5 psi (689,5 MPa) según se mide por la norma ASTM D638. Materiales rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159.

En las realizaciones preferidas de la invención, la capa de material aglutinante polimérico comprende un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, un polímero de policarbonato, un polímero de poliacetal, un polímero de poliamida, un polímero de polibutileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, un ionómero, un copolímero de estireno-isopreno, un copolímero de estireno-butadieno, un copolímero de estireno-etileno/butileno, un copolímero de estireno-etileno/propileno, un polímero de polimetil-penteno, un copolímero de estireno-etileno/butileno hidrogenado, un copolímero de estireno-etileno/butileno funcionalizado con anhídrido maleico, un copolímero de estireno-etileno/butileno funcionalizado con ácido carboxílico, un polímero de acrilonitrilo, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, un polímero de polipropileno, un copolímero de polipropileno, un polímero epoxi, un polímero novolaca, un polímero fenólico, un polímero de éster vinílico, un polímero de caucho de nitrilo, un polímero de caucho natural, un polímero de acetato-butirato de celulosa, un polímero de polivinil-butiral, un polímero acrílico, un copolímero acrílico o un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos.

También son útiles en esta memoria materiales aglutinantes poliméricos que contienen flúor, así como mezclas de polímeros que no contienen flúor con polímeros que contienen flúor. Tal como se utiliza en esta memoria, un polímero "que contiene flúor" incluye polímeros fluorados y materiales que contienen fluorocarbonos (es decir, resinas de fluorocarbono). Una "resina de fluorocarbono" generalmente se refiere a polímeros que incluyen grupos de fluorocarbono. Materiales de fluoropolímero y resina de fluorocarbono útiles en esta memoria incluyen homopolímeros de fluoropolímero, copolímeros de fluoropolímero o mezclas de los mismos como son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. números 4.510.301, 4.544.721 y 5.139.878. También se prefieren polímeros modificados con fluorocarbono, particularmente fluoro-oligómeros y polímeros fluorados formados por injerto de cadenas laterales de fluorocarbono en poliéteres convencionales (es decir, poliéteres modificados con fluorocarbono), poliésteres (es decir, poliésteres modificados con fluorocarbono), polianiones (es decir, polianiones modificados con fluorocarbono) tal como ácido poliacrílico (es decir, ácido poliacrílico modificado con fluorocarbono) o poliacrilatos (es decir, poliacrilatos modificados con fluorocarbono) y poliuretanos (es decir, poliuretanos modificados con fluorocarbono). Estas cadenas laterales de fluorocarbonos o compuestos perfluorados se producen generalmente mediante un proceso de telomerización y se denominan generalmente como fluorocarbonos C_8. Por ejemplo, una resina de fluoropolímero o fluorocarbono puede derivarse de la telomerización de un fluoro-compuesto insaturado, formando un fluorotelómero, en que dicho fluorotelómero se modifica adicionalmente para permitir la reacción con un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano, y en que el fluorotelómero se injerta a continuación en un poliéter, poliéster, polianión, ácido poliacrílico, poliacrilato o poliuretano. Buenos ejemplos representativos de estos polímeros que contienen fluorocarbono son productos de fluoropolímero NUVA®, disponibles comercialmente de Clariant International, Ltd. de Suiza. Otras resinas de fluorocarbono, fluoro-oligómeros y fluoropolímeros que tienen cadenas laterales a base de perfluoro-ácido y a base de perfluoro-alcohol y también son las más preferidas. Los fluoropolímeros y resinas de fluorocarbono que tienen cadenas laterales de fluorocarburos de longitudes más cortas, tales como C_6, C_4 o C_2, son también adecuados tales como productos fluoroquímicos PolyFox™, disponible comercialmente de Omnova Solutions, Inc. de Fairlawn, Ohio.

Las propiedades de rigidez, impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos fibrosos de la invención se ven afectadas por el módulo de tracción de los polímeros aglutinantes que revisten las fibras. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.623.574 describe que materiales compuestos reforzados con fibras, construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tracción menores que aproximadamente 6.000 psi (41.300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación tanto con materiales compuestos construidos con polímeros de mayor módulo, como también en comparación con la misma estructura de fibra sin uno o más revestimientos de un material aglutinante polimérico. Sin embargo, polímeros aglutinantes poliméricos de bajo módulo de tracción también proporcionan materiales compuestos de menor rigidez. Además, en determinadas aplicaciones, particularmente aquellas en donde un material compuesto debe funcionar tanto en modos anti-balísticos como estructurales, existe la necesidad de una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de material aglutinante polimérico a utilizar variará en función del tipo de artículo a formar a partir de los tejidos de la invención. Con el fin de conseguir un compromiso en ambas propiedades, un material aglutinante polimérico adecuado puede comprender también una combinación de materiales tanto de módulo bajo como de módulo alto. Cada una de las capas del polímero o cera puede también incluir cargas tales como negro de carbono o sílice, aditivo de procesamiento puede ser extendida con aceites o puede estar vulcanizada mediante azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación, si es apropiado, tal como se conoce bien en la técnica.

Para producir un artículo de tejido que tenga suficientes propiedades de resistencia balística, la proporción de fibras que forman el tejido comprende preferiblemente de 50% a 98% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados, más preferiblemente de 70% a 95%, y lo más preferiblemente de 78% a 90% en peso de las fibras, más los revestimientos. Así, el peso total de los revestimientos combinados comprende preferiblemente de 1% a 50% en peso, más preferiblemente de 2% a 30%, más preferiblemente de 10% a 22%, y lo más preferiblemente de 14% a 17% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados, en donde el 16% es el más preferido para telas no tejidas. Un contenido en aglutinante/matriz bajo es apropiado para telas tejidas, en donde un contenido de aglutinante mayor que cero pero menor que 10% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados, es el más preferido. El peso del revestimiento basado en cera tópico oscila preferiblemente entre 0,01% y 7,0% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 3,0%, y lo más preferiblemente de 0,2% a 2,0% en peso de las fibras, más el peso de los revestimientos combinados. Estos intervalos incluirían los revestimientos de ambas caras de un sustrato de tejido, en que es preferible que cada una de las superficies tenga un peso del revestimiento equivalente. Variarán los correspondientes grosores de los revestimientos de cera que alcanzan estos pesos de los revestimientos deseados. Diferentes ceras tienen diferentes densidades, que resultarían en diferentes grosores para el mismo peso del revestimiento, y diferentes tejidos pueden tener superficies únicas que pueden requerir pesos mayores o menores de los revestimientos para alcanzar el comportamiento óptimo.

Cuando se forman telas no tejidas, el revestimiento aglutinante polimérico se aplica a una pluralidad de fibras en forma de una banda de fibras (p.ej., una formación paralela o un fieltro) u otra disposición, en que con ello las fibras son revestidas sobre, impregnadas con, embebidas en o aplicadas de otro modo con el revestimiento. Las fibras están dispuestas preferiblemente en una o más capas de fibras, y las capas se consolidan después siguiendo técnicas convencionales. En otra técnica, las fibras se revisten, se disponen aleatoriamente y se consolidan formando un fieltro. Cuando se forman telas tejidas, las fibras se pueden revestir con el revestimiento aglutinante polimérico ya sea antes o después de tejer, preferiblemente después. Técnicas de este tipo son bien conocidas en la técnica. Artículos de la invención pueden comprender también combinaciones de telas tejidas, telas no tejidas formadas a partir capas de fibras unidireccionales y telas de fieltro no tejidas.

Después de ello, el revestimiento tópico del material basado en cera se aplica sobre al menos una superficie del tejido consolidado (u otro sustrato fibroso) sobre la capa de material aglutinante polimérico. Por consiguiente, los sustratos fibrosos de la invención están revestidos con revestimientos multicapa que comprenden al menos una capa de un material aglutinante polimérico sobre una superficie de dicha una o más fibras, y al menos una capa de una cera en la parte superior de la capa de material aglutinante polimérico. Preferiblemente, ambas superficies exteriores del tejido están revestidas con la cera para mejorar la durabilidad global del tejido, pero revestir con la cera sólo una superficie exterior del tejido proporcionará una resistencia mejorada a la abrasión, especialmente si se tiene cuidad de mantener la orientación correcta de las capas de tejido en el artículo final, y añaden menos peso. Para mantener adicionalmente un material compuesto de bajo peso, realizaciones preferidas incluyen preferiblemente sólo una capa del material aglutinante polimérico y una capa de la cera. Sin embargo, múltiples capas de material aglutinante polimérico y/o múltiples capas de cera se pueden aplicar a un sustrato fibroso. Cuando están presentes capas o revestimientos adicionales, tales materiales pueden estar situados en (o entre) el (o cualquier) revestimiento(s) de aglutinante polimérico y/o revestimiento(s) de cera. Cuando están presentes revestimientos de aglutinante y/o de cera adicionales, cada una de las capas de cera puede ser la misma o diferente que la otra capa de cera y cada una de las capas de aglutinante polimérico puede ser la misma o diferente que las otras capas de aglutinante polimérico. Por ejemplo, una capa de cera de parafina se puede aplicar en la parte superior de una capa de una cera de homopolímero de polietileno.

En otra realización, una capa de refuerzo se puede aplicar entre el aglutinante polimérico y el revestimiento de cera tópico. Por lo tanto, mientras que el revestimiento de cera está “en la parte superior de” la capa de aglutinante polimérico, ambas no tienen necesariamente que estar en contacto directo entre sí. Capas de refuerzo adecuadas incluyen, de forma no exclusiva, capas de polímeros termoplásticos tales como capas formadas a partir de poliolefinas , poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, fluoropolímeros y co-polímeros, y mezclas de los mismos. En otra realización alternativa, un revestimiento de un material de alta fricción, p. ej., un polvo de sílice, se puede aplicar a la parte superior del aglutinante polimérico, seguido de un revestimiento de cera tópico. Además, una o más capas de otros materiales orgánicos o inorgánicos se pueden aplicar a la parte superior del aglutinante polimérico, seguido de un revestimiento de cera tópica. Materiales inorgánicos útiles incluyen, de manera no exclusiva, un material cerámico, vidrio, un material compuesto relleno de metal, un material compuesto relleno de material cerámico, un material compuesto relleno de vidrio, un cermet (material compuesto de materiales cerámicos y metálicos), aceros de elevada dureza, aleación de aluminio para armadura, titanio o una combinación de los mismos. En aún otra realización alternativa, materiales compuestos resistentes a balas pueden incluir un primer revestimiento de un material aglutinante polimérico sobre la o las fibras, luego un revestimiento de cera tópica sobre el revestimiento de aglutinante, seguido de un revestimiento tópico final de un material basado en

silicona sobre la cera. Por consiguiente, son posibles muchas variaciones diferentes, en que se prefieren variaciones de aglutinante/cera/silicona, aglutinante/abrasivo7cera, aglutinante/capa de refuerzo/cera y aglutinante/cera mezclada con adyuvante de procesamiento. No obstante, sigue siendo lo más preferido que la capa más externa en una o más superficies exteriores de un sustrato fibroso sea una capa de cera. El revestimiento multicapa se aplica preferiblemente sobre la parte superior de cualquier acabado de fibras pre-existente tal como un acabado de hilatura, o un acabado de fibras pre-existente puede ser al menos parcialmente separado antes de aplicar los revestimientos. La cera solamente necesita estar sobre una o las dos superficies exteriores del tejido compuesto, y las fibras individuales no necesitan ser revestidas con el mismo.

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

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

Se pueden utilizar otras técnicas para aplicar a las fibras el revestimiento aglutinante polimérico, que incluye el revestimiento del precursor (fibra de gel) de alto módulo, antes de que las fibras sean sometidas a una operación de estiramiento a alta temperatura, ya sea antes o después de la separación del disolvente de la fibra (si se utiliza una técnica de formación de fibras de hilatura en gel). La fibra se puede luego estirar a temperaturas elevadas para producir las fibras revestidas. La fibra de gel se puede hacer pasar a través de una disolución del polímero de revestimiento apropiado bajo condiciones para conseguir el revestimiento deseado.

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

Las fibras aglutinantes revestidas se pueden transformar en telas no tejidas que comprenden una pluralidad de capas fibrosas solapantes y no tejidas que se consolidan en un elemento monolítico de capa única. Lo más preferiblemente, cada una de las capas comprende una disposición de fibras no solapantes que están alineadas en una disposición unidireccional, esencialmente paralela. Este tipo de disposición de las fibras es conocido en la técnica como una “unicinta” (cinta unidireccional) y se le alude en esta memoria como una “capa sencilla”. Tal como se utiliza en esta memoria, una “disposición” describe una disposición ordenada de fibras o hilos, y una “disposición paralela” describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. Una “capa” de fibras describe una disposición plana de fibras o hilos tejidos o no tejidos que incluyen una o más capas. Tal como se utiliza en esta memoria, una estructura de “capa sencilla” se refiere a una estructura monolítica compuesta por una o más capas de fibras individuales que han sido consolidadas en una estructura unitaria sencilla. Por “consolidar” se quiere dar a entender que el revestimiento de aglutinante polimérico junto con cada una de las capas de fibras se combinan en una capa unitaria sencilla. La consolidación puede producirse a través de secado, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Calor y/o presión pueden no ser necesarios, dado que las fibras o las

capas de tejido pueden ser pegadas entre sí, como es el caso en un proceso de laminación en húmedo. La expresión “material compuesto” se refiere a combinaciones de fibras con uno o los dos de los revestimientos y un material compuesto resistente a la abrasión que incluirá el revestimiento basado en cera. Esto se conoce convencionalmente en la técnica.

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

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

Lo más típicamente, telas no tejidas incluyen de 1 a 6 capas, pero pueden incluir tantas como 10 a 20 capas según se desee para diversas aplicaciones. Cuanto mayor sea el número de capas, esto se traduce en una mayor resistencia balística pero también en un mayor peso. Por consiguiente, el número de capas de fibras que forman un tejido o un artículo de la invención varía en función del uso final del tejido o artículo. Por ejemplo, en chalecos antibalas para aplicaciones militares, con el fin de formar un material compuesto de un artículo que consigue una densidad deseada de 1,0 libras por pie cuadrado de área (4,9 kg/m^2), se puede requerir un total de 20 capas (o estratos) a 60 capas (o estratos) individuales, en donde las capas/estratos pueden ser telas tejidas, tricotadas, afieltradas o no tejidas (con fibras orientadas paralelas u otras disposiciones), formadas a partir de las fibras de alta resistencia descritas en esta memoria. En otra realización, chalecos antibalas para los cuerpos de seguridad pueden tener un cierto número de capas/estratos, basado en el Nivel de Amenaza del Instituto de Nacional de Justicia (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco de Nivel de Amenaza IIIA de NIJ, puede existir un total de 22 capas/estratos. Para un Nivel de Amenaza de NIJ inferior, se pueden emplear menos capas/estratos.

Telas no tejidas consolidadas se pueden construir utilizando métodos bien conocidos, tal como mediante los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. Como es bien conocido en la técnica, la consolidación se realiza situando las capas de fibras individuales una sobre otra bajo condiciones de suficiente calor y presión para determinar que las capas se combinen formando un tejido unitario. La consolidación se puede realizar a temperaturas que oscilen entre 50ºC y 175ºC, de preferencia de 105ºC a 175ºC, y a presiones que oscilen entre 5 psig (0,034 MPa) y 2.500 psig (17 MPa), durante 0,01 segundos a 24 horas, de preferencia de 0,02 segundos a 2 horas. Cuando se calienta, es posible que pueda provocarse que los revestimientos de aglutinantes poliméricos se peguen o fluyan sin fundirse por completo. Sin embargo, generalmente, si se provoca que se fundan los materiales aglutinantes poliméricos, se requiere una presión relativamente pequeña para formar el material compuesto, mientras que si los materiales aglutinantes sólo se calientan hasta un punto de pegajosidad, típicamente se requiere más presión. Tal como es convencionalmente conocido en la técnica, la consolidación se puede realizar en un conjunto de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave.

Alternativamente, la consolidación se puede conseguir moldeando bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presión de 50 psi (344,7 kPa) hasta 5.000 psi (34.470 kPa), con mayor preferencia de 100 psi (689,5 kPa) a 1.500 psi (10.340 kPa), lo más preferiblemente de 150 psi (1.034 kPa) a 1.000 psi (6.895 kPa). El moldeo puede realizarse alternativamente a presiones elevadas de 500 psi (3.447 kPa) hasta 5.000 psi, más preferiblemente de 750 psi (5.171 kPa) hasta 5.000 psi (34.470 kPa), y más preferiblemente de 1.000 psi (6.895 kPa a 5.000 psi (34.470 kPa). La etapa de moldeo puede durar de 4 segundos a 45 minutos. Temperaturas de moldeo preferidas oscilan entre 200ºF (~93ºC) a 350ºF (~177ºC), más

preferiblemente a una temperatura de 200ºF a 300ºF (~149ºC), y lo más preferiblemente a una temperatura de 200ºF a 280ºF (~121ºC). La presión bajo la cual se moldean los tejidos de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto mayor sea la presión a la que se moldean los tejidos, tanto mayor será la rigidez, y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, grosor y composición de las capas de tejido y de los tipos de revestimiento de aglutinante polimérico afectan también directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los tejidos de la invención. Lo más habitualmente, una pluralidad de bandas de fibras ortogonales se “pegan” juntas con el polímero de la matriz y discurren a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y resistencia mecánica de la unión.

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

En cualquier proceso, temperaturas, presiones y tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento de aglutinante polimérico, del contenido de aglutinante polimérico (de los revestimientos combinados), del proceso utilizado y del tipo de fibra. Los tejidos de la invención pueden ser calandrados opcionalmente bajo calor y presión para alisar o pulir su superficie. Métodos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

Telas tejidas se pueden formar utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica, utilizando cualquier tejido de tela, tal como tejido plano, tejido pata de gallo, tejido de cestería, tejido satén, tejido sarga y similares. El tejido plano es el más común, en el que las fibras son tejidas conjuntamente en una orientación ortogonal de 0º/90º. Antes del tejido, las fibras individuales de cada uno de los materiales de tela tejida pueden o pueden no ser revestidas con la capa de material aglutinante polimérico. La capa de cera se reviste de la manera más preferible sobre la tela tejida. En otra realización, puede estar ensamblada una estructura híbrida, en que tanto telas tejidas como no tejidas están combinadas e interconectadas tal como mediante consolidación, en cuyo caso la capa de cera se reviste lo más preferiblemente sobre las superficies exteriores de la estructura híbrida.

Después de revestir el sustrato o los sustratos fibrosos con el material aglutinante polimérico, los sustratos se revisten entonces con cera. En las realizaciones típicas de la invención, el sustrato fibroso es una tela tejida o no tejida. En el caso de una tela multi-capa, no tejida, la tela se aplica a la superficie o superficies de la tela después de la consolidación de las múltiples capas. La cera se puede aplicar de manera que cubra todo o sustancialmente todo el revestimiento de material aglutinante polimérico en las fibras. Lo más preferiblemente, el revestimiento tópico de las ceras se aplica sólo parcialmente sobre las fibras revestidas o el tejido revestido, es decir, sólo es necesario revestir la superficie exterior del tejido.

La cera se aplica al sustrato fibroso por encima de material aglutinante polimérico. Esto se puede hacer, por ejemplo, a través de un revestimiento con polvo manualmente o automatizado, técnicas de pulverización de polvo o de revestimiento por dispersión. Cuando se reviste manualmente, una cera en polvo (pura) seca se aplica manualmente sobre una o ambas superficies de una muestra de sustrato fibroso. A continuación, la muestras se hace pasar a través de un laminador de lecho plano a una temperatura suficiente para prensar/fundir, fusionar la cera en/sobre las superficies del tejido de material compuesto. Temperaturas adecuadas variarán y generalmente oscilarán entre las condiciones ambiente hasta temperaturas justo por debajo de la temperatura de descomposición de los materiales. En la técnica automatizada, el sustrato se reviste preferiblemente con un polvo de cera mediante un revestidor de polvo o revestidor por dispersión a la entrada de un laminador de lecho plano. El revestidor se puede calibrar con cada una de las ceras específicas para suministrar una cantidad conocida de cera por unidad de superficie del tejido compuesto en base a la tasa de goteo de la tela y de la velocidad lineal del tejido compuesto, permitiendo una recogida del peso dirigida de la cera por el tejido compuesto. Después, el sustrato se alimenta al laminador de lecho plano como antes. Opcionalmente, la cera recientemente aplicada se puede pulir sobre la superficie del tejido compuesto con un rodillo de pulido antes de penetrar en el laminador de lecho plano. La cera se puede aplicar también en forma sólida, no en polvo, o a partir de una disolución o dispersión, o mediante cualquier otro medio útil que será fácilmente determinado por un experto en la técnica.

El grosor de los tejidos individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales. Una tela tejida preferida tendrá un grosor preferido de 25 µm a 500 µm por capa, mas preferiblemente de 50 µm a 385 µm, y lo más preferiblemente de 75 µm a 255 µm por capa. Una tela no tejida preferida, es decir, una red no tejida, de capa sencilla y consolidada tendrá un grosor preferido de 12 µm a 500 µm, más preferiblemente de 50 µm a 385 µm, y

lo más preferiblemente de 75 µm a 255 µm, en donde una red de capa sencilla consolidada incluye típicamente dos capas consolidadas (es decir, dos unicintas). El grosor del revestimiento tópico basado en cera variará en función del tipo de cera y el peso del revestimiento deseado, pero el rango más preferido sería de 0,5 µm a 5 µm (por superficie de tela), sin embargo no se pretende que este rango sea limitante. Aun cuando se prefieren grosores de este tipo, ha de entenderse que también se pueden producir otros grosores para satisfacer una necesidad particular y todavía caerán dentro del alcance de la presente invención.

Los tejidos de la invención tendrán una densidad superficial preferida de 50 gramos/m^2 (gsm) (0,01 libras/pie^2 (psf)) a 1.000 gsm (0,2 psf). Densidades superficiales más preferidas para los tejidos de la invención oscilarán entre 70 gsm (0,014 psf) y 500 gsm (0,1 psf). La densidad superficial más preferida para tejidos de esta invención oscilará entre 100 gsm (0,02 psf) y 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención, que comprenden múltiples capas individuales de tejido apiladas una sobre la otra tendrán, además una densidad superficial preferida de 1.000 gsm (0,2 psf) a 40.000 gsm (8,0 psf), mas preferiblemente de 2.000 gsm (0,40 psf) a 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente de 3.000 gsm (0,60 psf) a 20.000 gsm (4,0 psf), y lo más preferiblemente de 3.750 gsm (0,75 psf) a 10.000 gsm (2,0 psf).

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

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

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

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

De manera más importante, se ha encontrado, inesperadamente, que la presencia de un revestimiento de cera mejoró significativamente la resistencia a la penetración de las balas de los materiales compuestos resistentes a las balas descritos en esta memoria frente a proyectiles de alta energía. Tal como se ilustra en los ejemplos que figuran más adelante, se ha encontrado, de manera muy inesperada, que la presencia de un revestimiento de cera elevó la V_{50} de balas de 9 mm de los diversos materiales compuestos, por término medio, en aproximadamente 80 pies/segundo (24 m/s) y elevó la V_{50} de balas de 44 Magnum de los diversos materiales compuestos, por término medio, en aproximadamente 74 pies/segundo (23 m/s). Por lo tanto, los materiales de la invención alcanzan de manera deseable tanto una resistencia potenciada a la abrasión como una resistencia mejorada a la penetración de las balas.

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención:

EJEMPLOS

Diversas muestras de tejido se sometieron a ensayo para la resistencia a la abrasión tal como se ejemplifica a continuación. Cada una de las muestras comprendía fibras de aramida de 1000 denier TWARON® tipo 2000 que estaban revestidas con un material aglutinante polimérico. Para las muestras A1-A8 el material aglutinante era un polímero acrílico modificado con fluorocarbono y basado en agua (84,5% en peso de copolímero acrílico vendido como HYCAR® 26-1199, comercialmente disponible de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® NT X490, comercialmente disponible de Clariant International , Ltd. de Suiza y 0,5% en peso de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3, comercialmente disponible de Dow Chemical Company de Midland, Michigan). Para las muestras B1-B8, el material aglutinante era una mezcla de fluoropolímero/caucho de nitrilo (84,5% en peso de polímero de caucho de nitrilo vendido como TYLAC®868073 de Dow Reichhold de North Carolina; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® TTH U y 0,5% en peso de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3).

Cada una de las muestras de tejido eran telas no tejidas y consolidadas con una estructura de dos capas (dos unicintas), 0º/90º. Los tejidos tenían un peso superficial y una densidad superficial total (TAD) (densidad superficial de los tejidos, incluidas las fibras y el material aglutinante polimérico) que eran iguales para cada una de las muestras. El contenido de fibras de cada uno de los tejidos era de aproximadamente 85%, siendo el 15% restante el material aglutinante polimérico que no contiene cera. Cada una de las muestras revestidas con cera A2-A8 y B2-B8 estaba revestidas con las siguientes ceras. Las muestras A2 y B2 estaban revestidas por ambas caras con Shamrock FLUOROSLIP™731MG, que es una mezcla de cera de polietileno, cera de carnauba y politetrafluoroetileno, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Las muestras A3 y B3 estaban revestidas por ambas caras con Shamrock Hydropel QB, que es una aleación de cera de parafina y una cera sintética, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Las muestras A4 y B4 estaban revestidas por ambas caras con Shamrock S-400 N5, que es una cera de etileno bis-estearamida, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Las muestras A5 y B5 estaban revestidas por ambas caras con Shamrock Neptune 5031, que es una cera oxidada basada en politetrafluoroetileno, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Las muestras A6 y B6 estaban revestidas por ambas caras con Shamrock S-232 N1, que es una mezcla de cera de polietileno y cera de carnauba, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Las muestras A7 y B7 estaban revestidas por ambas caras con politetrafluoroetileno Shamrock SST-4MG, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Las muestras A8 y B8 estaban revestidas con politetrafluoroetileno Shamrock SST-2, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. Cada una de las muestras revestidas con cera consistía en aproximadamente 2% en peso de la cera y 98% en peso del tejido compuesto, en peso del tejido más la matriz/aglutinante y la cera. Cada una de estas muestras revestidas con cera fue revestida esparciendo manualmente un exceso de la cera sobre ambas superficies de la muestra, puliendo la cera alrededor de las superficies de la capa y separando el exceso de cera que no se adhería a las superficies de la capa. Seguidamente, cada una de las Muestras A2 a A8 y B2 a B8 se procesaron haciéndolas pasar a través de un laminador de lecho plano ajustado a 220ºF (104,44ºC) para prensar/fundir/fusionar la cera en/ sobre la superficie de la capa.

Cada una de las dieciséis muestras A1 a A8 y B1 a B8 arriba descritas fueron sometidas a ensayo en cuanto a la resistencia a la abrasión a través de un método de ensayo con Diafragma Inflado modificado de la norma ASTM D3886. Las modificaciones al método de ensayo estándar ASTM D3886 consistían en ajustar la carga superior a 2,27 kg (5 libras), la presión del diafragma a 27,6 kPa (4 psi) y el funcionamiento durante 2000 ciclos para la evaluación. Las muestras A1 y B1 se consideraron controles que no estaban revestidos con cera sobre su superficie. Los resultados se cuantifican como “Pasa” o “Falla” en base al requisito de características de superficie no rota después de 2000 ciclos (con un peso de la carga superior de 5 libras y una presión del diafragma de 4 psi). Tanto la muestra como el abrasivo eran idénticos para cada uno de los ejemplos. La Tabla 2 resume los resultados.

TABLA 2

Resistencia a la Abrasión			
Método de Diafragma Inflado Modificado* ASTM 41D3886			
Ejemplo	Muestra	Revestimiento de Cera	Resultado
1	A1	Ninguno	Falla
2	A2	FLUOROSLIP™731MG	Pasa
3	A3	Hydropel QB	Pasa
4	A4	S-400 N5	Pasa
5	A5	Neptune 5031	Pasa
6	A6	S-232 N1	Pasa
7	A7	SST-4MG	Pasa
8	A8	SST-2	Pasa
9	B1	Ninguno	Falla
10	B2	FLUOROSLIP™731MG	Pasa
11	B3	Hydropel QB	Pasa
12	B4	S-400 N5	Pasa
13	B5	Neptune 5031	Pasa
14	B6	S-232 N1	Pasa
15	B7	SST-4MG	Pasa
16	B8	SST-2	Pasa
* Modificado por: el peso de carga superior (sobre el abrasivo) se ajustó a 5 libras (2,27 kg) y el número de ciclos se ajustó a 2000			

Estos datos ilustran que la aplicación de un revestimiento tópico de cera sobre la superficie de un tejido compuesto mejora grandemente la resistencia a la abrasión y la durabilidad del tejido compuesto.

EJEMPLOS 17-33

Diversas muestras de tejido se sometieron a ensayo en cuanto al comportamiento balístico tal como se ejemplifica más adelante. Cada una de las muestras comprendía fibras de aramida de 1000-deniere TWARON® tipo 2000 que estaba revestida con un material aglutinante polimérico e incluían cuarenta y cinco capas de fibras de 15" x 15" (38,1 cm x 38,1 cm). Para las muestras C1-C5, el material aglutinante era un polímero de poliuretano no modificado, basado en agua. Para las muestras D1-D5, el material aglutinante era un polímero de poliuretano basado en agua, no modificado. Para las Muestras B1-B4, el revestimiento que no contiene silicio es un polímero acrílico basado en agua y modificado con fluorocarburos (84,5% en peso de copolímero acrílico vendido como HYCAR® 26-1199, comercialmente disponible de Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® NT X490, comercialmente disponible de Clariant International, Ltd de Suiza; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3, comercialmente disponible de Dow Chemical Company de Midland, Michigan). Para las Muestras E1-E7, el material aglutinante fue una mezcla de fluoropolímero/caucho de nitrilo (84,5% en peso de polímero de caucho de nitrilo vendido como TYLAC® 68073 de Dow Reichhold de Carolina del Norte; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® TTH U; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3).

Cada una de las muestras de tejido eran telas no tejidas y consolidadas con una construcción de dos capas (dos unicintas), 0º/90. Las 45 muestras de capas de tejido tenían un peso total y una TAD tal como se muestra en la Tabla 3. El contenido de fibras de cada uno de los tejidos era de aproximadamente 85%, siendo el resto del 15% el material aglutinante polimérico que no contiene cera identificado. Cada una de las muestras C2-C4, D2-D4, E2-E4 y E7 revestidas con cera se revistieron con cera Shamrock S-400 N5, que es una cera de etileno-bis-estearamida, comercialmente disponible de Shamrock Technologies. Inc. El revestimiento de cera consistía en aproximadamente 2% del peso de cada una de las muestras en peso de las fibras más la matriz/aglutinante y la cera. Cada una de las capas dentro de estas muestras revestidas con cera se preparó pesando primero cada una de las capas de tejido, revistiendo después cada una de las capas con cera rociando manualmente un exceso de Shamrock S-400 N5 sobre las dos superficies de la capa, puliendo suavemente la cera alrededor de las superficies de la capa, separando la cera en exceso que no se adhiere a las superficies de la capa y volviendo a pesar las muestras para determinar la ganancia de peso. Adicionalmente, cada una de las capas de las Muestras C2, C3, D2, D3, E2, E3 y E7 se procesó haciéndolas pasar a través de un laminador de lecho plano ajustado a 104,44ºC (220ºF) para prensar, fundir, fusionar la cera en/sobre las superficies de la capa. Las muestras C1, D1, E1 y E6 eran muestras control brutas sin revestimiento tópico de cera y sin procesamiento realizado.

Las muestras C5, D5 y E5 eran muestras control procesadas que tampoco tenían un revestimiento tópico de cera, pero que se procesaron a través del laminador de lecho plano a 104,44ºC (220ºF). La inclusión de muestras control brutas, muestras revestidas pero no procesadas, y muestras control procesadas se realizó para determinar si cualquier cambio en el comportamiento balístico podía ser atribuido a la cera, o si el procesamiento tenía también una influencia sobre el comportamiento.

Cada una de las muestras se sometió a ensayo en cuanto a V_{50} frente a balas de 9 mm, 124 granos, siguiendo las condiciones de ensayo estandarizadas de MIL-STD-662F. Artículos de armadura resistente a las balas se pueden diseñar y construir con el fin de conseguir un V_{50} deseado añadiendo o sustrayendo capas individuales de tejido resistente a las balas. Para el fin de estos experimentos, la construcción de los artículos se estandarizó apilando un número suficiente de capas de tejido (45) de modo que la densidad superficial total del artículo era aproximadamente 5050 ± 100 gsm (1,01 ± 0,02 psf). La Tabla 3 resume los resultados.

TABLA 3

EJEMPLO	Muestra	Peso (lbs.)	TAD (lb/pie^2)	Cera	Procesado	V_{50} (pie/s)
17	C1	1,532 (0,695 kg)	0,98 (4,78 kg/m^2)	N/D	N/D	1690 (515 m/s)
18	C2	1,573 (0,714 kg)	1,01 (4,93 kg/m^2)	S	S	1804 (550 m/s)
19	C3	1,570 (0,712 kg)	1,00 (4,88 kg/m^2)	S	S	1824 (556 m/s)
20	C4	1,613 (0,732 kg)	1,03 (5,03 kg/m^2)	S	N/D	1794 (547 m/s)
21	C5	1,534 (0,696 kg)	0,98 (4,78 kg/m^2)	N/D	S	1724 (525 m/s)
22	D1	1,590 (0,721 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	N/D	N/D	1693 (516 m/s)
23	D2	1,600 (0,726 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	S	S	1711 (522 m/s)
24	D3	1,590 (0,721 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	S	S	1743 (531 m/s)
25	D4	1,598 (0,725 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	S	N/D	1742 (531 m/s)
26	D5	1,545 (0,701 kg)	0,99 (4,83 kg/m^2)	N/D	S	1648 (502 m/s)
27	E1	1,544 (0,700 kg)	0,99 (4,83 kg/m^2)	N/D	N/D	1673 (510 m/s)
28	E2	1,584 (0,719 kg)	1,01 (4,93 kg/m^2)	S	S	1779 (542 m/s)
29	E3	1,580 (0,717 kg)	1,01 (4,93 kg/m^2)	S	S	1792 (546 m/s)
30	E4	1,584 (0,719 kg)	1,01 (4,93 kg/m^2)	S	N/D	1802 (549 m/s)
31	E5	1,542 (0,699 kg)	0,99 (4,83 kg/m^2)	N/D	S	1729 (527 m/s)
32	E6	1,550 (0,703 kg)	1,00 (4,88 kg/m^2)	N/D	N/D	1710 (521 m/s)
33	E7	1,600 (0,726 kg)	1,00 (4,88 kg/m^2)	S	S	1757 (536 m/s)

De manera muy inesperada, un análisis de la regresión de los datos anteriores encuentra que la presencia de un revestimiento de cera aumentaba la bala del V_{50} de 9 mm en aproximadamente 80 pies/segundo 24 m/s). Así, los materiales de la invención consiguen de manera deseable tanto una resistencia a la abrasión mejorada como una resistencia a la penetración balística mejorada.

EJEMPLOS 34-43

Otro conjunto de diversas muestras de tejido se ensayaron a continuación en cuanto al rendimiento balístico como se ejemplifica a continuación. Cada una de las muestras comprendía fibras de aramida TWARON® tipo 2000 de 1000 denier, que se revistieron con un material aglutinante polimérico, e incluían cuarenta y cinco capas de fibras de 37,5 cm x 37,5 cm (15" x 15"). Para las Muestras F1-F5, el material aglutinante era un polímero acrílico a base de agua, modificado con fluorocarbonos (84,5% en peso de copolímero acrílico vendido como HYCAR® 26477, comercialmente disponible de Noveon, Inc., de Cleveland, Ohio; 15% en peso de resina fluorocarbonada NUVA® LB, disponible comercialmente de Clariant International, Ltd. de Suiza; y 0,5% de tensioactivo no iónico Dow TERGITOL® TMN-3 disponible comercialmente de Dow Chemical Company de Midland, Michigan). Para las Muestras G1-G5, el material aglutinante era una mezcla de fluoropolímero/poliuretano (polímero de poliuretano 84,5% en peso vendido como SANCURE 20025, comercialmente disponible de Noveon, Inc., de Cleveland, Ohio;

resina de fluorocarbono 15% en peso NUVA® NT X490 y 0,5% de Dow TERGITOL® TMN-3 tensioactivo no iónico).

Cada una de las muestras de tejido eran telas no tejidas, consolidadas con una construcción de dos capas (dos cintas unificadas), 0°/90°. Las muestras de tejido de 45 capas tenían pesos totales y TAD tal como se muestra en la Tabla 4. El contenido de fibras de cada uno de los tejidos era de aproximadamente 85%, siendo el 15% restante el material aglutinante polimérico que no contiene cera identificado. Cada una de las muestras recubiertas de cera F4 y G4 se recubrieron con cera Shamrock S-232 N1, que es una mezcla de cera de carnauba y cera de polietileno, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc, Newark, NJ. Cada una de las muestras recubiertas de cera F5 y G5 se recubrieron con cera Shamrock FluoroSlip 731MG N1, que es una mezcla de cera de carnauba, cera de polietileno y politetrafluoroetileno, disponible comercialmente de Shamrock Technologies, Inc, Newark, NJ. Los revestimientos de cera consistían en aproximadamente 2% del peso de cada una de las muestras en peso de las fibras, además de la matriz/aglutinante y la cera. Cada una de las capas dentro de estas muestras recubiertas de cera se pesó y después se recubrió con cera por aspersión manual de un exceso de cera en polvo sobre ambas superficies de la capa, se pulió suavemente la cera alrededor de las superficies de la capa, eliminando el exceso de cera que no se adhería a las superficies de la capa, y volviendo a pesar las muestras para determinar el aumento de peso. Además, cada una de las capas de muestras F4, F5, G4 y G5 se procesó mediante el paso a través de un laminador de lecho plano fijado en 104,44ºC (220ºF) para presionar/fundir/fusionar la cera en/sobre la superficie de la capa. Las muestras F1, F2, G1 y G2 eran muestras de control brutas sin revestimiento de cera tópico y no se llevó a cabo un procesamiento. Las muestras F3 y G3 eran muestras de control procesadas, que tampoco tenían un revestimiento de cera tópica, pero que fueron procesadas a través del laminador de superficie plana a 104,44ºC (220ºF). La inclusión de ambas muestras de control brutas y las muestras de control procesadas se hizo para determinar si cualquier cambio en el comportamiento balístico podría atribuirse a la cera, o si el procesamiento también tenía una influencia sobre el comportamiento.

Cada una de las muestras se ensayó para V_{50} frente a balas 44 Magnum siguiendo las condiciones de ensayo estandarizadas de MIL-STD-662F. Se pueden diseñar y construir artículos de armadura resistentes a los proyectiles de manera que se consiga una V_{50} deseada añadiendo o restando capas individuales de tejido resistente a los proyectiles. Para los fines de estos experimentos, la construcción de los artículos fue estandarizada mediante el apilamiento de un número suficiente de capas de tejido (45) de manera que la Densidad de Área Total del artículo era de aproximadamente 5050 ± 100 g por m cuadrado (1,01 ± 0,02 libras por pie cuadrado). La Tabla 4 resume los resultados.

TABLA 4

Ejemplo	Muestra	Peso libras	TAD libras/pie^2	Cera	Proceso	V_{50} pie/s
34	F1	1,573 (0,714 kg)	1,01 (4,93 kg/m^2)	N/D	N/D	1550 (472 m/s)
35	F2	1,545 (0,701 kg)	0,99 (4,83 kg/m^2)	N/D	N/D	1630 (496 m/s)
36	F3	1,590 (0,721 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	N/D	SÍ	1597 (487 m/s)
37	F4	1,613 (0,732 kg)	1,03 (5,03 kg/m^2)	S-232 N1	SÍ	1709 (521 m/s)
38	F5	1,590 (0,721 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	731MG	SÍ	1669 (508 m/s)
39	G1	1,532 (0,695 kg)	0,98 (4,78 kg/m^2)	N/D	N/D	1538 (468 m/s)
40	G2	1,598 (0,725 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	N/D	N/D	1502 (458 m/s)
41	G3	1,534 (0,696 kg)	0,98 (4,78 kg/m^2)	N/D	SÍ	1581 (482 m/s)
42	G4	1,570 (0,712 kg)	1,00 (4,88 kg/m^2)	S-232 N1	SÍ	1629 (496 m/s)
43	G5	1,600 (0,726 kg)	1,02 (4,98 kg/m^2)	731MG	SÍ	1648 (502 m/s)

Siguiendo el patrón observado en los Ejemplos 17-33, un análisis de regresión de los datos anteriores para los Ejemplos 34-43 encuentra que la presencia de un revestimiento de cera aumentó de forma inesperada la V_{50} de 44 Magnum en aproximadamente 74 pies/segundo (23 m/s). Así, los materiales de la invención consiguen de forma

deseable tanto una mayor resistencia a la abrasión y una resistencia mejorada a la penetración balística.

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por los expertos ordinarios en la técnica que se pueden hacer diversos cambios y modificaciones pueden hacerse sin apartarse del alcance de la invención.

Se pretende que las reivindicaciones se interpreten para cubrir la realización descrita, las alternativas que han sido discutidas anteriormente y todos los equivalentes de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto resistente a las balas que comprende al menos un sustrato fibroso que tiene un revestimiento multicapa sobre el mismo, donde dicho sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de 7,93 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de 169,95 cN/dtex (150 g/denier) o más; comprendiendo dicho revestimiento multicapa una capa de un material aglutinante polimérico sobre una superficie de dicha una o más fibras, y una capa de cera sobre el material de revestimiento aglutinante polimérico, caracterizado por que dicha cera se fusiona con el material aglutinante polimérico-sustrato fibroso revestido.

2. El material compuesto resistente a las balas de la reivindicación 1, en donde dicha cera se funde por medio de un laminador de lecho plano.

3. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicha cera comprende cera de abejas, cera china, cera de goma laca, cera de esperma de ballena, cera de lana, cera de arrayán, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de ricino, cera de esparto, cera de Japón, cera de aceite de jojoba, cera de ouricury, cera de salvado de arroz, cera de soja, cera de ceresina, cera de montana, ozocerita, cera de turba, cera de parafina, una cera microcristalina, una cera de polietileno, cera de polipropileno, una cera de alfa-olefina, una cera de Fischer-Tropsch, una cera de estearamida, una cera de amida esterificada, una cera de amida saponificada o combinaciones de las mismas.

4. El material compuesto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicha capa de cera comprende una mezcla de una cera con un polímero que contiene flúor.

5. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde el material aglutinante polimérico comprende un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, un polímero de policarbonato, un polímero de poliacetal, un polímero de poliamida, un polímero de polibutileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etielno-alcohol vinílico, un ionómero, un copolímero de estireno-isopreno, un copolímero de estireno-butadieno, un copolímero de estireno-etileno/butileno, un copolímero de estireno-etileno/propileno, un polímero de polimetil-penteno, un copolímero de estireno hidrogenado-etileno/butileno, un copolímero de estireno funcionalizado con anhídrido maleico-etileno/butileno, un copolímero de estireno funcionalizado con ácido carboxílico-etileno/butileno, un polímero de acrilonitrilo, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, un polímero de polirpopileno, un copolímero de polirpopileno, un polímero epoxi, un polímero novolaca, un polímero fenólico, un polímero de éster vinílico, un polímero de caucho de nitrilo, un polímero de caucho natural, un polímero de acetato-butirato de celulosa, un polímero de polivinil-butiral, un polímero acrílico, un copolímero acrílico que incorpora monómeros no acrílicos, o combinaciones de los mismos.

6. El material compuesto de cualquier reivindicación precedente, en donde dicho sustrato fibroso comprende un tejido formado a partir de una pluralidad de fibras.

7. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicha cera comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5,0% en peso de dicho material compuesto.

8. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicho material aglutinante polimérico comprende de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso de dicho material compuesto.

9. Un artículo que comprende un material compuesto según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, preferiblemente en dondo dicho artículoo es (i) un artículo de armadura blanda, preferiblemente seleccionado de prendas de vestir, cubiertas y mantas; o (ii) un artículo de armadura dura, preferiblemente seleccionado de cascos, paneles para vehículos militares y escudos protectores.

10. Un método de formar un material compuesto resistente a las balas, que comprende:

i) proporcionar al menos un sustrato fibroso revestido que tiene una superficie; en donde dicho al menos un sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de 7,93 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de 169,95 cN/dtex (150 g/denier) o más; estando las superficies de dichas fibras revestidas con un material aglutinante polimérico;

ii) aplicar una cera sobre al menos una parte de dicho al menos un sustrato fibroso revestido; y

iii) fundir la cera al sustrato fibroso revestido por medio de un laminador de lecho plano.

11. El método de la reivindicación 10, en el que dicha cera comprende cera de abejas, cera china, cera de goma

laca, cera de esperma de ballena, cera de lana, cera de arrayán, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de ricino, cera de esparto, cera de Japón, cera de aceite de jojoba, cera de ouricury, cera de salvado de arroz, cera de soja, cera de ceresina, cera de montana, ozocerita, cera de turba, cera de parafina, una cera microcristalina, una cera de polietileno, cera de polipropileno, una cera de alfa-olefina, una cera de Fischer-Tropsch, una cera de estearamida, una cera de amida esterificada, una cera de amida saponificada o combinaciones de las mismas.

12. El método de la reivindicación 10, en el que dicha capa de cera comprende una mezcla de cera con un polímero que contiene flúor.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que dicho sustrato fibroso comprende un tejido formado por una pluralidad de fibras, preferiblemente en el que dicho tejido tiene dos superficies y la cera reviste una o ambas de dichas superficies del tejido.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende, además, formar un artículo a partir de dicho material compuesto, preferiblemente en el que el artículo es como se define en la reivindicación 9.

15. Un material compuesto resistente a las balas, que se forma al:

i) proporcionar al menos un sustrato fibroso revestido que tiene una superficie; en donde dicho al menos un sustrato fibroso comprende una o más fibras que tienen una tenacidad de 7,93 cN/dtex (7 g/denier) o más y un módulo de tracción de 169,95 cN/dtex (150 g/denier) o más; estando las superficies de dichas fibras revestidas con un material aglutinante polimérico;

ii) aplicar una cera sobre al menos una parte de dicho al menos un sustrato fibroso revestido; y

iii) fundir la cera al sustrato fibroso revestido por medio de un laminador de lecho plano.